



Doctoral Thesis

## Controlling strain and micro-structure of yttria stabilized zirconia thin films grown by pulsed laser deposition

**Author(s):**

Stender, Dieter

**Publication Date:**

2013

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-009988806> →

**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. 21327

**CONTROLLING STRAIN AND MICRO-STRUCTURE OF YTTRIA  
STABILIZED ZIRCONIA THIN FILMS GROWN BY PULSED LASER  
DEPOSITION**

A dissertation submitted to

ETH ZÜRICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

DIETER STENDER

Dipl. Phys., Universität Leipzig

born on 27.02.1985

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Wokaun, examiner

Prof. Dr. T. Lippert, co-examiner

Prof. Dr. D. Günther, co-examiner

2013

# Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung von Yttriumoxid stabilisiertem Zirconiumdioxid (YSZ) Dünnschichten. YSZ zeichnet sich durch seine gute Leitfähigkeit für Sauerstoffionen aus, während es aus elektronischer Sicht einen ausgezeichneten Isolator darstellt. Auf Grund dieser nahezu einzigartigen Kombination findet YSZ häufige Verwendung als Elektrolyt in Festoxidbrennstoffzellen (SOFC<sup>1</sup>), in Sauerstoffsensoren, in Sauerstoffpumpen und als Dielektrikum. Ein großes Ziel der SOFC-Entwicklung stellt eine Verringerung der Arbeitstemperatur dar. In konventionellen Geräten sind Temperaturen oberhalb 800 °C notwendig um eine ausreichend gute ionische Leitfähigkeit im YSZ zu garantieren. Mit Hilfe des Dünnschichtenansatzes und einer einhergehenden Verringerung des Widerstandes scheint es möglich die Arbeitstemperatur auf unter 500 °C zu senken, was den Betrieb vereinfacht und die Fehleranfälligkeit reduziert. Während die technologische Entwicklung in dieser Richtung bereits weit vorangeschritten ist, wurden fundamentale Fragen des Wechselspiels zwischen den Materialeigenschaften und den dünnschichtspezifischen Konstruktionen nur teilweise beantwortet. Insbesondere Zusammenhänge zwischen den elektrischen Eigenschaften und der Morphologie sowie der Verspannung der Dünnschichten werden in der Fachliteratur kontrovers diskutiert und sollten im Rahmen dieser Arbeit genauer untersucht werden.

3YSZ und 8YSZ<sup>2</sup> Dünnschichten wurden mittels des Laserstrahlverdampfens (PLD<sup>3</sup>) auf diversen einkristallinen Substraten, vorzugsweise Korund abgeschieden. Mit Hilfe der Variation der Abscheideparameter, wie Laserenergiedichte, Hintergrundgasdruck, Substrattemperatur, Heizgröße, und Substrat wurden in ihren Eigenschaften möglichst diverse YSZ Dünnschichten gewachsen. Die kristallographische Charakterisierung erfolgte mittels Röntgenbeugung um die Vorzugsrichtung und Gitterkonstanten des kristallinen Materials zu bestimmen. Sämtliche Proben wiesen einen kompressiven oder nahezu spannungsfreien Zustand auf. Eine tensile Verspannung wurde für keine Abscheidebedingung gefunden jedoch eine Tendenz, die eine tensile Verspannung für höhere Substrattemperaturen >800 °C in Aussicht stellt, was mit den gegebenen Instrumenten jedoch nicht zu erreichen ist. Ein leichter Einfluss der kompressiven Verspannung auf die ionische Leitfähigkeit wurde mittels elektrischer Messungen

---

<sup>1</sup>engl.: solid oxide fuel cell

<sup>2</sup>Eine Zahl vor "YSZ" gibt die prozentuale Menge der Yttriumoxidbeimischung an.

<sup>3</sup>engl.: pulsed laser deposition

festgestellt. Eine Erhöhung der Aktivierungsenergie für die Sauerstoffionenmigration mit zunehmender kompressiver Verspannung wurde nachgewiesen.

Eine Möglichkeit die Morphologie der Dünnschichten stark zu beeinflussen ist die Abscheidung in der amorphen Phase bei Raumtemperatur und anschließender thermischer Kristallisation. Während 8YSZ dabei Körner mit Durchmessern um 200 nm bildet, zeigen sich im Fall von 3YSZ Körner mit lateralen Ausdehnungen von bis zu 5  $\mu\text{m}$ . Die zugrunde liegende Kristallisationskinetik wurde *in-situ* mittels Röntgenbeugung bestimmt. Während die Dünnschichten knapp oberhalb ihrer Kristallisationstemperatur von ca. 250 °C stark verspannt sind und eine tendenziell kubische Kristallstruktur aufweisen, relaxieren sie zu höheren Temperaturen hin mit einer zunehmenden tetragonalen Verzerrung. Trotz dieser sehr unterschiedlichen Kristallitstrukturen wurde keine signifikante Veränderung in der ionischen Leitfähigkeit festgestellt.

Eine weitere Änderung der typischen stäbchenförmigen Kristallstruktur wurde durch eine Modifikation des PLD Prozesses erzielt. Anstatt des üblichen Materialflusses senkrecht zur Probenoberfläche wurde die Probe während der Abscheidung verkippt. Dies hatte zur Folge, dass auch die stäbchenförmigen Kristallite verkippt aufwuchsen. Dieser Verkipfungswinkel ist jedoch bei ca. 36° fixiert, was auf einen starken Einfluss der freien Oberflächenenergien der verschiedenen Kristallebenen zurückzuführen ist. Eine Abfolge von Verkipnungen in entgegengesetzten Verkipnungen führte zu reißverschlussartigen Strukturen. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten ein kontinuierliches Wachstum der Kristallite auch an den entsprechenden Grenzflächen. Die mechanischen Eigenschaften dieser Filme wurde mittels Nanoindentierung untersucht. Sowohl Härte als auch Elastizitätsmodul fallen bei den verkippten Strukturen um bis zu 25%, respektive 10% geringer aus als bei ihren konventionellen Pendanten, was günstig für die Einbringung als Elektrolytmembran sein könnte. Eine solche Verwendung in einer Mikro-SOFC wurde erfolgreich in Zusammenarbeit mit der ETH Zürich getestet. Die ionischen Leitfähigkeiten bewegten sich im Rahmen nicht strukturierter Dünnschichten.

Eine weitere Methode neben elektrischen Messungen um die ionische Leitfähigkeit zu untersuchen ist die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS). Auf Isotop  $^{18}\text{O}$  ausgetauschten  $\text{SrTiO}_3$  Substraten wurden YSZ Dünnschichten unter verschiedenen Bedingungen (Substrattemperatur und  $\text{O}_2$  Hintergrunddruck) gewachsen. Anschließend wurden mittels SIMS massenselektive Tiefenprofile aufgenommen. Neben neuen Erkenntnissen über die Sauerstoffaufnahme des Dünnschichtfilms aus dem Substrat konnte auch das Messverfahren mit dem vorhandenen Gerät verfeinert werden. Durch die Etablierung dieser Methode wird es in Zukunft außerdem möglich sein die ionischen Leitfähigkeiten von Dünnschichten zu evaluieren, die auf elektrisch leitfähigen Substraten gewachsen werden, was zur Einstellung einer beliebigen Verspannung notwendig ist.

# Abstract

The aim of this work is the growth and the characterisation of yttria stabilized zirconia (YSZ) thin films. YSZ is featured by a good oxygen ion conductivity while being an excellent electronic insulator. Due to this nearly unique combination YSZ is often used in solid oxide fuel cells (SOFC), oxygen sensors, oxygen pumps, and as a high-k dielectric. One general aim of SOFC research is the lowering of the working temperature. Temperatures  $>800\text{ }^{\circ}\text{C}$  are required in conventional devices to ensure a sufficiently large ionic conductivity. An approach via thin film electrolytes is generally applied to lower the working temperature to  $<500\text{ }^{\circ}\text{C}$  which should be accompanied by an easier device handling and a longer durability. While the technological development proceeded quickly, fundamental questions concerning the interplay between material properties and the thin film specific restrictions remained. Especially the relationship between the electric properties and the morphology as well as the strain of thin films is controversially discussed in the literature and shall be further investigated within this work.

3YSZ and 8YSZ<sup>4</sup> thin films were grown on different single crystalline substrates, mainly sapphire by pulsed laser deposition (PLD). Thin films with different properties were achieved by varying the deposition parameters such as laser fluence, background gas pressure, substrate temperature, heater size and the substrate. X-ray diffraction was performed to characterize the crystallography, i.e. the lattice parameters and the preferential orientation of the crystalline material. All samples were grown under compressive strain or nearly strain-free. In no case a tensile strain was found but a tendency towards a tensile strain at larger substrate temperatures  $>800\text{ }^{\circ}\text{C}$  which can be, however, not achieved with the used instruments. A small influence of the compressive strain on the ionic conductivity was determined by electrical measurements. The activation energy for the oxygen migration increases with a decrease of the compressive strain.

A significant change of the thin film morphology can be achieved by depositing the material in the amorphous phase at room temperature with a subsequent thermal crystallization. While 8YSZ is forming crystallites with  $\sim 200\text{ nm}$  in diameter, large, laterally expanded (up to  $5\text{ }\mu\text{m}$  in diameter) grains are formed in the case of 3YSZ. The corresponding crystallisation

---

<sup>4</sup>The number in front of 'YSZ' denotes the amount of yttria doping in percent.

kinetics were investigated by *in-situ* X-ray diffraction. While thin films crystallised slightly above their crystallisation temperature of ca. 250 °C are strongly strained with a cubic-like phase, they relax at increasing temperatures with a tetragonal distortion. Despite these very different thin film morphologies no significant change of the ionic conductivity was observed.

Another change of the typical columnar morphology was achieved by a modification of the PLD set-up. Instead of the usual material flux arriving normal to the sample surface, a tilt angle was applied during the deposition. As a result, the columnar crystallites grew tilted. The angle of these columns with the surface normal, however, was fixed at  $\sim 36^\circ$ . This was interpreted by a strong influence of the free surface energy of the different crystal lattice planes. A series of layers with opposite tilts resulted in zig-zag shaped structures. Electron microscopic images revealed a continuous growth of the crystallites at the corresponding interfaces. The mechanical properties of these films were investigated by nanoindentation. The hardness as well as the elastic modulus were found to be lower for the tilted structures by 25%, respectively 10%. This could be beneficial for the use of these thin films as an electrolyte membrane. Such an application in a  $\mu$ -SOFC was successfully demonstrated within a collaboration with the ETH Zürich. The ionic conductivities of these films are in the range of conventionally grown thin films.

A method to determine the ionic conductivity besides electric measurements is secondary ion mass spectrometry (SIMS). YSZ thin films were grown on isotope  $^{18}\text{O}$  exchanged  $\text{SrTiO}_3$  substrates under different deposition conditions (substrate temperature and  $\text{O}_2$  background pressure). Mass selective depth profiles were subsequently measured by SIMS. Besides new findings about the oxygen incorporation into the growing thin film, also the technique itself was improved for the given instrument. Through the establishment of this technique, it will be possible to determine the ionic conductivity of thin films that were grown on electrically conducting substrates which is necessary to adjust the strain in the thin film.