

Diss. ETH N° 18885

Pulsed Laser Deposition of Functional Electroceramic Thin Films for Micro Solid Oxide Fuel Cell Applications

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

SEBASTIAN HEIROTH

Dipl. Chem., Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

born January 22, 1980

citizen of Düsseldorf (Germany)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Wokaun, examiner

Prof. Dr. L. J. Gauckler, co-examiner

PD Dr. T. Lippert, co-examiner

2010

Abstract

This work presents the growth of ionic and mixed ionic-electronic conductive metal oxide thin films with comprehensive structural control by pulsed laser deposition (PLD) and discusses the optical, mechanical, and electrical transport properties of the layers. These electroceramic films are of interest as functional elements in miniaturized solid oxide fuel cells (SOFCs), currently studied as an attractive mobile power supply solution for portable electronic applications. The non-equilibrium conditions in PLD are particularly suitable for a combination with Si-based micro fabrication processes, which are incompatible with conventional high temperature ceramic processing. The potential of PLD to access microstructures ranging from porous to ideally dense and gas impermeable, which fulfil the specific requirements for the electrodes respectively the solid electrolyte, is demonstrated.

The ns-laser ablation characteristics of the state-of-the-art solid electrolyte material, 8 mol% Y_2O_3 doped fully stabilized ZrO_2 (8YSZ), indicate severe thermomechanical cracking that results in the expulsion of μm -sized fragments on a μs to ms time scale. These fragments impinge on the growing films in PLD and are incorporated or create voids, compromising the gas tightness of the solid electrolyte layer. The transfer of fragments can be efficiently eliminated by implementation of a synchronized supersonic gas pulse crossed with the ablation plume.

Partially stabilized 3 mol% Y_2O_3 stabilized ZrO_2 (3YSZ) withstands the thermomechanical stress imposed by pulsed ns-laser ablation without fragmentation, which enables the growth of particle-free thin films by conventional PLD at moderate fluences of 1.2-1.5 J/cm^2 . The superior fracture toughness of the material is due to a laser-induced phase transformation from the tetragonal to the monoclinic phase.

Ablation of YSZ with ultrashort laser pulses differs fundamentally from the ns-regime and generates spherical sub- μm sized particles, most probably caused by a violent phase explosion of the target surface.

The optimized laser ablation parameters can be used to grow YSZ thin films by PLD, controlling the structure and composition by variation of the substrate temperature and oxygen background pressure. The target stoichiometry is preserved upon the transfer to the substrate except for an oxygen deficiency detected for oxygen partial pressures < 5 Pa. Isotropic amorphous films are obtained at ambient temperature while film growth at substrate temperatures of 400-700°C results in the formation of polycrystalline films consisting of 10-100 nm wide columnar grains, which grow highly oriented in the direction of the surface normal. A transition from dense to porous structures with intercolumnar voids and incorporated cluster agglomerates occurs at a threshold pressure of ~ 2.5 Pa. These features result from collisions of the plasma species with background gas molecules, reducing their

kinetic energies that promote the adatom mobility during the film growth process. For solid electrolyte applications only dense layers obtained in the low pressure regime are of interest. Their inherent oxygen deficiency can be cured by annealing in air at moderate temperatures of $\sim 200^\circ\text{C}$.

Crystallization of initially amorphous PLD-grown 8YSZ layers can be induced at exceptionally low temperatures above $200\text{-}250^\circ\text{C}$, resulting in three dimensional normal grain growth with preferential heterogeneous nucleation under bulk diffusion control and a strong thermal activation (E_a : 5.1-6.8 eV). The thermal treatment yields access to microstructures consisting of large equiaxed grains with dimensions on the order of the layer thickness. The low thermal activation barrier for crystallization has been used to devise a ‘soft’ processing route of Si-substrate supported free-standing 8YSZ membranes. Dense and crack-free membranes are obtained; however, stress-induced buckling demands modifications of the geometry or support structure.

The physical properties of the YSZ thin films depend on the lattice order with a higher optical transmissivity, 0.2 eV lower band gap energy, up to 25% lower hardness and elastic moduli, and an inferior ionic conductivity for amorphous films as compared to crystalline layers. 3YSZ films reveal comparable or higher electrical conductivities in the low temperature range, i.e. up to 500°C , and superior fracture toughness compared to the state-of-the-art 8YSZ solid electrolyte material. This suggests that 3YSZ films have a high potential for an application as solid electrolyte membranes in micro SOFCs, which are operated at comparatively low temperatures of $400\text{-}500^\circ\text{C}$.

The electrical conductivity decreases from values that are close to bulk data for coarse grained YSZ film microstructures, towards smaller grain sizes, which indicates high resistive grain boundaries. Similarly, a decrease of the electrical conductivity with an increasing number density of grain boundaries is observed in PLD-grown $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) thin films, which have been investigated as an alternative to YSZ for solid electrolyte applications. Growth of the CGO films at a moderate temperature of 400°C yields columnar growth with a density gradient perpendicular to the substrate. The CGO layers have been demonstrated to yield 4-15 times larger ionic conductivities than 8YSZ in the temperature range of $400\text{-}600^\circ\text{C}$, which qualifies them for low temperature solid electrolyte applications.

A case study on $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC) as a potential SOFC cathode material demonstrates the possibility to obtain highly porous (porosity $> 90\%$) to dense thin films using PLD at low temperatures ($\sim 25^\circ\text{C}$) by adjustment of the deposition pressure and the working distance. These different film structures are required for an application as electrode respectively for model systems with a defined geometry, which are useful to investigate the principal physical properties.

The detailed study of the effects of laser ablation and PLD parameters on the film structure, composition, and physical properties has enabled the identification of the most promising conditions for the integration of these layers into a micro SOFC. These results can serve as guidelines for microstructural engineering by PLD and are transferable to other metal oxide systems.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt das kontrollierte Wachstum dünner Schichten ionen- sowie gemischt ionen- und elektronenleitender Metalloxide mittels gepulster Laserablation (engl.: *Pulsed Laser Deposition*, PLD) und stellt die optischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften dieser Schichten dar. Derartige elektrokeramische Schichten sind als funktionelle Komponenten in miniaturisierten Festkörperbrennstoffzellen (engl.: *Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC), welche als zukunftsreiche Lösung zur mobilen Stromversorgung im Bereich tragbarer elektronischer Geräte Gegenstand aktueller Forschung sind, von Interesse. Die weit vom thermischen Gleichgewicht entfernt liegenden energetischen Bedingungen im PLD Prozess begünstigen die Kombination mit Siliziumtechnologie basierenden Mikrostrukturierungsprozessen, welche mit konventionellen keramischen Verarbeitungsverfahren, die hohe Temperaturen benötigen, nicht kompatibel sind. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Potential über den PLD Prozess einen weiten Bereich an Mikrostrukturen von porös bis zu ideal dicht und gasundurchlässig, der den unterschiedlichen Anforderungen für Elektroden- und Elektrolytanwendungen gerecht wird, zu erzeugen, dargelegt.

Die Ablationseigenschaften des üblicherweise verwendeten Festkörperelektrolytmaterials, 8 mol% Y_2O_3 dotiertes, vollständig stabilisiertes ZrO_2 (8YSZ), im ns-Laserpulsregime sind durch thermomechanische Rissbildung gekennzeichnet, welche zu einem Ausstoß μm großer Fragmente im μs bis ms Zeitbereich führt. Im PLD Prozess kann die aufwachsende Schicht durch die auftreffenden Fragmente beschädigt werden, wodurch die Gasundurchlässigkeit der Schicht beeinträchtigt wird. Die Übertragung der Fragmente kann effektiv durch Implementierung eines synchronisierten Gaspulses mit Überschallgeschwindigkeit, welcher mit dem Ablationsplasma gekreuzt wird, unterbunden werden.

Teilstabilisiertes, 3mol% Y_2O_3 dotiertes ZrO_2 (3YSZ) widersteht den thermomechanischen Spannungen, die durch die gepulste Laserablation hervorgerufen werden, ohne Fragmentierung, so dass eine Abscheidung partikelfreier Dünnschichten mittels des konventionellen PLD Prozesses im Bereich moderater Energiedichten von 1.2-1.5 J/cm² möglich ist. Die höhere Bruchzähigkeit des Materials kann auf eine laserinduzierte Phasenumwandlung von der tetragonalen in die monokline Phase zurückgeführt werden.

Die Ablation von YSZ mittels ultrakurzer Laserpulse unterscheidet sich grundlegend vom ns-Laserpulsregime und führt zur Bildung sphärischer sub- μm großer Partikel, welche höchstwahrscheinlich durch eine Phasenexplosion an der Oberfläche des Targets hervorgerufen wird.

Die optimierten Ablationsparameter dienen der Abscheidung dünner YSZ-Schichten mittels des PLD Prozesses, wobei die Schichtstruktur und -zusammensetzung durch Variation der Substrattemperatur und des Sauerstoffdrucks in der Vakuumkammer kontrolliert werden kann. Die Stöchiometrie der ablatierten Probe bleibt bei der Übertragung des Materials auf das Substrat bis auf einen bei Drücken niedriger als 5 Pa auftretenden Sauerstoffmangel erhalten. Isotrope, amorphe Schichten werden bei Raumtemperatur erhalten, während Substrattemperaturen von 400-700°C zur Bildung polykristalliner Schichten, welche aus 10-100 nm breiten säulenartigen, parallel zur Oberflächennormalen des Substrat orientiert aufwachsenden Kristalliten bestehen, führt. Ein Übergang von dichten zu porösen Strukturen mit Hohlräumen zwischen den säulenartigen Elementen und eingeschlossenen Agglomeraten erfolgt bei einem Schwellenwert des Abscheidungsdrucks von ca. 2.5 Pa. Die Hohlräume und Agglomerate resultieren aus der Abschwächung der kinetischen Energie der Plasmaspezies durch Stöße mit dem Prozessgas, wodurch die Mobilität der Adatome innerhalb des Schichtwachstums verringert wird. Für Festkörperelektrolytanwendungen ist ausschließlich der Niederdruckbereich, in dem dichte Schichten erhalten werden, von Interesse. Der Sauerstoffmangel dieser Schichten kann durch thermische Nachbehandlung an Luft bei moderaten Temperaturen von 200°C ausgeglichen werden.

Die Kristallisation von ausgangs amorphen, mittels PLD abgeschiedenen 8YSZ Schichten kann bei außergewöhnlich niedrigen Temperaturen oberhalb von 200-250°C induziert werden. Die Kristallisation erfolgt unter bevorzugter heterogener Keimbildung und dreidimensional isotropem Kornwachstum und wird durch Bulk-Diffusionsprozesse mit ausgeprägter thermischer Aktivierung (E_a : 5.1-6.8 eV) bestimmt. Es entstehen hierdurch grobkörnige Mikrostrukturen ohne ausgeprägte Vorzugsrichtung der Körner, welche Dimensionen aufweisen, die der Schichtdicke vergleichbar sind. Die niedrige thermische Aktivierungsbarriere des Kristallisationsprozesses kann zur Herstellung freistehender, von einem Siliziumsubstrat gestützter 8YSZ Membranen unter milden Bedingungen genutzt werden. Dichte und rissfreie Membranen werden auf diese Weise erhalten. Spannungen führen jedoch zu Beulungen, welche Änderungen in der Geometrie oder der Stützstruktur erforderlich machen.

Die physikalischen Eigenschaften der YSZ-Schichten hängen von der Gitterordnung ab. Amorphe Schichten welche nur eine Nahordnung aufweisen, zeichnen sich, verglichen mit den entsprechenden ferngeordneten kristallinen Schichten, durch eine höhere optische Transmission, eine um 0.2 eV geringere Bandlückenenergie, bis zu 25% niedrigere Härte und Elastizitätsmoduli sowie eine geringere Ionenleitfähigkeit aus. 3YSZ Schichten zeigen gegenüber dem üblicherweise angewendeten Elektrolytmaterial, 8YSZ, eine vergleichbare oder höhere elektrische Leitfähigkeit im Niedertemperaturbereich bis ca. 500°C sowie eine erhöhte Bruchzähigkeit. Diese Charakteristika lassen ein hohes Anwendungspotential für Festkörperelektrolytmembranen in miniaturisierten SOFCs, welche für ein vergleichsweise niedriges Temperaturniveau von 400-500°C ausgelegt sind, erkennen.

Die elektrischen Leitfähigkeiten der YSZ Schichten erreichen für grobkörnige Mikrostrukturen Werte, welche für Bulk Proben charakteristisch sind. Die Leitfähigkeiten nehmen zu kleineren Korngrößen hin ab, was auf erhöhte Korngrenzenwiderstände hindeutet. In ähnlicher Weise wird ein Abfall der Leitfähigkeit mit einem Anstieg der Dichte an Korngrenzen in mittels PLD abgeschiedenen dünnen $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) Schichten, welche als Alternative zu YSZ für Festkörperelektrolytanwendungen untersucht wurden, beobachtet. Die Abscheidung der CGO-Schichten bei moderaten Temperaturen von 400°C führt zu säulenartigem Wachstum mit einem Dichtegradienten senkrecht zur Oberfläche. Die CGO Schichten weisen im Temperaturbereich von 400-600°C 4-15 fach höhere ionische

Leitfähigkeiten als 8YSZ auf und sind damit als Festkörperelektrolyt für Niedertemperatur-SOFCs interessant.

Die Untersuchung an $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC) als potentielltem SOFC Kathodenmaterial zeigt die Möglichkeit auf, Mikrostrukturen von hochporös ($> 90\%$ Porosität) bis hin zu ideal dicht mittels PLD bei niedriger Temperatur (25°C) durch Variation des Abscheidungsdrucks und des Arbeitsabstands zu erzeugen. Poröse Strukturen sind für die Anwendung als SOFC Elektroden notwendig, während ideal dichte Schichten als Modellsysteme zur Untersuchung der grundlegenden physikalischen Eigenschaften dienen.

Die vorliegende detaillierte Studie der Effekte der Laserablations- und PLD Prozessparameter auf die Schichtstruktur, -zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften ermöglichte eine Bestimmung optimaler Abscheidungsbedingungen als Basis für die Implementierung der Schichten in einer miniaturisierten SOFC. Die erzielten Resultate können als Richtlinien zur gezielten Steuerung der Schichtstruktur im PLD Prozess auf andere Metalloxidsysteme übertragen werden.