



Doctoral Thesis

## Strain Engineering in Thin Film Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells

**Author(s):**

Fluri, Aline

**Publication Date:**

2017

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000198969> →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH No. 24242

# Strain Engineering in Thin Film Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Aline Fluri

MSc Physics, ETH Zurich

born on 11.5.1989

citizen of Luterbach

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. T. Lippert, examiner

Prof. Dr. A. Wokaun, co-examiner

Prof. Dr. J.L.M. Rupp, co-examiner

2017

# Abstract

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are highly efficient electrochemical energy converters. A crucial component is the electrolyte, a gas tight solid oxide which conducts oxygen ions or protons while it blocks electrons. Tensile strain, i.e. lattice distortions enlarging interatomic distances, has been shown to increase the ion conductivity in typical oxygen ion conducting electrolytes while compressive strain has the opposite effect. However, the magnitude of strain effects reported in literature varies greatly among different studies. In comparison, for proton conducting SOFC electrolytes very few reports on the influence of strain exist. Experimental and theoretical results so far disagreed concerning the influence of compressive strain while tensile strain has not been investigated experimentally yet. The extension of the experimental investigation to probing the effect of tensile strain is highly important as a feedback to the theoretical understanding of the proton conduction mechanism.

Here, the fundamental question of how strongly strain affects the ion conduction in a single crystal is addressed. Epitaxial thin films, where well defined strain states are induced through the matching of the crystal lattices of film and substrate, are employed as model systems for the single crystalline bulk. The modification of material properties through lattice distortions in epitaxy is generally referred to as strain engineering for which it is important to understand how the strain is generated and how it evolves during the growth. Therefore, the stress (proportional to the strain) is monitored *in situ* with a multi beam optical stress sensor during the growth. Simultaneously, the growth mode, which is well known to significantly influence the strain, is monitored with reflection high energy electron diffraction. Ion conductors with the desired strain states for conductivity measurements are engineered by monitoring the strain relaxation and by introducing so-called buffer layers between the single crystalline substrate and the ion conductor to tune the lattice mismatch. Importantly, the unstrained reference sam-

---

ples exhibited the conductivity of the single crystalline bulk reported in literature and transmission electron microscopy revealed a high crystallinity for all films, so that the term "model system" is appropriate to describe the samples.

In Sm-doped ceria, a typical oxygen ion conducting SOFC electrolyte, the migration barrier for the thermally activated oxygen ion transport was reduced by  $0.05\text{ eV}$  as a result of  $0.35\%$  tensile strain. The resulting increase in conductivity is in the lower range of strain effects reported in literature, but in good agreement with several more recent studies and theoretical calculations. Independently of the strain effect, an interface (or surface) effect was found to reduce the conductivity of films thinner than  $\sim 50\text{ nm}$ .

In a similar investigation carried out for the well-known proton conductor Y-doped  $\text{BaZrO}_3$ , it was shown for the first time experimentally that tensile strain reduces the migration barrier for proton transport which disagrees with previous theoretical calculations. In response to the experimental findings, the group of Prof. Nicola Marzari at EPFL conducted theoretical simulations which showed that the effect of proton trapping and the assumption of isotropic instead of biaxial diffusion are crucial to reproduce the experimentally observed effect.

The strain relaxation observed during the epitaxial growth of the materials studied in this thesis is discussed in relation to strongly established theoretical models for semiconductor epitaxy. The strain relaxation in films grown on epitaxial buffer layers showed an initial stage of fast relaxation not found during the growth on single crystals nor fitting to the established models. This is an important observation that has to be taken into account in multilayer heteroepitaxy.

In the two studies mentioned above, strain basically introduces an artificial anisotropy in the ionic conduction by distorting the cubic lattice, but the ion conductivity may in general depend on the direction of charge transport in a crystal. As a case study, the brownmillerite structured  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  is investigated, which shows predominant oxygen ion conduction in dry environment and proton conduction in the presence of water vapour. Using epitaxial thin films, the conduction is found to be anisotropic for both types of charge carriers. For oxygen ions this was generally expected, but not necessarily for proton conduction. The anisotropic proton conduction is attributed to a planar order among protons which was recently suggested in literature.

For a large part, this thesis addresses fundamental questions about the ion conduction

---

or the epitaxial growth of oxides. In a last, more application related part, the influence of the morphology on the mechanical stability of free-standing electrolyte membranes as needed in micro-SOFCs is investigated in collaboration with Prof. Jennifer Rupp's group at ETH Zurich. Compared to the typical columnar morphology of 8% Y-stabilised zirconia membranes, membranes consisting of dense, zigzag or spiral shaped columns were found to be less brittle and about 60 – 80% more likely to survive the fabrication process. This finding may have an important impact for the development of a more reliable fabrication process to speed up market penetration of micro-SOFCs as battery replacement for low-power mobile applications.

# Zusammenfassung

Brennstoffzellen mit einem Festkörperoxid als Elektrolyt (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) sind hocheffizient in der Umwandlung chemischer Energie in elektrische. Eine wichtige Komponente ist der Elektrolyt, eine sauerstoffionen- oder protonenleitende, elektrisch isolierende und gasundurchlässige Keramik. Es wurde gezeigt, dass Ionenleitfähigkeit in typischen sauerstoffionenleitenden SOFC Elektrolyten erhöht werden kann durch Verzerrungen des Kristallgitters, welche die interatomaren Abstände vergrössern (Zugspannung), während kompressive Verspannungen den umgekehrten Effekt haben. Eine grosse Zahl verschiedener Studien belegt dies, wobei sich die Grössenordnungen solcher Effekte aber sehr stark unterscheiden.

Im Vergleich zu Sauerstoffionenleitern hat der Effekt von Zugspannungen in Protonenleitern bisher wenig Aufmerksamkeit erhalten. Zudem widersprechen sich experimentelle und theoretische Resultate bezüglich des Einflusses von kompressiven Verspannungen während der Einfluss von Zugspannungen noch nicht experimentell untersucht wurde. Die Ausweitung der Experimente auf Zugspannungen stellt daher eine äusserst wichtige Rückmeldung für das theoretische Verständniss der Protonenleitung dar.

Diese Arbeit wendet sich der fundamentalen Frage zu, wie stark Gitterverzerrungen die Ionenleitfähigkeit in Einkristallen beeinflussen können. Epitaktische Dünnschichten, in welchen genau definierte Gitterverzerrungen durch die Anpassung der Gitterkonstante des Filmes and die Gitterkonstante des Substrates entstehen, werden hier als Modellsysteme für Einkristalle eingesetzt. Die Modifikation von Materialeigenschaften durch Gitterverzerrungen wird im allgemeinen als "Strain Engineering" bezeichnet. Dafür ist es wichtig zu verstehen wie Gitterverzerrungen entstehen und wie sich der Grad der Verspannung im Laufe des Filmwachstums verändert. Zu diesem Zwecke wird die Verspannung *in situ* und während dem Wachstum der Dünnschichten mit einem sogenannten Multi-beam Optical Stress Sensor charakterisiert. Gleichzeitig wird der Wachs-

---

tumsmodus durch Elektronenstreuung (Reflection High Energy Electron Diffraction) verfolgt. Zusätzliche epitaktische Schichten können zwischen Substrat und Ionenleiter eingefügt werden um die richtige Fehlanpassung zu erreichen. Dadurch und mithilfe der *in situ* Analyse der Verspannung werden Ionenleiterfilme mit dem gewünschten Grad an Verspannung hergestellt. Entspannte Dünnschichten weisen die Ionenleitfähigkeit von Einkristallen auf, was ein sehr wichtiger Indikator ist dass diese Systeme als Modellsysteme für Einkristalle geeignet sind.

In Sm-dotiertem Ceroxid, einem typischen SOFC Elektrolyten, führte eine Gitterverzerrung von 0.35% zu einer um 0.05 eV tieferen Energiebarriere für den thermisch aktivierten Sauerstoffionentransport. Die dadurch verursachte Erhöhung der Sauerstoffionenleitfähigkeit liegt in dem unteren Bereich der die Literatur dargelegten Gitterverzerrungseffekte. Allerdings ist sie in guter Übereinstimmung mit neueren experimentellen und theoretischen Studien. Unabhängig von dem Gitterverzerrungseffekt reduziert ein schichtdickenabhängiger Effekt die Sauerstoffionenleitfähigkeit.

In einer ähnlichen Studie mit Y-dotiertem Bariumzirkonoxid, einem sehr bekannten protonenleitenden SOFC Elektrolyten, wurde zum ersten Mal experimentell gezeigt, dass Zugspannungen die Energiebarriere für Protonentransport senkt. Dies steht im Widerspruch zu bisherigen theoretischen Berechnungen. Basierend auf den experimentellen Resultaten hat die Gruppe von Prof. Nicola Marzari an der EPFL erneut theoretische Simulationen durchgeführt, welche ergaben dass der "Proton-trapping" Effekt sowie die Annahme isotroper anstelle von biaxialer Diffusion notwendig sind um den experimentell beobachteten Effekt zu erhalten.

Die Entspannung der Gitterverzerrungen, die im Laufe des epitaktischen Wachstums der Oxiddünnschichten beobachtet wurde, wurde mit etablierten theoretischen Modellen für die Entspannung von Gitterverzerrungen in der Halbleiterepitaxie verglichen. In Filmen die auf einer epitaktischen Schicht gewachsen wurden, findet eine schnellere Entspannung in der frühen Wachstumsphase statt, welche weder in auf einkristallinen Substraten gewachsenen Filmen noch in theoretischen Modellen erwähnt wird. Diese Beobachtung ist wichtig und sollte in der Multilayerheteroepitaxie berücksichtigt werden.

In den beiden oben erwähnten Studien zu Gitterverzerrungseffekten wird die kubische Kristallstruktur zu einer tetragonalen verzerrt, so dass die Ionenleitfähigkeit nicht in all Richtungen dieselbe ist. Doch auch im Allgemeinen kann die Ionenleitfähigkeit

---

von der kristallographischen Richtung des Ladungstransportes abhängen. Als Fallstudie wird  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  (Brownmillerit) untersucht, in welchem Sauerstoffionenleitung in trockener Umgebung und Protonenleitung in feuchter Umgebung dominiert. Durch die Untersuchung epitaktischer Schichten verschiedener Ausrichtungen wird eine anisotrope Ionenleitfähigkeit für beide Ladungsträgertypen festgestellt. Für Sauerstoffionen wurde dies erwartet, doch nicht zwingend für Protonen. Die anisotrope Protonenleitung wird einer planaren Ordnung der Protonen zugeschrieben, von welcher kürzlich in einer Studie berichtet wurde.

Der grösste Teil dieser Arbeit wendet sich fundamentalen Fragen bezüglich der Ionenleitung oder des epitaktischen Wachstums von Oxiden zu. In einem stärker anwendungsorientierten Kontext wurde in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Jennifer Rupp an der ETH Zürich der Einfluss der Morphologie auf die mechanische Stabilität freistehender Elektrolytmembranen für Mikro-SOFCs untersucht. Verglichen mit der typischen kolumnaren Morphologie von 8% Y-dotierten Zirkonoxidmembranen waren Membrane bestehend aus dichten, zigzag- oder spiralförmigen Körnern dehnbarer und hatten eine etwa 60 – 80% höhere Wahrscheinlichkeit den Fabrikationsprozess unbeschadet zu überstehen. Dieses Ergebniss hat möglicherweise einen wichtigen Einfluss auf die Entwicklung eines verlässlicheren Fabrikationsprozesses welcher die Marktdurchdringung von Mikro-SOFCs als Bateriaersatz für mobile Anwendungen beschleunigen kann.