



Doctoral Thesis

Yttria stabilized zirconia thin films by aerosol assisted chemical vapor deposition

Author(s):

Schlupp, Meike V.F.

Publication Date:

2012

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007339556> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

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. 20286

Yttria Stabilized Zirconia Thin Films by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by
MEIKE VIOLA FLORENCE SCHLUPP
Dipl. Min.
Eberhard Karls Universität Tübingen
born August 23rd, 1983
citizen of Konstanz, Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler, examiner
Prof. Dr. Elisabeth Djurado, co-examiner
Prof. Dr. Markus Niederberger, co-examiner
Dr. Michel Prestat, co-examiner

2012

Summary

Increasing demand for miniaturized devices has triggered a broad interest in functional oxide thin films for a variety of different applications. The material properties of such thin films are often strongly influenced by their microstructure, which is in turn determined by the method and process conditions of thin film deposition.

In this thesis, film growth of yttria stabilized zirconia (YSZ) by aerosol assisted chemical vapor deposition (AA-CVD) is studied with respect to potential applications as electrolyte in micro–solid oxide fuel cells. The influence of thin film microstructure on the cross-plane oxygen ion conductivity of 8 mol% yttria stabilized zirconia (8YSZ) is investigated. Results obtained on AA-CVD thin films with different microstructures are compared to specimens prepared by wet spray pyrolysis and pulsed laser deposition.

Process conditions to obtain thin film deposition from the gas phase using the simple, low cost AA-CVD technique are identified, and a suitable experimental setup working at ambient pressure is designed. Homogeneous YSZ thin films between 20 nm and 1 μm thickness are obtained on different substrates. The influence of AA-CVD process parameters, e.g. the nature and concentration of metal precursors and solvents, the choice and flow of carrier gases, and the deposition temperature are found to influence film growth kinetics and microstructure. Chemical vapor deposition is achieved at temperatures between 300°C and 650°C. Although the presence of cracks and porosity is observed for certain deposition conditions, crack-free, dense, and compact YSZ thin films are obtained after process optimization. Their

microstructure can be tailored from amorphous deposits to randomly oriented nano-crystals and preferentially oriented columnar grains.

Due to the gas phase deposition mechanism, the cation transfer from solution to thin film is not congruent. Thin films of the desired 8YSZ composition are, however, obtained by adjusting the cation ratio in the precursor solution. Despite the low deposition temperatures of e.g. 450°C, organic impurities are not detected in the thin films. This is in sharp contrast to thermal decomposition of the corresponding metal precursors under non-AA-CVD conditions, which requires significantly higher temperatures. Furthermore, shrinkage of AA-CVD thin films on annealing at 600°C or 1000°C is very low as compared to YSZ prepared by chemical solution methods.

The cross-plane oxygen ion conductivities of thin films deposited by AA-CVD, wet spray pyrolysis, and pulsed laser deposition are found to depend strongly on the thin film microstructure. Irrespective of the deposition method, the electrical conductivity of columnar thin films is determined by ionic transport through the grain interior. In contrast, the conductivity in randomly oriented nanocrystalline samples with grain sizes below 10 nm is governed by charge transport through the grain boundaries, which exhibit significantly lower oxygen ion conductivity than the grains. As the same conduction behavior is found for nanocrystalline microstructures with grain sizes between 3 and 9 nm, true size effects are not apparent in this study.

Zusammenfassung

Zunehmender Bedarf an miniaturisierten Bauelementen hat ein breites Interesse an funktionellen oxidischen Dünnschichten für die unterschiedlichsten Anwendungen geweckt. Die Materialeigenschaften solcher Dünnschichten werden meist stark von ihrem Gefüge beeinflusst, das wiederum von der Herstellungsmethode und den Prozessbedingungen bestimmt wird.

Diese Arbeit befasst sich mit dem Schichtwachstum von Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) mittels Aerosol-unterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (AA-CVD) in Hinblick auf eine potentielle Anwendung als Elektrolyt in miniaturisierten Festelektrolyt-Brennstoffzellen. Dazu wird der Einfluss des Dünnschicht-Gefüges von 8 mol% Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (8YSZ) auf die Querschnitts-Sauerstoffionen-Leitfähigkeit untersucht. Die anhand von AA-CVD-Dünnschichten unterschiedlicher Gefüge gewonnenen Resultate werden mit Proben verglichen, die mittels nasser Sprühpolymerisation beziehungsweise Pulslaserabscheidung hergestellt wurden.

Zuerst werden die für eine Gasphasenabscheidung mit der einfachen und kostengünstigen AA-CVD Technik nötigen Prozessbedingungen ermittelt, und es wird ein geeigneter Versuchsaufbau erstellt, der bei Atmosphärendruck arbeitet. Homogene YSZ Dünnschichten mit Dicken zwischen 20 nm und 1 μm lassen sich so auf unterschiedlichen Substraten erzeugen. Die AA-CVD Prozessbedingungen, z.B. Art und Konzentration der Metall-Vorläufer, Wahl und Fluss des Trägergases sowie die Abscheidetemperatur, erweisen sich als massgeblich für Wachstumskinetik und Gefüge der Schichten. Eine Gasphasenabscheidung wird im Temperaturbereich zwischen 300°C und 650°C

erreicht. Obwohl das Auftreten von Rissen und Porosität für gewisse Abscheidungsbedingungen zu beobachtet ist, erhält man nach Prozessoptimierung rissfreie, dichte und kompakte YSZ Dünnschichten. Ihr Gefüge kann auf amorphe Abscheidungen, zufallsorientierte Nanokristalle, oder vorzugsorientierte kolumnaren Körner abgestimmt werden.

Der Gasphasen-Abscheidemechanismus führt zu einem nicht-kongruenten Kationentransfer von der Lösung zum Dünnschicht. Dünnschichten mit der angestrebten 8YSZ Zusammensetzung lassen sich jedoch durch Anpassung der Kationenkonzentration in der Vorläuferlösung erhalten. Trotz der niedrigen Abscheidetemperaturen von z.B. 450°C können in den Dünnschichten keine organischen Verunreinigungen nachgewiesen werden. Dies steht im Gegensatz zur thermischen Zersetzung der betreffenden Metall-Vorläufer unter nicht-AA-CVD Bedingungen, die deutlich höhere Temperaturen erfordert. Desweiteren ist die Schrumpfung der AA-CVD Schichten beim Glühen bei 600°C oder 1000°C im Vergleich zu YSZ Dünnschichten, die mit chemischen Lösungsmethoden hergestellt wurden, sehr gering.

Die Querschnitts-Sauerstoffionen-Leitfähigkeiten der mittels AA-CVD, nasser Sprühpyrolyse, und Puls laserabscheidung gewonnenen Dünnschichten hängen stark von den Dünnschicht-Gefügen ab. Unabhängig von der Abscheidemethode wird die elektrische Leitfähigkeit in kolumnaren Dünnschichten von Ionentransport durch das Korninnere bestimmt. Im Gegensatz dazu ist der begrenzende Faktor der Leitfähigkeit in zufallsorientierten nanokristallinen Proben mit Korngrößen unter 10 nm der Ladungstransport durch Korngrenzen, die eine deutlich niedrigere Sauerstoffionen-Leitfähigkeit als das Korninnere aufweisen. Da nanokristalline Gefüge mit Korngrößen zwischen 3 und 9 nm das gleiche Verhalten in der Leitfähigkeit zeigen, treten in dieser Arbeit keine wahren Massstabs-Effekte auf.