

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

CICESE© 2024. Todos los derechos reservados

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



**Doctorado en Ciencias
en Nanociencias**

**Diseño de un electrolito en película delgada para el
almacenamiento de energía**

Tesis

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

Presenta:

Jorge Luis Vazquez Arce

Ensenada, Baja California, México

2024

Tesis defendida por

Jorge Luis Vazquez Arce

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez

Director de tesis

Dr. Gerardo Soto Herrera

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez

Dr. Santiago Camacho López

Dr. Nicola Radnev Nedev



Dra. Catalina López Bastidas

Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo

Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Jorge Luis Vazquez Arce** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Nanociencias

Diseño de un electrolito en película delgada para el almacenamiento de energía

Resumen aprobado por:

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez

Director de tesis

La presente tesis aborda la investigación y análisis de dispositivos de almacenamiento de energía basados en electrolitos de Zirconia estabilizada con itria (YSZ) y su dopaje con dióxido de titanio (TiO_2) para mejorar el rendimiento general. La metodología incluyó la fabricación de dispositivos Ru/YSZ/Au y la caracterización de sus propiedades eléctricas a través de técnicas como la cronoamperometría, galvanostática y la voltametría cíclica. En cuanto a las condiciones de operación, la temperatura y el voltaje de operación son factores cruciales que pueden mejorar la movilidad iónica y las reacciones óxido-reducción (redox) en los electrodos metálicos. La relación temperatura y voltaje se estudió detalladamente, revelando que el aumento de la temperatura promueve la movilidad iónica de oxígeno, mientras que la modulación del voltaje de carga afecta las reacciones redox en los electrodos. También se identificó que cargar lentamente los dispositivos es un factor clave para mejorar la densidad de energía almacenada ya que permite completar un mayor número de reacciones redox. Además, se destacó que los campos eléctricos intensos introducen mecanismos adicionales de conducción como la memresistencia, cuya identificación y comprensión son esenciales para optimizar su rendimiento. Con respecto al electrolito, la segunda parte de la tesis se centró en el dopaje de YSZ con TiO_2 y su impacto en las propiedades del electrolito. Se observó aumento en el tamaño de grano, disminución del band gap y aumento del índice de refracción y coeficiente de extinción. Contrario a las expectativas convencionales de que la incorporación de TiO_2 muestra una disminución en la conductividad iónica, atribuida a la propensión del TiO_2 a segregarse hacia los límites de grano de YSZ, la técnica de depósito atómico de capas (ALD) a temperaturas más bajas que otras técnicas, evita la segregación de átomos de Ti, demostrando ser una estrategia efectiva para introducir átomos de dopaje de manera uniforme resilientes a la segregación. En conclusión, tanto el YSZ nanoestructurado como el YSZ dopado con TiO_2 demostraron ser electrolitos viables para dispositivos de almacenamiento de energía de película delgada. La tesis ofrece perspectivas valiosas sobre la optimización de dispositivos basados en YSZ y señala la importancia de considerar factores operativos clave para maximizar su rendimiento en aplicaciones prácticas.

Palabras clave: almacenamiento de energía, electrolito, película delgada, YSZ, ALD.

Abstract of the thesis presented **by Jorge Luis Vazquez Arce** as a partial requirement to obtain the Doctor of science degree in Nanoscience

Design of a thin film electrolyte for energy storage

Abstract approved by:

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Thesis Director

This thesis addresses the research and analysis of energy storage devices based on yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolytes and their doping with titanium dioxide (TiO_2) to enhance overall performance. The methodology included the fabrication of Ru/YSZ/Au devices and the characterization of their electrical properties through techniques such as chronoamperometry, galvanostatic, and cyclic voltammetry. Concerning operating conditions, temperature and operating voltage are crucial factors that can enhance ionic mobility and redox reactions at the metallic electrodes. The temperature-voltage relationship was studied in detail, revealing that increasing the temperature promotes the ionic mobility of oxygen, while modulating the charging voltage affects the redox reactions at the electrodes. It was also identified that slow charging of the devices is a key factor in improving the stored energy density as it allows the completion of a larger number of redox reactions. Furthermore, it was highlighted that intense electric fields introduce additional conduction mechanisms such as memristance, whose identification and understanding are essential to optimizing their performance. Regarding the electrolyte, the second part of the thesis focused on doping YSZ with TiO_2 and its impact on the electrolyte properties. An increase in grain size, a decrease in the band gap, and an increase in the refractive index and extinction coefficient were observed. Contrary to conventional expectations that the incorporation of TiO_2 would show a decrease in ionic conductivity, attributed to the tendency of TiO_2 to segregate at the grain boundaries of YSZ, the atomic layer deposition (ALD) technique at temperatures lower than other techniques prevents the segregation of Ti atoms, proving to be an effective strategy to introduce doping atoms uniformly resistant to segregation. In conclusion, both nanostructured YSZ and TiO_2 -doped YSZ proved to be viable electrolytes for thin-film energy storage devices. The thesis offers valuable insights into the optimization of YSZ-based devices and underscores the importance of considering key operational factors to maximize their performance in practical applications.

Palabras clave: Energy storage, electrolyte, thin film, YSZ, ALD.

Dedicatoria

A mi familia

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE), por brindarme la oportunidad de doctorarme en uno de sus programas. Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM (CNyN) por proporcionarme la infraestructura necesaria para llevar a cabo con éxito mi proyecto de investigación. Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca de manutención otorgada bajo el número 613752.

Agradezco de manera especial a los proyectos de financiamiento que hicieron posible la realización de mi investigación. A los proyectos DGAPA-UNAM con número de registro IN108821 e IN119023, al proyecto FORDECyT con número 21077, al proyecto CONAHCYT con registro A1-S-21323 y al proyecto FONCICyT número 246648.

También, agradezco el valioso apoyo técnico recibido a lo largo de mi investigación del personal de CNyN, Dr. David Domínguez, Dr. Luis Arce, Dr. Eduardo Murillo y Dr. Jesús Díaz. Además, agradezco a la Maestra Eloísa Aparicio y al Ingeniero Israel Gradilla también de CNyN. Así mismo, agradezco al Dr. Enrique Iñiguez de CICESE.

En último término, deseo agradecer a todos los miembros del grupo de investigación al que pertencí, por brindarme un respaldo continuo que ha sido crucial en mi crecimiento académico y profesional. Estoy agradecido por la oportunidad de formar parte de un equipo tan dedicado y colaborativo.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Situación actual de los dispositivos de almacenamiento de energía.....	1
1.2 Dispositivos de almacenamiento de energía en estado sólido.....	2
1.3 Baterías metal-aire o de óxido sólido.....	3
1.4 Electrolito sólido de YSZ para dispositivos de almacenamiento de energía.....	5
1.5 Antecedentes.....	6
1.5.1 Supercapacitores basados en electrolitos de YSZ.....	6
1.5.2 Baterías basadas en electrolitos de YSZ.....	7
1.5.3 YSZ fabricado por ALD.....	9
1.5.4 YSZ dopado con TiO ₂	10
1.6 Hipótesis.....	10
1.7 Objetivos.....	11
1.7.1 Objetivo general.....	11
1.7.2 Objetivos específicos.....	11
Capítulo 2. Metodología.....	12
2.1 Fabricación de los electrolitos de YSZ y YSZ dopado con TiO ₂	12

2.2	Fabricación de dispositivos Metal/Aislante/Metal (MIM) basados en electrolitos de YSZ y YSZ dopado con TiO ₂	13
2.3	Cronoamperometría.....	14
2.4	Voltametría cíclica.....	16
2.5	Galvanostática.....	16
2.6	Conmutación resistiva.....	17
2.7	Caracterización de materiales.....	18
Capítulo 3. Resultados.....		20
3.1	Coeficientes de difusión de los electrolitos de YSZ.....	20
3.2	Caracterización de material de los electrolitos de YSZ	25
3.3	Identificación de reacciones redox en los electrodos mediante voltametría cíclica	27
3.4	Determinación del almacenamiento de energía mediante Galvanostática	31
3.5	Activación del Efecto de Memoria Resistiva	33
3.6	Efecto de la incorporación de TiO ₂ en el electrolito YSZ.....	39
3.6.1	Caracterización de material	39
3.6.1.1	Composición química de la superficie.....	39
3.6.1.2	Potencial de superficie	41
3.6.1.3	Morfología de la superficie	43
3.6.1.4	Ángulo de contacto de agua.....	44
3.6.1.5	Estructura cristalina.....	44
3.6.1.6	Transmitancia UV-Vis	46
3.6.1.7	Espectroscopía de pérdida de energía por reflexión de electrones	47
3.6.1.8	Índice de refracción y coeficiente de extinción.....	48
3.6.1.9	Elipsometría en la región del infrarrojo cercano.....	51
3.6.1.10	Propiedades eléctricas	53

Capítulo 4. Discusión	55
4.1 Sobre la operación de dispositivos Ru/YSZ/Au	55
4.2 Sobre las propiedades eléctricas del YSZ dopado con TiO ₂	56
Capítulo 5. Conclusiones.....	58
5.1 Sobre la operación de los dispositivos Ru/YSZ/Au.....	58
5.2 Sobre el dopaje de YSZ con TiO ₂	60
Literatura citada	62
Anexos	69

Lista de figuras

Página

- Figura 1. Esquema visual de información clave en el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica.....1
- Figura 2. Tendencias proyectadas en almacenamiento de energía electroquímica en a) Estados Unidos (*U.S. Energy Information Administration - EIA - Independent Statistics and Analysis, s/f*) y b) a nivel global (Henze, s/f).2
- Figura 3. Campos de aplicación de dispositivos de estado sólido que requieren en condiciones de operación extremas como alta temperatura.....3
- Figura 4. a) Funcionamiento de Baterías Metal-Aire / de Óxido Sólido. Los iones de oxígeno O^{2-} se transportan a través del electrolito en la batería por medio de las vacancias de oxígeno v_O . Los H^+ son protones que se generan por la disociación de H_2O o H_2 en el ánodo y actúan como huecos con carga positiva que pueden moverse a través del electrolito. En cuanto a la comparación con las baterías de ion litio, los iones Li^+ se mueven a través del electrolito durante los procesos de carga y descarga. b) Comparación con el de baterías de ion litio.....4
- Figura 5. a) Estructura atómica de una celda cúbica de YSZ. b) Gráfico de conductividad en función del inverso de la temperatura de conductores iónicos de oxígeno reportados en la literatura, incluyendo el YSZ.5
- Figura 6. Resultados destacados de los supercapacitores basados en electrolitos sólidos de zirconia de (Chang et al., 2015) y (Pang et al., 2018).6
- Figura 7. Resultados representativos del trabajo (Schmid et al., 2023) sobre baterías de óxido sólido basadas en electrolitos YSZ.....8
- Figura 8. Esquema del posible mecanismo de almacenamiento de carga en electrolitos de YSZ descrito en el trabajo realizado por W. Weppner (WEPPNER, 1977).8
- Figura 9. Gráfico de conductividad vs el inverso de la temperatura y esquema representativo del proceso de transporte iónico en YSZ de diferente estequiometría crecido mediante superciclos ALD. Los resultados fueron tomados del trabajo de Son y colaboradores (Sik Son et al., 2013).9
- Figura 10. Esquema de los superciclos de crecimiento ALD empleados para la Fabricación de Electrolitos de YSZ y YSZ Dopado con TiO_2 . El YSZ se creció mediante superciclos compuestos de 4 ciclos de ZrO_2 alternados con 1 ciclo de Y_2O_3 , mientras que el TiO_2 se incorporó en superciclos de 20, 7 y 4 ciclos de YSZ alternados con 1 ciclo de TiO_2 12
- Figura 11. Esquema representativo de la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía en película delgada de estructura MIM. Se emplearon obleas de Si tipo p (100) con electrodos inferiores de Ru o Co, YSZ como electrolito y Au como electrodo superior. 14
- Figura 12. Esquema representativo de la caracterización eléctrica mediante cronoamperometría de dispositivos MIM con electrolitos de YSZ en películas delgadas. La figura ilustra la respuesta de corriente y la señal de voltaje aplicada durante la experimentación..... 14

Figura 13. Ajuste representativo de la corriente de respuesta obtenida mediante cronoamperometría en dispositivos MIM con electrolitos de YSZ en películas delgadas.	15
Figura 14. Esquema representativo de voltametría cíclica en dispositivos MIM con electrolitos de películas delgadas de YSZ.	16
Figura 15. Esquema representativo de caracterización eléctrica galvanostática en dispositivos con electrolitos de películas delgadas de YSZ.	17
Figura 16. Esquema representativo de la caracterización eléctrica mediante barridos de voltaje superpuestos para identificar mecanismos de transporte secundarios en dispositivos MIM con electrolitos de películas delgadas de YSZ.....	18
Figura 17. Caracterización de la Difusión en Electrolitos de YSZ. a) Curvas de cronoamperometría tomadas a temperaturas entre 100 y 170 °C en un dispositivo Ru/YSZ _{80nm} /Au, aplicando 1 V durante 60 s. b) Gráfico de Arrhenius para las contribuciones idifusiva e icapacitiva.	22
Figura 18. Análisis de los coeficientes de difusión en películas delgadas de YSZ. a) Correlación de los resultados experimentales y teóricos de los coeficientes de difusión en función de la temperatura para YSZ de 80 nm. b) Variación del coeficiente de difusión con el espesor de la película de YSZ a una temperatura de 70 °C.....	23
Figura 19. Influencia de la temperatura en la concentración de vacancias de oxígeno móviles. b) Impacto del voltaje en la difusividad y concentración de vacancias de oxígeno móviles en YSZ de 80 nm a 170 °C.....	24
Figura 20. Caracterización de capas Ru/YSZ: a) Micrografía STEM de la capa inicial de Al ₂ O ₃ ALD; b) Interfaz entre Al ₂ O ₃ y Ru; c) Película de Ru; d) Interfaz Ru/YSZ ALD; e) YSZ ALD; f) Patrones de difracción de rayos X de las capas Ru/YSZ.....	25
Figura 21. a) Espectro de transmitancia de YSZ de 50 nm crecido sobre zafiro con banda prohibida óptica determinada mediante ajuste de Boltzmann; b) Dependencia de la constante dieléctrica (ϵ') a 20 Hz con la temperatura.....	27
Figura 22. a) Voltamperogramas obtenidos mediante voltametría cíclica en la ventana de potencial 0-1.8 V a una velocidad de barrido de 10 mV/s, a temperaturas de entre 50 y 200 °C. b) Formas de las curvas a 50, 140 y 200 °C.....	28
Figura 23. Voltamperogramas obtenidos variando la ventana de potencial y el número de ciclos de operación. a) Variación de la ventana de potencial a 170 °C. b) Influencia del número de ciclos de operación a 200 °C.....	28
Figura 24. a) Voltamperogramas de los experimentos de variación del tiempo de carga de entre 1 y 30 minutos a un voltaje de 2 V. b) Comparación de los voltamperogramas obtenidos en experimentos similares por Jaccoud et al. (Jaccoud et al., 2007) para una celda Pt/YSZ/Pt. 29	
Figura 25. Caracterización de electrodos de oro mediante AFM y XPS. a) Topografía de un electrodo de oro recién sintetizado, b) Topografía de un electrodo de oro después de 5 minutos de carga, c) Topografía de electrodos de oro después de 30 minutos de carga. d) Mediciones de XPS de alta resolución para la señal de oro Au4f en los electrodos en los tres escenarios presentados.	30

- Figura 26. a) Curvas de carga-descarga galvanostática a 1.8 V y 2.2 A/cm² en el rango de temperatura 50-200 °C para el dispositivo Ru/YSZ_{50nm}/Ru. b) Variación de la capacitancia areal con la temperatura y comparación con supercondensadores de electrodos simétricos Si/SiC/YSZ/SiC/Si y Si/YSZ/Si. c) Gráfico de Ragone obtenido de las curvas de carga-descarga galvanostática con comparación de supercapacitores de alta temperatura. 32
- Figura 27. Curvas de descarga galvanostática a -2.2 μA/cm² con variación del voltaje de carga (3 a 5.25 V) a 120 °C en dispositivos Ru/YSZ_{100nm}/Au. b) Gráfico de Ragone comparativo en un rango de temperatura de 100 a 170 °C con 4 V de carga. Se incluyen comparaciones con baterías de litio que operan a altas temperaturas. 33
- Figura 28. a) Curva 3D de la corriente en función del tiempo al aplicar diferentes voltajes constantes de carga (3.5-5 V) en un dispositivo Ru/YSZ/Au. b) Simulación 3D del comportamiento de la corriente a lo largo del tiempo para diferentes voltajes constantes según el modelo de transporte impulsado por voltaje propuesto por R. Kirchheim (Kirchheim, 2018). 34
- Figura 29. Ilustración del modelo de transporte impulsado por voltaje descrito por, para la memresistencia en interfaz Ru/YSZ/Au: a) Configuración inicial de la estructura Ru/YSZ/Au, b) Acumulación de v_{δ} y Zr'_{Zr} en la interfaz del cátodo y formación de AuO_x por reacción en la interfaz del ánodo, debido al voltaje de carga aplicado, y c) Migración de v_{δ} hacia el ánodo y formación de v_{δ} tras liberar un electrón, lo que desencadena su migración de regreso al cátodo. 35
- Figura 30. Análisis del Modelo de R. Kirchheim para el Fenómeno de Memresistencia en el dispositivo Ru/YSZ/Au. a) Gráfica de U vs $1/\sqrt{\tau_{incubación}}$, calculada a partir de los datos de corriente de la Figura 28a. La extrapolación de una línea recta hasta la intersección con el eje Y permite la determinación del voltaje umbral para la transición del estado HRS al estado LRS. b) Mediciones de corriente a lo largo del tiempo variando la temperatura entre 120 y 170 °C en un dispositivo Ru/YSZ_{100nm}/Au. c) Coeficientes de difusión calculados utilizando el modelo de R. Kirchheim en comparación con los coeficientes de difusión de vacancias de oxígeno en YSZ en bulto de distintas concentraciones de Y₂O₃ (de entre 8 y 24 %) obtenidos mediante mediciones de espectrometría de masas de iones secundarios y espectroscopia de impedancia (Kilo et al., 2003). 36
- Figura 31. a) Respuesta de corriente a ciclos de barrido de voltaje superpuestos al voltaje de compensación (o constante) inicial variado entre 2 y 4 V a 140 °C. Barrido de voltaje de ± 5 V y frecuencia de 30 Hz. b) Efecto de la temperatura en las curvas corriente-voltaje, con un rango de temperatura de 100 a 170 °C, voltaje constante inicial de 4 V, barrido de voltaje de ± 5 V y frecuencia de 30 Hz. En todas las curvas se graficó la respuesta de 40 barridos. 38
- Figura 32. a) Efecto de la temperatura de operación en el voltaje de inicio (umbral) y de reinicio para la activación y desactivación del estado de alta conductividad LRS. b) Gráfico de Arrhenius de la conductancia de los estados HRS y LRS, con sus respectivos ajustes lineales para la determinación de la energía de activación. 38
- Figura 33. Resultados del análisis XPS de las películas de YSZ dopadas con TiO₂. (a) Espectros de alta resolución de Ti(2p), (b) Razón atómica O/(Zr+Y+Ti), (c) Espectros de alta resolución de la banda de valencia, (d) Espectros de alta resolución de O(1s), (e) Espectros de alta resolución de Zr(3d), (f) Espectros de alta resolución de Y(3d). 40

- Ilustración 34. Mapas de potencial de superficie y valores de potencial de contacto de películas de YSZ dopadas con TiO_2 . (a) Película de YSZ, (b) Película de YSZ dopada con 0.4 % de TiO_2 , (c) Película de YSZ dopada con 1.3 % de TiO_2 y (d) Película de YSZ dopada con 2.2 % de TiO_2 . (e) Función de trabajo calculada..... 42
- Figura 35. Imágenes de AFM de películas de YSZ dopadas con TiO_2 . (a)-(d) Imágenes de AFM de 500 nm x 500 nm que muestran la morfología de la superficie, y (e) su correspondiente análisis de distribución de altura con componentes Gaussianas. (f) Ángulo de contacto de agua de las películas de YSZ dopadas con TiO_2 43
- Figura 36. a) Patrones de difracción de rayos X (XRD) de las películas de YSZ dopadas con TiO_2 . b) Esquema de Superciclos ALD para la fabricación de YSZ dopado con TiO_2 y su relación con el tamaño de cristalito..... 45
- Figura 37. Propiedades ópticas de las películas de YSZ dopadas con TiO_2 . (a) Espectros de transmitancia UV-Vis de las películas crecidas sobre sustratos de zafiro, (b) Curvas de coeficiente de absorción para determinar las energías de la banda prohibida..... 46
- Figura 38. Espectros de pérdida de energía por reflexión de electrones (1000 eV) de las películas de YSZ dopadas con TiO_2 . (b) Brecha prohibida en función de la fracción molar de TiO_2 en YSZ. 47
- Figura 39. Comparación de las secciones transversales inelásticas experimentales y simuladas obtenidas a partir de los datos de REELS de las películas de YSZ dopadas con TiO_2 . La simulación se llevó a cabo con el software QUEELS- $\epsilon(k,\omega)$ -REELS desarrollado por S. Tougaard y F. Yubero(Tougaard et al., 2022)..... 48
- Figura 40. Mediciones de elipsometría UV-Vis de películas de YSZ dopadas con TiO_2 . Datos y modelo ajustado de (a) Psi (Ψ), (b) Delta (Δ) a un ángulo de incidencia de 50 °. (c) Curvas de despolarización a un ángulo de incidencia de 50 °..... 50
- Figura 41. Comparación del (a) índice de refracción y (b) coeficiente de extinción obtenidos mediante REELS y elipsometría para las películas de YSZ dopadas con TiO_2 51
- Figura 42. Mediciones de elipsometría en el infrarrojo cercano (NIR) de películas de YSZ dopadas con TiO_2 . Datos en bruto y modelo ajustado de (a) Psi (Ψ), (b) Delta (Δ) con un ángulo de incidencia de 50 °..... 52
- Figura 43. Resultados de la elipsometría en la región infrarroja. (a)-(b) Parte real e imaginaria de la permitividad, desde UV-Vis hasta la región infrarroja. El eje x se muestra en una escala logarítmica para una mejor visualización. 52
- Figura 44. Almacenamiento de energía para dispositivos Ru/ YSZ: TiO_2 /Au con diferentes concentraciones de TiO_2 . (a) Curva representativa de cronoamperometría. (b) Gráfico de $\ln 1/R$ vs. $1 / (k_B T)$ en el rango de temperatura de 100 °C a 170 °C. (c) Capacitancia de los dispositivos. 53

Capítulo 1. Introducción

1.1 Situación actual de los dispositivos de almacenamiento de energía

En las últimas décadas, el aumento constante en la demanda de energía y la necesidad de abordar preocupaciones medioambientales, han propiciado el desarrollo acelerado de dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica (EES, por sus siglas en inglés)(Koochi-Fayegh & Rosen, 2020). Este interés creciente busca mejorar la eficiencia energética, reforzar la seguridad, reducir el tamaño de los dispositivos y extender su vida útil(Koochi-Fayegh & Rosen, 2020). En la figura 1, se presenta un esquema visual que resume la información descrita, facilitando su comprensión.



Koochi-Fayegh, S. & Rosen, M. A. A. . *Journal of Energy Storage* vol. 27 101047 (2020).

Figura 1. Esquema visual de información clave en el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica.

Por ejemplo, en Estados Unidos se proyecta que la capacidad de almacenamiento de energía electroquímica alcance los 2500 GWh para el año 2023(U.S. Energy Information Administration - EIA - *Independent Statistics and Analysis, s/f*) (véase la figura 2a). Este avance se ha facilitado gracias a la notable

reducción en el precio del empaquetamiento por kWh, disminuyendo de 1160 a 176 dólares desde el 2010 hasta el 2020, representando un descenso del 90%(Goldie-Scot, s/f). Según las previsiones, se espera que este precio continúe su tendencia a la baja, alcanzando los 94 dólares para el año 2024 y los 62 dólares para 2030. Además, se anticipa que la energía almacenada en EES supere los 300 GWh en 2030 (figura 2b), destacando a Estados Unidos y China como los principales competidores en este ámbito(States Department of Energy, 2019). Las proyecciones a largo plazo hasta el 2040 sugieren que la inversión en el campo de los EES podría ascender a la considerable cifra de 620 000 millones de dólares(Henze, s/f).

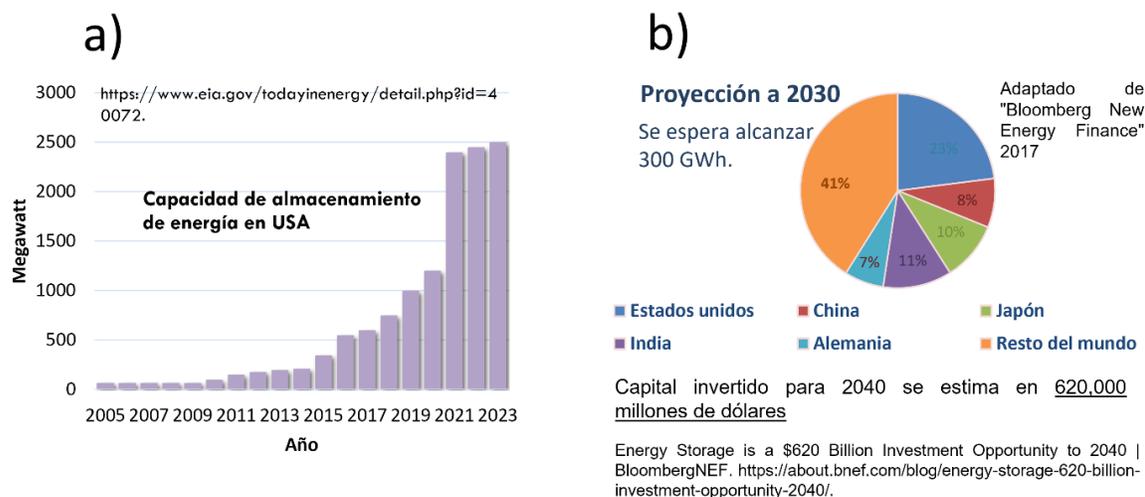


Figura 2. Tendencias proyectadas en almacenamiento de energía electroquímica en a) Estados Unidos (*U.S. Energy Information Administration - EIA - Independent Statistics and Analysis, s/f*) y b) a nivel global (Henze, s/f).

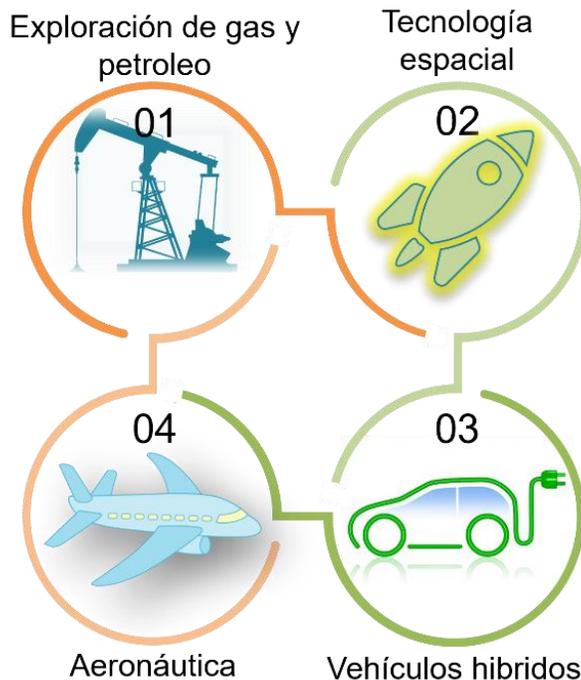
1.2 Dispositivos de almacenamiento de energía en estado sólido

La necesidad de operar en condiciones extremas, como altas temperaturas donde los dispositivos con componentes líquidos o húmedos corren el riesgo de fallas catastróficas, ha impulsado la evolución de los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica hacia tecnologías de estado sólido (Bates et al., 2022). Aunque estos dispositivos comúnmente operan dentro de un rango de 0 a 70 °C, existen aplicaciones específicas que requieren funcionamiento a temperaturas superiores a los 100 °C.

Existen aplicaciones críticas como la tecnología de Monitoreo durante la Perforación (Logging while drilling, LWD por sus siglas en inglés) utilizada en la industria de exploración de petróleo y gas, la cual requiere que los componentes electrónicos, EES entre ellos, operen a temperaturas que varían entre 150 °C y 300 °C(Mwachaka et al., 2019). Otro escenario de aplicación en condiciones de alta temperatura se

encuentra en la exploración espacial, donde los instrumentos en misiones espaciales deben operar en condiciones que incluyen temperaturas extremas, radiación electromagnética intensa y bajas presiones(Watson & Castro, 2015).

Adicionalmente, en el sector automotriz, los vehículos híbridos y eléctricos, que combinan un motor de combustión y uno eléctrico para mejorar la eficiencia del combustible y reducir la contaminación del aire, plantean desafíos relacionados con la alta potencia eléctrica necesaria para la operación del motor eléctrico, lo que podría requerir temperaturas de funcionamiento entre 175 y 200 °C en los próximos años, con el fin de reducir los costos del sistema de enfriamiento(Watson & Castro, 2015). La figura 3 muestra un esquema visual que incluye los distintos campos de aplicación descritos de los dispositivos de estado sólido en condiciones de operación extremas.



Watson, J. & Castro, G. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* vol. 26 9226–9235 (2015).

Figura 3. Campos de aplicación de dispositivos de estado sólido que requieren en condiciones de operación extremas como alta temperatura.

1.3 Baterías metal-aire o de óxido sólido

Considerando las demandas y aplicaciones previamente discutidas, las baterías Metal-Aire y de óxido sólido han emergido como alternativas viables para su uso. Estas se basan en electrolitos sólidos cerámicos

que ofrecen alta estabilidad química y térmica, menor toxicidad, y mejor seguridad en su funcionamiento en comparación con los dispositivos que utilizan electrolitos líquidos o de membrana (Yang, 2020). Su funcionamiento se basa en almacenar iones de oxígeno (O^{2-}) en electrodos metálicos y transportarlos a través de un electrolito sólido conductor de iones O^{2-} . Además, estas baterías aprovechan el oxígeno del ambiente para mejorar su rendimiento (figura 4a).

Este concepto de funcionamiento es similar al de las baterías de iones de litio (LIBs por sus siglas en inglés), en las cuales la energía eléctrica se almacena mediante el movimiento e intercalación de cationes de Li^+ dentro de los electrodos. La diferencia radica en el uso de O^{2-} en las baterías de óxido sólido en lugar de Li^+ y la temperatura de operación. Mientras que las LIBs están diseñadas para funcionar a temperaturas cercanas al ambiente, alrededor de 25 °C, las baterías de óxido sólido requieren temperaturas de operación más elevadas, generalmente superiores a los 100 °C (Schmid et al., 2023). El potencial de estos dispositivos se puede ver en el gráfico de Ragone la figura 4b. La representación de Ragone sirve para comparar distintos tipos de dispositivos de almacenamiento de energía en términos de densidad de energía y potencia específica. Las baterías de óxido sólido tienen el potencial de alcanzar densidades de energía similares a las de baterías LIBs, pero con densidades de potencia más cercanas a la de los supercapacitores.

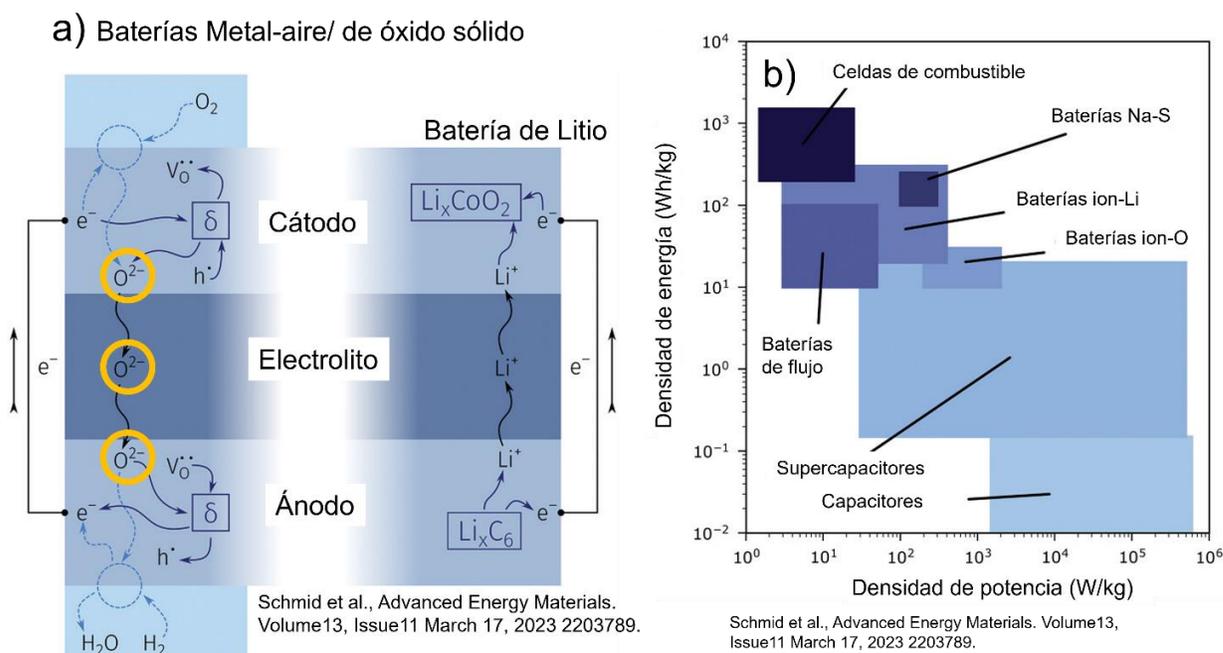


Figura 4. a) Funcionamiento de Baterías Metal-Aire / de Óxido Sólido. Los iones de oxígeno O^{2-} se transportan a través del electrolito en la batería por medio de las vacancias de oxígeno v_o . Los h^+ son protones que se generan por la disociación de H_2O o H_2 en el ánodo y actúan como huecos con carga positiva que pueden moverse a través del electrolito. En cuanto a la comparación con las baterías de ion litio, los iones Li^+ se mueven a través del electrolito durante los procesos de carga y descarga. b) Comparación con el de baterías de ion litio.

1.4 Electrolito sólido de YSZ para dispositivos de almacenamiento de energía

Entre los electrolitos sólidos más destacados en las baterías Metal-Aire, destaca el óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio (YSZ)(Schmid et al., 2023). Esta cerámica, rica en vacancias de oxígeno, presenta características particulares, como alta estabilidad química y térmica, una conductividad iónica elevada y un coeficiente de expansión térmica alto, que la convierten en un material con un potencial significativo en este ámbito.

La conductividad iónica se atribuye a la incorporación de átomos de itrio trivalentes, que generan dos vacancias consecutivas en la red tetraivalente de Zirconio por las cuales se transportan los O^{2-} como se muestra en la figura 5a. Además, los átomos de Itrio estabilizan la fase cúbica, ideal para la conducción iónica en YSZ. Esta cerámica es compatible con diversas tecnologías de fabricación de películas delgadas, siendo utilizada en la mayoría de ellas, la pulverización catódica (Sputtering en inglés), el depósito por capa atómica (ALD por sus siglas en inglés) y la epitaxia de haces moleculares (MBE por sus siglas en inglés), entre otras(Jiang & Hertz, 2014; J. Park et al., 2016). Esta versatilidad es importante en el contexto del creciente interés en la reducción del tamaño de los EES, que se ve reflejado en un crecimiento significativo del mercado de baterías en película delgada del 300 % desde el año 2014 (figura 5b). Se proyecta que para el año 2025, este mercado alcanzará un valor superior a los 500 millones de dólares (*Grand View Research | Thin Film Battery Market Size, Share 2014-2025 | Industry Trend Report, s/f*).

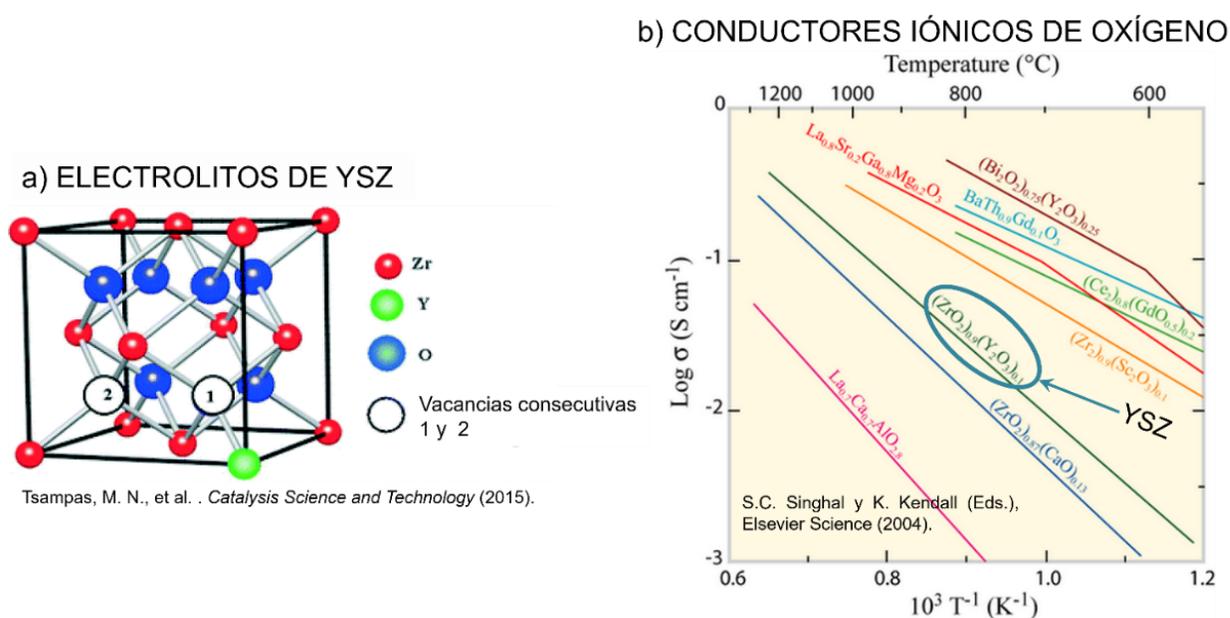


Figura 5. a) Estructura atómica de una celda cúbica de YSZ. b) Gráfico de conductividad en función del inverso de la temperatura de conductores iónicos de oxígeno reportados en la literatura, incluyendo el YSZ.

1.5 Antecedentes

1.5.1 Supercapacitores basados en electrolitos de YSZ

Desde la década anterior, se ha propuesto el uso de electrolitos de YSZ en supercapacitores que operan a altas temperaturas. En el trabajo de Chang y colaboradores (Chang et al., 2015), se propuso un diseño de supercapacitores con electrodos simétricos de nanocables de carburo de silicio (SiC NWs por sus siglas en inglés), con un electrolito de YSZ. Esta configuración demostró valores de capacitancia tan altos como $147 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, debido a la movilidad de las vacancias de oxígeno y su acumulación en las interfaces electrodo/YSZ. Por otro lado, en el trabajo de Pang y colaboradores (Pang et al., 2018), abordaron la implementación de un electrolito cerámico de un compuesto NiO/ZrO_2 en un supercapacitor de alta temperatura. La estructura del dispositivo se completó con dos electrodos de carbono activo. Los resultados destacan que al aumentar al 30% el contenido de grafito en el electrolito (NiO/ZrO_2 con 30% de grafito), se logra una capacitancia máxima de 342 F/g a $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Ambos estudios resaltan la importancia de los electrolitos basados en zirconia para mejorar la eficiencia y el rendimiento de los supercapacitores a altas temperaturas. En la figura 6a y 6b se muestran los resultados más representativos de ambos trabajos, respectivamente.

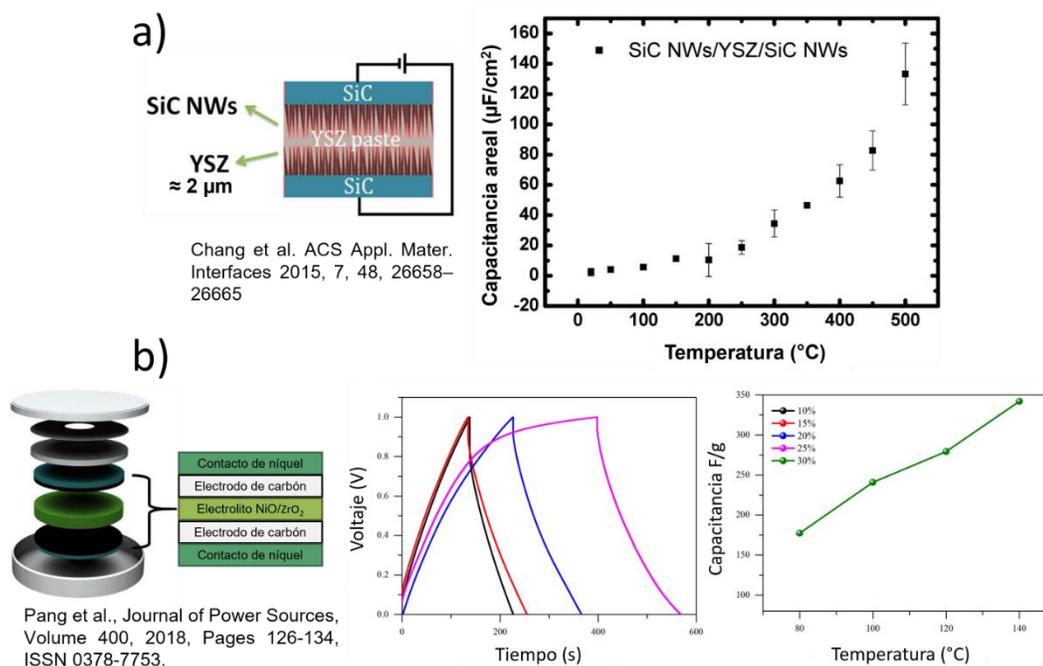


Figura 6. Resultados destacados de los supercapacitores basados en electrolitos sólidos de zirconia de (Chang et al., 2015) y (Pang et al., 2018).

La Figura 6a muestra que la capacitancia areal aumenta progresivamente con el incremento de la temperatura desde 25 hasta 500 °C. Inicialmente, hay un ascenso moderado de la capacitancia en el rango de 25 a 200 °C. Posteriormente, a partir de los 200 °C, se observa un aumento sustancial que se sostiene hasta los 500 °C. Este fenómeno es atribuible a la activación y el incremento de la conductividad iónica del YSZ debido al calor. Complementando esto, las curvas galvanostática de la Figura 6b reflejan una dinámica similar: al elevar la temperatura de 80 a 140 °C, los capacitores evidencian una mayor retención de energía, lo cual se traduce en una descarga prolongada.

1.5.2 Baterías basadas en electrolitos de YSZ

En el ámbito de las baterías de óxido sólido, donde el almacenamiento de carga se da a través de reacciones de oxidación-reducción con O^{2-} en los electrodos, el YSZ también ha sido utilizado. Trabajos como el de Schmid y colaboradores (Schmid et al., 2023), presentan el diseño de baterías que incorporan electrodos de $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ (LSF) como cátodo y $La_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.2}Mn_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCrMn) como ánodo, utilizando YSZ como electrolito. Los resultados revelan notables capacidades, alcanzando hasta 277 mA h/cm³ para LSF y 390 mAh/cm³ para LSCrMn a temperaturas comprendidas entre 350 y 500 °C.

La implementación de una batería de óxido completo con LSF como cátodo y LSCrMn como ánodo ha demostrado capacidades de hasta 120 mAh/cm³ a temperaturas de 350–400 °C, y se destaca un potencial de celda en circuito abierto de 1 V. Además, se proyecta una destacable densidad energética volumétrica de hasta 140 mWh/cm³, comparable a la de las baterías de ion de litio actuales. En la figura 7 se muestran los resultados más representativos de este trabajo.

La diferencia en el funcionamiento entre un supercapacitor y una batería basados en electrolitos sólidos de zirconia, como el YSZ, se atribuye a una combinación de potencial aplicado y temperatura, y puede explicarse considerando el modelo de Weppner para conductores iónicos mixtos (WEPPNER, 1977). El término "conducción mixta" se asigna a electrolitos que, bajo ciertas condiciones de operación como temperatura y voltaje, pueden transportar distintas especies.

Al aplicar un campo eléctrico suficiente a un dispositivo con electrolito de YSZ, se desencadena la migración de electrones y vacancias de oxígeno con carga simple y doble hacia los electrodos adyacentes negativo y positivo, respectivamente. La acumulación de estas vacancias en las interfaces con los electrodos genera un gradiente de potencial químico que aumenta al alejarse de los electrodos, generando un flujo interno

de vacancias de oxígeno. Este flujo interno se equilibra eléctricamente mediante un flujo de O^{2-} , principalmente obtenidos de la atmósfera circundante, como se muestra en la Figura 8.

Simultáneamente, estos O^{2-} provenientes de las interfaces o el entorno se acumulan en el electrodo positivo, dando lugar a la carga almacenada mediante reacciones oxidación-reducción. En situaciones de campos eléctricos menos intensos, se produce la acumulación de vacancias de oxígeno en las interfaces, generando almacenamiento de carga mediante una doble capa electroquímica.

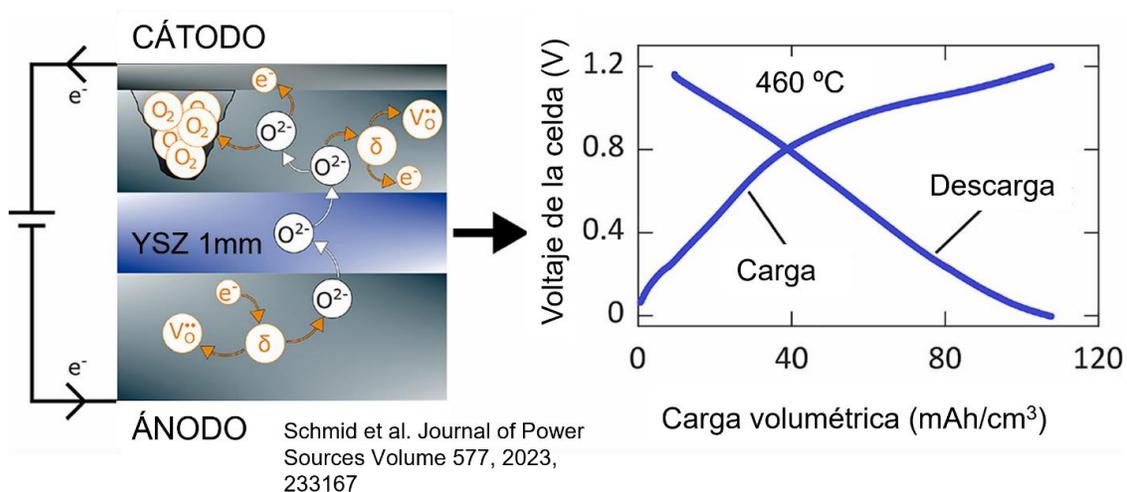


Figura 7. Resultados representativos del trabajo (Schmid et al., 2023) sobre baterías de óxido sólido basadas en electrolitos YSZ.

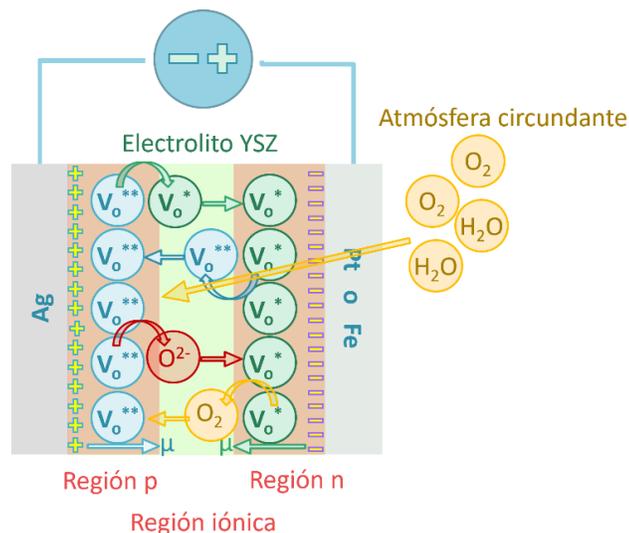


Figura 8. Esquema del posible mecanismo de almacenamiento de carga en electrolitos de YSZ descrito en el trabajo realizado por W. Weppner (WEPPNER, 1977).

1.5.3 YSZ fabricados por ALD

Depósito por capa atómica, ALD por sus siglas en inglés, es una técnica de crecimiento de películas delgadas que ha tomado gran relevancia gracias a que permite un control preciso a nivel atómico por medio de reacciones de superficie auto saturables, que permite controlar el espesor de manera precisa con crecimientos uniformes y conformes a bajas temperaturas (Richey et al., 2020).

En el caso del YSZ, su crecimiento ALD implica ciclos alternantes de n ciclos de ZrO_2 y uno de Y_2O_3 comúnmente denominados como superciclos, en los que la concentración de Y_2O_3 se controla variando la relación de ciclos ZrO_2 - Y_2O_3 (Bae et al., 2014).

Los estudios de YSZ ALD han revelado una mejora en la conductividad iónica en comparación con las muestras a granel (bulk o bulto). En la fabricación por síntesis de estado sólido de YSZ bulk, la concentración de Y_2O_3 se determina por la proporción de masa con respecto al ZrO_2 en polvo, mientras que el arreglo cristalino se determina por la temperatura de sinterización. En contraste, ALD permite un control más preciso y uniforme de la distribución del dopante en posiciones deseadas. En la figura 9 se muestran resultados representativos de (Sik Son et al., 2013) sobre la fabricación de YSZ mediante ALD.

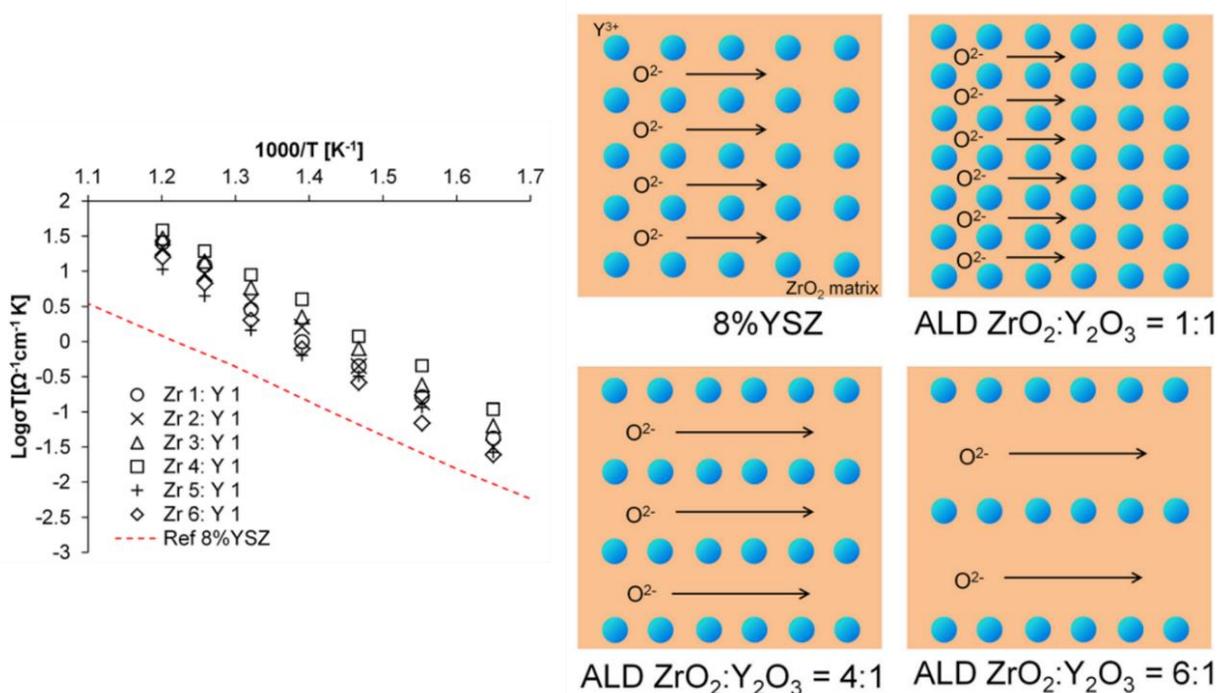


Figura 9. Gráfico de conductividad vs el inverso de la temperatura y esquema representativo del proceso de transporte iónico en YSZ de diferente estequiometría crecido mediante superciclos ALD. Los resultados fueron tomados del trabajo de Son y colaboradores (Sik Son et al., 2013).

1.5.4 YSZ dopado con TiO_2

Una estrategia clave para mejorar las propiedades de conducción iónica de los electrolitos al alcanzar el contenido óptimo de vacancias de oxígeno implica la incorporación de átomos con un radio iónico más pequeño en su red. Esto da lugar al efecto de volumen libre (Arachi et al., 1999; Hayashi et al., 1999), caracterizado por un aumento en la libertad de movimiento de los iones transportados.

En este contexto, uno de los candidatos considerados para su incorporación en la red de YSZ para generar el efecto de volumen libre es el Ti_{IV} , que tiene un radio iónico más pequeño que el Zr_{IV} , midiendo 0.074 nm y 0.08 nm, respectivamente. Sin embargo, estudios reportados sobre YSZ dopado con TiO_2 fabricado mediante reacción en estado sólido han revelado discrepancias en la conductividad iónica.

Al agregar TiO_2 al YSZ y sinterizarlo, el TiO_2 tiende a segregarse en los límites de grano de YSZ, aumentando la conductividad electrónica y una disminución drástica en la conductividad iónica (Colomer et al., 1993, 2016; Vohrer et al., 1991). Por esta razón, históricamente, se ha evitado trabajar con YSZ dopado con TiO_2 como electrolito para la conducción iónica.

Es en este caso que el enfoque de superciclos ALD puede resultar útil para incorporar TiO_2 en el YSZ. La promesa de los superciclos ALD radica en la capacidad para incorporar TiO_2 en posiciones estratégicas durante el crecimiento del YSZ, proporcionando prácticamente la libertad de elegir la ubicación precisa de los átomos para anticipar los problemas de segregación de TiO_2 .

Además, la técnica de superciclos ALD facilita una distribución más uniforme de TiO_2 a lo largo de la matriz de YSZ, garantizando así un camino más homogéneo para la migración de iones de oxígeno y, consecuentemente, una mejora en la conductividad iónica del electrolito.

1.6 Hipótesis

La mejora del rendimiento global de dispositivos para el almacenamiento de energía en película delgada será evidente al introducir sistemáticamente TiO_2 mediante depósito por capa atómica (ALD) en electrolitos de Zirconia estabilizada con Itria (YSZ).

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo general

Diseñar y caracterizar un electrolito en película delgada basado en zirconia estabilizada con itria (YSZ), con énfasis en sus propiedades eléctricas, y explorar las mejoras mediante la incorporación de TiO_2 , para su aplicación en el almacenamiento de energía.

1.7.2 Objetivos específicos

Determinar las constantes de difusión en los electrolitos de películas delgadas de YSZ.

Identificar y analizar reacciones de óxido-reducción en los electrodos de los dispositivos basados en electrolitos de películas delgadas de YSZ.

Evaluar el rendimiento de almacenamiento de energía de los dispositivos.

Explorar los mecanismos de transporte secundarios activados a voltajes superiores en los dispositivos.

Evaluar el impacto del dopaje con TiO_2 en el YSZ y el almacenamiento de energía.

Capítulo 2. Metodología

La metodología se estructura principalmente en dos secciones. Inicialmente, se detallan los métodos para la fabricación de los electrolitos de YSZ y YSZ dopado con TiO_2 , así como la construcción de los dispositivos de almacenamiento de energía con la estructura Metal/YSZ/Metal. Posteriormente, se describen los procedimientos empleados para alcanzar cada uno de los objetivos específicos propuestos.

2.1 Fabricación de los electrolitos de YSZ y YSZ dopado con TiO_2

Los electrolitos de YSZ y YSZ dopado con TiO_2 fueron fabricados en película delgada mediante la técnica ALD en un equipo Beneq TFS-200 a $250\text{ }^\circ\text{C}$ sobre sustratos de Si con orientación cristalina en el plano (100) y sustratos traslucidos de Zafiro (Adquiridos en University Wafer con número de producto 452 y 1251). La fabricación de YSZ consistió en superciclos compuestos de 4 ciclos de crecimiento de ZrO_2 alternados con 1 ciclo de Y_2O_3 . Por otro lado, el TiO_2 se incorporó mediante superciclos que consisten en 20, 7 y 4 ciclos de YSZ alternados con 1 ciclo de TiO_2 . Todas las muestras se crecieron hasta alcanzar espesores de entre 50 y 100 nm dependiendo del experimento. La figura 10 muestra un esquema de los superciclos implementados.

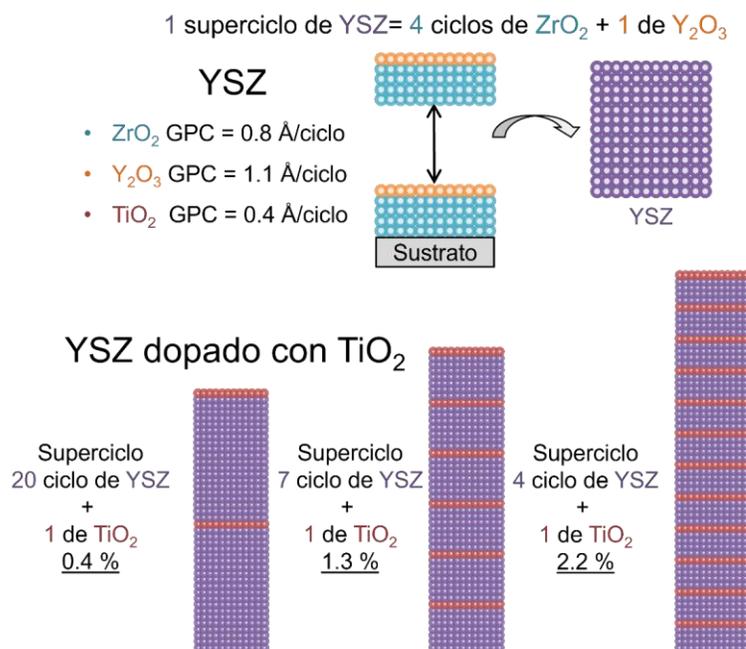


Figura 10. Esquema de los superciclos de crecimiento ALD empleados para la Fabricación de Electrolitos de YSZ y YSZ Dopado con TiO_2 . El YSZ se creció mediante superciclos compuestos de 4 ciclos de ZrO_2 alternados con 1 ciclo de Y_2O_3 , mientras que el TiO_2 se incorporó en superciclos de 20, 7 y 4 ciclos de YSZ alternados con 1 ciclo de TiO_2 .

Los precursores organometálicos utilizados fueron $Zr[N(CH_3)(CH_2CH_3)]_4$ (TEMAZ) para ZrO_2 , $(CH_3C_5H_4)_3Y$ ($Y(MeCp)_3$) para Y_2O_3 , $Ti[N(CH_3)_2]_4$ (TDMAT) para TiO_2 , y H_2O se utilizó como agente oxidante. TEMAZ se calentó a 90 °C, $Y(MeCp)_3$ a 140 °C, TDMAT a 60 °C, y H_2O a temperatura ambiente. Los precursores organometálicos fueron adquiridos en STREM Chemicals y pueden identificarse mediante los números CAS 175923-04-3, 329735-72-0 y 3275-24-9.

Los tiempos de dosificación y purga para cada material son los siguientes: 100 ms de dosificación y 1 s de purga para el ZrO_2 , 200 ms de dosificación y 1 s de purga para el Y_2O_3 , 50 ms de dosificación y 1 s de purga para el TiO_2 , y 100 ms de dosificación y 1 s de purga para el H_2O . La presión de trabajo durante el crecimiento mediante la técnica ALD fue de aproximadamente 1 mbar, utilizando N_2 (con un contenido de O_2 de ppm $<10^{-10}$) como gas de arrastre.

2.2 Fabricación de dispositivos Metal/Aislante/Metal (MIM) basados en electrolitos de YSZ y YSZ dopado con TiO_2

Los dispositivos de almacenamiento de energía en película delgada se fabricaron en obleas de Si tipo p (100), con Ru o Co como electrodo inferior, YSZ como electrolito y Au como electrodo superior. Para la fabricación de los electrodos de Ru, se emplearon dos técnicas: pulverización catódica en un sistema construido en el laboratorio y Depósito de Capa Atómica (ALD) en un equipo Beneq TFS-200.

En el caso de la pulverización catódica, el Ru inferior se depositó mediante una fuente de corriente continua a una presión de 10^{-5} Torr, aplicando 30 W a temperatura ambiente con un flujo de argón de 15 ml. En contraste, el Ru obtenido mediante ALD se creció a 350 °C, utilizando bis(etilciclopentadienilo)rutenio ($Ru(EtCp)_2$, Strem Chemicals) y oxígeno (O_2) como precursores. La dosificación del $(Ru(EtCp)_2)$ fue de 100 ms con 1 s de purga.

En cuanto a los electrodos de Co, se evaporaron térmicamente a una presión de 10^{-6} Torr. En todos los casos, se trabajó con espesores cercanos a 50 nm. Adicionalmente, se depositó inicialmente una capa de Al_2O_3 de 50 nm para mejorar la adherencia a la capa de los electrodos inferiores y aislar eléctricamente del Si. Al_2O_3 se creció mediante ALD a 250 °C, utilizando trimetilaluminio (TMA, Strem Chemicals) como precursor y agua (H_2O) como agente oxidante. La dosificación del TMA fue de 100 ms con 1 s de purga.

Finalmente, el electrodo superior de Au se evaporó térmicamente en patrones circulares de 30 nm y 760 μm de diámetro utilizando una máscara de sombra en un sistema PVD JEOL JEE-400 a una presión de 10^{-6} Torr. En la figura 11 se muestra un esquema de la fabricación de los dispositivos.

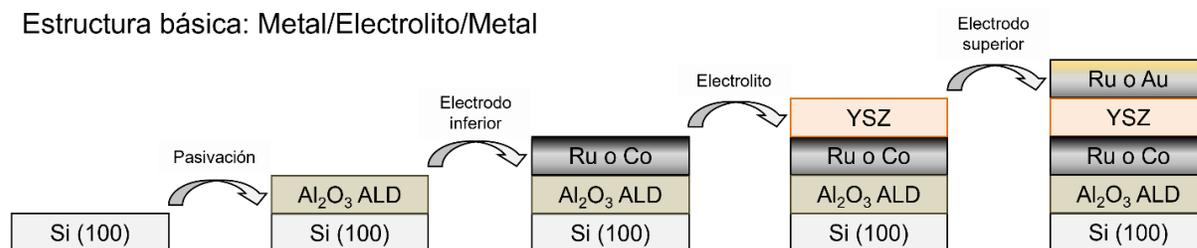


Figura 11. Esquema representativo de la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía en película delgada de estructura MIM. Se emplearon obleas de Si tipo p (100) con electrodos inferiores de Ru o Co, YSZ como electrolito y Au como electrodo superior.

2.3 Cronoamperometría

Para cumplir con el primer objetivo, que consiste en determinar las constantes de difusión de los electrolitos de películas delgadas de YSZ, se empleó la técnica de caracterización eléctrica conocida como cronoamperometría (Winlove et al., 1984). Este método consiste en monitorear la corriente de respuesta mientras se aplica un voltaje constante a través del tiempo.

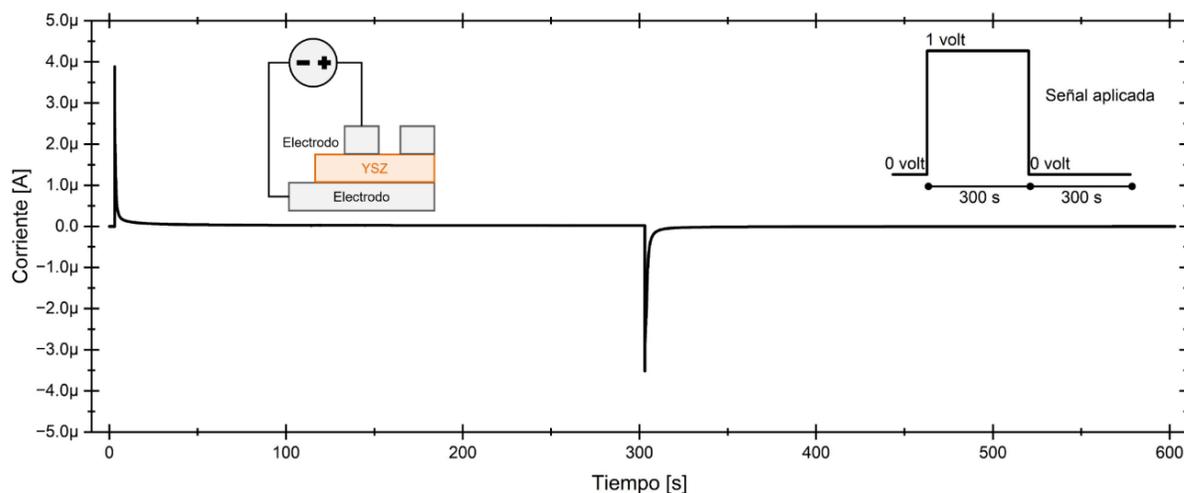


Figura 12. Esquema representativo de la caracterización eléctrica mediante cronoamperometría de dispositivos MIM con electrolitos de YSZ en películas delgadas. La figura ilustra la respuesta de corriente y la señal de voltaje aplicada durante la experimentación.

En este caso, el voltaje se aplicó entre los electrodos inferior y superior del dispositivo de estructura MIM. La figura 12 presenta un esquema que ilustra la respuesta de corriente característica de los dispositivos analizados y una señal de voltaje aplicada representativa. Para aplicar señales de voltaje y monitorear la corriente, se utilizó una unidad de fuente y medida Keithley 2450.

En particular, se realizaron ajustes de la corriente de respuesta utilizando la ecuación descrita en el trabajo de M. Dupont y S. Donne (Dupont & Donne, 2015) donde la corriente de respuesta ($i_{\text{respuesta}}$) se compone de fenómenos capacitivos ($i_{\text{capacitiva}}$), difusivos (i_{difusiva}) y residuales (i_{residual}), los cuales pueden ser distinguidos mediante las ecuaciones de los circuitos RC (Xia & Chen, 2017) y de Cottrell (Cottrell, 1903).

$$i_{\text{respuesta}} = i_{\text{capacitiva}} + i_{\text{difusiva}} + i_{\text{residual}} = \frac{V}{R} \times e^{-\frac{t}{RC}} + \frac{nFAC_0\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} + i_{\text{residual}} \quad (1)$$

donde V es el voltaje aplicado, R la resistencia en serie del dispositivo, C la capacitancia, n el número de electrones involucrados en el transporte, F la constante de Faraday, A el área de los electrodos en cm^2 , C_0 la concentración de portadores, D la constante de difusión y t el tiempo. En la Figura 13 se presenta un ajuste representativo.

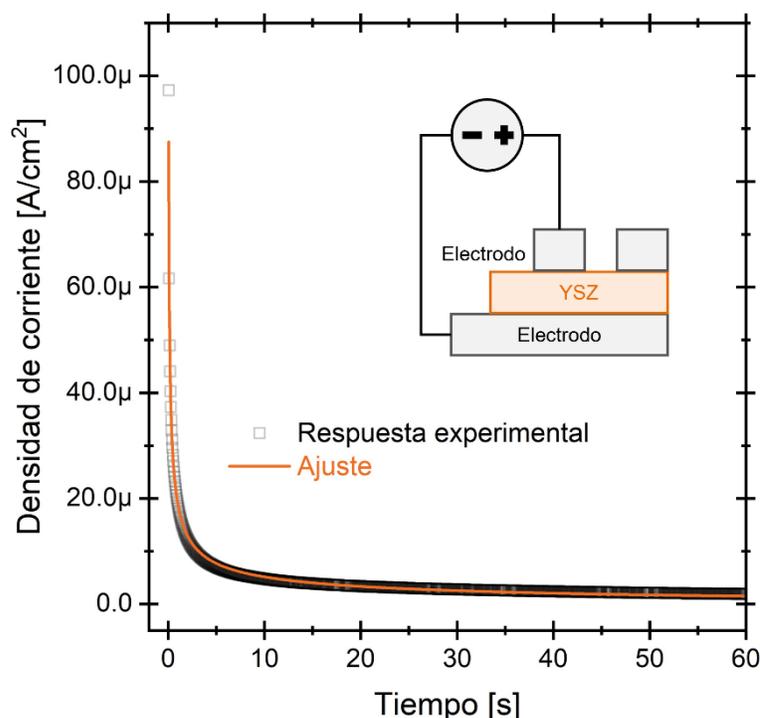


Figura 13. Ajuste representativo de la corriente de respuesta obtenida mediante cronoamperometría en dispositivos MIM con electrolitos de YSZ en películas delgadas.

2.4 Voltametría cíclica

Para lograr el objetivo número 2, que implica identificar y analizar reacciones de óxido-reducción en los electrodos de los dispositivos basados en electrolitos de películas delgadas de YSZ, se empleó la técnica de caracterización eléctrica voltametría cíclica.

La voltametría cíclica consiste en aplicar un barrido de voltaje mientras se monitorea la corriente de respuesta. Para aplicar señales de voltaje y monitorear la corriente, se utilizó una unidad de fuente y medida Keithley 2450. En este caso, se utilizó la configuración de tres puntas y una velocidad de barrido de 10 mV/s. En la Figura 14 se presenta un esquema representativo de la técnica utilizada.

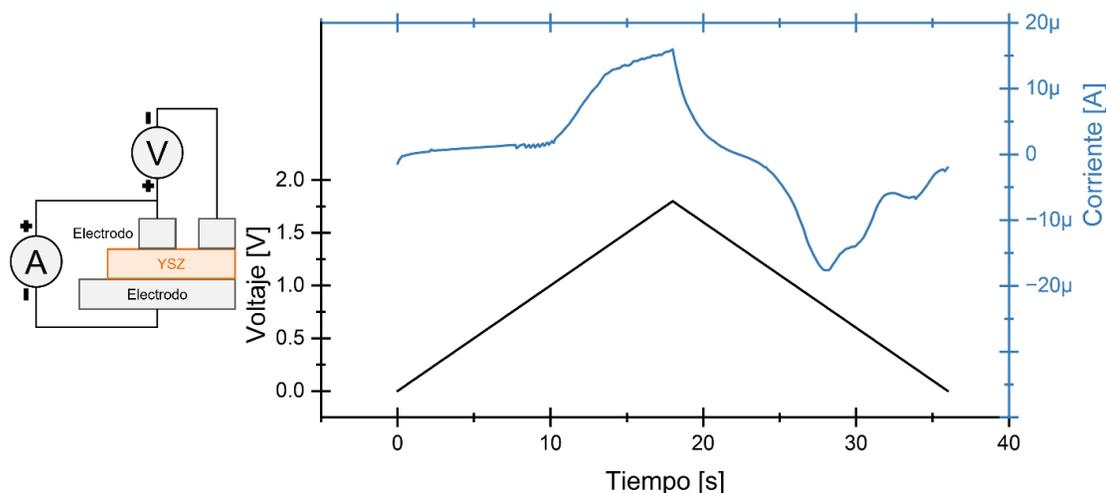


Figura 14. Esquema representativo de voltametría cíclica en dispositivos MIM con electrolitos de películas delgadas de YSZ.

2.5 Galvanostática

Para lograr el objetivo número 3, evaluar el rendimiento de almacenamiento de energía en dispositivos con electrolitos de películas delgadas de YSZ, empleamos la técnica de caracterización eléctrica galvanostática. Esta metodología convencional consiste en aplicar corriente constante a través del tiempo para cargar y descargar los dispositivos de almacenamiento de energía, mientras se monitorea el voltaje. Para aplicar señales de corriente y monitorear el voltaje, se utilizó una unidad de fuente y medida Keithley 2450. En la Figura 15 se presenta un esquema representativo de las mediciones de Galvanostática realizadas.

Para calcular el rendimiento de los dispositivos en términos de la energía almacenada, partimos de la ecuación general (Kötz & Carlen, 2000):

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2)$$

donde E es la energía, C es la capacitancia y V el voltaje aplicado, para calcular la densidad de energía. Experimentalmente, la densidad de energía volumétrica (E_{density}) en Wh/cm^3 se puede calcular a partir de la curva de descarga de la siguiente manera:

$$E_{\text{densidad}} \left(\frac{\text{Wh}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{i \int_{t_{\text{inicial}}}^{t_{\text{final}}} V(t) dt}{3600 \text{ (s)} \times \text{volume (cm}^3\text{)}} \quad (3)$$

Por otro lado, la ecuación para la densidad de potencia volumétrica (E_{densidad}) es la siguiente:

$$P_{\text{densidad}} \left(\frac{\text{W}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{E_{\text{density}} \left(\frac{\text{Wh}}{\text{cm}^3} \right)}{\text{Discharging time (h)}} \quad (4)$$

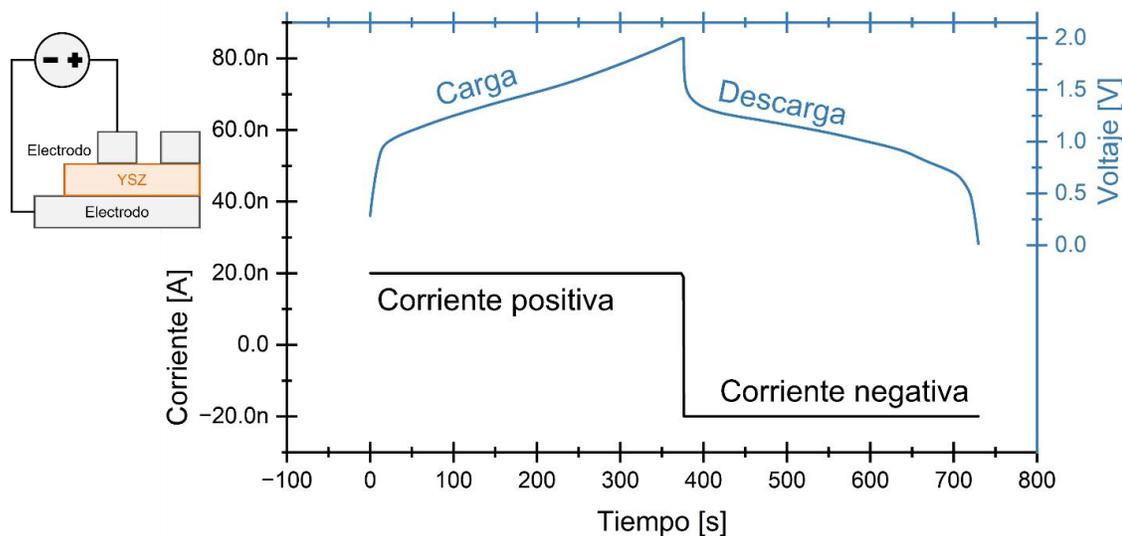


Figura 15. Esquema representativo de caracterización eléctrica galvanostática en dispositivos con electrolitos de películas delgadas de YSZ.

2.6 Conmutación resistiva

Para lograr el cuarto objetivo, identificar los mecanismos de transporte secundarios activados a voltajes

superiores en dispositivos basados en electrolitos de películas delgadas de YSZ, se empleó la caracterización eléctrica mediante barridos de voltaje con voltajes de compensación superpuestos. El propósito era observar cambios en la resistencia característicos de la conmutación resistiva. Para aplicar señales de voltaje se utilizó un generador de funciones Rigol G1022Z y para monitorear la corriente un osciloscopio Tektronix DPO2004B. La figura 16 muestra el esquema representativo de la medición.

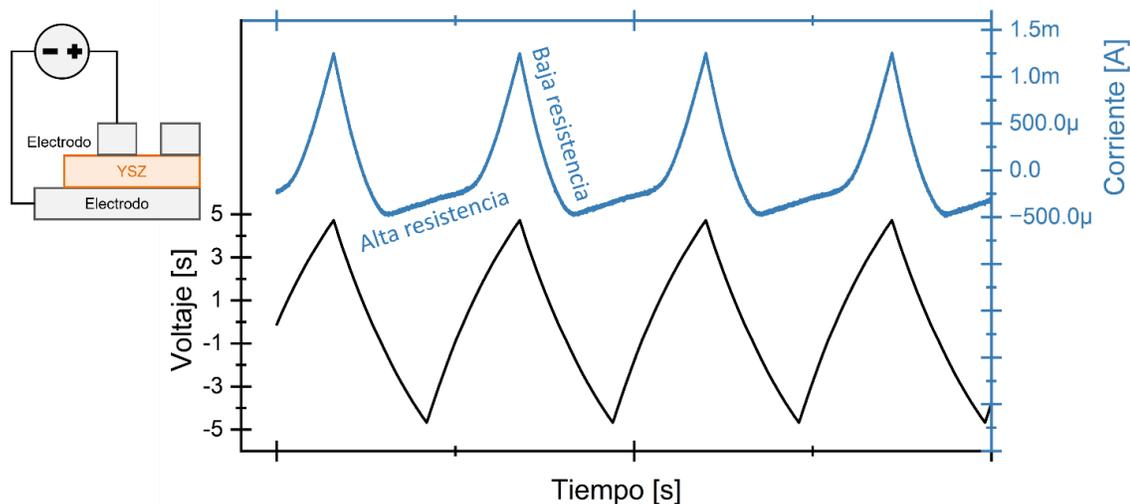


Figura 16. Esquema representativo de la caracterización eléctrica mediante barridos de voltaje superpuestos para identificar mecanismos de transporte secundarios en dispositivos MIM con electrolitos de películas delgadas de YSZ.

2.7 Caracterización de materiales

Los electrolitos YSZ dopados con TiO_2 se caracterizaron abordando aspectos estructurales, de superficie, ópticos y fisicoquímicos. En primer lugar, se examinó la microestructura mediante un microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM) (JEOL JEM-2100F, STEM), y las muestras se prepararon con un microscopio electrónico de barrido con haz de iones enfocado (JEOL JIB-4500, SEM+FIB). A continuación, se analizó la estructura cristalina mediante difracción de rayos X (DRX) en modo de ángulo rasante (equipo Panalytical X'pert, unidad Pro MRD) con un ángulo de incidencia de 1° y una resolución de 0.02° . Adicionalmente, se realizó espectroscopía de impedancia utilizando un analizador de impedancia Keysight e4990a para estudiar el comportamiento de permitividades a bajas frecuencias. Las mediciones se realizaron a 20 Hz, aplicando un voltaje de corriente alterna de 150 mV.

Posteriormente, la morfología de la superficie se evaluó con un microscopio de fuerza atómica (AFM, sistema Park modelo XE-70 y sistema Bruker Icon) en modo de contacto, mientras que la función de trabajo se determinó mediante microscopía de fuerza por sonda Kelvin (KPFM, equipo Bruker Icon).

El estado de oxidación de Zr e Y en YSZ y el Ti incorporado se investigó mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, sistema SPECS con PHOIBOS 150 WAL) y se determinó la función dieléctrica de la superficie mediante espectroscopia de pérdida de energía por reflexión (REELS, sistema SPECS).

Asimismo, se realizaron mediciones de ángulos de contacto con el agua para evaluar la hidrofobicidad superficial de las muestras (Goniómetro Ossila). La banda prohibida de los electrolitos se determinó mediante transmitancia UV-Vis (Agilent Cary-60) en el rango de 190 nm a 1100 nm, normalizando los espectros a la transmitancia máxima de los sustratos de zafiro.

Finalmente, el espesor y las constantes ópticas de los electrolitos se calcularon mediante elipsometría espectroscópica (equipo IR-VASE MARK II). Estas mediciones se realizaron en incidencias de 50 °, 60 ° y 70 ° en el rango de 200 nm a 40 μm.

Capítulo 3. Resultados

Este capítulo de resultados está estructurado en varias subsecciones donde se presentará una exploración detallada de las propiedades de los electrolitos de YSZ, fundamentales para el avance de dispositivos de almacenamiento de energía en estado sólido.

Comenzando con la determinación de los coeficientes de difusión mediante cronoamperometría, se analizará progresivamente a la movilidad iónica y su relación con parámetros operacionales como la temperatura y el voltaje. Se evidenciará cómo dichos factores influyen directamente en la movilidad de las vacancias de oxígeno y la eficacia de las reacciones redox.

Por otro lado, a través de la técnica de voltametría cíclica, se describirá la dinámica de las reacciones redox en la interfaz YSZ/Electrodo. Se discutirán tanto los fenómenos observados en las mediciones eléctricas como las implicaciones prácticas de los resultados obtenidos.

Además, se presta especial atención a la caracterización mediante la técnica galvanostática, la cual permiten cuantificar el almacenamiento de energía en los distintos modos de operación. Esta parte de los resultados subraya la relevancia de la conductividad iónica en el rendimiento global de los dispositivos.

La sección sobre la conmutación resistiva destaca cómo el fenómeno de memresistencia se manifiesta en estos dispositivos bajo ciertas condiciones de operación, abriendo un campo de posibilidades para su uso en aplicaciones de memoria y conmutación. A través del análisis de la respuesta de los dispositivos a diferentes voltajes, se ilustra la dualidad de comportamiento del YSZ, sirviendo tanto para almacenamiento de energía como para aplicaciones de conmutación resistiva.

Finalmente, la última subsección detalla el impacto de la incorporación de TiO_2 en la estructura y el comportamiento eléctrico del YSZ.

3.1 Coeficientes de difusión de los electrolitos de YSZ

La Figura 17a muestra las curvas de cronoamperometría tomadas a temperaturas entre 100 y 170 °C, aplicando 1 V durante 60 s en un dispositivo Ru/YSZ_{80nm}/Au. Se observa que, a medida que la temperatura de operación aumenta, la corriente experimenta una disminución más gradual. Además, se observa un

aumento significativo en el valor estacionario a lo largo del tiempo, especialmente a temperaturas más altas. Estos resultados se ajustaron mediante la ecuación 1 para llevar a cabo un análisis detallado de la constante de difusión. Dada la dependencia de las curvas con la temperatura, primero ajustamos las contribuciones i_{difusiva} e $i_{\text{capacitiva}}$ con la ecuación de Arrhenius:

$$i = i_0 \times e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (5)$$

donde i puede ser i_{difusiva} , $i_{\text{capacitiva}}$ e i_{residual} . i_0 es el factor exponencial relacionado con la frecuencia de colisiones entre portadores de carga durante el transporte, E_a es la energía de activación, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Después de aplicar logaritmo natural a los términos de la ecuación 5 es posible determinar E_a mediante regresión lineal.

El gráfico de Arrhenius para i_{difusiva} y $i_{\text{capacitiva}}$ se muestra en la Figura 17b. Como se observa, la contribución difusiva es mayor a cualquier temperatura que la capacitiva. Por otro lado, la energía de activación es similar en ambos términos, 0.64 eV y 0.63 eV, respectivamente. El valor es similar al reportado para la migración de vacancias de oxígeno en electrolitos de YSZ (Ahamer et al., 2017; Cho et al., 2019), incluso bajo condiciones de operación de corriente continua (Wakiya et al., 2006). En general, el resultado es consistente con el conocimiento establecido. La polarización del electrolito YSZ produce la migración de vacancias de oxígeno y una doble capa eléctrica (EDLC por sus siglas en inglés) en la interfaz electrodo/YSZ (Hendriks et al., 2002), que, en dispositivos de almacenamiento de energía en estado sólido, recientemente se ha aprovechado en microsupercapacitores (Chang et al., 2015) y nanosupercapacitores (Vazquez-Arce et al., 2022).

Después de identificar las vacancias de oxígeno como los portadores de carga limitantes en el transporte eléctrico de YSZ bajo las condiciones de operación dadas, se calcularon las constantes de difusión y la concentración de portadores mediante la ecuación 1. Los coeficientes de difusión obtenidos se presentan en la Figura 18a. Como se discutió anteriormente, la difusión de las vacancias de oxígeno en el electrolito YSZ es un proceso estimulado térmicamente por lo que, al aumentar la temperatura, incrementa la difusividad.

Después de identificar las vacancias de oxígeno como los portadores de carga limitantes en el transporte eléctrico de YSZ bajo las condiciones de operación dadas, se calcularon las constantes de difusión y la concentración de portadores mediante la ecuación 1.

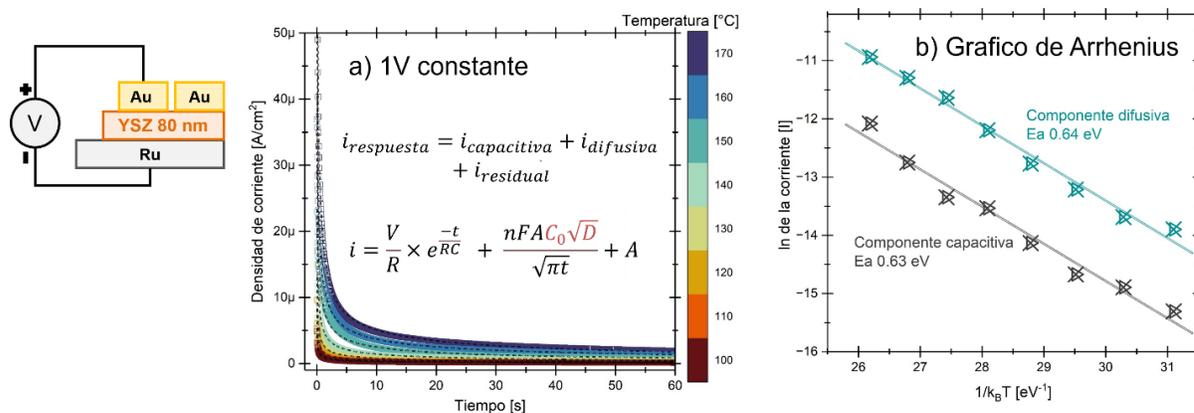


Figura 17. Caracterización de la Difusión en Electrolitos de YSZ. a) Curvas de cronoamperometría tomadas a temperaturas entre 100 y 170 °C en un dispositivo Ru/YSZ_{80nm}/Au, aplicando 1 V durante 60 s. b) Gráfico de Arrhenius para las contribuciones i_{difusiva} e $i_{\text{capacitiva}}$.

Los coeficientes de difusión obtenidos se presentan en la Figura 18a. Como se discutió anteriormente, la difusión de las vacancias de oxígeno en el electrolito YSZ es un proceso estimulado térmicamente por lo que, al aumentar la temperatura, incrementa la difusividad. Asimismo, se determinaron valores teóricos de los coeficientes de difusión mediante el método del momento estadístico para resolver la ecuación general para la difusión (Van Hung et al., 2013):

$$D = r_1^2 n_1 f \frac{\omega_0}{2\pi} e^{\frac{S_v^f}{k_B}} e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (6)$$

donde r_1^2 es la distancia más cercana entre dos sitios de red que contienen O^{2-} , n_1 es el número de O^{2-} en las primeras posiciones vecinas más cercanas a la vacante de oxígeno, f es el factor de correlación, ω_0 es la frecuencia de oscilación de los O^{2-} alrededor de su posición de equilibrio, S_v^f es la entropía para la formación de una vacante de oxígeno, E_a es la energía de activación para la migración de la vacante de oxígeno en las capas cristalinas, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Los resultados concordaron relativamente bien con los datos experimentales, como se aprecia en la Figura 18a.

Un aspecto interesante se presenta al reducir el grosor del YSZ, tal como se muestra en la Figura 18b. Al disminuir el espesor del YSZ (a una temperatura de 70 °C como ejemplo), la constante de difusión aumenta. Además, los cálculos teóricos exhiben un patrón similar. Estos cálculos consideran que la discontinuidad en los potenciales de interacción iónica y las oscilaciones no armónicas de la red en la superficie generan una expansión de la red, formando rutas de difusión rápida para las vacancias de oxígeno. En materiales cristalinos, los átomos están ordenados en patrones periódicos. En la superficie, esta periodicidad se

pierde, lo que lleva a que los átomos allí tengan menos interacciones y más libertad de movimiento (Atkinson, 1988). Por otra parte, en el interior de un material cristalino, los átomos oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio de manera que se puede aproximar por un potencial armónico. Sin embargo, en la superficie, la ausencia de vecinos y la alteración del potencial de interacción conducen a oscilaciones que no se ajustan a este comportamiento ideal, es decir, se vuelven no armónicas (Franklin, 1967). La combinación de la discontinuidad en los potenciales y las oscilaciones no armónicas en la superficie puede llevar a una expansión local de la red cristalina. En la superficie, esto hace que los átomos estén más separados, creando más espacio para que las vacancias de oxígeno o defectos similares se muevan con mayor facilidad.

Por esta razón, los coeficientes de difusión de las capas de la superficie resultan ser aproximadamente tres órdenes de magnitud mayores en comparación con los del YSZ en el volumen. A medida que disminuye el espesor, la influencia de las capas superficiales aumenta rápidamente y, en consecuencia, se incrementa el coeficiente de difusión del YSZ. Por tanto, para este caso el coeficiente de difusión de las películas de YSZ se determina considerando dos capas cristalinas externas y $n-2$ capas cristalinas internas:

$$D \approx \frac{2D_{\text{ex}} + (n - 2)D_{\text{in}}}{n} \quad (7)$$

donde n representa el número de capas cristalinas de la película delgada de YSZ, y D_{ex} y D_{in} son los coeficientes de difusión de las capas cristalinas externas e internas, respectivamente.

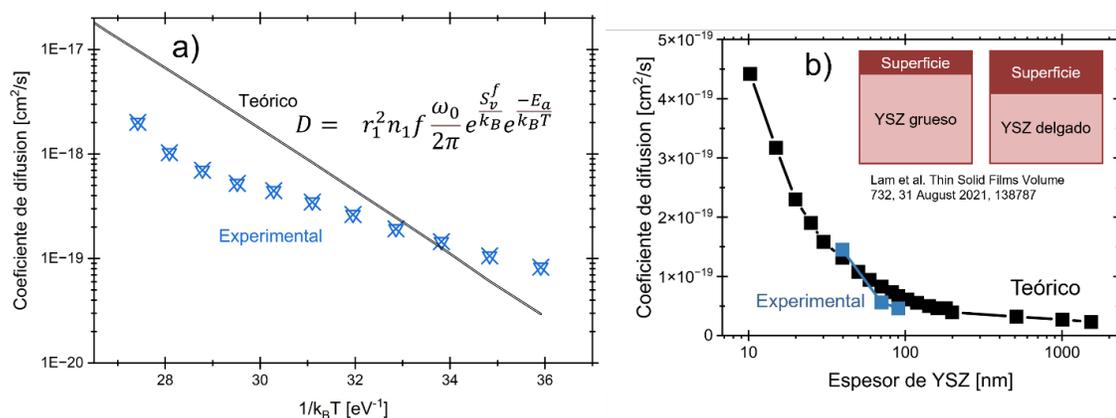


Figura 18. Análisis de los coeficientes de difusión en películas delgadas de YSZ. a) Correlación de los resultados experimentales y teóricos de los coeficientes de difusión en función de la temperatura para YSZ de 80 nm. b) Variación del coeficiente de difusión con el espesor de la película de YSZ a una temperatura de 70 °C.

En relación con el término C_0 de la ecuación 1, surgen preguntas interesantes sobre si la temperatura solo afecta la difusividad o también a la concentración de portadores en el contexto de la conducción iónica. En nuestras celdas, la concentración de Y_2O_3 en el YSZ es aproximadamente del 10%. En consecuencia, la concentración nominal de vacancias de oxígeno, C_0 (dos vacancias de oxígeno por cada átomo de itrio), es alrededor de 20% molar. Al ajustar las curvas experimentales de corriente con este valor, se obtuvieron ajustes con un alto error (no se muestran), lo que sugiere la necesidad de explorar otras posibilidades. Una alternativa es considerar C_0 como la concentración de vacancias de oxígeno móviles y suponer que esta aumenta con la temperatura, con un valor máximo igual a la concentración nominal. Esta suposición implica que, inicialmente, no todas las vacancias de oxígeno introducidas por Y_2O_3 son móviles. Al tener esto en cuenta, la Figura 19a ilustra que a medida que la temperatura aumenta, no solo se incrementa el coeficiente de difusión, sino que también se observa un aumento en la concentración de vacancias de oxígeno involucradas en el transporte eléctrico.

Para YSZ con 8% y 43% de Y_2O_3 , la hipótesis de vacancias de oxígeno móviles fue respaldada por Chen et al. En nuestro estudio, al comparar los valores de C_0 obtenidos a diferentes temperaturas, observamos una sólida correlación con los datos recopilados por Chen y colaboradores (Chen et al., 2012). Esto respalda la idea de que la temperatura mejora la difusividad y aumenta la concentración de portadores de carga. Ahora, teniendo en cuenta que la concentración de vacancias móviles aumenta con la temperatura, podemos evaluar el efecto del campo eléctrico aplicado en un caso específico. En la Figura 19b se presentan el coeficiente de difusión D y la concentración de portadores C_0 del dispositivo Ru/YSZ_{80nm}/Au al aplicar diferentes voltajes que varían desde 0.25 V hasta 1.5 V a 170 °C. Ambos parámetros muestran una relación casi lineal con el voltaje en el rango seleccionado, lo que indica que el transporte en electrolitos sólidos de YSZ depende del voltaje de operación, además de la temperatura.

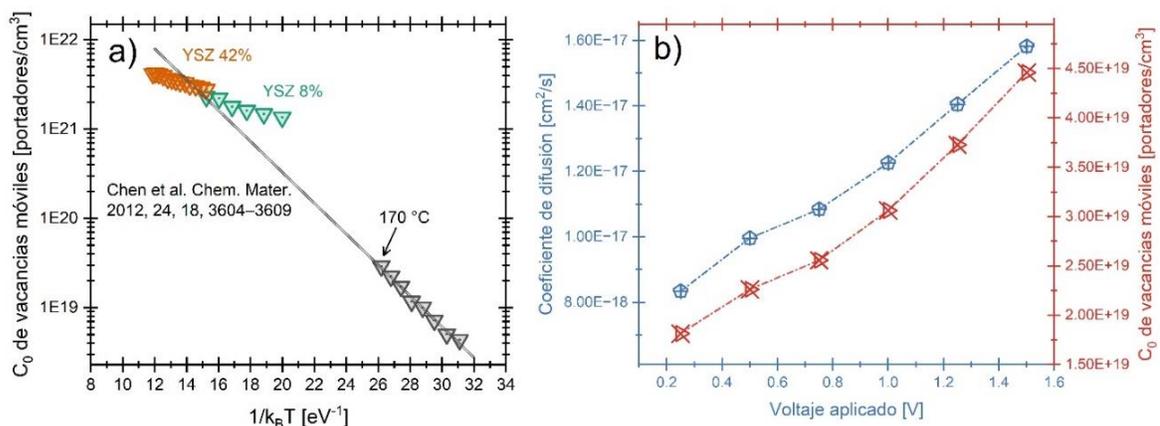


Figura 19. Influencia de la temperatura en la concentración de vacancias de oxígeno móviles. b) Impacto del voltaje en la difusividad y concentración de vacancias de oxígeno móviles en YSZ de 80 nm a 170 °C.

3.2 Caracterización de material de los electrolitos de YSZ

En esta sección, presentaremos los resultados de la caracterización general de las capas Ru/YSZ investigadas en este estudio. Comenzando con las micrografías STEM, la Figura 20a muestra la micrografía de la capa inicial de Al_2O_3 depositada mediante ALD, la cual carece de planos de red distinguibles, sugiriendo una estructura amorfa.

Por otro lado, en la Figura 20b, se observa una interfaz bien definida entre Al_2O_3 y Ru, mientras que la Figura 20c muestra la película de Ru depositada por pulverización catódica, exhibiendo una estructura altamente policristalina. La Figura 20d presenta la interfaz Ru/YSZ, y la Figura 20e muestra la capa de YSZ, que presenta características policristalinas en concordancia con informes previos sobre YSZ ALD (Kim et al., 2015; J. Park et al., 2016).

Para evaluar la estructura cristalina y el tamaño de los cristalitas, se midieron los patrones de difracción de rayos X (XRD), como se muestra en la Figura 20f. El YSZ exhibe una estructura cúbica con crecimiento preferencial en el plano (200), mientras que el Ru adopta una estructura hexagonal. Las cartas cristalográficas ICCD utilizadas para YSZ fueron 00-30-1468 y para Ru, 00-01-1253.

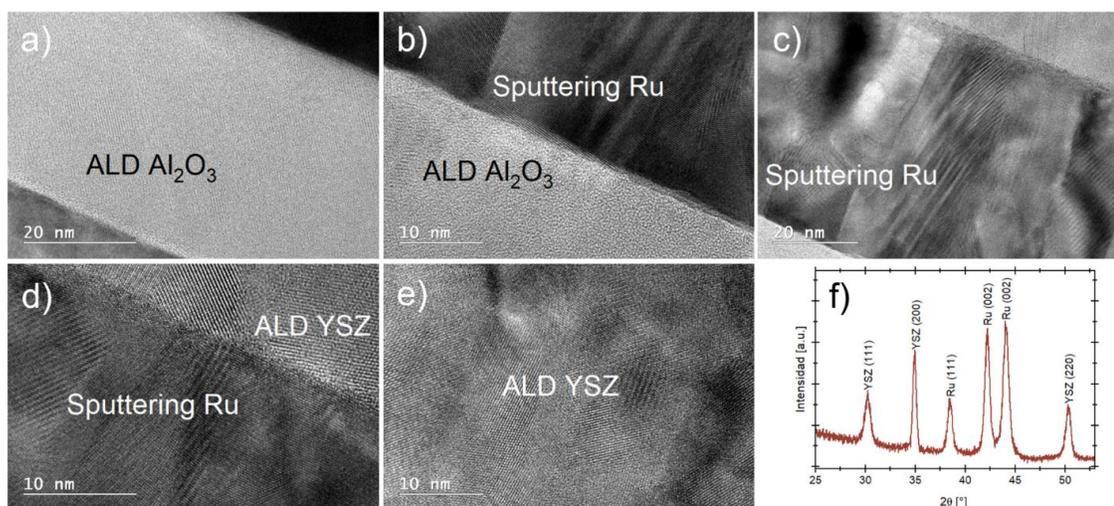


Figura 20. Caracterización de capas Ru/YSZ: a) Micrografía STEM de la capa inicial de Al_2O_3 ALD; b) Interfaz entre Al_2O_3 y Ru; c) Película de Ru; d) Interfaz Ru/YSZ ALD; e) YSZ ALD; f) Patrones de difracción de rayos X de las capas Ru/YSZ.

El tamaño de los cristalitas (D) de la película de Ru y YSZ se calculó utilizando la ecuación básica de Scherrer (Muniz et al., 2016):

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (8)$$

donde K es la constante de Scherrer (valor de 0.9), λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de difracción, y β es el ancho a media altura (FWHM) de la señal de difracción. Utilizando los planos (200) de YSZ y (002) de Ru, se calcularon tamaños de cristalitas de 20 y 15 nm, respectivamente.

Continuando con la caracterización, se analizó el espectro de transmitancia del YSZ, que se creció sobre sustratos de zafiro transparentes, como se muestra en la Figura 21a. Para propósitos de este análisis, la transmitancia del sustrato de zafiro se presenta en la curva como un 100%, este valor ha sido normalizado para facilitar la comparación. La transmitancia real de los sustratos de zafiro es de aproximadamente 85%. La banda prohibida óptica se determinó mediante un ajuste de Boltzmann, obteniendo un valor de 5.41 eV.

Adicionalmente, la dependencia de la constante dieléctrica (ϵ') con la temperatura se presenta en la Figura 21b. Se observa un aumento en la permitividad ϵ' desde 58 a 50 °C hasta 209 a 200 °C, con un punto de inflexión alrededor de los 100°C. Estos valores son mayores a los reportados en investigaciones previas sobre YSZ ALD, donde se obtuvieron valores similares para la constante dieléctrica. Molina et al. (Molina-Reyes et al., 2018) reportaron valores de ϵ' de 30 para YSZ ALD de 65 nm, mientras que Park y colaboradores (B. E. Park et al., 2017) midieron una constante dieléctrica de 30 para YSZ ALD de 10 nm.

Además, la Figura 21b también compara la constante dieléctrica de YSZ de espesor en el orden de milímetros, demostrando un aumento significativo de ϵ' cuando el espesor disminuye al orden nanométrico. Este fenómeno podría atribuirse a una variedad de factores físicos intrínsecos a las propiedades de las películas delgadas nanométricas, donde el confinamiento cuántico puede modificar las propiedades electrónicas y dieléctricas (Lenac & Šunjić, 1979). La proporción de superficie en relación con el volumen se incrementa considerablemente, lo que puede llevar a una mayor polarización en estas interfaces, contribuyendo al aumento de la permitividad dieléctrica (Nakamura, 1994). Adicionalmente, como se explicó en la Sección 3.1, la mayor libertad de movimiento y separación interatómica más en la superficie del YSZ puede mejorar no solo el movimiento de las vacancias de oxígeno y otros defectos, sino que también generar una polarización local más pronunciada.

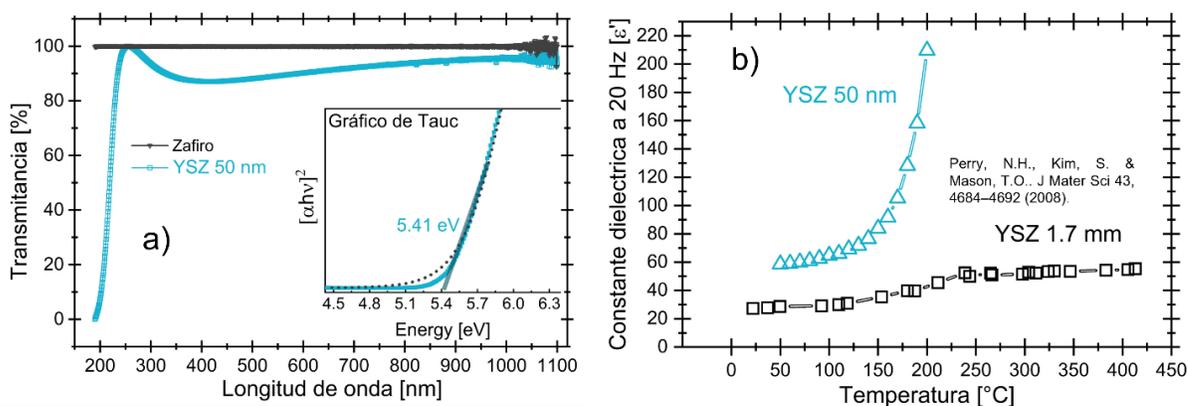


Figura 21. a) Espectro de transmitancia de YSZ de 50 nm crecido sobre zafiro con banda prohibida óptica determinada mediante ajuste de Boltzmann; b) Dependencia de la constante dieléctrica (ϵ') a 20 Hz con la temperatura.

3.3 Identificación de reacciones redox en los electrodos mediante voltametría cíclica

En esta sección, se presentan los resultados de la identificación de reacciones redox en los electrodos a través de voltametría cíclica. Se explora el efecto de la temperatura, de la ventana de potenciales de trabajo, el número de ciclos de carga-descarga y el tiempo de carga.

La Figura 22a presenta los voltamperogramas obtenidos en un rango de 0 a 1.8 V con una velocidad de barrido de 10 mV/s, a temperaturas entre 50 y 200 °C para un dispositivo Ru/YSZ_{50nm}/Ru. Para una mejor visualización de las formas de las curvas, seleccionamos tres temperaturas representativas: 50 °C, un punto intermedio a 140 °C y la temperatura más alta, 200 °C. Estas curvas muestran diferencias, como se observa en la Figura 22b.

A 50 °C, la curva exhibe una inclinación, alejándose del comportamiento rectangular típico de la doble capa eléctrica en electrolitos líquidos (Ott et al., 2021). La descripción matemática de estas curvas fue abordada por Boonpakdee (Boonpakdee et al., 2018) y colaboradores, quienes emplearon circuitos eléctricos con resistencias en paralelo, atribuyéndolas a la resistencia del electrolito, en este caso, YSZ.

A una temperatura de 140 °C, se observa un pico de reducción a 1.2 V que alcanza su máxima intensidad a 200 °C. Este tipo de curva es común en supercondensadores pseudocapacitivos de superficie (Kumar et al., 2018). La activación de la conducción iónica en YSZ, junto con la carga acumulada por las vacancias de oxígeno, O²⁻ o los grupos OH residuales de la síntesis de ALD, puede establecer un mecanismo pseudocapacitivo con los electrodos de Ru.

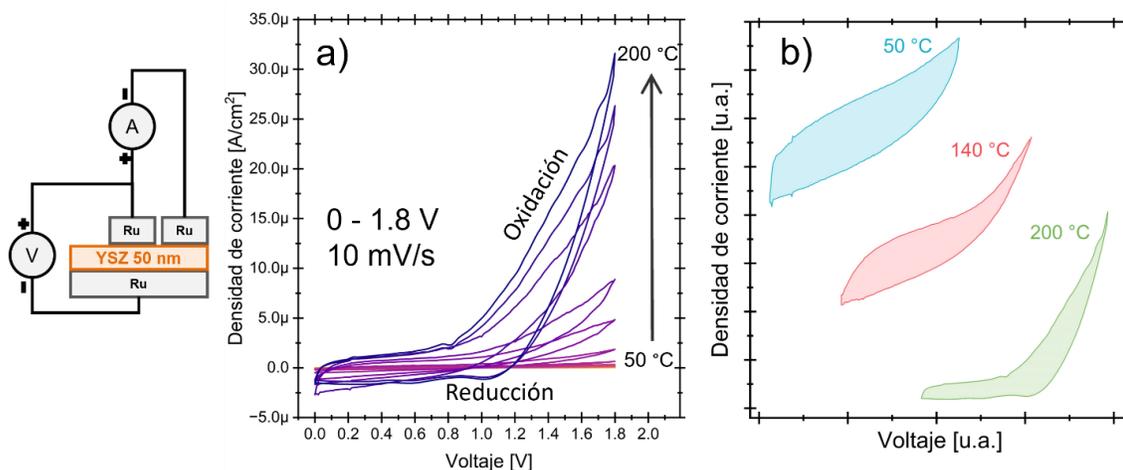


Figura 22. a) Voltamperogramas obtenidos mediante voltimetría cíclica en la ventana de potencial 0-1.8 V a una velocidad de barrido de 10 mV/s, a temperaturas de entre 50 y 200 °C. b) Formas de las curvas a 50, 140 y 200 °C.

Continuando con los resultados, en la Figura 23a se presentan los voltamperogramas obtenidos al variar la ventana de potencial en un experimento realizado a 170 °C. En el rango de -0.5 V a 0.5 V, la curva conserva principalmente la forma de un capacitor, como se describió en la Figura 22b. A medida que se amplía la ventana de potencial a -2 V a 2 V, comienzan a observarse picos de reducción ($\text{RuO}_x \rightarrow \text{Ru} + x\text{O}^{2-}$), cuya intensidad y posición varían al expandir aún más la ventana de potencial hasta alcanzar el rango de -3 V a 2 V.

Es importante señalar que la forma de la curva durante el sentido positivo permanece constante, lo que sugiere que el proceso de oxidación ($\text{Ru} + x\text{O}^{2-} \rightarrow \text{RuO}_x$) depende más del tiempo que del potencial aplicado.

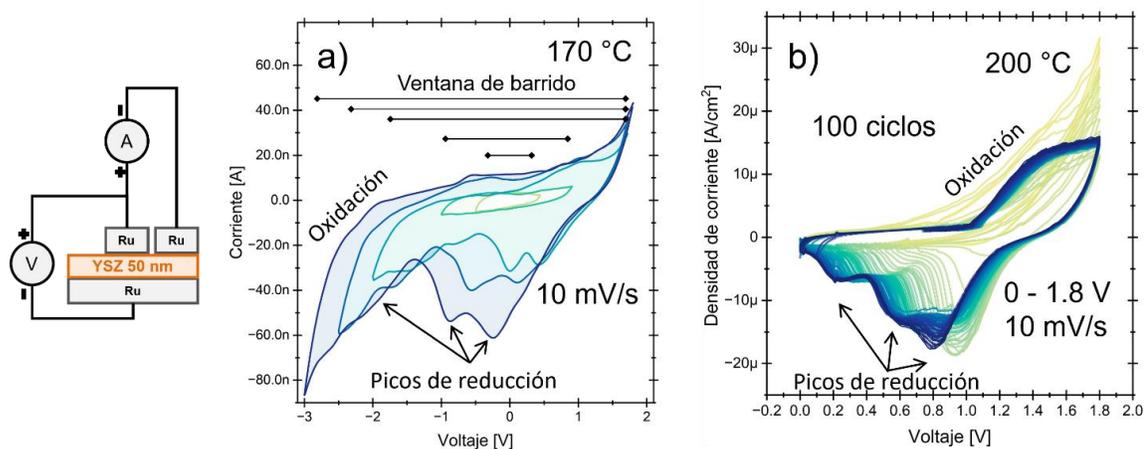


Figura 23. Voltamperogramas obtenidos variando la ventana de potencial y el número de ciclos de operación. a) Variación de la ventana de potencial a 170 °C. b) Influencia del número de ciclos de operación a 200 °C.

Por otro lado, se observa un fenómeno similar al variar el número de ciclos de operación, como se muestra en la Figura 23b. Para este experimento, la temperatura de operación fue de 200 °C. Al incrementar el número de ciclos de operación en una ventana de potencial de 0 a 1.8 V, empiezan a aparecer picos de reducción cuya intensidad y posición se desplazan hacia potenciales más bajos a medida que aumenta el número de ciclos de operación.

En la última serie de experimentos, presentados en la Figura 24a, se caracterizó la influencia de la variación del tiempo de carga. Durante estos ensayos, se aplicaron diferentes tiempos de carga de entre 1 a 30 minutos, a un voltaje constante de 2 V. Independientemente después, se llevó a cabo la voltametría cíclica desde 2 V hasta -3 V con el objetivo de identificar la reacción de reducción $\text{AuO}_x \rightarrow \text{Au} + x\text{O}^{2-}$, en una celda de Co/YSZ_{100nm}/Au.

La evolución observada en los voltamperogramas revela que, al aumentar el tiempo de carga, aparecen tres picos de reducción que toman una forma más pronunciada, incrementan en intensidad y se desplazan hacia potenciales más bajos.

En la Figura 24b, se presentan los voltamperogramas obtenidos por Jaccoud y colaboradores (Jaccoud et al., 2007) en experimentos similares, pero utilizando una celda Pt/YSZ/Pt. La similitud entre sus resultados y los nuestros, permite establecer nuestra interpretación a partir de las conclusiones previas de Jaccoud et al.

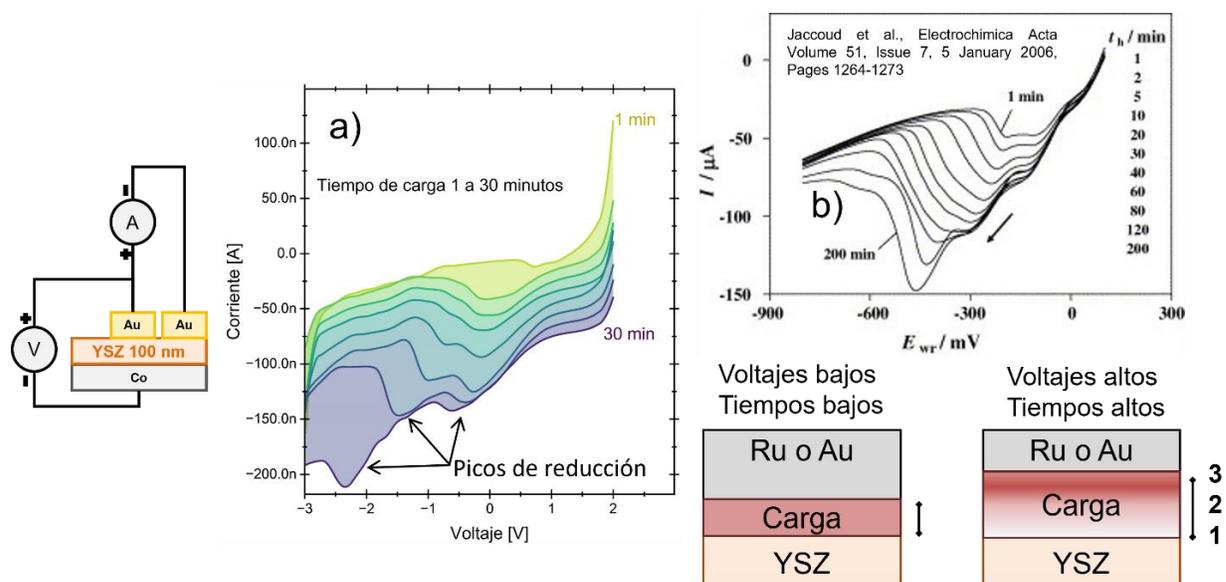


Figura 24. a) Voltamperogramas de los experimentos de variación del tiempo de carga de entre 1 y 30 minutos a un voltaje de 2 V. b) Comparación de los voltamperogramas obtenidos en experimentos similares por Jaccoud et al. (Jaccoud et al., 2007) para una celda Pt/YSZ/Pt.

El primer pico (proceso 1) se atribuye a la formación rápida de una monocapa de óxido de oro en la interfaz Au/YSZ. El segundo pico y tercer pico, paralelo al proceso 1, implica el lento crecimiento de la capa de óxido de oro desde la interfaz Au/YSZ hacia el interior del electrodo de oro. De esta manera, los picos 2 y 3 se originan de óxidos de oro ubicados a distintas profundidades dentro del electrodo. En paralelo, llevamos a cabo una serie de caracterizaciones mediante AFM y XPS en los electrodos superiores de oro, debido a la formación de "burbujas" o "ampollas" durante los ciclos de operación. La figura 25a muestra la topografía de un electrodo de oro recién sintetizado, destacando su homogeneidad.

En la figura 25b, presentamos la topografía de un electrodo de oro después de una carga de 5 minutos a 2 V, evidenciando la formación de burbujas o ampollas, presumiblemente atribuibles a la generación de O_2 molecular en la interfaz Au/YSZ durante la formación del óxido de oro.

La formación de la capa de óxido de oro hacia el interior electrodo de Au se vuelve progresivamente más lenta, ya que la capa de óxido puede obstaculizar la difusión de nuevos O^{2-} que se transportan hacia mayores profundidades en el electrodo. Esta ralentización podría aumentar la probabilidad de que los O^{2-} bloqueados se recombinen como O_2 molecular en fase gaseosa, dando lugar a la formación de estas burbujas.

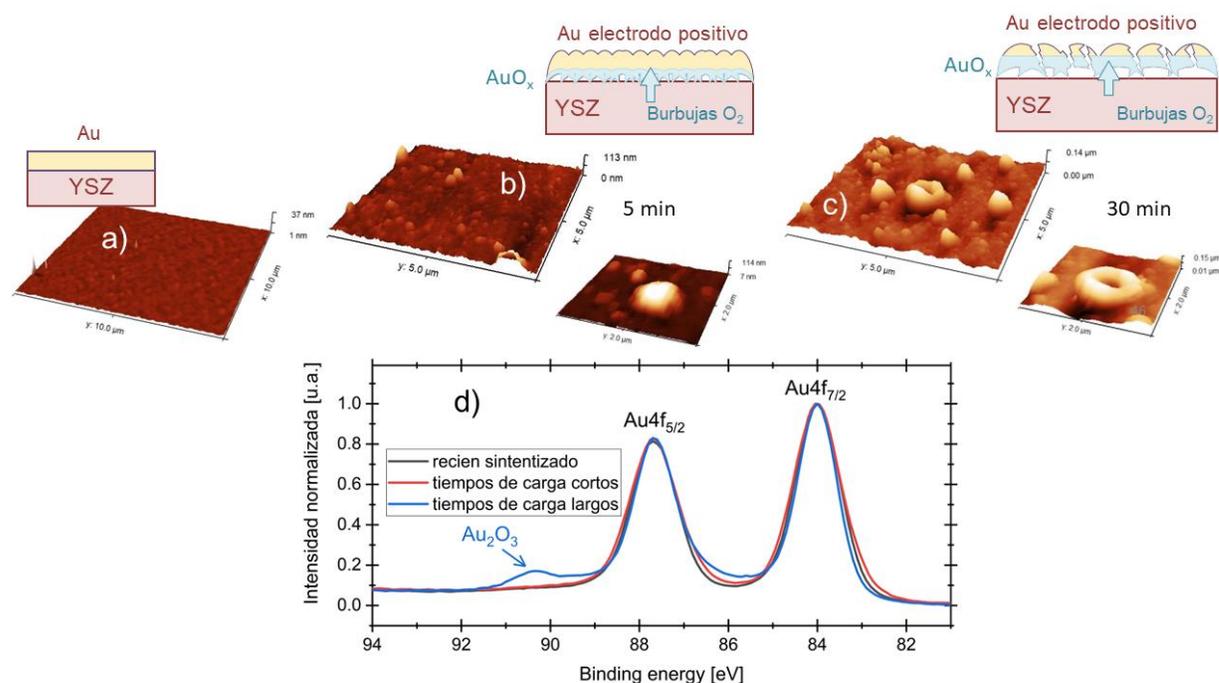


Figura 25. Caracterización de electrodos de oro mediante AFM y XPS. a) Topografía de un electrodo de oro recién sintetizado, b) Topografía de un electrodo de oro después de 5 minutos de carga, c) Topografía de electrodos de oro después de 30 minutos de carga. d) Mediciones de XPS de alta resolución para la señal de oro Au4f en los electrodos en los tres escenarios presentados.

Finalmente, en la figura 25c se presenta la topografía de los electrodos de Au después de operar el dispositivo con una carga de 30 minutos a 2V. Se observa que estas burbujas o ampollas son más grandes y han "reventado", adquiriendo una forma de cráter. En este punto, especulamos que la acumulación de O_2 molecular ejerció suficiente presión sobre el electrodo de oro como para provocar su ruptura.

Estos hallazgos se complementaron con mediciones de XPS de alta resolución para la señal de oro Au4f en los electrodos de los tres escenarios, como se observa en la figura 25d. Únicamente se detecta la oxidación del oro en el electrodo que exhibe los cráteres formados después de largos tiempos de carga.

3.4 Determinación del almacenamiento de energía mediante Galvanostática

En esta sección, presentamos los resultados cuantitativos del almacenamiento de energía obtenidos mediante ciclos de carga-descarga galvanostática. En la Figura 26a, se muestran las curvas correspondientes a dichas pruebas tomadas en un rango de temperatura de 50 a 200 °C, a 1.8 V con una corriente constante de $\pm 2.2 \mu A/cm^2$ para un dispositivo Ru/YSZ_{50nm}/Ru. Al aumentar la temperatura, observamos un incremento en el tiempo del ciclo de carga-descarga, alcanzando aproximadamente 2000 s, debido al aumento de la conductividad iónica del YSZ. Este fenómeno se traduce en un aumento del almacenamiento de energía.

Asimismo, en la Figura 26b, se presenta la capacitancia areal en función de la temperatura. En el rango de 50 a 100 °C, la capacitancia permanece casi constante, con incrementos graduales desde $1.25 \mu F/cm^2$ hasta $1.49 \mu F/cm^2$. Sin embargo, por encima de los 100 °C, la capacitancia experimenta un aumento significativo, llegando a $645 \mu F/cm^2$ a 200 °C. En la misma figura, se comparan los resultados con los de los supercapacitores de electrodos simétricos Si/SiC/YSZ/SiC/Si y Si/YSZ/Si fabricados por Chang y colaboradores (Chang et al., 2015), destacando la competitividad de nuestros valores de capacitancia.

Por otro lado, los valores de almacenamiento de energía se representan en un gráfico de Ragone en la Figura 26c. La tendencia observada en la capacitancia con la temperatura se traduce en un aumento de la densidad de energía, desde 0.129 mWh/cm^3 a una temperatura de operación de 50 °C hasta 60.4 mWh/cm^3 a 200 °C. Además, no se observan cambios significativos en la densidad de potencia. Se compara con supercapacitores de alta temperatura (Göhlert et al., 2017; Zang et al., 2017), destacando la competitividad de nuestro dispositivo en términos de densidad de energía.

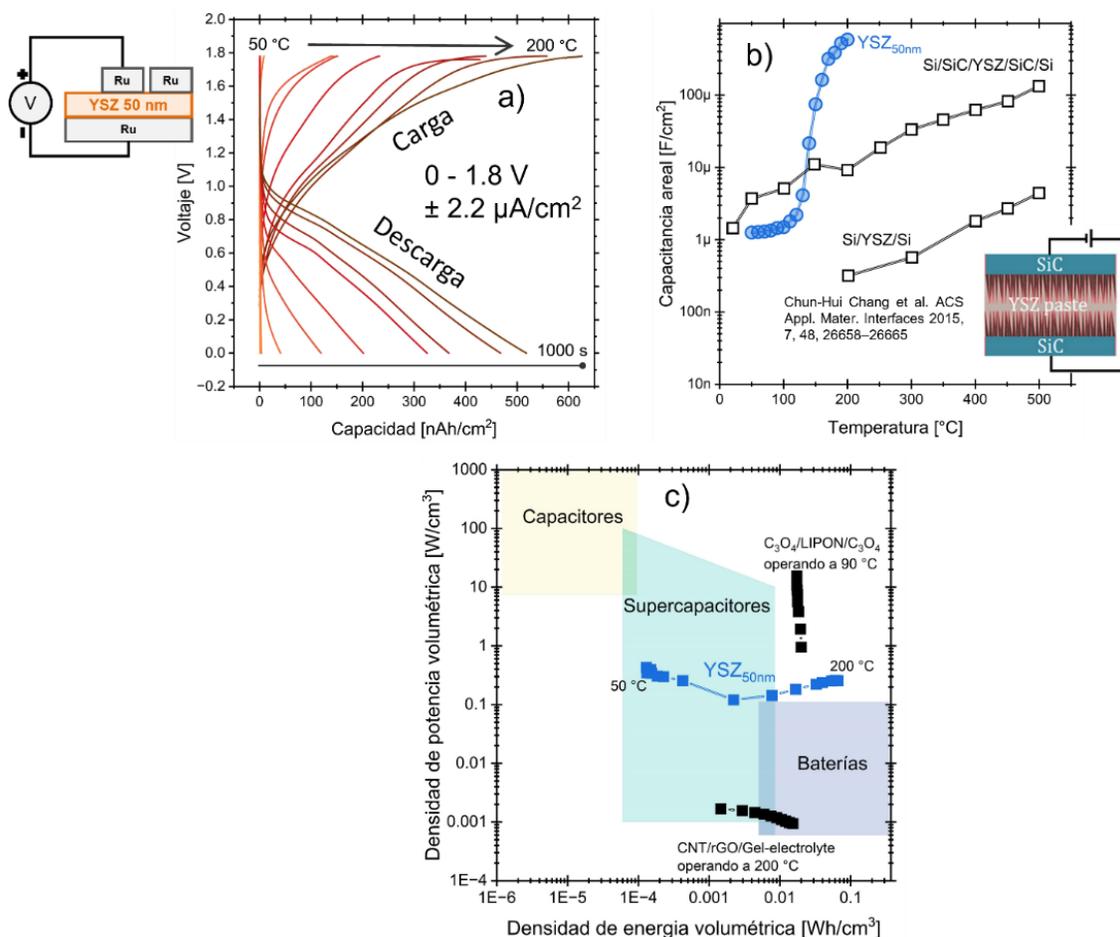


Figura 26. a) Curvas de carga-descarga galvanostática a 1.8 V y 2.2 A/cm² en el rango de temperatura 50-200 °C para el dispositivo Ru/YSZ_{50nm}/Ru. b) Variación de la capacitancia areal con la temperatura y comparación con supercondensadores de electrodos simétricos Si/SiC/YSZ/SiC/Si y Si/YSZ/Si. c) Gráfico de Ragone obtenido de las curvas de carga-descarga galvanostática con comparación de supercapacitores de alta temperatura.

En esta serie de experimentos, también se evaluó la descarga galvanostática a -2.2 μA/cm², variando el voltaje de carga entre 3 y 5.25 V a una temperatura de 120 °C, en un dispositivo Ru/YSZ_{100nm}/Au, como se ilustra en la Figura 27a. A medida que aumenta el voltaje de carga, las curvas de descarga muestran una prolongación en el tiempo y adoptan una forma tipo meseta. Esta forma de la curva de descarga sugiere que las reacciones redox de almacenamiento de carga en los electrodos comienzan a predominar, y la conducción a través del YSZ se da principalmente por O²⁻. En el Gráfico de Ragone de la Figura 27b, se presentan los resultados del dispositivo Ru/YSZ_{100nm}/Au en un rango de temperatura de 100 a 170 °C con 4 V de carga. Con este aumento del voltaje de operación, los valores de densidad de energía se asemejan más a los de una batería en comparación con los resultados a 1.8 V de la Figura 26c, donde se asemejan más a un supercapacitor. Además, en el mismo gráfico de Ragone se comparan los valores con baterías de

lito que operan a altas temperaturas (Kutbee et al., 2017; Pech et al., 2010; Zheng et al., 2018), destacando nuevamente la competitividad de nuestro dispositivo.

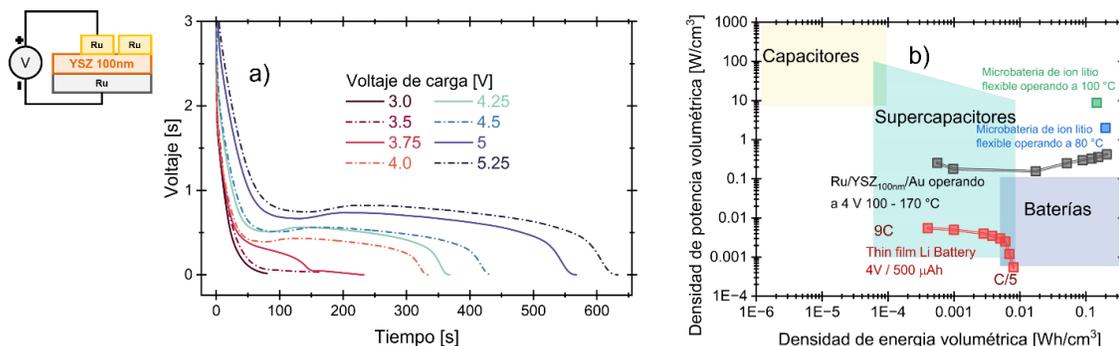


Figura 27. Curvas de descarga galvanostática a $-2.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ con variación del voltaje de carga (3 a 5.25 V) a 120°C en dispositivos Ru/YSZ_{100nm}/Au. b) Gráfico de Ragone comparativo en un rango de temperatura de 100 a 170°C con 4 V de carga. Se incluyen comparaciones con baterías de litio que operan a altas temperaturas.

3.5 Activación del Efecto de Memoria Resistiva

En esta sección, se presentan los resultados relacionados con la activación del efecto de memoria resistiva, también conocido como memresistencia. Ocurre al operar nuestros dispositivos a potenciales de carga $>2\text{ V}$ y temperaturas $>120^\circ\text{C}$. Cabe destacar, que el fenómeno de memresistencia ocurre de manera adicional al almacenamiento de energía en las interfaces metal/YSZ. Ambos fenómenos se desarrollan en paralelo cuando el voltaje de operación supera un umbral específico, como se discutirá a continuación. Para validar la existencia y modo de operación del fenómeno de memoria resistiva en nuestros dispositivos, se aplicó una señal de voltaje en dos etapas. En la primera, se aplicó voltaje constante por un tiempo determinado. Posteriormente, en la segunda etapa, después de alcanzar un tiempo umbral específico, se implementaron barridos de voltaje superpuestos al voltaje constante inicial como referencia. Se llevó a cabo un monitoreo continuo de la corriente durante todo el proceso (las curvas se describirán más adelante en la Figura 30).

La Figura 28a presenta un gráfico 3D de la corriente a través del tiempo, con una escala de 300 segundos, mientras se aplican distintos voltajes constantes de carga de entre 3.5 y 5.25 V a 120°C , en un dispositivo Ru/YSZ_{100nm}/Au. En los voltajes de carga más bajos, se observa que, después de la aplicación del voltaje constante, la corriente experimenta un decaimiento durante los primeros segundos atribuido a la polarización interna del YSZ y al almacenamiento de carga en las interfaces Metal/YSZ, fenómenos similares a los descritos en la sección 3.1. Desde la perspectiva de la memoria resistiva, esta etapa corresponde al estado de alta resistencia (HRS, por sus siglas en inglés) (Chua, 2011). Posteriormente, al

incrementar el voltaje constante, la corriente experimenta un aumento abrupto y constante después de un período denominado tiempo de incubación. Este intervalo termina con la corriente alcanzando un valor estacionario máximo que corresponde al estado de baja resistencia (LRS, por sus siglas en inglés). En el mismo gráfico 3D, se presenta una línea blanca punteada que visualiza el tiempo de incubación asociado a cada voltaje constante aplicado.

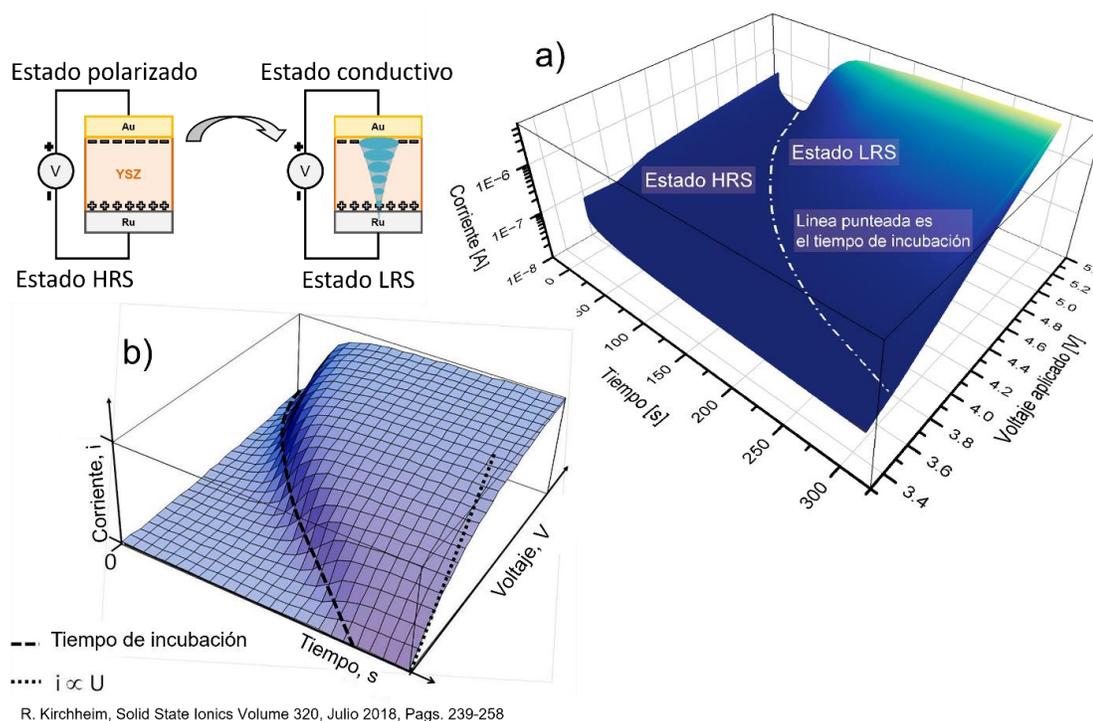


Figura 28. a) Curva 3D de la corriente en función del tiempo al aplicar diferentes voltajes constantes de carga (3.5-5 V) en un dispositivo Ru/YSZ/Au. b) Simulación 3D del comportamiento de la corriente a lo largo del tiempo para diferentes voltajes constantes según el modelo de transporte impulsado por voltaje propuesto por R. Kirchheim (Kirchheim, 2018).

Para describir el fenómeno de memresistencia observado, se recurre al modelo de transporte impulsado por voltaje propuesto por R. Kirchheim (Kirchheim, 2018), cuya simulación 3D del comportamiento de la corriente a lo largo del tiempo aplicando de diferentes voltajes constantes se presenta en la Figura 28b. Este modelo sugiere que el voltaje aplicado inicialmente induce la acumulación de vacancias de oxígeno doblemente cargadas $v_{\ddot{o}}$ en la interfaz del cátodo (Ru/YSZ). Paralelamente, los átomos de zirconio en el mismo cátodo reciben electrones, transformándose en Zr'_{Zr} . Tras superar el tiempo de incubación, las especies $v_{\ddot{o}}$ y Zr'_{Zr} acumuladas en el cátodo, comienzan a reaccionar siguiendo la siguiente ecuación:



Una vez formadas las especies v_{δ} , estas se desplazan hacia el ánodo de Au para después liberar su electrón extra:



Lo que conduce a un flujo de v_{δ} en dirección opuesta, asegurando la neutralidad eléctrica del sistema durante el fenómeno de memresistencia. El equilibrio de esta reacción de migración se refleja en el estado estacionario de la corriente, descrito anteriormente. La Figura 29 presenta un esquema que ilustra la descripción proporcionada.

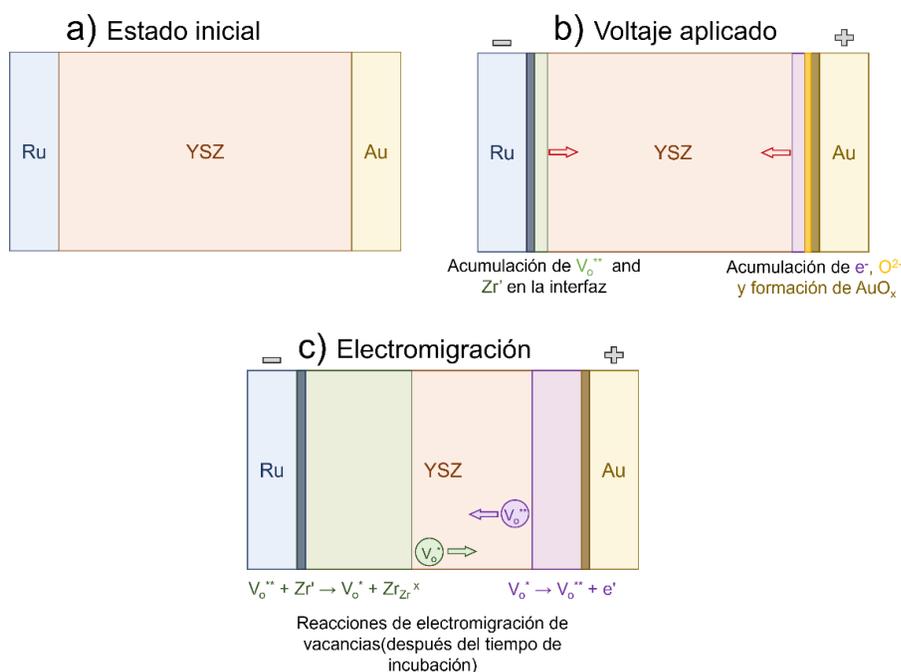


Figura 29. Ilustración del modelo de transporte impulsado por voltaje descrito por, para la memresistencia en interfaz Ru/YSZ/Au: a) Configuración inicial de la estructura Ru/YSZ/Au, b) Acumulación de v_{δ} y Zr_{Zr}^{\bullet} en la interfaz del cátodo y formación de AuO_x por reacción en la interfaz del ánodo, debido al voltaje de carga aplicado, y c) Migración de v_{δ} hacia el ánodo y formación de v_{δ}^{\bullet} tras liberar un electrón, lo que desencadena su migración de regreso al cátodo.

Una característica destacada del modelo de R. Kirchheim es su capacidad para calcular el voltaje umbral necesario para iniciar la electromigración. En la Figura 28a, al aplicar un voltaje de 3.5 V, la curva de corriente se mantiene constante durante los primeros 300 segundos, lo que plantea un desafío para determinar si la transición del estado HRS al estado LRS ocurrirá en un período más prolongado. La determinación se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{\sqrt{\tau_{\text{incubación}}}} = \sqrt{D_i} \frac{FU}{RTl} \quad (11)$$

donde R es la constante del gas ideal, T es la temperatura, l es el espesor del electrolito YSZ, F es la constante de Faraday y U es el voltaje aplicado. El voltaje aplicado U , es proporcional con la raíz cuadrada del recíproco del tiempo de incubación, $1/\sqrt{\tau_{\text{incubación}}}$. La Figura 29a presenta la gráfica de $1/\sqrt{\tau_{\text{incubación}}}$ en función del voltaje aplicado U utilizando los datos obtenidos en la Figura 28a. Al extrapolar una línea recta hasta la intersección con el eje Y, se puede determinar el voltaje umbral para la transición del estado HRS al estado LRS. El valor resultante es de aproximadamente 2.4 V. A partir del ajuste, se estima que el valor del tiempo de incubación al aplicar 3.5 V es de alrededor de 1210 segundos.

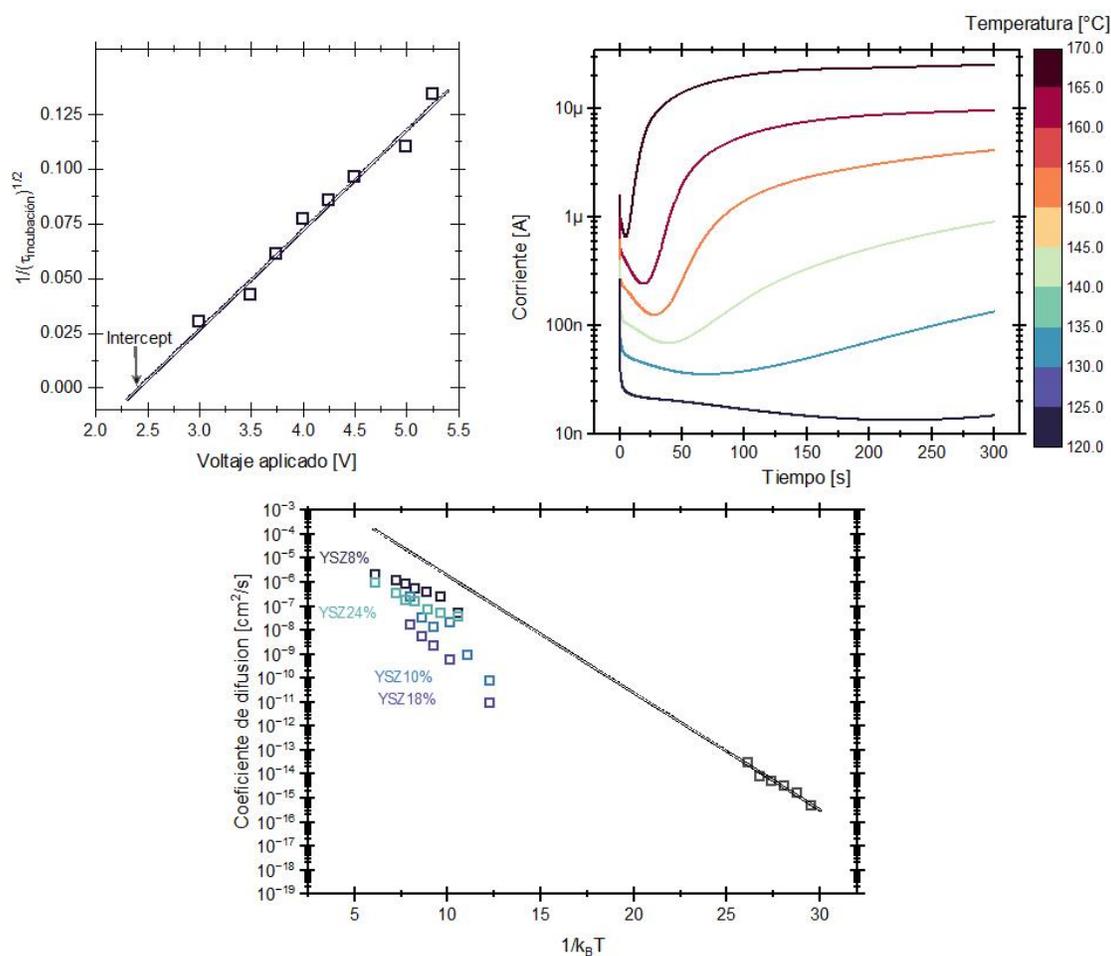


Figura 30. Análisis del Modelo de R. Kirchheim para el Fenómeno de Memresistencia en el dispositivo Ru/YSZ/Au. a) Gráfica de U vs $1/\sqrt{\tau_{\text{incubación}}}$, calculada a partir de los datos de corriente de la Figura 28a. La extrapolación de una línea recta hasta la intersección con el eje Y permite la determinación del voltaje umbral para la transición del estado HRS al estado LRS. b) Mediciones de corriente a lo largo del tiempo variando la temperatura entre 120 y 170 °C en un dispositivo Ru/YSZ_{100nm}/Au. c) Coeficientes de difusión calculados utilizando el modelo de R. Kirchheim en comparación con los coeficientes de difusión de vacancias de oxígeno en YSZ en bulbo de distintas concentraciones de Y₂O₃ (de entre 8 y 24 %) obtenidos mediante mediciones de espectrometría de masas de iones secundarios y espectroscopia de impedancia (Kilo et al., 2003).

Por otro lado, el modelo también permite calcular el coeficiente de difusión D_i asociado a la reacción de migración. Este cálculo se realiza reescribiendo la ecuación 13 de la siguiente manera:

$$D_i = \frac{1}{\tau_{\text{incubation}}} \left(\frac{RTl}{FU} \right)^2 \quad (12)$$

Para realizar este cálculo, se emplearon mediciones de corriente a través del tiempo aplicando 3 V constantes, variando la temperatura entre 120 y 170 °C en un dispositivo Ru/YSZ_{100nm}/Au, como se muestra en la figura 29b. Las curvas de corriente de las temperaturas de 100 y 110 °C fueron excluidas debido a que no se observó el fenómeno. Los coeficientes de difusión calculados se muestran en la figura 29c, los cuales, al extrapolarse, muestran buena concordancia con los coeficientes de difusión de vacancias de oxígeno en YSZ en bulto de distintas concentraciones de Y₂O₃ (de entre 8 y 24 %) obtenidos mediante mediciones de espectrometría de masas de iones secundarios y espectroscopia de impedancia (Kilo et al., 2003).

Continuando con los experimentos, una vez que se alcanza el estado estacionario del estado LRS, procedimos a aplicar ciclos de barrido de voltaje superpuestos al voltaje constante inicial. Para esta fase de la medición, mantuvimos una temperatura constante de 140 °C y realizamos el barrido de voltaje en el rango de aproximadamente ± 5 V a una frecuencia de 30 Hz. La respuesta de corriente a los barridos de voltaje, variando el voltaje constante inicial entre 2 y 4 V, se presenta en la Figura 30a. En este punto, se distingue el lazo de histéresis característico del fenómeno de memresistencia cuando el voltaje constante inicial es superior a 2V.

Por otro lado, el efecto de la temperatura en las curvas corriente-voltaje de este experimento se presenta en la Figura 30b. El rango de temperatura fue de 100 a 170 °C con un voltaje constante inicial de 4 V, barrido de voltaje de ± 5 V y una frecuencia de 30 Hz.

Lo que se observó fue que tanto en la respuesta de corriente como en el área de la histéresis aumentan con la temperatura. Además, la aparición del lazo de histéresis característico coincide con la temperatura umbral inferior para el inicio de la electromigración que es entre 110 °C y 120 °C, como se describió anteriormente. El incremento en la ventana de histéresis y la respuesta de la corriente con la temperatura se atribuye a una mayor difusividad de portadores de carga en el YSZ, como lo predice en la ecuación 1 el término de Cottrell, donde la difusividad y la temperatura tienen una relación directa.

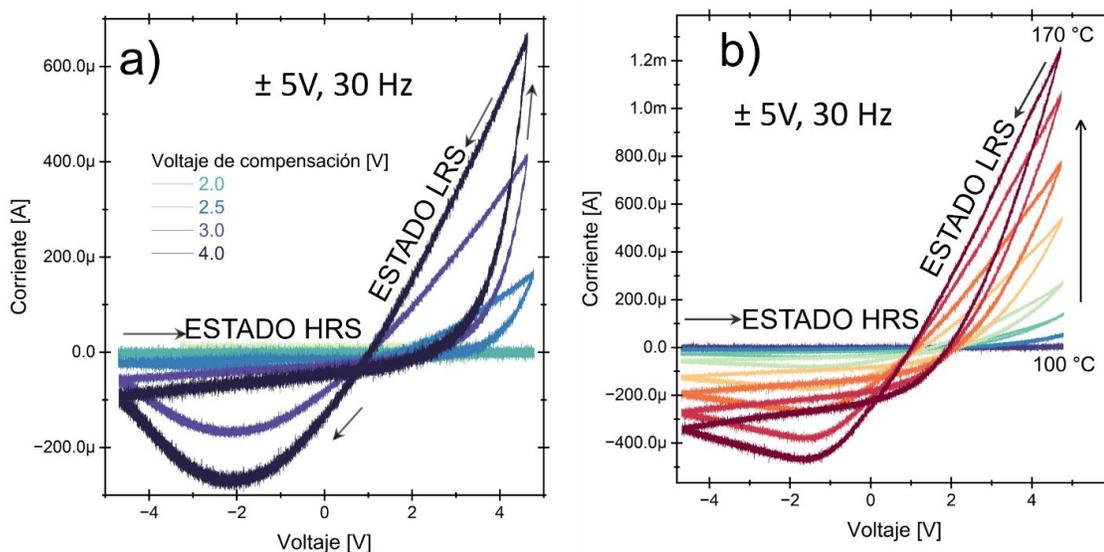


Figura 31. a) Respuesta de corriente a ciclos de barrido de voltaje superpuestos al voltaje de compensación (o constante) inicial variado entre 2 y 4 V a 140 °C. Barrido de voltaje de ± 5 V y frecuencia de 30 Hz. b) Efecto de la temperatura en las curvas corriente-voltaje, con un rango de temperatura de 100 a 170 °C, voltaje constante inicial de 4 V, barrido de voltaje de ± 5 V y frecuencia de 30 Hz. En todas las curvas se graficó la respuesta de 40 barridos.

También, el incremento en la temperatura de operación disminuye el voltaje umbral necesario para activar el estado de alta conductividad LRS, como se muestra en la Figura 31a. A 110 °C, el voltaje requerido para activar el estado LRS es de aproximadamente 2.7 V; cuando la temperatura se eleva a 170 °C, este valor disminuye a aproximadamente 2 V. Por otro lado, la tensión para desactivar el estado LRS permanece constante en 1.55 V.

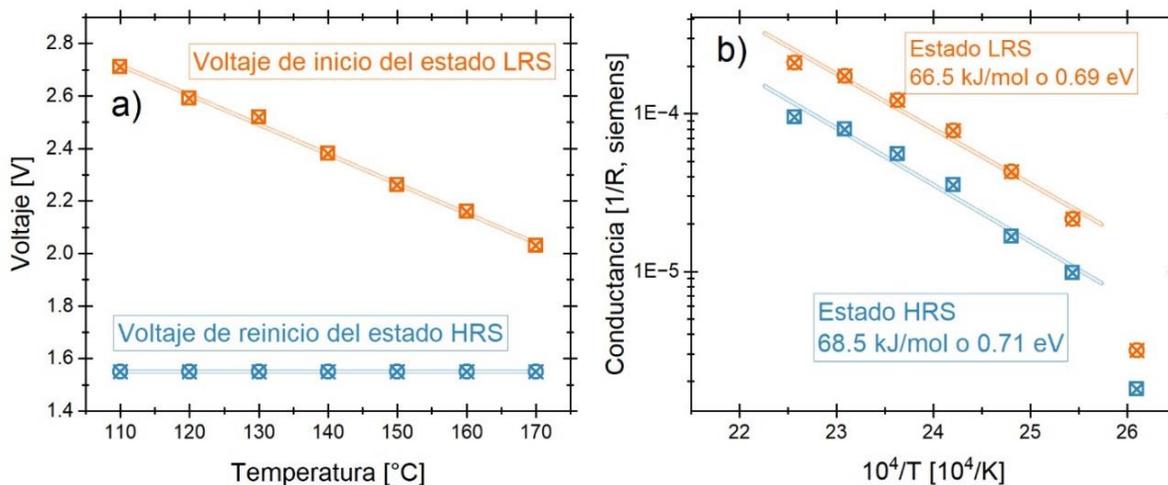


Figura 32. a) Efecto de la temperatura de operación en el voltaje de inicio (umbral) y de reinicio para la activación y desactivación del estado de alta conductividad LRS. b) Gráfico de Arrhenius de la conductancia de los estados HRS y LRS, con sus respectivos ajustes lineales para la determinación de la energía de activación.

Finalmente, la Figura 31b muestra la conductancia de los estados HRS y LRS dentro en un gráfico de Arrhenius para calcular su energía de activación. La energía de activación para el estado HRS se calculó en 68.5 kJ/mol o 0.71 eV, mientras que para el estado LRS asciende a 66.5 kJ/mol o 0.69 eV, lo cual concuerda con la conductividad mediada por vacancias de oxígeno descrita en este fenómeno (J. Park & Blumenthal, 1989).

3.6 Efecto de la incorporación de TiO₂ en el electrolito YSZ

En esta sección, se explora el impacto de la incorporación de TiO₂ en los electrolitos de YSZ, y se divide en dos partes: la caracterización del material y su comportamiento eléctrico.

3.6.1 Caracterización de material

3.6.1.1 Composición química de la superficie

La Figura 32a muestra los espectros de Ti(2p), donde se determinó el estado de oxidación de los átomos incorporados de Ti. En YSZ con concentraciones de TiO₂ del 0.4 % y 1.3 %, el pico principal de Ti(2p_{3/2}) se observa alrededor de 458.3 eV. En cambio, a una concentración del 2.2 %, este pico se recorre a 456.9 eV. El ajuste de señal no es confiable para las muestras del 0.4 % y 1.3 % debido a una relación señal/ruido baja. Por el contrario, la señal en la muestra del 2.2 % se ajustó utilizando los parámetros del trabajo de Biesinger et al. (Biesinger et al., 2010). Se determinó que el estado de oxidación del Ti en la muestra del 2.2 % es Ti_{III}, mientras que en las muestras de menor concentración es Ti_{IV}.

Por otro lado, en la Figura 32b, se presenta la relación O/(Zr+Y+Ti), que representa el contenido de oxígeno en la red, en función del contenido de TiO₂ en las películas de YSZ. Con el aumento en el contenido de TiO₂, la relación O/(Zr+Y+Ti) disminuyó de 1.5 en YSZ sin dopar a 1.2 en YSZ con el contenido más alto de TiO₂, lo que podría deberse a la reducción química de átomos de Ti. En los estudios realizados por Vohrer et al. (Vohrer et al., 1993) y Kobayashi et al. (Kobayashi et al., 2000), se discutió que la formación de Ti_{III} en YSZ dopado con TiO₂ puede lograrse mediante implantación de iones o procesos de tratamientos en atmósferas reductoras.

En este caso, la pérdida general de oxígeno podría ocasionar los desplazamientos hacia energías más bajas que observamos en los espectros de alta resolución de la banda de valencia, O(1s), Zr(3d) y Y(3d) (Figura 32c-f). Los espectros de la banda de valencia indican una reducción en la distancia entre el nivel de Fermi y la banda de valencia (EF-VB) con el aumento del contenido de TiO₂ en YSZ. En primer lugar, estudios anteriores han reportado valores de EF-VB que oscilan entre 2 y 3 eV para películas delgadas de YSZ sin dopar (Camagni et al., 1994; Nazarpour et al., 2011; Takayanagi et al., 2017). En segundo lugar, se ha informado que un aumento de vacancias de oxígeno dentro de la red de YSZ provoca desplazamientos hacia energías más bajas del umbral de la banda de valencia (VB), es decir, una disminución en los valores de EF-VB.

En el estudio realizado por Götsch et al. (Götsch et al., 2018), se demostró que las vacancias de oxígeno dan origen a estados aceptores en la banda de valencia de YSZ con distintas concentraciones de Y₂O₃. A través de la Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) identificaron transiciones electrónicas significativas dentro de la banda prohibida, que indicaban la presencia de estados asociados a las vacancias de oxígeno. Esta evidencia fue reforzada con cálculos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), que predecían la existencia de estados aceptores cerca del borde de la banda de valencia. Finalmente, implementaron espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta (UPS) con la que se aportó más evidencia al detectar máximos de absorción en la banda prohibida, cerca del nivel de Fermi.

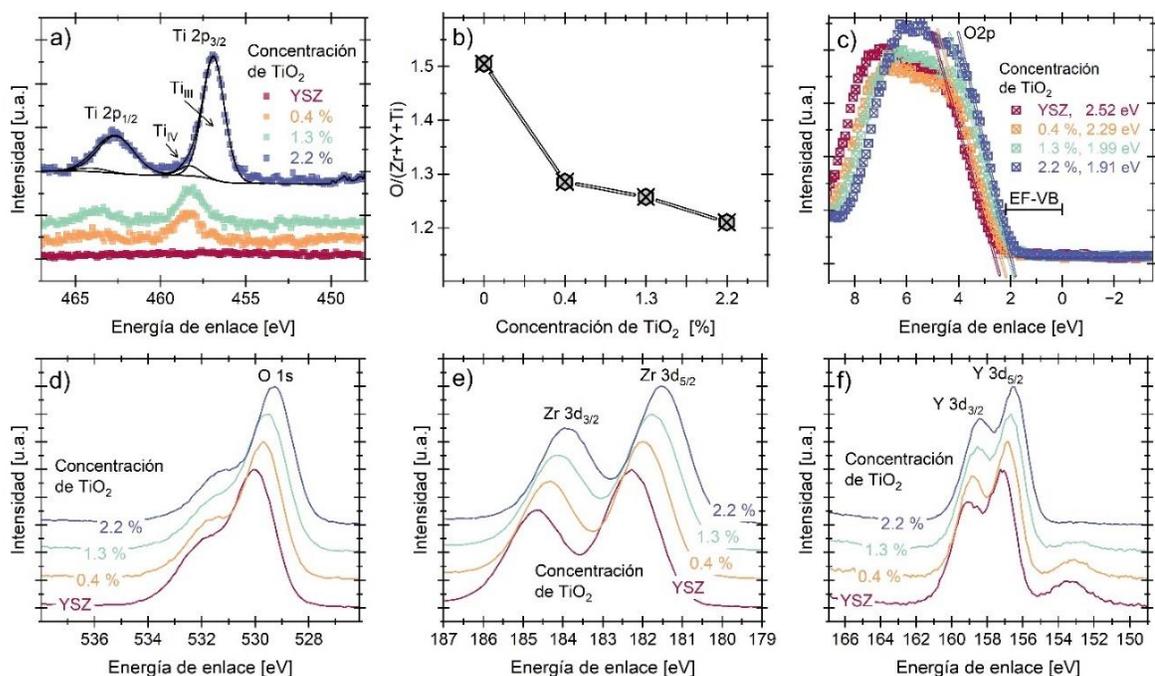


Figura 33. Resultados del análisis XPS de las películas de YSZ dopadas con TiO₂. (a) Espectros de alta resolución de Ti(2p), (b) Razón atómica O/(Zr+Y+Ti), (c) Espectros de alta resolución de la banda de valencia, (d) Espectros de alta resolución de O(1s), (e) Espectros de alta resolución de Zr(3d), (f) Espectros de alta resolución de Y(3d).

Considerando la explicación anterior nuestra hipótesis es que la pérdida general de oxígeno en las películas de YSZ dopadas con TiO_2 favorece una mayor formación de vacancias de oxígeno, generando estados aceptores cerca de la banda de valencia.

Finalmente, la energía de amarre del pico principal de la región O(1s), mostrado en la Figura 32d, disminuyó de 530.0 eV para el YSZ sin dopar a 529.2 eV para el YSZ con un 2.2 % de TiO_2 . La posición del pico Zr(3d5/2) disminuyó de 182.2 eV a 181.5 eV (Figura 32e), y la energía de enlace de Y(3d) también disminuyó de 157.1 eV a 156.5 eV, como se muestra en la Figura 32f.

Ante la observada pérdida de oxígeno en el YSZ, surge la interrogante sobre el mecanismo específico que la causó en el contexto particular de la síntesis por ALD. Recientemente, se ha estudiado teóricamente la interacción entre las moléculas precursoras y distintas superficies para la fabricación de óxidos ternarios mediante ALD. Simulaciones mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) indican que las reacciones de adsorción y eliminación de ligandos, cruciales para determinar la composición del material, dependen mucho de los detalles químicos de los precursores y de las superficies con las que interactúan (Murray & Elliott, 2013). Esta complejidad puede afectar significativamente en las tasas de crecimiento y promover la formación de estructuras con proporciones de cationes metálicos variadas.

Considerando lo anterior, la secuencia específica de crecimiento mediante superciclos, que involucró n ciclos de ZrO_2 , seguido por un ciclo de Y_2O_3 y uno de TiO_2 , pudo influir en la densidad y distribución de los sitios activos para la adsorción de oxígeno proveniente del agente oxidante, H_2O en este caso. Durante el proceso ALD, las superficies recién formadas son extremadamente reactivas. La incorporación de TiO_2 en el YSZ podría alterar la reactividad superficial, lo que puede conducir a la reducción de Ti_{IV} a Ti_{III} y, como consecuencia, a la pérdida de oxígeno en la red. Además, la interacción entre el precursor de Ti TDMAT y la monocapa recién formada de Y_2O_3 puede no favorecer la adsorción o la completa oxidación del TDMAT, conduciendo a la formación de Ti reducido.

3.6.1.2 Potencial de superficie

Las Figuras 33a-d muestran los mapas de potencial superficial de las películas de YSZ dopadas con TiO_2 medido mediante microscopía de fuerza por sonda Kelvin (KPFM). El potencial de superficie muestra una distribución homogénea en toda el área escaneada, lo que sugiere que agregar TiO_2 en las concentraciones estudiadas no introdujo variaciones localizadas.

La función trabajo ϕ_{YSZ} se determinó calculando la diferencia de potencial de contacto (V_{DPC}) obtenida a partir de los mapas de potencial superficial y la ϕ_{punta} conocida de la punta conductora del AFM, previamente determinada en 5.92 eV. Este cálculo se realizó utilizando la ecuación (Melitz et al., 2011):

$$V_{\text{DPC}} = \phi_{\text{punta}} + \phi_{\text{YSZ}} \quad (13)$$

Los ajustes gaussianos de la distribución de potencial se muestran en la figura 33e. La función de trabajo del YSZ sin dopar fue de 6.35 eV, 6.0 eV para YSZ con una concentración de TiO_2 del 0.4%, 5.86 eV para el 1.3% de TiO_2 y 6.2 eV para la mayor concentración de TiO_2 . Estos valores concuerdan con informes existentes. La función de trabajo de YSZ generalmente varía de 6.08 eV a 5.81 eV con un aumento en la concentración de itria (Götsch et al., 2018) y puede disminuir hasta 4.1 eV con la adición de TiO_2 a la red cristalina de YSZ (Vohrer et al., 1993).

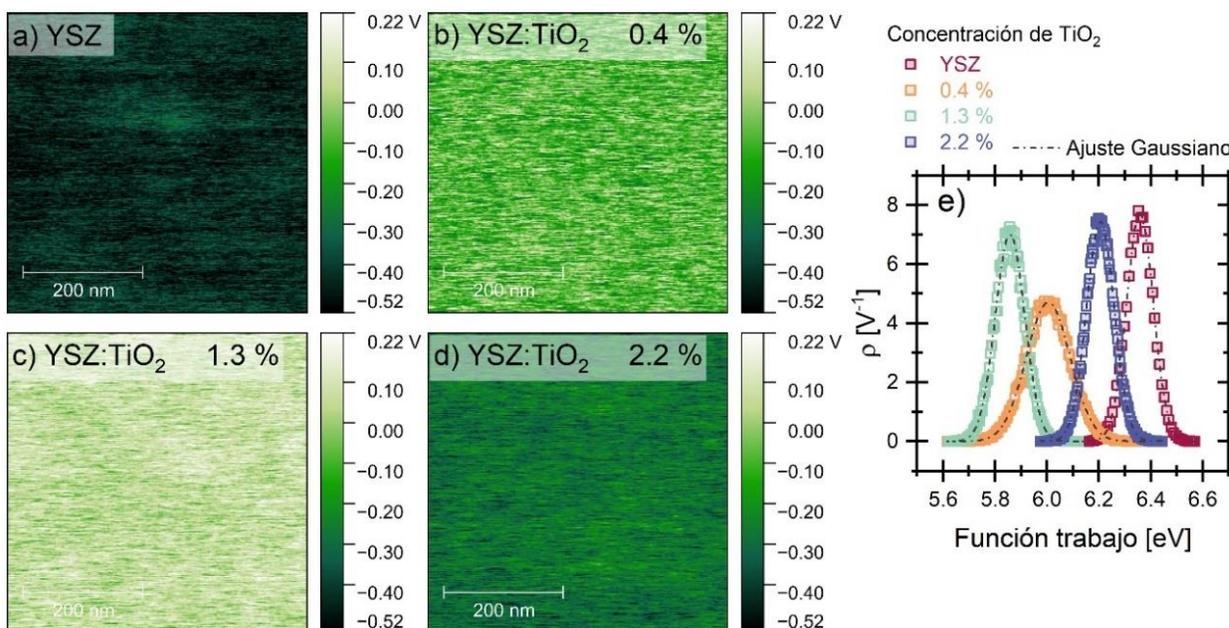


Ilustración 34. Mapas de potencial de superficie y valores de potencial de contacto de películas de YSZ dopadas con TiO_2 . (a) Película de YSZ, (b) Película de YSZ dopada con 0.4 % de TiO_2 , (c) Película de YSZ dopada con 1.3 % de TiO_2 y (d) Película de YSZ dopada con 2.2 % de TiO_2 . (e) Función de trabajo calculada.

En las concentraciones de 0.5% y 1.4%, la incorporación de TiO_2 podría haber influido en la estructura electrónica sin cambiar significativamente el estado de oxidación de la red. El ligero aumento en las vacancias de oxígeno inducido por la presencia de Ti_{IV} pudo haber incrementado la densidad de electrones

cerca de la superficie y acercado el nivel de Fermi al nivel de vacío, ya que estas vacancias actúan como donantes de electrones, reduciendo la función de trabajo.

Por otro lado, la concentración del 2.4% provocó un cambio en el estado de oxidación del Ti de Ti_{IV} a Ti_{III} , aumentando aún más la concentración de vacancias de oxígeno en comparación con niveles de dopaje más bajos. En este nivel, Ti_{III} introdujo más estados localizados cerca de la banda de valencia, que pueden atraer electrones con más fuerza. Esto resulta en un aumento de la función de trabajo con una concentración de TiO_2 del 2.4%.

3.6.1.3 Morfología de la superficie

La Figura 34a muestra la topografía de la película de YSZ, que presenta una rugosidad en superficie de 3.3 nm. En las Figuras 34(b)-(d), la topografía de las películas de YSZ dopadas con TiO_2 muestran valores de rugosidad de 3.7 nm, 3.4 nm y 3.1 nm a medida que aumentó la concentración de TiO_2 . Aunque la muestra de YSZ con la concentración más baja de TiO_2 mostró la máxima rugosidad, la variación es menor a 0.6 nm, en esencia, la rugosidad es similar para las cuatro superficies.

Sin embargo, en el perfil de altura de las mediciones de AFM mostrado en la Figura 34e, se observa que la tendencia en distribución de alturas si depende del contenido de TiO_2 . El perfil de altura en la película de YSZ sin TiO_2 tiene una forma asimétrica, que es posible ajustar con dos componentes Gaussianas. A medida que se añadió TiO_2 (del 0.4 al 2.2 %), la distribución de altura fue más uniforme y pudo representarse mediante una curva Gaussiana, indicando mayor homogeneidad (Meyer, 1992).

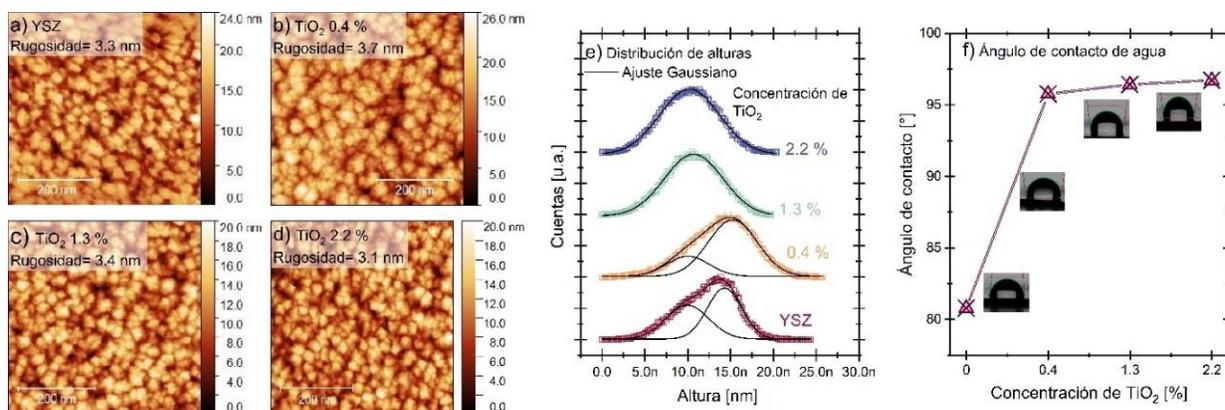


Figura 35. Imágenes de AFM de películas de YSZ dopadas con TiO_2 . (a)-(d) Imágenes de AFM de 500 nm x 500 nm que muestran la morfología de la superficie, y (e) su correspondiente análisis de distribución de altura con componentes Gaussianas. (f) Ángulo de contacto de agua de las películas de YSZ dopadas con TiO_2 .

3.6.1.4 Ángulo de contacto de agua

La hidrofobicidad de las películas de YSZ dopado con TiO_2 fue determinada mediante el ángulo de contacto de agua. En la Figura 34f se muestra que a medida que aumenta la concentración de TiO_2 aumenta el ángulo de contacto de agua. Para la YSZ sin dopar, el ángulo de contacto fue de 80.7° , mientras que para la YSZ dopada con 0.4 % fue de 95.7° ; para el 1.3 %, fue de 96.4° ; y para el 2.2 % fue de 96.7° .

Con base en los datos disponibles, la explicación más plausible para el comportamiento del ángulo de contacto es considerar la morfología de la superficie descrita en la sección anterior, donde se observó una variación mínima de la rugosidad y un aumento en la homogeneidad, aunque la muestra de YSZ sin dopar no sigue esta tendencia en rugosidad. La reducción del ángulo de contacto debido a la disminución de la rugosidad y al aumento de la homogeneidad podría ser la causa del aumento observado en el ángulo de contacto, según el modelo de Wenzel (Wenzel, 1936). Según este modelo, una superficie se vuelve más hidrofóbica si la rugosidad incrementa el área de contacto efectiva entre el líquido y el sólido.

3.6.1.5 Estructura cristalina

La estructura cristalina de las películas de YSZ dopadas con TiO_2 fue investigada usando XRD. La Figura 36 muestra sus patrones de XRD, que revelan una estructura cristalina consistente con el grupo espacial cúbico $\text{fm}3\text{m}$ identificado por la tarjeta JCPDS 30-1468. Además, las películas exhiben un crecimiento preferencial en el plano (200). Al introducir átomos de Ti en la red de YSZ, es más intuitivo considerar la sustitución de átomos de Zr_{IV} por Ti_{IV} , lo que resulta en una disminución de la constante de red (radio de $\text{Zr}_{\text{IV}} = 0.084 \text{ nm}$ y radio de $\text{Ti}_{\text{IV}} = 0.074 \text{ nm}$). A partir de los patrones en la Figura 36, observamos que solo el YSZ con una concentración más alta de Ti muestra una reducción en el parámetro de red de 5.14 a 5.12 \AA . Por otro lado, el tamaño de cristalito calculado a partir de la ecuación 8 (de Scherrer) para la película de YSZ sin dopar se determinó en 16.1 nm . Con el aumento de la concentración de dopaje de TiO_2 , el tamaño de cristalito mostró una tendencia creciente: 17.6 nm para un dopaje del 0.4 %, 19.7 nm para un dopaje del 1.3 % y 21.08 nm para un dopaje del 2.2 %.

En nuestro estudio de películas de YSZ dopadas con TiO_2 crecidas por ALD, observamos una relación aparente entre los tamaños de los cristalitos y el número de ciclos de TiO_2 incorporados. Para la muestra de YSZ no dopada, que incorpora 0 ciclos de TiO_2 , el tamaño de cristalito se midió en 16.1 nm . Esto corresponde a la película cultivada a través de 37 ciclos dedicados únicamente al YSZ (1 ciclo de YSZ = 4

ciclos de ZrO_2 + 1 ciclo de Y_2O_3), logrando un grosor de película de 15.9 nm. A medida que introducimos el dopaje de TiO_2 , los tamaños de los cristalitas exhiben un aumento distinto proporcional al número de ciclos de TiO_2 .

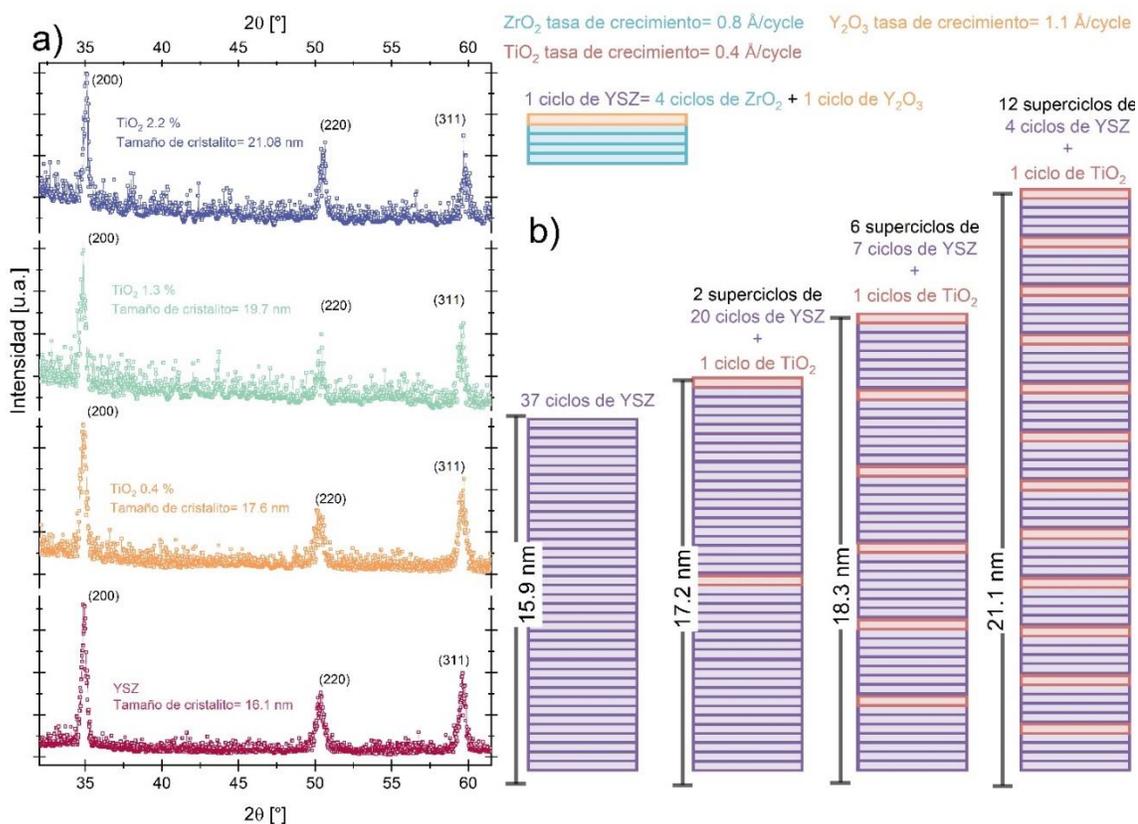


Figura 36. a) Patrones de difracción de rayos X (XRD) de las películas de YSZ dopadas con TiO_2 . b) Esquema de Superciclos ALD para la fabricación de YSZ dopado con TiO_2 y su relación con el tamaño de cristalito.

Específicamente, para la muestra con la menor concentración de TiO_2 , incorporar 2 ciclos de TiO_2 condujo a un tamaño de cristalito de 17.6 nm. Aumentar los ciclos de TiO_2 a 6 resultó en un tamaño de cristalito de 19.7 nm. Para la concentración más alta de TiO_2 lograda incluyendo 12 ciclos de TiO_2 , el tamaño de cristalito aumenta aún más a 21.08 nm. Este patrón sugiere que incorporar TiO_2 implica que su presencia puede actuar como un facilitador para el crecimiento de cristalitas en lugar de un inhibidor. Este fenómeno se ha observado de manera similar en otros materiales ALD crecidos mediante superciclos, como ZnO dopado con MnO (Ghods et al., 2020), TiO_2 -doped ZnO (Lee et al., 2013) y YSZ (Romo et al., 2023).

Además, otras investigaciones previas han demostrado consistentemente que incorporar TiO_2 en YSZ conduce a una reducción en los parámetros de red (Vohrer et al., 1991) y un aumento en el tamaño de

crystalito (Shen et al., 2019). Sin embargo, es importante notar que se ha reportado que más allá del 10% de TiO_2 , emerge una distribución bimodal de cristalitos debido a la formación de una segunda fase, ZrTiO_4 (Colomer & Jurado, 2002). Además, el estudio citado indica que la concentración crítica para prevenir la aparición de la fase tetragonal del YSZ es de 5%. Es importante destacar que la presencia de la fase tetragonal resulta desfavorable para optimizar la conductividad iónica del YSZ (Yamamoto et al., 1990).

3.6.1.6 Transmitancia UV-Vis

La Figura 36a muestra los espectros de transmitancia ultravioleta-visible de las películas de YSZ dopadas con TiO_2 crecidas sobre sustratos de zafiro translúcido. Las películas exhiben una alta transmitancia en la región visible, mientras que la región ultravioleta ($E > 5.5$ eV) muestra las características de absorción de la banda prohibida del YSZ. Los espectros también revelan una banda de absorción entre 4.4 eV y 5.4 eV, que se vuelve más pronunciada con el aumento de la concentración de TiO_2 .

Las curvas de Tauc de los coeficientes de absorción se calculó y graficó en la Figura 36b para observar las bandas de absorción. Teniendo en cuenta la ecuación de Tauc para el coeficiente de absorción $(\alpha h\nu)^{1/n}$, se seleccionó $n = 1/2$ correspondiente a transiciones directas dentro de la banda prohibida. Al extrapolar una línea recta en el umbral de las curvas, se determinó un corrimiento hacia menores valores de energía de banda prohibida: 5.53 eV (YSZ), 5.45 eV (0.4 %), 5.32 eV (1.3 %), 5.17 eV (2.2 %).

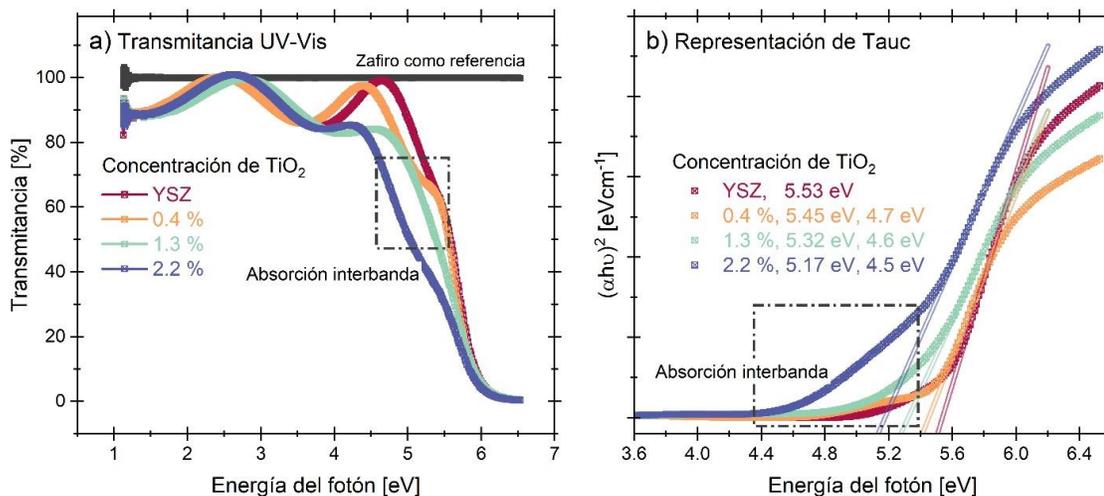


Figura 37. Propiedades ópticas de las películas de YSZ dopadas con TiO_2 . (a) Espectros de transmitancia UV-Vis de las películas crecidas sobre sustratos de zafiro, (b) Curvas de coeficiente de absorción para determinar las energías de la banda prohibida.

No se descarta la posibilidad de que la incorporación de TiO_2 induzca la formación de complejos de coordinación para vacancias de oxígeno. Complejos de vacancias previamente reportados (Paiverneker et al., 1989) son conocidos por introducir estados dentro de la banda prohibida, especialmente cerca de la banda de conducción, actuando como centros aceptores y donadores de carga.

3.6.1.7 Espectroscopía de pérdida de energía por reflexión de electrones

La Figura 37a muestra los espectros REELS obtenidos utilizando una fuente de electrones de 1000 eV de energía primaria. En particular, se observa un pico de pérdida bien definido a 14.6 eV, y un par de picos amplios entre 20 eV y 30 eV en todas las muestras. El pico a 14.6 eV corresponde al plasmón de volumen de la red cubica de ZrO_2 , mientras que el pico ancho que aparece centrado aproximadamente en 25.2 eV se atribuyen a las transiciones $\text{O}2s\text{-Zr}4d$ y $\text{O}2p\text{-Zr}5sp$ (Prieto et al., 1996).

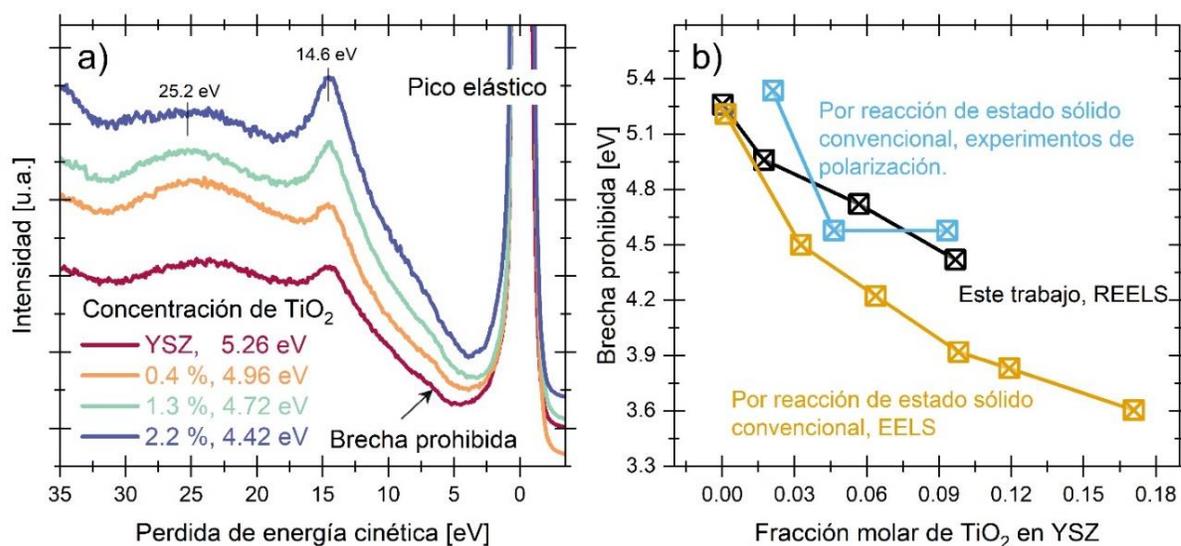


Figura 38. Espectros de pérdida de energía por reflexión de electrones (1000 eV) de las películas de YSZ dopadas con TiO_2 . (b) Brecha prohibida en función de la fracción molar de TiO_2 en YSZ.

Por otro lado, la energía de brecha prohibida se determinó con el umbral de la señal de pérdida de energía en los espectros. Al extrapolar la intersección del umbral con el eje de pérdidas de energía, se obtuvieron los valores de brecha prohibida que se muestran en la figura 37b. La brecha prohibida medida mostró una

tendencia similar a la observada en los resultados de UV-Vis y elipsometría. A medida que aumenta el contenido de TiO_2 , la brecha prohibida disminuyó. Los valores obtenidos fueron 5.26 eV (YSZ sin dopaje), 4.96 eV (0.4 %), 4.72 eV (1.3 %) y 4.42 eV (2.2 %). Además, el gráfico se complementó con los resultados de la brecha prohibida de YSZ dopado con TiO_2 medido por EELS(Vohrer et al., 1991) y experimentos de polarización(Kobayashi et al., 2000) en muestras macroscópicas.

3.6.1.8 Índice de refracción y coeficiente de extinción

La función dieléctrica de las películas se determinó mediante el análisis y simulación de la sección transversal experimental de dispersión inelástica, λK_{exp} , con una función de pérdida de energía (ELF por sus siglas en inglés) parametrizada. La función ELF, denotada como $\text{Im}(1/\epsilon)$, fue parametrizada utilizando osciladores de Drude-Lindhard y su forma es la siguiente:

$$\text{Im}\left\{\frac{1}{\epsilon(\hbar\omega)}\right\} = \theta(\hbar\omega - E_g) \times F\{\hbar\omega\} \times \sum_{j=1}^n \frac{A_j \gamma_j \hbar\omega}{(\hbar^2 \omega_{0jk}^2 - \hbar^2 \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \hbar^2 \omega^2} \quad (14)$$

donde $\hbar\omega_{0jk} = \hbar\omega_{0j} + \alpha_i \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. A_j es la intensidad del oscilador, γ_j es el coeficiente de oscilación, $\hbar\omega_{0j}$ es la energía de excitación y α_i es el coeficiente de dispersión del momento.

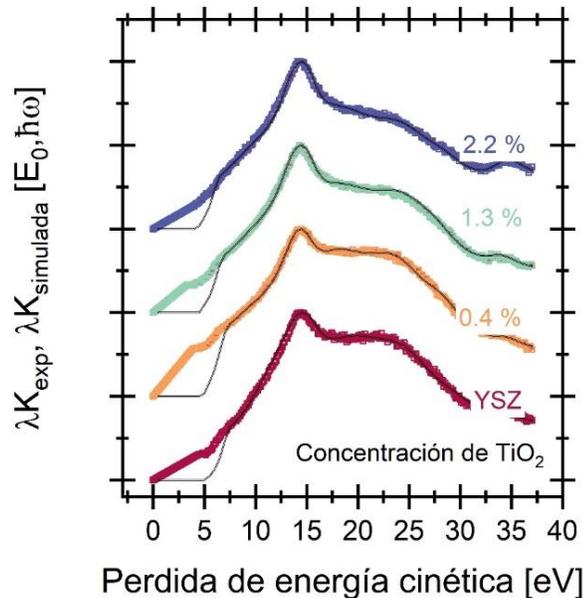


Figura 39. Comparación de las secciones transversales inelásticas experimentales y simuladas obtenidas a partir de los datos de REELS de las películas de YSZ dopadas con TiO_2 . La simulación se llevó a cabo con el software QUEELS- $\epsilon(k,\omega)$ -REELS desarrollado por S. Tougaard y F. Yubero(Tougaard et al., 2022).

Las secciones transversales experimentales y simuladas de dispersión inelástica, λK_{exp} y $\lambda K_{\text{simulada}}$, se muestran en la figura 38. El procedimiento de simulación se realizó con el software QUEELS- $\varepsilon(k,\omega)$ -REELS desarrollado por S. Tougaard y F. Yubero (Tougaard et al., 2022).

El índice de refracción de las películas de YSZ dopadas con TiO_2 se determinó utilizando las técnicas de REELS, descrita anteriormente, y mediante elipsometría. En el caso de REELS, el índice de refracción se obtiene aplicando la transformación de Kramers-Kronig (Lucarini Valerio, Peiponen Kai-Erik, Saarinen Jarkko J., 2005) a la función ELF $\text{Im}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\}$ descrita anteriormente, para obtener $\text{Re}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\}$. Por lo tanto, las partes real e imaginaria de la función dieléctrica son las siguientes:

$$\varepsilon_1 = \frac{\text{Re}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\}}{\left(\text{Re}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\}\right)^2 + \left(\text{Im}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\}\right)^2} \quad (15)$$

y

$$\varepsilon_2 = \frac{\text{Im}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\}}{\left(\text{Re}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\}\right)^2 + \left(\text{Im}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\}\right)^2} \quad (16)$$

En consecuencia, el índice de refracción y el coeficiente de extinción son los siguientes:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) + \varepsilon_1} \quad (17)$$

y

$$k = \sqrt{\frac{1}{2}(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) - \varepsilon_1} \quad (18)$$

Por otro lado, la elipsometría espectroscópica se midió en el rango de 6.4 eV a 0.031 eV. La Figura 39a-b muestran los datos de Psi (Ψ) y Delta (Δ) a un ángulo de incidencia de 50° y el modelo ajustado basado en osciladores Gaussianos y de Tauc-Lorentz. El error cuadrático medio (MSE por sus siglas en inglés) fue inferior a 3 para todas las muestras, y el espesor calculado de las películas de YSZ dopadas con TiO_2 fue de

101 nm para YSZ sin dopar, 116 nm para YSZ con 0.4 % de TiO_2 , 107 nm para TiO_2 1.3 % y 97 nm para TiO_2 2.2 %. Además, se obtuvieron curvas de despolarización y se presentan en la Figura 39c. Las curvas de despolarización mostraron variación en posición e intensidad a medida que aumentaba la concentración de dopaje de TiO_2 , siendo la muestra con un 2.2 % de dopaje la que exhibió los valores de intensidad más bajos. Este resultado complementa los resultados sobre la homogeneidad descritos en la sección 3.6.1.3, con los que se concluyó que el aumento de la concentración de TiO_2 , volvió más uniforme a la superficie del YSZ. De manera similar, los datos de despolarización obtenidos mediante elipsometría sugieren mayor homogeneidad en el YSZ con más concentración de TiO_2 . En términos generales, la despolarización tiende a ser menos pronunciada en muestras con mayor uniformidad (Siah et al., 2013).

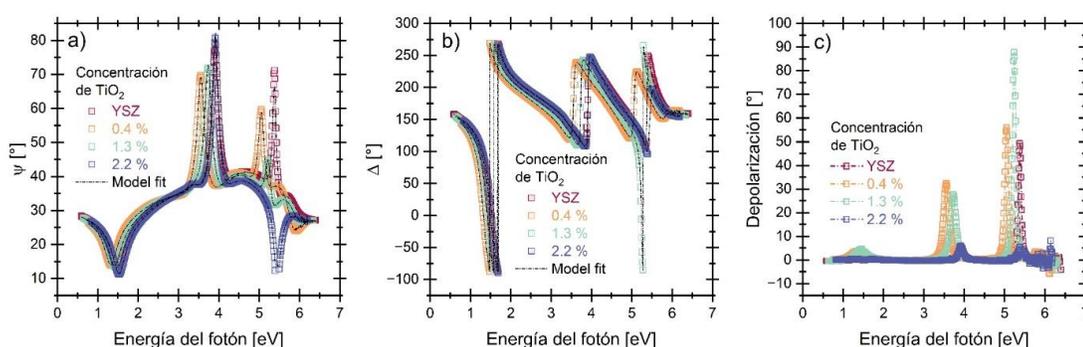


Figura 40. Mediciones de elipsometría UV-Vis de películas de YSZ dopadas con TiO_2 . Datos y modelo ajustado de (a) Psi (Ψ), (b) Delta (Δ) a un ángulo de incidencia de 50° . (c) Curvas de despolarización a un ángulo de incidencia de 50° .

La Figura 40a muestra la comparación del índice de refracción obtenido por ambos métodos REELS y elipsometría. En todas las muestras, los valores del índice de refracción obtenidos mediante REELS fueron consistentemente mayores que los obtenidos mediante elipsometría. A 2.06 eV (correspondiente a una longitud de onda de 600 nm), el índice de refracción de YSZ sin dopar fue medido como 2.14 por elipsometría y 2.19 por REELS.

Por otro lado, el índice de refracción de YSZ sin dopar fue muy cercano al de YSZ con 0.4 % y 1.3 % de dopaje de TiO_2 , con ligeras variaciones observadas en rangos de energía muy específicos. Sin embargo, al dopar con 2.2 % de TiO_2 , se observó un aumento notable en el índice de refracción en todo el rango de medición para ambas técnicas. En la Figura 40b, se muestra el coeficiente de extinción. Al igual que con el índice de refracción, los valores obtenidos mediante REELS fueron más altos que los obtenidos mediante elipsometría. El coeficiente de extinción mostró una clara tendencia creciente a medida que aumentaba la concentración de dopaje de TiO_2 .

Considerando tanto el índice de refracción medido mediante elipsometría y REELS, como la banda prohibida evaluada por UV-Vis y REELS, la relación inversa que se genera entre ellos con el aumento de la concentración de TiO_2 se alinea con los modelos empíricos propuestos por Moss[38] y Ravindra[39].

Estos modelos establecen una relación inversa entre el índice de refracción y la brecha de energía, que se atribuye al efecto directo del borde de absorción en la región UV sobre el índice de refracción de los materiales. A medida que la banda prohibida disminuye, la posición de longitud de onda de este borde de absorción aumenta, provocando un incremento consiguiente en el índice de refracción. Por ende, tanto el desplazamiento como la aparición de la absorción inter-banda cerca de la banda prohibida, inducidos por la incorporación de TiO_2 , podrían potenciar un aumento en el índice de refracción.

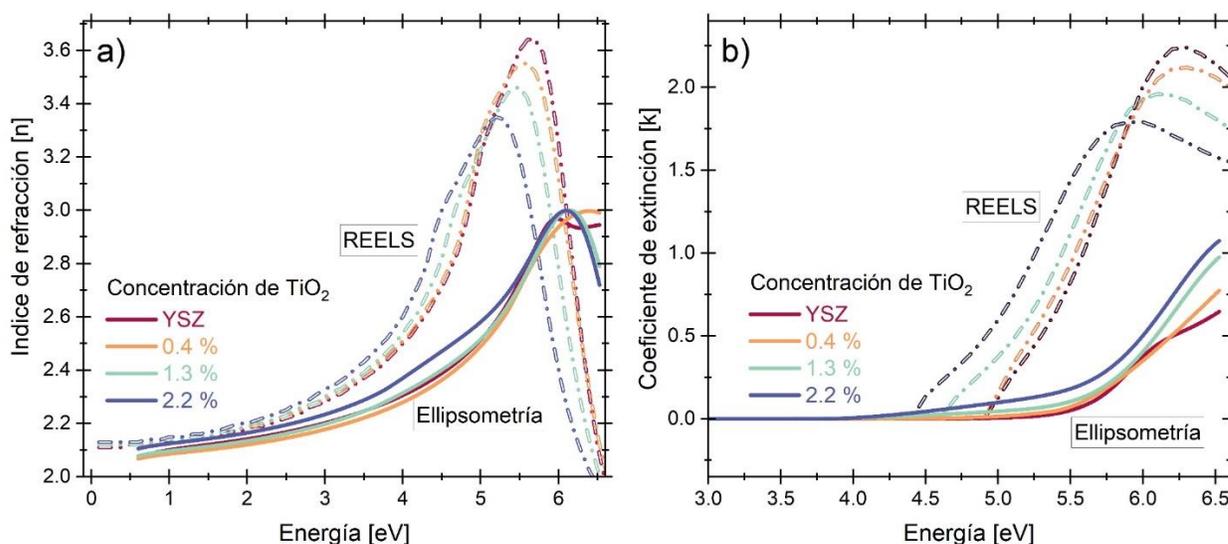


Figura 41. Comparación del (a) índice de refracción y (b) coeficiente de extinción obtenidos mediante REELS y elipsometría para las películas de YSZ dopadas con TiO_2 .

3.6.1.9 Elipsometría en la región del infrarrojo cercano

La figura 41 muestra los datos y los ajustes del modelo correspondientes para los parámetros de elipsometría Psi y Delta, adquiridos con un ángulo de incidencia de 50° en un rango espectral desde 0.61 eV hasta 0.031 eV, equivalente a longitudes de onda de aproximadamente 2032 nm a 40 μm . Se observa un cambio marcado en la amplitud alrededor de 100 meV en ambos parámetros y se atenúa con la adición de TiO_2 .

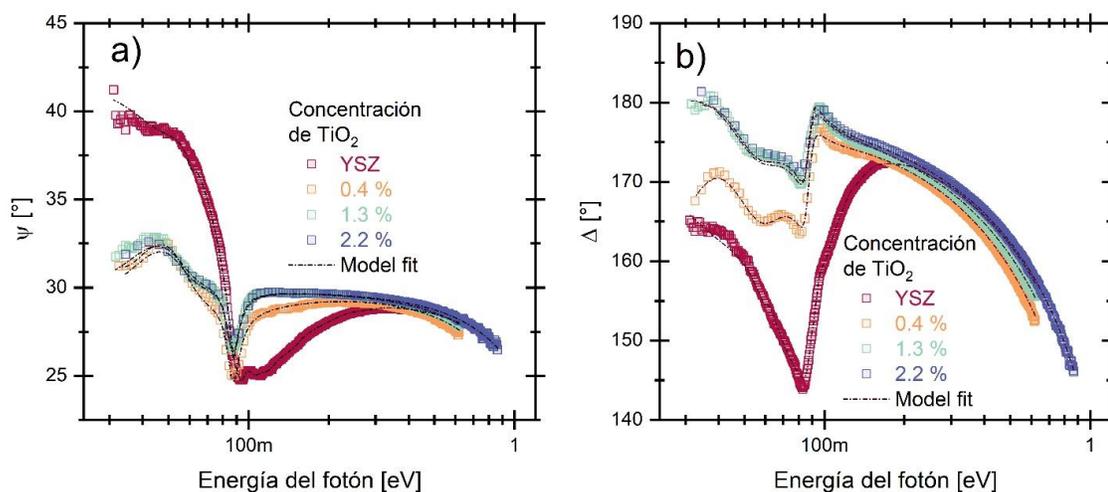


Figura 42. Mediciones de elipsometría en el infrarrojo cercano (NIR) de películas de YSZ dopadas con TiO_2 . Datos en bruto y modelo ajustado de (a) Psi (Ψ), (b) Delta (Δ) con un ángulo de incidencia de 50° .

Después de los ajustes, las constantes ópticas se presentaron con el eje x en número de onda desde 250 hasta 5000 cm^{-1} para todas las películas de YSZ dopadas con TiO_2 . La Figura 42(a)-(b) muestra las partes real e imaginaria de la permitividad en los rangos UV-Vis e IR, con el eje x presentado en una escala logarítmica para mejorar la visualización de las curvas. El YSZ cuenta con un modo vibracional denotado como F1u, cuya componente longitudinal aparece por debajo de 1000 cm^{-1} , aproximadamente en 700 cm^{-1} (Fernandez Lopez et al., 2001). Este modo Raman activo en IR resulta de la alteración de la simetría de la red cubica de ZrO_2 debido a la sustitución de átomos de Zr por átomos de itrio (Fernandez Lopez et al., 2001).

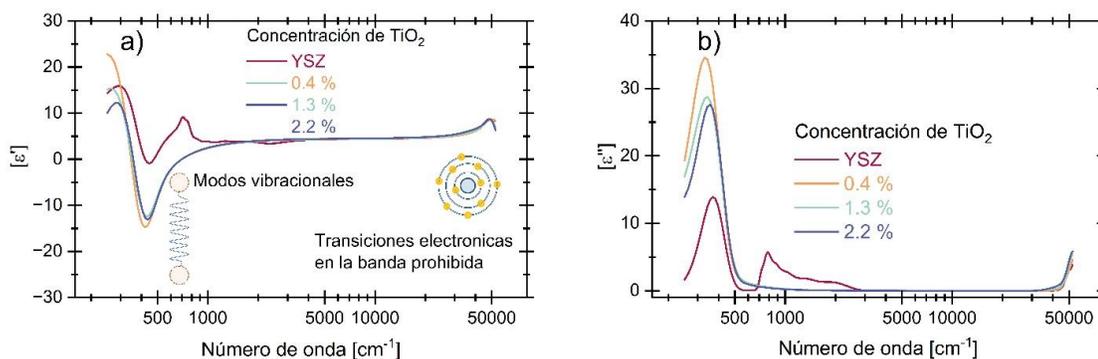


Figura 43. Resultados de la elipsometría en la región infrarroja. (a)-(b) Parte real e imaginaria de la permitividad, desde UV-Vis hasta la región infrarroja. El eje x se muestra en una escala logarítmica para una mejor visualización.

En los ajustes del modelo para las películas de YSZ dopado con TiO_2 , se empleó un oscilador de Drude

centrado aproximadamente en 697 cm^{-1} . Parámetros de ajuste como τ revelan que el intervalo entre colisiones electrónicas se amplía con el aumento del contenido de TiO_2 , lo que sugiere una duración más larga entre cada interacción portador-red. Los valores de τ aumentan desde 13 fs para la concentración más baja de TiO_2 , hasta 25 fs para la concentración más alta de TiO_2 . Esta tendencia se correlaciona con una reducción en la intensidad de la interacción fonón-fotón, lo que resulta en una menor intensidad de la permitividad, como se ilustra en la Figura 42(a)-(b).

3.6.1.10 Propiedades eléctricas

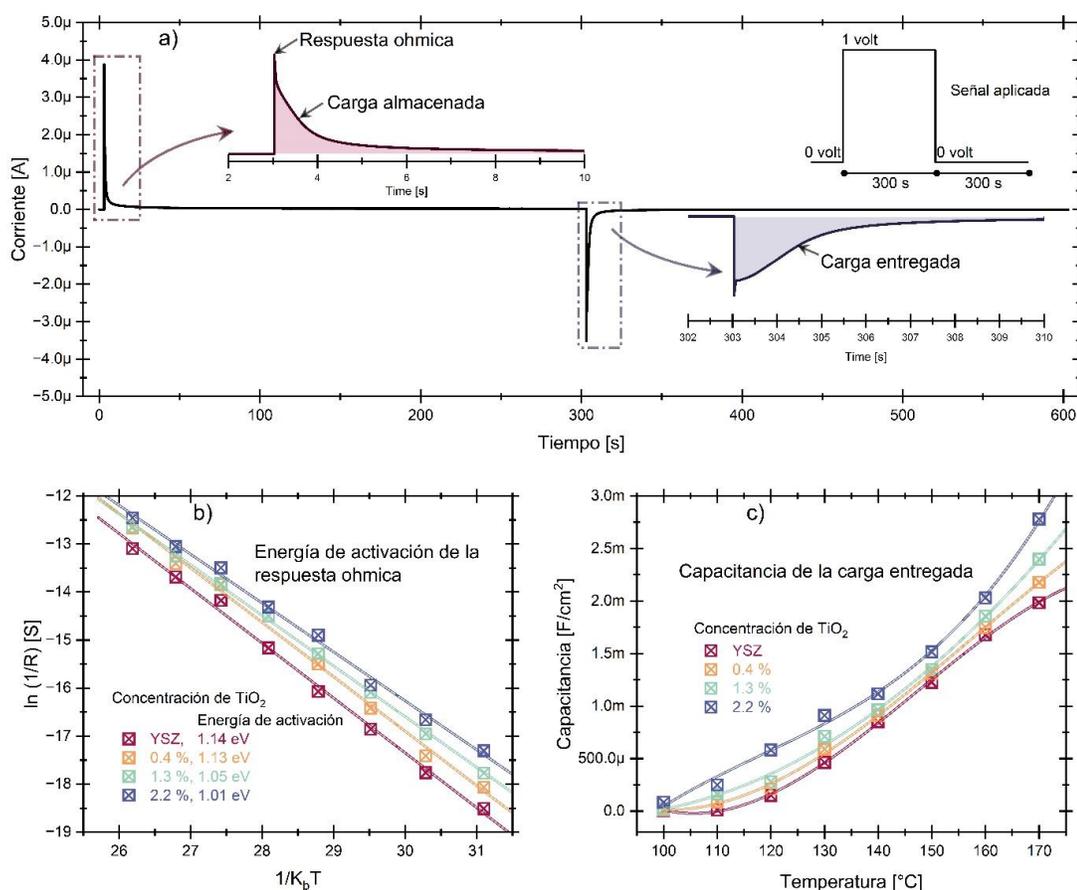


Figura 44. Almacenamiento de energía para dispositivos Ru/YSZ:TiO₂/Au con diferentes concentraciones de TiO₂. (a) Curva representativa de cronoamperometría. (b) Gráfico de $\ln 1/R$ vs. $1/(k_B T)$ en el rango de temperatura de 100 °C a 170 °C. (c) Capacitancia de los dispositivos.

La Figura 43a ilustra una curva de cronoamperometría representativa utilizada para determinar las características de almacenamiento de energía en dispositivos Ru/YSZ:TiO₂/Au. En este caso, el dispositivo se operó con una carga de 300 s a un voltaje constante de 1 V, seguida de una descarga de 300 s a 0 V

entre 100 y 170 °C. La curva presentada muestra una respuesta típica de un capacitor como se describió en la ecuación 1 y la sección 3.1, caracterizada por una corriente de respuesta abrupta al aplicar el voltaje y una posterior disminución a tasas de $1/e^t$ o $1/\sqrt{t}$, correspondientes a la capacitancia EDLC y fenómenos de difusión (Vazquez-Arce et al., 2023).

A partir de la ecuación 1, si tomamos en cuenta que $t=0$, se deriva una respuesta óhmica ($i = V/R$), que facilita el cálculo de la conductancia y su energía de activación, como se ilustra en la Figura 43b. En el gráfico de $\ln 1/R$ vs. $1 / (k_B T)$, a medida que el contenido de TiO_2 aumenta en el YSZ, la conductancia aumenta y la energía de activación disminuye. Específicamente, la energía de activación disminuye de 1.14 eV para el YSZ sin TiO_2 a 1.01 eV para el YSZ con la concentración más alta de TiO_2 .

Continuando con la Figura 43c, se presenta la capacitancia calculada de las descargas, obtenida a partir de la ecuación básica de capacitancia $C = Q/V$, donde Q representa la carga eléctrica y V el voltaje aplicado. Se observa una tendencia similar a la anterior: con el aumento del contenido de TiO_2 , la capacitancia también aumenta. De 1.98 mF/cm² (YSZ) a 2.78 mF/cm² (2.2 %) a 170 °C.

Capítulo 4. Discusión

4.1 Sobre la operación de dispositivos Ru/YSZ/Au

La investigación de los dispositivos Ru/YSZ/Au reveló una fuerte conexión entre el rendimiento global, la temperatura y el voltaje de operación. Al explorar los coeficientes de difusión de los electrolitos YSZ, observamos que la temperatura y el voltaje incrementan la movilidad iónica dentro del electrolito, resultando en un aumento del almacenamiento de carga en las interfaces Metal/YSZ.

Al elevar la temperatura hasta un umbral específico, se activan las vacancias de oxígeno del YSZ, facilitando la movilidad de los O^{2-} a través de la red ya que se reduce la energía de activación necesaria para su migración (León et al., 1997). Paralelamente, la aplicación de un voltaje establece un campo eléctrico que actúa directamente sobre los iones cargados, impulsándolos a moverse desde un electrodo al otro. Esto no solo incrementa la tasa de migración iónica, sino que también puede modificar las barreras de potencial locales (Kirchheim, 2018).

Por otro lado, mediante voltametría cíclica se identificaron reacciones redox de O^{2-} en los electrodos de Au, que resultaron ser fuertemente dependientes del tiempo. Para almacenar más energía eléctrica, se deben emplear tiempos de carga altos. Esta dependencia se debe a varios procesos que ocurren durante la carga y descarga, así como a la interacción entre los O^{2-} y la superficie de los electrodos. Primero, la adsorción y desorción de O^{2-} en la superficie del electrodo se da en etapas que varían en velocidad, siendo algunos más lentos y, por lo tanto, limitantes en la velocidad de reacción (Jaccoud et al., 2007). Al incrementar el tiempo de carga, se permite que estos pasos ocurran más completamente, promoviendo así una mayor transferencia de carga.

En segundo lugar, la capa de óxido que crece en los electrodos de Au durante las reacciones redox incrementa durante la carga, alterando la resistencia a la transferencia de O^{2-} . Un tiempo de carga más prolongado permite que se forme una capa más gruesa, lo que afecta la accesibilidad de los sitios activos subsecuentes en el electrodo para las reacciones redox (Jaccoud et al., 2006). La falta de sitios activos facilita que los O^{2-} se recombinen formando moléculas de O_2 , las cuales generan burbujas que dañan físicamente el electrodo, tal como se vio en los experimentos. Como consecuencia, la evolución de los picos redox observada al variar el tiempo de carga y el número de ciclos de operación sugiere que la

dinámica de la formación y reducción de óxidos en los electrodos modifica la interfaz Au/YSZ y que no es completamente reversible.

Por otro lado, cuando el voltaje de operación supera cierto umbral, se activa un estado de alta conductividad en el YSZ, característico del fenómeno de memoria resistiva adicional al almacenamiento de energía. Dicha activación se dio a voltajes de carga superiores a 2 V y temperaturas por encima de los 120 °C. Además, se observó que la acumulación de estas vacancias en la interfaz Ru/YSZ es gradual y, al superar un determinado periodo de incubación bajo condiciones específicas, inicia una migración en cadena de vacancias de oxígeno.

Para determinar su característica de memresistencia, se emplearon barridos de voltaje, con los que se pudo desactivar y activar este fenómeno de conducción, como se muestra en la figura 39. Para complementar el entendimiento de este complejo fenómeno, se demostró la aplicabilidad del modelo de transporte impulsado por voltaje propuesto por R. Kirchheim (Kirchheim, 2018), el cual proporciona un marco para entender cómo las especies cargadas interactúan y migran en respuesta al campo eléctrico dentro del YSZ, destacando la influencia del campo eléctrico aplicado en los tiempos de incubación para el umbral de esta reacción de migración.

4.2 Sobre las propiedades eléctricas del YSZ dopado con TiO₂

El resultado de la incorporación de TiO₂ en el electrolito YSZ puede anticiparse considerando el efecto del radio iónico libre. Este prevé un aumento en la conductividad iónica y una reducción en la energía de activación cuando el radio iónico de un dopante, como el Ti, es más pequeño que el de los cationes de Zr dentro de la red huésped, de YSZ en este caso (Gilardi et al., 2017). Esta sustitución introduce espacio adicional, denominado "radio libre", en la estructura cristalina, facilitando la movilidad de los O²⁻ entre las vacancias en la red. Como se muestra en la figura 43b, el aumento en la concentración de TiO₂ dentro de YSZ se traduce en un aumento en la conductividad, una disminución en la energía de activación y un aumento en la capacitancia.

Contrario a las expectativas convencionales, la incorporación de TiO₂ en YSZ a menudo ha mostrado una disminución inesperada en la conductividad iónica, como indican estudios previos (Capel et al., 2000; Naito & Arashi, 1992). Esto se atribuye principalmente a la propensión del TiO₂ a segregarse en los límites de grano del YSZ (GBs por sus siglas en inglés). A medida que aumenta la concentración de TiO₂, el Ti puede

segregar en las GBs, que incluso puede llegar a formar una segunda fase de titanato de circonio y YSZ tetragonal. Con esta segregación se mejora la conducción electrónica a través de los granos en lugar de la conducción iónica a través de los granos.

Nuestra interpretación de la discrepancia en los resultados radica en la diferencia entre los métodos de síntesis, reacciones en estado sólido y ALD. En el caso de los reportes citados, se utilizaron reacciones de estado sólido convencionales, en las que, dentro del proceso de sinterización, la elevada temperatura de procesamiento proporciona energía para que los átomos de Ti difundan en los granos, adoptando una configuración de energía mínima, segregándose hacia las GBs.

En contraste, el enfoque de ALD de este trabajo, opera a temperaturas de procesamiento más bajas. Esto, junto con la capacidad de intercalar átomos de Ti en posiciones deseadas mediante superciclos, evita la segregación de átomos de Ti. Esta afirmación se alinea con los hallazgos presentados en la Figura 33, que muestra un potencial de superficie uniforme. Cualquier segregación se manifestaría como variaciones de potencial. En consecuencia, destacamos ALD como una técnica adecuada para introducir estratégicamente átomos de dopaje en posiciones específicas dentro de los granos, ofreciendo una ventaja distintiva sobre las reacciones en estado sólido.

Capítulo 5. Conclusiones

5.1 Sobre la operación de los dispositivos Ru/YSZ/Au

Sobre la difusividad del YSZ descrita en la sección 3.1 del capítulo de resultados.

El aumento de la temperatura promueve la difusión iónica de oxígeno y la concentración de portadores de carga móviles dentro del electrolito YSZ la cual es esencial para los dispositivos de almacenamiento de energía. Los resultados experimentales y teóricos para las constantes de difusión del YSZ se complementaron apropiadamente.

La reducción del espesor del YSZ provoca a un incremento en la difusividad de las vacancias de oxígeno. Este fenómeno se atribuye a la influencia de las capas superficiales, donde la difusión es mayor a la de las del volumen del YSZ.

El voltaje de carga también afecta positivamente la concentración de vacancias de oxígeno móviles dentro del YSZ.

Sobre las reacciones redox en los electrodos metálicos descritas en la sección 3.3 del capítulo de resultados.

Los experimentos detallados revelan cómo la temperatura y la ventana de voltaje de operación influyen significativamente en las reacciones redox. A temperaturas más altas, se intensifican las reacciones redox en los electrodos, lo que se traduce una mayor actividad electroquímica esencial para el almacenamiento de energía.

Además, se observa que tanto el tiempo de carga como el número de ciclos afectan a las reacciones redox. Con aumentos del tiempo de carga y número de ciclos de operación, se conduce a reacciones redox que pueden alterar la interfaz electrodo/electrolito, resultando en potenciales electroquímicos de operación distintos.

La formación de capas de óxido en los electrodos y la formación de burbujas o ampollas durante los tiempos de carga presentan desafíos y oportunidades. Por un lado, el óxido generado incrementa la

capacidad de almacenamiento energético. Sin embargo, el proceso de oxidación puede llevar a la acumulación y eventual recombinación de iones de oxígeno, formando O_2 molecular que se acumula, creando presión bajo la superficie del electrodo y resultando en la formación de burbujas al expandirse.

Respecto a los valores de capacitancia y densidad de energía presentados en la sección 3.5 del capítulo de resultados.

La evaluación realizada mostró un incremento en la capacitancia areal y el almacenamiento de energía con la temperatura, pasando de $1.25 \mu F/cm^2$ a $645 \mu F/cm^2$ entre $50^\circ C$ y $200^\circ C$, y de 0.129 mWh/cm^3 a 60.4 mWh/cm^3 , respectivamente. Este aumento refleja la mejora de la conductividad iónica del YSZ a temperaturas elevadas. Al comparar nuestros dispositivos con supercapacitores de electrodos simétricos que operan a altas temperaturas, se destaca la competitividad de nuestros dispositivos.

Aumentar el voltaje de carga a 4 V transforma el perfil de descarga de los dispositivos, adoptando una forma tipo meseta que indica la predominancia de reacciones redox. El valor de densidad de energía más alto obtenido fue de 207 mWh/cm^3 a $170^\circ C$. Se identificó que, al variar el voltaje de carga de 3 a 5.25 V, la densidad de energía del dispositivo mejora de manera significativa, indicando una transición en el régimen de almacenamiento de energía por la activación y aumento de las reacciones redox.

Considerando la memresistencia descrita en la sección 3.5 del capítulo de resultados, como un fenómeno secundario que ocurre en paralelo con las reacciones redox de almacenamiento de energía, se pueden destacar las siguientes conclusiones.

Los dispositivos muestran una transición clara al estado de alta resistencia HRS al estado de baja resistencia LRS cuando se opera con voltajes de carga superiores a 2 V y temperaturas por encima de los $120^\circ C$. La reacción de electromigración inicia tras alcanzar un estado estacionario cuando se supera un tiempo de incubación definido, lo cual está asociado con el inicio de la memresistencia.

El modelo de Kirchheim proporciona una base sólida para comprender el fenómeno observado, indicando que el voltaje aplicado induce una acumulación de vacancias de oxígeno en la interfaz del

cátodo, que reaccionan y migran a través del YSZ, cambiando así el estado de conductividad del material.

La capacidad del modelo para predecir los voltajes umbrales y los tiempos de incubación permite controlar la transición entre estados de alta y baja resistencia de forma predecible y repetible.

La histéresis entre los estados de baja y alta resistencia, LRS y HRS, aumentan con la temperatura, lo que sugiere una mayor difusividad de los portadores de carga en el YSZ. Esto se alinea con el principio de que la temperatura incrementa la movilidad de las vacancias de oxígeno.

5.2 Sobre el dopaje de YSZ con TiO_2

La incorporación de TiO_2 en el YSZ disminuyó la relación atómica $\text{O}/(\text{Zr}+\text{Y}+\text{Ti})$. La pérdida general de oxígeno promovió un cambio en el estado de oxidación de Ti cambia Ti_{IV} a Ti_{III} . Este cambio se debe probablemente a la dinámica durante la síntesis por ALD, que puede incluir la reducción química de Ti debido a las interacciones de los precursores organometálicos con las superficies de materiales recién sintetizados.

La adición de TiO_2 a las películas de YSZ modifica la morfología y estructura cristalina, con incrementos en el tamaño de cristalito y pequeñas variaciones en la rugosidad superficial, que además se tradujeron en una superficie más homogénea.

El dopaje con TiO_2 no introdujo variaciones localizadas en el potencial de superficie, manteniéndose homogéneo. Además, el ángulo de contacto de agua aumentó con la concentración de TiO_2 debido a la mejora de la homogeneidad de la superficie.

La incorporación de TiO_2 en el YSZ lleva a una disminución en la energía de la banda prohibida y un aumento en el índice de refracción. Además, la incorporación de TiO_2 en el YSZ resultó en la creación de una transición inter-banda visible en el coeficiente de extinción.

Finalmente, la incorporación del TiO_2 en el YSZ indujo un incremento en la conductividad iónica y una disminución en la energía de activación, lo que se tradujo en un aumento de la capacitancia de los dispositivos. Este comportamiento se asoció con el radio iónico más pequeño del Ti en comparación con

los cationes de Zr, lo que introdujo espacio adicional en la estructura cristalina que es benéfico para la movilidad iónica. A diferencia de las técnicas de síntesis convencional como la de estado sólido que conducen a la segregación de Ti en los límites de grano y, por ende, a una disminución de la conductividad iónica, el ALD previene este fenómeno gracias a las temperaturas de procesamiento más bajas y a la inserción controlada de átomos de Ti por medio de la configuración de superciclos.

Literatura citada

- Ahamer, C., Opitz, 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), 790–803. <https://doi.org/10.1149/2.0641707jes>
- Arachi, Y., Sakai, H., Yamamoto, O., Takeda, Y., & Imanishai, N. (1999). Electrical conductivity of the $ZrO_2-Ln_2O_3$ (Ln=lanthanides) system. *Solid State Ionics*, 121(1–4), 133–139. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00540-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00540-2)
- Atkinson, A. (1988). Surface and interface mass transport in ionic materials. *Solid State Ionics*, 28–30(2), 1377–1387. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90390-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90390-6)
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.023>
- Bates, A. M., Preger, Y., Torres-Castro, L., Harrison, K. L., Harris, S. J., & Hewson, J. (2022). Are solid-state batteries safer than lithium-ion batteries? *Joule*, 6(4), 742–755. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.02.007>
- Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2010). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 257(3), 887–898. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.07.086>
- Boonpakdee, D., Guajardo Yévenes, C. F., Surareungchai, W., & La-O-Vorakiat, C. (2018). Exploring nonlinearities of carbon-based microsupercapacitors from an equivalent circuit perspective. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(16), 7162–7167. <https://doi.org/10.1039/C8TA01995A>
- Camagni, P., Samoggia, G., Sangaletti, L., Parmigiani, F., & Zema, N. (1994). X-ray-photoemission spectroscopy and optical reflectivity of yttrium-stabilized zirconia. *Physical Review B*, 50(7), 4292–4296. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.4292>
- Capel, F., Moure, C., Durán, P., González-Elipe, A. R., & Caballero, A. (2000). Titanium local environment and electrical conductivity of TiO_2 -doped stabilized tetragonal zirconia. *Journal of Materials Science*, 35(2), 345–352. <https://doi.org/10.1023/A:1004709721397>
- Chang, C. H., Hsia, B., Alper, J. P., Wang, S., Luna, L. E., Carraro, C., Lu, S. Y., & Maboudian, R. (2015). High-temperature all solid-state microsupercapacitors based on SiC nanowire electrode and YSZ electrolyte. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(48), 26658–26665. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08423>
- Chen, C. T., Sen, S., & Kim, S. (2012). Effective concentration of mobile oxygen-vacancies in heavily doped cubic zirconia: Results from combined electrochemical impedance and NMR spectroscopies. *Chemistry of Materials*, 24(18), 3604–3609. <https://doi.org/10.1021/cm302054t>
- Cho, J., Li, J., Wang, H., Li, Q., Fan, Z., Mukherjee, A. K., Rheinheimer, W., Wang, H., & Zhang, X. (2019). Study of deformation mechanisms in flash-sintered yttria-stabilized zirconia by in-situ micromechanical testing at elevated temperatures. *Materials Research Letters*, 7(5), 194–202. <https://doi.org/10.1080/21663831.2019.1575924>

- Chua, L. (2011). Resistance switching memories are memristors. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 102(4), 765–783. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6264-9>
- Colomer, M. T., Guglieri, C., Díaz-Moreno, S., Maczka, M., Boada, R., & Chaboy, J. (2016). Effect of titania doping and sintering temperature on titanium local environment and electrical conductivity of YSZ. *Journal of Alloys and Compounds*, 689, 512–524. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.164>
- Colomer, M. T., & Jurado, J. R. (2002). Structure, Microstructure, and Mixed Conduction of $[(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}]_{0.9}(\text{TiO}_2)_{0.1}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 165(1), 79–88. <https://doi.org/10.1006/JSSC.2001.9496>
- Colomer, M. T., Jurado, J. R., Marques, R. M. C., & Marques, F. M. B. (1993). Evaluation of Titania Doped YSZ for SOFC Anodes. *ECS Proceedings Volumes*, 1993–4(1), 523. <https://doi.org/10.1149/199304.0523PV>
- Cottrell, F. G. (1903). Der Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 42U(1), 385–431. <https://doi.org/10.1515/ZPCH-1903-4229>
- Dupont, M. F., & Donne, S. W. (2015). Separating Faradaic and Non-Faradaic Charge Storage Contributions in Activated Carbon Electrochemical Capacitors Using Electrochemical Methods: I. Step Potential Electrochemical Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(7), 1246–1254. <https://doi.org/10.1149/2.0611507JES>
- Fernandez Lopez, E., Sanchez Escribano, V., Panizza, M., Carnasciali, M. M., & Busca, G. (2001). Vibrational and electronic spectroscopic properties of zirconia powders. *Journal of Materials Chemistry*, 11(7), 1891–1897. <https://doi.org/10.1039/B100909P>
- Franklin, W. (1967). Anharmonicity in the statistical dynamical theory of solid state diffusion. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 28(5), 829–837. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(67\)90012-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(67)90012-1)
- Ghods, A., Zhou, C., & Ferguson, I. T. (2020). Structural and optical properties of (Zn,Mn)O thin films prepared by atomic layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 38(4), 1–10. <https://doi.org/10.1116/6.0000141>
- Gilardi, E., Fabbri, E., Bi, L., Rupp, J. L. M., Lippert, T., Pergolesi, D., & Traversa, E. (2017). Effect of Dopant-Host Ionic Radii Mismatch on Acceptor-Doped Barium Zirconate Microstructure and Proton Conductivity. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(18), 9739–9747. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02163>
- Göhlert, T., Siles, P. F., Päßler, T., Sommer, R., Baunack, S., Oswald, S., & Schmidt, O. G. (2017). Ultra-thin all-solid-state micro-supercapacitors with exceptional performance and device flexibility. *Nano Energy*, 33, 387–392. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2017.01.054>
- Goldie-Scot, L. (s/f). *A Behind the Scenes Take on Lithium-ion Battery Prices* | BloombergNEF. Recuperado el 7 de enero de 2024, de <https://about.bnef.com/blog/behind-scenes-take-lithium-ion-battery-prices/>
- Götsch, T., Bertel, E., Menzel, A., Stöger-Pollach, M., & Penner, S. (2018). Spectroscopic investigation of the electronic structure of yttria-stabilized zirconia. *Physical Review Materials*, 2(3), 035801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.035801>

- Grand View Research | Thin Film Battery Market Size, Share 2014-2025 | Industry Trend Report. (s/f). Recuperado el 8 de enero de 2024, de <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/thin-film-battery-market>
- Hayashi, H., Inaba, H., Matsuyama, M., Lan, N. G., Dokiya, M., & Tagawa, H. (1999). Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*, 122(1–4), 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00066-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00066-1)
- Hendriks, M. G. H. M., Ten Elshof, J. E., Bouwmeester, H. J. M., & Verweij, H. (2002). The electrochemical double-layer capacitance of yttria-stabilised zirconia. *Solid State Ionics*, 146(3–4), 211–217. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)01017-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)01017-7)
- Henze, V. (s/f). *Energy Storage is a \$620 Billion Investment Opportunity to 2040 | BloombergNEF*. Recuperado el 7 de enero de 2024, de <https://about.bnef.com/blog/energy-storage-620-billion-investment-opportunity-2040/>
- Jaccoud, A., Falgairrette, C., Fóti, G., & Comninellis, C. (2007). Charge storage in the O₂(g),Pt/YSZ system. *Electrochimica Acta*, 52(28), 7927–7935. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2007.06.046>
- Jaccoud, A., Fóti, G., & Comninellis, C. (2006). Electrochemical investigation of platinum electrode in solid electrolyte cell. *Electrochimica Acta*, 51(7), 1264–1273. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2005.06.026>
- Jiang, J., & Hertz, J. L. (2014). On the variability of reported ionic conductivity in nanoscale YSZ thin films. *Journal of Electroceramics*, 32(1), 37–46. <https://doi.org/10.1007/s10832-013-9857-1>
- Kilo, M., Argirusis, C., Borchardt, G., & Jackson, R. A. (2003). Oxygen diffusion in yttria stabilised zirconia—experimental results and molecular dynamics calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(11), 2219–2224. <https://doi.org/10.1039/B300151M>
- Kim, H. K., Jang, D. Y., Kim, J. W., Bae, K., & Shim, J. H. (2015). Ionic properties of ultrathin yttria-stabilized zirconia thin films fabricated by atomic layer deposition with water, oxygen, and ozone. *Thin Solid Films*, 589, 441–445. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2015.05.063>
- Kirchheim, R. (2018). On the mixed ionic and electronic conductivity in polarized yttria stabilized zirconia. *Solid State Ionics*, 320, 239–258. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2018.03.014>
- Kobayashi, K., Yamaguchi, S., Higuchi, T., Shin, S., & Iguchi, Y. (2000). Electronic transport properties and electronic structure of TiO₂-doped YSZ. *Solid State Ionics*, 135(1–4), 643–651. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00426-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00426-4)
- Koohi-Fayegh, S., & Rosen, M. A. (2020). A review of energy storage types, applications and recent developments. *Journal of Energy Storage*, 27, 1-23. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2019.101047>
- Kötz, R., & Carlen, M. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45(15–16), 2483–2498. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6)
- Kumar, N., Guru Prasad, K., Sen, A., & Maiyalagan, T. (2018). Enhanced pseudocapacitance from finely ordered pristine α -MnO₂ nanorods at favourably high current density using redox additive. *Applied Surface Science*, 449, 492–499. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.01.025>
- Kutbee, A. T., Bahabry, R. R., Alamoudi, K. O., Ghoneim, M. T., Cordero, M. D., Almuslem, A. S., Gumus, A.,

- Diallo, E. M., Nassar, J. M., Hussain, A. M., Khashab, N. M., & Hussain, M. M. (2017). Flexible and biocompatible high-performance solid-state micro-battery for implantable orthodontic system. *npj Flexible Electronics* 2017, 1(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41528-017-0008-7>
- Lee, D. J., Kim, K. J., Kim, S. H., Kwon, J. Y., Xu, J., & Kim, K. B. (2013). Atomic layer deposition of Ti-doped ZnO films with enhanced electron mobility. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(31), 4761–4769. <https://doi.org/10.1039/C3TC30469H>
- Lenac, Z., & Šunjić, M. (1979). The properties of a parallel-plate capacitor in a plasmon model. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter and Quanta*, 33(2), 145–154. <https://doi.org/10.1007/BF01323687>
- León, C., Lucía, M., & Santamaría, J. (1997). Correlated ion hopping in single-crystal yttria-stabilized zirconia. *Physical Review B*, 55(2), 882–887. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.882>
- Lucarini Valerio, Peiponen Kai-Erik, Saarinen Jarkko J., V. E. M. (2005). Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research. En *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research* (pp. 93–107). Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/B138913>
- Melitz, W., Shen, J., Kummel, A. C., & Lee, S. (2011). Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports*, 66(1), 1–27. <https://doi.org/10.1016/J.SURFREP.2010.10.001>
- Meyer, E. (1992). Atomic force microscopy. *Progress in Surface Science*, 41(1), 3–49. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(92\)90009-7](https://doi.org/10.1016/0079-6816(92)90009-7)
- Molina-Reyes, J., Tiznado, H., Soto, G., Vargas-Bautista, M., Dominguez, D., Murillo, E., Sweeney, D., & Read, J. (2018). Physical and electrical characterization of yttrium-stabilized zirconia (YSZ) thin films deposited by sputtering and atomic-layer deposition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(18), 15349–15357. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8909-3>
- Muniz, F. T. L., Miranda, M. A. R., Morilla Dos Santos, C., & Sasaki, J. M. (2016). The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallographica Section A*, 72(3), 385–390. <https://doi.org/10.1107/S205327331600365X>
- Murray, C., & Elliott, S. D. (2013). Density functional theory predictions of the composition of atomic layer deposition-grown ternary oxides. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(9), 3704–3715. <https://doi.org/10.1021/am400310p>
- Mwachaka, S. M., Wu, A., & Fu, Q. (2019). A review of mud pulse telemetry signal impairments modeling and suppression methods. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9(1), 779–792. <https://doi.org/10.1007/s13202-018-0483-y>
- Naito, H., & Arashi, H. (1992). Electrical properties of ZrO₂ TiO₂ Y₂O₃ system. *Solid State Ionics*, 53–56(1), 436–441. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90412-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90412-1)
- Nakamura, M. (1994). Form And Capacitance of Parallel-Plate Capacitors. *IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology Part A*, 17(3), 477–484. <https://doi.org/10.1109/95.311759>
- Nazarpour, S., Lopez, C., Ramos, F., & Cirera, A. (2011). Structural and electrical properties of Y-doped zirconia induced by electrical polarization. *Solid State Ionics*, 184(1), 19–22. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2010.09.044>

- Ott, S., Du, F., Lopez Luna, M., -, A., Dupont, M. F., Donne -, S. W., Morales, D. M., & Risch, M. (2021). Seven steps to reliable cyclic voltammetry measurements for the determination of double layer capacitance. *Journal of Physics: Energy*, 3(3), 1–18. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ABEE33>
- Paiverneker, V. R., Petelin, A. N., Crowne, F. J., & Nagle, D. C. (1989). Color-center-induced band-gap shift in yttria-stabilized zirconia. *Physical Review B*, 40(12), 8555–8557. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.8555>
- Pang, Z., Duan, J., Zhao, Y., Tang, Q., He, B., & Yu, L. (2018). A ceramic NiO/ZrO₂ separator for high-temperature supercapacitor up to 140 °C. *Journal of Power Sources*, 400, 126–134. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2018.08.008>
- Park, B. E., Oh, I. K., Mahata, C., Lee, C. W., Thompson, D., Lee, H. B. R., Maeng, W. J., & Kim, H. (2017). Atomic layer deposition of Y-stabilized ZrO₂ for advanced DRAM capacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 722, 307–312. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.06.036>
- Park, J., & Blumenthal, R. N. (1989). Electronic Transport in 8 Mole Percent Y₂O₃ - ZrO₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 136(10), 2867–2876. <https://doi.org/10.1149/1.2096302>
- Park, J., Lee, Y., Chang, I., Cho, G. Y., Ji, S., Lee, W., & Cha, S. W. (2016). Atomic layer deposition of yttria-stabilized zirconia thin films for enhanced reactivity and stability of solid oxide fuel cells. *Energy*, 116, 170–176. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2016.09.094>
- Pech, D., Brunet, M., Durou, H., Huang, P., Mochalin, V., Gogotsi, Y., Taberna, P. L., & Simon, P. (2010). Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nature Nanotechnology* 2010 5:9, 5(9), 651–654. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.162>
- Prieto, P., Yubero, F., Elizalde, E., & Sanz, J. M. (1996). Dielectric properties of Zr, ZrN, Zr₃N₄, and ZrO₂ determined by quantitative analysis of electron energy loss spectra. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 14(6), 3181–3188. <https://doi.org/10.1116/1.580210>
- Richey, N. E., De Paula, C., & Bent, S. F. (2020). Understanding chemical and physical mechanisms in atomic layer deposition. *Journal of Chemical Physics*, 152(4), 1–17. <https://doi.org/10.1063/1.5133390>
- Romo, O., Lucero, D., Iñiguez, E., Soto, G., Contreras, O., & Tiznado, H. (2023). Optimizing energy storage performance of ALD YSZ thin film devices via yttrium concentration variations. *Journal of Energy Storage*, 73, 1–10. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.108966>
- Schmid, A., Krammer, M., & Fleig, J. (2023). Rechargeable Oxide Ion Batteries Based on Mixed Conducting Oxide Electrodes. *Advanced Energy Materials*, 13(11), 1–12. <https://doi.org/10.1002/AENM.202203789>
- Shen, C. T., Lee, K. R., Hsieh, Y. P., Lee, S. W., Chang, J. K., Jang, S. C., & Tseng, C. J. (2019). Effects of TiO₂ and SDC addition on the properties of YSZ electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(56), 29426–29431. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.07.051>
- Siah, S. C., Hoex, B., & Aberle, A. G. (2013). Accurate characterization of thin films on rough surfaces by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, 545, 451–457. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2013.07.067>
- Sik Son, K., Bae, K., Woo Kim, J., Suk Ha, J., & Hyung Shim, J. (2013). Ion conduction in nanoscale yttria-

- stabilized zirconia fabricated by atomic layer deposition with various doping rates. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(1), 1–4. <https://doi.org/10.1116/1.4755921>
- States Department of Energy, U. (2019). *Solving Challenges in Energy Storage*. <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2019/07/f64/2018-OTT-Energy-Storage-Spotlight.pdf>
- Takayanagi, M., Tsuchiya, T., Minohara, M., Kobayashi, M., Horiba, K., Kumigashira, H., & Higuchi, T. (2017). Surface Electronic Structure of Proton-doped YSZ Thin Film by Soft-X-ray Photoemission Spectroscopy. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 42(3), 61–64. <https://doi.org/10.14723/TMRSJ.42.61>
- Tougaard, S., Pauly, N., & Yubero, F. (2022). QUEELS: Software to calculate the energy loss processes in TEELS, REELS, XPS and AES including effects of the core hole. *Surface and Interface Analysis*, 54(7), 820–833. <https://doi.org/10.1002/SIA.7095>
- U.S. Energy Information Administration - EIA - Independent Statistics and Analysis. (s/f). Recuperado el 7 de enero de 2024, de <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=40072>
- Van Hung, V., Van Tich, H., & Masuda-Jindo, K. (2013). Study of Self-Diffusion in Metals by Statistical Moment Method: Anharmonic Effects. *Journal of the Physical Society of Japan*, 69(8), 2691–2699. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.69.2691>
- Vazquez-Arce, J. L., Lam, L. T., López-Mercado, C., Soto, G., & Tiznado, H. (2023). Investigation of diffusivity in nanometer-thick yttria-stabilized zirconia by chronoamperometry and its formalism. *Journal of the American Ceramic Society*, 106(12), 7567–7581. <https://doi.org/10.1111/JACE.19392>
- Vazquez-Arce, J. L., Romo, O., Solorio, F., López-Mercado, C. A., Read, J., Dominguez, D., Contreras, O. E., Soto, G., & Tiznado, H. (2022). Thickness effect of Yttria-Stabilized Zirconia as the electrolyte in all-solid-state thin-film supercapacitor with a wide operating temperature range. *Journal of Power Sources*, 537, 1–12. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2022.231555>
- Vohrer, U., Wiemhöfer, H. D., Göpel, W., Schilling, F., & Arndt, J. (1991). Mixed oxides for low-temperature oxygen sensors; phase characterization, spectroscopic and electrical investigations of titania-doped yttria-stabilized Zirconia. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 4(3–4), 411–416. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80144-9](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80144-9)
- Vohrer, U., Wiemhöfer, H. D., Göpel, W., van Hassel, B. A., & Burggraaf, A. J. (1993). Electronic properties of ion-implanted yttria-stabilized zirconia. *Solid State Ionics*, 59(1–2), 141–149. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90240-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90240-4)
- Wakiya, N., Tajiri, N., Kiguchi, T., Mizutani, N., Cross, J. S., & Shinozaki, K. (2006). Activation energy of oxygen vacancy diffusion of yttria-stabilized-zirconia thin film determined from DC current measurements below 150C. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 45(20–23), 525–528. <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.L525>
- Watson, J., & Castro, G. (2015). A review of high-temperature electronics technology and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(12), 9226–9235. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3459-4>
- Wenzel, R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering*

Chemistry, 28(8), 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>

- WEPPNER, W. (1977). Voltage relaxation measurements of the electron and hole mobilities in yttria-doped zirconia. *International Symposium on Solid Ionic and Ionic-Electronic Conductors*, 721–727. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-021592-1.50015-5>
- Winlove, C. P., Parker, K. H., & Oxenham, R. K. C. (1984). The measurement of oxygen diffusivity and concentration by chronoamperometry using microelectrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 170(1–2), 293–304. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(84\)80051-0](https://doi.org/10.1016/0022-0728(84)80051-0)
- Xia, S., & Chen, L. (2017). Theoretical and experimental investigation of optimal capacitor charging process in RC circuit. *The European Physical Journal Plus* 2017 132:5, 132(5), 1–19. <https://doi.org/10.1140/EPJP/I2017-11507-8>
- Yamamoto, O., Takeda, Y., Kanno, R., & Kohno, K. (1990). Electrical conductivity of tetragonal stabilized zirconia. *Journal of Materials Science*, 25(6), 2805–2808. <https://doi.org/10.1007/BF00584884>
- Yang, Y. (2020). A mini-review: emerging all-solid-state energy storage electrode materials for flexible devices. *Nanoscale*, 12(6), 3560–3573. <https://doi.org/10.1039/C9NR08722B>
- Zang, X., Zhang, R., Zhen, Z., Lai, W., Yang, C., Kang, F., & Zhu, H. (2017). Flexible, temperature-tolerant supercapacitor based on hybrid carbon film electrodes. *Nano Energy*, 40, 224–232. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2017.08.026>
- Zheng, S., Wu, Z. S., Zhou, F., Wang, X., Ma, J., Liu, C., He, Y. B., & Bao, X. (2018). All-solid-state planar integrated lithium ion micro-batteries with extraordinary flexibility and high-temperature performance. *Nano Energy*, 51, 613–620. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2018.07.009>

Anexos

Lista de publicaciones de Jorge Luis Vazquez Arce en revistas científicas arbitrada por pares

Como primer autor:

1. **Vazquez-Arce, J. L.**, Molina-Reyes, J., Contreras, O. E., & Tiznado, H. (2024). A Voltage-Driven Transport Model to Identify Ion Migration as the Rate-Limiting Step in Memristive Switching. *Advanced Electronic Materials*, 10(1), 1-14. <https://doi.org/10.1002/AELM.202300608>
2. **Vazquez-Arce, J. L.**, López, J., Bohórquez, C., Lizarraga, E., Blanco, E., Can-Uc, B., Romo, O., Nedev, N., Farías, M. H., & Tiznado, H. (2023). O₃-Annealing Effect on the Etching Resilience of a TiO₂/Al₂O₃ filter Prepared by Atomic Layer Deposition. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 15(34), 40942–40953. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c07586>
3. **Vazquez-Arce, J. L.**, Lam, L. T., López-Mercado, C., Soto, G., & Tiznado, H. (2023). Investigation of diffusivity in nanometer-thick yttria-stabilized zirconia by chronoamperometry and its formalism. *Journal of the American Ceramic Society*, 106(12), 7567–7581. <https://doi.org/10.1111/JACE.19392>
4. **Vazquez-Arce, J. L.**, Romo, O., Solorio, F., López-Mercado, C. A., Read, J., Dominguez, D., Contreras, O. E., Soto, G., & Tiznado, H. (2022). Thickness effect of Yttria-Stabilized Zirconia as the electrolyte in all-solid-state thin-film supercapacitor with a wide operating temperature range. *Journal of Power Sources*, 537, 1-12. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2022.231555>
5. **Vazquez-Arce, J. L.**, Tiznado, H., & Kirchheim, R. (2022). Onset of electronic conductivity in nanometer thick films of yttria stabilized zirconia (YSZ) at high electric fields. *Acta Materialia*, 229, 1-11. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2022.117826>

En proceso de revisión

6. **Vazquez-Arce, J. L.**, Bahrami, A., Bohorquez, C., Blanco, E., Dominguez, M., Soto, G., Nielsch, K., & Tiznado, H. (2024). Structural, Optical, and Electrical Characterization of TiO₂-Doped Yttria-Stabilized Zirconia Electrolytes Grown by Atomic Layer Deposition, *APL Materials*. En revisión desde marzo.
7. **Vazquez-Arce, J. L.**, Suta, T., Fodor, B., Makai, L., Bahrami, A., Nielsch, K., & Tiznado, H. (2024). Optical Properties of TiO₂ Grown by Atomic Layer Deposition Using Various Oxidizing Agents: The Ellipsometry Analysis of Absorption Properties, *Advanced Materials Interfaces*. En revisión desde

marzo.

Como coautor:

8. Bohórquez, C., **Vazquez, J. L.**, López, L. E., Jurado, J. A., Domínguez, D., Contreras, O. E., & Tiznado, H. J. (2024). Exploring Al₂O₃ blister evolution through cathodoluminescence and attenuated total reflectance infrared analyses. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 42(1), 12403. <https://doi.org/10.1116/6.0003177/2932141>
9. Ramos-Carrasco, A., Berman-Mendoza, D., Ramirez-Espinoza, R., Gutierrez, R. G., **Vazquez-Arce, J. L.**, Rangel, R., Melendrez-Amavizca, R., & Bartolo-Pérez, P. (2023). Al₂O₃/Si NPs multilayered antireflective coating to enhance the photovoltaic performance of solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(36), 1–12. <https://doi.org/10.1007/S10854-023-11667-1/TABLES/4>
10. Villarreal Gómez, L. J., Iglesias, A. L., Miranda Soto, V., Olivas Sarabia, A., Valdez Castro, R., López Maldonado, E. A., Oropeza Guzmán, M. T., Romero Soto, C. A., Lizarraga Medina, E. G., & **Vazquez Arce, J. L.** (2023). Study of electrospun nanofibers loaded with Ru(II) phenanthroline complexes as a potential material for use in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *RSC Advances*, 13(51), 36023–36034. <https://doi.org/10.1039/D3RA07283E>
11. De la Cruz, I. J., Rodríguez S., J. L., Fuentes, I., Tiznado, H., **Vazquez-Arce, J. L.**, Romero-Ibarra, I., Guzmán C., J. I., & Gutiérrez, H. M. (2023). Effect of crystalline phase of MnO₂ on the degradation of Bisphenol A by catalytic ozonation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110753. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.110753>
12. Jurado-González, J. A., Lizárraga-Medina, E. G., **Vazquez, J.**, Romo, O., López, J., Contreras-López, O. E., Nedev, N., Márquez, H., & Tiznado, H. (2023). TiO_{2-x} films as a prospective material for slab waveguides prepared by atomic layer deposition. *Optics & Laser Technology*, 158, 108880. <https://doi.org/10.1016/J.OPTLASTEC.2022.108880>
13. Valenzuela-Hernandez, G., Berman-Mendoza, D., Rangel, R., **Vazquez, J.**, Bohorquez, C., Contreras, O. E., Carrillo, R., García-Gutierrez, R., & Ramos-Carrasco, A. (2023). Ammonia thermally treated gallium nitride deposited on gold-nucleation sites. *Chemical Papers*, 77(2), 825–836. <https://doi.org/10.1007/S11696-022-02520-6/FIGURES/9>

14. Romo Jiménez, O. A., Noda, R. L., Portelles, J., **Vázquez Arce, J. L.**, Iñiguez, E., López Mercado, C. A., Solorio, F., Rebellon, J., Read, J., & Tiznado, H. (2022). The effect of temperature and bias on the energy storage of a Ru/YSZ/Ru thin-film device. *Energy*, 253, 124199. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2022.124199>
15. López - Medina, J., **Vázquez – Arce, J.**, Pizá-Ruiz, P., Nedev, N., Farías, M. H., & Tiznado, H. (2022). HfO₂:Y₂O₃ ultrathin nanolaminate structures grown by ALD: Bilayer thickness and annealing temperature effects on optical properties. *Ceramics International*, 48(12), 17564–17575. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.03.025>
16. López-Medina, J., Carvalho, W. O. F., **Vazquez-Arce, J.**, Moncada-Villa, E., Oliveira, O. N., Farías, M. H., Tiznado, H., & Mejía-Salazar, J. R. (2020). Refractive index of ZnO ultrathin films alternated with Al₂O₃ in multilayer heterostructures. *Nanotechnology*, 31(50), 505715. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ABB42F>
17. Lizarraga, E., Read, J., Solorio, F., Torres, G., **Vazquez, 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. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2020.101220>

En proceso de revisión

18. Franco, D., Poznyak, T., Martinez, H., **Vazquez-Arce, J. L.**, Tiznado, H., Andraca, J., Ramos, C., Aguilar, C., Synthesis of Ni-Ce films and their catalytic performance for the methylparaben elimination in aqueous solution with ozone, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, en revisión desde Abril