

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



Maestría en Ciencias en Nanociencias

**Efecto del tratamiento térmico en el almacenamiento de
energía de nano-dispositivos basados en películas delgadas de
YSZ**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Alejandro Mendoza Gómez

Ensenada, Baja California, México
2021

Tesis defendida por
Alejandro Mendoza Gómez

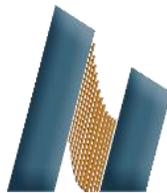
y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Director de tesis

Miembros del comité

Dr. David Alejandro Domínguez Vargas

Dr. Humberto Lobato Morales



Dr. José Manuel Romo Herrera
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dr. Pedro Negrete Regagnon
Director de Estudios de Posgrado

Alejandro Mendoza Gómez © 2021

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Alejandro Mendoza Gómez** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Efecto del tratamiento térmico en el almacenamiento de energía de nano-dispositivos basados en películas delgadas de YSZ

Resumen aprobado por:

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Director de tesis

En el presente trabajo de tesis se busca mejorar la capacidad de almacenamiento de energía de una batería de estado sólido basada en películas delgadas Au-YSZ-Ru. Para mejorarla es necesario incrementar la conductividad iónica (movimiento de iones a través de vacancias) del electrolito de YSZ. En la literatura se reporta que el efecto de los tratamientos térmicos en óxidos es generar vacancias de oxígeno. Sin embargo, no se cuenta con un control cuantitativo de la generación de vacancias. Una de las propuestas para controlar la concentración de vacancias es variar el presupuesto térmico (temperatura + tiempo de permanencia) del horneado. Existe un tiempo de permanencia que genera un máximo en la concentración de vacancias de oxígeno, pero al exceder este tiempo la concentración disminuye. Las vacancias de oxígeno de cada muestra generadas por el tratamiento térmico son de diferente naturaleza debido a que cuentan con diferente energía de activación. Se obtuvo la mejor capacidad de almacenamiento de energía para la muestra sometida a 4 horas de tratamiento térmico, la cual cuenta con la mayor concentración de vacancias de oxígeno y la menor energía de activación. Sin embargo, una concentración de vacancias de oxígeno similar no indica que la capacidad de almacenaje será la misma. Existe un mecanismo de conductividad adicional a la conductividad iónica que parece ser responsable de esta diferencia. Posiblemente, este tipo de conductividad ocurre por medio de protones de hidrógeno. La concentración de protones es proporcional a la concentración de grupos OH, la cual fue máximo después de 8 horas de tratamiento térmico.

Palabras clave: almacenamiento de energía, películas delgadas-YSZ, ALD, tratamiento térmico, vacancias de oxígeno.

Abstract of the thesis presented **by Alejandro Mendoza Gomez** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Effect of thermal annealing in the energy storage of YSZ thin film based nano-devices

Abstract approved by:

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Thesis Director

In the present thesis work we're looking to improve the energy storage capacity of a solid state battery based on Au-YSZ-Ru thin films. To improve it, it's necessary to increase the ionic conductivity (movement of ions through vacancies) of the YSZ electrolyte. It's reported in the literature that the effect of thermal annealing in oxides is to generate oxygen vacancies. However, there is no quantitative control of the generation of vacancies. One of the proposals to control the concentration of vacancies is to vary the thermal budget (temperature + residence time) of the baking. There is a residence time that generates a maximum in the concentration of oxygen vacancies, but the concentration decreases when this time is exceeded. The oxygen vacancies generated by the heat treatment for each of the samples are of a different nature due to the fact that they have different activation energy. The best energy storage capacity was obtained for the sample subjected to 4 hours of heat treatment, which has the highest concentration of oxygen vacancies and the lowest activation energy. However, a similar oxygen vacancy concentration does not indicate that the storage capacity will be the same. There's a conductivity mechanism additional to ionic conductivity that appears to be responsible for this difference. Possibly, this type of conductivity occurs by means of hydrogen protons. The proton concentration is proportional to the concentration of OH groups, which was maximum after 8 hours of thermal annealing.

Keywords: energy storage, YSZ-thin film, ALD, thermal annealing, oxygen vacancies.

Dedicatoria

Este trabajo de investigación está dedicado a todas las personas que influyeron en mi persona para llegar a este momento. A mis maestros, los cuales formaron parte de mi formación académica. A mis amigos, que apoyan y retroalimentan mis decisiones. A mi familia, que están siempre para mí, aunque yo no esté siempre presente. Sin ustedes, no hubiera cumplido ninguno de mis objetivos. A mi compañera de vida, que me brinda amor y apoyo incondicional en los momentos que más lo necesito. Sin ustedes, esto no sería posible. Muchas gracias.

Agradecimientos

Estoy muy agradecido con cada una de las personas que fueron partícipes en la culminación de la presente tesis. Sin su ayuda, la elaboración del presente trabajo no hubiera sido posible.

Agradezco al Dr. Hugo Tiznado, mi director de tesis, por la paciencia que tuvo conmigo, el tiempo que dedicó en mi formación, la confianza que me tuvo al permitirme unirme a su grupo de investigación, por mostrar interés continuo en mi trabajo y por darme libertad para realizar mi investigación.

Agradezco al Dr. David Domínguez y al Dr. Humberto Lobato por sus comentarios, sugerencias y aportaciones durante cada uno de los avances de tesis, y por supuesto, por formar parte del comité sinodal.

Estoy muy agradecido con el Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNYN) perteneciente a la Universidad Nacional Autónoma de México por concederme los valores y conocimientos necesarios para mi formación profesional. Agradezco a los docentes que impartieron clases de alta calidad y con un alto grado de exigencia, demostrando la excelencia de este posgrado.

Quiero agradecer al grupo de trabajo del laboratorio de Ingeniería de Superficies del CNYN por la capacitación brindada para realizar mis experimentos. Agradezco al Dr. Javier López por su entrenamiento en la técnica ALD, así como su apoyo durante mis experimentos. Al Dr. Hugo Borbón por retroalimentar mi capacitación de la técnica ALD y las innumerables tareas que realizamos de mantenimiento junto con el Dr. López, otorgándome una perspectiva diferente sobre el funcionamiento del laboratorio, además de bastante conocimiento nuevo sobre el equipo que hace posible varios trabajos de investigación. Al Dr. David Domínguez por su apoyo con mediciones XPS y por permitirme presenciar una tutoría sobre el uso del equipo. Al M.C. Jorge Vázquez por el entrenamiento de mediciones eléctricas y por su apoyo en el análisis de XPS e IR. Al M.C. Oscar Romo por su entrenamiento en las mediciones y análisis de impedancia, así como las incontables discusiones que tuvimos sobre diferentes temas que fortalecían la investigación. Agradezco también al M.C. Jorge Jurado por su apoyo con las mediciones por AFM, así como al M.C. Luis López por su ayuda con las mediciones de ángulo de contacto.

A mis compañeros del posgrado, en especial al grupo de mecánica cuántica y química de los materiales. Las aportaciones de cada miembro hacia el grupo contribuyeron al éxito que obtuvimos.

Agradezco a Alejandro por apoyarme durante mis estudios, mandándome dos veces pan por Uber Eats®.

Estoy eternamente agradecido con Valeria por amarme, comprenderme, apoyarme, retroalimentarme y entenderme. Eres uno de los pilares de mi vida, siendo mi motivación para superarme como persona y profesionalista. Compañera de vida, este es uno de todos los logros que nos quedan por vivir. Te amo.

Infinitamente agradecido con mi familia. A mis papás, por todo su amor incondicional, por inculcarme una disciplina laboral invaluable y por todos los sacrificios que han hecho por mí. Sin ustedes yo no estaría aquí, a punto de obtener un grado de maestro. Estoy muy orgulloso de ser su hijo, espero poder enorgulleclos siempre. Agradezco a mi hermano por apoyarme y preocuparse por mí, sin ti la vida en casa no tendría sentido. A mis abuelas, que son como mis segundas madres, por estar siempre para mí y quererme sin pedir nada a cambio. A todos ustedes, los amo.

Por supuesto, agradezco el apoyo de los proyectos: DGAPA-UNAM: PAPIIT IN108821, IN113219, IN103220. CONACYT: A1-S-21084, 21077, A1-S-26789, A1-S-21323. FORDECYT-CONACYT: 272894.

Agradezco a CONACYT por permitirme formar parte del programa 000276 – Maestría en Ciencias en Nanociencias de becados (CVU: 963756).

Tabla de contenido

Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	6
1.1.1 Uso de la YSZ como electrolito para baterías a base de películas delgadas	6
1.1.2 Efecto de variar la proporción del dopaje de YSZ en la conductividad iónica	8
1.1.3 Efecto de la difusión protónica sobre las fronteras de grano en la conductividad iónica	10
1.1.4 Efecto de la temperatura y tratamientos térmicos en la conductividad iónica de la YSZ	14
1.2 Justificación	18
1.3 Hipótesis.....	19
1.4 Objetivos	19
1.4.1 Objetivo general	19
1.4.2 Objetivos específicos.....	19
Capítulo 2. Metodología.....	20
2.1 Consideraciones de diseño de la batería basada en películas delgadas.....	20
2.1.1 Configuración de los electrodos.....	20
2.2 Materiales	20
2.2.1 Aislante eléctrico	20
2.2.2 Electrodo inferior	22
2.2.2.1 Síntesis.....	22
2.2.3 Electrolito	23
2.2.3.1 Pintura cerámica	23
2.2.4 Electrodo superior.....	26
2.3 Tratamiento térmico	27
2.3.1 Atmósfera de aire.....	27
2.4 Medidas eléctricas.....	28

2.4.1 Carga-descarga galvanostática	28
2.4.2 Espectroscopía de impedancia (EI).....	29
2.4.3 Curvas de corriente-voltaje (I-V)	30
2.5 Caracterizaciones	30
2.5.1 Elipsometría espectroscópica.....	30
2.5.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)	31
2.5.3 Catodoluminiscencia (CL)	31
2.5.4 Espectroscopía infrarroja (IR).....	31
2.5.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	32
2.5.6 Ángulo de contacto	32
Capítulo 3. Resultados	33
3.1 Medidas eléctricas Au-YSZ-Ru.....	33
3.1.1 Carga-descarga galvanostática.....	33
3.1.2 Voltametría cíclica (CV)	35
3.1.3 Espectroscopía de impedancia.....	35
3.2 Caracterizaciones del electrolito de YSZ	38
3.2.1 Vacancias de oxígeno	38
3.2.2 Estrés estructural en YSZ.....	39
3.2.3 Rugosidad en la superficie.....	40
3.2.4 Carácter hidrofílico de la superficie de YSZ.....	41
Capítulo 4. Discusión.....	43
Capítulo 5. Conclusiones	47
Literatura citada	48
Anexos.....	53
A) Espesor de YSZ	53
B) Eficiencia del dispositivo de almacenamiento de energía.....	54
C) Efecto de la oxidación del electrodo de oro en la carga del dispositivo.....	55

Lista de figuras

Figura		Página
1	Proyección (publicada en el 2018) de las emisiones de dióxido de carbono (CO ₂) y la generación de electricidad en México.....	1
2	Componentes principales de una batería de iones de litio.....	2
3	Esquemas representativos de una batería convencional y una batería de estado sólido.....	3
4	Comparación entre baterías de estado sólido 2D y 3D.....	4
5	Estructura cúbica de la circonia estabilizada con itrio (YSZ).....	5
6	Esquema de la arquitectura de la película delgada de Au-YSZ-RuOx.....	6
7	Descarga galvanostática de la estructura Au-YSZ-RuOx a 10 nA a una temperatura de operación de 75 °C a 200 °C. El potencial de carga fue de 2 V (líneas sólidas) y 3 V (líneas punteadas).....	6
8	Conductividad de las películas de YSZ sintetizadas por ALD con diferentes proporciones de dopaje a diferentes regímenes de temperatura.....	7
9	Conductividad de películas de YSZ creadas por ALD (4:1) medidas a temperaturas variando desde 50 a 250 °C bajo condiciones atmosféricas normales (RH ~50%) y condiciones de aire-seco en comparación.....	8
10	Conductividad de las películas ALD YSZ (4:1) medidas a temperaturas en un rango de 50 a 525 °C bajo condiciones atmosféricas normales (RH ~ 50%). Datos de referencia de YSZ sintetizados por otros métodos se muestran para uso comparativo	9
11	Conductividad de las películas ALD YSZ (4:1) medidas a temperaturas entre el rango de 50 a 250 °C bajo condiciones atmosféricas normales (RH ~ 50%) y condiciones de aire seco en comparación con las conductividades de las películas ALD YSZ (10:1) y ALD ZrO ₂ en aire.....	10
12	Relación entre el contenido protónico y YSZ preparada por ALD, medida por medio de SIMS: ² H ⁺ versus Y ³⁺ en capas de ALD a diferentes proporciones. ZrO ₂ se utilizó como referencia.....	12
13	(a) Gráfico de Arrhenius para las películas de YSZ sin tratamiento térmico y después de un tratamiento térmico de 800 °C (30 min.) con diferentes espesores. (b) Variación de la conductividad iónica de las películas de YSZ sometidas a un tratamiento térmico de 800 °C con diferentes espesores.....	14
14	Patrones de difracción de rayos-X por ángulo incidente rasante (GIXRD) de películas de YSZ con diferentes espesores (a) sin tratamiento térmico, y (b) con un tratamiento	

	térmico de 800 °C. Los recuadros (a-1) y (b-1) muestran imágenes típicas de campo brillante de tales películas.....	14
15	Ilustración esquemática de las fronteras de grano en YSZ. El núcleo de la frontera de grano transporta una carga neta positiva debido a la acumulación de defectos cargados positivamente. El resultado es una zona de agotamiento de vacancias de oxígeno adyacente al núcleo de la frontera de grano.....	15
16	Medidas I-V a (a) 400 y (b) 300 °C en dos películas de 50 nm de YSZ; una con un tratamiento térmico de 400 °C por 1 hora y otra sin tratamiento térmico.....	15
17	Medidas I-V a 400 °C de tres películas de 200 nm de YSZ; dos con un tratamiento térmico a 300 °C por 1 y 4 horas y otra sin tratamiento térmico.....	16
18	Esquema representativo de la configuración coplanar (izquierda) y paralela (derecha) de la batería de estado sólido de Au-YSZ-Ru a base de películas delgadas.....	18
19	Medidas I-V de (a) silicio, (b) SiO ₂ y (c) Al ₂ O ₃ presentadas por Huerta.....	19
20	Esquema representativo del depósito ALD de Al ₂ O ₃ sobre el sustrato de silicio (100).....	20
21	Esquema representativo del depósito ALD de rutenio sobre la capa de Al ₂ O ₃	21
22	Esquema representativo del efecto de la pintura cerámica en la estructura YSZ- Ru.....	21
23	Esquema representativo del súper-ciclo ALD utilizado para la fabricación de la película delgada de YSZ.....	22
24	Esquema representativo del depósito ALD de YSZ sobre el electrodo inferior de rutenio.....	23
25	Esquema representativo del proceso de evaporación térmica para la fabricación de los contactos de Au.....	24
26	Esquema representativo de la batería Au-YSZ-Ru.....	24
27	Esquema representativo de la configuración utilizada para la prueba de carga-descarga Galvanostática.....	25
28	Esquema representativo de la conexión entre el medidor fuente y los contactos de oro y de rutenio de la batería de estado sólido de Au-YSZ-Ru a base de películas delgadas.....	26
29	Comparación del almacenamiento de energía del dispositivo de almacenamiento de energía a diferentes temperaturas de operación.....	29
30	Comparación de la densidad de energía volumétrica almacenada de la batería a diferentes temperaturas de operación.....	29
31	Diagrama de Ragone comparativo de diferentes tecnologías de almacenamiento de energía y los resultados obtenidos como parte de este trabajo.....	30

32	Resultado de la voltametría cíclica aplicada al dispositivo de almacenamiento sometido a un tratamiento térmico de 400 °C por 4 horas, a una temperatura de operación de 170 °C.....	31
33	Comportamiento de la reactancia y de la corriente de la muestra sometida a 4 horas de tratamiento térmico, a una temperatura de operación de 170 °C.....	31
34	Circuito equivalente utilizado para ajustar los valores de los componentes que describen el dispositivo de almacenamiento de energía Au-YSZ-Ru.....	32
35	Energía de activación para el movimiento de los portadores de carga dentro del bulto de la película delgada de YSZ para cada una de las muestras.....	33
36	Espectros XPS de alta resolución de O1s de la película de YSZ. (a) Sin tratamiento térmico, (b) 1 hora de tratamiento térmico, (c) 4 horas de tratamiento térmico y (d) 8 horas de tratamiento térmico a 400 °C.....	34
37	(a) Concentración relativa (a O-red) de las componentes V _O -superficie (morado) y OH (azul), intensidad de V _O -bulto (verde) y ángulo de contacto (naranja) para diferentes tiempos de tratamiento térmico. (b) Intensidad del pico a 475 nm en el espectro de catodoluminiscencia.....	34
38	Espectro IR representativo de un estado F2g asimétrico (Raman activado en IR) correspondiente a las muestras sin tratamiento térmico, 4 y 8 horas de tratamiento térmico a 400 °C.....	35
39	(izquierda) Imágenes AFM de películas YSZ después de tratamiento térmico a 400 °C por (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 4 h y (d) 8 h. (derecha) Efecto del tiempo del tratamiento térmico en la rugosidad de la superficie de YSZ	36
40	Ángulo de contacto entre la superficie de películas YSZ con diferentes tiempos de tratamiento térmico a 400 °C, y una gota de agua.....	36
41	Comparación entre la rugosidad de la superficie y el ángulo de contacto de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos térmicos.....	37
42	Comparación entre el porcentaje de área de vacancias de oxígeno V _O , la densidad de energía volumétrica y la energía de activación del dispositivo a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.....	38
43	Comparativa de espectros XPS de un electrodo de oro (a) sin cargar vs. un electrodo de oro (b) después de ser sometido a carga.....	41
44	Ajustes de (izquierda) psi y (derecha) delta. Espesor del electrolito de YSZ. Error cuadrático medio (MSE) 17. El espesor se obtuvo de una muestra testigo de YSZ sobre silicio.....	48
45	(a) Densidad de energía volumétrica introducida, (b) densidad de energía volumétrica entregada y (c) eficiencia de la muestra 4hrTT al someterla a diferentes tiempos de carga a un voltaje constante de carga de 3.5 V, una corriente de descarga constante de 10 nA y una temperatura de operación de 170 °C.....	49

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Parámetros de síntesis para la alúmina mediante ALD.....	19
2	Parámetros de síntesis de rutenio para el equipo de ALD seguidos por Solorio.....	20
3	Parámetros de síntesis para la YSZ mediante el equipo de ALD.....	22
4	Parámetros de síntesis para el equipo de evaporación térmica.....	23

Capítulo 1. Introducción

Las emisiones de CO₂ de combustibles fósiles han sido identificadas como una amenaza ambiental global debido a su contribución al calentamiento global. Durante los últimos años, se han llevado a cabo muchos esfuerzos para reducir las emisiones de CO₂ para mitigar el impacto ambiental asociado (Aneke y Wang, 2016). En el año 2016, alrededor de la mitad de la capacidad mundial de electricidad provino de energía eólica (aire) y de celdas solares fotovoltaicas (Luo *et al.*, 2015; Ericson y Statwick, 2018), siendo estas dos las fuentes de energía limpia con mayor disponibilidad (Yuan *et al.*, 2011).

En México, en el año 2018, alrededor de un 20% de la electricidad generada anualmente se debió a energías renovables. México estima alcanzar una producción del 35% de la energía total del país para el año 2035, y un 50% para el año 2050. La Figura 1 muestra una proyección de la disociación de la generación de electricidad con las emisiones de carbono en México si se alcanzan las metas anteriores, reduciendo el uso de combustibles fósiles (Ericson y Statwick, 2018).

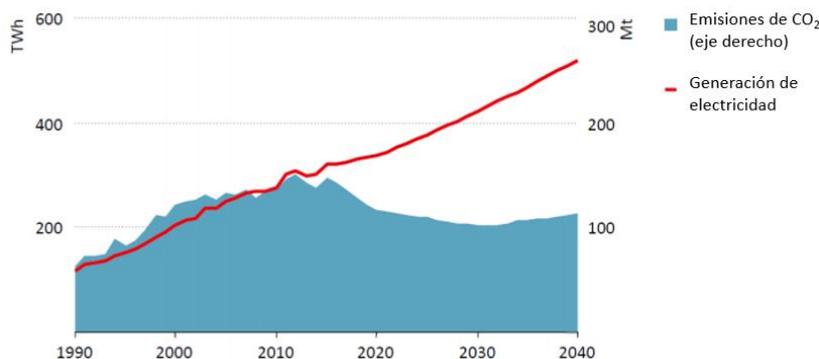


Figura 1. Proyección (publicada en el 2018) de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) y la generación de electricidad en México. Imagen adaptada de Ericson y Statwick (2018).

Por otra parte, la demanda de energía eléctrica varía durante el día, por tanto, la red eléctrica requiere almacenamiento masivo de energía. La capacidad de una red eléctrica de almacenamiento de energía en la actualidad sigue siendo limitada (Yuan *et al.*, 2011). La capacidad de generación de las fuentes de energía renovable (FER) no coinciden con los tiempos de mayor demanda, puesto que dependen de las condiciones ambientales (clima, mareas, caudal en ríos, etc.). Una de las ventajas de la energía fósil, es que ya está almacenada químicamente (gasolina, diésel, etc.). La implementación de dispositivos de almacenamiento de energía (DAE) que sean seguros, que tengan un alto nivel de fiabilidad, una alta densidad de energía y

un bajo costo, es esencial para que la capacidad de la red eléctrica de almacenamiento de energía mejore (Chang *et al.*, 2016). Para esto, el enfoque de la investigación de los DAE se basa en mejorar la eficiencia de las tecnologías de almacenamiento de energía existentes (Aneke y Wang, 2016).

El almacenamiento de energía (AE) es la captura de energía que se produce en un tiempo para ser utilizada después (Lizárraga *et al.*, 2020). La batería recargable es uno de los DAE más utilizados en la industria y en la vida diaria, ofreciendo un almacenamiento eficiente de energía eléctrica en forma de energía química.

Una batería es un dispositivo que guarda energía por medio de reacciones electroquímicas que se llevan a cabo dentro de sus celdas (Yuan *et al.*, 2011; Lizárraga *et al.*, 2020). En la Figura 2 se pueden apreciar los componentes principales de una batería de iones de litio. Cada celda almacena energía química en dos electrodos con diferente potencial electroquímico, un reductor (el ánodo) y un oxidante (el cátodo). Dentro de una celda, los electrodos se mantienen separados por un aislante eléctrico (el separador), pero se encuentran en contacto eléctrico a través de un conductor de iones positivos (el electrolito), que es a su vez un aislante eléctrico que puede estar en estado líquido o sólido (Yuan *et al.*, 2011; Luo *et al.*, 2015). La reacción química entre los dos electrodos tiene dos componentes, iones cargados positivamente y electrones cargados negativamente que, en el ciclo de descarga, pasan del ánodo al cátodo donde se neutralizan entre ellos, pero la corriente de neutralización electrónica es forzada a fluir fuera de la celda donde puede ser medida como una corriente eléctrica I a un voltaje V . La recolección de electrones desde el ánodo hacia un contacto negativo para entregarlos a un circuito externo (carga) y posteriormente entregarlos al cátodo por medio de un contacto positivo durante la descarga, es realizada por conductores metálicos (colectores de corriente). Durante el ciclo de carga, las reacciones inversas ocurren aplicando un voltaje externo entre los dos electrodos (Yuan *et al.*, 2011). Las baterías se basan en materiales como azufre-sódico, bromuro de zinc, zinc-aire, plomo-ácido, iones de litio, níquel-cadmio, entre otros (Aneke y Wang, 2016).

Las baterías se usan en dispositivos portátiles: (i) teléfonos celulares, (ii) computadoras, (iii) herramientas eléctricas, o de transporte, (iv) vehículos eléctricos, por ejemplo (Yuan *et al.* 2011).

A menor escala, las baterías de estado sólido a base de películas delgadas han sido consideradas como una tecnología prometedora para poder alimentar una amplia variedad de dispositivos de dimensiones pequeñas, tales como micro-electrónicos, implantes médicos, tarjetas inteligentes, y dispositivos médicos. Esto debido a su seguridad intrínseca (no usa materiales reactivos con el ambiente) y a la gran flexibilidad

que ofrecen en la integración y diseño del dispositivo. La industria del internet de las cosas (IoT, por sus siglas en inglés) puede verse beneficiada por la investigación y el avance de este tipo de baterías.

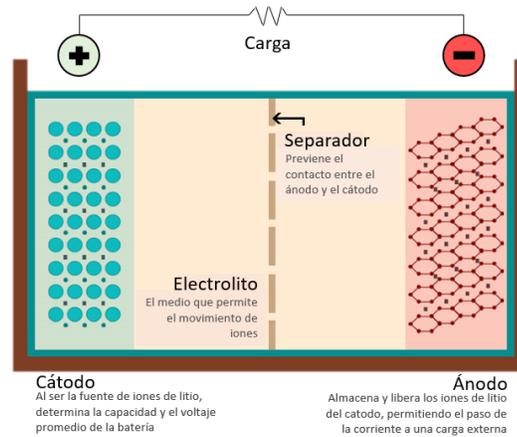


Figura 2. Componentes principales de una batería de iones de litio. Imagen adaptada de Samsung SDI (2016).

La demanda de energía de los dispositivos portátiles que se conectan a internet se encuentra en aumento y actualmente para poder cubrirla se tienen que utilizar baterías de mayor tamaño, sacrificando otras áreas en el diseño del equipo. Una batería de estado sólido a base de películas delgadas podría sustituir estas baterías por una fracción del espacio que actualmente ocupan, ofreciendo igual o mejor densidad de energía y mejoras en el diseño debido a la liberación del espacio ocupado (Yuden, 2018). Se estima que, en 2025, el mercado para las baterías en aplicaciones para IoT será de 15.9 mil millones de dólares, mostrando una tasa de incremento anual compuesto del 11.6% respecto a los 9.2 mil millones de dólares del año 2020. Esto genera que el desarrollo y la investigación de este tipo de baterías se encuentre en aumento (Markets and Markets, 2020).

Las baterías de estado sólido reemplazan el electrolito líquido en una celda de batería por un material sólido (ver Figura 3), usualmente cerámico o polímero sólido, aunque los sulfuros y vidrios también son utilizados. Debido a que el electrolito sólido previene que los electrodos entren en contacto eléctrico, el uso de un separador ya no es necesario, reduciendo su volumen. Así, una batería de estado sólido puede tener mayor densidad de energía. Además, las baterías de estado sólido pueden tener tiempos de carga más rápidos y mantener la carga por más tiempo (Edison Investment Research, 2019).

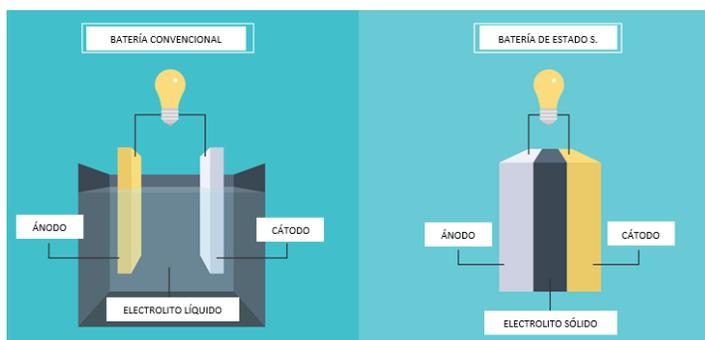


Figura 3. Esquemas representativos de una batería convencional y una batería de estado sólido. Imagen adaptada de Beck y May (2020).

La investigación reciente se ha enfocado en baterías de estado sólido 2D, las cuales ofrecen una alta densidad de potencia debido al transporte rápido de iones de Li y electrones en películas delgadas. Sin embargo, las baterías de estado sólido 2D tienen limitaciones al tratar de alcanzar la demanda creciente por una mayor densidad de energía (mAh cm^{-2}) de dispositivos de pequeñas dimensiones. Una solución es pasar de baterías de estado sólido 2D a 3D, las cuales están estructuradas sobre sustratos 3D con una mayor relación de aspecto en lugar de sustratos planos (ver Figura 4). Las baterías en estado sólido 3D mejorarían por mucho la densidad de energía y de potencia, debido al incremento del área superficial del electrodo y mantener un espesor de película delgada que asegura un transporte rápido de iones de Li y electrones (Liu *et al.*, 2018).

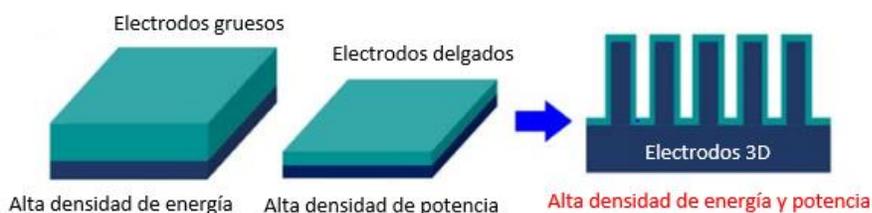


Figura 4. Comparación entre baterías de estado sólido 2D y 3D. Imagen adaptada de Yue *et al.* (2017).

La fabricación de baterías de estado sólido 3D es un proceso muy retador debido a la limitación de técnicas convencionales para la fabricación de películas delgadas (tales como evaporación térmica en fase vapor o pulverización catódica). Estas baterías requieren de un depósito de películas delgadas homogéneo y libre de huecos, incluyendo las capas conductoras, cátodo, el electrolito en estado sólido, y el ánodo, en

sustratos 3D. El depósito por capa atómica, o “atomic layer deposition” en inglés (ALD), ha emergido como una técnica prometedora para la fabricación de baterías de estado sólido 3D, debido a que puede depositar películas delgadas de alta calidad en sustratos 3D (Liu *et al.*, 2018). Esta técnica ofrece grandes ventajas comparada con otras técnicas de depósito, tales como el depósito homogéneo de una película delgada, así como el control preciso del espesor de la película en la escala nanométrica (Zscherp *et al.*, 2020).

La búsqueda de un buen conductor iónico como material para el electrolito sólido es de vital importancia, ya que, si el electrolito de la batería en estado sólido cuenta con una buena conductividad iónica, permitirá que la batería sea utilizada para diferentes aplicaciones, ofreciendo un buen rendimiento.

La circonia estabilizada con itria (YSZ) es el material de electrolito que más se usa en celdas de combustible óxido-sólidas debido a su alta conductividad iónica y excelente estabilidad química a altas temperaturas. La YSZ se prepara mezclando dióxido de circonio, ZrO_2 (material anfitrión, o “host” en inglés), con óxido de itrio, Y_2O_3 (como dopante). En esta mezcla química, los cationes del dopante (Y^{3+}) reemplazan a los cationes del anfitrión (Zr^{4+}) en la red de circonia. Esto crea vacancias de oxígeno (V_O) porque la menor carga formal de Y^{3+} requiere menos especies O^{2-} para satisfacer la neutralidad de la carga (ver Figura 5). En este escenario, los iones de oxígeno pueden transitar a través de las vacancias de oxígeno, proceso denominado conducción iónica (Son *et al.*, 2013). Este proceso es térmicamente activado, y se requieren altas temperaturas de operación; 800-1000 °C, lo cual acelera la degradación de la YSZ (Liu y Lao, 2006).

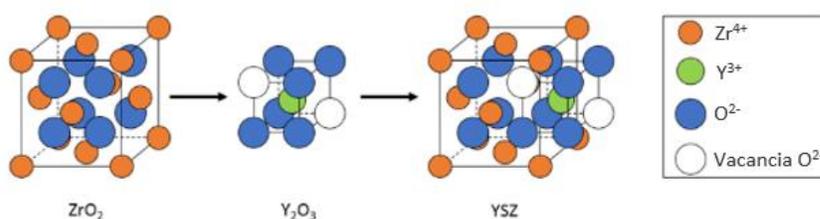


Figura 5. Estructura cúbica de la circonia estabilizada con itrio (YSZ). Imagen adaptada de Reiser *et al.* (2018).

Para poder utilizar la YSZ en aplicaciones de almacenamiento de energía para dispositivos portátiles y aplicaciones cotidianas, es importante incrementar su conductividad iónica a temperaturas más bajas que las mencionadas, idealmente a temperatura ambiente. La temperatura de operación para la YSZ puede bajar a partir de la reducción del grosor del electrolito por medio del uso de películas delgadas, observando

un incremento en la conductividad iónica del oxígeno (Yeh *et al.*, 2013). Trabajos recientes sobre la modificación de la superficie de YSZ e interfaces por ALD revelan que la resistencia de interface entre electrodo y electrolito puede bajar, y que el oxígeno se puede incorporar a la interface más eficientemente (al aplicar voltaje) (Zscherp *et al.*, 2020). Lizárraga *et al.* (2020) demostraron que la YSZ tiene potencial para ser usada como electrolito en una batería de estado sólido a base de películas delgadas, sin embargo, aún se necesita mejorar la conductividad iónica a menores temperaturas.

El propósito de este trabajo es demostrar la posibilidad de incrementar la capacidad de almacenamiento de energía de una batería de estado sólido a base de películas delgadas que utiliza un electrolito de YSZ con ayuda de tratamientos térmicos por tiempos de exposición controlados. El tiempo de aplicación del tratamiento térmico tiene un efecto directo en la corriente iónica del material (Huerta, 2020). Cuando una película de YSZ es depositada sobre un sustrato, existe la posibilidad de que se generen dislocaciones de desajuste en la interface. Estas dislocaciones y las fronteras de grano forman discontinuidades en la estructura cristalina de la YSZ, obstaculizando el transporte iónico. El tratamiento térmico ayuda a que los iones de la estructura del electrolito se reacomoden y así, exista un menor número de dislocaciones y que los granos del material crezcan en tamaño (Yeh *et al.*, 2013; Huerta, 2020).

1.1 Antecedentes

1.1.1 Uso de la YSZ como electrolito para baterías a base de películas delgadas

Lizárraga *et al.* (2020), proponen una batería con un electrolito de YSZ basada en películas delgadas para aplicaciones de almacenamiento de energía en chip, la cual puede ser apreciada en la Figura 6. Para el depósito de la película delgada de YSZ (electrolito) utilizaron la técnica de ALD. El electrodo inferior de óxido de rutenio fue sintetizado por medio de pulverización catódica, mientras que el electrodo superior de oro por medio de evaporación térmica. Esta batería mostró una densidad de energía volumétrica comparable a baterías que actualmente se encuentran en el mercado, tales como Ni-Cd y Ni-MH.

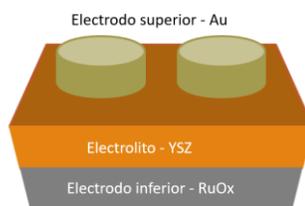


Figura 6. Esquema de la arquitectura de la película delgada de Au-YSZ-RuO_x. Imagen adaptada de Lizárraga *et al.* (2020).

La Figura 7 presenta el voltaje de descarga entregado de la muestra Au-YSZ-RuO_x a diferentes temperaturas de operación. Las curvas de descarga muestran un incremento en la meseta de voltaje (característico de una batería) cuando se calienta la muestra desde los 100 °C a los 200 °C, con un máximo de ~1.25 Volts para la medición en los 175 °C. Los valores de capacidad son mayores cuando la temperatura de operación es elevada, sin embargo, a los 200 °C se observa un decremento en el almacenamiento de energía debido a la degradación del electrodo de oro. La capacidad volumétrica más alta fue de ~10 $\mu\text{Ah cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$, a 175 °C, que es cerca a la capacidad volumétrica observada para baterías LiPON basadas en películas delgadas. Lizárraga *et al.* (2020) asumieron que este desempeño es debido a un incremento en la conductividad del oxígeno en la YSZ a temperaturas mayores.

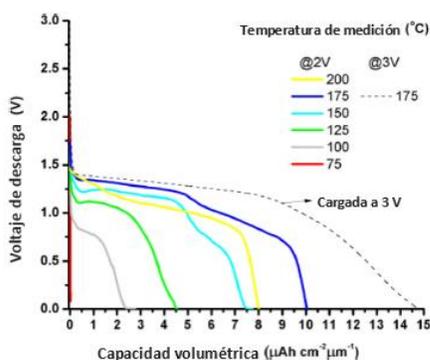


Figura 7. Descarga galvanostática de la estructura Au-YSZ-RuO_x a 10 nA a una temperatura de operación de 75 °C a 200 °C. El potencial de carga fue de 2 V (líneas sólidas) y 3 V (líneas punteadas). Imagen adaptada de Lizárraga *et al.* (2020).

El artículo demostró que utilizar una batería a base de películas delgadas es viable, con oportunidad de mejora respecto a su conductividad iónica a temperaturas más bajas. La conductividad iónica en la batería reportada empieza a mejorar a partir de los 125 °C, y la conductividad iónica más alta se observa a los 175 °C, siendo en esta temperatura donde se obtuvo una densidad de energía volumétrica de 150 Wh/L. Lo

ideal es llegar a una temperatura de operación de ~ 65 °C, que es típica de microprocesadores (Intel i7) (Lizárraga *et al.*, 2020). Por ello, es de vital importancia incrementar la conductividad iónica de la película del electrolito y así mejorar la capacidad de la batería en el rango de temperatura deseado.

1.1.2 Efecto de variar la proporción del dopaje de YSZ en la conductividad iónica

La YSZ obtenida por ALD es sintetizada alternando ciclos de depósito de ZrO_2 e Y_2O_3 . La concentración del dopante (Y_2O_3), o la proporción del dopaje, en ALD es controlada por el número de ciclos de ZrO_2 e Y_2O_3 .

La concentración del dopante juega un papel importante en la conductividad iónica de la YSZ. Cuando se añade un dopante aliovalente como el itrio, se genera un alto grado de vacancias de oxígeno en el óxido anfitrión, mejorando la conductividad iónica de oxígeno. La máxima conductividad iónica se observó a una concentración de dopante de 8-9 %mol Y_2O_3 (Öijerholm, 2007).

En un estudio presentado por Son *et al.* (2012), en donde se varió la proporción del dopaje de YSZ fabricado por ALD para ver el efecto en la conducción iónica del material, se sintetizaron seis diferentes proporciones ($ZrO_2:Y_2O_3 = 1-6:1$), la muestra de Zr4:Y1 (dopaje de 10.9 %mol) presentó la conductividad iónica más alta, dos órdenes de magnitud por arriba de la referencia YSZ 8-9 %mol (Öijerholm, 2007). Los resultados se pueden apreciar en la Figura 8.

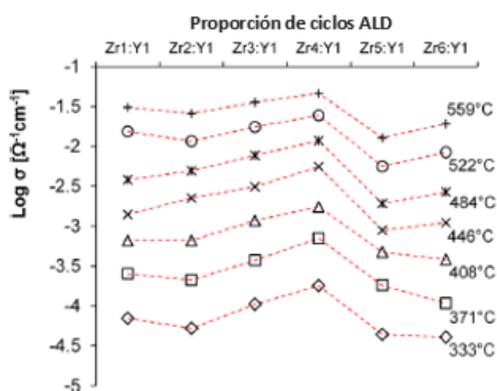


Figura 8. Conductividad de las películas de YSZ sintetizadas por ALD con diferentes proporciones de dopaje a diferentes regímenes de temperatura. Imagen adaptada de Son *et al.* (2013).

La medición de la conductividad iónica fue realizada mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en un rango de temperatura de 333-559 °C. Previo a las mediciones de impedancia, las muestras fueron recocidas a 500-800 °C en una atmósfera ambiente.

Las muestras ALD YSZ (4:1) de Son *et al.* (2013) se fabricaron en un sistema ALD personalizado. La temperatura de depósito fue 250 °C, se usó agua como oxidante, ZrO_2 (1.4 Å/ciclo) e Y_2O_3 (1.6 Å/ciclo). Sin embargo, la tasa de crecimiento para la YSZ fue determinada de 0.9 a 1.6 Å/ciclo, dependiendo de la proporción de ciclos utilizada ($Y_2O_3:ZrO_2 = 1:1-1:6$). La diferencia entre las tasas de crecimiento ALD de Y_2O_3 y ZrO_2 es debida a las distintas velocidades de nucleación de las capas ALD sobre diferentes superficies (Putkonen *et al.*, 2002).

Jang *et al.* (2015), demostraron que variando la proporción de concentraciones de circonio e itrio se obtenía una mejora en la conducción iónica de la YSZ, siendo la proporción Zr4:Y1 (8-9 mol% Y_2O_3 , 1.24 Å/ciclo a 250 °C) la que mejores resultados presentó (Figura 9), en acuerdo con los resultados de Son *et al.* (2013).

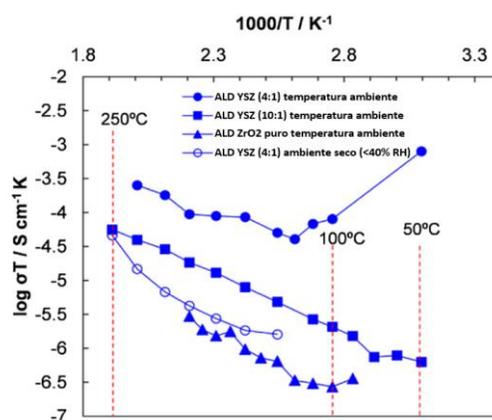


Figura 9. Conductividad de películas de YSZ creadas por ALD (4:1) medidas a temperaturas variando desde 50 a 250 °C bajo condiciones atmosféricas normales (RH ~50%) y condiciones de aire-seco en comparación. Imagen adaptada de Jang *et al.* (2015).

Para corroborar que sus mediciones fueran altamente reproducibles, produjeron 3 muestras de ALD YSZ (4:1). Las 3 muestras fueron evaluadas bajo las mismas condiciones experimentales sobre diferentes rangos de temperatura. La primera muestra fue medida a 80-450 °C; la segunda a 50-225 °C; y la tercera a 350-525 °C. Las similitudes en los datos obtenidos de conductividad iónica en diferentes regímenes de temperatura (con excepción de algunos puntos en temperaturas bajas) indican que, en efecto, las medidas

obtenidas si son altamente reproducibles. La Figura 10 muestra las similitudes en los datos obtenidos de conductividad iónica.

A temperaturas relativamente bajas (50 – 160 °C), la YSZ (4:1) mostró la conductividad iónica más alta. La conductividad fue particularmente más grande en comparación a aquellas muestras de YSZ sintetizadas por otras técnicas, tales como depósito por vapor químico asistido por aerosol (AACVD) y atomización pirolítica (SP) (Petrovsky *et al.*, 2004; Joo y Choi, 2006; Scherrer *et al.*, 2013; Schlupp *et al.*, 2013; Jang *et al.*, 2015).

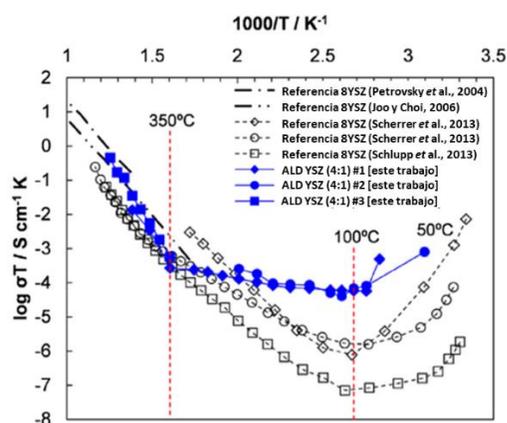


Figura 10. Conductividad de las películas ALD YSZ (4:1) medidas a temperaturas en un rango de 50 a 525 °C bajo condiciones atmosféricas normales (RH ~ 50%). Imagen adaptada de Jang *et al.* (2015).

En el estudio realizado por Lizárraga *et al.* (2020), se manejó una proporción de Zr11:Y1 (ALD $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3 = 11:1$) para sintetizar la película delgada de YSZ de 50 nm por medio de la técnica de ALD. Debido a que la proporción durante la síntesis por ALD tiene una relación directa con la conductividad iónica de la YSZ (Son *et al.*, 2013), para este trabajo se utiliza una proporción de Zr4:Y1 (ALD $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3 = 4:1$). Cabe mencionar que altas concentraciones de Y_2O_3 implica la creación de defectos complejos entre las vacancias de oxígeno formadas y el dopante, lo que eventualmente puede llegar a disminuir la conductividad iónica (Temluxame *et al.*, 2021).

1.1.3 Efecto de la difusión protónica sobre las fronteras de grano en la conductividad iónica

En el estudio que Jang *et al.* (2015) presentaron, existe un fenómeno al que le atribuyen un incremento en la conductividad iónica de las muestras de YSZ a temperaturas de operación bajas. A temperaturas por

arriba de los 350 °C, la conductividad medida coincide con los valores de referencia de YSZ, implicando que la conducción de iones de oxígeno predomina en este caso (Petrovsky *et al.*, 2004; Joo y Choi, 2006). Sin embargo, por debajo de los 100 °C, la conductividad incrementa conforme la temperatura disminuye sin que exista una activación térmica. Las explicaciones propuestas para este fenómeno involucran diferentes mecanismos. Uno de ellos es la difusión protónica sobre las fronteras de grano, siendo la causante de la mejora en la conductividad iónica de las películas densas de YSZ (Jang *et al.*, 2015). Debido a la estructura de granos columnares con poros intragranulares, especulan que el mecanismo más apropiado es de conducción protónica sobre la superficie de granos y a través de los espacios intragranulares. Esta observación ha sido soportada por experimentos previos usando ALD en donde se identificaron altas concentraciones de iones de $^2\text{H}^+$, el isótopo de hidrógeno pesado, incorporados en la película nanogranular de YSZ al ser expuesta a $^2\text{H}_2\text{O}$ o si era sintetizada en un ambiente de $^2\text{H}_2\text{O}$ (Park *et al.*, 2010; Bae *et al.*, 2014). A temperaturas de 100–300 °C bajo condiciones atmosféricas normales, la conductividad de las películas de ALD YSZ mostró un comportamiento tipo Arrhenius, es decir, mostraba dependencia con la temperatura, como se aprecia en la Figura 9. En este rango de temperatura, la energía de activación fue relativamente baja (0.16 eV). En comparación, la conductividad de la película ALD YSZ (4:1) medida en un ambiente de aire seco se redujo considerablemente por 1–2 órdenes de magnitud, como se muestra en la Figura 11. Esto sugiere firmemente que las películas ALD YSZ conducen protones sobre canales de agua o de hidroxilos (OH) en el régimen de temperaturas relativamente bajas. La conductividad no pudo ser medida por debajo de los 120 °C bajo condiciones de ambiente seco debido a que, con una mayor deshidratación de la película, la impedancia incrementa por arriba del rango de medición del dispositivo (Jang *et al.*, 2015).

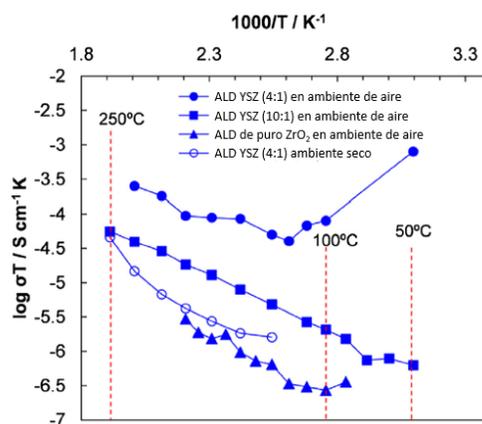
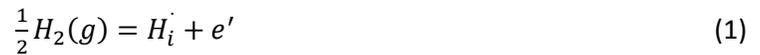


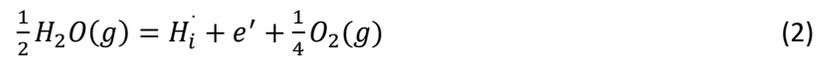
Figura 11. Conductividad de las películas ALD YSZ (4:1) medidas a temperaturas entre el rango de 50 a 250 °C bajo condiciones atmosféricas normales (RH ~ 50%) y condiciones de aire seco en comparación con las conductividades de las películas ALD YSZ (10:1) y ALD ZrO_2 en aire. Imagen adaptada de Jang *et al.* (2015).

Norby (1993) estudió los defectos protónicos en óxidos, particularmente defectos de hidrógeno en óxidos y metales, concluyó que el hidrógeno se disuelve en óxidos como protones unidos a iones de oxígeno para formar hidróxido sustitucional, $(OH)_o^{\cdot}$. Estos defectos se pueden describir de manera equivalente y simple como protones intersticiales, H_i^{\cdot} (Norby, 1990; Norby y Larring, 1997). La concentración generalmente aumenta al incrementarse la humedad $p(H_2O)$ (a constante $p(O_2)$) y reducirse la temperatura. Sin embargo, los protones pueden disolverse en concentraciones dominantes incluso a altas temperaturas y en condiciones atmosféricas relativamente secas en óxidos con bajas concentraciones de defectos nativos. Por ejemplo, Y_2O_3 está dominado por protones en atmósferas húmedas de hasta 1500 °C (Norby, 1993).

La disolución de protones intersticiales en un óxido puede ser escrita como:



o, a través del equilibrio de la fase gaseosa entre H_2 , H_2O , y O_2 , como:



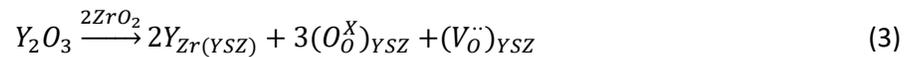
A una concentración suficientemente baja de vapor de agua o de actividades de hidrógeno, los protones son los defectos minoritarios. Sin embargo, a presiones de hidrógeno y concentraciones de vapor de agua mayores, los protones podrían convertirse en el defecto dominante, compensado por electrones de defectos, vacancias metálicas, oxígenos intersticiales, o dopantes aceptores (Norby, 1993).

La concentración de protones incrementa por dopaje con aceptores y es reducida por dopaje con donadores (Norby, 1990; Norby y Larring, 1997). Por lo tanto, se podría usar dopaje con aceptores para mejorar el transporte de hidrógeno en óxidos, y un dopaje con donadores para reducirlo. Esto puede estar relacionado a nuestro caso de estudio, pudiendo ser que al dopar con Y_2O_3 , siendo un aceptor, estamos incrementando el transporte de hidrógeno en el material a temperaturas relativamente bajas.

La energía de activación para el transporte protónico varía entre 0.5-2 eV (Norby, 1993). En principio, a una alta concentración protónica y una temperatura moderada, los protones se asociarán con oxígeno intersticial para formar hidróxido intersticial, OH_i^{\cdot} (Norby, 1990). Sin embargo, no se han observado defectos significantes de dichas concentraciones a altas temperaturas.

Jang *et al.* (2015) mencionan que las características especiales de la técnica de fabricación de la película – las películas de ALD YSZ fueron sintetizadas utilizando vapor de agua como agente oxidante a una temperatura relativamente baja (250 °C) – pudieron haber otorgado condiciones más favorables para que el agua fuera adsorbida sobre la superficie del material.

Bae *et al.* (2014), realizaron estudios para conocer y entender la incorporación protónica en YSZ al ser sintetizada mediante la técnica de ALD. La espectroscopía de iones de masa secundaria (SIMS) indicó que las concentraciones de Y^{3+} y $^2H^+$ estaban correlacionadas de manera lineal, indicando que el depósito de itria inducía una incorporación protónica. La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) confirmó una cantidad apreciable de $Y(OH)_3$ proporcional al contenido de $^2H^+$ en la ALD YSZ, así como fue detectado por SIMS. Las vacancias iónicas de óxido creadas por el reemplazo de ZrO_2 con cantidades relativamente pequeñas de Y_2O_3 entregaron vacancias adicionales para la incorporación protónica, resultando en pendientes más pronunciadas de $[^2H^+]/[Y^{3+}]$ (ver Figura 12). Se observa que las concentraciones de $^2H^+$ contra Y^{3+} para las muestras con bajo contenido de Y^{3+} (ALD YSZ 3:1, 4:1. Y 5:1) pudieron ser ajustadas a una línea más pronunciada que para las muestras con alto contenido de Y^{3+} (ALD YSZ 1:1 y 2:1). Atribuyen esta diferencia se debe a la presencia de vacancias iónicas de óxido adicionales para la incorporación protónica en las muestras con poca Y^{3+} , además de los iones hidroxilo en $Y(OH)_3$. Cuando el ZrO_2 es mezclado con cantidades relativamente pequeñas de Y_2O_3 , los cationes Zr^{4+} son reemplazados por iones de Y^{3+} en la estructura anfitrión de ZrO_2 para crear vacancias de acuerdo al siguiente proceso:



Aquí, $V_O^{\cdot\cdot}$ (notación de Kröger – Vink) representa una vacancia iónica de óxido y O_O^X representa un oxígeno neutral. En un ambiente húmedo, el agua tiende a ser quimisorbida en las vacancias y se disocia en grupos hidroxilo (OH). Este proceso se puede expresar con ayuda de la siguiente reacción:



donde $(OH)_O^{\cdot}$ representa el defecto protónico asociado con el oxígeno de red. Sin embargo, esta reacción de formación de vacancias se vuelve menos favorable en la presencia de cantidades relativamente largas de Y_2O_3 , que prefiere formar compositos cermet con ZrO_2 . Bae *et al.* (2014) creen que esto causa que un número menor de iones $^2H^+$ sean incorporados por cada Y^{3+} , como se puede apreciar en la pendiente más pequeña $[^2H^+]/[Y^{3+}]$ de los perfiles SIMS para las muestras ALD YSZ 1:1 y 2:1 de la Figura 12.

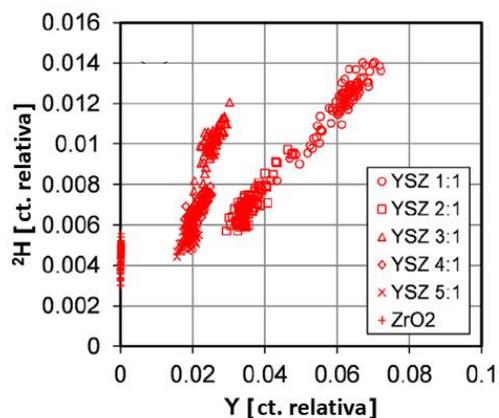


Figura 12. Relación entre el contenido protónico y YSZ preparada por ALD, medida por medio de SIMS: $^2\text{H}^+$ versus Y^{3+} en capas de ALD a diferentes proporciones. ZrO_2 se utilizó como referencia. Imagen adaptada de Bae *et al.* (2014).

El uso de vapor de agua como agente oxidante a temperaturas relativamente bajas (250 °C), lo cual es una característica intrínseca del proceso de fabricación de películas por ALD, pudo haber sido favorable para la formación de compuestos hidróxidos en el material (Bae *et al.*, 2014).

Jang *et al.* (2015) argumentan que el proceso de ALD resulta en un incremento dramático en la conducción iónica de la YSZ comparada con películas YSZ preparadas por otros métodos de síntesis en el régimen de temperatura media.

1.1.4 Efecto de la temperatura y tratamientos térmicos en la conductividad iónica de la YSZ

En base a la literatura es sabido que altas temperaturas de operación provocan un aumento de la conductividad iónica del YSZ, es decir, la resistencia disminuye (Ahamer *et al.*, 2017). A bajas temperaturas, la mayor parte de iones del YSZ no contribuyen a la conductividad debido a que no pueden superar la barrera de energía de activación para lograr un salto exitoso entre dos vacancias de oxígeno. Conforme la temperatura de operación aumenta, los iones logran superar la barrera de energía y pueden moverse, incrementando la conductividad iónica del YSZ (Ahamer *et al.*, 2017; Huerta, 2020).

Yeh *et al.* (2013) encontraron que la conductividad iónica no solo aumenta al incrementar la temperatura de operación o reducir el espesor de la película delgada de YSZ, sino que también se puede incrementar aplicando tratamientos térmicos.

En la Figura 13-a se aprecia el efecto que tiene un tratamiento térmico de 800 °C por 30 minutos en la conductividad iónica de las películas delgadas de YSZ de diferentes espesores. Comparando espesores, se ve una diferencia muy grande en la conductividad iónica, que mejora cuando el tratamiento térmico es aplicado. A menor espesor de película, mayor es su conductividad iónica. En la Figura 13-b se hace una comparación de los diferentes espesores de películas delgadas sometidas a un tratamiento térmico, donde se aprecia el incremento de manera exponencial de la conductividad iónica al ir reduciendo su espesor.

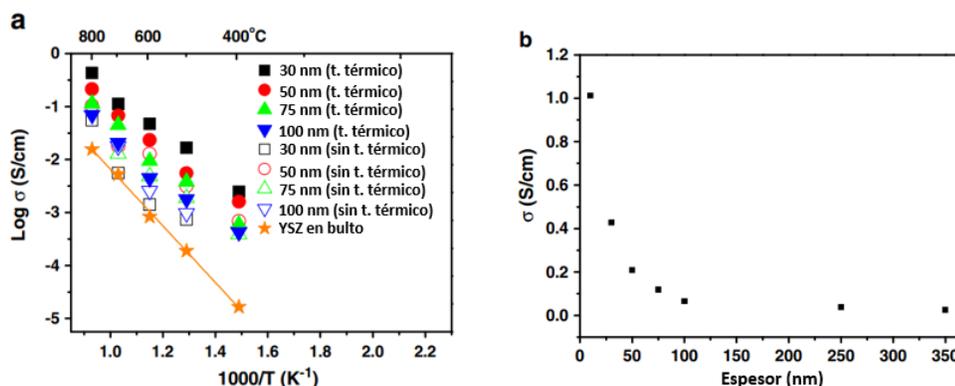


Figura 13. (a) Gráfico de Arrhenius para las películas de YSZ sin tratamiento térmico y después de un tratamiento térmico de 800 °C (30 min.) con diferentes espesores. (b) Variación de la conductividad iónica de las películas de YSZ sometidas a un tratamiento térmico de 800 °C con diferentes espesores. Imagen adaptada de Yeh *et al.* (2013).

Además, Yeh *et al.* (2013) realizaron estudios de los patrones de difracción de rayos-X por incidencia rasante (GIXRD) a películas de YSZ con diferentes espesores (30, 50, 75 y 100 nm) recocidas a 800 °C por 30 minutos. Se observó que el tamaño de grano aumentó, y por consecuencia las fronteras de grano disminuyeron. Dichas fronteras crean una resistencia hacia los iones de oxígeno que contribuyen a la conductividad iónica del material, Figura 14-a, b.

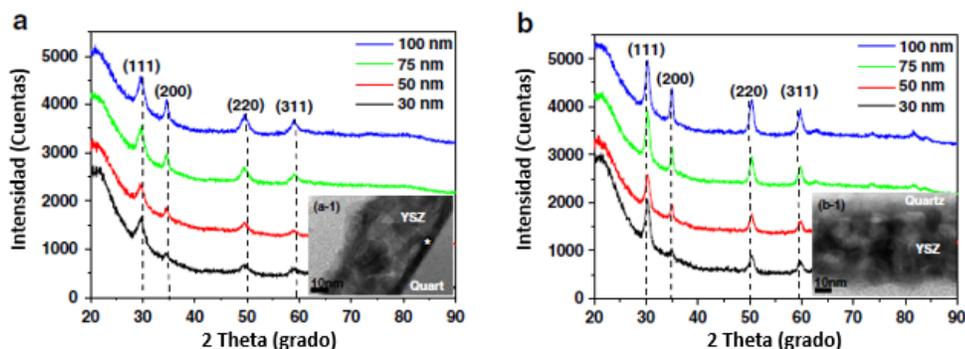


Figura 14. Patrones de difracción de rayos-X por ángulo incidente rasante (GIXRD) de películas de YSZ con diferentes espesores (a) sin tratamiento térmico, y (b) con un tratamiento térmico de 800 °C. Los recuadros (a-1) y (b-1) muestran imágenes típicas de campo brillante de tales películas. Imagen adaptada de Yeh *et al.* (2013).

Por espectroscopía de impedancia se observó que las fronteras de grano bloquean el transporte de iones de oxígeno O_2^- . La explicación generalmente aceptada para este fenómeno, es el desarrollo de las llamadas capas espaciales de carga (por ejemplo, zonas que se encuentran agotadas de vacancias de oxígeno móviles, pero llenas de impurezas del aceptor o donador) adyacentes a las fronteras de grano (Maier, 1995). Esta capa espacial de carga se desarrolla debido a que la frontera de grano transporta una carga netamente positiva en relación al bulto, debido a la acumulación de defectos inmóviles positivos tales como iones de itrio y vacancias de oxígeno (Figura 15) (Öijerholm, 2007). La carga positiva en el núcleo de la frontera de grano es contrabalanceada por el agotamiento de las vacancias de oxígeno V_o y la acumulación de itrio en las capas espaciales de carga. Una zona con agotamiento de V_o exhibe una conductividad iónica mucho menor comparado con el bulto. Por tanto, reducir el tamaño de las fronteras de grano es sumamente importante para mejorar la conductividad iónica del material, ya que de esta manera se reduce el tamaño de la llamada zona de agotamiento de vacancias de oxígeno. Un tamaño de grano grande resulta en una resistencia más baja al transporte de iones de oxígeno a través de las fronteras de grano (Temluxame, 2021).

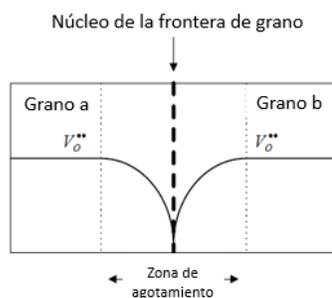


Figura 15. Ilustración esquemática de las fronteras de grano en YSZ. El núcleo de la frontera de grano transporta una carga neta positiva debido a la acumulación de defectos cargados positivamente. El resultado es una zona de agotamiento de vacancias de oxígeno adyacente al núcleo de la frontera de grano. Imagen adaptada de Öijerholm (2007).

Huerta (2020), en el trabajo realizado en su tesis de licenciatura, llevó a cabo tratamientos térmicos a películas delgadas de YSZ de 50 y 200 nm de espesor, con el objetivo de observar la dependencia de la corriente iónica después del tratamiento térmico. En la Figura 16 se observa el comportamiento I-V de dos películas de YSZ con 50 nm de espesor. Una fue medida sin tratamiento térmico, y la otra después de tratamiento térmico a 400 °C por 1 hora. Fueron medidas en aire en un rango de voltaje de 0 a 3 V a una temperatura de operación de 400 °C (Figura 16-a) y 300 °C (Figura 16-b). La corriente iónica de la película delgada que fue sometida al tratamiento térmico fue notablemente mayor en las dos temperaturas de operación medidas.

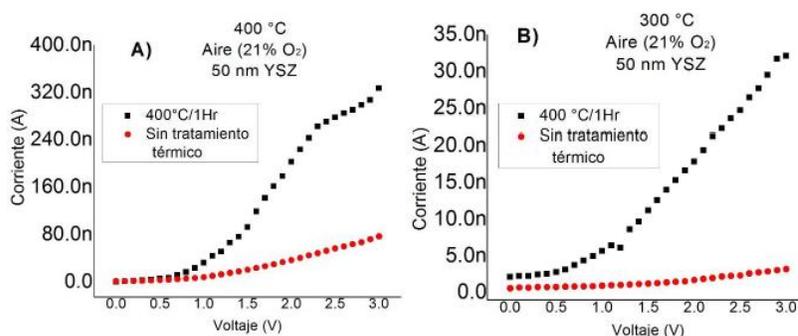


Figura 16. Medidas I-V a temperaturas de operación de (a) 400 y (b) 300 °C en dos películas de 50 nm de YSZ; una con un tratamiento térmico de 400 °C por 1 hora y otra sin tratamiento térmico. Imagen tomada de Huerta (2020).

En la Figura 17 se presenta el comportamiento I-V de películas de YSZ de 200 nm de espesor. Se observa que el tiempo de permanencia del tratamiento térmico tiene un impacto en la respuesta en corriente iónica del material, debido a que la película tratada a 300 °C por 4 horas mostró un nivel de corriente iónica mayor que la película tratada a la misma temperatura por 1 hora.

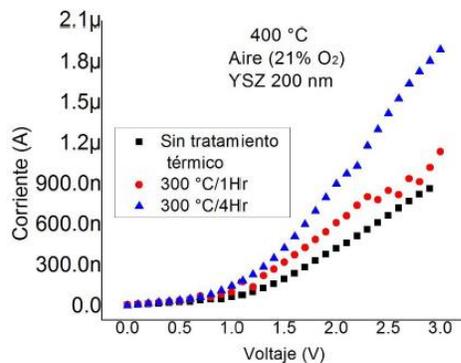


Figura 17. Medidas I-V a 400 °C de tres películas de 200 nm de YSZ; dos con un tratamiento térmico a 300 °C por 1 y 4 horas y otra sin tratamiento térmico. Imagen adaptada de Huerta (2020).

El aumento de la corriente iónica después del tratamiento térmico puede ser resultado de una mejora en la cristalinidad y el aumento del tamaño de grano de la película, de manera que, al tratar térmicamente el electrolito por más tiempo, se da oportunidad a que más dislocaciones desaparezcan y que el tamaño de grano aumente (Huerta, 2020).

Para este trabajo se eligió un espesor de 100 nm para el electrolito de YSZ debido a que la aplicación de interés (batería en chip) necesita que el electrolito cuente con una menor resistencia.

1.2 Justificación

En la actualidad, la demanda de nuevos materiales para dispositivos de almacenamiento de energía va en aumento debido al esfuerzo global por combatir el cambio climático, donde estos dispositivos son utilizados para almacenar la energía generada por fuentes de energía renovable. A escala nanométrica, la investigación en dispositivos de almacenamiento está enfocada en materiales de estado sólido para el electrolito. El problema con los electrolitos de estado sólido es la limitada conductividad iónica (movimiento de iones a través de vacancias) que ofrecen, lo cual afecta la capacidad de almacenamiento de energía del dispositivo, limitando su aplicación. La YSZ es un material bastante estudiado y utilizado en celdas de combustible óxido-sólidas. Su conductividad iónica se debe al movimiento de iones de oxígeno a través de vacancias. Estas celdas operan a altas temperaturas, lo cual degrada la YSZ.

Se ha reportado una batería de estado sólido con un electrolito basado en una película delgada de YSZ que ofrece una capacidad de almacenamiento de energía comparable con baterías actualmente comerciables a una temperatura de operación menor que la utilizada en celdas de combustible. Para mejorar su capacidad de almacenamiento, se busca incrementar su conductividad iónica realizando tratamientos térmicos que promuevan la generación de vacancias de oxígeno, favoreciendo el movimiento de los iones de oxígeno. Sin embargo, aún falta entender la relación entre la concentración de vacancias y la capacidad de almacenamiento de energía.

1.3 Hipótesis

Los tratamientos térmicos mejoran la capacidad de almacenamiento de energía de una batería de estado sólido a base de películas delgadas Au-YSZ-Ru.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Fabricar una batería de estado sólido basada en películas delgadas con un electrolito de YSZ, aplicar tratamientos térmicos a la estructura y realizar las pruebas eléctricas necesarias para verificar la mejora de la capacidad de almacenamiento de energía.

1.4.2 Objetivos específicos

- a) Aprender y conocer el funcionamiento del equipo necesario para la fabricación de la batería a base de películas delgadas, incluyendo: Depósito por capa atómica (ALD) y evaporación térmica.
- b) Aprender las técnicas de mediciones eléctricas utilizadas para probar la batería: Voltametría cíclica, prueba galvanostática de carga-descarga, impedancia.
- c) Realizar la síntesis de la batería mediante la técnica de ALD para el electrolito de YSZ, y evaporación térmica para los electrodos superiores de Au.
- d) Determinar los parámetros de temperatura y tiempo de exposición del tratamiento térmico que permitan obtener el mayor nivel de conductividad iónica para el electrolito de YSZ.
- e) Hacer pruebas eléctricas y caracterizaciones al dispositivo para analizar y explicar la mejora en el almacenamiento de energía.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Consideraciones de diseño de la batería basada en películas delgadas

2.1.1 Configuración de los electrodos

Se seguirá la estructura de configuración paralela (Figura 18) utilizada por Lizárraga et al. (2020), configuración en la cual los electrodos se encuentran por encima y por debajo del electrolito, y la distancia entre los electrodos es el espesor de la película delgada de YSZ. Esta configuración, comparada con la coplanar, permite almacenar una mayor cantidad de carga debido a que la capacitancia del material aumenta conforme la distancia entre los electrodos disminuye, lo cual reduce la resistencia de la YSZ.

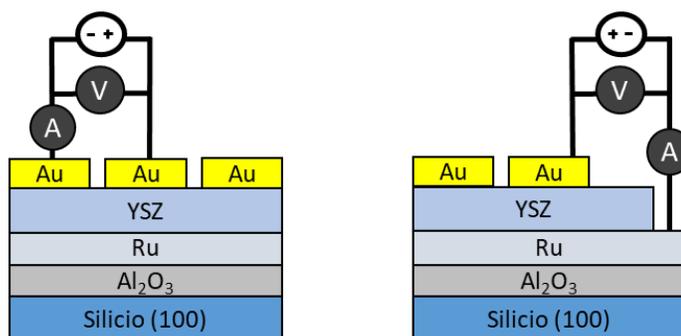


Figura 18. Esquema representativo de la configuración coplanar (izquierda) y paralela (derecha) de la batería de estado sólido de Au-YSZ-Ru a base de películas delgadas.

2.2 Materiales

2.2.1 Aislante eléctrico

2.2.1.1 Síntesis

Previo al depósito de la película delgada de rutenio que actúa como electrodo inferior, se tiene que depositar una capa de un material aislante sobre el sustrato de silicio (100), debido a que el silicio es un material semiconductor y puede llegar a existir un contacto eléctrico semiconductor – metal, creando efectos no deseados al realizar las mediciones eléctricas. Huerta (2020) realizó un estudio en donde

comparó dos materiales con propiedades aislantes: SiO_2 y Al_2O_3 . Sobre silicio creció SiO_2 y Al_2O_3 , y para su caracterización eléctrica depositó contactos circulares de rutenio sobre ambos aislantes y sobre el sustrato de silicio. La comparación se realizó mediante una medida I-V en un rango de voltaje de -2 a 2 V. Los resultados se muestran en la Figura 19. El sustrato de silicio mostró una respuesta en corriente dentro de un rango de 10 a 100 μA para el potencial aplicado (Figura 19-a). El SiO_2 mostró un comportamiento aislante en el rango de voltaje de -0.5 a 0.5 V con una respuesta en corriente menor a 10 pA (Figura 19-b), sin embargo, para valores de potencial $|V| > 0.5$ V pierde sus propiedades aislantes obteniendo un valor de corriente muy similar al del silicio. Por otro lado, la Al_2O_3 mostró niveles de corriente dentro de un rango de 1 a 10 pA (Figura 19-c) en todos los valores del potencial aplicado. Esto es característico de un buen material aislante.

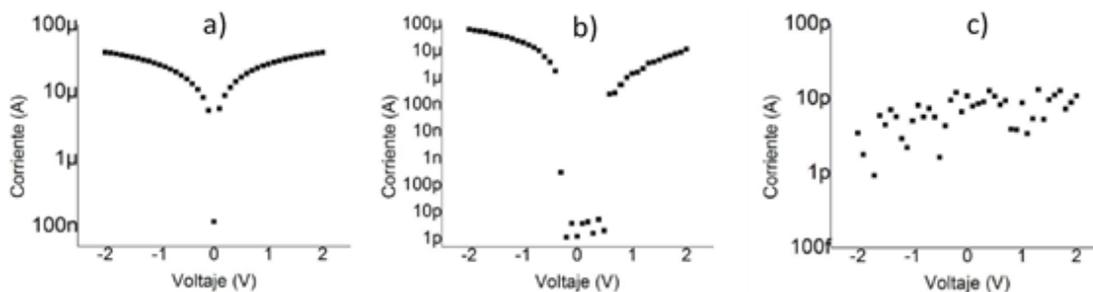


Figura 19. Medidas I-V de (a) silicio, (b) SiO_2 y (c) Al_2O_3 presentadas por Huerta. Imagen adaptada de Huerta (2020).

En base a estos resultados, para el dispositivo de almacenamiento usado en esta investigación se utiliza la Al_2O_3 como el material aislante entre el sustrato de silicio y el electrodo inferior.

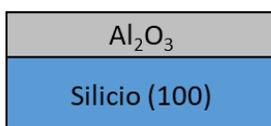
La capa de Al_2O_3 se depositó sobre un sustrato de silicio utilizando la técnica ALD en un reactor comercial Beneq TFS-200. Previo al depósito por ALD (para este y los depósitos posteriores) se verificó que la pureza del nitrógeno (gas de arrastre de los precursores) estuviera por debajo de las 1×10^{-7} partes por millón de oxígeno. Esto para que los precursores no se oxiden antes de llegar al reactor.

Se utilizó Trimetilaluminio (TMA) como gas precursor organometálico, mientras que como gas oxidante se utilizó H_2O . El depósito fue de 320 ciclos a una temperatura de 200 °C (tasa de crecimiento 1.25 Å/ciclo) generando un espesor de película delgada de 40 nm. Los parámetros de síntesis utilizados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de síntesis para la alúmina mediante ALD.

Parámetros	Valores
Temperatura de precursor: TMA	N/A
Temperatura del reactor	200 °C
Tasa de crecimiento	1.25 Å/ciclo
Número de ciclos	320 (espesor de 40 nm)
Presión de vacío	3 mbar

El espesor se verificó por medio de un espectro de reflectancia utilizando un UV-VIS comercial Avantes AvaSpec-2048 – AvaLight-DH-S-BAL, con la ayuda de un testigo de silicio que estuvo dentro del reactor a la hora del depósito. En la Figura 20 se aprecia un esquema de la alúmina depositada sobre el silicio.

**Figura 20.** Esquema representativo del depósito ALD de Al_2O_3 sobre el sustrato de silicio (100).

2.2.2 Electrodo inferior

2.2.2.1 Síntesis

La técnica de síntesis que se utilizó para el electrodo inferior de rutenio fue ALD, ya que permitió obtener un depósito homogéneo de película delgada sobre toda la superficie del sustrato, así como un control preciso de su espesor en la escala nanométrica (Liu *et al.*, 2011; Zscherp *et al.*, 2020). Se utilizaron películas delgadas de rutenio depositadas como parte de la tesis de licenciatura presentada por Solorio (2019). La metodología seguida se describe a continuación.

La capa de rutenio se depositó sobre una capa de óxido de Al_2O_3 previamente depositada sobre el sustrato de silicio, utilizando un reactor comercial Beneq TFS-200. Se utilizó bis (etil-ciclopentadienil) rutenio(II) ($\text{Ru}(\text{EtCp})_2$) como gas precursor organometálico, mientras que como gas oxidante se utilizó O_2 . Antes de comenzar el depósito, a presión atmosférica se abrió la tapa del reactor para colocar las muestras. Después

de cerrar el reactor, se llevó el equipo a una presión de vacío de 3 mbar. Se abrió la válvula del contenedor del precursor organometálico (rutenio) y la válvula del gas oxidante (O_2). Una vez obtenidos los valores de temperatura del precursor, las líneas de O_2 y del reactor se comenzó con el depósito. La temperatura de las líneas de O_2 fue de 25 °C, mientras que la temperatura del contenedor de rutenio fue de 120 °C. El depósito fue de 250 ciclos con una temperatura dentro del reactor de 350 °C (tasa de crecimiento 1.6 Å/ciclo) generando un espesor de película delgada de 40 nm. Los parámetros de síntesis utilizados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de síntesis de rutenio para el equipo de ALD seguidos por Solorio (2019).

Parámetros	Valores
Temperatura del precursor $Ru(EtCp)_2$ y línea O_2	120 y 25 °C
Temperatura del reactor	350 °C
Tasa de crecimiento	1.6 Å/ciclo
Presión de la línea de O_2	5 psi
Número de ciclos	250 (espesor de 40 nm)
Presión de vacío	3 mbar

El espesor se determinó por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

En la Figura 21 se aprecia un esquema representativo del depósito ALD de rutenio sobre la capa aislante de alúmina.

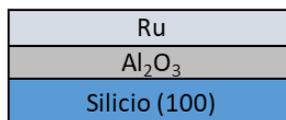


Figura 21. Esquema representativo del depósito ALD de rutenio sobre la capa de Al_2O_3 .

2.2.3 Electrolito

2.2.3.1 Pintura cerámica

Previo al depósito del electrolito, es necesario añadir una mezcla de pintura cerámica de alta temperatura y agua desionizada en una proporción de 1:40, respectivamente. Esto se debe a que la técnica de depósito

por ALD hace un recubrimiento homogéneo de todas las superficies del sustrato, y como la batería utiliza una configuración de electrodos en paralelo, es necesario dejar un espacio libre de YSZ para poder hacer contacto eléctrico con el electrodo inferior de rutenio. Después del depósito de YSZ, la pintura cerámica permitió obtener ese contacto con el electrodo inferior al removerla con acetona. En la Figura 22 se muestra un esquema representativo del efecto de la pintura cerámica.

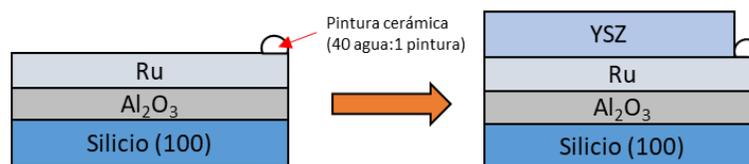


Figura 22. Esquema representativo del efecto de la pintura cerámica en la estructura YSZ- Ru.

2.2.3.2 Síntesis

Al igual que el electrodo inferior, el electrolito fue sintetizado por medio de la técnica de depósito ALD. El material creado utilizando dos precursores fue circonio estabilizado con itrio (YSZ). Los precursores organometálicos que se utilizaron para el depósito de circonia e itrio son Tetrakis (etil-metil amido) circonio (IV) y tris (metil-ciclopentadienil) itrio (III), respectivamente. El gas oxidante fue H_2O . Antes de comenzar el depósito, a presión atmosférica se abrió la tapa para colocar las muestras dentro del reactor. Después de cerrar la tapa del reactor, se llevó el equipo a una presión de vacío de 3 mbar. Se abrieron las válvulas de los contenedores de los precursores organometálicos (circonio e itrio) y la válvula del gas oxidante (H_2O). Una vez obtenidos los valores de temperatura requeridos de cada precursor y del reactor, se comenzó con el depósito. Los parámetros destacables de la síntesis se encuentran en la Tabla 3.

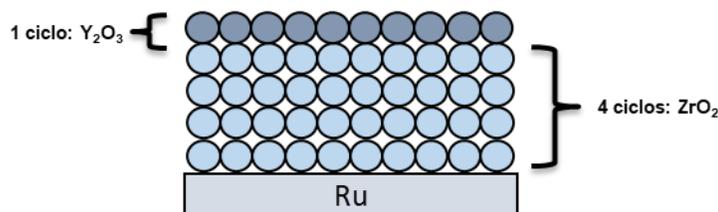


Figura 23. Esquema representativo del súper-ciclo ALD utilizado para la fabricación de la película delgada de YSZ.

La Figura 23 muestra el súper-ciclo ALD utilizado para el depósito de YSZ, utilizando una proporción de Zr4:Y1 (dopaje de ~10.9%), basado en los resultados obtenidos por Son *et al.* (2013) y Jang *et al.* (2015), donde utilizando esta proporción de circonia e itria obtuvieron una mejor conductividad iónica de la YSZ al ser utilizada como electrolito. El súper-ciclo ALD está compuesto de 5 ciclos ALD; 4 ciclos de circonia por 1 ciclo de itria. El espesor generado de película delgada fue de 100 nm, que equivale a 220 súper-ciclos ALD.

Tabla 3. Parámetros de síntesis para la YSZ mediante el equipo de ALD.

Parámetros	Valores
Temperatura de precursores: circonio e itrio	90 y 140 °C
Temperatura del reactor	250 °C
Tasa de crecimiento: circonio, itrio y YSZ	1.05 Å/ciclo, 0.9 Å/ciclo y 4.65 Å/súper-ciclo
Presión de vacío	3 mbar
Cantidad de súper-ciclos	220 (espesor de 100 nm)

La capa de YSZ se depositó sobre la capa de rutenio utilizando un reactor comercial Beneq TFS-200. El espesor se verificó por medio de un espectro de reflectancia utilizando un UV-VIS comercial Avantes AvaSpec-2048 – AvaLight-DH-S-BAL, con la ayuda de un testigo de silicio que estuvo dentro del reactor durante el depósito. El valor del espesor se reafirmó mediante el uso de la técnica de Elipsometría Espectroscópica.

En la Figura 24 se aprecia un esquema representativo del depósito ALD de YSZ sobre el electrodo inferior de rutenio, una vez removida la pintura cerámica de alta temperatura.



Figura 24. Esquema representativo del depósito ALD de YSZ sobre el electrodo inferior de rutenio.

En total se obtuvieron 4 muestras de la estructura YSZ-Ru que se utilizaron para depositar los electrodos superiores de oro y hacer las mediciones eléctricas. También se obtuvieron 4 muestras de estructura YSZ-Si que se utilizaron como testigos para realizar las caracterizaciones del electrolito.

2.2.4 Electrodo superior

El electrodo de oro fue depositado mediante la técnica de evaporación térmica, utilizando una máscara de sombra, con hoyos de 0.76 mm de diámetro, para crear los electrodos circulares de oro. Los parámetros de síntesis utilizados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros de síntesis para el equipo de evaporación térmica.

Parámetros	Valores
Corriente	14 A
Tiempo de síntesis	10 minutos
Presión de vacío	3×10^{-5} Torr
Tasa de crecimiento	5nm/min

La Figura 25 muestra un esquema representativo del proceso de evaporación térmica. La máscara de sombra de aluminio se colocó sobre las estructuras YSZ-Ru. En la punta del filamento se colocó una grapa del material a depositar, en este caso oro. Terminada la colocación de muestras y del material a depositar, se tapó el reactor con una campana de vidrio engrasada en la base con grasa de vacío para mejorar las condiciones de vacío dentro del reactor. Se cerraron manualmente las perillas que controlan las entradas de aire al reactor y se encendió la bomba de vacío mecánica Leroy Somer tipo 2015 C2 para alcanzar una presión de vacío de 5×10^{-3} Torr. La presión de vacío se monitoreo con un vacuómetro con controlador Terranova modelo 934. Después, se encendió la bomba de vacío turbomolecular Edwards modelo EXT250H con la ayuda del convertidor de frecuencia Edwards modelo EXC300M para alcanzar una presión base de 3×10^{-5} Torr. Al alcanzar la presión base, se encendió la fuente de corriente Electronic Measurements, Inc. modelo EMS 30-33-2D-10T, llevándola a 14 A por un lapso de 10 minutos. Al término, se siguieron los pasos de manera contraria para sacar las muestras de la cámara de evaporación. La tasa

de crecimiento de 5 nm/min fueron basados en una caracterización que no fue realizada como parte del presente trabajo.

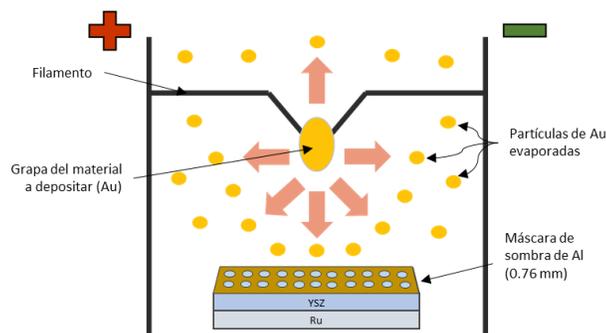


Figura 25. Esquema representativo del proceso de evaporación térmica para la fabricación de los contactos de Au.

En la Figura 26 se presenta un esquema representativo del dispositivo de almacenamiento Au-YSZ-Ru completamente sintetizado.



Figura 26. Esquema representativo de la batería Au-YSZ-Ru.

2.3 Tratamiento térmico

2.3.1 Atmósfera de aire

El tratamiento térmico sobre las estructuras YSZ-Ru y YSZ-Si se llevó a cabo en un ambiente de aire a una temperatura de 400 °C por tres tiempos de exposición a la temperatura: 1, 4 y 8 horas. Adicionalmente, una muestra de cada tipo de estructura se dejó libre de tratamiento térmico, obteniendo una muestra de comparación al realizar las mediciones eléctricas y caracterizaciones.

El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno deslizante comercial modelo OTF-1200X-S-DVD de la marca Zhengzhou CY Scientific Instrument Co., Ltd. Para cada presupuesto térmico (temperatura + tiempo de exposición) de horneado se colocaron dos estructuras: una YSZ-Ru y otra YSZ-Si. La rampa de temperatura programada en el equipo fue de 10 °C/min, debido a que el equipo tiene como requisito no subir más de 200 °C cada 20 minutos para no forzar el equipo.

2.4 Medidas eléctricas

2.4.1 Carga-descarga galvanostática

Con la finalidad de verificar la hipótesis, se realizaron pruebas de carga-descarga galvanostática a 4 muestras Au-YSZ-Ru: 1 muestra sin tratamiento térmico (0hrTT), 1 muestra con un tratamiento térmico a 400 °C por 1 hora (1hrTT), 1 muestra a 400 °C por 4 horas (4hrTT) y 1 muestra a 400 °C por 8 horas (8hrTT).

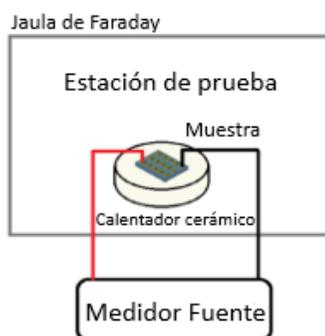


Figura 27. Esquema representativo de la configuración utilizada para la prueba de carga-descarga galvanostática. Imagen adaptada de Lizárraga *et al.* (2020).

En la Figura 27 se aprecia un esquema representativo de la configuración utilizada. Se usó un medidor fuente Keithley modelo 2450 para aplicar un voltaje constante de 3.5 V durante la carga y una corriente constante de 10 nA durante la descarga a todas las muestras. Para calentar el cerámico que nos permitió medir en diferentes temperaturas de operación (110, 130, 150, 170 y 190 °C) se utilizó una fuente de poder de corriente directa QW modelo QW-MS3010D. Para observar los electrodos de Au y de Ru, y poder hacer

contacto con las puntas del medidor fuente, se utilizó una cámara microscópica Moticom modelo SMZ-168.

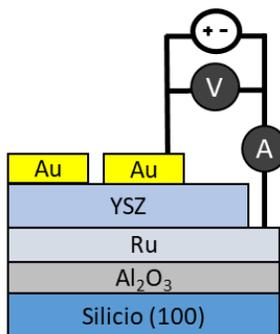


Figura 28. Esquema representativo de la conexión entre el medidor fuente y los contactos de oro y de rutenio de la batería de estado sólido de Au-YSZ-Ru a base de películas delgadas.

Como se aprecia en la Figura 28, la punta positiva del medidor fuente se conectó sobre el electrodo de oro, mientras que la punta negativa se conectó sobre el electrodo de rutenio.

Por cada muestra se hicieron un total de 5 mediciones, cada una a diferente temperatura de operación. Para alcanzar la temperatura deseada se calienta el cerámico con ayuda de la fuente de poder, mientras que la lectura de temperatura del cerámico nos la daba un termopar conectado a un lector de temperatura armado por el grupo de investigación. Una vez alcanzada la temperatura de operación deseada, se aplica el voltaje constante de la carga de 3.5 V por un lapso de 300 segundos. En la carga, el medidor fuente actúa como fuente de voltaje constante de 3.5 V y como un medidor de corriente que está leyendo continuamente la corriente que entrega la batería. Una vez transcurridos los 300 segundos de la carga, la fuente hace un cambio que implica mantener una corriente de descarga constante de 10 nA y una lectura continua del voltaje que está entregando la batería al descargarse.

2.4.2 Espectroscopía de impedancia (EI)

Las pruebas de impedancia ayudaron a analizar cuáles son los componentes eléctricos (R, C) que actúan al momento de la carga y descarga de la batería. Así como obtener las diferentes energías de activación de los procesos de movimiento de portadores de carga del bulbo del electrolito de YSZ. Se utilizó la misma

configuración mostrada en la Figura 27 con la excepción del medidor fuente, el cual fue reemplazado por un analizador de impedancia de la marca Keysight modelo E4990A.

Se simuló la respuesta en frecuencia de la batería al momento de la carga con la ayuda de un voltaje de polarización DC de 3.5 V, que es igual al voltaje que se utilizó para las pruebas galvanostáticas al momento de la carga. Se tomaron un total de 17 mediciones de resistencia (R) y reactancia (X), resultado de seccionar el tiempo de carga (300 segundos) entre el tiempo que toma realizar cada medición, así como una medición sin voltaje de polarización. Con esto se obtuvo una representación gráfica del comportamiento de la reactancia (X) a lo largo de la carga.

2.4.3 Curvas de corriente-voltaje (I-V)

En la Figura 28 se aprecia un esquema de las conexiones eléctricas entre el dispositivo de almacenamiento de energía y el equipo de caracterización (Keithley sourcemeter 2450) utilizado para las curvas I-V. Las curvas I-V nos permiten ver la respuesta en corriente de la batería a diferentes valores de voltaje y temperatura de operación, así como procesos electroquímicos de oxidación y reducción de la batería. El barrido de voltaje fue desde -3.5 a 3 V de ida y vuelta, con un tamaño de paso de 0.01 V y un retraso entre mediciones de 1 ms.

2.5 Caracterizaciones

2.5.1 Elipsometría espectroscópica

Para poder obtener el espesor de las películas de YSZ se utilizó la técnica de Elipsometría Espectroscópica, utilizando un elipsómetro de la marca J.A. Woollam modelo M-2000. Para el análisis se utilizó el programa Complete EASE.

2.5.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)

XPS brindó un análisis de los componentes presentes en la superficie de la YSZ, utilizando muestras de YSZ-Si. Este análisis fue de suma importancia ya que permitió ver las diferencias existentes en las muestras provocadas por los tratamientos térmicos aplicados. Se utilizó un XPS de la marca SPECS con un analizador Phoibos 150 WAL y un detector 2D-DLD. La fuente de rayos-X utilizada fue monocromática con ánodo de aluminio a una potencia de 110 W, y el análisis se llevó a cabo con una presión de 1×10^{-9} Torr. Para analizar los espectros se utilizó el software casa XPS.

2.5.3 Catodoluminiscencia (CL)

Con el fin de reafirmar los resultados obtenidos en la caracterización por XPS, se realizaron mediciones de catodoluminiscencia. Con esta técnica se pueden detectar las vacancias de oxígeno dentro del bulto del material. La manera en la que se pueden detectar estas vacancias es mediante estados energéticos creados por defectos puntuales, tales como vacancias de oxígeno. Se utilizó un equipo JEOL JIB-4500 (SEM + FIB).

2.5.4 Espectroscopía infrarroja (IR)

La caracterización de espectroscopía infrarroja se realizó para ver si dentro de las muestras sometidas al tratamiento térmico existía estrés residual, ya sea de compresión o de tensión. Se utilizaron muestras de Ru-YSZ sin contactos de oro. El equipo utilizado fue un FTIR modelo Bruker Tensor 27. Para realizar las mediciones se utilizó el software Opus.

2.5.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se hicieron mediciones por AFM para determinar el efecto de los tratamientos térmicos sobre la rugosidad de la superficie de las películas de YSZ-Ru. Se utilizó un AFM de la marca Park Systems modelo XE-70. Para analizar los resultados se utilizó el software Gwyddion.

2.5.6 Ángulo de contacto

El propósito de realizar esta prueba fue conocer si el electrolito de YSZ es hidrofóbico o hidrofílico, con el fin de entender la afinidad de la superficie de la estructura con el agua al ser expuesta al ambiente. Esta afinidad al agua está relacionada a una conductividad protónica ocasionada por grupos OH que puede llegar a participar en la conductividad total de la muestra. Esta prueba se realizó con un equipo armado por el grupo de investigación.

Capítulo 3. Resultados

3.1 Medidas eléctricas Au-YSZ-Ru

3.1.1 Carga-descarga galvanostática

En la Figura 29 se muestra el comportamiento del almacenamiento de carga del dispositivo dependiendo de la temperatura de operación de la misma. Se comparan las muestras con tratamientos térmicos y la muestra sin tratamiento a 3 temperaturas de operación (150, 170 y 190 °C).

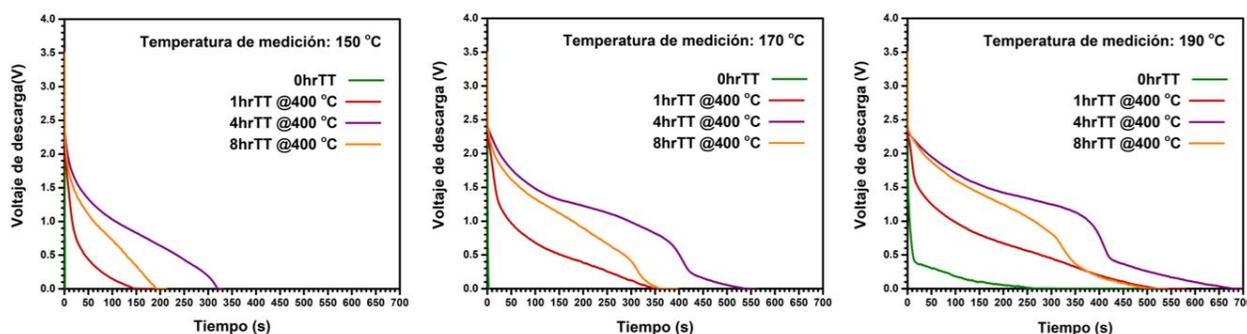


Figura 29. Comparación del almacenamiento de energía del dispositivo de almacenamiento de energía a diferentes temperaturas de operación.

La Figura 30 muestra una comparación de la densidad de energía volumétrica almacenada por la batería para cada una de las muestras. El almacenamiento depende de la temperatura de operación, pues activa el movimiento de los portadores carga (Ahamer *et al.*, 2017): mayor temperatura, mayor almacenamiento. El almacenamiento es máximo para 4hrTT.

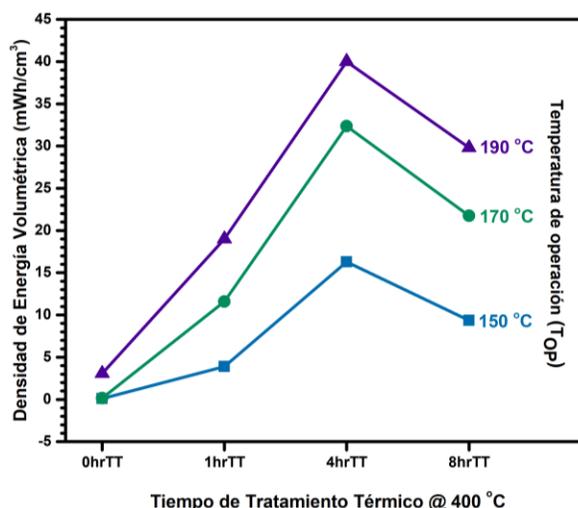


Figura 30. Comparación de la densidad de energía volumétrica almacenada de la batería a diferentes temperaturas de operación.

En la Figura 31 se muestra un diagrama de Ragone en donde se comparan diferentes tecnologías de almacenamiento de energía y los resultados del dispositivo de almacenamiento de energía de este trabajo de tesis. La muestra 4hrTT mostró la mayor densidad de energía a 40 mWh/cm^3 , y la mayor densidad de potencia (208 mW/cm^3), que compite con valores obtenidos por supercapacitores a nivel laboratorio y comerciales. Nuestro dispositivo cuenta con características comparables a una batería y a un supercapacitor, es decir, funciona como un híbrido de ambas tecnologías.

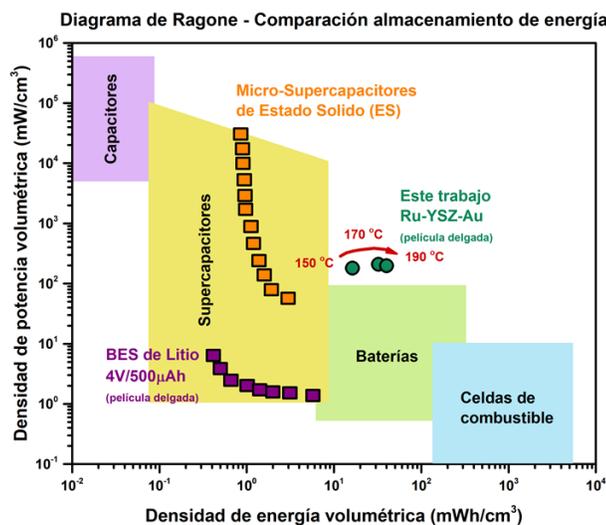


Figura 31. Diagrama de Ragone comparativo de diferentes tecnologías de almacenamiento de energía y los resultados obtenidos como parte de este trabajo.

3.1.2 Voltametría cíclica (CV)

La Figura 32 muestra el resultado de una prueba de voltametría cíclica de una muestra con un tratamiento térmico aplicado de 4 horas por 400 °C, a una temperatura de operación de 170 °C. Se realizó un barrido de voltaje de -3.5 a 3.5 V de ida y vuelta, con un tamaño de paso de 0.01 V y un retraso entre mediciones de 1 ms. Durante el barrido de voltaje de -3.5 a 3.5 volts, observamos el fenómeno electroquímico de oxidación, mientras que en el barrido de 3.5 a -3.5 volts se observa el fenómeno de reducción. Estos fenómenos electroquímicos están relacionados con el electrodo superior de oro.

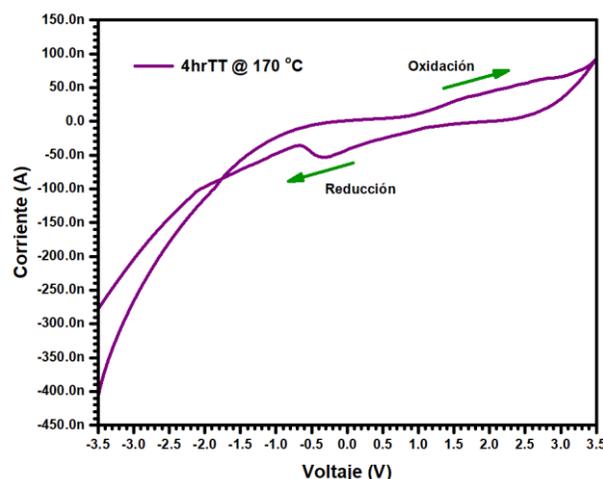


Figura 32. Resultado de la voltametría cíclica aplicada al dispositivo de almacenamiento sometido a un tratamiento térmico de 400 °C por 4 horas, a una temperatura de operación de 170 °C.

3.1.3 Espectroscopía de impedancia

En la Figura 33 se aprecia el comportamiento de la reactancia y de la respuesta en corriente del dispositivo de almacenamiento durante un ciclo de carga de 300 segundos. Se utilizó la muestra sometida a 4 horas de tratamiento térmico a una temperatura de 400 °C, a una temperatura de operación de 170 °C. La reactancia capacitiva (oposición al flujo de corriente alterna) tiene un comportamiento inversamente proporcional a la corriente. Por lo tanto, a menores valores de reactancia, mayor será el movimiento de iones y, por lo tanto, la respuesta en corriente se incrementará. De la misma manera, a niveles altos de reactancia se obtienen bajos valores de corriente de carga, como se aprecia en la Figura 45-a.

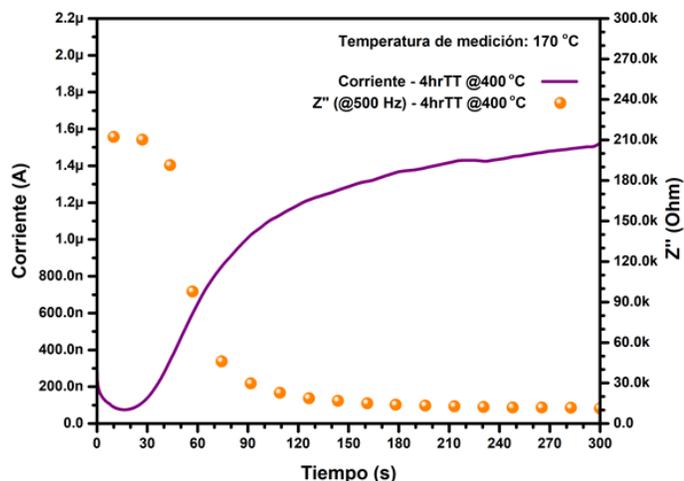


Figura 33. Comportamiento de la reactancia y de la corriente de la muestra sometida a 4 horas de tratamiento térmico, a una temperatura de operación de 170 °C.

Con la ayuda de un circuito equivalente (software EIS Spectrum Analyser), se obtuvo la resistencia representativa del bulto (R2) del electrolito de YSZ. El circuito (Figura 34) ajustó para las cuatro muestras (0hrTT, 1hrTT, 4hrTT y 8hrTT) en las cinco temperaturas de operación: 110, 130, 150, 170 y 190 °C. El capacitor C2 modela las frecuencias (ω) bajas que representan la acumulación de carga en la interface con los electrodos. En frecuencias intermedias, R2 está asociada a la conductividad del bulto, siendo la suma de las resistencias de grano y de fronteras de grano. C1 modela los procesos capacitivos en el bulto. En frecuencias altas, los componentes de resistencia suelen ser muy bajos. Estos elementos suelen depender de la conexión de las puntas de prueba, por lo que no se discuten.

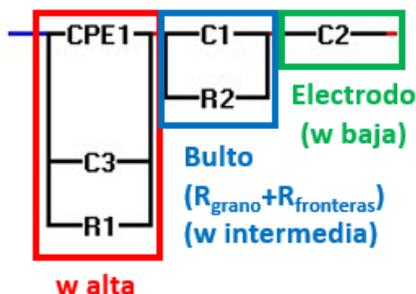


Figura 34. Circuito equivalente utilizado para ajustar los valores de los componentes que describen el dispositivo de almacenamiento de energía Au-YSZ-Ru.

Con el valor de la resistencia R_2 (representativa del bulto) en cada valor de temperatura de operación, se construye una gráfica de Arrhenius para obtener la energía de activación correspondiente al movimiento de los portadores de carga dentro del bulto del electrolito de YSZ utilizando la Fórmula 5 que describe la conductividad, donde E_a es la energía de activación, K_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Al obtener el logaritmo natural de la conductividad, obtenemos una ecuación similar a la ecuación que describe la pendiente en una recta $y = mx + b$, donde el valor de la pendiente (m) corresponde a la energía de activación E_a . Esto se hizo para todas las muestras y los resultados obtenidos se presentan en la Figura 35.

$$\sigma = Ae^{\frac{-E_a}{K_B T}}$$

$$\ln \sigma = -E_a \left(\frac{1}{K_B T} \right) + \ln A \quad (5)$$

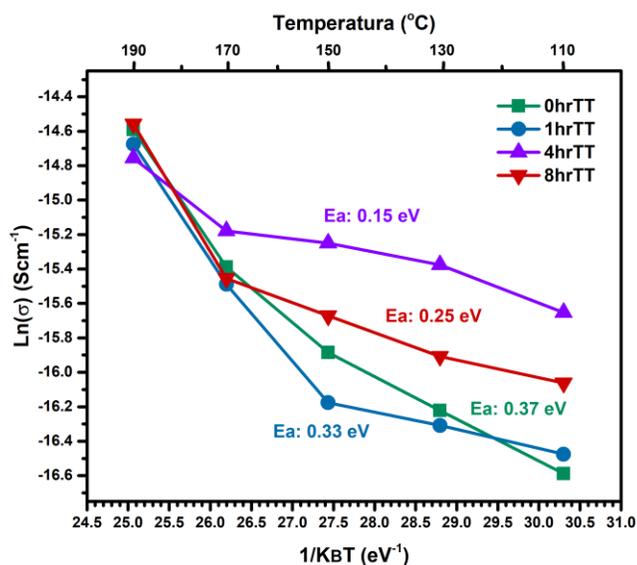


Figura 35. Energía de activación para el movimiento de los portadores de carga dentro del bulto de la película delgada de YSZ para cada una de las muestras.

Los valores de energía de activación obtenidos por impedancia van de acuerdo con la tendencia observada en el almacenamiento de energía de los dispositivos, donde la menor energía de activación corresponde a la muestra 4hrTT, que cuenta con la mayor densidad de energía volumétrica como se puede apreciar en la Figura 30.

3.2 Caracterizaciones del electrolito de YSZ

3.2.1 Vacancias de oxígeno

En la Figura 36 se muestran los espectros XPS de alta resolución para O 1s. Se observan tres componentes: oxígeno de la red de YSZ (O-red), vacancias de oxígeno (V_o) y grupos OH (Bayati *et al.*, 2014).

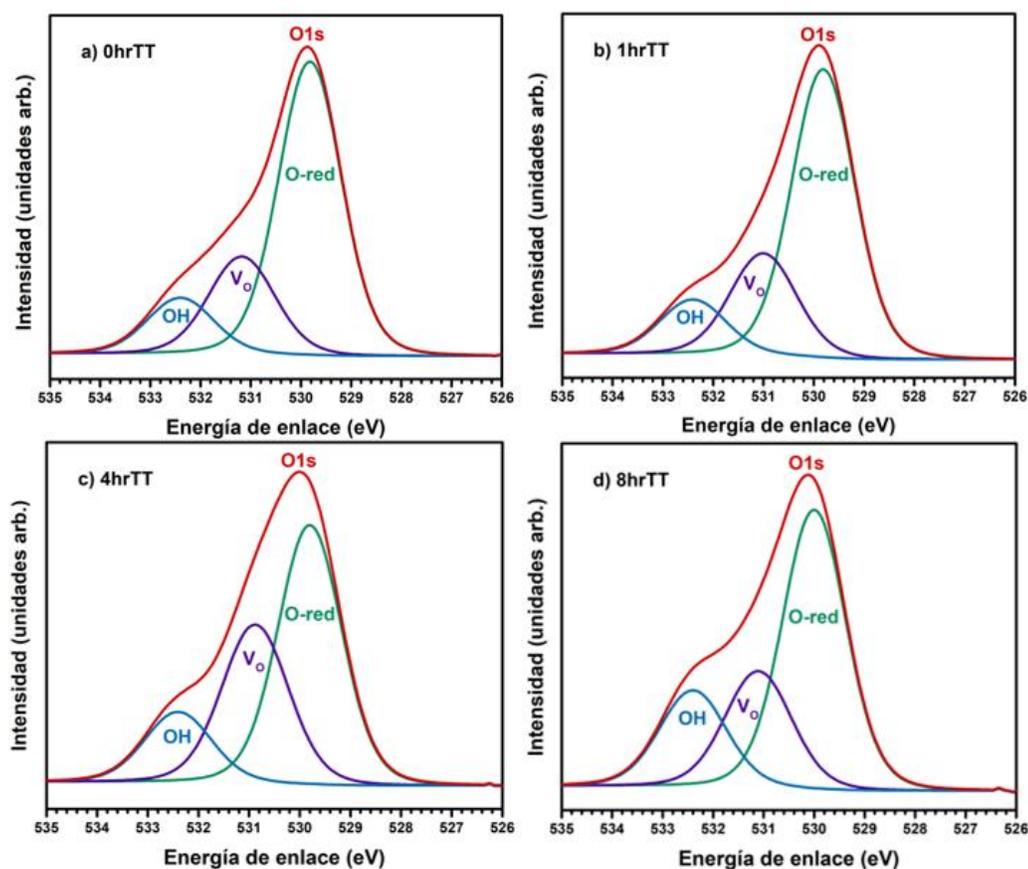


Figura 36. Espectros XPS de alta resolución de O1s de YSZ. (a) Sin tratamiento térmico, (b) 1 hora de tratamiento térmico, (c) 4 horas de tratamiento térmico y (d) 8 horas de tratamiento térmico a 400 °C.

La Figura 37-a muestra la concentración relativa a O-red de las componentes V_o (morado) y OH (azul) para diferentes tiempos de tratamiento térmico. Se puede apreciar que la concentración de V_o es máxima para 4hrTT, mientras que la concentración de grupos OH continúa aumentando para 8hrTT.

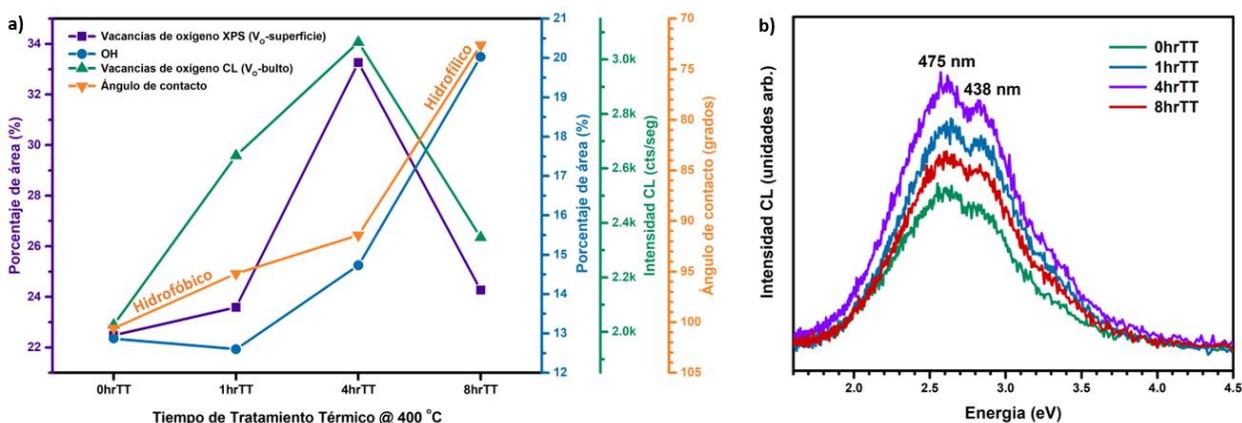


Figura 37. (a) Concentración relativa (a O-red) de las componentes V_O -superficie (morado) y OH (azul), intensidad de V_O -bulto (verde) y ángulo de contacto (naranja) para diferentes tiempos de tratamiento térmico. (b) Intensidad del pico a 475 nm en el espectro de catodoluminiscencia.

En la Figura 37-b se muestra el espectro obtenido mediante catodoluminiscencia. No es claro el origen del hombro a 438 nm, sin embargo, el pico a 475 nm se origina por centros F^+ (vacancias de oxígeno que capturan un electrón) atribuidos a estados defectuosos en el bulto debidos a vacancias de oxígeno (V_O -bulto) en YSZ (Petrik *et al.*, 1999; Nakajima y Mori, 2006; Pezzotti *et al.*, 2010; Boffelli *et al.*, 2014; Leto *et al.*, 2015).

En la Figura 37-a se aprecia una comparación entre el porcentaje de área del componente representativo de las vacancias de oxígeno V_O obtenido por XPS (morado) y la intensidad CL (verde) del pico a 475 nm. Se observa que la tendencia de la intensidad de V_O -bulto es similar a V_O -superficie. Además, se observa que la concentración de grupos OH incrementa mientras la película hace una transición de un carácter hidrofóbico a hidrofílico.

3.2.2 Estrés estructural en YSZ

La banda de infrarrojo $F2g$ asimétrico de O-Zr en YSZ, es un modo Raman activado en IR como resultado del decremento de simetría resultante de la sustitución parcial de Zr con Y (Fernández *et al.*, 2001) (Figura 38). 0hrTT y 4hrTT muestran el máximo a 621 cm^{-1} , mientras que en 8hrTT hay un corrimiento azul (máximo

a 627 cm^{-1}). El corrimiento es indicativo de estrés de compresión, es decir, el parámetro de red es menor (Lezzi *et al.*, 2014).

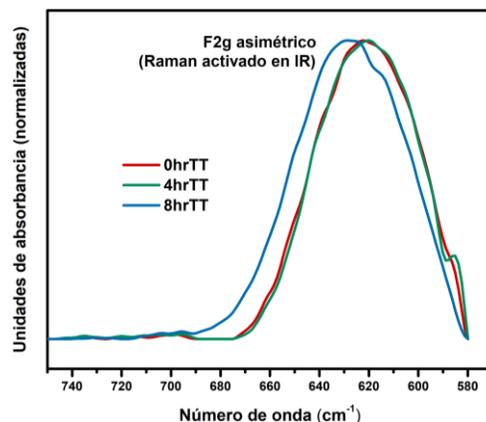


Figura 38. Espectro IR representativo de un estado F2g asimétrico (Raman activado en IR) correspondiente a las muestras sin tratamiento térmico, 4 y 8 horas de tratamiento térmico a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.3 Rugosidad en la superficie

El panel izquierdo de la Figura 39 muestra las imágenes de AFM de todas las muestras, y el valor RMS de rugosidad. En el panel derecho se observa claramente que la rugosidad aumenta con el tiempo de horneado. Sin embargo, los valores RMS son pequeños (menores a 1.5 nm), indicando que la rugosidad general es baja, propio de materiales crecidos por ALD.

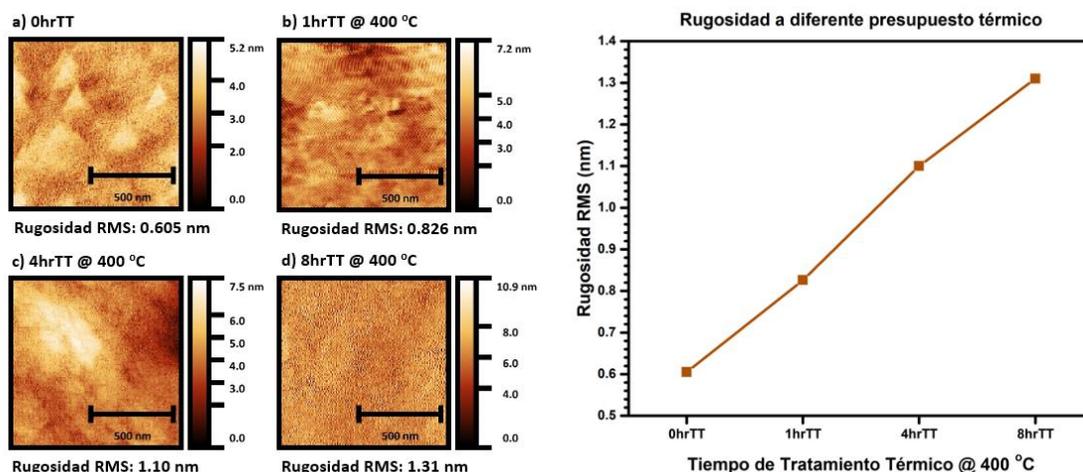


Figura 39. (izquierda) Imágenes AFM de películas YSZ después de tratamiento térmico a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 4 h y (d) 8 h. (derecha) Efecto del tiempo del tratamiento térmico en la rugosidad de la superficie de YSZ.

3.2.4 Carácter hidrofílico de la superficie de YSZ

La superficie de una película delgada puede presentar características hidrofóbicas o hidrofílicas. El ángulo de contacto de una gota de agua sobre la superficie es indicativo del tipo de carácter: menor ángulo, mayor hidrofiliidad. En la Figura 40 se observa el ángulo de contacto: 0hrTT (101°), 1hrTT (95°), 4hrTT (92°) y 8hrTT (73°). Se observa una relación directa entre tiempo de tratamiento térmico e hidrofiliidad. Este resultado está de acuerdo con XPS, donde se observó una superficie más hidratada (aumento de grupos OH en la superficie) con el tiempo de tratamiento térmico, Figura 39-a.

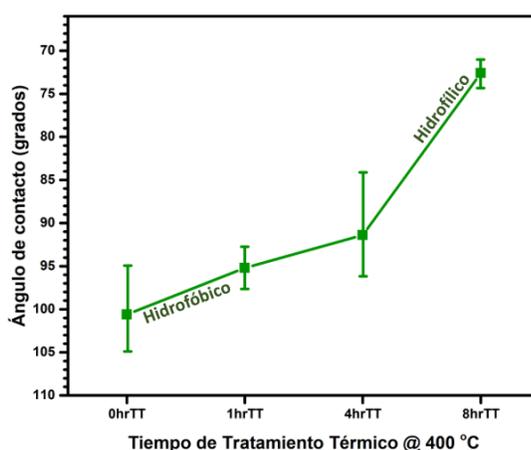


Figura 40. Ángulo de contacto entre la superficie de películas YSZ con diferentes tiempos de tratamiento térmico a 400 °C, y una gota de agua.

Se ha reportado en la literatura que existe una relación entre la hidrofiliidad y la rugosidad de una película delgada. Méndez *et al.* (2020) obtuvieron una transición de un estado hidrofóbico a hidrofílico en una película delgada de ZrO_2 aumentando la temperatura de tratamiento térmico, es decir, paso de un valor de ángulo de contacto alto a uno pequeño. De la misma manera, la rugosidad de la película aumentó al incrementar la temperatura del tratamiento. En la Figura 41 se hace una comparación entre la rugosidad y el ángulo de contacto. Entre más rugosa es la muestra, mayor será su afinidad con el agua (hidrofílica). Los resultados obtenidos concuerdan con los reportado por Méndez *et al.* (2020).

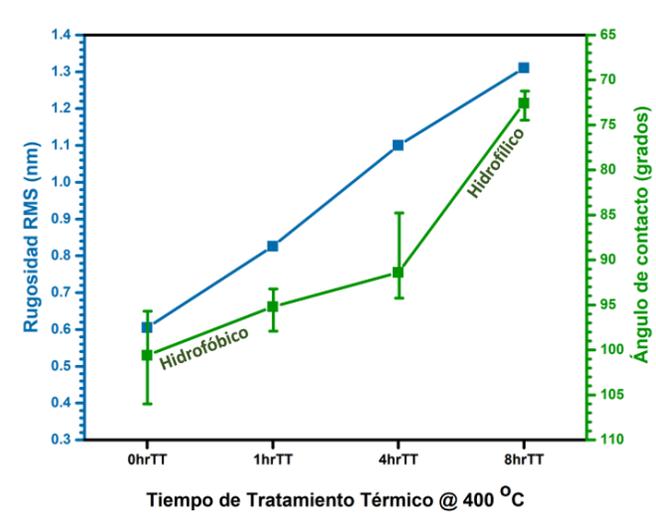


Figura 41. Comparación entre la rugosidad de la superficie y el ángulo de contacto de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos térmicos.

Bayati *et al.* (2014) discuten que obtienen el menor ángulo de contacto (hidrofilicidad) al aplicar un tratamiento térmico en el cual la película delgada de YSZ cuenta con el mayor número de vacancias de oxígeno, y aumenta (hidrofobicidad) cuando el número de vacancias reduce. Sin embargo, el comportamiento de la componente en XPS relacionada a grupos OH tiene el mismo comportamiento que la componente de vacancias de oxígeno en sus resultados. Esta conclusión parece ser errónea debido a que es fácil confundir cuál de las dos componentes es responsable del aumento del ángulo de contacto cuando éstas tienen la misma tendencia. Con los resultados obtenidos en esta tesis se puede diferenciar cuál de estas dos componentes tiene un efecto en el valor del ángulo de contacto. En la muestra 8hrTT, por XPS se observa que las vacancias de oxígeno disminuyen, pero los grupos OH aumentan. El incremento del tiempo de permanencia del tratamiento térmico no afecta la transición de un carácter hidrofóbico a uno hidrofílico que ocurre en la superficie de YSZ, por lo que la reducción de la concentración de vacancias de oxígeno que se da a 8 horas de tratamiento no tiene relación con el ángulo de contacto de la superficie. Los grupos OH aumentan en la muestra 8hrTT, mientras que el ángulo de contacto sigue la tendencia y continúa disminuyendo. El ángulo de contacto también es afectado por la rugosidad de la muestra, que también aumenta conforme el tiempo del tratamiento térmico incrementa (Figura 41).

Capítulo 4. Discusión

La hipótesis del trabajo es que el tratamiento térmico mejora la capacidad de almacenamiento eléctrico en una batería Ru-YSZ-Au. En la sección de resultados se observó que, efectivamente, hay una relación entre ellos, sin embargo, hay un tiempo óptimo, después del cual, la capacidad disminuye. En la siguiente discusión se analiza que propiedades del electrolito YSZ contribuyen al comportamiento observado.

En la mayoría de los óxidos, uno de los efectos del tratamiento térmico es provocar vacancias de oxígeno V_O , cuya densidad aumenta principalmente en la superficie (Bayati *et al.*, 2014; Méndez *et al.*, 2020). Nuestros resultados por XPS (Figura 37-a) concuerdan hasta las 4 horas de tratamiento. Sin embargo, después de 8 horas ocurre un decremento considerable. Estos resultados concuerdan con lo presentado por Bayati *et al.* (2014), donde al aplicar tratamientos térmicos obtuvieron un máximo para V_O . Ellos proponen que existe una concentración crítica de vacancias que causa su desactivación.

La muestra 4hrTT presentó la mayor concentración de V_O en la superficie y en el bulto (Figura 37-a).

El efecto que genera la variación de concentración de V_O en el almacenamiento de energía se puede apreciar en la Figura 42. Este resultado sugiere que las vacancias de oxígeno son responsables de definir la capacidad de almacenamiento de la película delgada de YSZ. Comúnmente, los portadores de carga son los iones de oxígeno que se desplazan por medio de sitios vacantes de oxígeno (V_O). Sin embargo, al no contar con una cantidad suficiente de V_O , este movimiento de portadores será limitado.

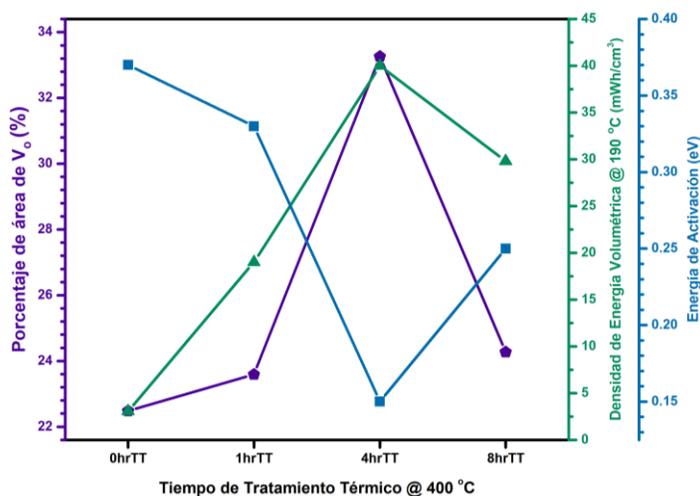


Figura 42. Comparación entre el porcentaje de área de vacancias de oxígeno V_O , la densidad de energía volumétrica y la energía de activación del dispositivo a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

La energía de activación necesaria para lograr el movimiento de los portadores de carga en el bulto de los cristalitos, se grafica en la Figura 42. Estos resultados concuerdan con los valores obtenidos de densidad de energía volumétrica, donde la muestra con menor energía de activación, 4hrTT, presenta la mayor densidad de energía. Un mínimo en energía de activación está asociado con un máximo en conductividad iónica, lo cual establece una fuerte relación entre ambos (Korte *et al.*, 2008; Sharma y Yashonath, 2008).

A pesar de que el porcentaje de la componente en XPS de V_O para la muestra 8hrTT es muy similar al porcentaje obtenido para la muestra 1hrTT, los valores de densidad de energía volumétrica para la muestra 8hrTT y 1hrTT no son cercanos, Figura 42. Esto puede indicar que la conductividad iónica, dada por el movimiento de iones de oxígeno a través de V_O , no es el único mecanismo de conductividad.

Una de las caracterizaciones realizadas para tratar de explicar el comportamiento de la muestra 8hrTT fue Espectroscopía Infrarroja (IR). En la Figura 38 se observa el espectro obtenido por IR. Se aprecia un pico de absorbancia en el número de onda 621 cm^{-1} correspondiente al pico F2g asimétrico, el cual es un pico de absorción debido a un modo activo Raman activado en IR como resultado del decremento de simetría resultante de la sustitución parcial de Zr con Y (Fernández *et al.*, 2001). La prueba se llevó a cabo con las muestras 0hrTT, 4hrTT y 8hrTT. En la muestra 8hrTT se aprecia un corrimiento de 6 cm^{-1} hacia intervalos de energía mayores. Este tipo de desplazamiento es conocido como un corrimiento azul. Un corrimiento del pico F2g en un espectro IR es indicativo de que ocurrió un tipo de estrés en la película, ya sea de tensión o compresión. Si el corrimiento es azul significa que la muestra sufrió un estrés de compresión, si es rojo se habla de un estrés de tensión (Lezzi *et al.*, 2014). El estrés de compresión que sufrió la muestra 8hrTT pudo ser el responsable de eliminar V_O y, posiblemente, cambiar su naturaleza. Lo anterior modifica las rutas de transporte de los portadores de carga, ocasionando una mayor energía de activación y por ende reduciendo su conductividad iónica (Araki *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2013).

La conductividad protónica puede desempeñar un papel en el almacenamiento de energía del dispositivo debido a que la concentración de los grupos OH está involucrada en este proceso.

Scherrer *et al.* (2013) reportan que en YSZ existen tres mecanismos de conducción activados a diferentes valores de temperatura y condicionados por algunos factores: conductividad iónica debido al movimiento de iones de oxígeno a altas temperaturas, conductividad protónica debida al transporte de protones vía agua quimisorbida en el interior de la superficie adicional a la conductividad iónica. Esto por arriba de los $120\text{ }^\circ\text{C}$ y debajo de los $400\text{ }^\circ\text{C}$. Y por último una conductividad protónica debida a la migración de protones en el interior de YSZ. Para la muestra 8hrTT, el segundo mecanismo de conducción es el que mejor describe

los resultados observados. Los protones que dan pie a esta conductividad protónica son formados por la disociación de agua a grupos hidroxilos (OH). Es altamente probable que este tipo de conductividad esté presente en todas las muestras, teniendo una mayor participación en la conductividad total de la muestra 8hrTT. Se propone la siguiente fórmula para describir la conductividad total de las muestras de YSZ en el rango de temperatura de operación de 120 a 400 °C:

$$\sigma_{Total} = \sigma_{iónica} + \sigma_{protónica} \quad [6]$$

donde la conductividad iónica juega el rol dominante en las muestras 0hrTT, 1hrTT y 4hrTT, mientras que en la muestra 8hrTT la conductividad protónica tiene una mayor presencia debido a su mayor concentración de grupos OH. Esto explica porque se observa un mejor almacenamiento de energía en la muestra 8hrTT comparado con la muestra 1hrTT.

Gebreegziabher (2016) explica que ocurre una adsorción de radicales de agua, OH⁻, en la superficie de YSZ, los cuales ocupan vacancias de oxígeno reduciendo su concentración. Esto puede ser lo que observamos mediante XPS, un decremento de la concentración de V_o y un incremento en OH (Figura 37-a). Esto pudiera indicar que la muestra 8hrTT si genera vacancias adicionales, pero son ocupadas por grupos OH al ser expuestas al ambiente después del tratamiento térmico. Esto puede ser parte de trabajos a futuro, haciendo estudios por XPS con tratamientos térmicos in-situ en un ambiente de vacío o en aire seco para que la humedad no intervenga en el análisis.

Tiempo de vida útil del dispositivo

A pesar de haber obtenido buenos resultados en densidad de energía volumétrica, es importante mencionar que el dispositivo va perdiendo eficiencia después de varios ciclos de carga y descarga (Figura 45-a). Es importante investigar las causas. En la Figura 32, se aprecia el comportamiento de la película durante una prueba de voltametría cíclica. En un valor de voltaje negativo, alrededor de -0.5 V, ocurre un proceso electroquímico de reducción. La reducción es necesaria para revertir la oxidación del contacto - de oro- que ocurre durante el ciclo de carga. Debido a que la reducción ocurre principalmente a voltajes negativos, quiere decir que la reducción del óxido formado durante la carga (Pöpke *et al.*, 2013) no ocurre completamente durante un ciclo ordinario de carga-descarga del dispositivo, ya que este se carga a 3.5 V y se descarga hasta 0 V. Por esto, la oxidación en el contacto de oro se acumula durante los ciclos de carga y descarga, deteriorando la eficiencia y ciclabilidad del dispositivo. En la Figura 43-a se aprecia solo una componente XPS del contacto de oro antes de cargarse. En la Figura 43-b aparece una segunda

componente de oro oxidado como consecuencia de cargar el dispositivo. El efecto que tiene la oxidación del electrodo de oro en la carga del dispositivo se puede observar en la Figura 45-a, donde la respuesta en corriente va disminuyendo después de cada ciclo de carga. La oxidación de oro puede generar resistencia al flujo de carga, como puede verse en el Anexo B. Es importante investigar este fenómeno con más detalle en trabajos a futuro.

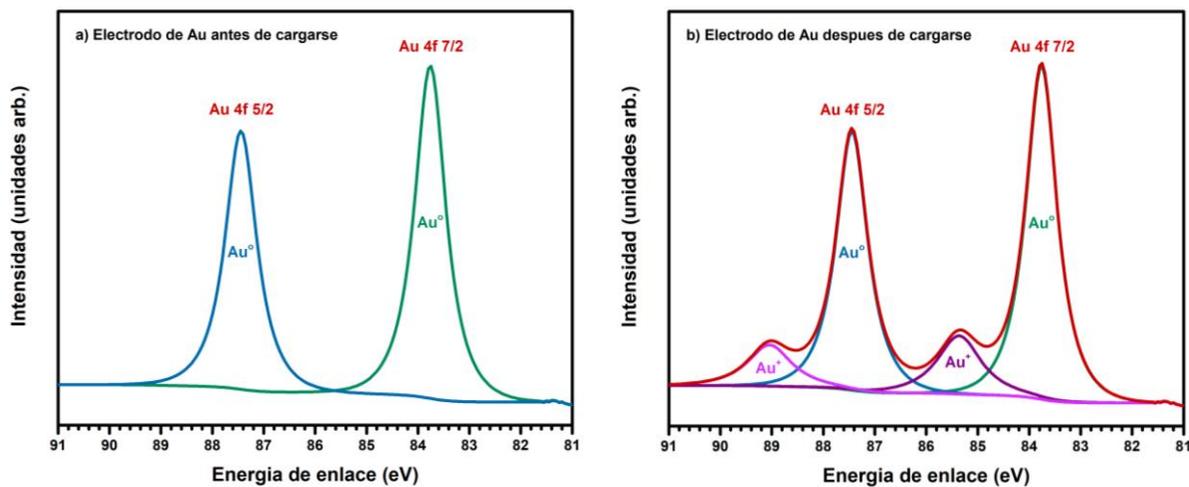


Figura 43. Comparativa de espectros XPS de un electrodo de oro (a) sin cargar vs. un electrodo de oro (b) después de ser sometido a carga.

Capítulo 5. Conclusiones

En base a los resultados obtenidos y la discusión realizada se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- El tratamiento térmico genera vacancias de oxígeno en la superficie y en el bulto de la YSZ.
- El tiempo de duración del tratamiento térmico está relacionado a la generación de vacancias de oxígeno. La mayor concentración de V_O se obtuvo a 4 horas de tratamiento térmico a 400 °C.
- A 8 horas de tratamiento térmico las vacancias de oxígeno disminuyen, mientras que la concentración de grupos OH llega al máximo.
- Las vacancias de oxígeno promueven la conductividad iónica de la YSZ.
- La muestra 8hrTT sufrió un estrés de compresión observable por IR.
- Las muestras 0hrTT, 1hrTT, 4hrTT y 8hrTT son diferentes debido a la variación en la concentración de V_O y grupos OH. Las vacancias de oxígeno de cada muestra son de diferente naturaleza ya que cuentan con diferente energía de activación.
- La muestra 4hrTT cuenta con la mayor concentración de V_O , la menor energía de activación y la mayor densidad de almacenamiento de energía volumétrica.
- Una concentración similar de vacancias de oxígeno en dos muestras no significa que tendrán la misma densidad de energía volumétrica (muestras 1hrTT y 8hrTT). Por lo tanto, la conductividad iónica no es el único mecanismo de conducción dentro de la YSZ.
- Existe un tipo de conductividad adicional a la conductividad iónica que compensa la pérdida de vacancias de oxígeno conocida como conductividad protónica.
- La conductividad protónica es generada por la disociación del agua en grupos OH. La muestra 8hrTT cuenta con la mayor concentración de grupos OH.
- La muestra 8hrTT cuenta con un carácter hidrofílico.
- La duración del tratamiento térmico fomenta la hidrofiliidad de la superficie de la película de YSZ.

Literatura citada

- Ahamer, C., Opitiz, A.K., Rupp, G.M., Fleig, J., 2017. Revisiting the temperature dependent ionic conductivity of yttria stabilized zirconia (YSZ). *Journal of The Electrochemical Society*, 164(7), F790-F803.
- Aneke, M., Wang, M., 2016. Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review. *Applied Energy*, 179, 350-377.
- Araki, W., Kuribara, M., Arai, Y., 2011. Effect of uniaxial stress on ionic conductivity of 14 mol%-yttria-stabilized zirconia single crystal. *Solid State Ionics*, 193, 5-10.
- Bae, K., Son, K.S., Kim, J.W., Park, S.W., An, J., Prinz, F.B., Shim, J.H., 2014. Proton incorporation in yttria-stabilized zirconia during atomic layer deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (6), 2621-2627.
- Bayati, R., Molaei, R., Richmond, A., Nori, S., Wu, F., Kumar, D., Narayan, J., Reynolds, J.G., Reynolds, Jr., 2014. *Applied Materials & Interfaces*, 6, 22316-22325.
- Beck, P., May 12, 2020. Solid-state battery tech: What's close to commercialization, and what's still years away? Recuperado el 29 de noviembre del 2020, de <https://chargedevs.com/>
- Boffelli, M., Zhu, W., Back, M., Sponchia, G., Francese, T., Riello, P., Benedetti, A., Pezzotti, G., 2014. Oxygen hole states in zirconia lattices: Quantitative aspects of their cathodoluminescence emission. *The Journal of Physical Chemistry*, 118 (42), 9828-9836.
- Chang, Z., Li, C., Wang, Y., Chen, B., Fu, L., Zhu, Y., Zhang, L., Wu, Y., Huang, W., 2016. *Scientific Reports*, 6, 28421. doi: <https://doi.org/10.1038/srep28421>
- Depla, D., Mahieu, S., Greene, J., 2010. Sputter deposition processes. In P. M. Martin (Ed.), *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology* (3rd edition, pp. 253–296). Oxford, UK: William Andrew.
- Edison Investment Research, 2019. Battery charge: The rise of lithium-ion – options and implications. Recuperado el 30 de noviembre del 2020, de <https://edisongroup.com/>
- Ericson, S., Statwick, P., October, 2018. Opportunities for battery storage technologies in Mexico. Recuperado el 21 de mayo del 2020, de <https://www.nrel.gov/>
- Fernández, E., Sánchez, V., Panizza, M., Carnasciali, M., Busca, G., 2001. Vibrational and electronic spectroscopic properties of zirconia powders. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 1891-1897.
- Gebreegziabher Gebresilassie, A. 2016. Atomic scale simulations in zirconia: Effect of yttria doping and environment on stability of phase. Tesis de Doctorado en Ciencias. Université de Lyon. 139 pp.

- Greene, J.E., 2017. Review article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. *Journal of Vacuum Science & Technology*, A35, 05C204. doi: <https://doi.org/10.1116/1.4998940>
- Huerta Salcedo, J.A. 2020. Fabricación y caracterización de sensor de oxígeno basado en películas delgadas. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. 50 pp.
- Jang, D.Y., Kim, H.K., Kim, J.W., Bae, K., Schlupp, M.V.F., Park, S.W., Prestat, M., Shim, J.H., 2015. Low-temperature performance of yttria-stabilized zirconia prepared by atomic layer deposition. *Journal of Power Sources*, 274, 611-618.
- Joo, J.H., Choi, G.M., 2006. Electrical conductivity of YSZ film grown by pulsed laser deposition. *Solid State Ionics*, 177(11-12), 1053-1057.
- Kelly, P.J., Arnell, R.D., 2000. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56, 159-172.
- Korte, C., Peters, A., Janek, J., Hesse, D., Zakharov, N., 2008. Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices—the semicoherent multilayer system YSZ ($ZrO_2 + 9.5 \text{ mol\% } Y_2O_3$)/ Y_2O_3 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(31), 4623-4635.
- Leto, A., De Portu, G., Mercadelli, E., Sanson, A., Pezzotti, G., 2015. Visualization of oxygen off-stoichiometry in oxide ceramics by cathodoluminescence spectroscopy. *Ceramics International*, 41, 2247-2252.
- Lezzi, P.J., Tomozawa, M., Hepburn, R.W., 2014. Confirmation of thin surface residual compressive stress in silica glass fiber by FTIR reflection spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 390, 13-18.
- Li, F., Lu, R., Wu, H., Kan, E., Xiao, C., Deng, K., Ellis, Don E., 2013. The strain effect on colossal oxygen ionic conductivity in nanoscale zirconia electrolytes: a first-principles-based study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(8), 2692-2697.
- Liu, J., Zhu, H., Shiraz, M.H.A., 2018. Toward 3D Solid-State Batteries via Atomic Layer Deposition Approach. *Frontiers in Energy Research*, 6(10). doi: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00010>
- Liu, W., Ou, G., Yao, L., Nishijima, H., Pan, W., 2017. Enhanced ionic conductivity in phase stabilized yttria-doped zirconia nanowires. *Solid State Ionics*, 308, 34-39.
- Liu, Y., Lao, L.E., 2006. Structural and electrical properties of ZnO-doped 8 mol% yttria-stabilized zirconia. *Solid State Ionics*, 177(1-2), 159-163.
- Lizárraga, E., Read, J., Solorio, F., Torres, G., Vázquez, J., Murillo, E., Soto, G., Tiznado, H., 2020. YSZ thin film nanostructured battery for on-chip energy storage applications. *Journal of Energy Storage*, 28, 101220. doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101220>

- Luo, X., Wang, J., Dooner, M., Clarke, J., 2015. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Applied Energy*, 137, 511-536.
- Maier, J., 1995. Ionic conduction in space charge regions. *Progress in Solid State Chemistry*, 123(3), 171-263.
- Markets and Markets, May, 2020. Battery market for IoT by type, rechargeability, end-use application, and geography - Global forecast to 2025. Recuperado el 28 de noviembre del 2020, de <https://marketsandmarkets.com/>
- Méndez, A., Zelaya, O., Toledano, M., Torres, I., Pérez, J.F., Acosta, Y.J., 2020. The Influence of Annealing Temperature on the Structural and Optical Properties of ZrO₂ Thin Films and How Affects the Hydrophilicity. *Crystals*, 10(6), 454. doi: <https://doi.org/10.3390/cryst10060454>
- Nakajima, H., Mori, T., 2006. Photoluminescence Excitation Bands Corresponding to Defect States Due to Oxygen Vacancies in Yttria-Stabilized Zirconia. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 728-731.
- Norby, T., 1990. Proton conduction in oxides. *Solid State Ionics*, 40-41(2), 857-862.
- Norby, T., 1993. Protonic defects in oxides and their possible role in high temperature oxidation. *Journal de Physique Archives*, 3(C9), 99-106.
- Norby, T., Larring Y., 1997. Concentration and transport of protons in oxides. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2(5), 593-599.
- Öijerholm, J. 2007. Ionic transport in metal oxides studied in situ by impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. Tesis de Doctorado en Ciencias. Royal Institute of Technology. 61 pp.
- Park, J.S., Kim, Y.B., An, J., Prinz, F.B., 2012. Oxygen diffusion across the grain boundary in bicrystal yttria stabilized zirconia. *Solid State Communications*, 152(24), 2169-2171.
- Park, J.S., Kim, Y.B., Shim, J.H., Kang, S., Gür, T.M., Prinz, F.B., 2010. Evidence of proton transport in atomic layer deposited yttria-stabilized zirconia films. *Chemistry of Materials*, 22(18), 5366-5370.
- Peters, C., Weber, A., Butz, B., Gerthsen, D., Ivers, E., 2009. Grain-size effects in YSZ thin-films electrolytes. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(9), 2017-2024.
- Petrik, N.G., Taylor, D.P., Orlando, T.M., 1999. Laser-stimulated luminescence of yttria-stabilized cubic zirconia crystals. *Journal of Applied Physics*, 85, 6770. doi: <https://doi.org/10.1063/1.370192>
- Petrovsky, V., Susuki, T., Jasinski, P., Petrovsky, T., Anderson, H.U., 2004. Low-temperature processing of thin-film electrolyte for electrochemical devices. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(6), A138. doi: <https://doi.org/10.1149/1.1697904>

- Pezzotti, G., Munisso, M.C., Porporati, A., Lessnau, K., 2010. On the role of oxygen vacancies and lattice strain in the tetragonal to monoclinic transformation in alumina/zirconia composites and improved environmental stability. *Biomaterials*, 31(27), 6901-6908.
- Pöpke, H., Mutoro, E., Luerssen, B., Janek, J., 2013. Oxygen reduction and oxidation at epitaxial model-type Pt(O₂)/YSZ electrodes – On the role of PtO_x formation on activation, passivation, and charge transfer. *Catalysis Today*, 202, 12-19.
- Preux, N., Rolle, A., Vannier, R.N., 2012. 12 - Electrolytes and ion conductors for solid oxide fuel cells (SOFCs). En: Kilner, J.A., Skinner, S.J., Irvine, S.J.C., Edwards, P.P. (Eds.), *Functional Materials for Sustainable Energy Applications*. Woodhead Publishing, Sawston. pp. 370-401.
- Putkonen, M., Sajavaara, T., Niinistö, J., Johansson, L.S., Niinistö, L., 2002. Deposition of yttria-stabilized zirconia thin films by atomic layer epitaxy from β -diketonate and organometallic precursors. *Journal of Materials Chemistry*, 12(3), 442-448.
- Reisert, M., Aphale, A., Singh, P., 2018. Solid oxide electrochemical systems: Material degradation processes and novel mitigation approaches. *Materials*, 11(11), 2169. doi: <https://doi.org/10.3390/ma11112169>
- Samsung SDI, 2016. The four components of a Li-ion battery. Recuperado el 29 de noviembre del 2020, de <https://samsungsdi.com/>
- Scherrer, B., Schlupp, M.V.F., Stender, D., Martynczuk, J., Grolig, J.G., Ma, H., Kocher, P., Lippert, T., Prestat, M., Gauckler, L.J., 2013. On proton conductivity in porous and dense yttria stabilized zirconia at low temperature. *Advanced Functional Materials*, 23(15), 1957-1964.
- Schlupp, M.V.F., Martynczuk, J., Prestat, M., Gauckler, L.J., 2013. Precursor decomposition, microstructure, and porosity of yttria stabilized zirconia thin films prepared by aerosol-assisted chemical vapor deposition. *Advanced Functional Materials*, 3(3), 375-385.
- Sharma, M., Yashonath, S., 2008. Correlation between conductivity or diffusivity and activation energy in amorphous solids. *The Journal of Chemical Physics*, 129(14), 144103. doi: <https://doi.org/10.1063/1.2990744>
- Solorio Soto, F. 2019. Optimización del proceso de fabricación de películas delgadas de rutenio y óxido de rutenio. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Baja California. 34 pp.
- Son, K.S., Bae, K., Kim, J.W., 2013. Ion conduction in nanoscale yttria-stabilized zirconia fabricated by atomic layer deposition with various doping rates. *Journal of Vacuum Science & Technology*, A31, 01A107. doi: <https://doi.org/10.1116/1.4755921>
- Temluxame, P., Puengjinda, P., Peng-ont, S., Ngampuengpis, W., Sirimungkalakul, N., Jiwanuruk, T., Sornchamni, T., Kim-Lohsoontorn, P., 2021. Comparison of ceria and zirconia based electrolytes for solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(48), 24568-24580.

- Valov, I., Rührup, V., Klein, R., Rödel, T.C., Stork, A., Berendts, S., Dogan, M., Wiemhöfer, H.D., Lerch, M., Janek, J., 2009. Ionic and electronic conductivity of nitrogen-doped YSZ single crystals. *Solid State Ionics*, 180(28-31), 1463-1470.
- Yeh, T.H., Lin R.D., Cherng, J.S., 2013. Significantly enhanced ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia polycrystalline nano-film by thermal annealing. *Thin Solid Films*, 544, 148-151.
- Yuan, L.X., Wang, Z.H, Zhang, W.X., Hu, X.L., Chen, J.T., Huang, Y.H., Goodenough, J.B., 2011. Development and challenges of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 4(2), 269-284.
- Yuden, T., 2018. Growth strategies for the IoT era. Recuperado el 30 de mayo del 2020, de <https://www.yuden.co.jp/jp/>
- Yue, C., Li, J., Lin, L., 2017. Fabrication of Si-based three-dimensional microbatteries: A review. *Frontiers of Mechanical Engineering*, 12(4), 459-476.
- Zscherp, M.F., Glaser, J., Becker, C., Beyer, A., Cop, P., Schörmann, J., Volz, K., Elm, M.T., 2020. Epitaxial growth and structural characterization of ceria deposited by atomic layer deposition on high-surface porous yttria-stabilized zirconia thin films. *Crystal Growth & Design*, 20(4), 2194-2201.

Anexos

A) Espesor de YSZ

En la Figura 44 se aprecia el ajuste matemático típico de psi y delta (software Complete EASE de J. A. Woollam Co., Inc.) para una muestra testigo: YSZ sobre silicio.

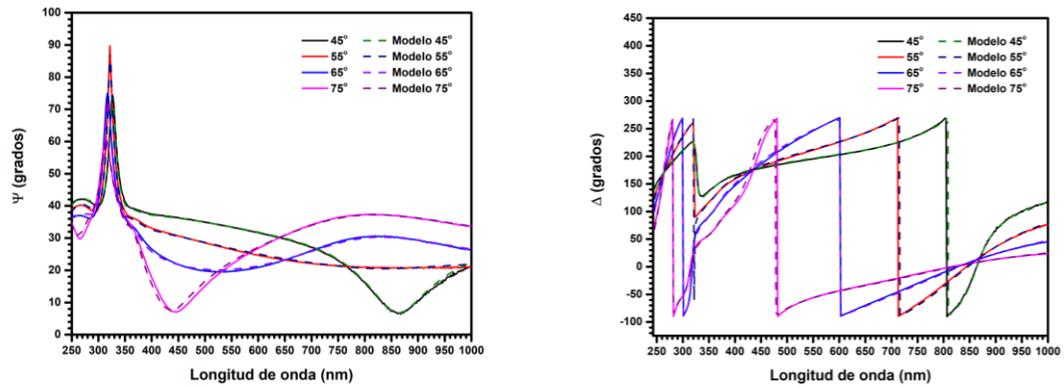


Figura 44. Ajustes de (izquierda) psi y (derecha) delta. Espesor del electrolito de YSZ. Error cuadrático medio (MSE) 17. El espesor se obtuvo de una muestra testigo de YSZ sobre silicio.

El espesor calculado es 107 nm, cercano a los 100 nm nominales YSZ ALD.

B) Eficiencia del dispositivo de almacenamiento de energía

La Figura 45-a muestra la densidad de energía volumétrica de la muestra 4hrTT introducida a la batería dependiendo del tiempo de duración de la carga, a un voltaje constante de carga de 3.5 V y una temperatura de operación de 170 °C.

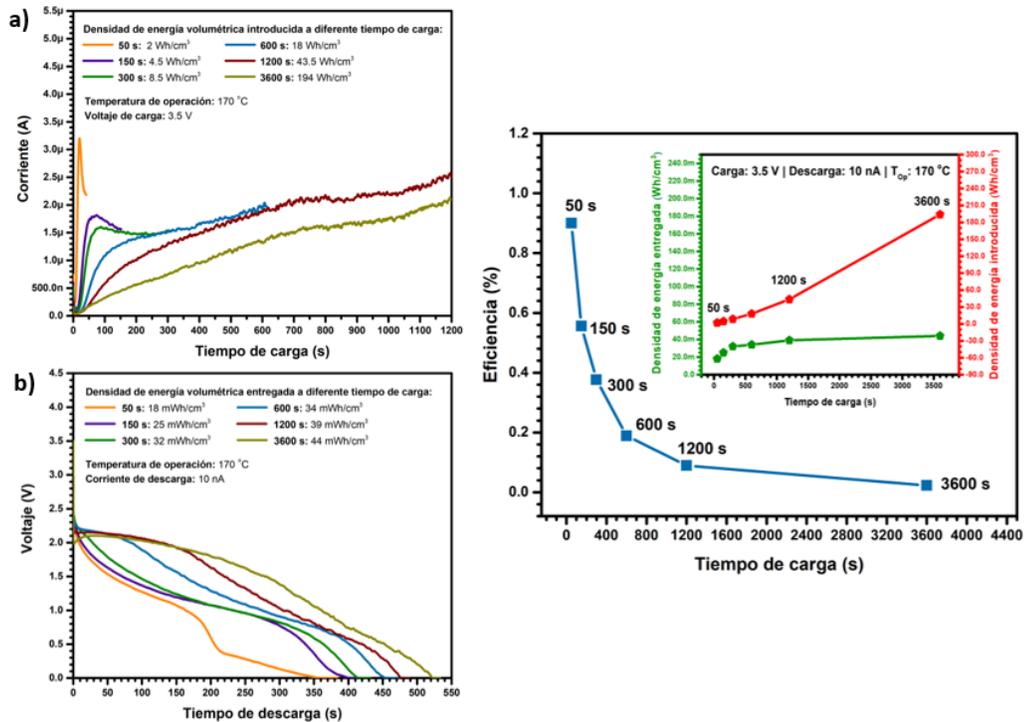


Figura 45. (a) Densidad de energía volumétrica introducida, (b) densidad de energía volumétrica entregada y (c) eficiencia de la muestra 4hrTT al someterla a diferentes tiempos de carga a un voltaje constante de carga de 3.5 V, una corriente de descarga constante de 10 nA y una temperatura de operación de 170 °C.

En la Figura 45-b se aprecia la densidad de energía volumétrica almacenada por la batería durante los diferentes tiempos de carga, a una corriente de descarga constante de 10 nA. En la Figura 45-c se observa la eficiencia aparente del dispositivo dependiendo del tiempo de carga aplicado, mientras que en la imagen insertada en la Figura 45-c se hace una comparación entre la densidad de energía volumétrica introducida y la entregada.

Se puede notar que la eficiencia aparente del dispositivo es muy baja, siendo muy poca la energía entregada comparada con la energía introducida al momento de la carga.

C) Efecto de la oxidación del electrodo de oro en la carga del dispositivo

En la Figura 45-a se observa como los valores de la corriente de carga disminuyen después de cada ciclo de carga, lo cual pudiera estar relacionado al óxido formado en los contactos de oro (Figura 43-b), incrementando su resistencia al paso de corriente. Además, la falta de reducción del óxido formado en el electrodo (Figura 32) provoca que el dispositivo al descargarse no regrese a su estado inicial, necesitando menos corriente para cargar el dispositivo.

Estos dos temas necesitan trabajo adicional para poder entender los fenómenos que causan a) la baja eficiencia del dispositivo y b) la oxidación del electrodo de oro.