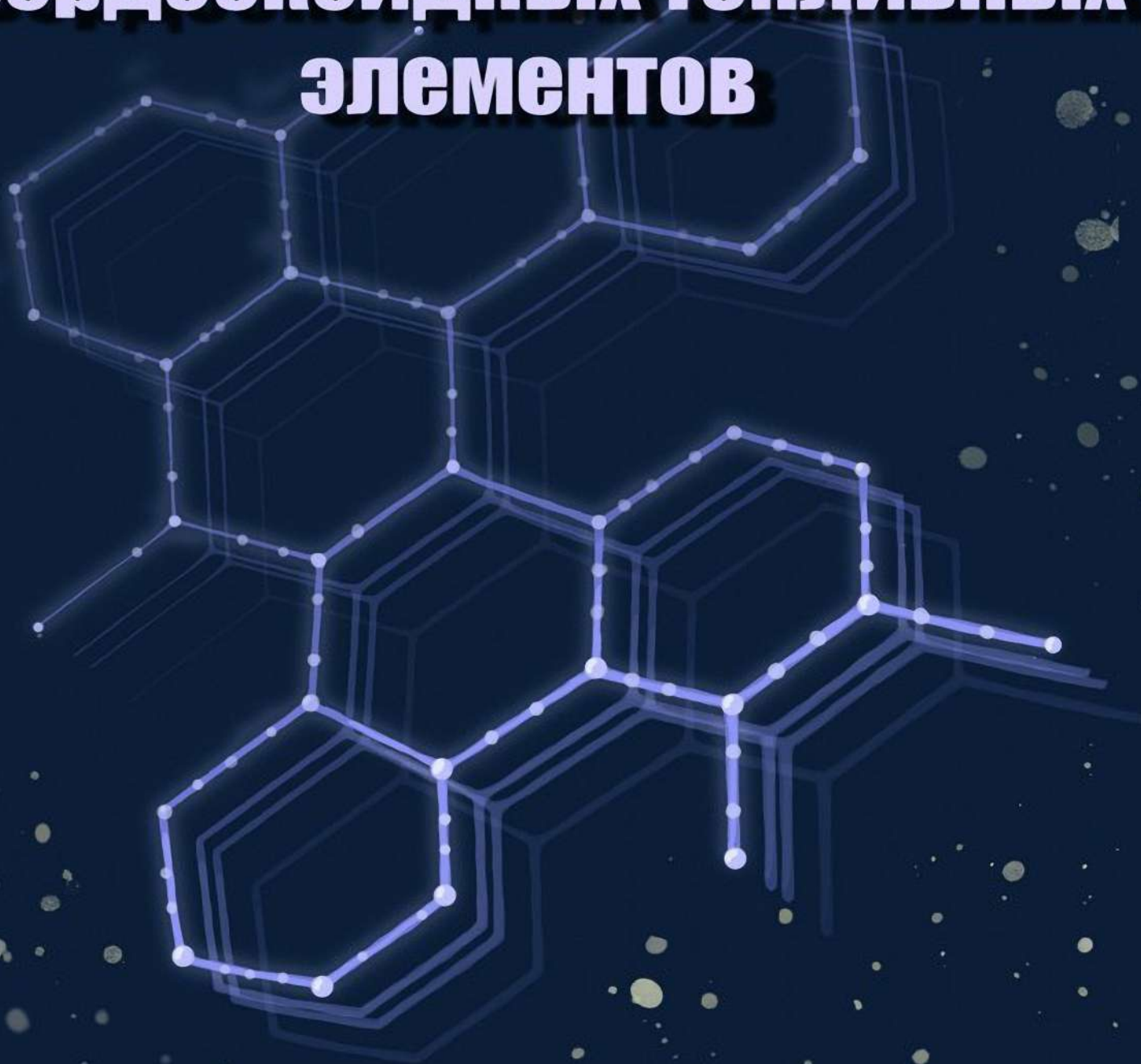


**Л. А. Дунюшкина**

**Введение в методы  
получения пленочных  
электролитов для  
твердооксидных топливных  
элементов**



**Российская академия наук  
Уральское отделение  
Институт высокотемпературной электрохимии**

**Л.А. Дунюшкина**

**ВВЕДЕНИЕ В МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ  
ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ  
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**Екатеринбург  
2015**

УДК 539.23:544.6.018

ББК 24.57

35.20/46

Д83

Дунюшкина Л.А.

Д83

**Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: монография / Л.А. Дунюшкина. – Екатеринбург: УРО РАН, 2015. – 126 с.**

**ISBN 978-5-7691-2428-0**

***Ответственный редактор***

**Л.А. Елшина, доктор химических наук**

***Рецензенты:***

**В.Ф. Марков, доктор химических наук, профессор;**

**В.П. Горелов, кандидат химических наук**

В книге рассмотрены наиболее распространенные методы получения пленок, применяемые в настоящее время, приведена классификация методов на основе механизма формирования пленки и фазового состояния осаждаемого материала. В связи с определяющим влиянием микроструктуры пленок на их функциональные свойства проведен анализ факторов, влияющих на закономерности зарождения, роста и эволюции пленок. Обобщен и систематизирован опыт зарубежных и российских исследователей в области получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов, проанализировано влияние технологии и параметров процесса осаждения на микроструктуру получаемых пленок.

Книга рассчитана на широкий круг исследователей, как начинающих – студентов и аспирантов, так и специалистов в области химии и физики твердых тел, электрохимии, а также читателей, интересующихся технологиями осаждения тонких пленок, проблемами твердооксидных электролитов и топливных элементов на их основе.

**ISBN 978-5-7691-2428-0**

**ББК 24.57**

**35.20/46**

© Л.А. Дунюшкина, 2015

## ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия популярность тонкопленочных материалов стремительно растет. Тонкие пленки широко применяются в качестве различных функциональных покрытий для повышения прочности, коррозионной стойкости, улучшения магнитных и электрических свойств материалов, используемых в авиационной и космической технике, машиностроении, медицине, энергетике, цифровой микроэлектронике. Применение тонкопленочных материалов представляет эффективный путь решения проблемы миниатюризации и снижения материалоемкости устройств различного назначения. Можно без преувеличения утверждать, что без тонкопленочных технологий сегодня невозможно развитие технической базы общества.

Развитие науки и технологии тонких пленок имеет ключевое значение для высокотехнологичных отраслей промышленности и является необходимым условием создания конкурентоспособной экономики. Так, наблюдаемый сегодня небывалый прогресс информационно-коммуникационной сферы во многом обусловлен разработкой новых технологий создания тонкопленочных материалов и структур для полупроводниковой микро- и оптоэлектроники в предшествующие десятилетия.

Изучение тонких пленок представляет большой интерес с научной точки зрения. В тонких пленках возможны эффекты, отсутствующие у массивных материалов. Очевидно, что переход от трехмерных к квазидвумерным системам должен сопровождаться значительными изменениями физических и химических свойств материала, таких как электропроводность, химическая активность, значения термодинамических параметров. Микроструктура пленки может существенно отличаться от структуры объемного материала такого же состава, а свойства тонких пленок в значительной степени определяются их морфологией. Структурные дефекты в массивных материалах, не оказывающие существенного влияния на свойства, в тонких пленках могут кардинально влиять на их поведение. Шероховатость поверхности практически не влияет на характеристики массивных материалов, в то время как для пленочных материалов она может являться фактором, определяющим многие параметры. Поэтому при ис-

следовании тонкопленочных материалов возможно открытие новых явлений и закономерностей, которые могут стать основой создания принципиально новых технологий и устройств.

Тонкопленочные технологии играют важную роль в области разработки устройств для генерации и хранения электроэнергии, относящейся к приоритетным направлениям развития энергетики в Российской Федерации, в частности, энергоустановок на базе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Благодаря ряду важных преимуществ ТОТЭ перед традиционными источниками электрической энергии перспектива широкого использования ТОТЭ является чрезвычайно привлекательной. Однако массовое производство и применение ТОТЭ сдерживают высокие рабочие температуры (800–1000°C), при которых проводимость основного компонента ТОТЭ – кислородноионного электролита – достигает достаточного уровня. При высоких температурах ускоряются деградационные процессы и химическое взаимодействие компонентов ТОТЭ, возникает проблема совместимости термических свойств материалов. Все это предъявляет жесткие требования к используемым материалам, обуславливает высокую стоимость ТОТЭ и существенно ограничивает их коммерциализацию.

Применение пленочного электролита является эффективным решением проблемы снижения рабочей температуры ТОТЭ, поскольку при уменьшении толщины электролита снижается внутреннее сопротивление элемента и увеличивается его мощность. В настоящее время разработка ТОТЭ на основе пленочного твердооксидного электролита – одно из активно развивающихся направлений в электрохимии.

Разработкой получения пленочных электролитов и топливных элементов на их основе занимаются многие крупные производители энергоустановок на базе ТОТЭ за рубежом – Siemen's Westinghouse Power Co. (США), Mitsubishi Heavy Industries (Япония), Global Thermoelectric, Inc. (Канада), Rolls-Royce Fuel Cells Systems, Ltd. (Великобритания), Delphi Corporation (США), Electric Power Development Company, Ltd (Япония) и другие, научные центры – Национальная лаборатория Ризё (Дания), Юлихский исследовательский центр (Германия), Институт технологии поверхности и тонких пленок Фраун-



гофера (Германия), Национальная лаборатория им. Лоуренса в Беркли (США), Аргонская национальная лаборатория (США), Национальный центр научных исследований (Франция), Словацкая академия наук (Словакия), Сеульская национальная лаборатория (Южная Корея) и другие, а также университеты – Гарвардский университет (США), Стэнфордский университет (США), Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, Сеульский национальный университет (Южная Корея), Пхоханский университет науки и технологий (Южная Корея), Китайский университет науки и технологий, Вильнюсский университет (Литва) и другие.

Немалое внимание этой проблеме уделяется и в России. Технологии изготовления ТОТЭ с пленочным электролитом разрабатываются в Сибирском и Уральском отделениях РАН, Институте физики твердого тела РАН (Черноголовка), в ФГУП РФЯЦ-ВНИИТФ (Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е. И. Забабахина, Снежинск), в Московском государственном университете, Томском государственном университете, других вузах и научных центрах.

Актуальность проблемы обуславливает большое количество данных по изготовлению и изучению пленочных твердооксидных электролитов и топливных ячеек на их основе, публикуемых в российской и зарубежной научной периодике. Спектр используемых технологий нанесения пленок достаточно обширен, каждый метод имеет свои достоинства и недостатки и применяется для определенных материалов и целей. Начинающему исследователю нередко сложно ориентироваться в этой массе информации, тем более что зачастую используется разная терминология и классификация методов, а монографии, представляющие современное состояние в области технологий тонкопленочных твердооксидных электролитов, практически отсутствуют.

Целью данной книги является обобщение и систематизация опыта зарубежных и российских исследователей по осаждению пленок твердооксидных электролитов для ТОТЭ. Для лучшего понимания и удобства ориентирования среди многообразия методов осаждения пленок в монографии приведены обзор и классификация наиболее

распространенных тонкопленочных технологий, рассмотрены их особенности, характеристики получаемых пленочных покрытий, проанализирована возможность использования для создания пленок твердооксидных электролитов.

Для пленочных материалов характерно широкое разнообразие микроструктур – размеров, формы и кристаллографической ориентации зерен, дефектов кристаллической решетки, морфологии поверхности. Микроструктура пленки электролита оказывает существенное влияние на ее механические и физико-химические свойства, поэтому важно понимать закономерности зарождения, роста и эволюции пленок, а также иметь представление о факторах, влияющих на эти процессы. В этой связи в монографии рассмотрены закономерности формирования микроструктуры пленки, а также способы ее модификации при разных технологиях осаждения.

В главе 1 описаны наиболее распространенные в настоящее время технологии осаждения пленок, указываются их преимущества и недостатки, а также возможность применения для получения пленок твердооксидных электролитов. Глава 2 посвящена рассмотрению вопросов зарождения, роста и формирования микроструктуры пленок. В главе 3 обобщены имеющиеся в литературе данные по осаждению пленок твердооксидных электролитов, а также проанализировано влияние технологии и параметров процесса осаждения на микроструктуру получаемых пленок.

Автор надеется, что комплекс знаний, изложенных в данной книге, послужит хорошим подспорьем для исследователей в области пленочных твердооксидных электролитов.

Автор глубоко признателен ведущему научному сотруднику кандидату химических наук Валерию Павловичу Горелову, доктору химических наук Людмиле Августовне Елшиной и профессору, доктору химических наук Вячеславу Филипповичу Маркову за полезное обсуждение ряда вопросов, рассматриваемых в монографии.

В данной монографии использованы результаты, полученные в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 14-29-04013.

# ГЛАВА 1

## МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК

Как правило, методы осаждения пленок разделяют на физические (Physical Vapor Deposition) и химические (Chemical Deposition). Физические методы основаны на транспорте материала пленки в атомном виде от твердофазного источника, или мишени, к подложке с последующей конденсацией и формированием покрытия. В основе химических методов лежит осаждение газообразных или жидких прекурсоров и образование пленки в результате химических превращений прекурсоров на поверхности подложки или в непосредственной близости от нее.

Иногда четкое разделение физических и химических методов провести достаточно трудно: физический метод испарения металлов может сочетаться с их окислением, а электрохимические технологии получения пленок, сочетающие признаки как физических, так и химических методов, представляется целесообразным выделить в самостоятельную группу.

### ***1.1. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК***

Термин *Physical Vapor Deposition* (PVD) был введен авторами книги «*Vapour Deposition*» («Осаждение из газовой фазы») в 1966 г. [1], однако Майкл Фарадей использовал данную технологию для получения покрытий еще в 1838 г.

Процесс нанесения пленки физическими методами включает следующие основные стадии:

- генерация газовой фазы;
- направленный массоперенос частиц вещества от источника к подложке;
- конденсация частиц на поверхности подложки и образование пленочного покрытия.

Необходимым условием физического осаждения пленок является создание в рабочей камере высокого вакуума для того, чтобы обеспечить транспорт атомов к подложке и исключить их взаимодействие с



частицами газовой фазы. Поэтому физические методы получения пленок называют также вакуумными.

Под вакуумом понимают среду, содержащую газ при давлении значительно ниже атмосферного. Вакуум характеризуется соотношением между длиной свободного пробега молекул газа  $\lambda$  и характерным размером сосуда  $d$ . При низком вакууме ( $p > 10^2$  Па) средняя длина свободного пути молекул  $\lambda$  значительно меньше характерного размера сосуда  $d$ , т. е.  $\lambda \ll d$ . Молекулы при этом испытывают постоянные столкновения друг с другом. При столкновении со стенками сосуда молекулы газа адсорбируются на них. В условиях низкого вакуума на стенках сосуда постоянно имеется слой адсорбированных молекул. Средний вакуум ( $p = 10^2 \div 10^{-2}$  Па) характеризуется тем, что средняя длина свободного пути молекул  $\lambda$  приблизительно равна характерному размеру сосуда  $d$ , т. е.  $\lambda \approx d$ . В высоком вакууме ( $p = 10^{-2} \div 10^{-7}$  Па) средняя длина свободного пути молекул  $\lambda$  значительно больше характерного размера сосуда  $d$ , т. е.  $\lambda \gg d$ .

Чем выше требуемый уровень вакуума, тем сложнее оборудование для его создания и контроля, а также для проведения технологических операций в вакуумной камере. Высоковакуумная техника представляет собой сложные дорогостоящие приборы. Потому себестоимость пленок, осажденных физическими (вакуумными) методами, особенно если они не автоматизированы, достаточно высока.

Вакуумные методы осаждения пленок отличаются способами генерации газовой фазы, режимами и условиями массопереноса и пленкообразования. Основными механизмами перевода атомов твердофазной мишени в газовую фазу являются термическое **испарение** и ионное **распыление** мишени высокоэнергетичными ионами или атомами. Газовые потоки, генерируемые методами испарения и распыления, характеризуются различными значениями энергии частиц, степени ионизации, плотности потоков; поэтому пленки, полученные из распыленных или испаренных частиц, отличаются структурой и, соответственно, свойствами.

Среди вакуумных методов получения пленочных твердооксидных электролитов более распространены электронно-лучевое и лазерное испарение, а также распылительные методы.

### 1.1.1. Методы, основанные на испарении мишени

В настоящее время существует множество способов генерации газовой фазы путем **испарения** источника материала пленки, среди них распространенными являются: *резистивное термическое испарение, индукционное испарение, электронно-лучевое испарение, электродуговое испарение, лазерное испарение.*

1. **Резистивное термическое испарение (*Resistive Thermal Evaporation*)**. Этот процесс использует электрическую энергию для нагрева испаряемого материала до такой температуры, при которой его атомы достаточно быстро испаряются. Процесс осуществляется в высоком вакууме (до  $10^{-8}$  Па), что позволяет увеличить длину свободного пробега атомов и получать наиболее чистые пленки. Схема процесса представлена на рис. 1.1.

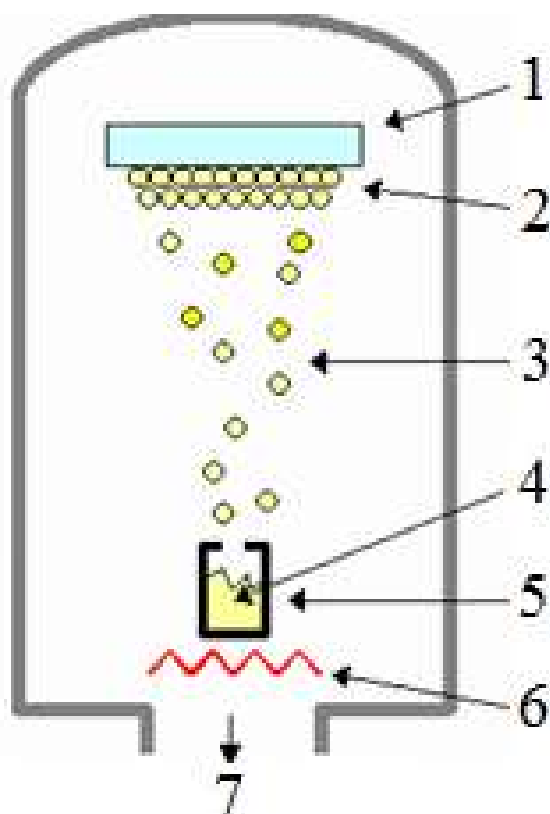


Рис. 1.1. Схема вакуумной камеры  
для резистивного термического испарения  
1 – подложка, 2 – осаждаемая пленка, 3 – газообразный  
материал пленки, 4 – испаряемый материал, 5 – испаритель,  
6 – нагреватель, 7 – выход к вакуумному насосу

Различают испарители с непосредственным и косвенным нагревом испаряемого материала. В первом случае ток проходит непосредственно через испаряемый материал. Такой метод испарения может быть применен только для сублимирующихся материалов, температура плавления которых выше температуры испарения. Отсутствие контакта испаряемого материала с нагретыми элементами испарителя обеспечивает высокую чистоту наносимой пленки. Однако этот метод не позволяет испарять диэлектрики и большинство металлов, кроме того, скорость испарения невысока, следовательно, пленочное покрытие растет медленно.

В испарителях с косвенным нагревом испаряемый материал нагревается за счет теплопередачи от нагревателя. Этот метод является более универсальным, так как позволяет испарять как проводящие, так и непроводящие материалы, имеющие разную форму и агрегатное состояние, а также обеспечивает высокую скорость осаждения пленки. В зависимости от агрегатного состояния и формы испаряемого материала применяют проволочные, ленточные или тигельные нагреватели. Однако из-за взаимодействия испаряемого материала с нагревателем возможно загрязнение осаждаемой пленки материалом нагревателя.

Существенным недостатком метода резистивного термического испарения является то, что при интенсивном нагреве испаряемого материала в его объеме образуются пары, в результате прохождения которых через расплав металла часто происходит образование так называемой капельной фазы. Капельная фаза представляет собой расплавленные макрочастицы мишени. При осаждении капель на поверхности подложки значительно ухудшаются физико-механические свойства покрытий.

Для конденсации пленки на подложке большое значение имеют температура и состояние поверхности подложки. При температурах выше некоторой критической атомы отражаются от поверхности подложки и пленка не образуется. Большое влияние на конденсацию оказывают также молекулы остаточных газов в вакуумной камере, которые в результате теплового движения ударяются о подложку, нарушают структуру и загрязняют образующуюся пленку. С другой

стороны, молекулы остаточного газа, окисляя осажденные слои пленки, способствуют лучшей адгезии пленки к подложке. Поэтому пленки, которые окисляются лучше (хром, железо), имеют лучшую адгезию. Металлы, которые плохо поддаются окислению (золото, серебро), имеют плохую адгезию, и поэтому их обычно напыляют на подслон другого металла, имеющего лучшую адгезию к подложке.

Недостатками резистивного испарения являются невысокая воспроизводимость свойств пленок, трудность испарения тугоплавких материалов и материалов сложного состава. Толщина пленки при осаждении данным методом, как правило, неоднородна, поскольку она зависит от взаимного расположения подложки и испаряемого материала – угла между ними и расстояния. Для увеличения однородности пленок по толщине используют метод вращающейся подложки. Пленки, полученные с помощью резистивного термического испарения, обычно имеют слабую адгезию к подложке.

Адгезия, как и адсорбция, представляет собой сложное явление, обусловленное физическим и химическим взаимодействием покрытия и подложки, и характеризуется удельной работой, необходимой для разделения поверхностей. Следует отметить, что адгезия является одной из важнейших характеристик пленочного покрытия, определяющей прочность сцепления пленки с подложкой. На практике величина адгезии определяется из соотношения:

$$\sigma_{\text{адг}} = F/S,$$

где  $F$  – усилие, приложенное к покрытию и приводящее к отслаиванию его от подложки,  $S$  – площадь контакта между покрытием и подложкой.

Механическое взаимодействие определяется шероховатостью поверхности подложки, зацеплением неровностей контактирующих поверхностей. Химическая адгезия определяется характером и величиной межмолекулярного (межатомного) взаимодействия на границе пленка/подложка. Для эффективного химического взаимодействия необходимо обеспечить плотный контакт на атомном уровне между материалами покрытия и подложки. Высокой степени химического взаимодействия можно достичь за счет активации атомов взаимодей-

ствующих материалов на границе фаз с помощью нагрева, ультрафиолетового облучения и т. д. Из-за химического взаимодействия в некоторых случаях адгезия сильнее, чем когезия, то есть сцепление внутри однородного материала, и при приложении отрывающего усилия происходит разрыв в объеме менее прочного из соприкасающихся материалов.

В настоящее время технология резистивного термического испарения широко используется для получения покрытий из алюминия, меди, железа, серебра, золота, кадмия, цинка и других металлов, имеющих относительно низкую температуру испарения, а также пленок органических и неорганических полимеров. Преимуществом метода является возможность наносить покрытия на подложки из различных материалов – металла, пластмассы, камня, дерева, стекла и др.

Методом резистивного испарения получают металлические покрытия из Al, Ag, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, Co, Si. Сообщалось о напылении с помощью резистивного испарения пленок сверхпроводящего сложного оксида Y-Ba-Cu-O [2], полупроводниковых пленок  $Cd_{1-x}Mn_xS$  [3]. Однако, насколько нам известно, данный метод не применяется для нанесения пленок твердооксидных электролитов, что обусловлено высокими температурами испарения оксидов, сложностью получения многокомпонентных пленок заданного состава, а также слабой адгезией получаемых пленок.

Особенности метода резистивного термического испарения подробно изложены, например, в работах [4–6].

**2. Индукционное испарение (*High Frequency Induction Spraying*).** В технологии индукционного испарения образование паров осуществляется в результате нагрева при прохождении через резистивный элемент или испаряемый металл индукционных токов, создаваемых внешним высокочастотным магнитным полем. Для осаждения пленок методом индукционного испарения требуется высокий вакуум (до  $10^{-8}$  Па).

В установках для индукционного испарения испаряемый материал помещается в тигель, который устанавливается внутри индукционной катушки, изготовленной из проводящей водоохлаждаемой трубки, например, медной. Через катушку пропускается переменный



ток средних (1–66 кГц) или радиочастот (0.44–1.76 кГц), индуцирующий переменное магнитное поле, которое в свою очередь приводит к возникновению вихревых токов, или токов Фуко, в материале тигля (если он изготовлен из проводящего материала) или непосредственно в проводящем испаряемом материале. При протекании вихревых токов выделяется джоулево тепло, разогревающее тигель с материалом до температуры испарения. Во избежание перегрева индукционной катушки внутри трубки пропускают воду.

Метод индукционного испарения используется в производстве металлизированной полиэтиленовой упаковочной плёнки, для напыления просветляющих или отражающих покрытий в оптике, напыления прозрачных проводящих слоёв в производстве плоских дисплеев.

Метод индукционного испарения технологически более удобен, в остальном ему присущи те же ограничения, что и методу резистивного термического испарения, поскольку в их основе лежит общий принцип испарения материала в результате нагревания. Принципы технологии индукционного испарения подробно рассмотрены в работе [7].

**3. Электронно-лучевое испарение (*Electron Beam Physical Vapor Deposition*).** В основе метода лежит принцип испарения материала мишени-анода за счет воздействия на него потока электронов, эмитируемого катодом электронно-лучевого испарителя. Поток электронов фокусируется на мишени при помощи магнита. Электронный луч нагревает мишень до температуры плавления, а затем и испарения. Испарение происходит в высоком вакууме (до  $10^{-8}$  Па), что обеспечивает высокую чистоту процесса. Материал мишени обычно закладывают в тигель, либо испарение осуществляют из жидкой лунки массивной мишени, что исключает загрязнение материалом тигля. Принципиальная схема осаждения пленок методом электронно-лучевого испарения представлена на рис. 1.2.

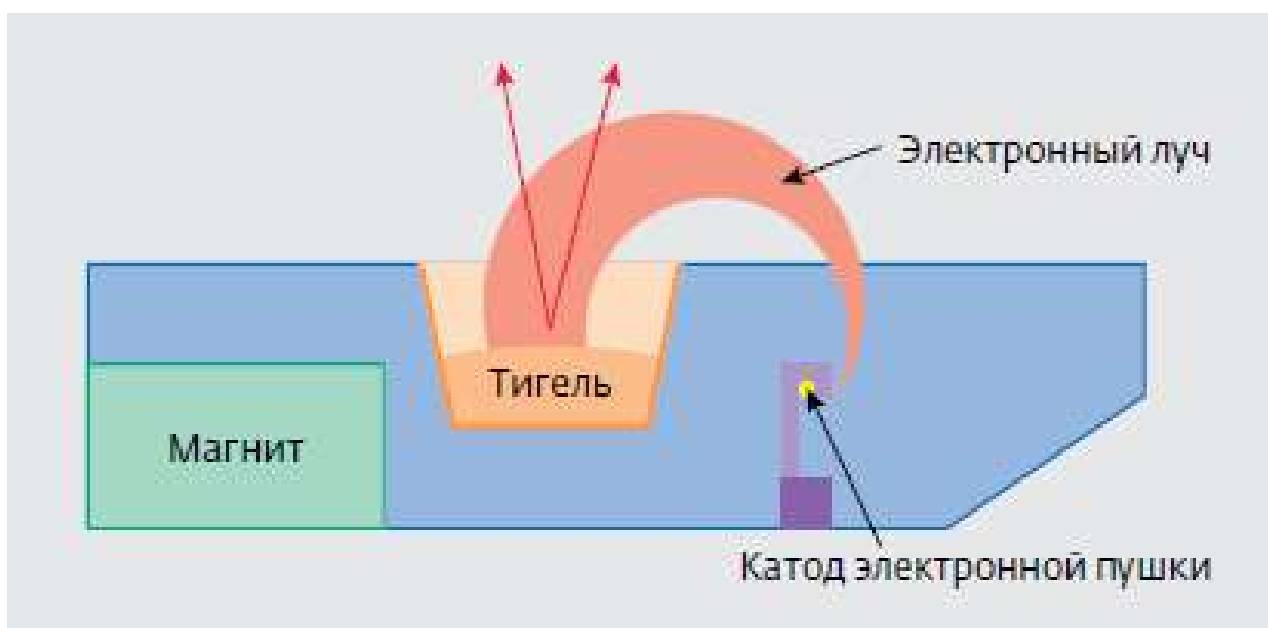


Рис. 1.2. Схема электронно-лучевого испарителя [8]

Преимущества электронно-лучевого испарения обусловлены тем, что энергия подводится непосредственно к поверхности мишени, где формируется поток пара. В зоне действия электронов может развиваться температура до  $10000^{\circ}\text{C}$ . Благодаря этому возможно получать пленки тугоплавких металлов – тантала, молибдена и др. При электронно-лучевом испарении капельная фаза практически отсутствует, т. к. нагревается поверхность мишени. Особенностью данного метода является то, что подложки не нагреваются в процессе испарения, т. к. они располагаются на большом расстоянии от испарителя (30–40 см).

Метод позволяет варьировать скорость осаждения пленки от 1 нм до нескольких микронетров в минуту. Эффективность использования материала мишени достаточно высока по сравнению с другими методами. Пленки, полученные с помощью электронно-лучевого испарения, имеют хорошую адгезию.

Данным методом получают покрытия из сплавов металлов, полупроводников и даже диэлектриков. При нанесении пленок сложного химического состава испарение вещества проводится в контролируемой газовой атмосфере, что позволяет избежать химического распада испаряемого вещества за счет выделения летучих компонентов. Например, напыление оксидных пленок  $\text{TiO}_2\text{--MnO}_2$  проводили в атмосфере, содержащей остаточный кислород [9].

Электронно-лучевое испарение применяют при изготовлении термостойких металлокерамических защитных покрытий для самолетов и лопастей турбин, коррозионно- и износостойких покрытий из  $\text{TiC}$  и  $\text{TiB}_2$  для режущих инструментов, нанесения тонких пленок  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  в оптических приборах, солнечных элементах и датчиках, для получения высококачественных эпитаксиальных пленок в микроэлектронике [10–12].

Метод электронно-лучевого испарения успешно применяется для получения пленок твердооксидных электролитов [см., например, 13–16]. Пленки электролита YSZ, полученные в исследованиях [13, 14], имели поликристаллическую столбчатую микроструктуру, причем диаметр и плотность зерен зависели от величины ускоряющего напряжения на электронной пушке и температуры подложки. Таким образом, морфологию пленки можно контролировать, варьируя режим напыления.

Подробнее с основами метода электронно-лучевого испарения можно ознакомиться, например, в работах [8, 17–20].

**4. Электродуговое испарение (*Cathodic Arc Deposition*).** В данном методе используется электрическая дуга для испарения материала из мишени-катода, затем атомы из газовой фазы конденсируются на подложке, образуя пленку. Осаждение происходит в высоком вакууме (до  $10^{-8}$  Па). Метод применяют для нанесения пленок металлов, а также оксидов, нитридов и др. реактивным электродуговым осаждением в атмосферах, содержащих остаточный кислород (азот).

Процесс испарения осуществляется в зоне горения дуги с малых участков поверхности катода, называемых катодными пятнами. Температура в области катодных пятен достигает  $15000^\circ\text{C}$ , в результате чего материал катода в виде атомов, ионов, расплавленных гранул (капель) испаряется и движется со скоростью до 10 км/с, оставляя кратер на поверхности мишени. Размер капель варьируется от 1–10 мкм для тугоплавких катодов (вольфрама, молибдена, тантала и др.) до 25–50 мкм при испарении легкоплавких катодов.

Наличие капель в газовой фазе является одним из основных недостатков электродугового нанесения покрытий. Наиболее вероятной причиной образования капель является присутствие в объеме катода

растворенного газа, вследствие чего при кипении образуются газовые пузыри, интенсивно выходящие на поверхность и приводящие к разбрызгиванию расплавленных макрочастиц катода. При осаждении на подложку капли нарушают однородность пленки, ухудшают ее свойства. Для устранения капель в газовой фазе применяют сепарацию газового потока в электрическом или магнитном полях, используют дегазированные катоды, оптимизируют режимы испарения.

Достоинствами электродугового испарения являются возможность регулирования в широких пределах скорости нанесения пленок, возможность нанесения сложных по химическому составу покрытий (оксидов и др.), хорошая адгезия и сплошность получаемых пленок.

Электродуговое осаждение широко применяется для нанесения на поверхность режущих инструментов износостойких и защитных покрытий, значительно продлевающих срок его службы. При помощи данной технологии может быть синтезирован широкий спектр сверхтвёрдых и нанокompозитных покрытий, включая TiN, TiAlN, CrN, ZrN, AlCrTiN и TiAlSiN. Метод активно используется для нанесения декоративных покрытий, так, например, покрытия из TiN напоминают золото.

Подробнее с технологией электродугового испарения можно ознакомиться, например, в работах [21, 22].

**5. Лазерное испарение (*Pulsed Laser Deposition*).** Метод основан на использовании монохроматического электромагнитного (лазерного) излучения для воздействия на мишень, приводящего к уносу вещества с ее поверхности. Этот процесс уноса вещества с поверхности твёрдого тела под воздействием лазерного излучения и возникающего плазменного факела получил название «лазерная абляция», а плазменный факел называется абляционной лазерной плазмой. Напыление может проводиться как в условиях сверхвысокого вакуума, так и в контролируемой газовой атмосфере, например, в присутствии кислорода при получении пленок оксидов.

В результате локального нагрева мишени происходит испарение, абляция, образование плазмы и даже расслаивание (разрушение) мишени. Под воздействием излучения из мишени вылетают атомы, молекулы, электроны, ионы, кластеры, расплавленные макрочастицы

(капли) вещества. К образованию капельной фазы приводят особенности процесса нагрева и испарения материала мишени интенсивным лазерным излучением, сопровождающегося неравномерным нагревом материала в пятне фокусировки, взрывным вскипанием жидкой фазы, расплескиванием расплава под воздействием паровой фазы высокого давления, а также конденсация пара на стадии разлета плазменного факела [23]. Размер капель и их количество зависят от свойств материала мишени и режимов лазерного воздействия.

Конденсация капельной фазы на поверхности подложки резко ухудшает морфологию и физико-химические свойства пленки, поэтому капли устраняют с помощью, например, механических фильтров. В исследовании [23] при осаждении пленок селенида молибдена методом импульсного лазерного испарения был установлен противокапельный экран на пути разлета лазерного факела. Схема метода представлена на рис. 1.3.

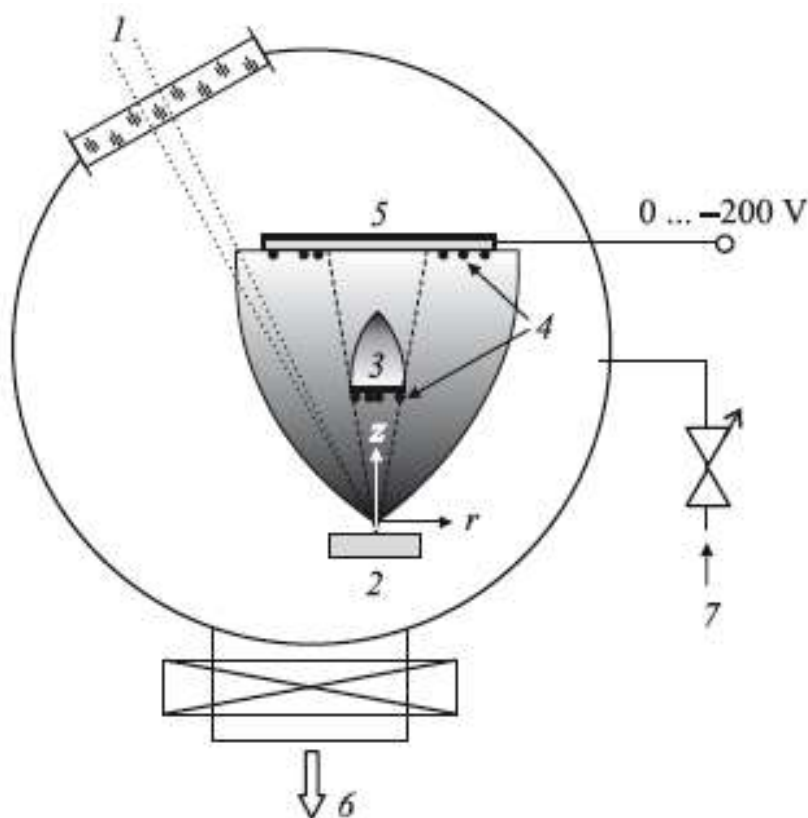


Рис. 1.3. Схема импульсного лазерного осаждения тонкопленочных покрытий с применением противокапельного экрана

*1 – лазерный луч, 2 – мишень для лазерного испарения, 3 – экран, 4 – капли, 5 – подложка для осаждения покрытий, 6 – вакуумная камера и система откачки, 7 – система напуска инертного газа [23]*



Можно видеть, что в теневой области за экраном возможно осаждение частиц, огибающих экран вследствие взаимных столкновений или столкновений с молекулами газа, которым заполняется камера. Для повышения эффективности рассеяния атомарного потока в теневую область за экран использовали инертный газ – аргон.

Метод импульсного лазерного испарения позволяет получать сверхтонкие пленки (до 0.5 нм), многокомпонентные стехиометрические пленки с использованием одной мишени. Например, с использованием лазерного испарения осаждают пленки многокомпонентного сверхпроводящего оксида  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , ферромагнитные пленки с памятью формы  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и т. д. [24, 25]. Импульсное лазерное напыление очень технологично, так как позволяет легко контролировать толщину пленок по количеству лазерных импульсов.

Лазерное испарение успешно используется для осаждения пленок твердооксидных электролитов – YSZ (yttria stabilized zirconia) [26–29], LSGM ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ) [30], допированного  $\text{CeO}_2$  [31]. В работе [29] сообщается о получении двуслойного электролита YSZ/SDC (SDC – Sm-doped ceria) с помощью данного метода и о высоких характеристиках топливной ячейки на основе пленочного двуслойного электролита. Авторы исследования [26] с помощью лазерного испарения получили электрохимическую ячейку на несущем аноде из металлокерамической композиции Ni/YSZ с пленочным электролитом YSZ и катодом из кобальтита лантана-стронция; изготовленная ячейка продемонстрировала высокие значения выходного напряжения и мощности.

### 1.1.2. Методы, основанные на распылении мишени

Методы нанесения пленок, основанные на **распылении** мишени, классифицируют на **ионно-лучевые** и **ионно-плазменные**. Характерной особенностью ионно-лучевых методов является отсутствие необходимости подачи на распыляемую мишень электрического потенциала; выбивание атомов мишени происходит под действием бомбардировки ее поверхности ионными пучками определенной энергии. При ионно-плазменном распылении мишень находится в сильно ионизированной плазме под отрицательным потенциалом относительно плазмы.

Технология **ионно-лучевого распыления** (***Ion Beam Sputtering, IBS***) заключается в распылении мишени заданного состава направленным потоком ионов и последующем осаждении распыленных частиц на нагретой до определённой температуры подложке. Для создания таких потоков частиц с контролируемой энергией разработаны системы ионных пушек. Процесс осуществляется в вакууме ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$  Па). Для бомбардировки используются ионы инертного газа, как правило, аргона, которые направляются к мишени в виде концентрированного потока с энергией 1–10 кэВ.

Достоинством метода ионно-лучевого распыления является возможность нанесения покрытий на термочувствительные материалы (пластики, фоторезисты), так как процесс нанесения реализуется при низких температурах. Кроме того, поскольку ионный луч формируется вне камеры с подложкой, давление непосредственно над подложкой может быть очень низким. При ионно-лучевом распылении часто используют сверхвысокий вакуум, что позволяет получать сверхчистые пленки.

С помощью данного метода получают пленки твердооксидных электролитов. Так, в работе [32] сообщается об осаждении пленок YSZ. Для уменьшения заряда мишени, образующегося при бомбардировке ионами аргона, были применены различные нейтрализаторы из вольфрама и циркония. Выращенные пленки имели текстурированную микроструктуру, причем преимущественная ориентация зерен в пленке зависит от типа нейтрализатора. Данный пример иллюстрирует, насколько чувствительны морфология, а следовательно, и свойства пленки к режиму осаждения.

При **ионно-плазменном** распылении мишень находится в сильно ионизированной плазме. Под действием электрического поля положительные ионы бомбардируют мишень, вызывая ее распыление. В зависимости от способа создания плазмы различают следующие разновидности ионно-плазменного распыления: ***катодное, магнетронное*** и ***распыление в несамостоятельном газовом разряде***. Большим преимуществом ионно-плазменного напыления является его универсальность. С помощью этого метода можно распылять как тугоплавкие металлы, например вольфрам, так и различные сплавы без изме-

нения их состава. Пленки сложного состава можно изготавливать одновременным распылением нескольких независимых мишеней. При этом скорость напыления из каждой мишени можно регулировать независимо друг от друга. Так как плавление мишени, характерное для термического испарения, исключено, отсутствуют необходимость тигля и трудности, связанные с взаимодействием материала мишени и тигля.

В технологии **катодного распыления** (*Cathode Sputtering*) распыляемая мишень является катодом; подложка, на которую нужно осадить пленку, располагается на аноде. Вакуумную камеру откачивают до давления  $10^{-4}$  Па, после чего производят напуск инертного газа (как правило, аргон, при давлении 1–10 Па). Для зажигания тлеющего разряда между катодом и анодом подается высокое напряжение 1–10 кВ. Электроны, вылетающие из катода, сталкиваются с атомами аргона и ионизируют их. Положительные ионы газа ускоряются в электрическом поле и бомбардируют катод. В результате ионной бомбардировки материал с катода распыляется главным образом в виде нейтральных атомов, но частично и в виде ионов. Распыленное вещество осаждается на подложке, а также на стенках вакуумной камеры.

При **магнетронном распылении** (*Magnetron Sputtering*) в магнетроне с помощью электрического и магнитного полей плазма локализуется вблизи поверхности катода-мишени, что повышает эффективность распыления. Положительные ионы, образующиеся в разряде, ускоряются в направлении катода, бомбардируют его поверхность, выбивая частицы материала. Распыленные частицы мишени осаждаются в виде плёнки на подложке, а также частично рассеиваются на молекулах остаточных газов и осаждаются на стенках вакуумной камеры [33]. Локализация плазмы вблизи катода позволяет достигать больших плотностей ионного тока при меньших рабочих давлениях и, соответственно, обеспечивать высокие скорости распыления.

Магнетронное и катодное распыление проводят как на постоянном (DC Sputtering), так и на переменном токе (RF Sputtering). Распыление на постоянном токе применяют в случае проводящих мишеней.

В случае мишеней из непроводящих материалов используется распыление на переменном токе, при котором знак заряда анода и катода меняется с большой частотой (обычно 13.56 МГц), чтобы избежать поляризации мишени [34].

При осаждении пленок методом **распыления в несамостоятельном газовом разряде** для инициирования и поддержания газового разряда, как правило, используют электроны, источником которых является, например, размещенный в камере термокатод. Использование несамостоятельного газового разряда позволяет значительно снизить начальное давление в камере и, таким образом, уменьшить концентрацию химически активных газов, что позволяет получать более чистые пленки.

Распылительные технологии, как на постоянном, так и на переменном токе, успешно применяются для осаждения пленок твердооксидных электролитов. При использовании постоянного тока распыляется металлическая мишень соответствующего состава, а образование оксидной пленки происходит благодаря остаточному кислороду в вакуумной камере. В технологиях на переменном токе мишень может быть непроводящей, и потому применяются мишени из материала электролита. Авторы работ [35–38] получали пленки электролита YSZ методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе с использованием металлической мишени Zr/Y в атмосфере аргон/кислород. Магнетронным распылением на переменном токе получены пленки того же электролита в работе [39].

В заключение раздела целесообразно провести сравнительный анализ вакуумных методов, основанных на испарении и распылении мишени.

Главным достоинством вакуумных технологий осаждения пленок является возможность получения исключительно чистых пленок. Как испарительные, так и распылительные методы позволяют получать пленки сложного состава путем использования мишени соответствующего состава либо нескольких мишеней. Для осаждения пленок оксидов, нитридов, карбидов используют так называемое реактивное осаждение, при котором в рабочей камере поддерживается заданное давление соответствующего газа (кислорода, азота, углекислого газа).

Однако испарительные и распылительные методы имеют свои особенности. Важным преимуществом технологий, основанных на распылении конденсированной мишени, является то, что даже самые тугоплавкие материалы легко распыляются, в то время как их термическое испарение затруднено или даже невозможно. Скорость распыления и, следовательно, скорость роста пленки значительно выше, чем в технологиях, основанных на испарении мишени. Кинетическая энергия распыленных атомов значительно превышает кинетическую энергию испаренных атомов (до 100 эВ), что способствует лучшей адгезии пленки.

Состав пленок, полученных методом распыления, соответствует составу мишени; некоторое различие в составе возможно из-за разной массы и скорости движения атомов разных элементов, однако этот фактор легко устраняется путем оптимизации состава мишени. В испарительных методах из-за разницы значений теплоты испарения разных элементов состав пленки может отклоняться от состава испаряемого материала.

При распылении взаимное расположение мишени и подложки может быть произвольным, в то время как при испарении испаряемый материал всегда располагается внизу.

Физические методы осаждения пленок подробно рассмотрены в многочисленных монографиях и статьях [4–6, 8, 10–12, 17–19, 21, 22, 25, 33, 34, 40–55].

## ***1.2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК***

В последние десятилетия активно развиваются химические методы осаждения пленок. Химические методы являются безвакуумными, что позволяет упростить технологический процесс и уменьшить стоимость пленок. С помощью химических технологий легко получать пленки сложного состава с высокой степенью гомогенности и контролировать их состав и морфологию.

Химические методы получения пленок классифицируют на две группы: одна основана на осаждении из газообразных прекурсоров, а другая – на осаждении из жидких растворов прекурсоров.



### 1.2.1. Газофазные методы осаждения пленок

История развития технологии **газофазного осаждения пленок** (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) описана в монографии одного из пионеров этого метода Х. Пирсона [56]. Первое применение CVD относится к 80-м годам XIX в. – для увеличения прочности нитей накаливания в лампах их покрывали углеродом или металлом. В том же десятилетии Людвиг Монд обнаружил, что при пропускании газообразного тетракарбонила никеля сквозь стеклянную трубку при комнатной температуре вся ее внутренняя поверхность покрывалась зеркальной пленкой чистого никеля. В последующие полвека развитие технологии CVD происходило довольно медленно и было сосредоточено на получении и очистке металлов – тантала, титана, циркония.

На конец второй мировой войны пришелся новый этап развития метода. Были обнаружены преимущества CVD при получении покрытий и автономных пленок. В 1960 г. для разделения процессов физического и химического осаждения пленок из газовой фазы были введены термины PVD и CVD. С 60-х годов прошлого века технология CVD используется в полупроводниковой промышленности. В то же время началось промышленное производство изделий с карбидными покрытиями и разработка получения покрытий из вольфрама. В 1963 г. в электронике началось использование CVD с плазменной активацией. С 80-х гг. XX века технология CVD применяется для нанесения алмазных покрытий. В 90-х гг. CVD активно распространяется в область оптики и оптоэлектроники, быстро развивается метод с применением металлоорганических прекурсоров для получения керамических и металлических покрытий. В конце XX века основными областями применения технологии CVD являлись полупроводниковая индустрия и производство режущего инструмента.

Рассмотрим принципы метода CVD. Получение пленки основано на гетерогенной реакции летучих соединений компонентов пленки на поверхности подложки с образованием нелетучей твердофазной пленки требуемого состава. Процесс осаждения пленки из газовой фазы состоит из следующих стадий:

– генерация газовой фазы: образование смеси исходных соединений (прекурсоров) в заданном соотношении и инертного газа-

носителя и поступление ее в реакционную камеру с определенной скоростью;

- транспорт частиц газовой фазы к подложке;
- адсорбция частиц газовой фазы на поверхности подложки;
- разложение прекурсоров на поверхности подложки и образование пленки;
- десорбция газообразных продуктов реакции и удаление их из реакционной камеры.

В технологии CVD применяют различные способы генерации газовой фазы. Один из способов формирования газовой фазы – введение в реакционную камеру через инжектор жидких растворов, которые при нагревании образуют летучие соединения и осаждаются на поверхности подложки (*Direct Liquid Injection CVD*). Данный метод позволяет генерировать пары с высокой концентрацией прекурсоров, что способствует более быстрому росту пленки. Метод привлекателен при использовании прекурсоров с низким давлением паров.

Распространенным способом формирования газовой фазы является распыление на разогретые подложки аэрозолей, содержащих термически разлагающиеся соли соответствующих компонентов сложных или простых оксидов с помощью специальных распылителей с последующим транспортом капель аэрозоля с потоком несущего инертного или реактивного газа, или метод распылительного пиролиза (*Aerosol Assisted CVD, Spray Pyrolysis*) [57]. При попадании в горячую зону растворитель испаряется из капель аэрозоля, образуются пары прекурсора, которые осаждаются на подложке. Данный способ позволяет использовать и нелетучие прекурсоры, снизить температуру в реакционной камере, что особенно важно при использовании полимерных подложек, является технологически простым и экономичным.

В методе распылительного пиролиза процесс осаждения состоит из трех основных стадий: превращения раствора прекурсора в аэрозоль (распыление), транспорта частиц аэрозоля к подложке и разложения прекурсора на поверхности подложки [58, 59]. Схема процесса осаждения пленки методом распылительного пиролиза представлена на рис. 1.4.

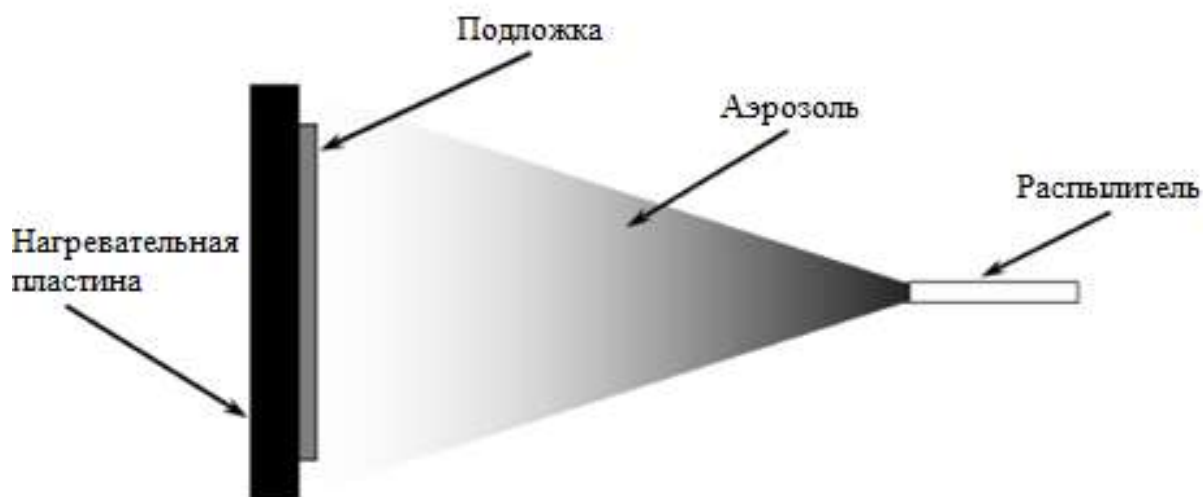


Рис. 1.4. Схема процесса осаждения пленки методом распылительного пиролиза [59]

Для получения аэрозолей применяют пневматические, ультразвуковые или электростатические распылители [60–62].

Пневматическое распыление осуществляется в результате динамического взаимодействия жидкости с потоком газа. Простейший пневматический распылитель работает следующим образом. Сжатый воздух, кислород или водяной пар подаются в сопло и выходят оттуда с большой скоростью. В результате разрежения жидкость поднимается по каналу, попадает в газовую струю, возникает трение между струями газа и жидкости, в результате чего жидкость как бы вытягивается в отдельные нити. Эти нити распадаются на мелкие капли. При пневматическом способе распыления растворов получают относительно мелкодисперсные капли аэрозоля диаметром 100–200 мкм. Размер капель зависит от свойств раствора – вязкости, поверхностного натяжения – и от энергии, сообщаемой жидкости потоком газа. Данная технология позволяет распылять достаточно вязкие жидкости.

При ультразвуковом способе распыления раствор переходит в аэрозольное состояние при сообщении жидкости механических колебаний ультразвуковой частоты. Акустическая энергия может подводиться через газ или через жидкость. При подведении ультразвукового излучения через газ образуется аэрозоль с большим разбросом размера капель, от десятков до сотен микрометров. В случае распыления с подведением акустической энергии к рабочей зоне через

жидкость возможно получение монодисперсного аэрозоля, с размером капель 2–4 мкм. Преимуществами ультразвукового распыления являются возможность получать мелкодисперсное и монодисперсное распыление; возможность распылять вязкие жидкости без применения дополнительного распыляющего агента.

При электростатическом распылении жидкости сообщают электростатический заряд, для чего на распылитель подается высоковольтный потенциал относительно покрываемой поверхности. Под действием кулоновских сил пленка жидкости распадается на капли таких размеров, при которых силы взаимного отталкивания капель уравниваются силами поверхностного натяжения. В электростатическом поле достаточно высокой напряженности сила взаимодействия заряженной частицы с полем приводит к дроблению частицы на более мелкие. В результате, к поверхности подложки подлетает равномерно распределенная мелкодисперсная аэрозоль. На процесс электростатического распыления влияет величина поверхностного натяжения, вязкость, проводимость жидкости и величина напряженности электрического поля.

Механизм формирования пленки при применении распылительного пиролиза весьма сложен и к настоящему времени изучен недостаточно [63].

Для получения однородной сплошной пленки важно, чтобы капля появлялась у подложки сразу после испарения из нее растворителя. Однако в процессе транспорта в газовой фазе капли аэрозоля постепенно высыхают, прекурсор оседает на поверхности капли с образованием пористой твердой корки. При полном высыхании образуются полые твердые частицы, осаждение которых на поверхности подложки приводит к резкому ухудшению морфологии пленки [64]. Для предотвращения преждевременного высыхания капель следует оптимизировать такие параметры, как температура подложки, скорость несущего газа, концентрация раствора, размер капель, расстояние до подложки.

В исследовании [65] в зависимости от температуры подложки предлагаются различные модели процесса. При низких температурах капля раствора ударяется о поверхность подложки, расплывается, по-

сле чего происходит разложение прекурсора. При более высоких температурах в процессе переноса капли к подложке растворитель полностью испаряется, на поверхность подложки осаждается частица сухого осадка, который затем разлагается на нагретой подложке. При дальнейшем увеличении температуры при переносе капли к подложке растворитель испаряется, сухой осадок расплавляется и затем испаряется, после чего пары прекурсора осаждаются на поверхности подложки. Дальнейший рост температуры подложки приводит к тому, что пары прекурсора претерпевают химические превращения в газовой фазе, после чего частицы продуктов реакции осаждаются на подложке. В результате такого процесса, как правило, образуется рыхлое покрытие с низкой адгезией. В то же время при низких температурах подложки осажденная пленка часто растрескивается. Поэтому для получения гомогенных плотных покрытий методом распылительного пиролиза важно оптимизировать температуру подложки.

Следует также учитывать, что различные компоненты раствора в силу разной устойчивости к нагреванию могут разлагаться либо ещё на полете к подложке, и тогда часть компонентов будет оседать уже в виде твердых частиц и агломератов, а часть подвергаться пиролизу после осаждения капли на нагретой подложке. Такое явление может приводить к снижению химической и фазовой гомогенности пленок. Различная летучесть компонентов раствора может приводить к отклонению состава пленки от требуемого; во избежание этого следует корректировать состав исходных растворов, повышая в них долю летучих компонентов.

Авторы работы [66] представили модель транспорта распыленного материала к поверхности подложки в зависимости от исходного размера капель аэрозоля и температуры подложки (рис. 1.5).

Методом распылительного пиролиза получали пленки оксидных электролитов на основе допированных  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  и  $\text{BaCeO}_3$  [67–70], плотные сверхпроводящие пленки  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  [71, 72]. Подробное изложение принципов распылительного пиролиза представлено в работах [58, 74–76].



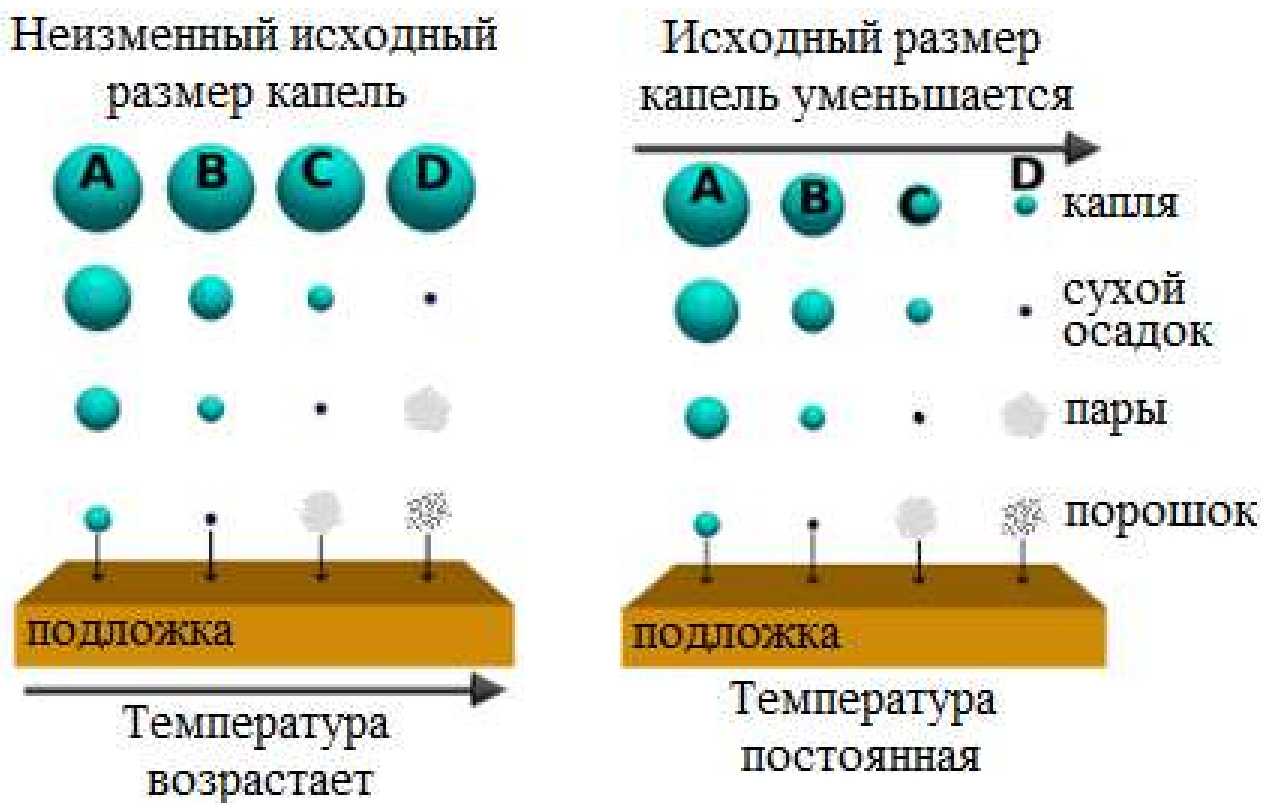


Рис. 1.5. Изменение частиц аэрозоля в зависимости от исходного размера капель аэрозоля и температуры подложки в процессе распылительного пиролиза [66]

Способы разложения прекурсоров на поверхности подложки в технологии CVD различны: разложение можно инициировать термически (*Thermal CVD*), с помощью плазмы (*Plasma-Enhanced CVD*), ультрафиолетового излучения (*Photo-Initiated CVD*) и т. д. Если в качестве прекурсоров используют металлоорганические соединения, то такая разновидность газофазного метода осаждения пленок обозначается MOCVD (*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*).

Процессы осаждения пленки из газовой фазы классифицируют в зависимости от давления газа в реакционной камере. Различают CVD процессы, протекающие при атмосферном давлении (*Atmospheric Pressure CVD*), при давлении, ниже атмосферного (*Low-Pressure CVD*) и в высоком или сверхвысоком вакууме ( $10^{-6}$  Па и ниже) (*Ultrahigh Vacuum CVD*). Снижение давления газа в реакционной камере приводит к уменьшению вероятности нежелательных гомогенных реакций в газе, улучшению однородности и физико-химических свойств пленки.

Метод CVD имеет множество достоинств:

- возможность получения однородных пленок с высокой адгезией не только на плоских поверхностях, но и на подложках сложной формы, что, как правило, недостижимо при использовании физических методов осаждения;
- возможность получения моно-, поликристаллических, аморфных и эпитаксиальных пленок;
- скорость осаждения может варьироваться от очень низкой (доли нанометра в час) для выращивания эпитаксиальных пленок до высокой (десятки микрометров в час) для получения толстых защитных покрытий;
- возможность использования широкого спектра прекурсоров – халькогенидов, гидридов, металлоорганических соединений;
- метод позволяет получать пленки разного состава – металлические, карбидные, нитридные, оксидные, сульфидные, соединений типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ ;
- базовый метод CVD является сравнительно экономичным.

Следует отметить, что технология CVD не лишена недостатков. Существенным ограничением является отклонение состава пленки от состава мишени, что связано с разной скоростью испарения прекурсоров. Однако этот недостаток проявляется лишь при осаждении многокомпонентных материалов, и устраняется он путем оптимизации состава исходной смеси прекурсоров. Другая сложность связана с необходимостью высокой температуры (600°C и выше) для протекания процессов CVD, что ограничивает выбор материала подложек. Осложняет процесс токсичность и огнеопасность ряда летучих прекурсоров, а также продуктов химического взаимодействия. В некоторых случаях могут протекать нежелательные побочные реакции, приводящие к загрязнению пленки примесями. Кроме того, применение модифицированных методов, таких как высоковакуумное или плазменное осаждение, требует дорогостоящего оборудования.

Несмотря на имеющиеся ограничения, в настоящее время технология CVD является одним из основных методов получения пленок для самых разнообразных применений: от защитных покрытий до устройств микро- и оптоэлектроники, энергетики и т. д.

Значительный вклад в разработку химических методов осаждения пленок, и особенно технологии MOCVD, внес российский ученый А. Р. Кауль и его ученики [77–79]. Ими разработаны оригинальные установки для воплощения этой технологии, получены и исследованы эпитаксиальные тонкопленочные материалы с различными функциональными свойствами – высокотемпературные сверхпроводники, сегнетоэлектрики, прозрачные проводящие оксиды, материалы с колоссальным магнитосопротивлением, а также многослойные гетероструктуры, сочетающие в себе эти компоненты.

Современные технологии химического осаждения пленок из газовой фазы, такие как *молекулярное наслаивание*, или *атомно-слоевая эпитаксия (Atomic Layer Epitaxy)*, позволяют выращивать совершенные эпитаксиальные гетероструктуры с чередующимися слоями различного состава толщиной вплоть до атомных размеров с границами, близкими к атомарно-гладким.

Метод молекулярного наслаивания был впервые разработан в середине 1960-х годов в Советском Союзе под руководством В. Б. Алесковского [80]. Вклад в развитие метода внесли исследования зарубежных ученых [81–83]. Обширный обзор развития исследований по методу атомно-слоевой эпитаксии приведен в работе [84].

Эпитаксия означает выращивание тонких слоев с упорядоченной структурой на монокристаллической подложке. Кристаллическая структура эпитаксиальных слоев воспроизводит структуру подложки. Когда монокристаллическая пленка растет на подложке из другого материала и не вступает с ним в химическое взаимодействие, то такой процесс называется гетероэпитаксией. Когда подложка и пленка по химическому составу не отличаются или незначительно отличаются друг от друга, то процесс называется гомоэпитаксией, или автоэпитаксией. Ориентированное наращивание слоев пленки, которая вступает в химическое взаимодействие с веществом подложки, называют хемоэпитаксией.

Обязательным условием роста эпитаксиальной пленки является близость параметров элементарной ячейки подложки и пленки, при этом их химический состав может быть разным. Оптимальным для эпитаксиального роста является рассогласование параметров решеток в пределах 10 %. Кристаллическая структура эпитаксиального слоя

значительно совершеннее, чем объемного материала, а поверхность эпитаксиальных слоев является почти атомарно-гладкой.

При атомно-слоевой эпитаксии кристаллов в качестве прекурсоров используют летучие соединения компонентов выращиваемой пленки. Особенностью технологии является то, что прекурсоры осаждаются на подложке отдельно. После осаждения одного прекурсора реакционная камера откачивается или промывается потоком инертного газа (азота или аргона), после чего в камеру вводится второй прекурсор, и так далее. Так, например, при осаждении пленки электролита YSZ в качестве прекурсоров могут использоваться газообразные соединения диметиламид циркония  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  и метилциклопентадиэнил иттрия  $\text{Y}(\text{MeCp})_3$  [85]. На первой стадии поверхность подложки обдувается газообразным диметиламидом циркония, затем камера промывается аргоном, далее в реакционную камеру запускается кислород, затем камера вновь продувается аргоном (рис. 1.6). В зависимости от соотношения Zr/Y наносится определенное число слоев цирконий-кислород, затем слой иттрий-кислород.

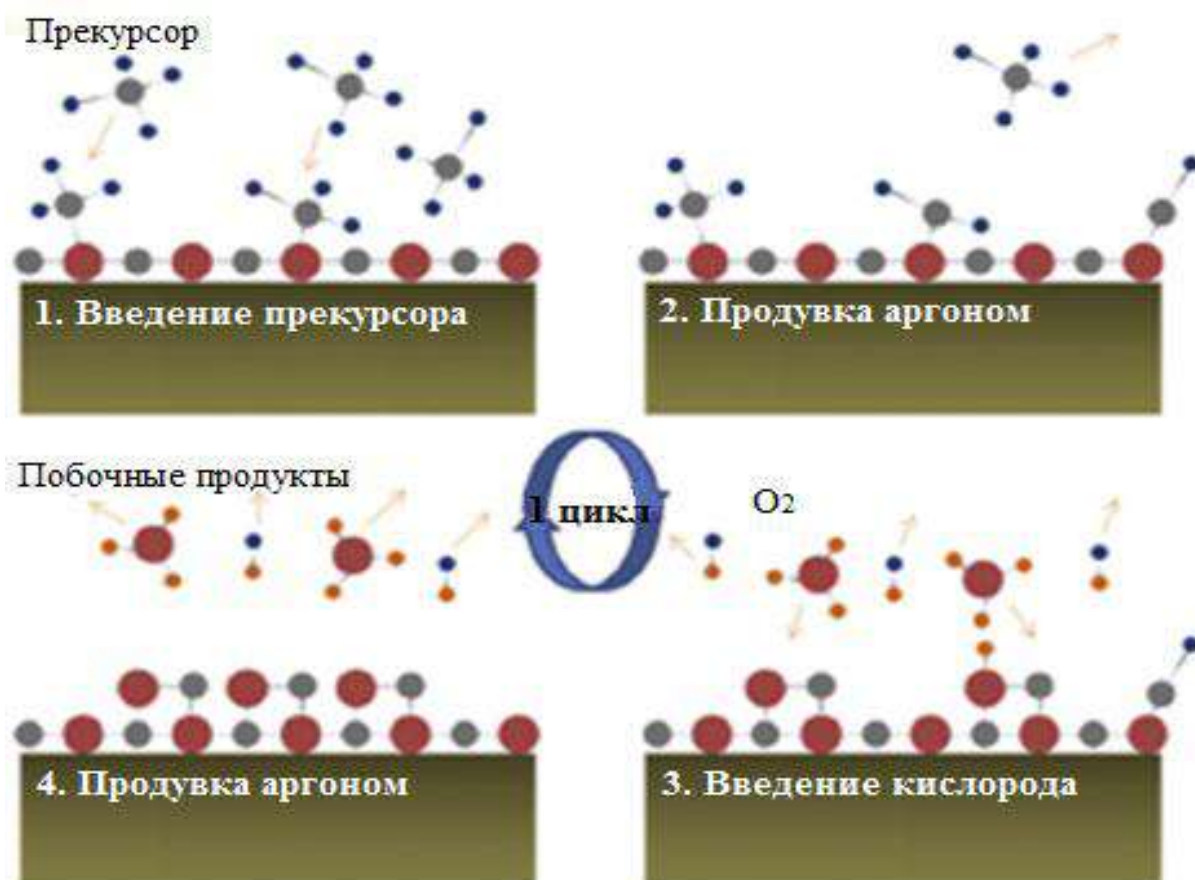


Рис. 1.6. Схема осаждения пленки YSZ методом молекулярного наслаивания [85]

При эпитаксии арсенида галлия, GaAs, могут использоваться газообразные соединения  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{AsH}_3$  [86]. Осаждение ведется послойно, причем каждый слой выращивается в несколько стадий. На первой стадии поверхность подложки обдувается газообразным триметилгаллием, при контакте с поверхностью молекулы хемосорбируются таким образом, что атомы металла встраиваются в решетку подложки, а группы  $\text{CH}_3$  образуют наружный слой и препятствуют осаждению следующего слоя. После этого оставшийся прекурсор  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  откачивается из реактора. На следующей стадии поверхность облучается светом, отрывающим ионы алкидов от атомов металла, и камера снова откачивается. В результате на поверхности подложки образуется атомарный слой металла. Затем в реакционную камеру запускается газообразный арсин,  $\text{AsH}_3$ , молекулы которого осаждаются на поверхности и поляризуются, а оставшийся прекурсор откачивается. На последней стадии в результате облучения ионы водорода отрываются от поверхности и откачиваются, а поверхность подложки оказывается покрытой одним молекулярным слоем арсенида галлия. Повторяя процесс, можно вырастить любое количество молекулярных слоев. Толщина пленки контролируется с точностью до атомного слоя числом циклов осаждения прекурсоров, а не временем осаждения, как в других методах.

Достоинством технологии атомно-слоевой эпитаксии является возможность создавать многоэлементные пленки с заданным составом, концентрацией носителей и количеством гетерослоев. Этот уникальный метод позволяет наносить сверхтонкие пленки равномерной толщины на поверхности любого размера и любой конфигурации. Прогресс современной электроники и цифровых технологий идет в направлении миниатюризации и сокращения энергопотребления электронных систем, поэтому создание и применение эпитаксиальных многослойных полупроводниковых гетероструктур очень перспективно. За цикл работ по созданию и изучению полупроводниковых гетероструктур российский ученый Жорес Алферов получил Нобелевскую премию по физике в 2000 г.

Основы метода CVD и его разновидности – атомно-слоевой эпитаксии – изложены в ряде обзоров и монографий, например, [87–100].



CVD технологии успешно применяются для осаждения пленок твердооксидных электролитов [101–105]. Нередко для получения пленок с необходимыми свойствами используется комбинация различных методов. Так, с помощью атомно-слоевого осаждения и катодного распыления был синтезирован газонепроницаемый пленочный электролит YSZ, о чем сообщается в работе [106].

### **1.2.2. Осаждение пленок из жидких растворов прекурсоров**

Получение пленок методом осаждения из жидких растворов получило широкое распространение в последние годы. В англоязычной литературе метод называют *Chemical Solution Deposition* или *Liquid Phase Deposition* (CSD или LPD). С помощью растворных технологий успешно получают пленки простых и сложных оксидов, в том числе электролитов [107–110].

Технология химического осаждения пленок из растворов прекурсоров включает следующие основные стадии:

- приготовление раствора прекурсоров;
- нанесение раствора на поверхность подложки;
- низкотемпературная обработка, при которой происходит высушивание, пиролиз органических соединений и формирование аморфной пленки;
- высокотемпературная обработка, при которой образуется плотная кристаллическая пленка требуемого состава.

Для успешной реализации технологии осаждения пленок из растворов прекурсоров должны выполняться следующие условия:

- достаточная растворимость прекурсоров в растворителе;
- хорошая смачивающая способность раствора по отношению к материалу подложки;
- достаточная временная стабильность пленкообразующего раствора для обеспечения воспроизводимости свойств пленок;
- при химическом взаимодействии прекурсоров все побочные продукты реакций должны уходить в газовую фазу, чтобы на подложке осаждались лишь нужные ионы;



– раствор прекурсоров должен оставаться гомогенным в течение всех технологических стадий – при нанесении на подложку, сушке, высокотемпературной обработке – во избежание кристаллизации прекурсоров в отдельные фазы;

– реологические свойства пленкообразующего раствора должны обеспечивать однородность покрытия по толщине при нанесении на подложку;

– при высушивании и высокотемпературной обработке пленка не должна растрескиваться.

Кроме того, должны выполняться условия, общие для всех технологий получения пленок, а именно, деградиационные процессы в подложке, а также взаимодействие материалов подложки и пленки в процессе нанесения и термообработки пленки должны быть исключены или минимизированы.

При выполнении этих условий химическое осаждение из жидких растворов прекурсоров является быстрым, относительно простым технологически и экономичным способом получения пленок.

В качестве прекурсоров используют различные химические соединения – неорганические соли, гидриды, металлоорганические соединения, растворимые в определенной жидкости. Растворы могут быть водными или на органической основе; при выборе типа раствора следует учитывать растворимость в нем прекурсоров и его смачивающую способность по отношению к материалу подложки. Довольно часто используются безопасные и экономичные водные растворы, так как в воде растворяется большое количество солей.

Способы нанесения жидких прекурсоров на подложку различны – путем распыления растворов с последующим переносом и конденсацией частиц аэрозоля на подложке (*Spraying*), центрифугированием подложки с нанесенным на ее поверхность раствором (*Spin-Coating*), методом погружения подложки в раствор с последующим медленным вытягиванием подложки из раствора (*Dip-Coating*).

Перед рассмотрением технологий осаждения пленок из растворов представляется целесообразным напомнить читателю, что такое растворы и как их классифицируют.

### **1.2.2.1. РАСТВОРЫ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ**

Растворами называют однородные, или гомогенные, системы, состоящие из нескольких компонентов, состав которых может меняться. По агрегатному состоянию различают газовые, жидкие и твердые растворы. Мы остановимся на жидких растворах, поскольку данная глава посвящена методам осаждения пленок из жидких растворов. Компонент жидкого раствора с преобладающей концентрацией называют растворителем, компоненты с меньшими концентрациями – растворенными веществами. Раствор, находящийся при данных температуре и давлении в устойчивом равновесии с растворённым веществом, называется насыщенным. Концентрация насыщенного раствора, т. е. содержание в нём растворённого вещества, называется растворимостью вещества. Раствор, содержащий меньшее количество растворённого вещества, чем это отвечает концентрации насыщенного раствора при данных условиях, называется ненасыщенным.

В зависимости от размеров частиц растворенного вещества различают истинные и коллоидные растворы. В истинных растворах растворенное вещество диспергировано до атомного или молекулярного уровня, размер частиц растворенного вещества не превышает 1 нм. Частицы в таких растворах невозможно обнаружить оптическими методами. Истинные растворы являются термодинамически устойчивыми системами и подразделяются на молекулярные, молекулярно-ионные и ионные. К первым относятся водные растворы неэлектролитов – органических веществ (спирта, глюкозы, сахарозы и т. д.), ко второй группе – растворы слабых электролитов (азотистой, сероводородной кислот и др.), а к последней – растворы сильных электролитов (щелочей, солей, кислот).

Растворы являются дисперсными системами. Под дисперсными системами понимают образования из двух или более фаз, не смешивающихся и химически не взаимодействующих друг с другом. В дисперсных системах дисперсная фаза распределена в дисперсионной среде.

Коллоидные растворы, которые иначе называют золями, также являются высокодисперсными системами. Линейные размеры частиц дисперсной фазы в них лежат в пределах от 1 до 100 нм. Частицы

дисперсной фазы обычно являются не молекулами, а кластерами, состоящими из множества молекул.

В коллоидных системах частицы дисперсной фазы испытывают действие гравитационных сил и архимедовой силы. Равнодействующая этих сил будет приводить к оседанию либо всплытию частиц; процесс оседания (всплытия) коллоидных частиц в золе называется седиментацией. Кроме гравитационной и архимедовой сил, на частицы дисперсной фазы действуют силы Ван-дер-Ваальса, силы притяжения и отталкивания между поверхностными зарядами, а также движущие силы диффузионных процессов, которые противодействуют седиментации. Соотношение между силами, воздействующими на коллоидные частицы, определяет кинетическую устойчивость зольей – способность частиц удерживаться во взвешенном состоянии, не подвергаясь седиментации.

В зависимости от природы жидкой фазы различают гидрозоли (жидкость – вода), и органозоли (органическая среда). Органозоли называют алкозолями, если в качестве жидкой фазы выступают спирты, этерозолями при использовании эфиров и т. п.

К коллоидным системам относятся гели. Гель состоит из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы. В геле жидкая и твердая фазы являются непрерывными взаимопроникающими системами.

Золь превращается в гель при разрастании кластеров золя до таких размеров, что они начинают сцепляться между собой, образуя единый кластер, распространившийся по всему объему золя. Это так называемая точка гелеобразования. После прохождения точки гелеобразования золь теряет подвижность, преобразуясь в мокрый гель.

Гели не являются стабильными системами, в них протекают процессы старения. В мокром геле единый кластер сосуществует с множеством мелких кластеров. В процессе старения отдельные мелкие кластеры постепенно прицепляются к единому гигантскому кластеру. Кроме того, в геле продолжают реакции конденсации, не прошедшие до конца в золях, приводящие к усадке геля.

Кроме истинных и коллоидных растворов, в природе существуют другие смеси веществ – взвеси, в которых размеры частиц растворенного вещества гораздо крупнее, более 100 нм. Среди взвесей различают суспензии, эмульсии, аэрозоли. Суспензии представляют собой грубодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. Обычно частицы дисперсной фазы настолько велики (более 10 мкм), что оседают под действием силы тяжести. Суспензиями являются многие краски и эмали, пасты для чистки посуды и ванн и косметические средства. Эмульсии представляют собой дисперсию микроскопических частиц одной жидкости в другой. Эмульсии могут быть образованы двумя любыми несмешивающимися жидкостями. В большинстве случаев одной из фаз эмульсий является вода. Примером эмульсии является молоко – мельчайшие капельки жира, распределенные в воде, а также различные лекарственные и косметические средства. Аэрозоли – это взвесь мельчайших капель жидкости или твердых частиц в газе.

Коллоидные растворы обладают оптическими свойствами, отличающими их от истинных растворов и грубодисперсных систем. Проходя через дисперсную систему, свет может поглощаться, отражаться и рассеиваться. Отражение света происходит в тех случаях, когда размер частиц больше, чем длина волны падающего света, таким образом, отражать свет могут только грубодисперсные системы. Коллоидные системы содержат частицы с диаметром намного меньшим, чем длина волны падающего света, поэтому в коллоидных системах происходит только рассеяние света. При освещении сбоку возникает свечение – опалесценция. Впервые опалесценцию коллоидных растворов обнаружил ирландский физик Тиндаль в 1886 г. Его именем назван метод идентификации коллоидных растворов. Если на коллоидный раствор в стеклянном сосуде направить узкий луч света, то в сосуде виден конус рассеянного света – «конус Тиндаля». Истинные растворы такого эффекта не дают: луч, проходящий через него, невидим из-за отсутствия рассеяния.

Важной характеристикой раствора является вязкость, или свойство жидкостей оказывать сопротивление относительному передвижению в них слоев под действием приложенного извне напряжения

сдвига. Вязкость растворов и коллоидных систем зависит от концентрации растворенного или диспергированного вещества, так как молекулы растворенного вещества или частицы дисперсной фазы оказывают дополнительное сопротивление течению. С ростом концентрации вязкость увеличивается.

Истинные и коллоидные растворы, а также грубодисперсные системы связаны взаимными переходами. Из истинного раствора можно получить коллоидную систему, которую затем можно превратить в грубодисперсную систему, и наоборот. Коллоидные растворы могут быть получены из истинных в результате соединения отдельных молекул или ионов растворенного вещества в агрегаты путем прямой конденсации, методом замены растворителя или путем химических реакций. Сущность метода замены растворителя заключается в том, что к истинному раствору вещества добавляется жидкость, смешивающаяся с растворителем, но в которой само вещество мало растворимо и выделяется в виде высокодисперсной фазы. Химические методы конденсации основаны на переводе растворенных веществ в нерастворимое состояние при помощи различных химических реакций.

Для осаждения пленок используются как золи и истинные растворы, так и суспензии.

#### ***1.2.2.2. МЕТОД ЗОЛЬ-ГЕЛЬ***

Технология золь-гель используется при получении оксидных нанопорошков, керамики, а также тонких пленок. Основное преимущество метода золь-гель заключается в высокой степени гомогенизации исходных компонентов, которая достигается благодаря растворению солей и оксидов исходных веществ в растворе, и, вследствие этого, становится возможным значительное снижение температуры синтеза материалов. Существенным достоинством метода является возможность легко контролировать состав материала путем изменения концентраций исходных компонентов в растворе. Достоинством технологии является возможность получать более толстые пленки, чем из истинных растворов.

Золь-гель технология основана на жидкофазном разложении металлоорганических солей, алкоксидов металлов, солей неорганиче-

ских кислот с образованием золя и последующим переводом его в гель.

Золь-гель технология получения пленок включает следующие основные стадии: 1) приготовление раствора прекурсоров и перевод его в золь; 2) нанесение золя на подложку; 3) превращение золя в гель и низкотемпературная обработка (сушка); 4) высокотемпературная термообработка для синтеза конечного продукта материала пленки и формирования плотного покрытия с хорошей адгезией.

В качестве прекурсоров для приготовления золь используют соединения, способные к гидролизу: алкоксиды металлов  $M(OR)_n$  ( $M$  – металл,  $OR$  – алкоксильные группы), соли неорганических кислот, металлоорганические соли. Из водно-спиртовых растворов этих соединений образуются золи. Растворитель должен обладать смачивающей способностью по отношению к подложке.

Для нанесения золя на подложку используют методы центрифугирования и вытягивания подложки из раствора [111]. Применяется также распыление золя в аэрозоль с последующим осаждением капель аэрозоля на подложку, в этом случае метод имеет сходство с газофазными химическими технологиями осаждения пленок (см. метод распылительного пиролиза в разделе 1.2.1).

Метод **центрифугирования** используется для получения тонких пленок на плоских подложках. Процесс нанесения золя методом центрифугирования схематично представлен на рис. 1.7. Капля раствора (золь) наносится в центр медленно вращающейся или неподвижной подложки. Затем подложка начинает вращаться с высокой угловой скоростью, в результате чего под действием центробежной силы капля растекается по поверхности. При вращении одновременно происходит интенсивное испарение жидкой фазы из золя. При центрифугировании толщина и однородность пленок зависят от вязкости, состава золя, поверхностного натяжения, состояния поверхности подложки, а также от параметров процесса – скорости вращения центрифуги, температуры, влажности окружающей среды [112, 113].



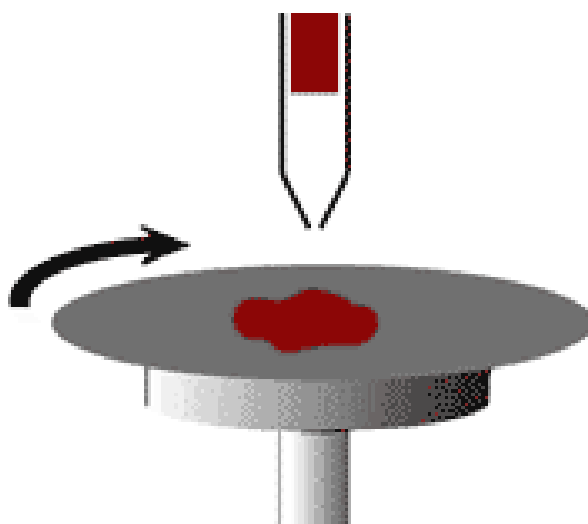


Рис. 1.7. Схема процесса нанесения золя методом центрифугирования

При нанесении золя методом **вытягивания** можно получать пленочные покрытия на подложках произвольной формы. Метод включает следующие стадии: погружение подложки в раствор, выдержка в растворе, медленное вытягивание подложки из раствора с постоянной скоростью и сушка. Как правило, после сушки пленки подвергают высокотемпературной обработке для синтеза и кристаллизации. Процесс нанесения золя методом вытягивания схематично представлен на рис. 1.8.

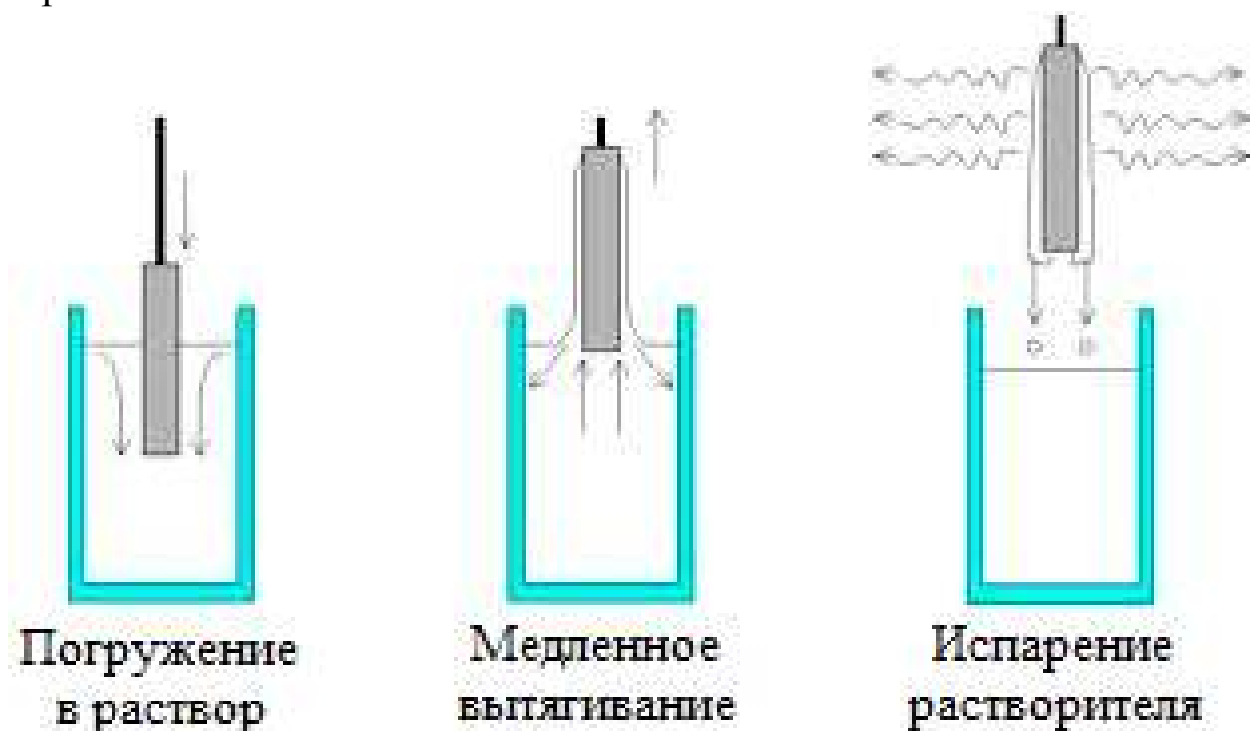


Рис. 1.8. Схема процесса нанесения золя методом вытягивания

Морфология пленок, полученных вытягиванием из раствора, определяется множеством факторов – шероховатостью поверхности подложки, скоростью вытягивания из раствора, вязкостью, составом и концентрацией раствора, температурой и влажностью окружающей среды. Как правило, толщина получаемых пленок не превышает 100 нм. Для получения более толстых пленок цикл «вытягивание – сушка – высокотемпературная обработка» повторяют необходимое количество раз.

Технологии получения пленок методами центрифугирования и вытягивания из раствора, а также факторы, влияющие на морфологию и свойства пленок, подробно рассмотрены в работах [114, 115].

При нанесении золя на поверхность подложки в нем интенсивно протекают процессы гелеобразования и сушки. Эта стадия имеет большое значение для формирования сплошной гомогенной пленки. При сушке происходит значительное уменьшение массы и объема геля, обусловленное удалением из него воды, спирта, органических остатков. Поскольку испарение идет с поверхности тела, возникает градиент концентрации жидкой фазы и соответствующий ему градиент сжатия. Поэтому в процессе сушки возникают напряжения, и гель может растрескиваться. Процесс образования трещин при высушивании растворов, нанесенных на подложку, мало изучен. Очевидно, что напряжения пропорциональны скорости сушки и толщине геля, и что, чем тоньше слой геля на поверхности подложки и чем медленнее осуществляется сушка, тем более однородным получается пленочное покрытие.

Авторы работы [116] изучали особенности формирования узора трещины в пленках водных растворов различных белков и обнаружили общие закономерности: высыхание пленки начинается с периферии с перемещением фронта застывания к центру, после чего начинается формирование структуры типа «ромашка», состоящей из трещин, направленных от периферии к центру, далее в «ромашке» формируется квазиячеистая структура, затем в ячейках образуются спиральные трещины (рис. 1.9).

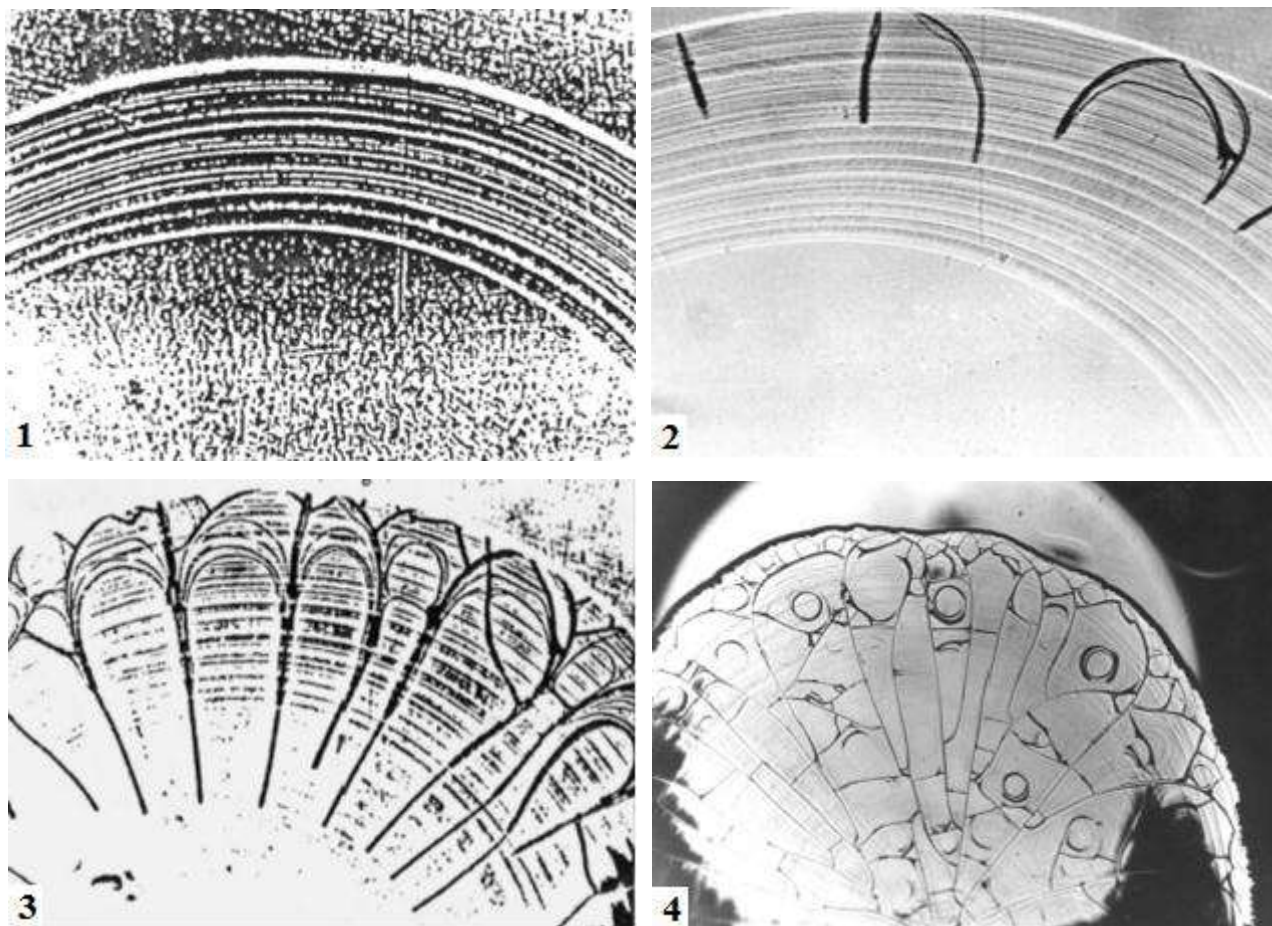


Рис. 1.9. Формирование узора трещин коллоидной системы – водного раствора белка – после нанесения на подложку  
*1 – движение фронта высыхания от периферии к центру, 2 – начало формирования «ромашки», 3 – «ромашка» и начало образования ячеек, 4 – ячеечная структура с зародышами спиральных ядер [116]*

Для предотвращения образования трещин необходимо тщательно подбирать режим нанесения и высушивания золя. После растрескивания на стадии высушивания получение сплошной плотной пленки затруднено. В случае кристаллогидратов залечивание трещин возможно с помощью термообработки – при нагреве происходит плавление, и трещины исчезают. Другой способ избавления от трещин – многократное нанесение золя.

Золь-гель технологии успешно применяются для получения пленок твердооксидных электролитов [110]. Более подробно с принципами золь-гель технологии осаждения пленок можно ознакомиться в статьях и монографиях [117–128].

### ***1.2.2.3. ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ИЗ ИСТИННЫХ РАСТВОРОВ***

Решением проблемы растрескивания, часто возникающей при получении пленок золь-гель методом, может быть использование не коллоидных, а истинных химических растворов прекурсоров. Истинные растворы являются менее вязкими и потому лучше растекаются по поверхности подложки, образуя покрытие очень малой толщины. Благодаря малой толщине в процессе высушивания в объеме пленки не возникают напряжения, и потому не происходит растрескивание. Как и в золь-гель технологии, растворы можно наносить на подложку методами центрифугирования, вытягивания подложки из раствора или с помощью распылительного пиролиза. После нанесения на подложку из раствора активно испаряется растворитель, концентрация растворенного вещества возрастает, частицы взаимодействуют друг с другом с образованием кластеров, в результате чего истинный раствор превращается в золь, а затем в гель.

Заключительная технологическая операция процесса получения пленок – высокотемпературная термообработка. При нагревании происходит дальнейшее удаление воды, спирта, органических остатков, протекает синтез конечного соединения, образующего пленку, идет кристаллизация. Эта стадия оказывает большое влияние на микроструктуру и, следовательно, на физические свойства пленок. Оптимизация режима высокотемпературной термообработки позволяет осуществлять «настройку» свойств пленки под конкретные задачи. Так, в работах [129, 130] показана возможность изменения микроструктуры кристаллических пленок от изотропной до столбчатой при варьировании продолжительности термообработки.

Малая толщина осажденной пленки (десятки нанометров) при использовании истинных растворов является преимуществом метода, позволяющим избежать образования трещин. Однако в тех случаях, когда нужно получить пленку большей толщины, цикл нанесения и термообработки требуется повторять определенное количество раз, что приводит к увеличению количества технологических стадий, затрат энергии и, соответственно, удорожанию процесса.

Технология осаждения плотных оксидных пленок в настоящее время развивается в Институте высокотемпературной электрохимии

УрО РАН. Из спиртовых растворов неорганических солей были успешно осаждены плотные гомогенные пленки твердооксидных протонных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция, скандата лантана [129–132]. Химический метод нанесения из растворов соединений на основе пропианатов в пропионовой кислоте был применен для получения тонких оксидных пленок  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  [133], пленок титанатов бария и стронция [134].

#### 1.2.2.4. ПОРОШКОВЫЙ МЕТОД

Нередко для получения покрытий используют не растворы, а суспензии, представляющие собой взвесь мелкодисперсной твердой фазы в жидкой среде. Для приготовления суспензии сначала готовится мелкодисперсный порошок состава, соответствующего составу покрытия. Поэтому такие методы получения покрытий называют порошковыми. Размер частиц порошка составляет, как правило, от нескольких десятков до сотен нанометров. Порошок смешивается с жидкой дисперсионной средой, это может быть вода, этанол, другие органические жидкости или их смеси. Полученную суспензию наносят на подложку методами трафаретной печати, литья (*tape-casting* или *doctor blade*), центрифугирования, окунаания, распылительного пиролиза или электрофоретического осаждения (см. ниже), после чего спекают при высокой температуре. Режим термообработки во многом определяет микроструктуру покрытия.

Порошковый метод не является химическим, так как химических превращений на подложке или в непосредственной близости от нее не происходит. Однако представляется целесообразным рассматривать его вместе с химическими растворными технологиями, поскольку в них используется общий принцип получения пленки из жидкой среды и, в основном, те же методы нанесения покрытий.

Порошковый метод часто используется для получения пленок твердооксидных электролитов, а также электродов ТОТЭ. Поскольку размер частиц твердой фазы сравнительно велик (доли микрометра), то и толщина получаемых порошковым методом покрытий довольно большая, она, как правило, составляет несколько микрометров.

Однако развитие нанотехнологий сделало возможным получение порошков с размером частиц около 10 нм. В Институте электрофизи-



ки (ИЭФ) УрО РАН разработан уникальный метод получения нанопорошков оксидных электролитов методом электрического взрыва проволоки [135–137]. Электрическим взрывом проводников называют явление взрывообразного разрушения металлического проводника при прохождении через него импульса тока очень большой плотности. Под действием импульса тока проволока разрушается на мельчайшие частички и пар. Разлетаясь с большой скоростью, продукты разрушения быстро охлаждаются, и образуется нанодисперсный порошок.

В ИЭФ разработаны технологии электрофоретического осаждения нанопорошков на пористой поверхности [138,139], а также литья пленок из суспензий на основе нанопорошков [140]. Комбинирование методов литья пленок и радиального магнитно-импульсного прессования позволило формировать тонкослойные заготовки компонентов трубчатого ТОТЭ и создавать двух- и многослойные структуры ТОТЭ за один технологический цикл формования и спекания. Сформированные из нанопорошков многослойные пленочные структуры твердооксидных топливных элементов позволяют генерировать электрическую энергию с мощностью более  $1 \text{ Вт/см}^2$ , значительно превышающей прежние отечественные достижения.

### ***1.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК***

Электрохимические методы получения тонких пленок, такие как электролитическое и электрофоретическое осаждение, целесообразно выделить в самостоятельную группу.

В последнее время электрохимические методы получения тонких пленок интенсивно развиваются и привлекают все более широкое внимание исследователей и технологов. В современной промышленности широко распространен электролитический, или гальванический, метод получения покрытий. Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита. Таким образом, электролиз является электрохимическим методом осаждения пленок.



Электролитическое осаждение является очень старым способом нанесения покрытий. Гальванические покрытия нашли широкое применение в промышленности благодаря широкому выбору материала покрытия – металлы, сплавы и даже композиционные покрытия – и высокой технологичности процесса. Существенными недостатками электролитического наращивания являются сравнительно низкая производительность процесса и значительное выделение вредных веществ.

Принципиальная схема гальванического процесса представлена на рис. 1.10. В жидкий электролит погружаются анод и катод. При пропускании постоянного электрического тока идет процесс электролиза: анод растворяется, на поверхности катода образуется покрытие. Таким способом получают катодные покрытия из чистых металлов и сплавов.

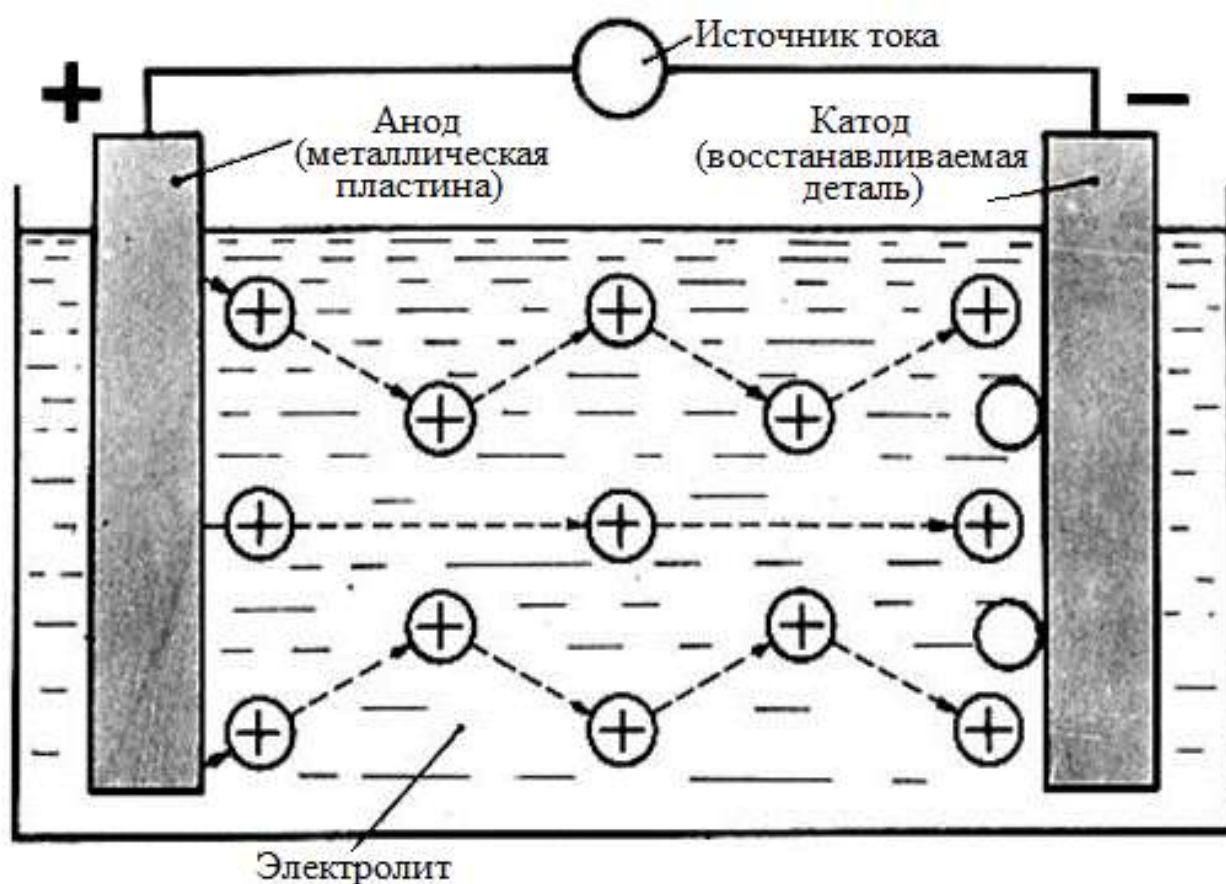


Рис. 1.10. Схема процесса электролитического осаждения

Метод широко применяется для нанесения функциональных защитных покрытий и восстановления изношенных поверхностей деталей [141]. Основные направления электролитического осаждения – осаждение благородных и редких металлов, никелирование и хромирование (для повышения износостойкости и твердости поверхностей деталей), меднение и лужение (для улучшения притираемости деталей), серебрение и хромирование (для повышения отражательной способности поверхности). Для декоративных целей используют, как правило, никелирование, хромирование и серебрение. Методом электролитического осаждения возможно осаждение оксидных пленок при использовании растворов или расплавов электролитов, насыщенных кислородом. Так, электрохимическим осаждением из водного раствора  $ZnCl_2$  с предварительным электролизом насыщенного кислородом раствора  $KCl$  были получены пленки  $ZnO$  [142]. Оксид цинка применяется в качестве материала для фотосопротивлений, полупроводниковых светодиодов, прозрачных контактов, солнечных элементов и других элементов для прозрачной тонкопленочной электроники и оптоэлектроники.

На электролитическом способе получения покрытий основана гальванопластика – процесс осаждения металла на форме, позволяющий создавать идеальные копии исходного предмета. Гальванопластику открыл российский физик Борис Семенович Якоби. Эта технология быстро распространилась в Российской империи. В частности, таким способом были созданы скульптуры на нефах Исаакиевского собора в Санкт-Петербурге. В 1840 г. Якоби получил за своё открытие Демидовскую премию и большую золотую медаль Парижской всемирной выставки.

Для получения керамических и композиционных покрытий используют суспензии, представляющие собой электролиты с добавкой определенного количества высокодисперсного порошка. В этом случае наряду с электролитическими процессами, когда происходит упорядоченное движение ионов в проводящих жидкостях в электрическом поле, протекают электрофоретические процессы, при которых частицы дисперсной фазы перемещаются в жидкой среде под действием электрического поля. При прохождении тока через электролит

на катоде осаждается металл и частицы порошка, которые скрепляются металлической матрицей. Наличие второй фазы в структуре композиционных покрытий существенно влияет на их физико-механические свойства. В качестве материала второй фазы применяются бориды, карбиды, нитриды, силициды, абразивные порошки. Очевидно, что для протекания процесса электрофоретического осаждения необходимо использование очень мелкодисперсных, а лучше нанодисперсных порошков материала, из которого должна быть получена пленка.

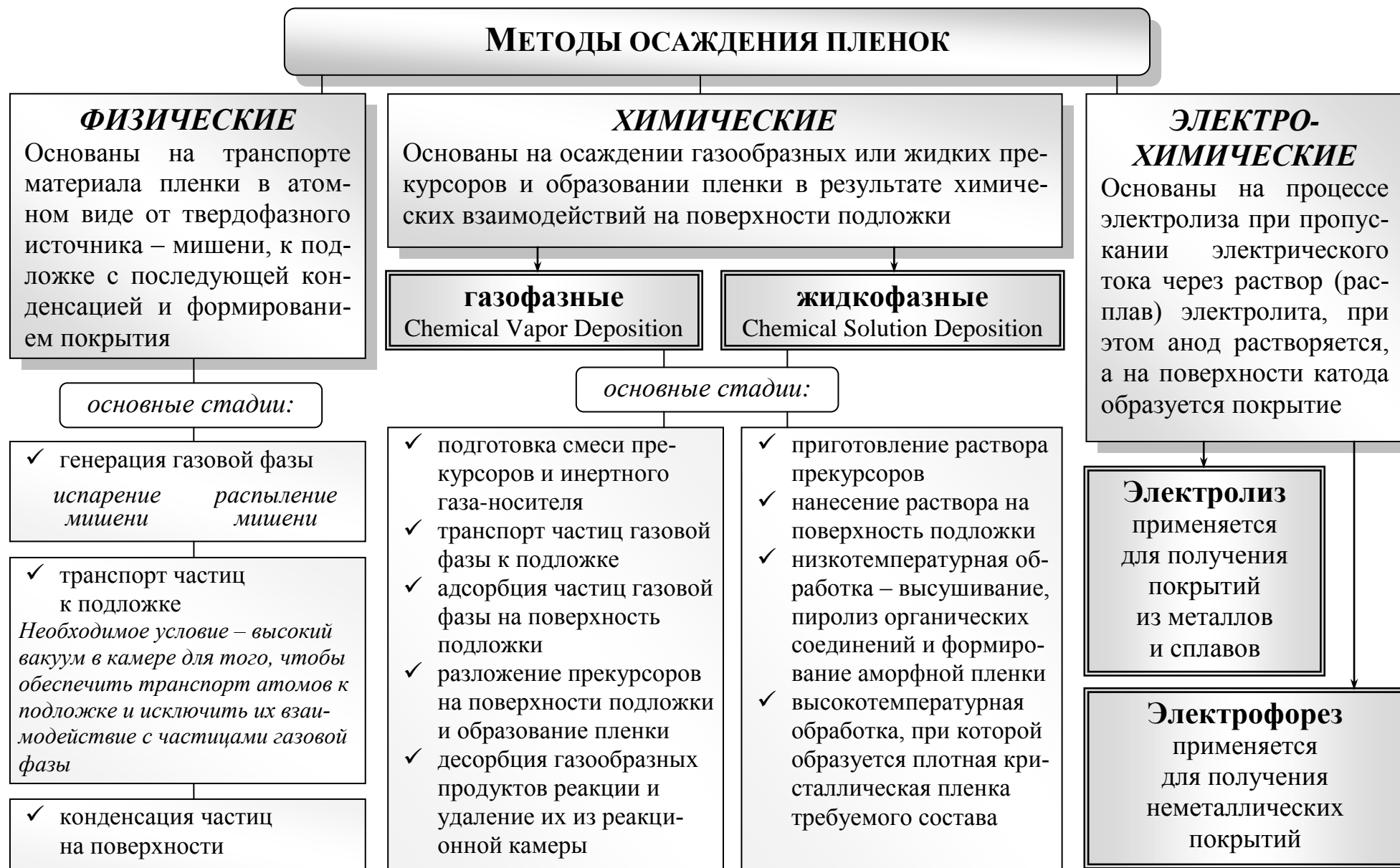
Метод электрофоретического осаждения применяется для получения неметаллических пленок. Активное развитие метод получил в 80-х гг. прошлого века в связи с необходимостью получения функциональных керамических покрытий. Электрофоретическое осаждение пленок осуществляется на проводящие подложки, однако известны модификации метода, позволяющие получать покрытия на непроводящих подложках [143]. С помощью электрофоретического осаждения были получены пленки CdS [144] и BaTiO<sub>3</sub> [145], пленки твердооксидных электролитов YSZ [146] и CeO<sub>2</sub> [147]. Разработана технология электрофоретического осаждения пленок оксида циркония для медицинских целей [148].

Как уже отмечалось выше, научные основы осаждения пленок твердооксидного электролита YSZ методом электрофоретического осаждения нанопорошков были разработаны в ИЭФ УрО РАН (Екатеринбург) [138, 139].

Основы метода электролитического осаждения покрытий изложены в работах [149–156]. История развития технологии электролитического осаждения металлов рассмотрена в работе [156].

В заключение главы, посвященной ознакомлению с различными методами осаждения пленок, представлена диаграмма, позволяющая наглядно сравнить методы по способу формирования пленки, фазовому состоянию осаждаемого материала и основным стадиям процессов.

## Диаграмма методов получения пленок



## ГЛАВА 2

### МЕХАНИЗМЫ РОСТА И МИКРОСТРУКТУРА ПЛЕНОК

Одним из основных вопросов изучения тонких пленок является установление взаимосвязи между микроструктурой, элементным составом и физическими свойствами пленок. Поэтому исследование закономерностей роста пленок и формирования их микроструктуры имеет большое значение.

Известно, что пленки могут быть аморфными, монокристаллическими и поликристаллическими. Для аморфных пленок характерно отсутствие дальнего порядка в расположении атомов, присущего кристаллическому состоянию. Монокристаллические пленки образуются при эпитаксии, эпитаксиальная пленка воспроизводит кристаллическую структуру подложки. Поликристаллические пленки демонстрируют наибольшее разнообразие микроструктуры, которая характеризуется размером и кристаллографической ориентацией кристаллитов (зерен). Кристаллические решетки соседних зерен разориентированы между собой, что обуславливает наличие границ между ними. Размер зерен в поликристаллической пленке может изменяться, например, при термообработке и механических деформациях часто наблюдается рост зерен. Этот процесс приводит к изменению микроструктуры пленки и значительно влияет на механические и другие свойства пленки.

Выделяют три основных механизма роста пленок [157, 158]:

- островковый, или механизм Вольмера – Вебера;
- послойный, или механизм Франка – Ван-дер-Мерве;
- смешанный, или механизм Странского – Крастанова.

Островковый механизм роста пленок реализуется на атомно-гладких поверхностях, таких как плотноупакованные грани монокристаллов с малыми индексами Миллера. Островковый рост пленок осуществляется при условии, что атомы пленки сильнее связаны между собой, чем с подложкой. Рост пленок начинается с адсорбции частиц из газовой или жидкой фазы на поверхности подложки. Адсорбированные атомы в результате диффузии сталкиваются и образуют кластеры. Метастабильные кластеры образуют так называемые



критические зародыши. За счет адсорбции поступающих атомов идет процесс роста зародышей с образованием островков. Островки укрупняются, большие островки сливаются (коалесцируют), постепенно образуется непрерывная островковая сетка. Пустоты в сетке постепенно заполняются в результате вторичного зародышеобразования, адсорбции и диффузии поступающих атомов; таким образом формируется сплошная пленка. Атомная гладкость поверхности подложки облегчает поверхностную диффузию адсорбированных атомов, кластеров и островков. На кинетику процессов адсорбции-десорбции, диффузии, и, следовательно, роста пленки, большое влияние оказывает температура подложки. Закономерности островкового роста пленок рассмотрены в работе [159].

При послойном росте по механизму Франка – Ван-дер-Мерве атомы пленки сильнее связаны с подложкой, чем друг с другом. Послойный рост пленок реализуется на поверхностях с регулярным нанорельефом, например, на гранях монокристалла с большими индексами Миллера. Эти грани представляют собой совокупность ступеней, образованных выходящими на поверхность краями атомных плоскостей с малыми индексами Миллера. Поступающие атомы адсорбируются на поверхности и закрепляются на регулярно расположенных наношероховатостях рельефа. Атомно-шероховатая поверхность подложки одновременно по всей площади застраивается атомами с образованием монослоя осаждаемого материала, затем осаждается второй монослой и так далее. Каждый следующий монослой слабее связан с подложкой, чем предыдущий.

После осаждения некоторого количества монослоев энергетически более выгодным может стать рост островков. Смешанный механизм роста пленок, или механизм Странского – Крастанова, реализуется при значительном рассогласовании параметров решетки подложки и осаждаемого материала. При послойном осаждении монослоев в них возникают деформации сжатия или растяжения. Энергия упругой деформации возрастает с увеличением числа слоев, и когда она становится равной поверхностной энергии, послойный рост пленки меняется на островковый.

Механизмы роста пленок схематично изображены на рис. 2.1.





Рис. 2.1. Схема формирования пленки по механизмам Вольмера – Вебера, Франка – Ван-дер-Мерве и Странского – Крастанова

В зависимости от условий осаждения, шероховатости подложки, степени рассогласования структур подложки и пленки, а также многих других факторов, формируются монокристаллические (эпитаксиальные) или поликристаллические пленки. Очевидно, что послойный рост приводит к образованию монокристаллической пленки. Однако и при островковом росте, если отдельные растущие зерна имеют одинаковую кристаллографическую ориентацию, образуется единое монокристаллическое покрытие.

Поликристаллические пленки растут по островковому или смешанному механизмам. Микроструктура поликристаллических пленок определяется размером, формой и ориентацией зерен, а также различными микродефектами, такими как поры, трещины. Микроструктура пленок оказывает большое влияние на их свойства. В зависимости от типа межзеренных границ, их состава, который может значительно отличаться от состава в объеме зерна, и, как следствие, типа и концентрации носителей заряда в поликристаллических пленках, их свойства могут отличаться очень значительно. С одной стороны, это серьезно осложняет получение поликристаллических плёнок с воспроизводимыми свойствами и требует жесткого соблюдения технологических условий осаждения и синтеза пленок. С другой стороны, на основе поликристаллических пленок возможно получать структуры с разнообразными свойствами путем контролируемого изменения их морфологии.

Понимание закономерностей эволюции микроструктуры поликристаллических пленок имеет большое значение для получения пленок с заданными свойствами. Формирование зернистой микроструктуры начинается уже при осаждении пленки и продолжается при ее термической обработке. Эволюция микроструктуры заключается не только в росте кристаллитов в пленке, но и в изменении кристаллографической ориентации зерен.

Рост зерен обычно происходит посредством миграции границ зерен и их слияния. Эти процессы приводят к увеличению среднего размера зерен и уменьшению числа зерен в поликристалле. Рост зерен посредством миграции и слияния границ зерен рассматривается как основной механизм роста зерен в крупнозернистых поликристаллах. Однако возможен альтернативный механизм, связанный с поворотами кристаллической решетки в зернах, приводящий к исчезновению границ зерен и слиянию соседних зерен. Хотя этот альтернативный механизм не работает эффективно в крупнозернистых поликристаллах, он способен внести существенный вклад в рост зерен в тонких пленках, в которых условия для протекания процессов поворота кристаллической решетки существенно «мягче» по сравнению с таковыми в обычных поликристаллах.

Условия осаждения пленки оказывают существенное влияние на ее микроструктуру. Важным параметром является фактор  $T_s/T_m$ , равный отношению температуры осаждения, или температуры подложки  $T_s$ , к температуре плавления материала пленки  $T_m$  [160, 161]. На основании многочисленных экспериментов и анализа морфологии однокомпонентных пленок, осаждаемых вакуумными методами, была построена модель формирования структуры пленки в зависимости от температуры осаждения. В рамках модели разделяют низкотемпературную (зона 1), высокотемпературную (зона 2) и промежуточную зоны (зона Т), как проиллюстрировано на рис. 2.2. При низких температурах ( $T_s/T_m < 0.3$ ) поверхностная диффузия адсорбирующихся атомов практически отсутствует, в результате образуется множество зародышей со случайной ориентацией, которые растут равноосно (во всех направлениях) до смыкания друг с другом, а после смыкания протекает анизотропный рост, в результате чего формируются пленки с пористой столбчатой микроструктурой. Столбцы обычно представляют собой не единое зерно, а множество сросшихся зерен с одинаковой ориентацией, либо являются аморфными.

При более высоких температурах ( $0.3 < T_s/T_m < 0.5$ ) отдельные зародыши-островки вследствие диффузии сливаются в более крупные, далее протекает их независимый рост. В результате образуются кристаллиты большего диаметра, чем в низкотемпературной области,

со случайной ориентацией или со слабо выраженной текстурой. С увеличением толщины пленки наблюдается тенденция к развитию текстуры в результате преимущественного роста кристаллитов с определенной ориентацией. Пленки имеют развитую столбчатую микроструктуру с относительно небольшим количеством пор вдоль границ зерен. На поверхности зерна имеют огранку, поэтому в этой области шероховатость пленки сравнительно высокая.

В высокотемпературной области ( $T_s/T_m > 0.5$ ) становится существенной объемная диффузия. Миграция границ зерен протекает как на стадии слияния отдельных островков на начальном этапе роста пленки, так и на протяжении всего процесса осаждения. Преимущественная ориентация роста зерен наблюдается уже на стадии слияния островков. Пленки, осажденные при высоких температурах, имеют плотную зернистую столбчатую структуру, диаметр зерна увеличивается с ростом температуры.

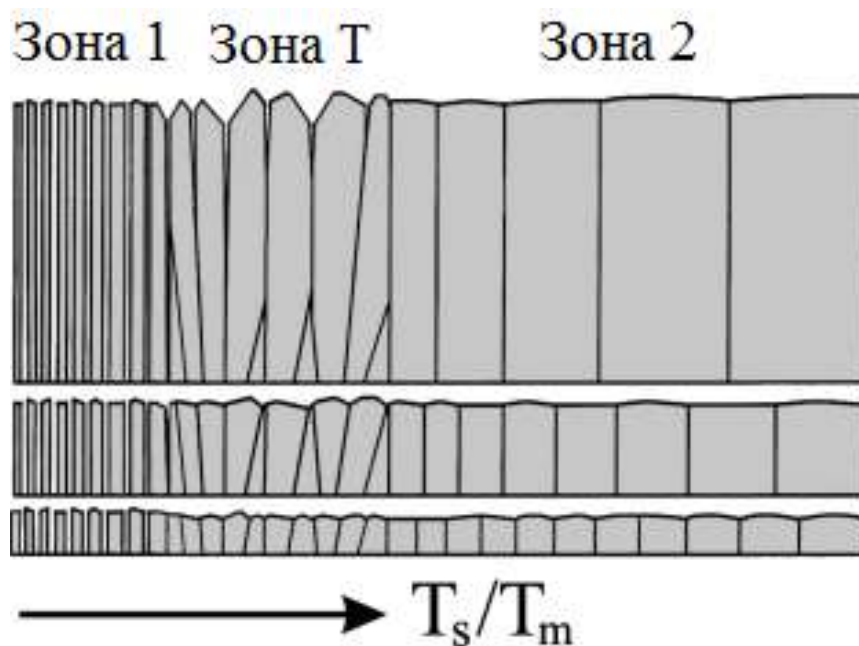


Рис. 2.2. Диаграмма эволюции микроструктуры пленки в зависимости от отношения  $T_s/T_m$  и толщины пленки [161]

С помощью термообработки возможно модифицировать микроструктуру пленки, сформировавшуюся в процессе осаждения. Так, пленка Si, выращенная методом CVD на горячей подложке ( $T_s/T_m > 0.5$ ), обладает столбчатой микроструктурой, в то время как пленка,

осажденная на холодную подложку, изначально аморфная, в процессе термообработки кристаллизуется с образованием равноосной зернистой структуры, в которой зерно имеет приблизительно одинаковые размеры во всех направлениях (рис. 2.3) [162].

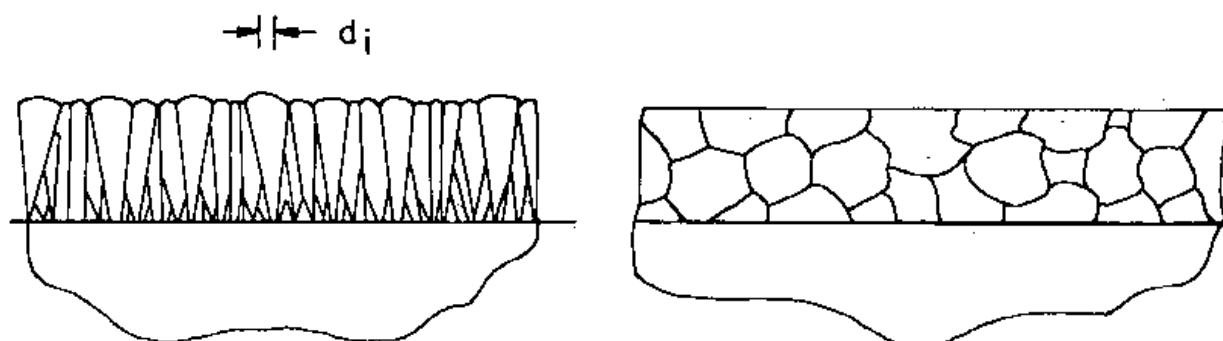


Рис. 2.3. Микроструктура пленки Si, осажденной методом CVD на горячую подложку (слева) и на холодную подложку с последующей термообработкой (справа) [162]

Пленка электролита YSZ, осажденная методом импульсного лазерного испарения на холодную подложку из монокристаллического сапфира, изначально была аморфной [163]. При нагревании до температуры  $\geq 250^\circ\text{C}$  в аморфной пленке зарождались кристаллиты, и в результате их равноосного роста пленка превращалась в крупнокристаллическую со средним размером зерна, равным толщине пленки. При осаждении на подложку, нагретую до температуры  $\geq 400^\circ\text{C}$ , что соответствует низкотемпературной зоне в модели, представленной на рис. 2.2, формировалась пленка с наностолбчатой структурой (рис. 2.4).

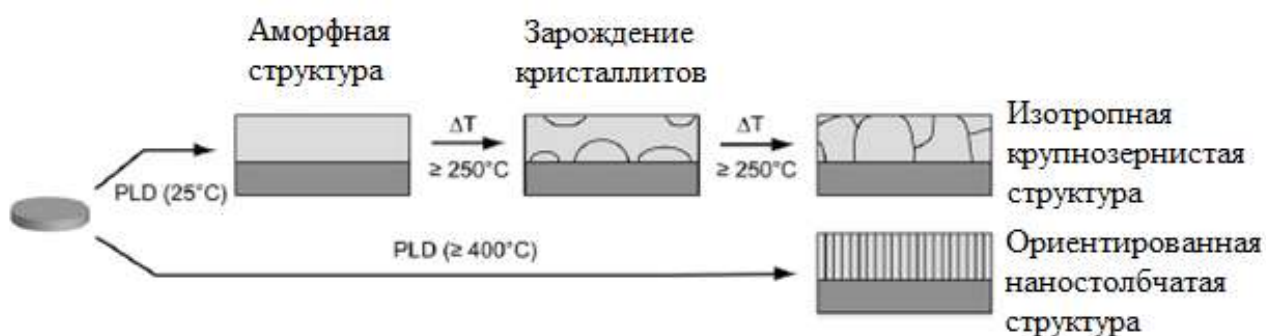


Рис. 2.4. Микроструктура пленки YSZ, осажденной методом импульсного лазерного испарения на холодную ( $25^\circ\text{C}$ ) и нагретую ( $T \geq 400^\circ\text{C}$ ) подложку из монокристаллического сапфира, и ее эволюция при термообработке [163]

Если размер зерен в пленке с равноосной зернистой структурой меньше толщины пленки, то рост зерен идет как в объемных материалах. Принято считать, что нормальный рост зерен в трехмерных системах описывается следующим уравнением:

$$r^n - r_0^n = \alpha t, \quad (2.1)$$

где  $r_0$  и  $r$  – средний начальный радиус зерна и в момент времени  $t$  соответственно;  $\alpha$  – константа скорости роста, которая определяется выражением:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right), \quad (2.2)$$

где  $\alpha_0$  – постоянная,  $Q$  – энергия активации движения границ зерен [162].

Показатель степени  $n$  в уравнении (2.1) зависит от того, какая стадия контролирует скорость процесса – реакции атомов на поверхности зерна, объемная диффузия атомов к зерну, диффузия атомов к зерну по границам зерен или по дислокациям. Литературные данные по этому вопросу крайне противоречивы. В ряде экспериментальных работ подтверждается кубический закон роста среднего радиуса со временем, предсказываемый теорией Лифшица – Слезова. Лифшиц и Слезов [164] и независимо от них Вагнер [165] построили теорию, известную как теория ЛСВ, описывающую оствальдовское созревание в приближении нулевой объемной доли частиц второй фазы. Теория ЛСВ предсказывает, что средний радиус частиц изменяется со временем по закону  $r^3 \sim t$ .

В исследованиях, где определена кинетика роста зерен с  $n > 3$ , по-видимому, изучалась ранняя стадия процесса, связанная с образованием и диффузионным ростом частиц. Изучение кинетики роста зерен осложняется тем, что в процессе роста скоростьопределяющая стадия может измениться, приводя тем самым к изменению конечного распределения зерен по размеру. В трехмерной системе при нормальном росте зерен распределение зерен по размеру является мономодальным, т. е. может быть аппроксимировано логарифмически нормальным распределением (рис. 2.4) [162]:

$$f(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}d} \exp\left\{-\left[\frac{\log(d/d_{50})}{\sqrt{2}\sigma}\right]^2\right\}, \quad (2.3)$$

где  $f(d)$  – количество зерен с диаметром от  $d$  до  $d+\Delta d$ , где  $\Delta d$  – малая величина,  $d_{50}$  – средний размер зерен,  $\sigma$  – стандартное отклонение.

Когда средний размер зерна в пленке становится равным ее толщине, нормальный трехмерный рост зерен замедляется – наступает стадия насыщения (стагнации). Микроструктура такой пленки аналогична структуре столбчатых пленок – размер зерна в поперечном к плоскости пленки направлении (высота зерна) равен толщине пленки.

Распределение зерен по размеру в таких пленках также является мономодальным и описывается логарифмически нормальным распределением, с наиболее вероятным размером зерна, близким к толщине пленки (рис. 2.5).

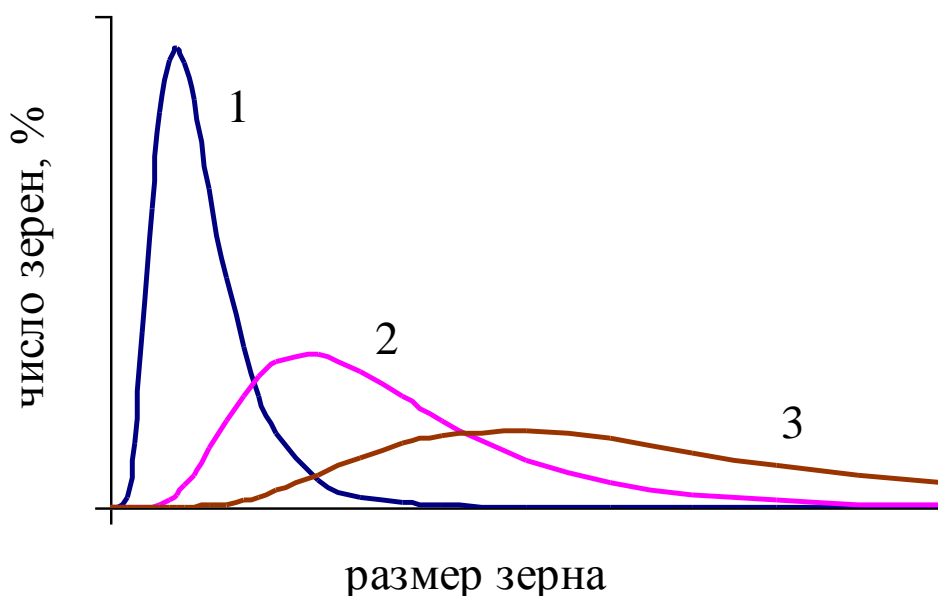


Рис. 2.5. Логарифмическое нормальное распределение размера зерен в пленке после термообработки: кривые 1, 2 и 3 соответствуют возрастающей продолжительности отжига

При термообработке протекает процесс рекристаллизации пленки – некоторая часть зерен растет за счет статичной матрицы остальных зерен. Этот процесс, называемый также вторичным, или аномальным, ростом зерен, наблюдался в пленках кремния, германия, золота [166–168], в пленках сложных оксидов на основе цирконатов кальция и стронция [129, 130]. В результате аномального роста латеральный



(т. е. в плоскости пленки) размер зерна в пленке кремния толщиной менее 100 нм достигал более 5 мкм [166], в пленках  $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  – сотни нанометров при толщине 100 нм [130].

Механизм роста зерен в пленках со столбчатой структурой отличается от нормального роста зерен в трехмерных системах, который описывается уравнением 2.3. Существенное влияние на процессы рекристаллизации в пленках оказывает поверхность. Кристаллы характеризуются анизотропией поверхностной энергии: наименьшей поверхностной энергией обладают грани с наибольшей плотностью частиц, соответственно, с малыми кристаллографическими индексами, а наибольшей – грани с малой плотностью частиц и большими индексами. Анизотропия поверхностной энергии играет важную роль в процессе роста зерен. Теория роста зерен в тонких пленках, учитывающая анизотропию поверхностной энергии, была разработана в работе [162]. Согласно теории Томсона, скорость роста зерна радиусом  $r$  в тонкой пленке может быть описана следующим уравнением:

$$\frac{dr_s}{dt} = M \left[ \frac{2(\gamma_s^* - \gamma_s)}{h} + \bar{\gamma}_{gb} \left( \frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r} \right) \right], \quad (2.4)$$

где  $r_s$  – радиус растущего (аномально) зерна,  $\bar{r}$  – средний радиус нормальных зерен,  $h$  – толщина пленки,  $\gamma_s$  – свободная поверхностная энергия растущего зерна,  $\bar{\gamma}_{gb}$  – средняя энергия границ зерен,  $\gamma_s^*$  – средняя поверхностная энергия как функция распределения ориентаций зерен относительно поверхности пленки.

Анализ уравнения 2.4 показывает, что рекристаллизация в тонких пленках заключается не только в росте зерен, но и сопровождается эволюцией усредненной кристаллографической ориентации пленки. Согласно уравнению 2.4 влияние поверхностной энергии возрастает с уменьшением толщины пленки.

В ходе рекристаллизации тонких пленок возможно бимодальное распределение зерен по размеру, как схематично показано на рис. 2.6. Второй максимум соответствует аномально растущим зернам. По окончании рекристаллизации, когда границы аномальных зерен смыкаются, образуется крупнокристаллическая пленка, состоящая из вторичных зерен. В этом случае распределение зерен по размеру снова является мономодальным. Поскольку, согласно уравнению 2.4, грани

с малыми индексами (наименьшей поверхностной энергией) растут с большей скоростью, в результате рекристаллизационных процессов формируется крупнокристаллическая пленка с одинаково ориентированными блоками, которую можно рассматривать как псевдомонокристаллическую.

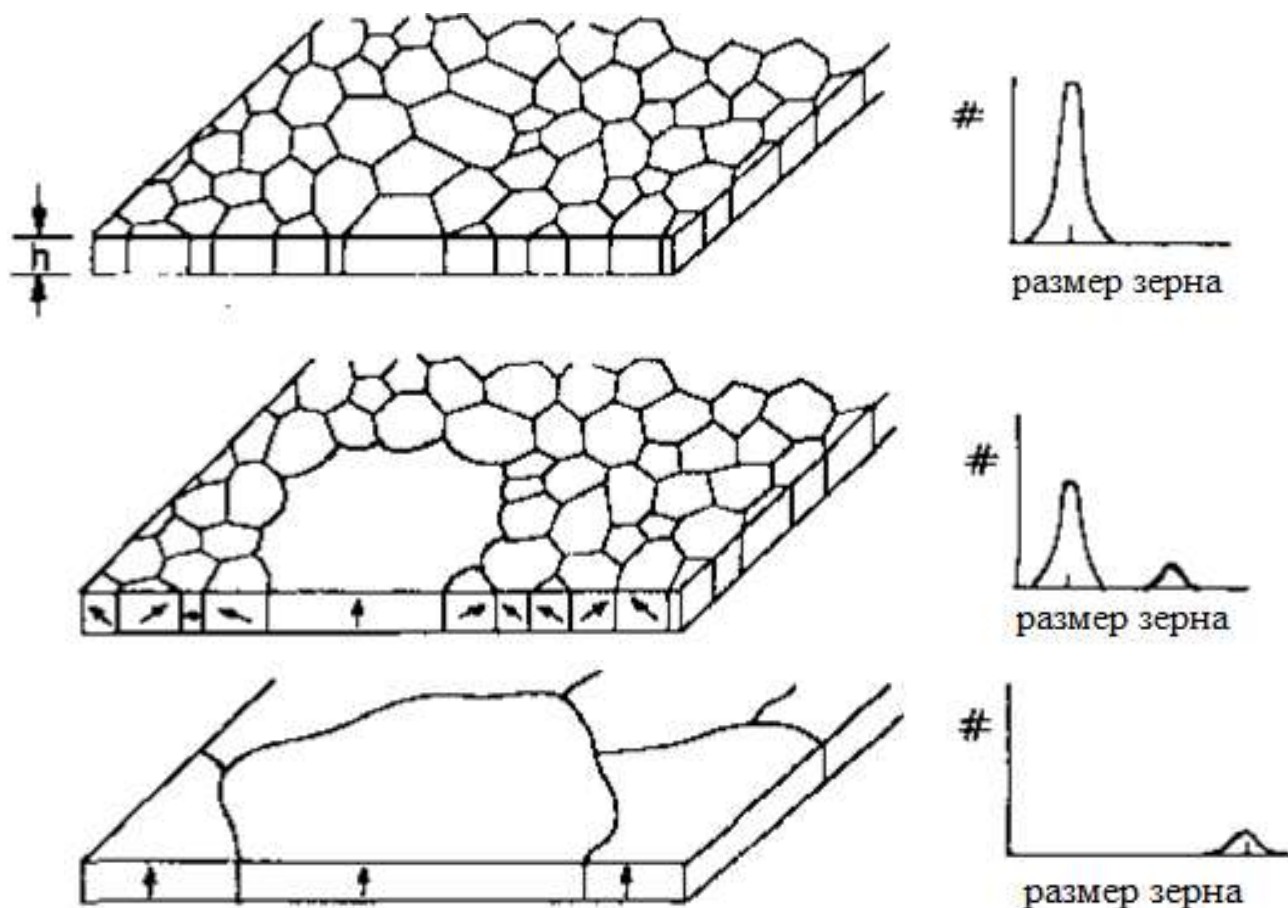


Рис. 2.6. Микроструктура пленки и распределение зерен по размеру: вверху – пленка со столбчатой микроструктурой до начала рекристаллизации, в центре – в процессе рекристаллизации, внизу – после рекристаллизации [162]

Более полно ознакомиться с закономерностями роста пленок можно в работах [161, 162, 166–172].

## ГЛАВА 3

### ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

#### ***3.1. ТОТЭ и ПЛЕНОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ***

Применение пленочных твердооксидных электролитов является одним из способов снижения рабочих температур твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). ТОТЭ – это разновидность топливных элементов на основе твердых оксидных электролитов, обладающих кислородноионной и/или протонной проводимостью. ТОТЭ имеют важные преимущества перед традиционными источниками электрической энергии. В ТОТЭ реализуется принцип прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую форму, минуя малоэффективные, идущие с большими потерями, процессы горения. Благодаря этому КПД топливных элементов достигает 70 % и выше. Достоинством энергетических установок на ТОТЭ является толерантность к виду топлива – в качестве топлива могут использоваться природный газ, метан, бутан, пропан, бензин, дизельное топливо, уголь, спирты, а также древесина, торф, отходы сельского хозяйства.

ТОТЭ отличается высокая экологичность – уровень вредных выбросов топливных элементов минимален из-за отсутствия непосредственного контакта топлива с окислителем, при этом устройство более толерантно к чистоте топлива, чем другие топливные элементы. Выделяемое в топливных элементах высокопотенциальное тепло возможно утилизировать для других целей. Немаловажными факторами являются бесшумность и безопасность в эксплуатации ТОТЭ.

На основе ТОТЭ возможен переход от традиционной централизованной системы энергоснабжения к децентрализованной, или распределенной, системе, когда генераторы электрического тока располагаются на местах потребления, а топливо к ним поступает по газопроводу. Переход к распределенному электроснабжению позволит многократно снизить стоимость электроэнергии. Создание распределённых систем электроснабжения особенно актуально для России, где

примерно на 2/3 территории (более 10 млн постоянно проживающих человек) отсутствует централизованная система электроснабжения.

Однако ТОТЭ работают при очень высоких температурах ( $800^{\circ}\text{C}$ – $1000^{\circ}\text{C}$ ), при которых проводимость твердооксидного электролита достигает достаточного уровня. При высоких температурах усиливаются процессы химического взаимодействия и деградации элементов ТОТЭ, что накладывает существенные ограничения на выбор электродных и коммутационных материалов. Этот факт обуславливает высокую стоимость топливных элементов и существенно ограничивает их коммерциализацию.

Понизить рабочую температуру ТОТЭ возможно за счет уменьшения толщины электролита, поскольку при этом снижается внутреннее сопротивление элемента и увеличивается его мощность. Применение пленочного электролита является эффективным решением проблемы. В настоящее время разработка ТОТЭ на основе пленочного твердооксидного электролита, работающего при пониженных температурах ( $600^{\circ}\text{C}$  и ниже), – одно из активно развивающихся направлений в электрохимии. Результаты исследований показывают, что при уменьшении толщины пленки электролита до единиц микрон можно снизить рабочие температуры ТОТЭ от  $800$ – $1000^{\circ}\text{C}$  до  $400$ – $650^{\circ}\text{C}$  [173]. При использовании тонкопленочного электролита (толщиной десятки нанометров) возможно еще большее снижение температуры ТОТЭ.

Типичная архитектура ТОТЭ представляет электролитную мембрану, заключенную между двумя электродами – катодом и анодом. Схема ТОТЭ на кислородноионном электролите представлена на рис. 3.1. На анод подается топливный газ, а на катод – воздух. Градиент активности электрохимически активного компонента на противоположных поверхностях мембраны индуцирует ионный ток через мембрану. Электроны, генерируемые на аноде, через внешнюю нагрузку замыкают цепь. Очевидно, что электролитная мембрана должна быть плотной – для предотвращения диффузии газов по порам, а электроды должны обладать, помимо высокой электрической проводимости и электрохимической активности, пористой микроструктурой, как показано на рис. 3.2. Пористая микроструктура электродов необхо-

дима для того, чтобы обеспечить быстрый транспорт активного компонента из газовой фазы к трехфазной границе, где происходит электрохимическая реакция. Трехфазная граница представляет собой область контакта трех фаз – электролита, электрода и газовой фазы. Оптимальной для обеспечения достаточно протяженной трехфазной границы считается пористость электрода 30–40%. При использовании тонкопленочного электролита наиболее разрабатываемыми являются две конфигурации ТОТЭ – с несущим воздушным электродом (катодом) и с несущим топливным электродом (анодом).

Таким образом, газонепроницаемый тонкопленочный электролит на пористом несущем электроде – идеальная основа ТОТЭ, работающего при пониженных температурах. Для реализации данной структуры необходимо решить непростую задачу – осаждение газонепроницаемой пленки электролита толщиной от нескольких сотен нанометров на поверхность электродной подложки, имеющей поры, сравнимые или превышающие по размерам толщину пленки.

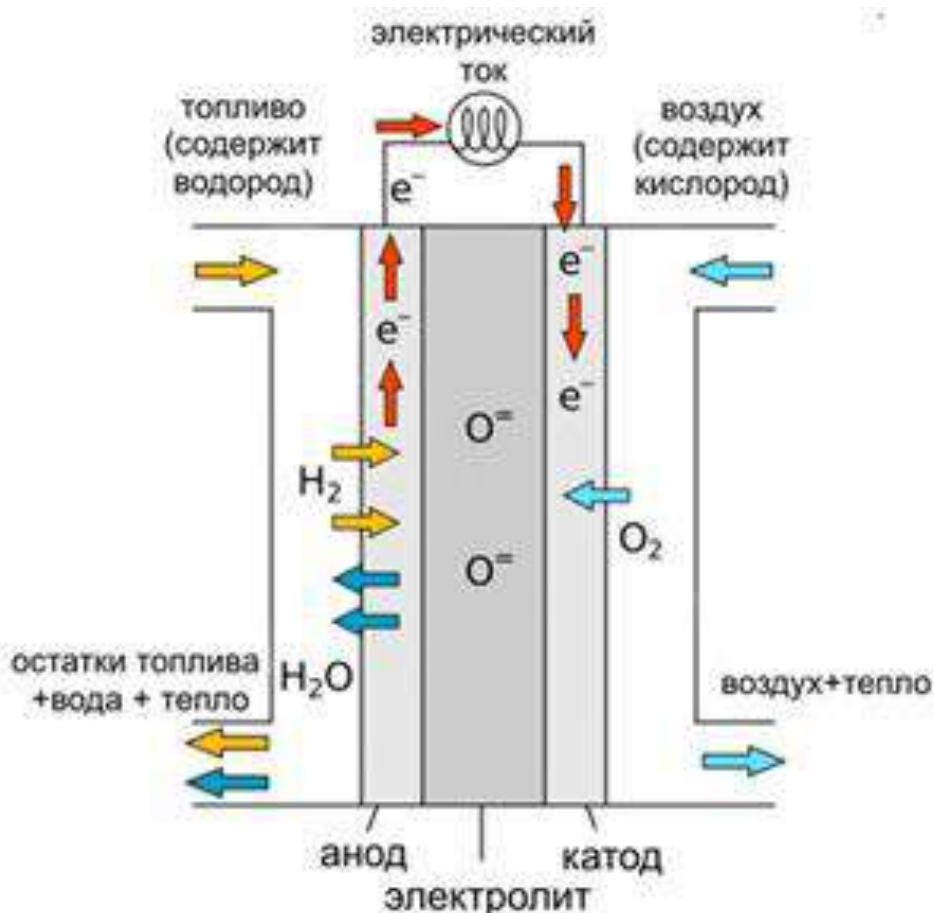


Рис. 3.1. Схема ТОТЭ с кислородноионным электролитом



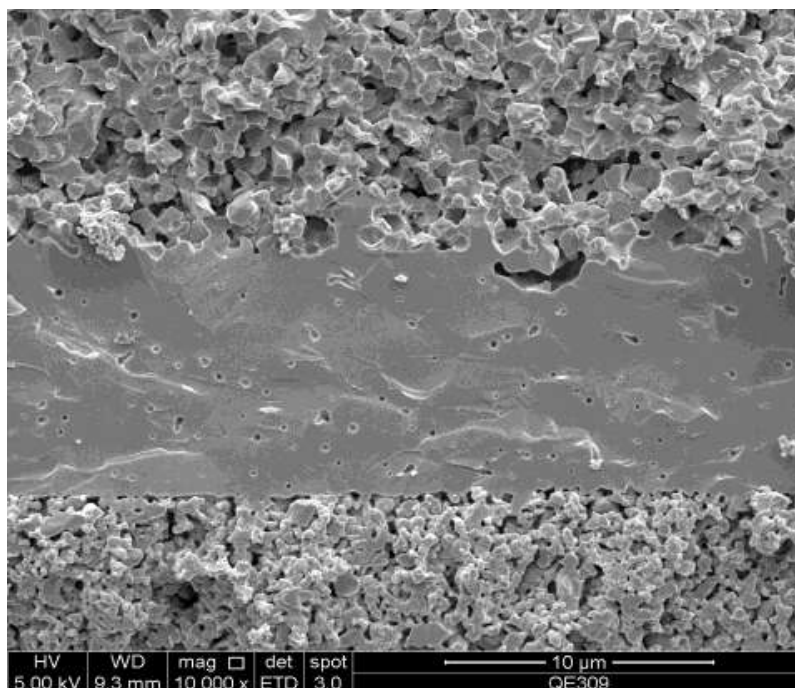


Рис. 3.2. Микрофотография поперечного сечения топливного элемента катод / электролит / анод [174]

В научной литературе, как правило, сообщается об осаждении пленок на плотные подложки. Это обусловлено рядом причин. Во-первых, такие подложки традиционно используются в области микроэлектроники, где пленочные технологии применяются уже несколько десятилетий, и имеется налаженное промышленное производство сапфировых, кремниевых и других подложек разных размеров и форм. Например, сапфировые подложки используются для эпитаксии полупроводниковых пленок (GaN, Si, AlGaN и т. д.) и изготовления интегральных схем. Важные достоинства сапфировой подложки – инертность, способность работы при высоких температурах и механических нагрузках, наличие больших диаметров. Поэтому их применяют, даже когда параметры кристаллической решетки не совсем совпадают с параметрами эпитаксиальных структур.

Во-вторых, применение промышленных монокристаллических подложек, имеющих тщательно обработанные гладкие поверхности с известной кристаллографической ориентацией, облегчает изучение механизма роста и развития морфологии осаждаемых на них пленок, а также их механических и электрических свойств. Подложки из диэлектриков – корунда, сапфира – идеально подходят для измерения



электропроводности пленок в плоскости пленки (*in-plane*), когда электроды располагаются на поверхности пленки на расстоянии, сравнимом с толщиной пленки; в этом случае влияние непроводящей подложки на распределение силовых линий электрического поля в пленке незначительно. Для измерения электрических свойств пленок в поперечном направлении (*across-film*) подходят плотные подложки из проводящего материала, например, монокристаллической платины.

Несмотря на удобство плотных гладких подложек для получения и изучения пленок, практические цели нередко требуют использования подложек с заданной пористостью и рельефом поверхности, как в случае пленочных электролитов для ТОТЭ. Рассмотрим, какими способами может быть решена эта непростая проблема.

### **3.2. ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ВАКУУМНЫМИ МЕТОДАМИ**

Для изготовления пленочных электролитов широко используют **вакуумные методы**. В работе [175] было изучено влияние морфологии подложки на микроструктуру пленки электролита YSZ, осажденной методом **магнетронного распыления** мишени Zr/Y на постоянном токе. Пленки были осаждены в одинаковых условиях при равных параметрах процесса распыления на нанопористую и беспористую подложки из оксида алюминия при комнатной температуре. Нанопористую подложку пронизывала сеть пор со средним диаметром 200 нм и толщиной стенок 20–50 нм. На рис. 3.3 представлены электронные микрофотографии поверхности подложек, а также поверхности и поперечные сечения осажденных на них пленок. Толщина обеих пленок составила около 370 нм, однако их микроструктура существенно различалась. При осаждении на нанопористую подложку рост пленок начинался с образования зародышей на стенках пор, которые сначала разрастались равноосно по нормальному механизму, а после смыкания друг с другом рост кристаллитов протекал анизотропно, в результате чего сформировалась столбчатая микроструктура пленки с нанопорами по границам зерен (рис. 3.3 а1–а3). На беспористом оксиде алюминия пленка воспроизвела плотную зернистую структуру подложки, зерна имели примерно одинаковые размеры во всех направлениях, что свидетельствует об их изотропном росте (рис. 3.3 б1–б3).

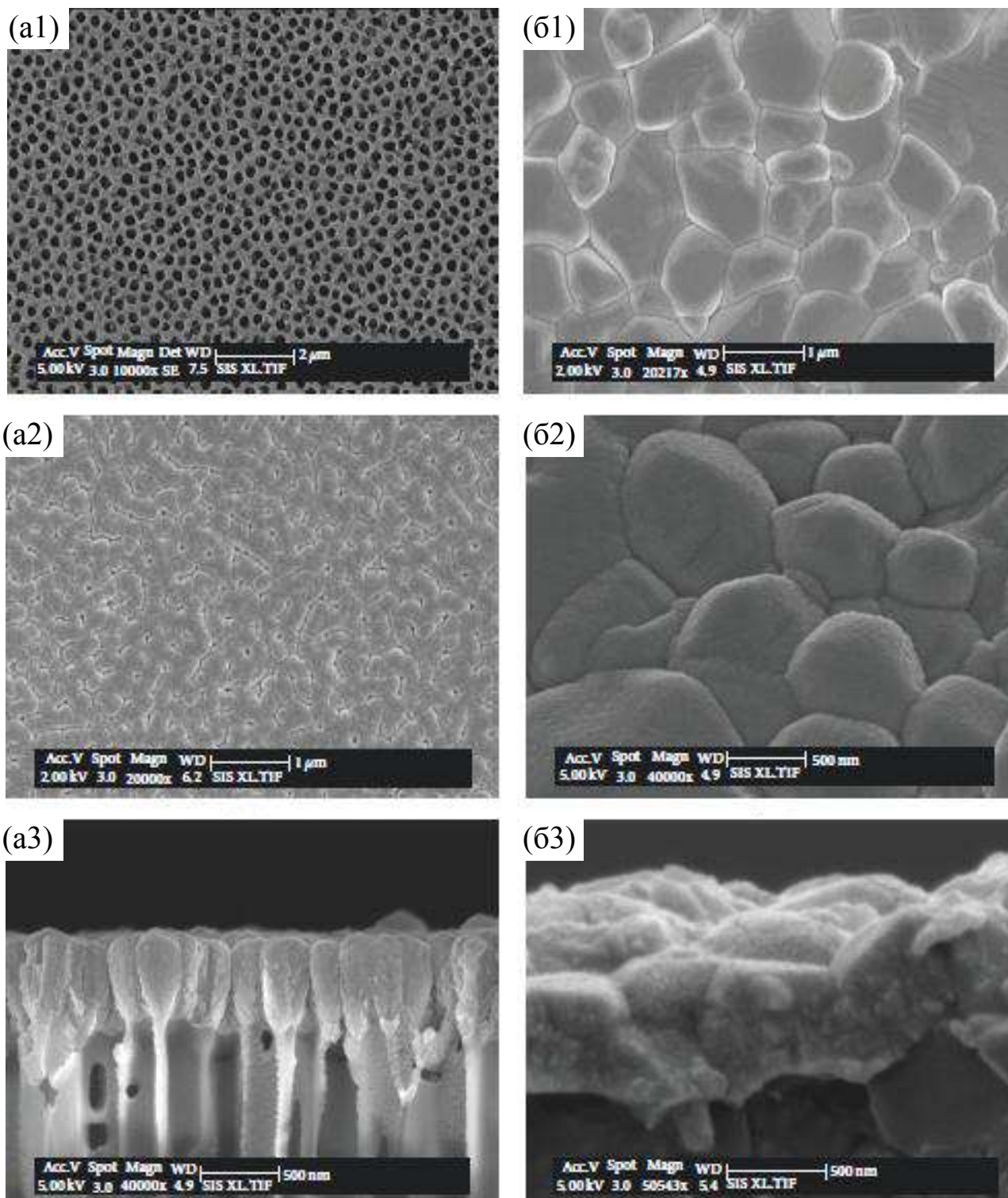


Рис. 3.3. Электронные микрофотографии поверхности подложек из оксида алюминия, а также поверхности и поперечные сечения осажденных на них пленок Zr/Y  
*a1–a3 – нанопористая подложка; б1–б3 – беспористая подложка [175]*

Таким образом, пленка Zr/Y, осажденная методом магнетронного распыления на холодную пористую подложку, имела близкую к аморфной пористую столбчатую микроструктуру с иглообразными зернами, состоящими из множества сросшихся нанокристаллитов. На эту пленку были напылены платиновые электроды, после чего был проведен окислительный отжиг при температуре 800°C. При электрохимическом тестировании изготовленная топливная ячейка продемонстрировала очень низкую разность потенциалов (0.2 В) в условиях подачи водорода и воздуха соответственно на анод и катод. По всей вероятности, это объясняется наличием пор в пленочном электролите.

В работе [37] сообщается об осаждении пленок YSZ на подложках из пористого анодного материала NiO-YSZ методами **лазерного испарения** и **магнетронного распыления**. Оба метода позволили получить плотные поликристаллические пленки толщиной 1–2 микронметра с хорошей адгезией. Пленка, выращенная с помощью лазерного испарения на горячую (500°C) подложку, была практически не текстурирована (рис. 3.4 а), в то время как пленка, полученная магнетронным распылением на холодную подложку (температура подложки во время распыления не превышала 100°C), имела текстурированную столбчатую микроструктуру (рис. 3.4 б). Электронные микрофотографии подтверждают тот факт, что с увеличением температуры подложки тенденция к равноосному росту зерен возрастает. К сожалению, авторы не привели величину пористости подложек NiO-YSZ, а судя по микрофотографиям, она невелика. На основании результатов этого исследования авторы рекомендуют методы лазерного испарения и магнетронного распыления для изготовления ТОТЭ с тонкопленочным электролитом на несущем аноде.

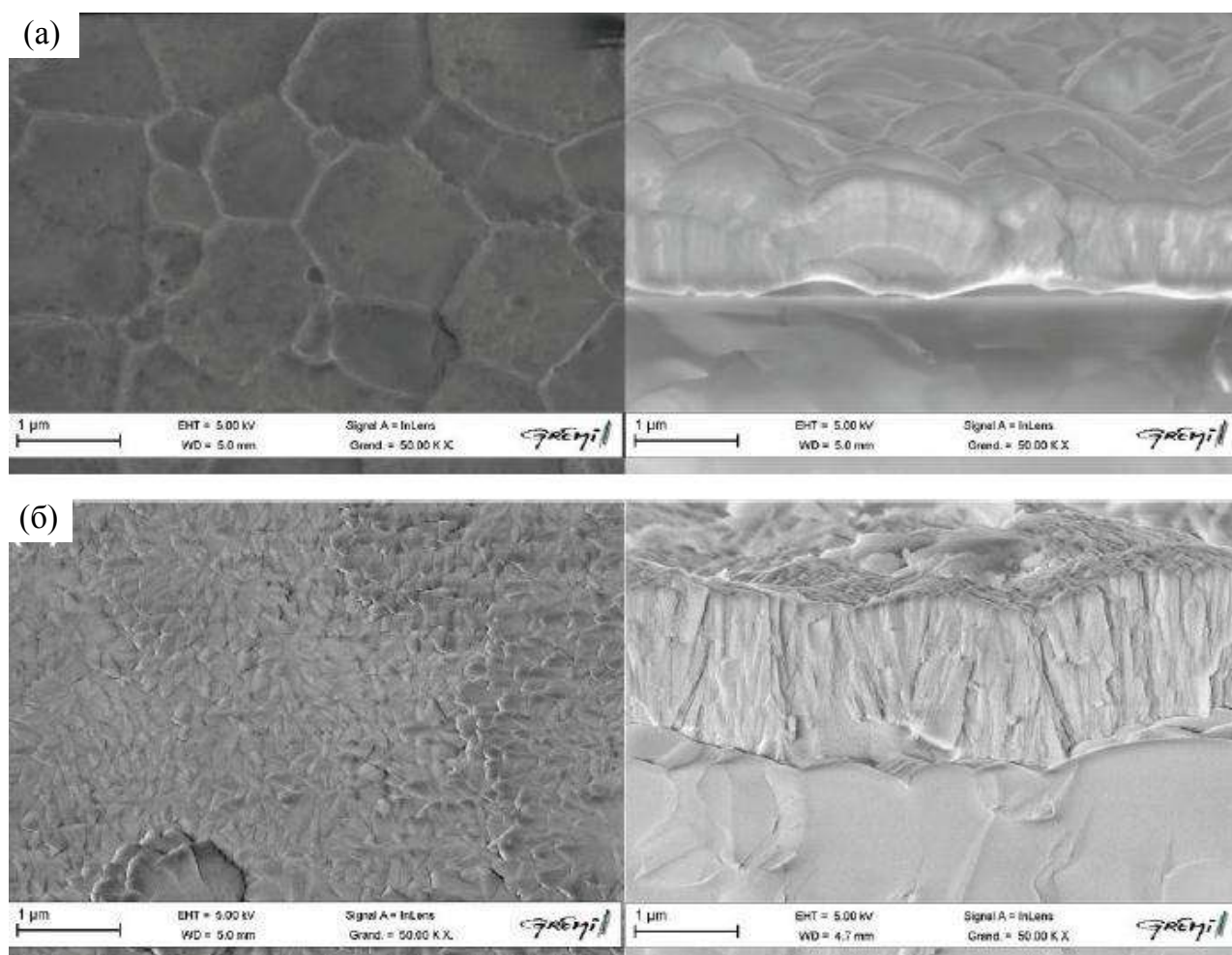


Рис. 3.4. Пленки YSZ, осажденные методами лазерного испарения (а) и магнетронного распыления (б) на подложках NiO-YSZ.

Слева – поверхность пленок, справа – поперечное сечение [37]

Микроструктура и состав пленки во многом определяются параметрами процесса осаждения, такими как температура подложки, остаточное давление газа в вакуумной камере и другими. В работе [28] было изучено влияние параметров процесса лазерного испарения на морфологию пленок YSZ. Было показано, что содержание кислорода в оксидной пленке уменьшается при понижении парциального давления кислорода в камере. При осаждении на холодную подложку (при комнатной температуре) образуется аморфная пленка, на горячей (600°C) подложке формируется зернистая пленка со столбчатой структурой (рис. 3.5). Эти результаты согласуются с данными работы [176], в которой исследовались пленки электролитов CGO (оксид церия, допированный гадолинием) и YSZ. При осаждении на холодную подложку структура пленок была аморфной и рыхлой (рис. 3.6).



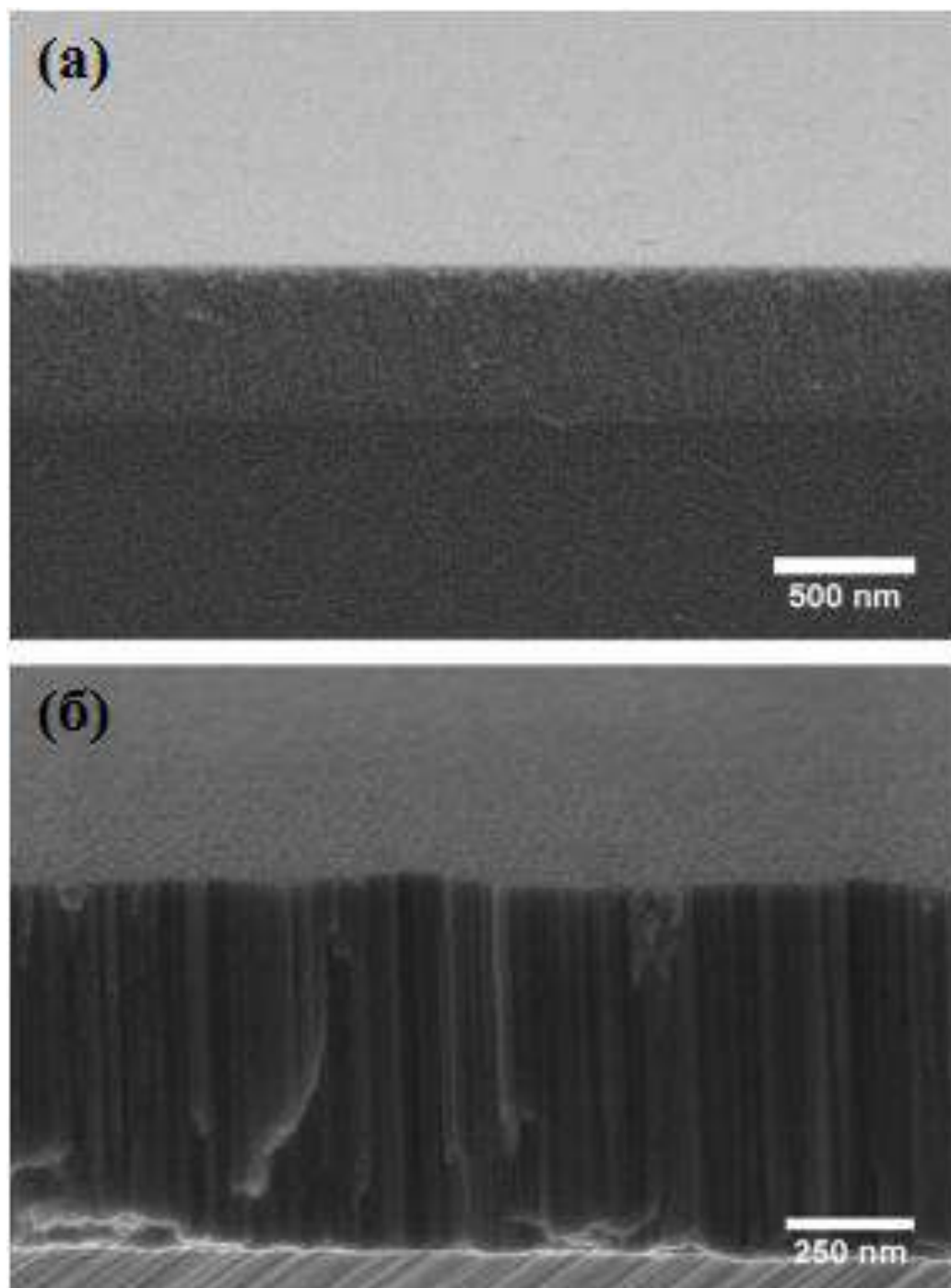


Рис. 3.5. Микрофотографии пленок YSZ, осажденных методом лазерного испарения при комнатной температуре (а) и при 600°C (б). Давление кислорода в рабочей камере  $pO_2 = 0.01$  мбар [28]



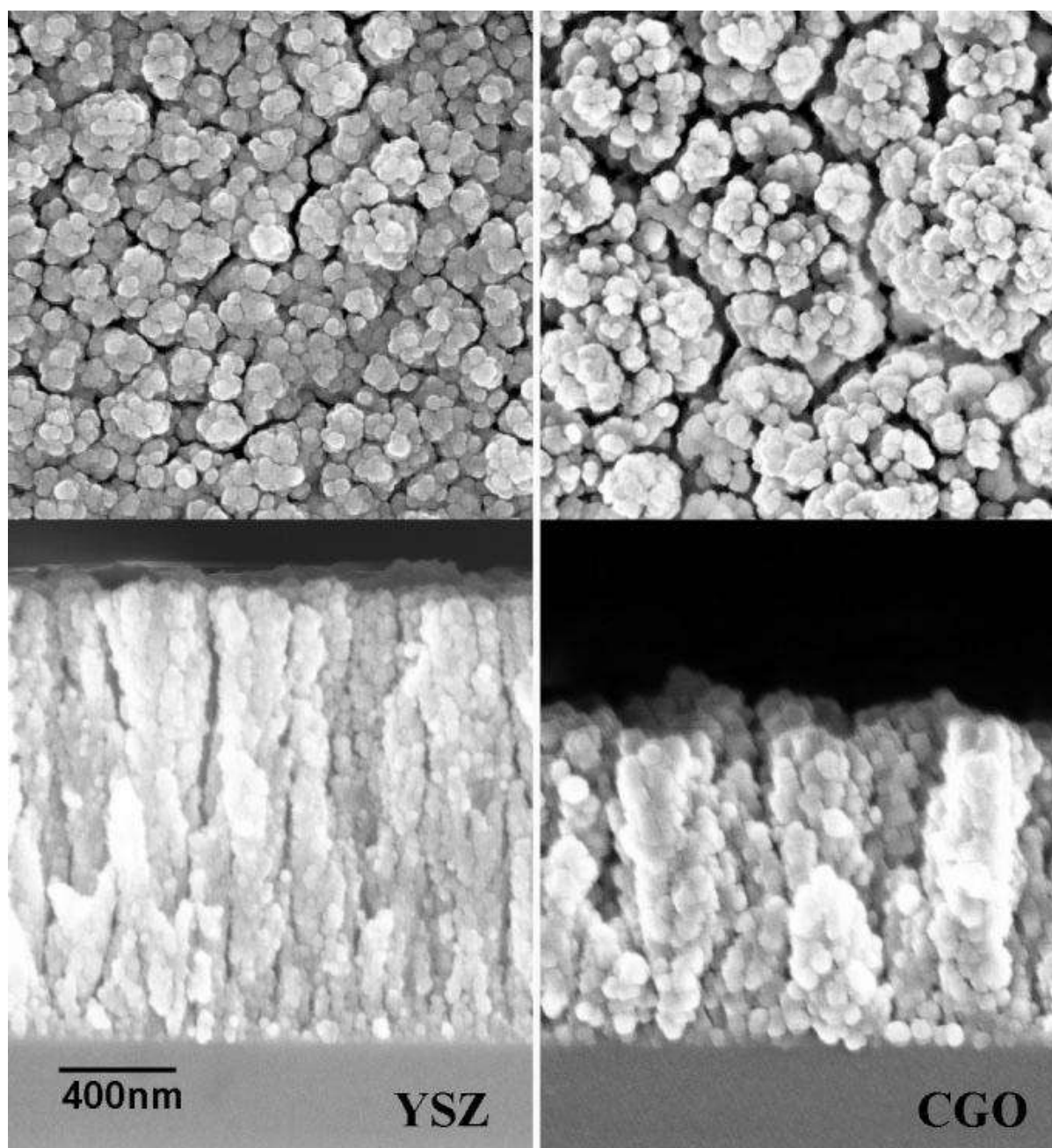


Рис. 3.6. Микрофотографии пленок YSZ и CGO, осажденных методом лазерного испарения при комнатной температуре [176]

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии средний размер зерен составлял 5–10 нм. С увеличением температуры подложки наблюдалось развитие псевдо-столбчатой структуры, и при температуре 800°C формировалась развитая плотная столбчатая структура, высота большинства зерен равнялась толщине пленки (рис. 3.7). Увеличение давления в рабочей камере независимо от температуры подложки приводит к образованию пор в пленке. Результаты проведенных исследований обобщены на диаграмме, демонстри-

рующей эффект температуры подложки и давления в камере на микроструктуру пленки (рис. 3.8) [176]. Согласно этой диаграмме, формированию плотных пленок способствует повышение температуры подложки и уменьшение давления в вакуумной камере. При давлении менее 0.05 мбар плотные пленки YSZ и CGO были получены уже при температуре подложки 400°C.

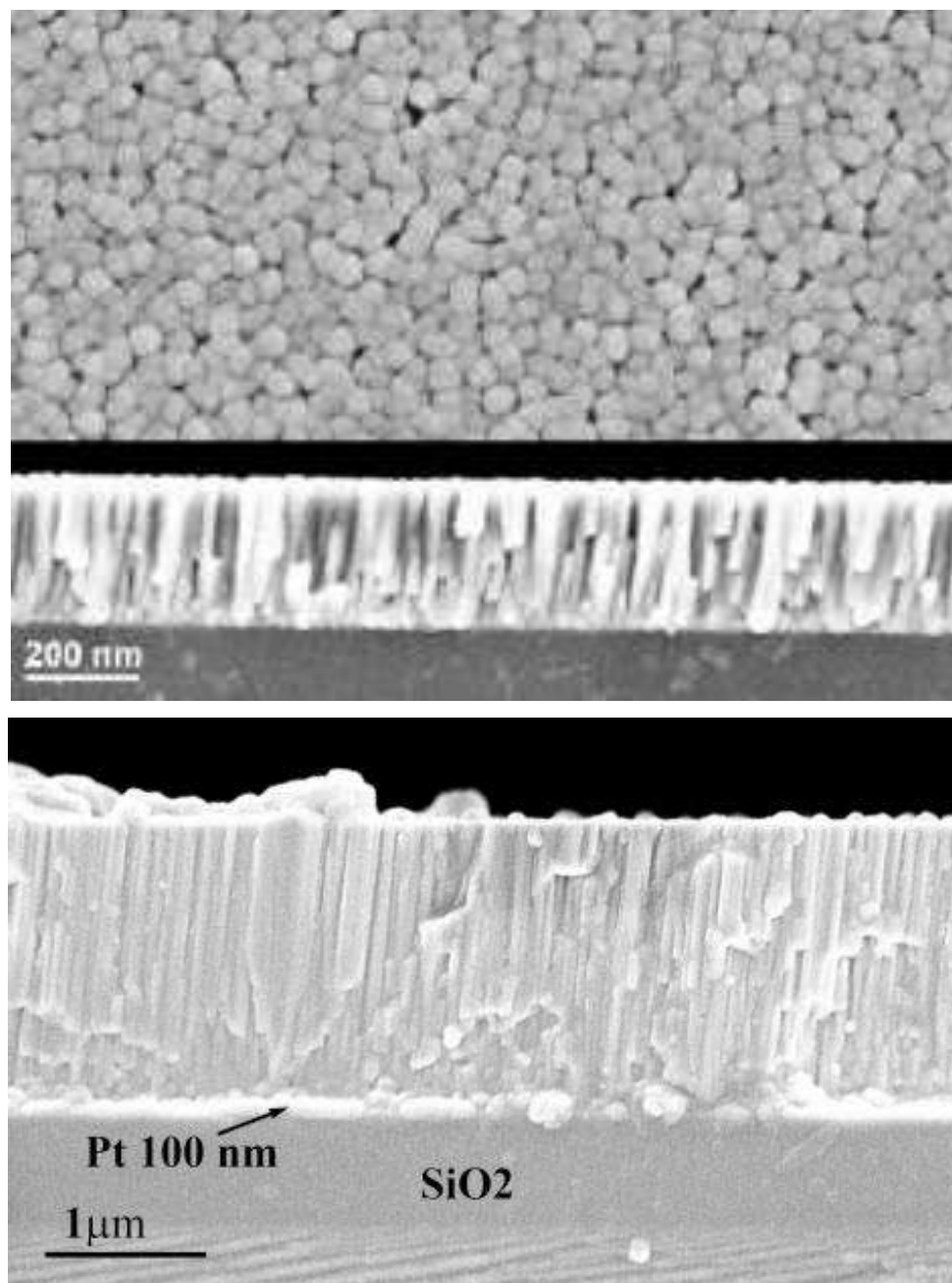


Рис. 3.7. Микрофотографии пленок YSZ, выращенных методом лазерного испарения при температуре подложки 470°C (вверху) и 800°C (внизу) [176]

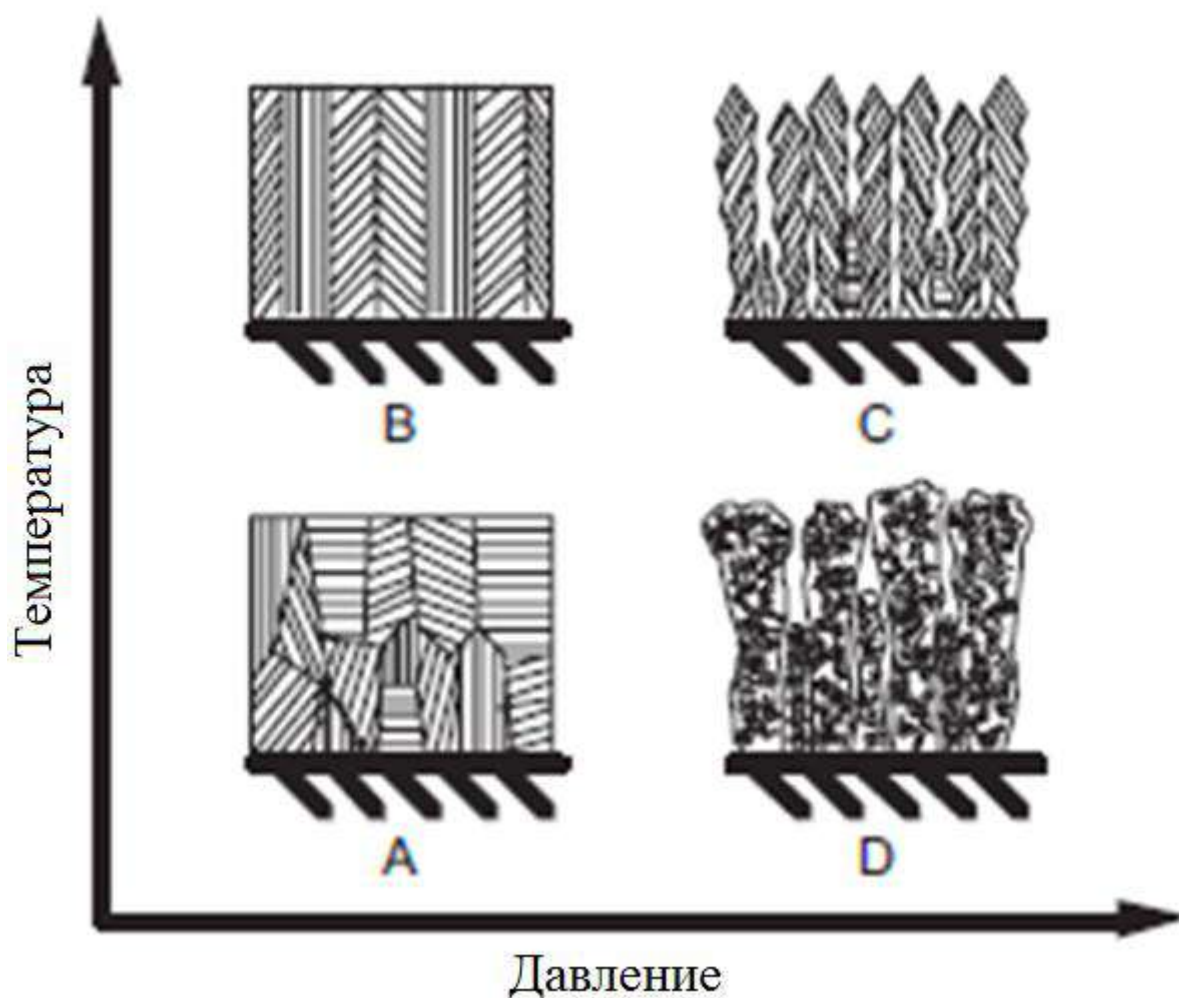


Рис. 3.8. Влияние температуры подложки и давления в камере на микроструктуру пленки [176]

Российские ученые из Сибирского отделения РАН (Институт сильноточной электроники) разработали оригинальные технологии осаждения плотных пленок твердооксидного электролита на пористых электродах, основанные на **магнетронном распылении** в комбинации с методом **импульсной электронно-лучевой обработки** поверхности [38, 177]. Было установлено, что обработка поверхности пористого анода Ni-YSZ импульсным электронным пучком вызывает плавление поверхностного слоя на глубину 1–1.5 микрон, в результате чего на пористой подложке формируется тонкий плотный слой (рис. 3.9).



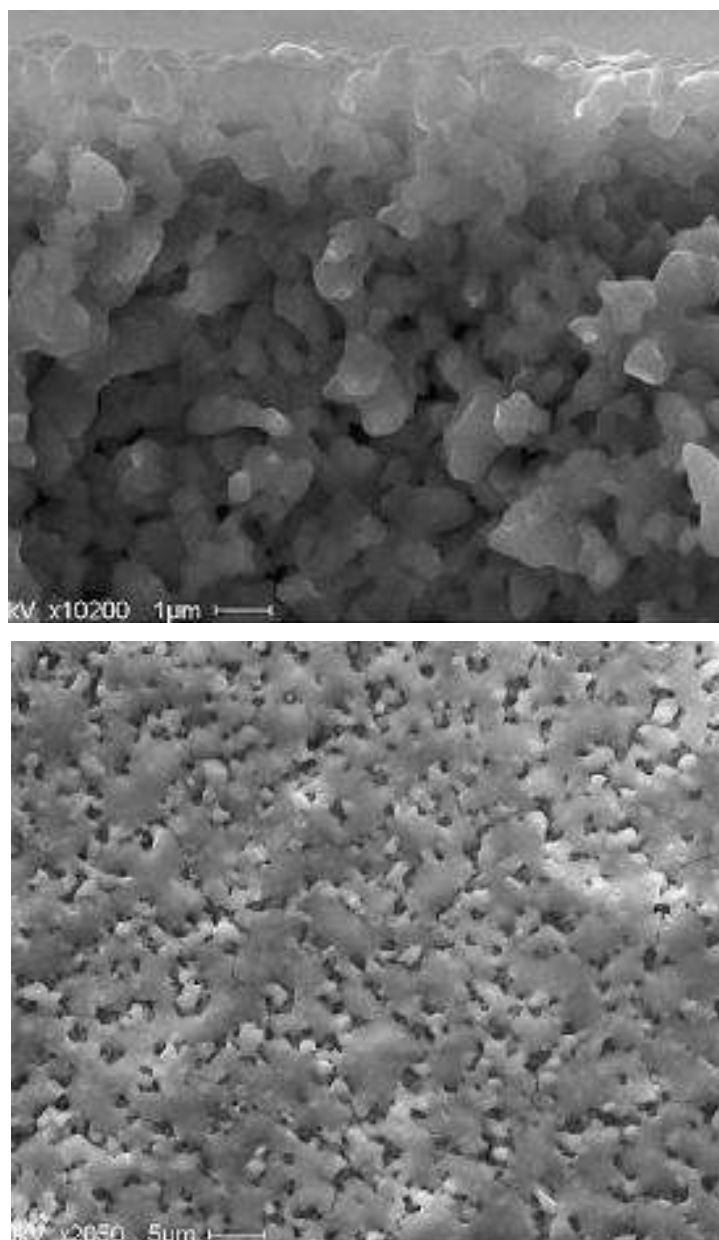


Рис. 3.9. Микрофотографии поперечного сечения (вверху) и поверхности (внизу) анодной подложки Ni-YSZ после обработки импульсным электронным пучком [177]

Для предотвращения образования трещин при охлаждении расплавленного поверхностного слоя из-за градиента температуры подложки во время обработки должны быть горячими (600–700°C). При осаждении пленки электролита с помощью магнетронного распыления на обработанную электронным пучком подложку Ni-YSZ пленка растет на практически гладкой поверхности. Благодаря этому пленки получают однородными, плотными, имеют хорошую адгезию (рис. 3.10).

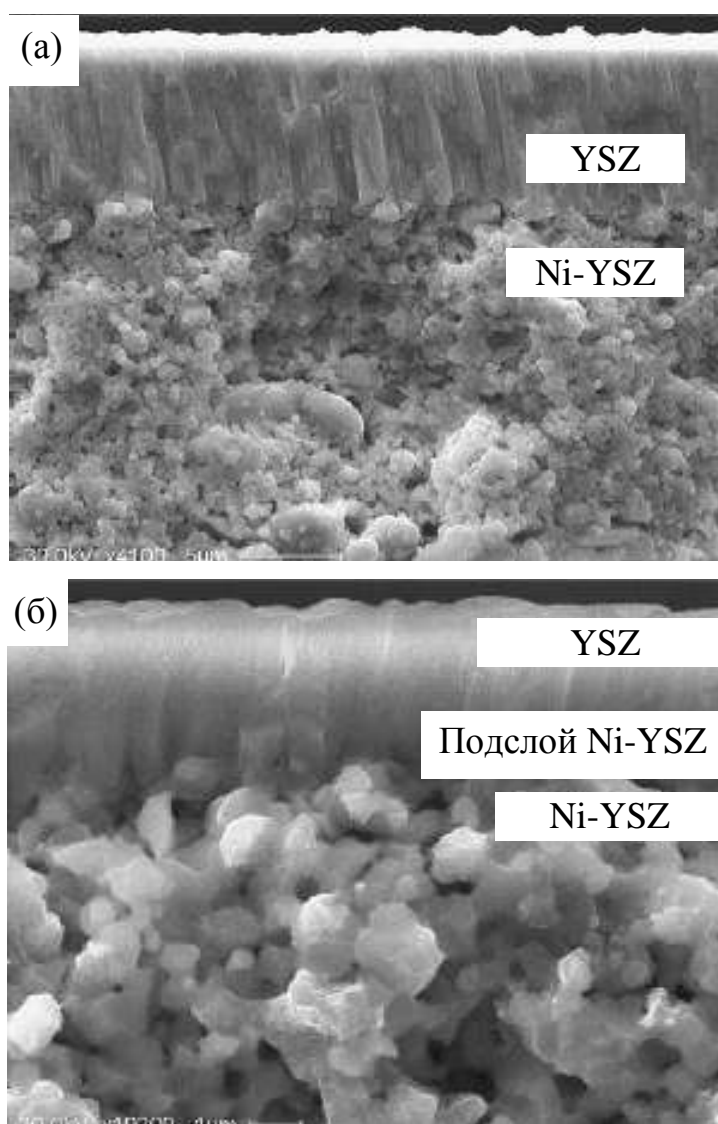


Рис. 3.10. Микрофотографии поперечного сечения пленочного электролита YSZ на анодной подложке Ni-YSZ без обработки (а) и после обработки импульсным электронным пучком (б) [177]

Промежуточная обработка импульсным электронным пучком поверхности электролитной пленки также способствует повышению плотности пленки. В работе [38] описана технология осаждения двухслойного электролита YSZ, согласно которой сначала методом магнетронного распыления наносили первый слой пленки электролита, затем ее поверхность обрабатывали импульсным электронным пучком, после чего осаждали второй слой пленки с помощью магнетронного распыления. Изображения поперечного сечения структур анод / однослойный электролит и анод / двухслойный электролит, а также поверхности электролита приведены на рис. 3.11.



Покрyтия YSZ, наносимые на пористую подложку методом магнетронного распыления без промежуточной обработки импульсным электронным пучком, имели столбчатую структуру, были достаточно плотными и имели хорошую адгезию к аноду (рис. 3.11 а).

На рис. 3.11 б показано поперечное сечение образца с двухслойным электролитом.

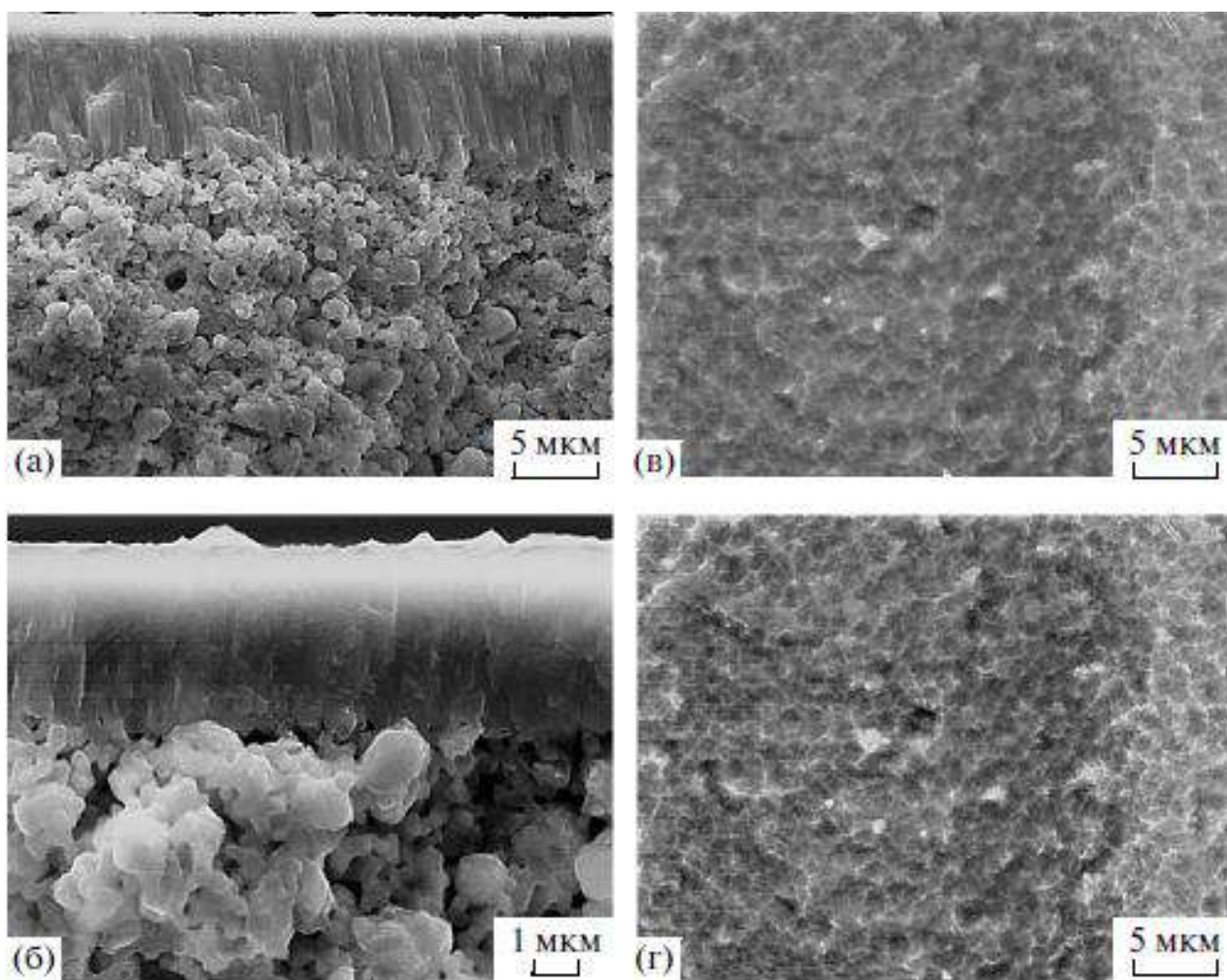


Рис. 3.11. Изображения поперечного сечения образцов со структурой:  
*а – Ni-YSZ/однослойный YSZ-электролит, б – Ni-YSZ/двухслойный YSZ-электролит, в, г – поверхности однослойного и двухслойного YSZ-электролита [38]*

В результате рекристаллизации подслоя, вызванной высокоскоростным нагревом и охлаждением, произошла трансформация столбчатой структуры электролита в более плотную структуру, которая также сопровождалась сглаживанием поверхности. Поэтому рост и

формирование второго слоя электролита протекал на гладкой поверхности. Вследствие этого второй слой электролита имел плотную беспористую структуру, повторяющую структуру обработанного подслоя. Газопроницаемость двухслойного электролита, полученного с применением электронно-пучковой обработки, была в два раза меньше, чем у однослойного электролита такой же толщины.

Авторы изготовили единичные ячейки с одно- и двухслойной пленкой электролита на несущем аноде. Тестирование электрохимических ячеек с катодом  $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_{3-x}$  в режиме эксплуатации топливного элемента показало, что максимальная плотность мощности при температуре  $650^\circ\text{C}$  составила  $200\text{--}250 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$ , что в несколько раз превышает значения плотности мощности, характерные для топливных элементов с несущим электролитом. При этом, как можно видеть на рис. 3.12, ячейки с двухслойным электролитом имели значительно более высокие значения плотности тока и мощности по сравнению с однослойным. Этот результат иллюстрирует влияние микроструктуры пленочного электролита на его свойства и на эффективность топливного элемента.

Достоинством разработанной сибирскими учеными технологии осаждения плотного пленочного электролита на пористом электроде является то, что этапы магнетронного распыления и электронно-лучевой обработки были объединены в единый вакуумный процесс, позволяющий быстро и сравнительно экономично изготавливать элементы с пленочным электролитом. Проведенные исследования показали перспективность метода магнетронного распыления, дополненного электронно-лучевой обработкой, для осаждения плотных пленок электролита на пористых несущих электродах. Не исключено, что лазерный метод напыления, дополненный лазерной же обработкой поверхности, также может оказаться перспективным для этих целей.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что вакуумные методы осаждения позволяют получать газонепроницаемые пленки электролита на пористых несущих электродах. Для решения этой задачи требуется тщательный подбор параметров режима осаждения для конкретных материалов.

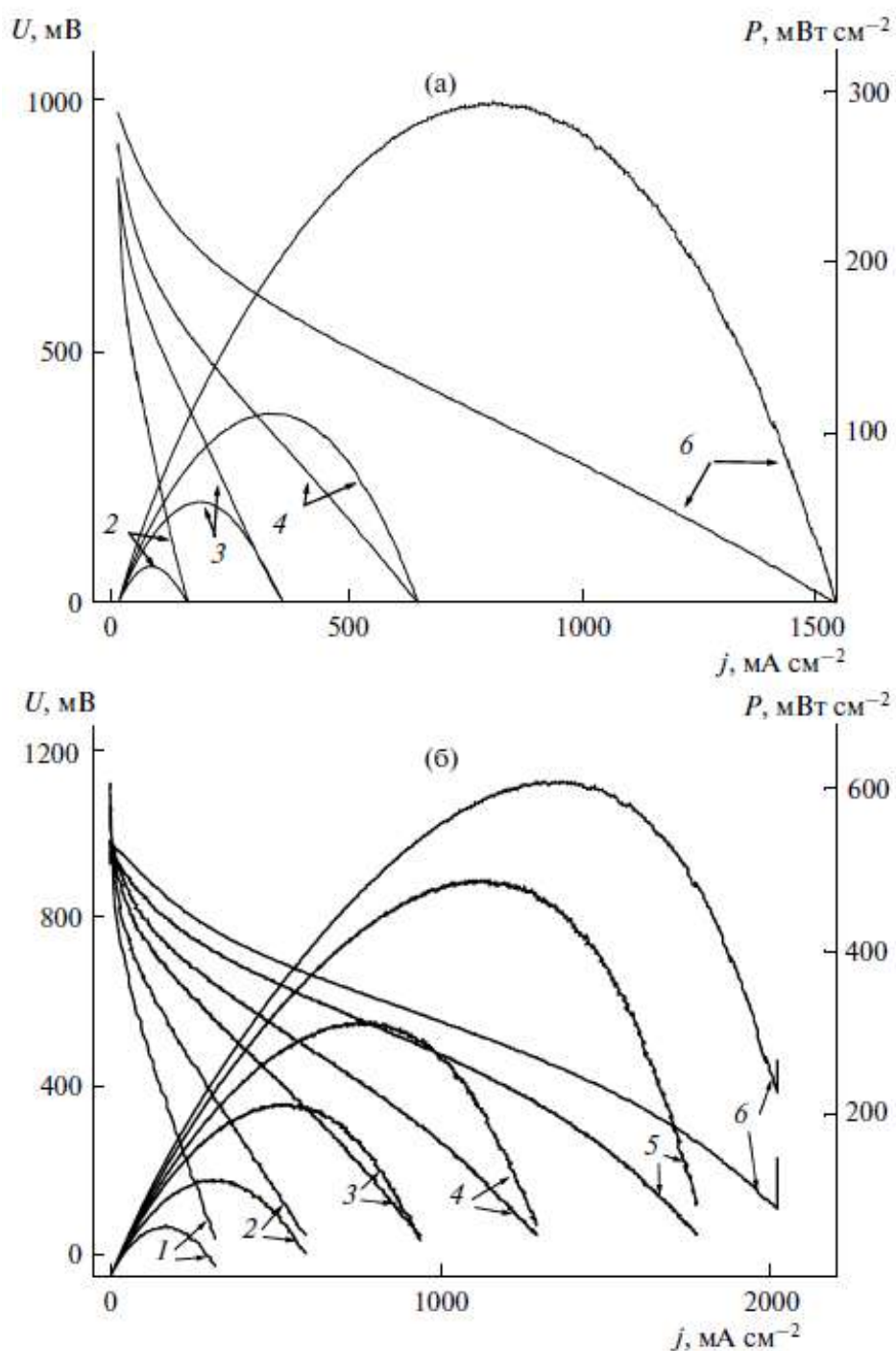


Рис. 3.12. Вольт-амперные и мощностные характеристики топливных ячеек с однослойным (а) и двухслойным (б) пленочным электролитом YSZ при различных температурах, °C: 1 – 550, 2 – 600, 3 – 650, 4 – 700, 5 – 750, 6 – 800. На аноде:  $\text{H}_2$ , 40 мл мин<sup>-1</sup>, на катоде: воздух, 150 мл мин<sup>-1</sup> [38]

### **3.3. ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

При использовании химических методов выращивания пленок тенденция к образованию пор в пленке уменьшается. В частности, газофазный **метод атомно-слоевого осаждения** позволяет получать практически беспористые пленки большой площади. В последние годы атомно-слоевое осаждение успешно применяется для получения пленок оксидных электролитов, хотя является сравнительно новым в этой области. Первое сообщение о получении пленок YSZ с помощью данного метода относится к 2002 г. [178]. В работе [179] пленка YSZ, осажденная методом молекулярного наслаивания, была протестирована в качестве электролита ТОТЭ. Пленку выращивали на кремниевой подложке, покрытой нитридом кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , с заданным рисунком пор. После осаждения пленки электролита подложку полностью вытравливали и получали автономную пленку YSZ толщиной 60 нм. По данным просвечивающей электронной микроскопии размер зерна в пленке после отжига при  $800^\circ\text{C}$  составлял десятки нанометров. Для изучения электрохимических свойств пленки на обе ее поверхности методом катодного распыления были нанесены пористые Pt электроды (рис. 3.13). Измеряемая разность потенциалов топливной ячейки была близка к ЭДС Нернста, что свидетельствует о газонепроницаемости пленки электролита, а также об отсутствии в ней заметной электронной проводимости. Такие результаты можно считать выдающимися для нанопленочного электролита. Благодаря низким омическим потерям на электролите мощность ячейки при  $350^\circ\text{C}$  достигала  $270 \text{ мВт/см}^2$ .



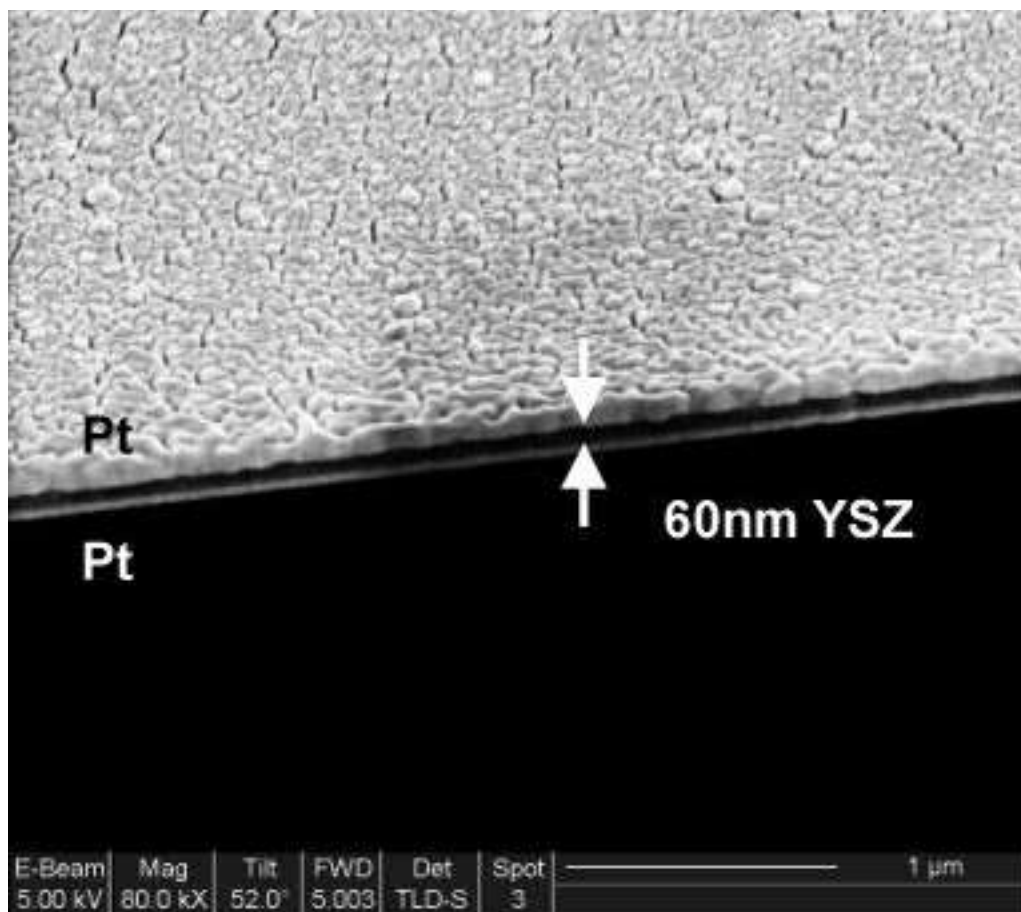


Рис. 3.13. Микрофотография ячейки Pt/YSZ/Pt с пленочным электролитом, полученным методом атомно-слоевого осаждения [179]

Уникальной особенностью метода атомно-слоевого осаждения является равномерное послойное осаждение пленки на поверхностях произвольной конфигурации. Это преимущество было использовано авторами работ [180, 181], которые разработали ТОТЭ с трехмерной (3D) структурой. 3D-архитектура топливной ячейки дает значительное увеличение эффективной рабочей площади и соответствующий выигрыш в мощности элемента. Гофрированная автономная пленка электролита YSZ толщиной 70 нм была получена атомно-слоевым осаждением на кремниевую подложку с покрытием из нитрида кремния с заданным рельефом; после осаждения электролита часть подложки была удалена с помощью химического травления, в результате чего образовались участки автономной пленки электролита. На противоположные поверхности пленки были напылены пористые Pt электроды методом катодного распыления. Схема изготовления ячейки показана на рис. 3.14.



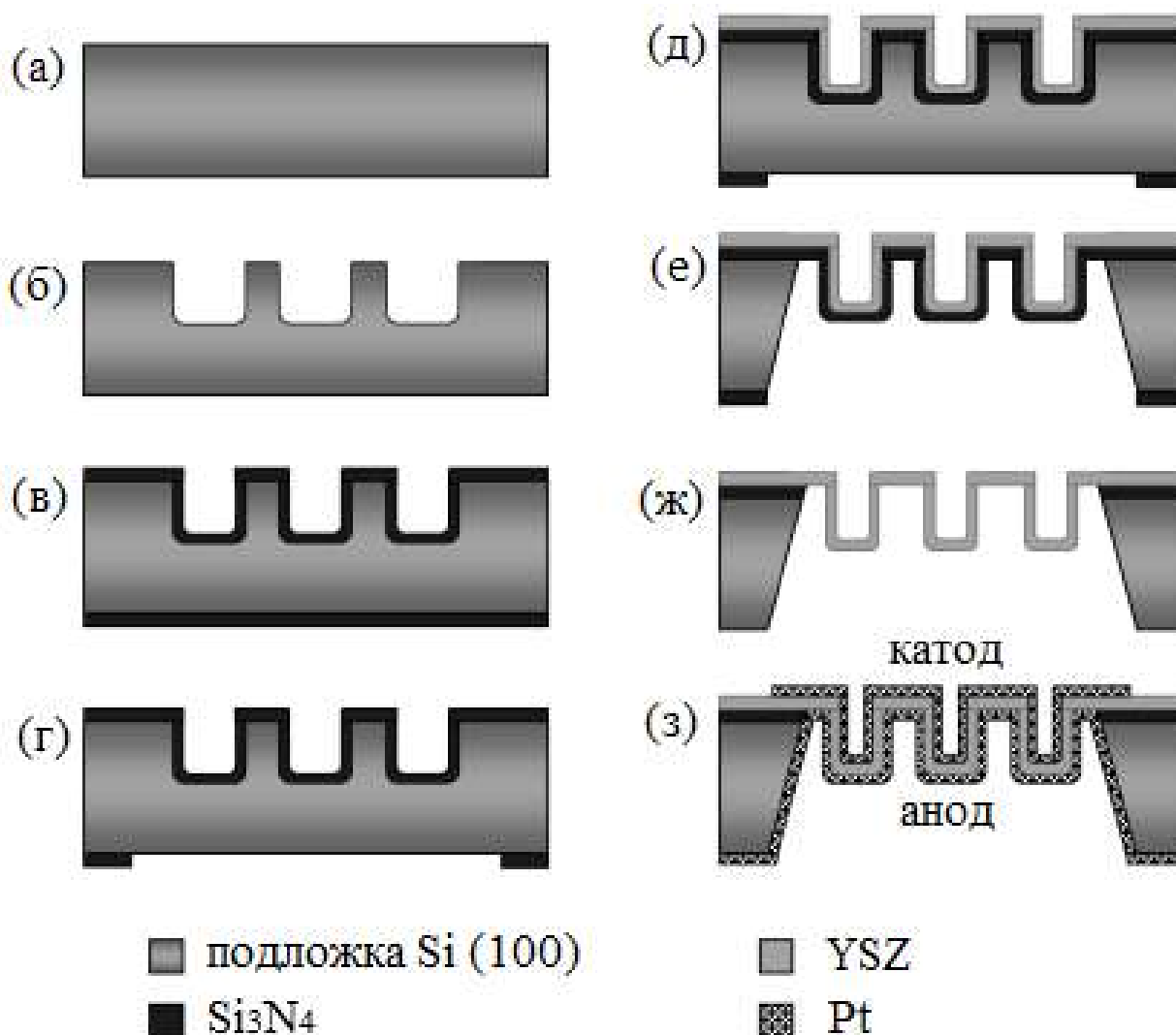


Рис. 3.14. Этапы изготовления электрохимической ячейки Pt/YSZ/Pt с гофрированным нанопленочным электролитом:

(а, б) – формирование рельефа подложки Si (100) с помощью химического травления; (в, г) – нанесение пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  химическим методом осаждения из газовой фазы; (д) – осаждение пленки электролита; (е) – травление силиконовой подложки в  $\text{KOH}$ ; (ж) – вакуумное травление  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (з) – напыление платиновых электродов [180]

Микрофотография рабочего участка ячейки Pt/YSZ/Pt с гофрированным нанопленочным электролитом представлена на рис. 3.15 а.

Благодаря увеличению эффективной площади электролита в 3D-ячейке удалось значительно повысить плотность тока и мощность единичного элемента по сравнению с ячейкой на основе двумерного электролита (рис. 3.15 б).

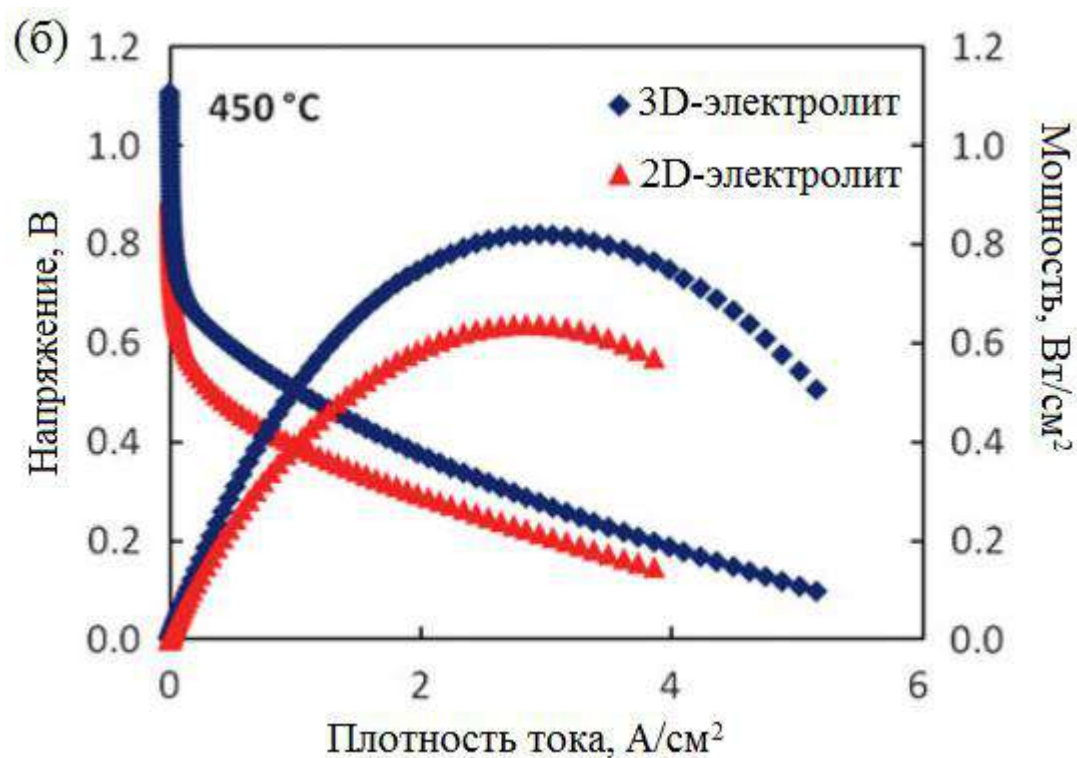
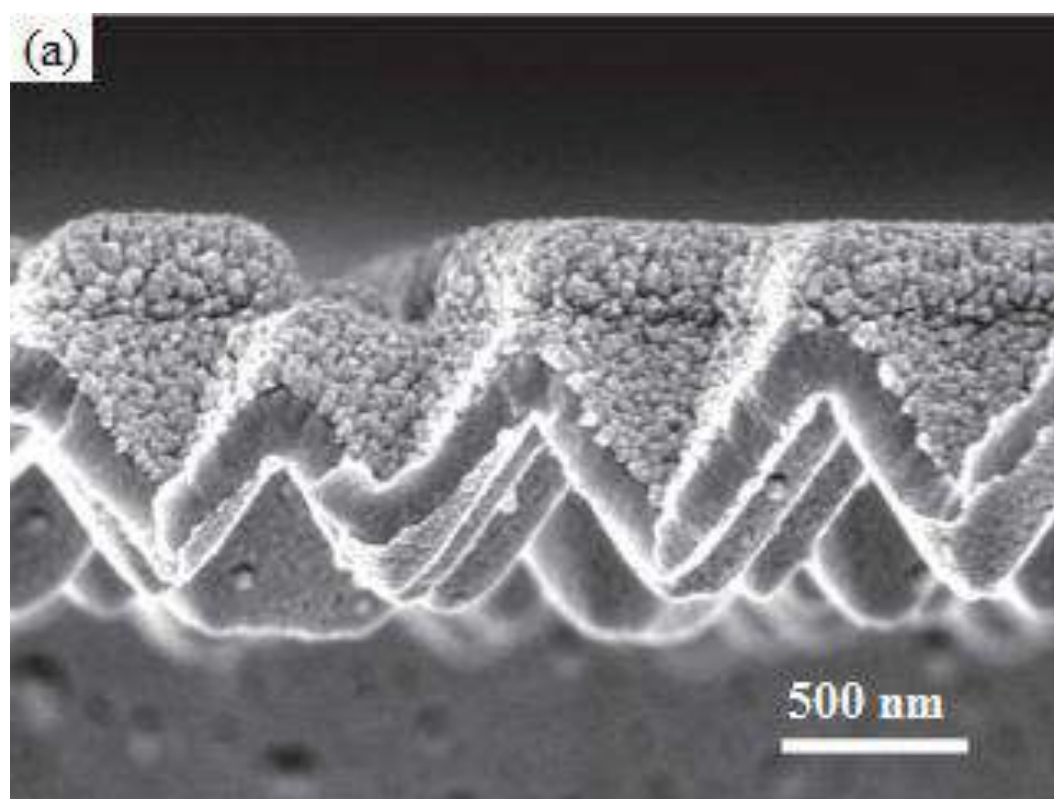


Рис. 3.15. Микрофотография 3D-ячейки ТОТЭ Pt/YSZ/Pt с нанопленочным электролитом, полученным методом атомно-слоевого осаждения (а) и вольт-амперная и мощностная характеристики топливных ячеек с 3D- и 2D-электролитом YSZ (б) [181]

Метод атомно-слоевого осаждения успешно применяется для получения пленок протонных твердооксидных электролитов. В работе [182] сообщается об осаждении автономной пленки цирконата бария, допированного иттрием, (BZY) толщиной 110 нм (рис. 3.16). Благодаря газонепроницаемости и малой толщине электролита, изготовленная на основе его топливная ячейка продемонстрировала высокие электрохимические характеристики.

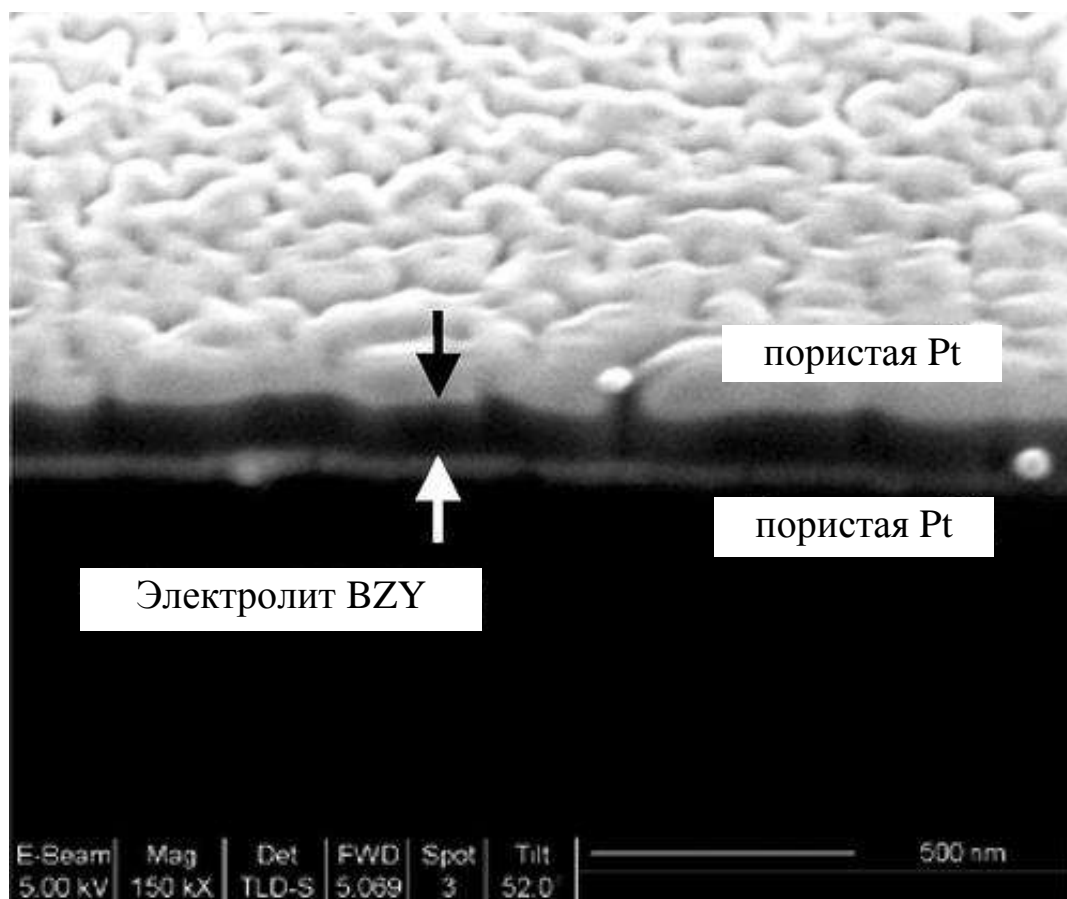


Рис. 3.16. Микрофотография ячейки Pt/BZY/Pt с нанопленочным электролитом, полученным методом атомно-слоевого осаждения [182]

Бесспорным преимуществом метода атомно-слоевого осаждения является возможность получать автономные газонепроницаемые пленки электролита произвольной конфигурации толщиной в несколько десятков нанометров. Однако, несмотря на высокие характеристики топливных ячеек с нанопленочными электролитами, длительная эксплуатация таких элементов вряд ли возможна по причине термомеханической нестабильности, а также взаимодиффузии мате-

риалов в рабочих условиях, которые ведут к деградации свойств электролита тем быстрее, чем тоньше электролит. Насколько известно автору, ресурсные испытания топливных ячеек с нанопленочным электролитом не проводились. Применение нанопленочных электролитов может быть перспективно в низкотемпературных устройствах.

В работах [183, 184] методом **атомно-слоевого осаждения** в комбинации с **катодным распылением** были выращены более толстые пленки электролита, толщиной в несколько сотен нанометров.

Схема изготовления и структура единичной ячейки ТОТЭ, изготовленной авторами [183], представлена на рис. 3.17. В качестве подложки использовали коммерческий материал ААО из пористого оксида алюминия толщиной 100 микрометров и размером пор 80 нм (Synkera Technology Inc., Longmont, CO, USA). На подложку ААО методом катодного распыления на постоянном токе был напылен платиновый анод толщиной 300–380 нм для того, чтобы обеспечить достаточно высокую электронную проводимость электрода и, вместе с тем, сформировать нанопористую поверхность с порами диаметром 5–10 нм для осаждения пленки электролита. На полученный платиновый электрод методом атомно-слоевого осаждения был нанесен первый слой электролита, в результате чего поры на поверхности были закрыты. Для того чтобы обеспечить требуемый состав электролита с 8 ат. % иттрия чередовали семь циклов нанесения газообразного диметиламида циркония  $Zr(NMe_2)_4$  с последующей продувкой аргоном и осаждением кислорода и один цикл нанесения газообразного метилциклопентадиэнила иттрия. Второй слой электролита был нанесен методом катодного распыления на переменном токе. Общая толщина пленки электролита составила около 400 нм. На последней стадии на поверхность YSZ был напылен пористый платиновый катод с помощью катодного распыления на постоянном токе.

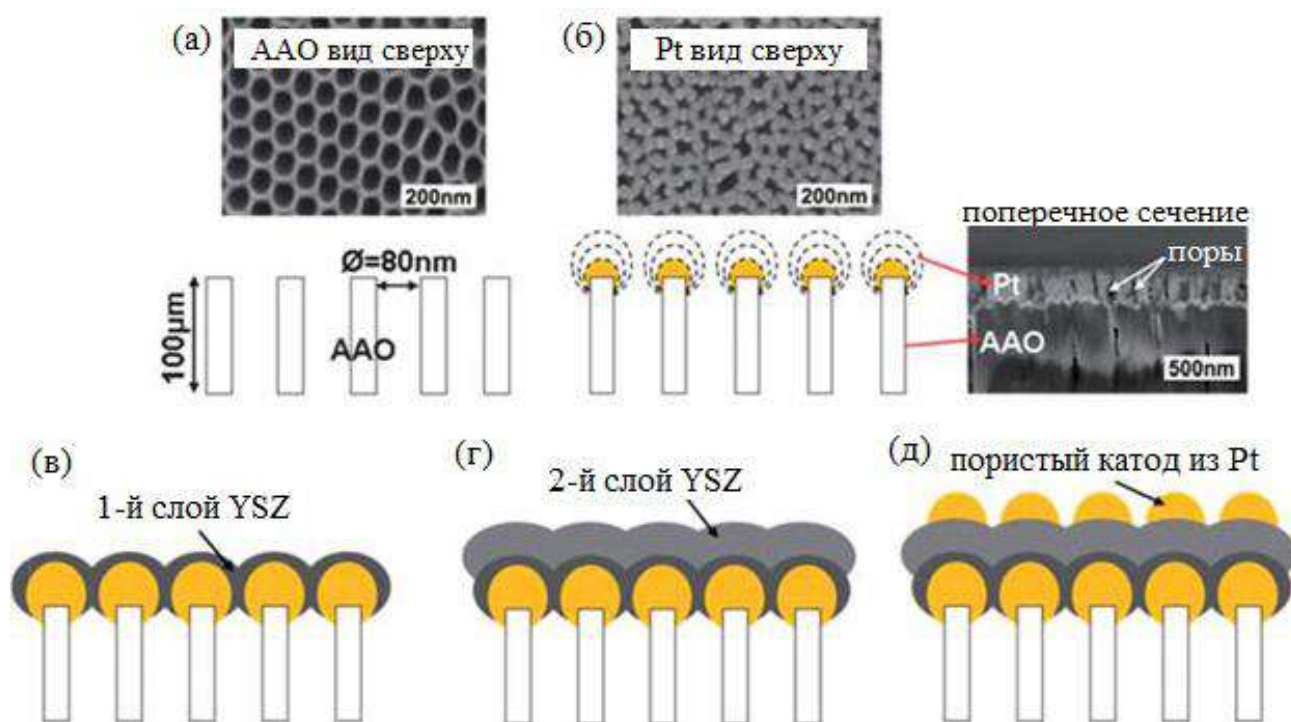


Рис. 3.17. Процесс изготовления единичной ячейки ТОТЭ

с использованием комбинированной методики осаждения пленок:

- (а) подложка из оксида алюминия ААО; (б) напыление платинового анода;
- (в) нанесение первого слоя YSZ методом атомно-слоевого осаждения;
- (г) нанесение второго слоя YSZ методом катодного распыления на переменном токе; (д) напыление пористого платинового катода с помощью катодного распыления на постоянном токе [183]

Для сравнения авторы исследования изготовили аналогичные ячейки – в одном случае без предварительного нанесения электролита с помощью атомно-слоевого осаждения, а в другом – с более толстым слоем YSZ, выращенным методом атомно-слоевого осаждения (1500 циклов). Микрофотографии данных ячеек представлены на рис. 3.18. В первом случае не удалось получить газонепроницаемую пленку электролита – электролит, осажденный методом распыления непосредственно на аноде, воспроизвел пористую структуру анода. Во второй ячейке второй слой электролита, нанесенный распылением, является плотным, однако промежуточный слой YSZ, полученный методом атомно-слоевого осаждения, проник в дефекты и поры платинового анода, что было обнаружено методом элементного анализа.



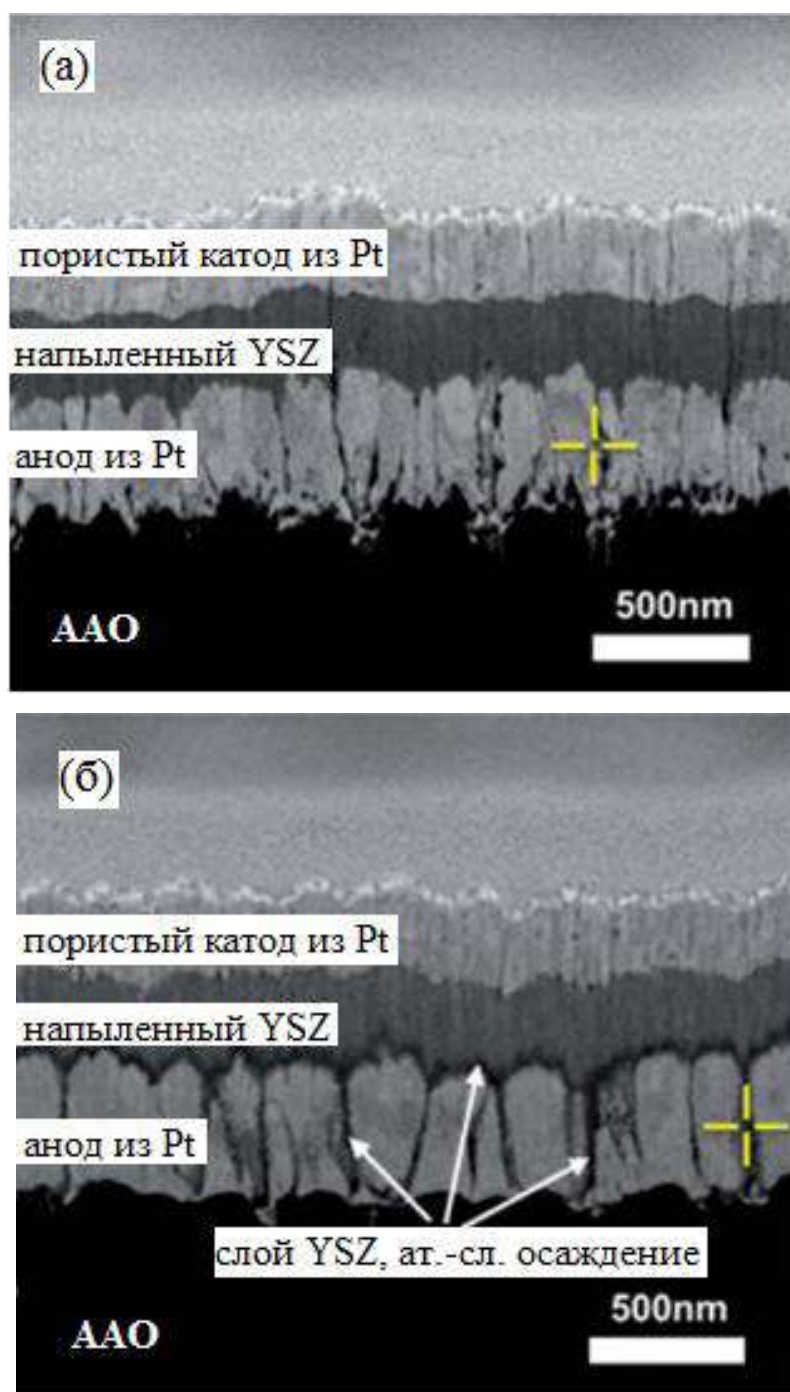


Рис. 3.18. Поперечное сечение образцов:

(а) с электролитом YSZ, осажденным методом катодного распыления без промежуточного слоя YSZ; (б) с промежуточным слоем YSZ, выращенным методом атомно-слоевого осаждения [183]

В работе [184] сообщается о технологии изготовления топливной ячейки с электролитом GDC (оксид церия, допированный гадолинием) с тонким защитным слоем электролита YSZ. Электролит на основе оксида церия имеет высокую кислородноионную проводимость,

однако восстанавливается при низких парциальных давлениях кислорода, что сопровождается появлением губительной для ТОТЭ электронной проводимости в электролите. Слой YSZ на анодной поверхности GDC призван предотвратить восстановление оксида церия. Для изготовления ячейки использовалась такая же пористая подложка ААО с напыленным платиновым электродом (анодом), как в исследовании [183]. На платиновом аноде была получена пленка YSZ толщиной 40 нм методом **атомно-слоевого осаждения**, после чего на поверхность пленки YSZ была нанесена пленка GDC толщиной 420 нм с помощью **реактивного катодного распыления** на переменном токе. Затем с помощью катодного распыления был нанесен Pt катод. Микрофотография поперечного сечения полученной электрохимической ячейки представлена на рис. 3.19. Ячейка продемонстрировала высокие электрохимические характеристики (рис. 3.20), что свидетельствует о высокой плотности пленки электролита.

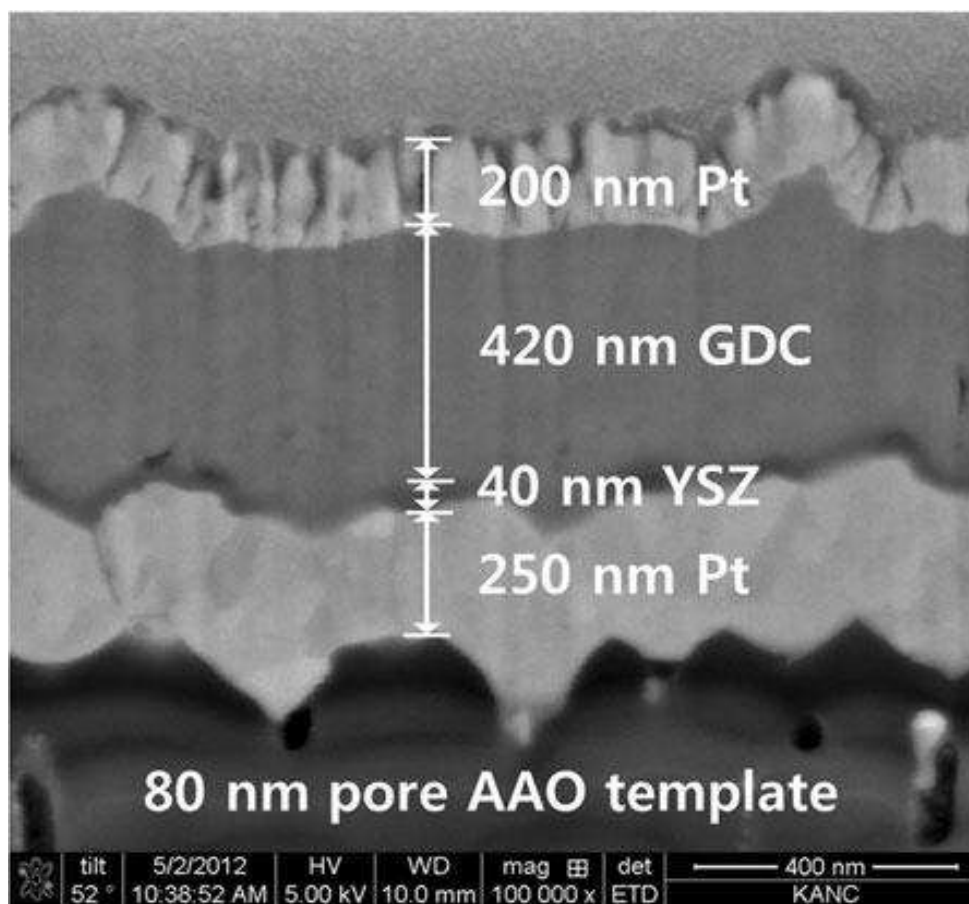


Рис. 3.19. Микрофотография поперечного сечения электрохимической ячейки с двухслойным электролитом GDC/YSZ [184].

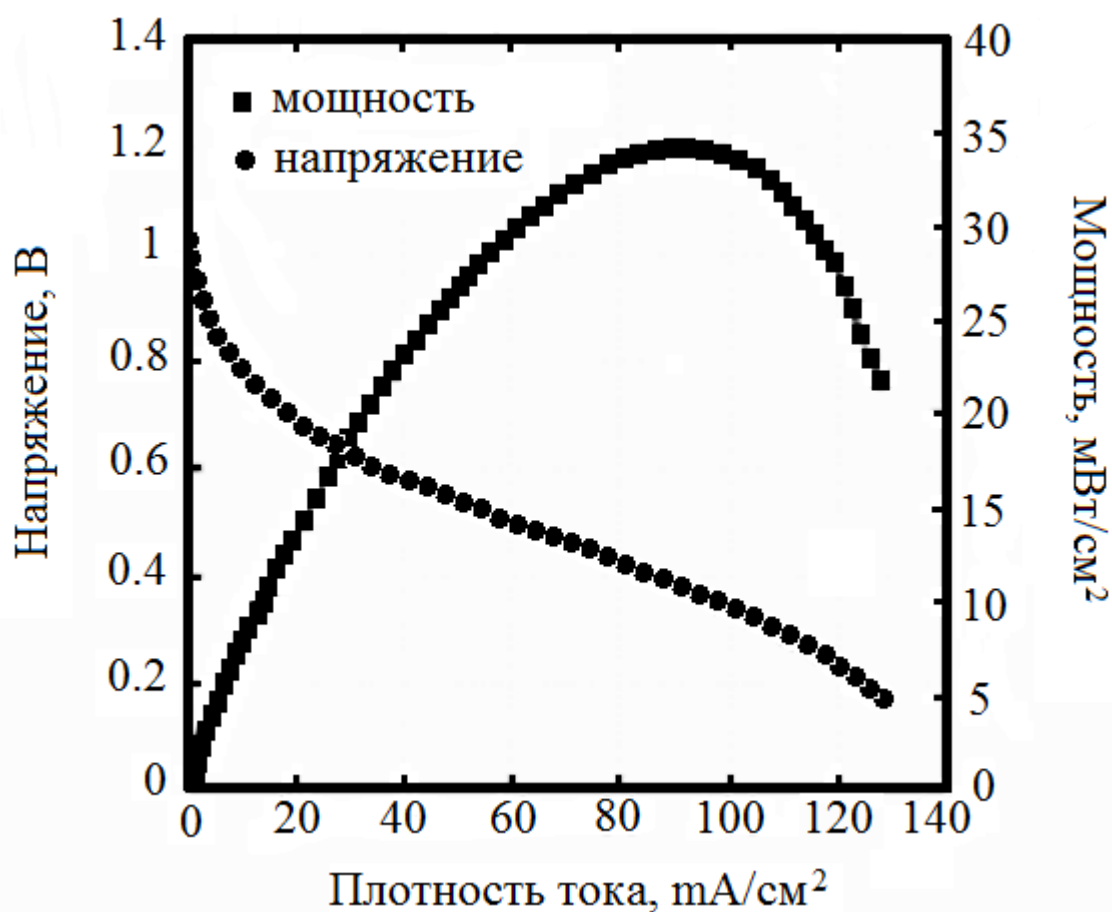


Рис. 3.20. Вольт-амперная и мощностная характеристики топливной ячейки с двухслойным пленочным электролитом GDC/YSZ при температуре 450°C [184]

При газофазном осаждении пленок твердооксидных электролитов для генерации газовой фазы нередко используют **распыление растворов или суспензий в аэрозоль**. В работе [185] было проанализировано влияние различных факторов, таких как температура подложки, состав и скорость подачи золя на морфологию пленок электролита YSZ, полученных с помощью электростатического распыления золя на пористые подложки NiO-YSZ. Пленки получали из раствора ацетилацетоната циркония и хлорида иттрия в смеси этанола с бутилкарбитолом. Было установлено, что при относительно низких температурах на подложку попадают крупные капли с избыточным количеством жидкости, что при быстром высыхании на подложке приводит к растрескиванию. С увеличением температуры подложки размер капель аэрозоля уменьшается, в результате удастся избежать суще-

ственного растрескивания. Однако из-за того, что часть капель аэрозоля успевает высохнуть и образовать твердые частицы, или сухой осадок, на поверхности осаждаются как капли, так и сухой осадок, в результате чего получается шероховатая пленка с микротрещинами по границам участков, где адсорбировался сухой осадок (рис. 3.21). Как видно на рисунке, изменение температуры подложки всего на  $5^{\circ}$  приводит к значительному изменению морфологии осаждаемой пленки. Такой же эффект имеет расстояние между соплом распылителя и подложкой: с увеличением этого расстояния степень высыхания капель аэрозоля увеличивается, следовательно, уменьшается размер капель и возрастает концентрация сухого осадка [186, 187].

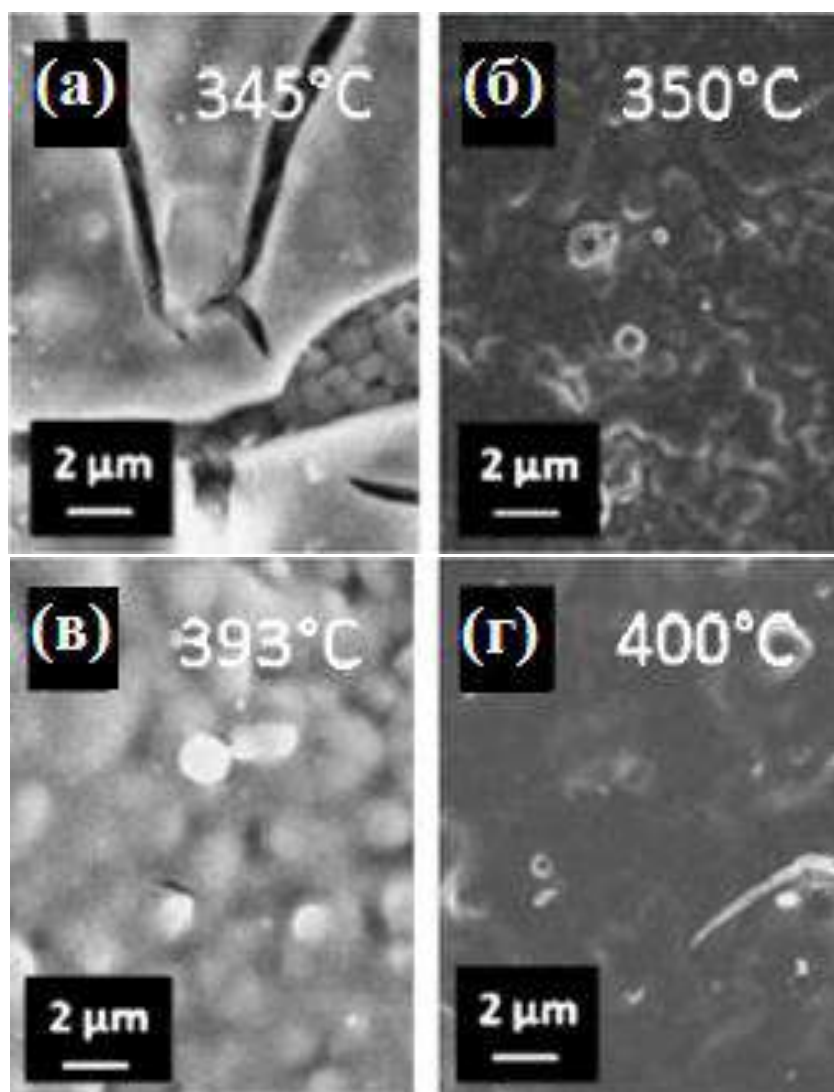


Рис. 3.21. Микрофотографии поверхности пленки YSZ, осажденной с помощью электростатического распыления золя на подложку NiO-YSZ при разных температурах [185]



Размер капель аэрозоля зависит также от скорости подачи раствора. При низкой скорости подачи образуются мелкие капли, которые высыхают на пути к подложке, на поверхности адсорбируется сухой осадок, и в результате образуется грубая неоднородная шероховатая пленка с большим количеством трещин. При высоких скоростях подачи раствора образуются крупные капли, из которых не успевает испариться растворитель до попадания на подложку; вследствие избыточного количества жидкой фазы при высыхании образуются трещины. Оптимальной является промежуточная скорость подачи раствора, при которой содержание жидкой фазы в частицах аэрозоля достаточно для образования однородной пленки, и вместе с тем при высыхании не возникают напряжения, приводящие к образованию трещин. В данном исследовании оптимальная скорость подачи раствора для формирования однородной сплошной пленки составила 0.4 мл/час (рис. 3.22). На морфологию пленки влияет также состав растворителя и концентрация прекурсоров в растворе. Таким образом, для получения гомогенной плотной пленки следует оптимизировать режим распыления так, чтобы у поверхности подложки появлялись капли одинакового размера сразу после испарения из них растворителя.

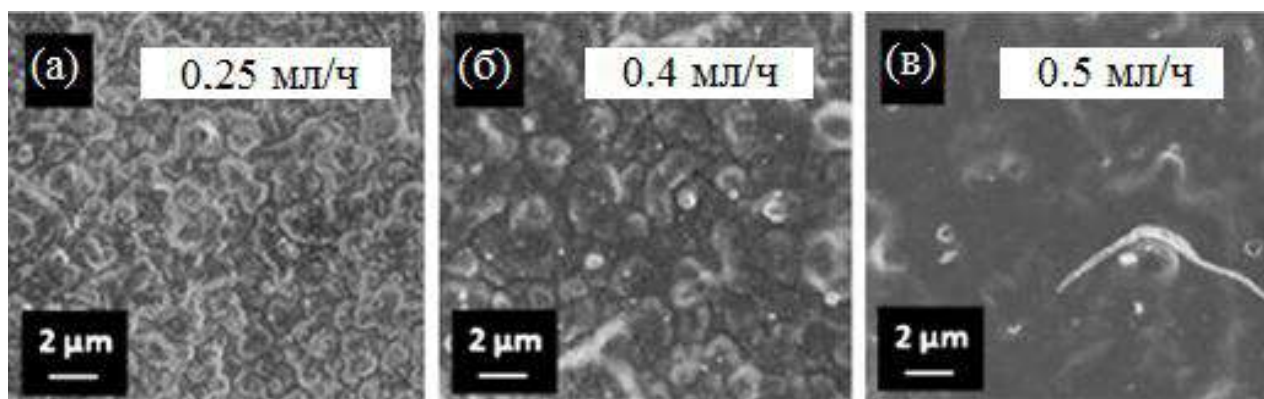


Рис. 3.22. Микрофотографии поверхности пленки YSZ, осажденной с помощью электростатического распыления золя на подложку NiO-YSZ при разной скорости подачи раствора из сопла распылителя [185].

Несмотря на предпринятые попытки оптимизировать режим распыления, авторам исследования [185] не удалось получить плотную пленку электролита YSZ на пористой подложке NiO-YSZ из коллоид-



ного раствора прекурсоров. Авторы решили эту задачу при использовании суспензии на основе порошка YSZ. При осаждении пленки YSZ с помощью электростатического распыления суспензии было установлено, что температура подложки имеет такое же влияние на микроструктуру пленки, как и в случае растворной технологии (рис. 3.23). Оптимальная температура подложки для формирования однородной сплошной пленки составила 100°C. Толщина пленки увеличивается с ростом концентрации порошка в суспензии (рис. 3.24).

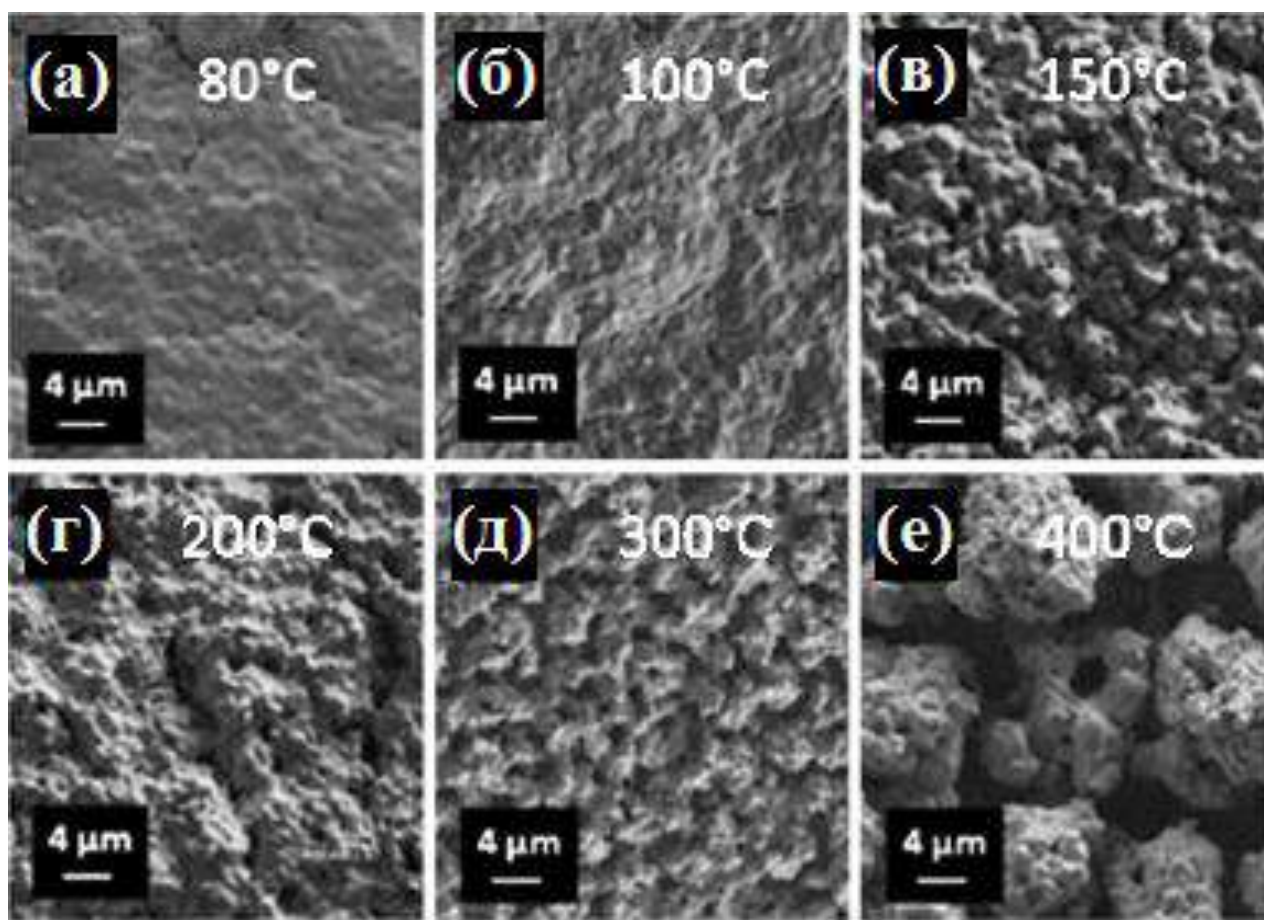


Рис. 3.23. Микрофотографии поверхности пленки YSZ, осажденной с помощью электростатического распыления суспензии на подложку NiO-YSZ при разных температурах подложки [185]

В последние годы интенсивно развиваются **газофазные методы осаждения** пленок твердооксидных электролитов **из металлоорганических соединений**, или MOCVD [188–196].

Российские ученые из Сибирского отделения РАН разработали химическую газофазную технологию MOCVD для получения плот-

ных пленок электролита YSZ на пористом несущем электроде [188–190]. В этих исследованиях газовая фаза формировалась путем введения в реакционную камеру летучих прекурсоров с потоком инертного газа-носителя. Сибирские ученые разработали научные основы методов синтеза исходных летучих соединений циркония и иттрия, определили температурные зависимости давления насыщенного пара при сублимации реагентов, изучили процессы термораспада реагентов в газовой фазе методом масс-спектрометрии.

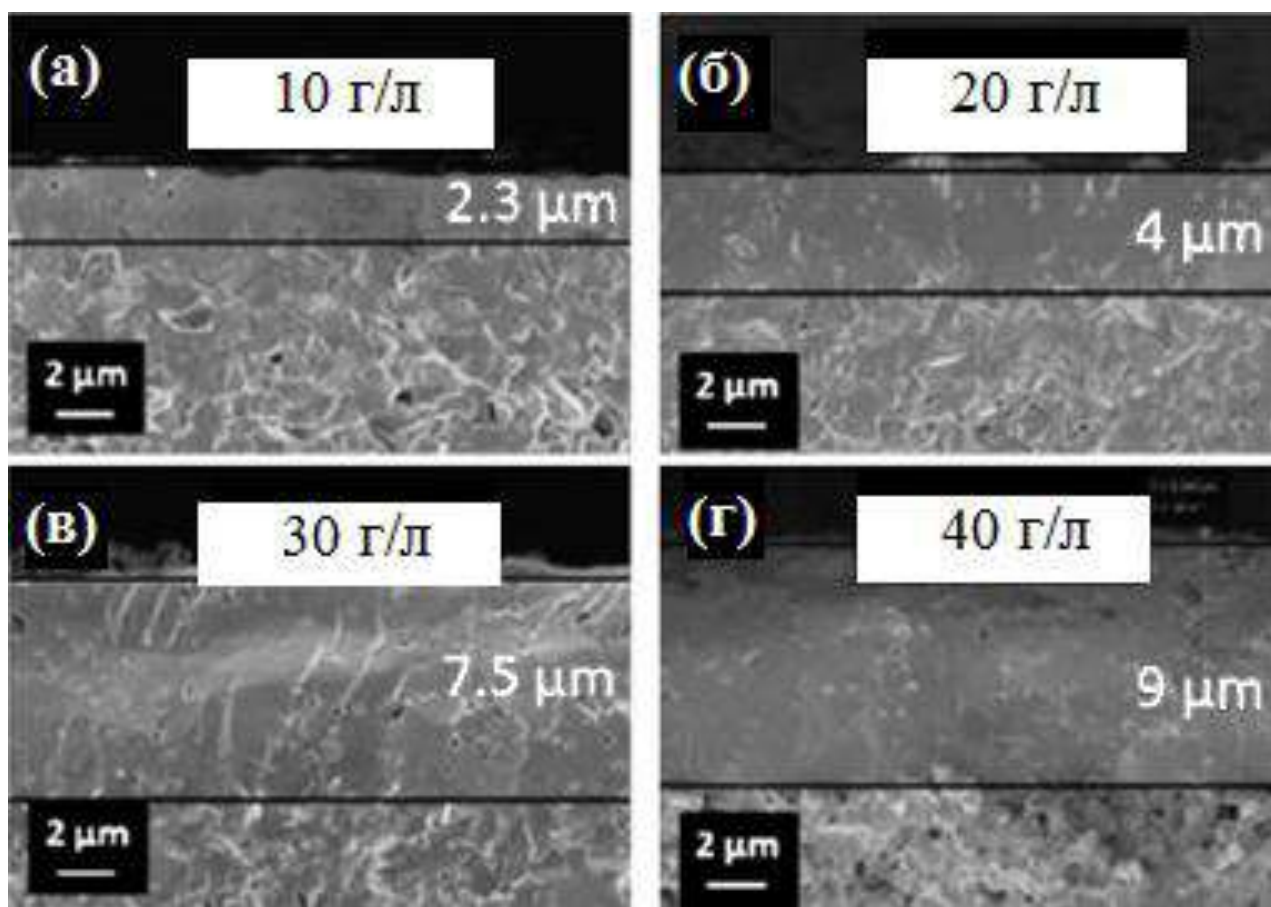


Рис. 3.24. Микрофотографии поверхности пленки YSZ, осажденной из суспензии с помощью электростатического распыления на подложку NiO-YSZ при разных концентрациях порошка YSZ в суспензии [185]

Полученные экспериментальные данные о термических свойствах реагентов позволили определить начальные температурные интервалы для проведения процесса осаждения пленок электролитов, а также рассчитать скорости массопереноса реагентов в зону реакции потоком инертного газа-носителя.

В качестве исходных реагентов по совокупности физико-химических свойств были использованы соединения летучего класса бета-дикетонатных комплексов металлов  $Zr(dpm)_4$  и  $Y(dpm)_3$ . Было показано, что более однородные по составу пленки получаются при отдельной сублимации реагентов в процессе генерации газовой фазы. При отработке методики осаждения пленок электролитов на несущие электроды варьировались следующие параметры: температура подложки, температуры испарителей, расходы газов реагента ( $O_2$ ) и носителя ( $Ar$ ), а также общее давление в реакторе. Все эти параметры в комплексе определяют процесс роста пленки электролита, ее структуру, фазовый и химический состав. При высокой скорости осаждения пленки имели столбчатую пористую структуру, при малых скоростях формировались анизотропные пленки (рис. 3.25).

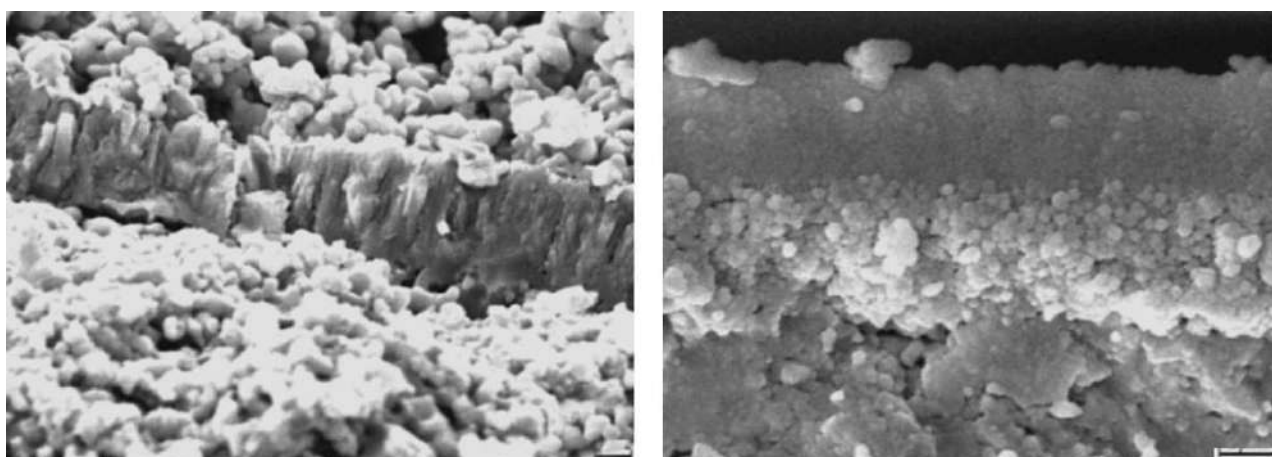


Рис. 3.25. Микрофотографии пленки электролита YSZ, полученной методом МOCVD на пористой подложке NiO-YSZ, при скорости осаждения 3.1 мкм/час (слева) и 0.8 мкм/час (справа) [190]

На основе полученных пленок электролита была изготовлена электрохимическая топливная ячейка, где в качестве топлива использовался водород, а окислителем являлся воздух. Напряжение разомкнутой цепи на ячейке при температурах 800–900°C составило 1.06–1.09 В, что подтвердило газоплотность полученной пленки электролита.

Технология осаждения электролитных пленок на пористых несущих электродах методом МOCVD разрабатывается многими группа-

ми исследователей за рубежом. В работах [191, 192] получены пленки YSZ из летучих бета-дикетонатных прекурсоров путем сублимации и подачи в реакционную камеру потоком инертного газа-носителя. В работе [193] также получены пленки YSZ на пористых никель-керметных подложках, однако в данном случае газовую фазу генерировали путем импульсного впрыскивания раствора прекурсоров, которые при нагревании образуют летучие соединения и осаждаются на поверхности подложки. В качестве металлоорганических прекурсоров использовали  $Zr(tmhd)_4$  и  $Y(tmhd)_3$  (tmhd 2,2,6,6-тетраметил-3, 5-гептан-3,5-дионат), температура осаждения составляла 800°C.

Авторы работы [193] показали, что плотность пленок электролита YSZ, осажденных по технологии MOCVD на пористых никель-керметных подложках, зависит от содержания кислорода в реакционной камере. Пленки имели плотную столбчатую микроструктуру при низком содержании кислорода и более рыхлую, пористую структуру при высоком содержании кислорода, что авторы связывают с восстановлением никеля в процессе осаждения пленки и связанным с этим изменением пористости подложки (рис. 3.26). Тестирование пленок на газоплотность показало, что при толщине пленки 2 микрометра натекание азота уменьшилось в 20 раз по сравнению с чистой подложкой.

Об осаждении плотных пленок YSZ на пористых анодных подложках методом MOCVD с плазменной обработкой для инициации разложения прекурсоров на поверхности подложки (Plasma-Enhanced CVD) и последующим синтезом при 1400°C сообщалось в работе [194]. В этом исследовании терт-бутоксид циркония и гексафторацетилацетонат иттрия использовались в качестве прекурсоров.



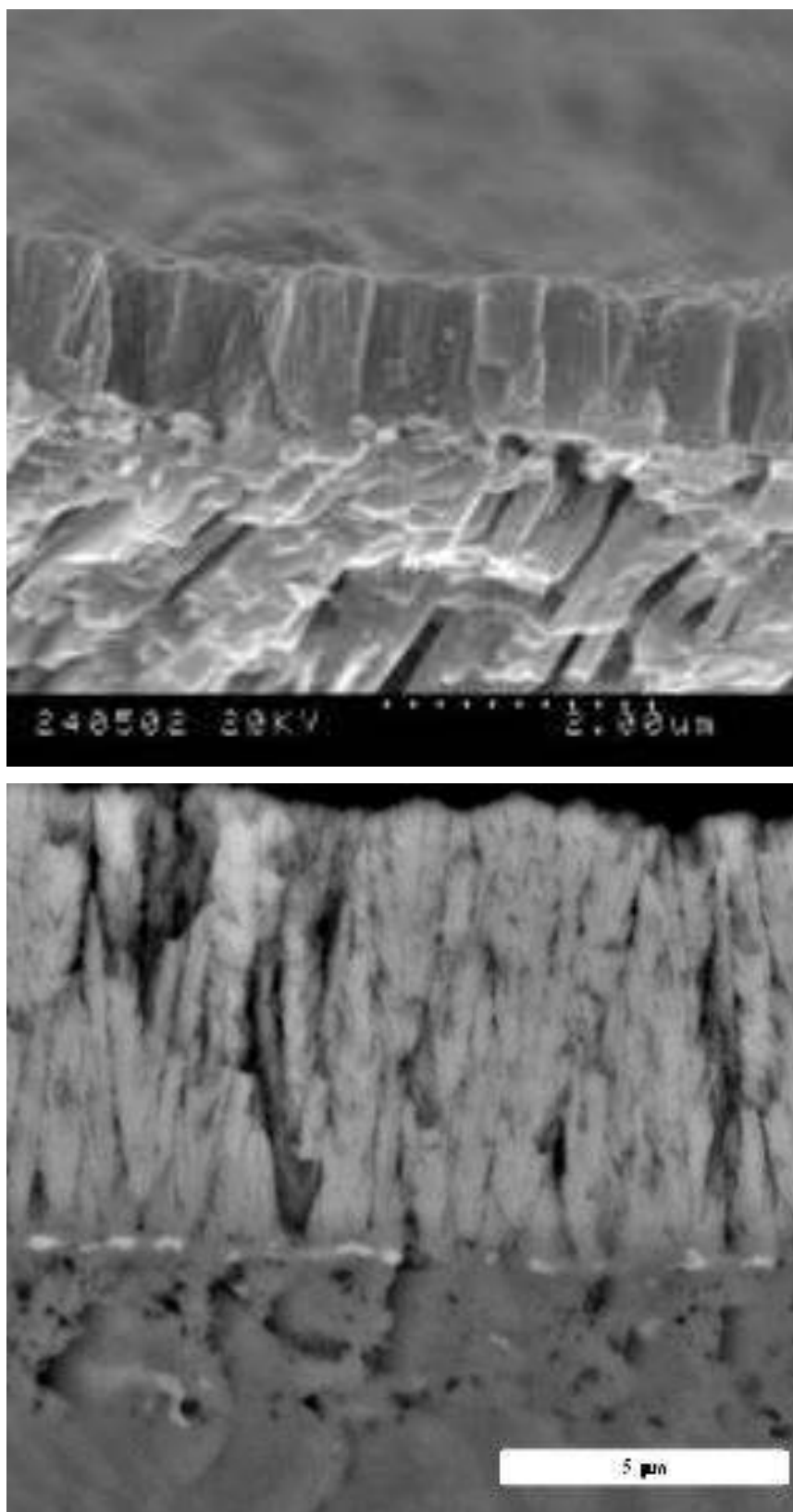


Рис. 3.26. Микрофотографии пленки электролита YSZ (поперечное сечение), полученной методом MOCVD на пористой подложке NiO-YSZ при низком (вверху) и высоком (внизу) содержании кислорода в реакционной камере [193]



В работе [195] описывается технология осаждения плотных пленок YSZ на пористых никель-керметных подложках методом MOCVD с импульсным впрыскиванием раствора прекурсоров с помощью ультразвукового распылителя. Распыление проводилось в атмосфере аргона при пониженном давлении (10 Па) на горизонтальную горячую подложку. После распыления раствора давление в камере кратковременно повышалось и возвращалось к прежнему значению в результате откачки. Авторы применили в качестве прекурсоров ряд коммерческих металлоорганических соединений циркония и иттрия и проанализировали эффективность их использования для получения плотных пленок электролита. Так, было показано, что в случае изопропоксида циркония скорость роста пленки сравнительно низкая, поэтому толщина полученной пленки была недостаточна для формирования плотного покрытия на пористом субстрате. При использовании n-пропоксида циркония скорость роста пленки была выше, особенно при нагревании емкости с раствором прекурсоров до 80°C. С увеличением скорости роста пленка выравнивала шероховатую поверхность пористой подложки, блокировала поры и образовывала плотное покрытие. При использовании 2-метил-2-бутоксидов циркония и метоксиэтоксидов иттрия были достигнуты максимальные скорости роста (7.5 мкм/час) и эффективность химического превращения прекурсоров в оксид (90 %); получены однородные плотные пленки электролита. Поперечное сечение пленки YSZ на пористом аноде NiO-YSZ представлено на рис. 3.27.

На основании проведенных исследований авторы рассматривают технологию MOCVD с импульсным распылением раствора прекурсоров как перспективный метод получения пленок твердооксидных электролитов.

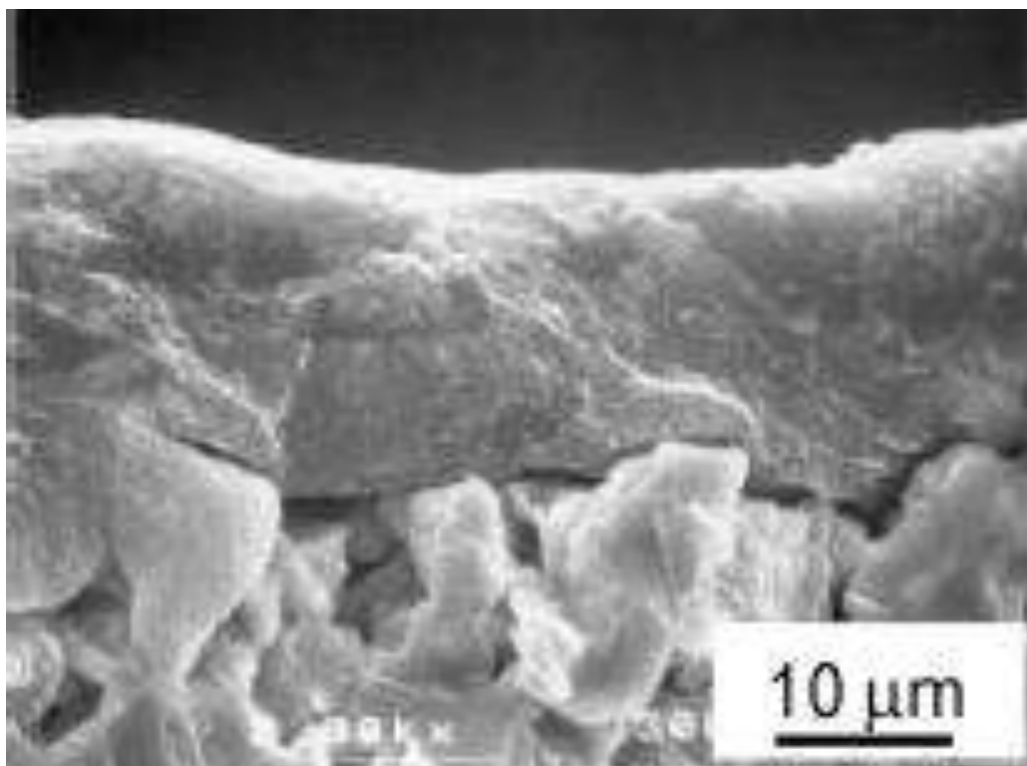


Рис. 3.27. Микрофотография поперечного сечения плотной пленки электролита YSZ на пористом аноде NiO-YSZ, осажденной методом MOCVD из раствора 2-метил-2-бутоксид циркония и метоксиэтоксид иттрия [195]

Для осаждения пленок твердооксидных электролитов применяется **комбинация методов химического и электрохимического газофазного осаждения (CVD-EVD)**. Эта технология была разработана компанией Westinghouse Electric Corporation [197, 198]. Схема процесса CVD-EVD представлена на рис. 3.28 [199]. При осаждении пленок по технологии CVD-EVD пористая керамическая мембрана разделяет реакционную камеру на две части, в одну из которых подается газообразный прекурсор (например, хлориды металлов –  $ZrCl_4$  и  $YCl_3$  при осаждении пленки YSZ), а в другую – кислородсодержащий газ (воздух,  $H_2O$ ). Электрохимическое осаждение является двухэтапным процессом. На первом этапе протекает обычное химическое осаждение, в процессе которого молекулы прекурсора окисляются, образуя оксид металла (YSZ), который постепенно закрывает поры в керамической мембране. На втором этапе, когда диффузия газообразных реагентов по порам прекращается (все поры закрыты), процесс образования оксида протекает благодаря градиенту электрохимического по-

тенциала элементов на оксидной пленке. На этой стадии ионы кислорода диффундируют через пленку оксида и взаимодействуют с хлоридом металла с образованием оксида. В результате образуется пленка оксида металла на пористой подложке. Процесс электрохимического осаждения возможен, когда пленка оксида обладает смешанной кислородноионной и электронной проводимостью.

Очевидно, что скорость роста пленки в процессе электрохимического осаждения зависит от температуры, так как проводимость оксида носит активационный характер. С увеличением температуры осаждения от 800 до 1000°C скорость роста пленки YSZ возрастает втрое. С помощью технологии CVD-EVD успешно получены пленки электролита на пористых керамических подложках.

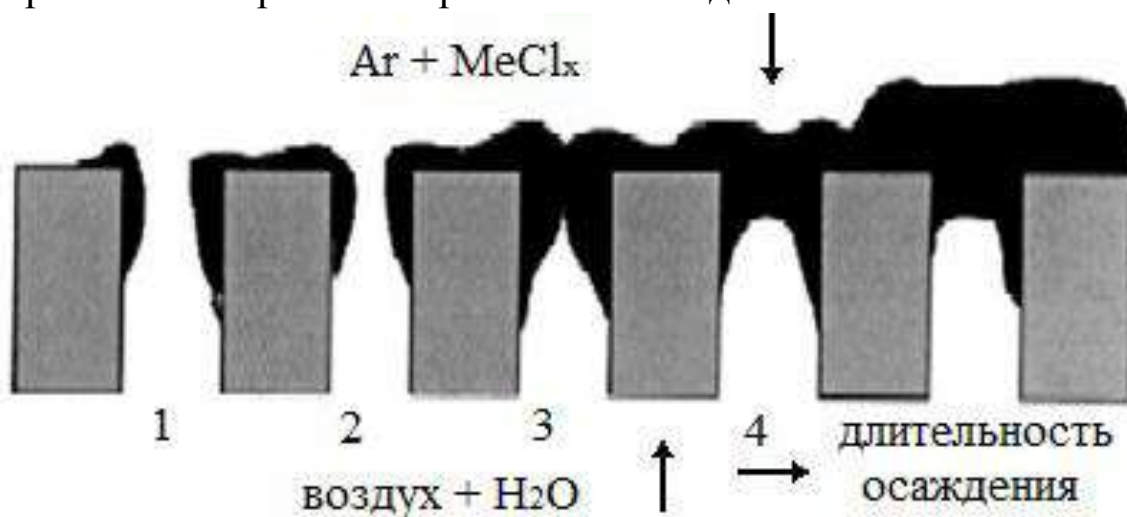


Рис. 3.28. Схема осаждения пленки оксида металла по технологии CVD-EVD [199]

**Химическая технология осаждения пленок твердооксидных электролитов из растворов неорганических солей металлов** в течение последних лет разрабатывается в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, в том числе автором данной книги [129–131, 170, 200]. Растворный метод имеет множество достоинств. Катионный состав раствора легко варьировать и тем самым гибко изменять состав пленки. Толщина пленки зависит от вязкости раствора – увеличивая вязкость, можно получать более толстые пленки, и наоборот. Варьировать вязкость раствора возможно путем изменения концентрации солей (в пределах их растворимости), а также, добав-

ляя в раствор органический загуститель (например, поливинилбутираль (ПВБ) в спиртовые растворы). Однако при использовании вязких растворов часто происходит растрескивание и отслаивание пленок, как отмечалось в главе 1. Применение низковязких растворов дает возможность наносить тонкий слой раствора на поверхность подложки, что позволяет избежать образования трещин при высушивании и термообработке и синтезировать плотные пленки.

Исследование механизма роста пленок из растворов на моно- и поликристаллических подложках YSZ показало, что на начальном этапе формирования пленки на поверхности подложки образуются многочисленные зародыши твердой фазы (механизм Вольмера – Вебера), затем они растут изотропно до смыкания границ соседних кристаллитов, после чего протекает анизотропный рост зерен. При этом между зернами, как правило, образуются наноразмерные поры. Изучение микроструктуры пленок показало, что при введении в пленкообразующий раствор загустителей образуются более пористые пленки, что, очевидно, обусловлено выгоранием органики при отжиге. На рис. 3.29 представлены микрофотографии пленок  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , осажденных из растворов солей в этаноле с добавлением загустителя (1 масс % ПВБ) и без загустителя, демонстрирующие более плотную структуру пленок при отсутствии ПВБ.

Преимуществом растворного метода осаждения пленок является возможность получать пленки с различной микроструктурой и, следовательно, свойствами, так как свойства пленки в значительной степени зависят от ее морфологии, путем изменения режима термообработки. При изучении микроструктуры пленок на основе цирконатов кальция и стронция, осажденных из химических растворов солей в этаноле на плотных подложках, было установлено, что размер зерна пленки зависит от продолжительности высокотемпературной обработки. После отжига в течение 1–2 часов при  $1000^\circ\text{C}$  средний размер зерна составляет около 100 нм.



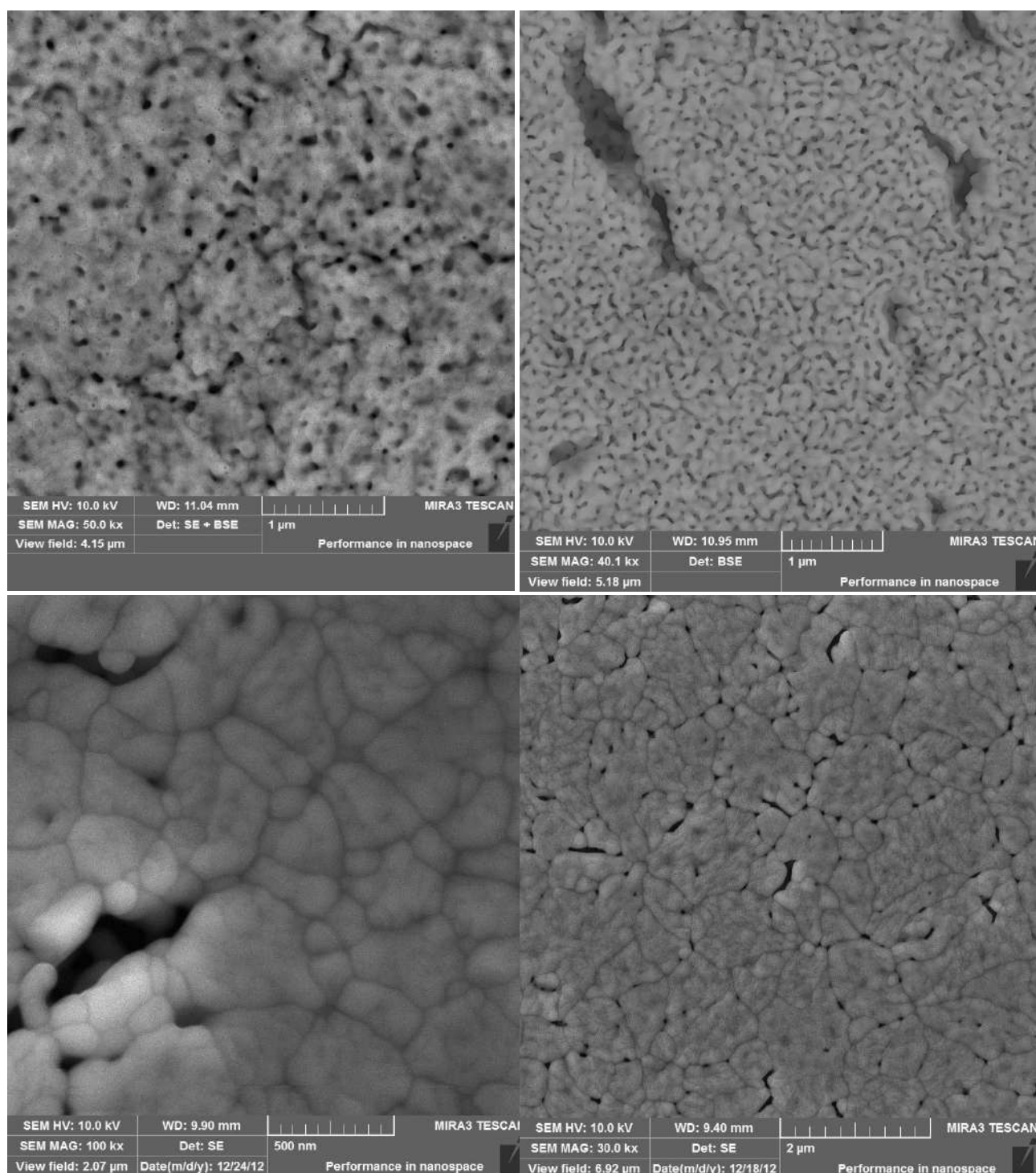


Рис. 3.29. Электронные микрофотографии пленки  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , осажденной из растворов с добавлением загустителя ПВБ (вверху) и без загустителя

С увеличением времени отжига зерна растут по нормальному механизму, а при достижении зерном размера, равного толщине пленки, начинается аномальный рост зерен, в результате которого образуются



крупнокристаллические пленки с латеральным размером зерна, в несколько раз превышающим толщину пленки [129, 130]. Так, в пленках  $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  толщиной около 100 нм после отжига при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 20 часов размер зерна составляет 300–600 нм (рис. 3.30).

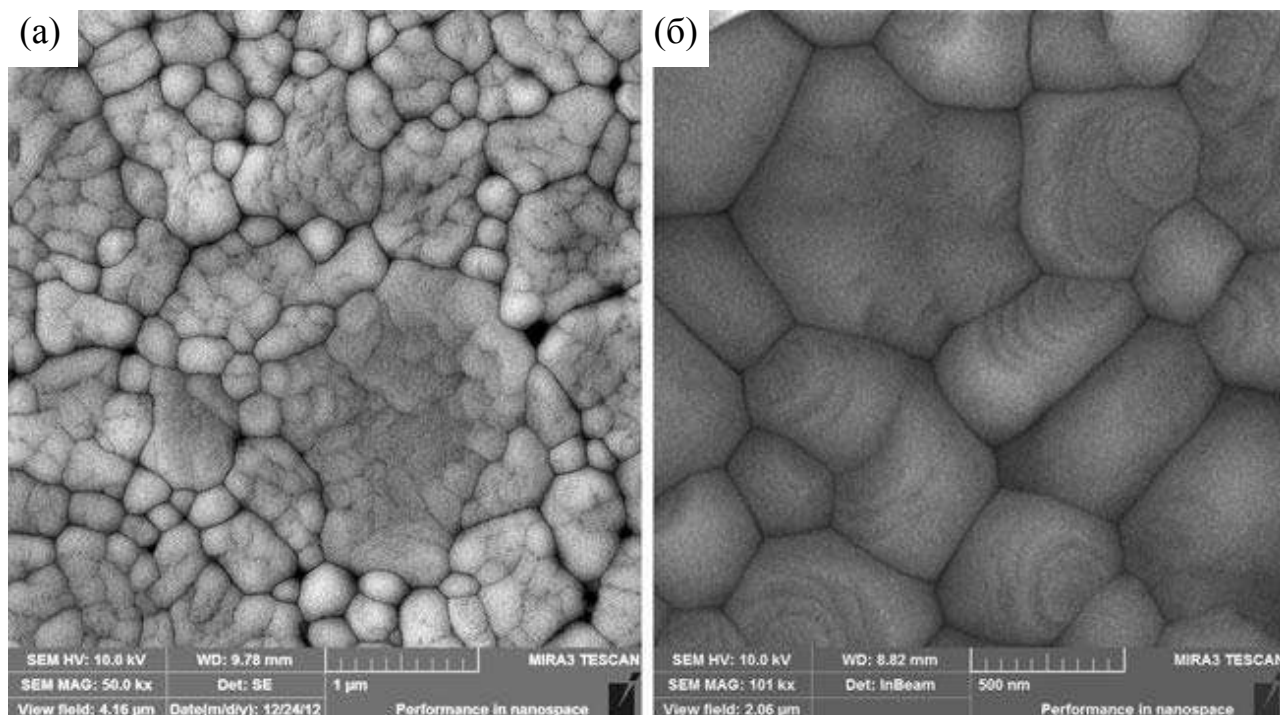


Рис. 3.30. Электронные микрофотографии пленки  $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , полученной из химических растворов, после отжига при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 2 часов (а) и 20 часов (б) [130]

Значительный эффект на микроструктуру осаждаемой пленки оказывает состояние поверхности подложки, в том числе ее кристаллографическая ориентация [169, 170]. Как можно видеть на рис. 3.31, для роста зерен в пленках на основе цирконата кальция на монокристаллах YSZ предпочтительной является ориентация подложки (110) [170]. Крупнокристаллическая пленка  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  с латеральным размером зерна до 3 микрометров, осажденная на монокристалле с ориентацией (110), обладает большей механической твердостью и электропроводностью по сравнению с пленками, полученными на кристаллах с ориентацией (100) и (111). Различие свойств связано с особенностями микроструктуры пленки.

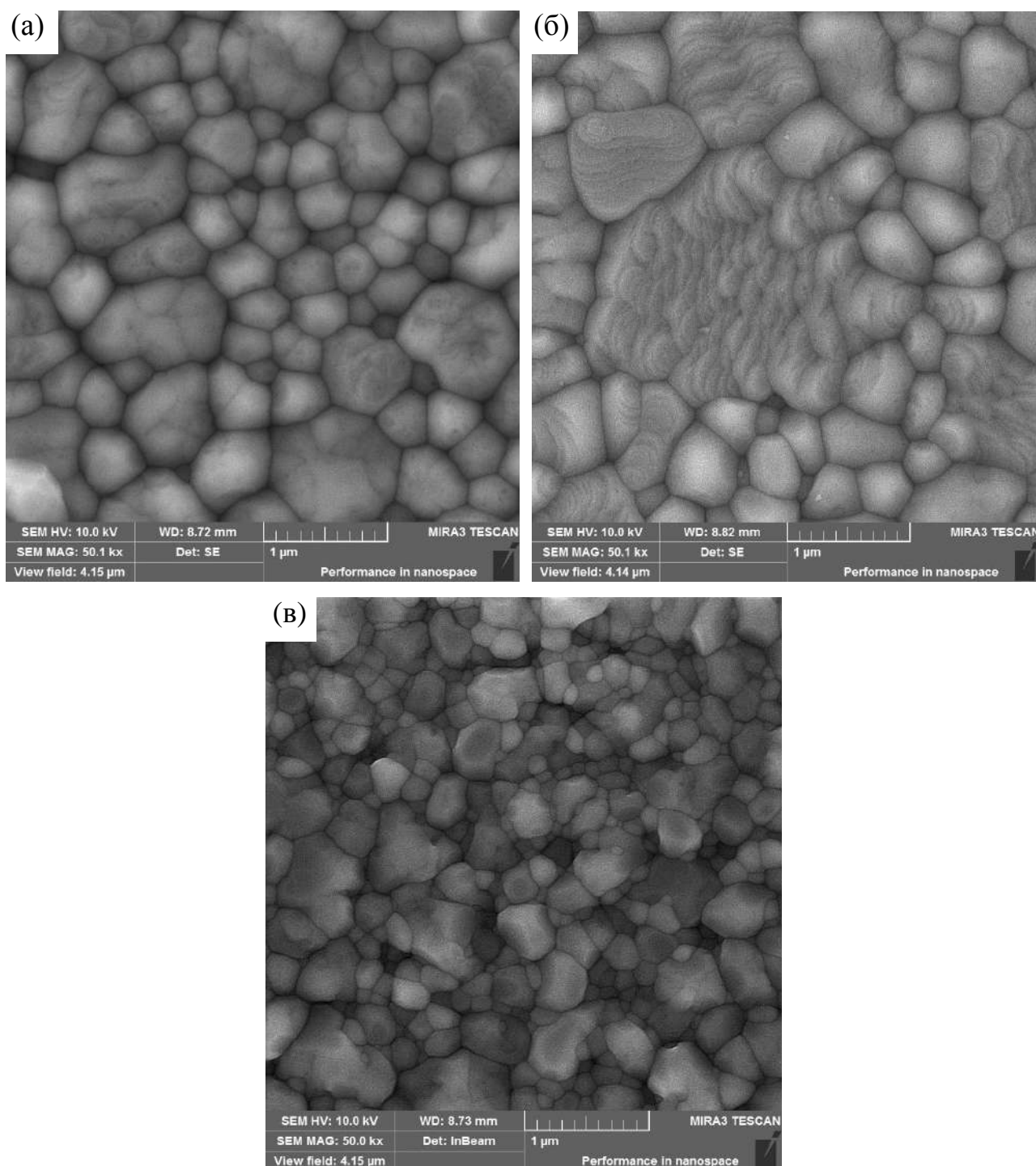


Рис. 3.31. Электронные микрофотографии пленки  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , осажденной из растворов солей на монокристаллах YSZ с ориентацией поверхности (а) (100), (б) (110) и (в) (111) [170]

С помощью технологии осаждения пленок из истинных растворов, имеющих низкую вязкость, могут быть получены плотные пленки электролитов как на плотных, так и на пористых подложках. При осаждении на пористый несущий электрод благодаря малой вязкости и, следовательно, хорошей текучести раствор легко затекает в раз-

личные микродефекты, поры, царапины и т. п. на поверхности подложки, заполняя их. На микрофотографии поверхности пленки  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , полученной с помощью атомно-силового микроскопа (рис. 3.32) можно видеть, как пленка плотно закрыла царапину на подложке [129].

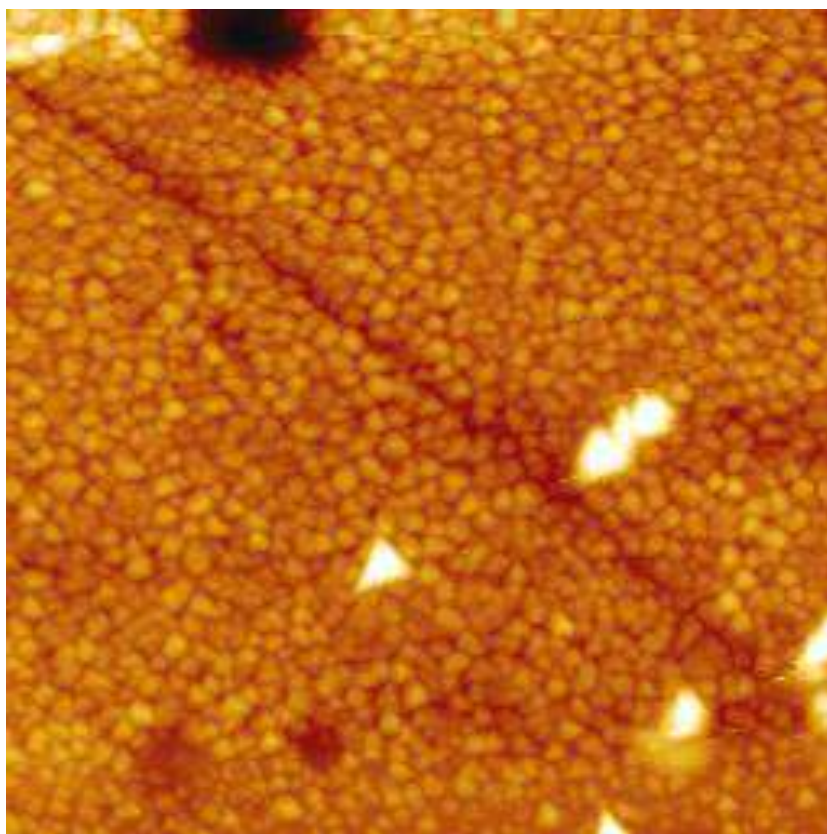


Рис. 3.32. Микрофотография  $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}^2$  поликристаллической пленки  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , осажденной из растворов солей, полученная с помощью атомно-силового микроскопа [129]

Для получения газонепроницаемой пленки электролита на пористом шероховатом электроде необходимо многократное послойное нанесение раствора прекурсоров. При нанесении на пористый субстрат раствор проникает в поры на определенную глубину, формируя переходный композитный слой, состоящий из двух фаз. Наличие такого переходного слоя на границе электролит – электрод способствует расширению трехфазной границы, на которой протекают электрохимические реакции в топливном элементе, и, следовательно, увеличению эффективности ТОТЭ. При каждом последующем нанесении раствора пористость поверхности уменьшается и постепенно форми-

руется все более плотная пленка. На рис. 3.33 приведена микрофотография поперечного сечения пленки протонного электролита  $\text{CaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , осажденной из растворов солей на пористой подложке  $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , после 5-кратного нанесения раствора [200]. Можно видеть, что образовалась пористая пленка электролита толщиной около 300 нм. Газопрочные пленки толщиной несколько микрометров были получены после многократного нанесения раствора (рис. 3.34).



Рис. 3.33. Микрофотография поперечного сечения пленки  $\text{CaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , осажденной из растворов солей на пористой подложке  $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , после 5-кратного нанесения раствора [200]



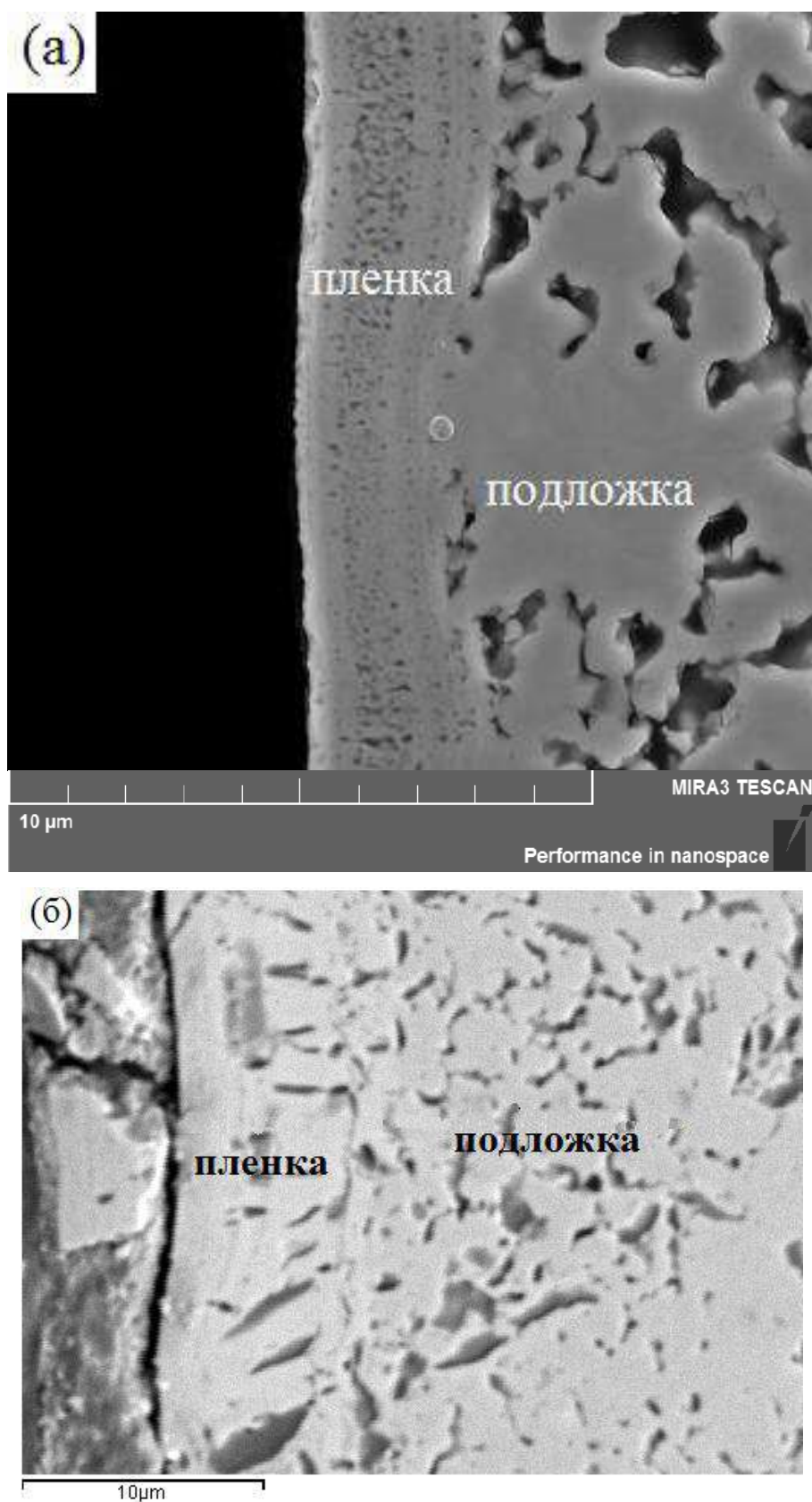


Рис. 3.34. Микрофотография поперечного сечения пленки  $\text{CaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ , осажденной из растворов солей на пористой подложке  $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , после (а) 15-кратного и (б) 20-кратного нанесения раствора методом окунания [200].



Малая толщина последовательно осаждаемых слоев пленки способствует лучшей адгезии и позволяет избежать образования трещин при высушивании и термообработке. Благодаря возможности легко изменять вязкость пленкообразующего раствора путем введения загустителей (поливинилбутираль и др.) можно варьировать количество наносимого раствора и, следовательно, толщину получаемого покрытия с тем, чтобы уменьшить число циклов «нанесение раствора – синтез» для получения плотной пленки. Однако с увеличением вязкости появляются проблемы, характерные для технологии золь-гель, а именно, растрескивание покрытий при высушивании. Поэтому необходим тщательный подбор параметров раствора для нанесения пленки и режимов термообработки для конкретных материалов.

При использовании химической технологии **золь-гель** можно получать более толстые пленки. Толщину пленки легко варьировать путем изменения вязкости золя. Основным препятствием при применении технологии золь-гель является сложность получения пленок без трещин, которые образуются при высушивании геля в результате механических напряжений. Тем не менее, сообщается об осаждении плотных пленок YSZ на пористых катодных подложках  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  по технологии золь-гель в результате 14 нанесений золя путем центрифугирования [201]. Плотные без трещин пленки электролита YSZ на пористых подложках из оксида алюминия получены в работах [202, 203]. Методом золь-гель были получены газоплотные пленки электролита YSZ на пористых подложках из анодного материала NiO-YSZ путем окунания подложек в золь [204]. Авторы [204] отмечают, что избежать образования трещин и дефектов при осаждении пленок методом золь-гель не удастся. Однако плотную пленку можно получить путем многократного нанесения раствора. На рис. 3.35 показано, как постепенно увеличивается плотность пленки при последовательном увеличении числа циклов окунание-высушивание-синтез.

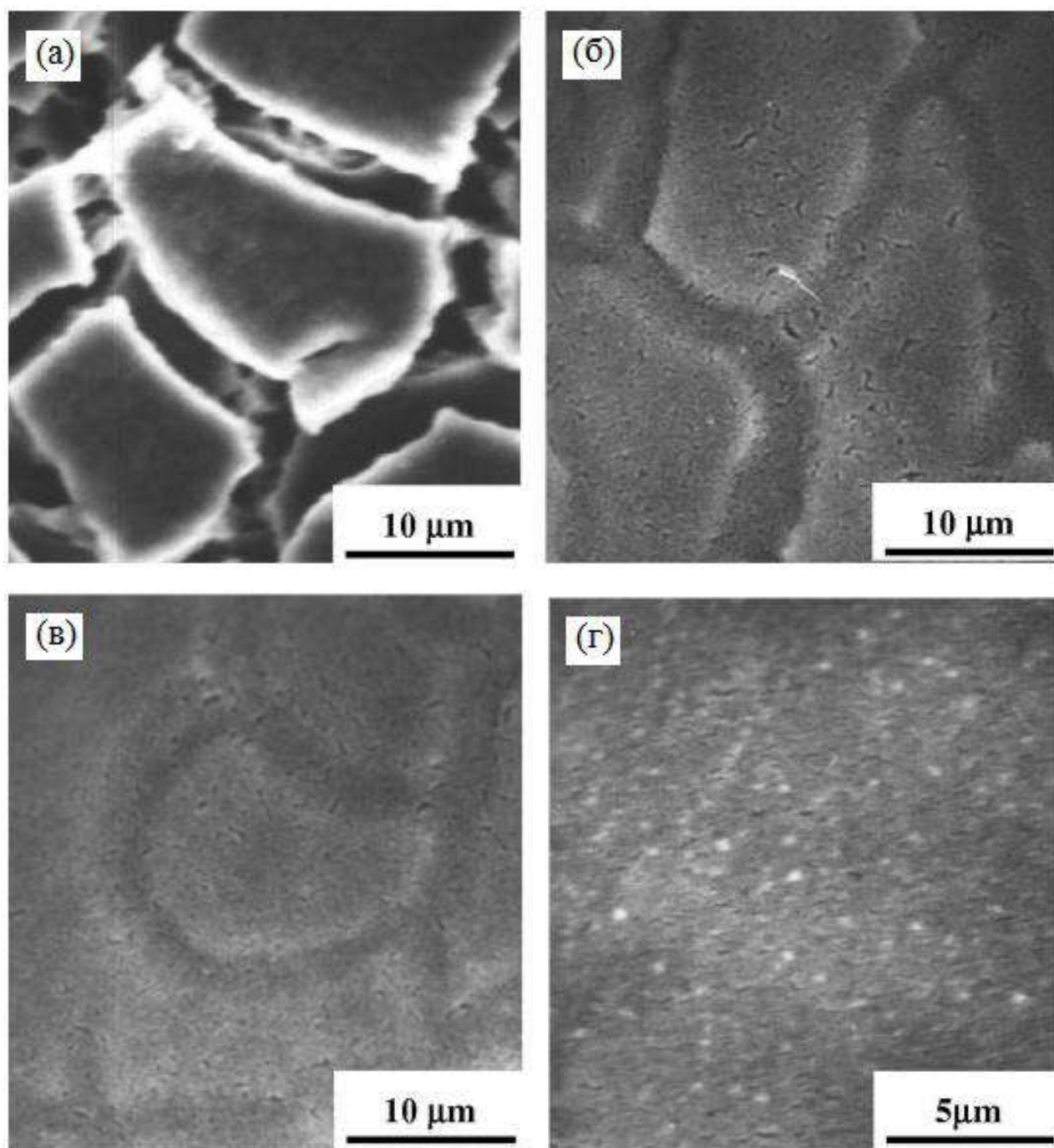


Рис. 3.35. Электронные микрофотографии поверхности пленки YSZ на пористой подложке NiO-YSZ по технологии золь-гель:

*(а) пленка с множеством трещин, (б) та же пленка после одного дополнительного окунания, (в) та же пленка после трех дополнительных окунаний, (г) та же пленка после пяти дополнительных окунаний [204]*

Пленки твердооксидных электролитов на пористых электродах успешно получают методом **электрофоретического осаждения**. Первые исследования, показавшие возможность получения тонких керамических пленок YSZ, появились около 20 лет назад [146, 205].

Об успешном получении плотной пленки электролита YSZ толщиной 2 мкм на пористой подложке NiO-YSZ методом **электрофоретического осаждения** из суспензии нанокристаллического порошка YSZ в этаноле с добавкой поливинилбутираля в качестве загустителя сообщается в работе [206]. В ванне с суспензией размещали параллельно две пластины – из нержавеющей стали и меди, которые выполняли функции соответственно анода и катода. К медной пластине (катоде) присоединяли пористую подложку NiO-YSZ, предварительно покрытую графитом для увеличения электрической проводимости. Осаждение проводили при постоянном напряжении 10 В в течение 3 минут с последующим спеканием при 1400°C в течение 2 часов. Результаты исследования методом СЭМ морфологии пленок YSZ после спекания показали (см. рис. 3.36), что пористость подложек имеет незначительное влияние на плотность пленки электролита, больший эффект оказывает величина усадки подложки при совместном спекании – она должна быть близка к усадке электролита, которая, по данным авторов, составляет 32 % при температурах 1200°C и выше. Наиболее плотные пленки электролита YSZ были получены на подложках NiO-YSZ с максимально близкой линейной усадкой при спекании – 31%. Таким образом, метод электрофоретического осаждения из суспензии может быть рекомендован для получения газонепроницаемых пленок на пористых подложках. Метод не требует вакуума, что делает его относительно экономичным. Однако для успешной реализации данной технологии необходим тщательный подбор материалов пленки и подложки с точки зрения термической совместимости, поскольку одной из стадий процесса является их совместное спекание.

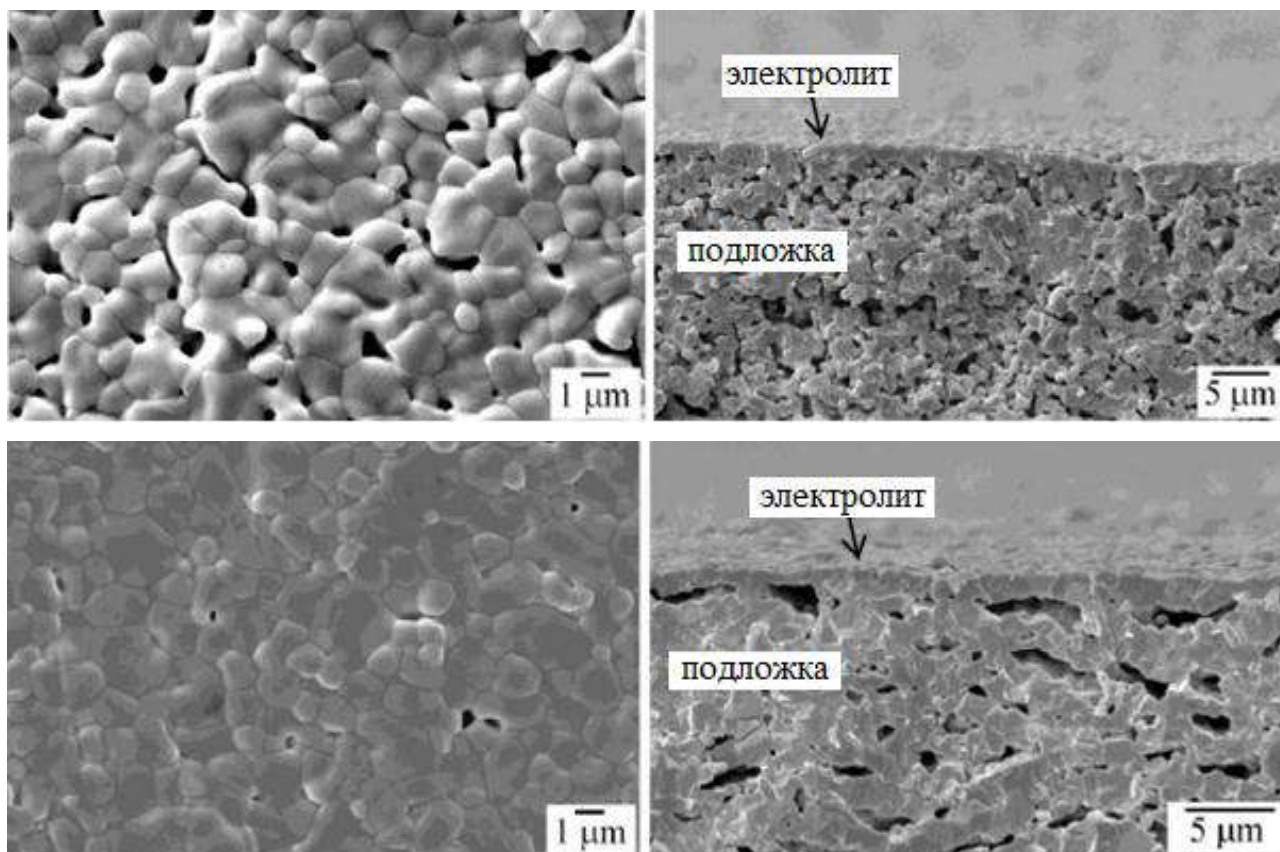


Рис. 3.36. Электронные микрофотографии поверхности (слева) и поперечного сечения (справа) пленок YSZ, полученных методом электрофоретического осаждения на подложках NiO-YSZ с пористостью 15 % и линейной усадкой при спекании 27% (вверху) и с пористостью 25 % и усадкой 31% (внизу) [206]

Как отмечалось выше, научные основы электрофоретического осаждения пленок оксидных электролитов на пористых электродах разрабатываются в Институте электрофизики УрО РАН [138, 139]. Уральские ученые научились получать газоплотные пленки твердооксидных электролитов на пористых электродах из суспензий на основе нанопорошков с размером частиц порядка 10 нм. Так, были осаждены пленки электролита YSZ из суспензий на основе нанопорошков с размером зерна 11 нм и удельной поверхностью  $55 \text{ м}^2$  на пористом катоде  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  (LSM) со средним размером сквозных пор около 0.3 микрон [138]. Были установлены факторы, определяющие устойчивость суспензии и степень агрегирования частиц, способы управления этими параметрами и их влияние на качество получаемых покрытий. В результате исследований было показано, что необходимым условием получения стабильных суспензий является хо-

рошая сольватирующая способность применяемой дисперсионной среды. Размер мицелл YSZ в суспензии зависит от pH дисперсионной среды. Эффективным для диспергирования нанопорошка является использование ультразвуковой обработки. Образующийся в результате электрофоретического осаждения слой осадка хорошо заполняет поры на поверхности пористой подложки, формируя развитую границу между катодом-подложкой и твердым электролитом. Это является дополнительным преимуществом, позволяющим снизить внутренние потери в топливном элементе.

Результаты исследований, рассмотренных в данной главе, показывают, что в области получения плотных пленок твердооксидных электролитов в последние годы достигнут значительный прогресс. Для осаждения пленок применяется широкий спектр методов, причем каждый из них позволяет с той или иной степенью успеха решить проблему получения газоплотных пленок электролитов на пористом субстрате (электроде). Выбор наиболее подходящего метода зависит от состава электролита и несущего электрода, предъявляемых к ним требований, технологичности и экономической целесообразности.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание тонких пленок – современное быстро развивающееся научно-техническое направление. Развитие технологий осаждения пленок твердооксидных электролитов имеет большое значение для разработки ТОТЭ, работающих при пониженных температурах. При разработке ТОТЭ на пленочном электролите сложную задачу представляет осаждение газонепроницаемой пленки электролита на пористом несущем электроде. Как свидетельствуют публикации последних лет, для решения этой задачи применяется обширный спектр тонкопленочных технологий.

Однако, несмотря на прогресс, достигнутый в последние годы, в этой области остается немало нерешенных проблем. Часть из них связана с необходимостью использования дорогостоящего оборудования, сложностью его эксплуатации и, как следствие, с высокой стоимостью полученных пленок, тормозящей коммерциализацию ТОТЭ. С этой точки зрения перспективными являются химические растворные технологии осаждения пленок, которые не требуют вакуума и, соответственно, оборудования для его создания и контроля, а способы нанесения раствора на поверхность подложки сравнительно просты.

Серьезную проблему при получении пленочных электролитов представляет взаимодействие материалов пленки и подложки в процессе осаждения, термообработки и при дальнейшей эксплуатации, что ведет к деградации свойств компонентов ТОТЭ и сокращению срока эксплуатации. Несомненно, что для решения задачи создания ТОТЭ на основе пленочного электролита необходимы дальнейшие исследования.

В книге рассмотрены наиболее распространенные технологии осаждения пленок, применяемые в настоящее время, приведена классификация методов на основе механизма формирования пленки и фазового состояния осаждаемого материала. В связи с определяющим влиянием микроструктуры пленок на их функциональные свойства проведен анализ факторов, влияющих на закономерности зарождения, роста и эволюции пленок. Обобщены имеющиеся в литературе данные по осаждению пленок твердооксидных электролитов для ТОТЭ, проанализировано влияние технологии и параметров процесса осаждения на микроструктуру получаемых пленок.

Автор надеется, что комплекс знаний, изложенных в книге, послужит хорошим подспорьем для исследователей в области пленочных твердооксидных электролитов и разработки ТОТЭ на основе пленочного электролита.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vapour Deposition / Eds.: C.F. Powell, J.H. Oxley, J.M. Blocher, Jr. – NY: John Wiley, 1966. – 725 p.
2. Azoulay J., Goldschmidt D. Resistive evaporation of superconducting Y-Ba-Cu-O thin films from a single source // Appl. Phys. Lett. – 1989. – V. 54. – P. 2467–2469.
3. Reddy D.S., Reddy B.K., Reddy N.K., Gunasekhar K. R., Reddy P.S. Structural and Electrical Properties of Resistive Thermal Evaporated  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  Nano-Crystalline Films // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. – 2007. – V. 37. – P. 373–376.
4. Берлин Е.В., Двинин С.А., Сейдман Л.А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок. – М.: Техносфера, 2007. – 176 с.
5. Jaeger Richard C. Film Deposition // Introduction to Microelectronic Fabrication. – 2nd. – Upper Saddle River: Prentice Hall, 2002. – 316 p.
6. Semiconductor Devices: Physics and Technology / Ed.: S.M. Sze. – NY: John Wiley, 1969. – 812 p.
7. Kuzmichev A., Tsybulsky L. Evaporators with Induction Heating and Their Applications // Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials / Ed.: S. Grundas. – InTech, 2011. – 766 p.
8. Иванов А., Смирнов Б. Электронно-лучевое напыление: технология и оборудование // Наноиндустрия. – 2012. – № 6. – Вып. 36. – С. 28–34.
9. Брус В.В., Ковалюк З.Д., Марьянчук П.Д. Оптические свойства тонких пленок  $\text{TiO}_2\text{--MnO}_2$ , изготовленных по методу электронно-лучевого испарения // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. – Вып. 8. – С. 110–113.
10. Movchan B.A. EB-PVD technology in the gas turbine industry: present and future // Journal of Materials. – 1996. – № 11. – P. 40–45.
11. Singh J. Ion-beam assisted, electron beam physical vapor deposition // ASM Journal. – 1996. – V. 12. – P. 27–28.
12. Halan W.K., Lee D. Electron beam physical vapor deposition process for coating gas turbine airfoils // High-Temperature Protective Coatings, S.C. Singhal, ed. Metallurgical Society of AIME. – 1983. – P. 3–12.
13. Laukaitis G., Dudonis J., Milcius D. Morphology and growth of e-beam deposited YSZ thin films // Vacuum. – 2007. – V. 81. – P. 1288–1291.
14. Laukaitis G., Dudonis J., Milcius D. Microstructure and surface morphology of YSZ thin films deposited by e-beam technique // Applied Surface Science. – 2008. – V. 254. P. 2980–2987.

15. *He X., Meng B., Sun Y., Liu B., Li M.* Electron beam physical vapor deposition of YSZ electrolyte coatings for SOFCs // *Applied Surface Science*. – 2008. – V. 254. – P. 7159–7164.
16. *Yang S., Kim K., Choi H.* The Properties of Co- and Fe-Doped GDC for Low-Temperature Processing of Solid Oxide Fuel Cell by Electron-Beam Evaporation // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2013. – № 8. – P. 5794–5799.
17. *Bakish R. A.* Introduction to electron beam technology. – Wiley, 1962. – 452 p.
18. *El-Kareh A.B.* Electron beam and laser beam technology. – Academic Press, 1968. – 300 p.
19. *Schiller S., Heisig U., Panzer S.* Electron Beam Technology. – NY: Wiley Interscience Publications, 1982. – 508 p.
20. *Fuke I., Prabhu V., Baek S.* Computational Model for Predicting Coating Thickness in Electron Beam Physical Vapor Deposition // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2005. – V. 7. – № 2. – P. 140–152.
21. *Brown I.G.* Cathodic Arc Deposition of Films // *Annual Review of Materials Science*. – 1998. – V. 28. – P. 243–269.
22. *Martin P.M.* Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology. – William Andrew, 2009. – 936 p.
23. *Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И.* Особенности импульсного лазерного осаждения тонкопленочных покрытий с применением противokaпельного экрана // *Журнал технической физики*. – 2009. – Т. 79. – Вып. 11. – С. 120–127.
24. *Бояркин О.В., Буримов В.Н., Голубев В.С. и др.* Распределение иттрия по скоростям в лазерной плазме, возникающей при распылении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -мишени // *Известия Академии Наук. Серия физическая*. – 1993. – Т. 57. – № 12. – С. 90–98.
25. *Boyd I.W.* Thin Film Growth by Pulsed Laser Deposition // *Ceramic International*. – 1996. – V. 22. – P. 429–434.
26. *Noh H., Son J., Lee H., Song H., Lee H., Lee J.* Low Temperature Performance Improvement of SOFC with Thin Film Electrolyte and Electrodes Fabricated by Pulsed Laser Deposition // *J. Electrochem. Soc.* – 2009. – V. 156. – № 12. – B. 1484–1490.
27. *Mukai T., Fujita T., Tsukui S., Yoshida K., Adachi M., Goretti K.C.* Effect of Rate on Pulsed Laser Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia Electrolyte Thin Films for SOFCs // *J. Fuel Cell Sci. Technol.* – 2015. – V. 12. – № 3. – P. 1–7.
28. *Heiroth S., Lippert T., Wokaun A., Döbeli M., Rupp J.L.M., Scherrer B., Gauckler L.J.* Yttria-stabilized zirconia thin films by pulsed laser deposition: Microstructural and compositional control // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – V. 30. – P. 489–495.

29. *Qian J., Zhu Z., Dang J., Jiang G., Liu W.* Improved performance of solid oxide fuel cell with pulsed laser deposited thin film ceria–zirconia bilayer electrolytes on modified anode substrate // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 92. – P. 243–247.
30. *Kanazawa S., Ito T., Yamada K., Ohkubo T., Nomoto Y., Ishihara T., Takita Y.* Preparation of Doped Lanthanum Gallate Electrolyte for SOFC by Pulsed Laser Deposition // *MRS Proceedings*. – 2002. – 730. – V 5.21. – DOI: 10.1557/PROC-730-V5.21.
31. *Kuppusami P., Padhi S.N., Muthukkumaran K., Mohandas E., Raghunathan V.S.* Pulsed laser deposition of novel oxide materials // *Surface Engineering*. – 2005. – V. 21. – № 3. – P. 1–4.
32. *Suh J. H., Kim H.S., Park C.G.* Interfacial structure and crystallinity of YSZ thin films grown by ion beam sputtering for MFIS-FRAM // *Nanotechnology Materials and Devices Conference*. – 2006. – V. 1. – P. 702–703. – DOI: 10.1109/NMDC.2006.4388969.
33. *Ивановский Г.Ф., Петров В.И.* Ионно-плазменная обработка материалов. – М.: Радио и связь, 1986.
34. *Ohring, Milton.* Materials Science of Thin Films (2 ed.). – 2001: Academic Press. – 794 p. – P. 215.
35. *Hidalgo H., Thomann A., Lecas T., Vuillet J., Wittman-Teneze K., Damiani D., Millon E., Brault P.* Optimization of DC reactive magnetron sputtering deposition process for efficient YSZ electrolyte thin film SOFC // *Fuel Cells*. – 2013. – V. 13. – P. 279–288.
36. *Benamira M., Ringuedé A., Cassir M., Horwat D., Pierson J.F., Lenormand P., Ansart F., Bassat J.M., Fullenwarth J.* Comparison between Ultrathin Films of YSZ Deposited at the Solid Oxide Fuel Cell Cathode/Electrolyte Interface by Atomic Layer Deposition, Dip-Coating or Sputtering // *The Open Fuels & Energy Science Journal*. – 2009. – V. 2. – P. 87–99.
37. *Hidalgo H., Reguzina E., Millon E., Thomann A-L., Mathias J., Boulmer-Leborgne C., Sauvage T., Brault P.* Ytria – stabilized zirconia thin films deposited by pulsed-laser deposition and magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – V. 205. – P. 4495–4499.
38. *Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Шупилова А.В., Ефимова К.Б., Тумашевская А.Е.* Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с тонкопленочным  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  электролитом // *Электрохимия*. – 2011. – Т. 47. – № 4. – С. 524–533.
39. *Johnson A.C., Lai B.-K., Xiong H., Ramanathan S.* An experimental investigation into micro-fabricated solid oxide fuel cells with ultra-thin  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  cathodes and yttria-doped zirconia electrolyte films // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 186. – P. 252–260.

40. Данилин Б.С. Вакуумное нанесение тонких пленок. – М.: Энергия, 1967.
41. Введенский В.Д., Рязанкин В.П. Вакуумная технология оптического приборостроения. – М., 1988. – 68 с.
42. Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. – М.: Высшая школа, 1989. – 110 с.
43. Nanofabrication by Ion-Beam Sputtering: Fundamentals and Applications / Eds.: T. Som, D. Kanjilal. – Pan Stanford Publishing, 2012. – 356 p.
44. Chrisey D.B., Hubler G.K. Pulsed Laser Deposition of Thin Films. – Wiley, 1994. – 648 p.
45. Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications – Led Growth of Functional Materials / Ed.: R. Eason. – Wiley, 2007. – 754 p.
46. Smith D. Thin-Film Deposition: Principles and Practice. – McGraw Hill Professional, 1995. – 616 p.
47. Mahan J.E. Physical vapor deposition of thin films. – Wiley, 2000. – 312 p.
48. Holland L. Vacuum Deposition of Thin Films. – Wiley, 1966. – 541 p.
49. Hill R.J. Physical Vapor Deposition. – Temescal, 1986. – 249 p.
50. George J. Preparation of Thin Films. – CRC Press, 1992. – 392 p.
51. Konuma M. Film Deposition by Plasma Techniques. – Springer-Verlag, 1992. – 224 p.
52. Mattox D.M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. – Noyes Publications, 1998. – 917 p.
53. Foundations of Vacuum Science and Technology / Ed.: J.M. Lafferty. – John Wiley, 1998. – 728 p.
54. Powell R., Rossnagel S. PVD for Microelectronics: Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing. – Academic Press, 1999. – 419 p.
55. Gulizia S. Surface Engineering of Die Surfaces: Performance Evaluation and Characterization of Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings. – LAP Lambert Academic Publishing, 2009. – 120 p.
56. Pierson H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology and Applications. – N.J.: Noyes Publications, 1992. – 436 p.
57. Hou X., Choy K.-L. Processing and Applications of Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition // Chem. Vap. Deposition. – 2006. – V. 12. – P. 583–596.
58. Perednis D. Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells: Dissertation / Swiss Federal Institute of Technology Zurich – Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zürich. – Zurich, 2003.
59. Паньков В.В. Применение метода распылительного пиролиза для получения функциональных материалов // Вестник БГУ. – 2007. – Сер. 2. № 2. – С. 3–13.



60. *Perednis D., Gauckler L.J.* Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis // Journal of Electroceramics. – 2005. – № 14. – P. 103–111.
61. *Rajan R., Pandit A.B.* Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomization // Ultrasonics. – 2001. – V. 39. – № 4. – P. 235–255.
62. *Rizkalla A.A., Lefebvre A.H.* Influence of Liquid Properties on Airblast Atomizer Spray Characteristics // Journal of Engineering for Power. – 1975. – V. 97. – № 2. – P. 173–179.
63. *Ganan-Calvo A.M., Davila J., Barrero A.* Current and Droplet Size in the Electro spraying of Liquids. Scaling Laws // Journal of Aerosol Science. – 1997. – V. 28. – № 2. – P. 249–275.
64. *Weber S. B., Lein H. L., Grande T., Einarsrud M.-A.* Deposition mechanisms of thick lanthanum zirconate coatings by spray pyrolysis // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – V. 94. – № 12. – P. 4256–4262.
65. *Yu H.F., Liao W.H.* Evaporation of solution droplets in spray pyrolysis // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1998. – V. 41 – № 8–9. – P. 993–1001.
66. *Viguie J.C., Spitz J.* Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures // Journal of the Electrochemical Society. – 1975. – V. 122. – № 4. – P. 585–588.
67. *Filipovic L., Selberherr S., Mutinati G.C., Brunet E., Steinhauer S., Köck A., Teva J., Kraft J., Siegert J., Schrank F.* Modeling Spray Pyrolysis Deposition // Proceedings of the World Congress on Engineering (WCE 2013, July 3–5, London, U.K.). – London, 2013. – V. II.
68. *Setoguchi T., Sawano M., Eguchi K., Arai H.* Application of the Stabilized Zirconia Thin Film Prepared by Spray Pyrolysis Method to SOFC // Solid State Ionics. – 1990. – V. 40–41. – P. 502–505.
69. *Stelzer N.H.J., Schoonman J.* Synthesis of Terbia-Doped Ytria-Stabilized Zirconia Thin Films by Electrostatic Spray Deposition (ESD) // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 1996. – V. 4. – № 6. – P. 429–438.
70. *Kelder E.M., Nijs O.C.J., Schoonman J.* Low-temperature synthesis of thin films of YSZ and BaCeO<sub>3</sub> using electrostatic spray pyrolysis (ESP) // Solid State Ionics. – 1994. – V. 68. – № 1–2. – P. 5–7.
71. *Bohac P., Gauckler L.J.* Chemical spray deposition of YSZ and GCO solid electrolyte films // Solid State Ionics. – 1999. – V. 119. – № 1–4. – P. 317–321.
72. *Hsu H.M., Yee I., DeLuca J., Hubert C., Miracky R.F., Smith L.N.* Dense Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting films prepared by spray pyrolysis // Applied Physics Letters. – 1989. – V. 54. – № 10. – P. 957–959.
73. *Blanchet G.B., Fincher C.R.* High temperature deposition of HTSC thin films by spray pyrolysis // Superconductor Science & Technology. – 1991. – V. 4. – № 2. – P. 69–72.

74. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. – М.: КомКнига, 2006. – 292 с.
75. Zhang H. Aerosol Spray Pyrolysis and Solution Phase Synthesis of Nanostructures. – ProQuest, 2008. – 228 p.
76. Munjer A., Habib H.R., Raihan A. Thin Film Deposition By Spray Pyrolysis Technique: Automatic Control of Spray Pyrolysis, Film Characterization, Application in Solar Cell. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. – 120 p.
77. Кауль А.Р., Самойленков С.В., Горбенко О., Грабой И., Свечников В., Zandbergen H. MOCVD of high quality  $\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – Т. 251. – С. 342–346.
78. Самойленков С.В., Кауль А.Р., Амеличев В., Бледнов А., Горбенко О., Лебедев В., Напольский К. Epitaxial Calcium and Strontium Fluoride Films on Highly Mismatched Oxide and Metal Substrates by MOCVD: Texture and Morphology // Chemistry of Materials. – 2010. – V. 22. – № 1. – P. 175–185.
79. Кауль А.Р., Самойленков С.В., Андриянов Д., Волошин И., Горбенко О., Емельянов Д., Калинов А., Климонский С., Ли С., Ляшенко А., Третьяков Ю. Synthesis of  $(\text{Hg,Pb})(\text{Sr,Ba})_2\text{Ca}_3\text{Cu}_3\text{O}_z$  Superconducting Films via MOCVD and PLD // Physica C. – 2002. – V. 383. – P. 37–42.
80. Алесковский В.Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. – Л.: Наука, 1976.
81. Suntola T. Atomic layer epitaxy // Thin Solid Films. – 1992. – V. 216. – № 1. – P. 84–89.
82. Suntola T. Atomic Layer Epitaxy // In Handbook of Crystal Growth. V. 3. / Edited by Hurle D.T.J. – Amsterdam: Elsevier, 1994. – P. 601–663.
83. Nishizawa J., Abe H., Kurabayashi T. Molecular Layer Epitaxy // J. Electrochem. Soc. – 1985. – V. 132. – P. 1197.
84. Puurunen R.L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 97. – P. 121–301.
85. Paek J.Y., Chang I., Park J.H., Ji S., Cha S.W. A study on properties of yttrium-stabilized zirconia thin films fabricated by different deposition techniques // Renewable Energy. – 2014. – V. 65. – P. 202–206.
86. Povey I. M., Whitehead D., Thomas K., Pemble M. E., Bardosova M. Photonic crystal thin films of GaAs prepared by atomic layer deposition // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 89. – P. 104103.
87. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / пер. с англ.; под ред. Ж.И. Алферова, Ю.В. Шмарцева. – М.: Мир, 1989. – 582 с.

88. *Ежовский Ю.К.* Поверхностные наноструктуры – перспективы синтеза и использования // Соросовский Образовательный Журнал. – 2000. – № 1. – С. 56–63.
89. *Малыгин А.А.* Химическая сборка поверхности твердых тел методом молекулярного наслаивания // Соросовский Образовательный Журнал. – 1998. – № 7. – С. 58–64.
90. Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials. Eds / N. Pinna, M. Knez. – Wiley, 2011. – 472 p.
91. *Тесленко В.В.* Индуцируемые лазером химические реакции осаждения из газовой фазы // Успехи химии. – 1990. – Т. 59. – № 2. – С. 177–196.
92. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / под ред. Б.Г. Грибова, Г.А. Домрачева и др. – М.: Наука, 1981. – 332 с.
93. *Демяшев Г.М.* Закономерности формирования структуры тугоплавких металлов, карбидов и нитридов, химически осажденных из газовой фазы: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.04 / Демяшев Григорий Михайлович. – М., 1985.
94. *Zuraw M.K.* Principles of Chemical Vapor Deposition. – London: Springer-Verlag, 2003. – 273 p.
95. *Hitchman M.L., Jensen K.F.* Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications. – San Diego: Academic, 1993. – 677 p.
96. *Yan X.-T., Xu Y.* Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced Materials. – London: Springer – Verlag, 2010. – 356 p.
97. *Choy K.L.* Chemical vapour deposition of coatings// Progress in Materials Science. – 2003. – V. 48. – P. 57–170.
98. *Bryant W.A.* The fundamentals of chemical vapour deposition // Journal of Materials Science. – 1977. – V. 12. – № 7. – P. 1285–1306.
99. *Вавилов А.П., Кауль А.Р., Самойленков С.В., Амеличев В., Бледнов А., Досовицкий Г., Ибрагимов С., Каменев А., Кучаев А., Манкевич А.* Development of Non-Magnetic Biaxially Textured Tape and MOCVD Processes for Coated Conductor Fabrication // Physics Procedia. – 2012. – V. 36. – P. 1434.
100. *Ghoshtagore R.N.* Mechanism of CVD Thin Film SnO<sub>2</sub> Formation // Journal of the Electrochemical Society. – 1978. – V. 125. – № 1. – P. 110–117.
101. *Gelfond N.V., Morozova N.B., Igumenova I.K. et al.* Application of Zr(IV) and Y(III) beta-diketonate derivatives in MOCVD of YSZ film electrolyte for SOFC // Advances in Coordination, Bioinorganic and Inorganic Chemistry / Ed. by M. Melník, J. Šima, M. Tatarko / Slovak Technical University Press, Bratislava, 2005. – P. 156–159.
102. *Предтеченский М.Р., Бобренок О.Ф., Гельфонд Н.В. и др.* ТОТЭ с тонкопленочным электролитом // XIII Российская конференция по физической

- электрохимии расплавленных и твердых электролитов. – Екатеринбург, 2004. – С. 54–55.
103. *Гельфонд Н.В., Морозова Н.Б., Изуменов И.К. и др.* Химическое осаждение из газовой фазы – перспективный метод получения пленочных электролитов // Там же. – С. 55–56.
104. *Yamane H., Hirai T.* Ytria Stabilized Zirconia Transparent Films Prepared by Chemical Vapor Deposition // *Journal of Crystal Growth*. – 1989. – V. 94. – P. 880–884.
105. *Varanasi V.G., Besmann T.M.* Parametric Study of the Chemical Vapor Deposition of Ytria-Stabilized Zirconia From Organometallic Precursors // *Proceedings of the Electrochemical Society: Chemical Vapor Deposition XVI and EuroCVD 14*. – V. 2. – The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 2003. P. 783–789.
106. *Divisek J., Wilkenhoner R., Volfkovich Y.* Structure Investigations on SOFC Anode Cermets. Part I. Porosity Investigations // *J. Appl. Electrochem.* – 1999. – V. 29. – P. 153–163.
107. *Kim K.S., Roh Y.* Silicon Dioxide Deposited by Using Liquid Phase Deposition at Room Temperature for Nanometer-Scaled Isolation Technology // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2007. – V. 51. – № 3. – P. 1191–1194.
108. *Valiulis A.V., Silickas P.* Liquid phase deposition methods monitoring techniques influence for solid substrates and thin metal oxide films properties // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. – 2007. – V. 24. – № 1. – P. 188–192.
109. *Yourdkhani A., Caruntu D., Perez A.K., Caruntu G.* Liquid Phase Deposition of Barium Hexaferrite Thin Films // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – V. 118. – № 4. – P. 1774–1782.
110. *Klein L.C.* Opportunities for sol–gel materials in fuel cells // *Materials Science*. – 2002. – Vol. 20. – № 1. – P. 81–93.
111. *Robert W. Schwartz.* Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – P. 2325–2340.
112. *Sahu N., Parija B., Panigrahi S.* Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review // *Indian J. Phys.* – 2009. – V. 83. – № 4. – P. 493–502.
113. *Schubert D.W., Dunkel T.* Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution // *Materials Research Innovations*. – 2003. – V. 7. – P. 314.
114. *Scriven L.E.* Physics and applications of dip coating and spin coating // *Better Ceramics through Chemistry III* / Eds.: C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich. – Pittsburgh: Materials Research Society, 1988. – P. 717–729.

115. *Brinker C.J., Frye G.C., Hurd A.J., Ashley C.S.* Fundamentals of sol-gel dip coating // *Thin Solid Films Preparation and Characterization*. – 1991. – V. 201. – P. 97–108.
116. *Гольбрайх Е., Ратис Е.Г., Мусеев С.С.* О формировании узора трещины в свободно высыхающей пленке водного раствора белка // *Журнал технической физики*. – 2003. – Т. 73. – Вып. 10. – С. 116–121.
117. *Аверин И.А., Карманов А.А., Мошников В.А., Печерская Р.М., Пронин И.А.* Особенности синтеза и исследования нанокомпозитных пленок, полученных методом золь-гель-технологии // *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки*. – 2012. – № 2.
118. *Максимов А.И., Мошников В.А. и др.* Основы золь-гель-технологии нанокомпозитов. – 2-е изд. – СПб.: Элмор, 2008. – 225 с.
119. *Мошников В. А., Шилова О. А.* Золь-гель технология наноструктурированных материалов // *Нанотехнология: Физика, процессы, диагностика, приборы* / под ред. В.В. Лучинина, Ю.М. Таирова. – М.: Физматлит, 2006. – С. 205–249.
120. *Суйковская Н.В.* Химические методы получения тонких прозрачных пленок. – Л.: Химия, 1971. – 200 с.
121. *Жабров В.А., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А.* Золь-гель-технология: учеб. пособие. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004. – 156 с.
122. *Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.M.* Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications. – CRC Press, 2000. – 125 p.
123. *Pierre A.C.* Introduction to Sol-Gel Processing. – London: Springer-Verlag, 1998. – 394 p.
124. *Innocenzi P., Kessler V.G.* Sol-gel Methods for Materials Processing: Focusing on Materials for Pollution Control, Water Purification, and Soil Remediation // *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Sol-Gel Approaches to Materials for Pollution Control, Water Purification and Soil Remediation (Kyiv, Ukraine, 25–27 October 2007)*. – Springer, 2008. – 505 p.
125. *Klein L.C.* Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes. – Noyes Publications, 1988. – 407 p.
126. *Sakka S.* Sol-gel Science and Technology: Topics in Fundamental Research and Applications. – Kluwer Academic Publishers, 2003. – V. 2. – 1700 p.
127. *Attia Y.A.* Sol-gel processing and applications. – Plenum Press, 1994. – 394 p.
128. *Jones R.W.* Fundamental principles of sol-gel technology. – Institute of Metals, 1989. – 128 p.
129. *Dunyushkina L.A., Smirnova E.O., Smirnov S.V., Kuimov V.M., Plaksin S.V.* Microstructure, Hardness and Electrical Behavior of Y-doped CaZrO<sub>3</sub> Films Prepared by Chemical Solution Deposition // *Ionics*. – 2013. – V. 19. – P. 511–515.



130. *Dunyushkina L.A., Smirnov S.V., Plaksin S.V., Kuimov V.M., Gorelov V.P.* The Across-Plane Conductivity and Microstructure of  $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  Thin Films // *Ionics*. – 2013. – V. 19. – P. 1715–1722.
131. *Дунюшкина Л.А., Плаксин С.В., Панкратов А.А., Кузьмина Л.А., Куимов В.М., Горелов В.П.* Синтез и свойства пленок  $\text{CaZrO}_3$  на поверхности YSZ-электролита // *Электрохимия*. – 2011. – Т. 47. – № 11. – С. 1361–1368.
132. *Кузьмин А.В., Строева А.Ю., Горелов В.П.* Протонпроводящие оксиды на основе  $\text{LaScO}_3$  в тонкопленочном и керамическом состоянии // *Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики: сб. тр. рос. конф. (11–14 ноября 2013 г.)*. – СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2013. – 292 с. – С. 31–32.
133. *Харченко А.В.* Тонкие пленки  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ : получение из растворов, свойства и применение: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21 / Харченко Андрей Васильевич. – М., 2013. – 24 с.
134. *Hoffmann S., Hasenkox U., Waser R., Jia J.L., Urban K.* Chemical solution deposited  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$  thin films with columnar microstructure // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1997. – V. 474. – P. 9.
135. Патент РФ № 2149735. *Котов Ю.А., Бекетов И.В., Саматов О.М.* Установка для получения высокодисперсных порошков металлов, сплавов и их химических соединений методом электрического взрыва проволоки. БИ № 15, 2000.
136. *Kotov Yu.A., Osipov V.V., Ivanov M.G., Samatov O.M., Platonov V.V., Azarkevich E.I., Murzakaev A.M., Medvedev A.I.* Properties of Oxide Nanopowders Prepared by Target Evaporation with a Pulse-Periodic  $\text{CO}_2$  Laser // *Technical Physics*. – 2002. – V. 47. – P. 1420–1426.
137. *Kotov Yu.A., Osipov V.V., Ivanov M.G., Samatov O.M., Platonov V.V., Lisenkov V.V., Murzakaev A.M., Medvedev A.I., Azarkevich E.I., Shtolz A.K., Timoshenkova O.R.* Properties of YSZ and  $\text{CeGdO}$  Nanopowders Prepared by Target Evaporation with a Pulse-Repetitive  $\text{CO}_2$ -Laser // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2003. – V. 5. – P. 171–177.
138. *Сафронов А.П., Калинина Е.Г., Котов Ю.А., Мурзакаев А.М., Тимошенкова О.Р.* Электрофоретическое осаждение нанопорошков на пористой поверхности // *Российские нанотехнологии*. – 2006. – Т. 1. – № 1–2. – С. 162–169.
139. *Калинина Е.Г.* Физико-химические закономерности электрофоретического осаждения тонкопленочного твердого электролита на основе  $\text{ZrO}_2$ : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Калинина Елена Григорьевна. – Екатеринбург, 2010. – 152 с.
140. *Иванов В.В., Липилин А.С., Спиринов А.В., Ремпель А.А., Паранин С.Н., Хрустов В.Р., Шкерин С.Н., Валенцев А.В., Журавлев В.Д.* Формирование многослойных структур твердооксидного топливного элемента // *International*

- Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. – 2007. – № 2. – V. 46. – P. 75–88.
141. Кудрявцев Н.Т. Основные закономерности электролитических процессов покрытия металлами и сплавами. – М.: МХТИ, 1973. – 124 с.
142. Чертопалов С.В., Троцан А.Н., Бажин А.И., Йошида Ц. Столбчатая структура и оптические свойства пленок ZnO, полученных электрохимическим методом // FIP ФИП PSE. – 2010. – Т. 8. – № 3. – Vol. 8. – № 3. – P. 236–241.
143. Besra L., Compson C., Liu M. Electrophoretic deposition on non-conducting substrates: The case of YSZ film on NiO–YSZ composite substrates for solid oxide fuel cell application // Journal of Power Sources. – 2007. – V. 173. – P. 130–136.
144. Филиппов Н.С., Вандышева Н.В., Паращенко М.А., Косолобов С.С., Семенова О.И., Анарбаев Р.О., Пышный Д.В., Пышная И.А., Романов С.И. Электрофоретическое осаждение коллоидных наночастиц CdS на аморфную кремниевую мембрану // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48. – Вып. 7. – С. 995–1001.
145. Wu C.-T., Lu F.-H. Synthesis of barium titanate films by plasma electrolytic oxidation at room electrolyte temperature // Surface and Coatings Technology. – 2005. – V. 199. – № 2–3. – P. 225–230.
146. Ishihara T., Sato K., Takita Y. // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – V. 79. – № 4. – P. 913–919.
147. Zhitomirsky I., Petric A. Electrolytic and electrophoretic deposition of CeO<sub>2</sub> films // Materials Letters. – 1999. – V. 40. – № 6. – P. 263–268.
148. Pang X., Zhitomirsky I., Niewczas M. Cathodic electrolytic deposition of zirconia films // Surface and Coatings Technology. – 2005. – V. 195. – P. 138–146.
149. Ямпольский А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. – М.: Машиностроение, 1977. – 96 с.
150. Кудрявцев Н.Т. Основные закономерности электролитических процессов покрытия металлами и сплавами. – М.: МХТИ, 1973. – 124 с.
151. Аверкин В.А. Электролитическое осаждение сплавов. – М.: Машгиз, 1961. – 218 с.
152. Коротин А.И. Технология нанесения гальванических покрытий. – М.: Высшая школа, 1984. – 200 с.
153. Петров Ю.Н., Гурьянов Г.В., Бобанова Ж.И. Электролитическое осаждение железа. – Кишинев: Штиинца, 1990. – 171 с.
154. Paunovic M., Schlesinger M. Fundamentals of Electrochemical Deposition. – John Wiley & Sons, 2006. – 368 p.
155. Glasstone S. The fundamentals of electrochemistry and electrodeposition. – American Electroplaters' Society. Franklin Pub. Co., 1960. – 90 p.

156. *Pavlova O.I.* Electrodeposition of Metals: A Historical Survey. Israel Program for Scientific Translations. – U.S. Department of Commerce, Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, Springfield, Va., 1968. – 108 p.
157. *Venables J.A., Spiller G.D.T., Hanbucken M.* Nucleation and growth of thin films // Rep. Prog. Phys. – 1984. – V. 47. – P. 399–459.
158. *Bauer E.* Chemisorbed Phases // Phase Transitions in Surface Films / Eds.: J.G. Dash and J. Ruvalds. – N.Y: Plenum Press, 1980. – P. 267–315.
159. *Григорьев Д.А., Кукушкин С.А.* Механизмы и кинетика начальных стадий роста пленок, выращиваемых методом химического газофазного осаждения // Журнал технической физики. – 1998. – Т. 68. – № 7. – С. 111–117.
160. *Barna P.B., Adamik M.* Fundamental Structure Forming Phenomena of Polycrystalline Films and The Structure Zone Models // Thin Solid Films. – 1998. – V. 317. – P. 27–33.
161. *Petrov I., Barna P.B., Hultman L., Greene J. E.* Microstructural evolution during film growth // J. Vac. Sci. Technol. – 2003. – V. A 21. – № 5. – P. S117–S128.
162. *Thompson C.V.* Grain Growth in Thin Films // Annu. Rev. Mater. Sci. – 1990. – V. 20. – P. 245–268.
163. *Heiroth S., Frison R., Rupp J.L.M., Lippert T., Meier E.J.B., Gubler E.M., Döbeli M., Conder K., Wokaun A., Gauckler L.J.* Crystallization and grain growth characteristics of yttria-stabilized zirconia thin films grown by pulsed laser deposition // Solid State Ionics. – 2011. – V. 19. – P. 12–23.
164. *Лифшиц И.М., Слезов В.В.* О кинетике диффузионного распада твердых растворов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1958. – Т. 35. – С. 479–492.
165. *Wagner C. Z.* Theorie der Älterung von Niederschlagen durch Umlösen // Elektrochem. – 1961. – Bd. 65. – S. 581–591.
166. *Thompson C. V., Smith H. I.* Surface-energy-driven secondary grain growth in ultrathin (<100 nm) films of silicon // Appl. Phys. Lett. – 1984. – V. 44. – P. 603–605.
167. *Palmer J.E., Thompson C.V., Smith H.I.* Grain growth and grain size distributions in thin germanium films // J. Appl. Phys. – 1987. – V. 62. – P. 2492–2497.
168. *Wong C.C., Smith H.I., Thompson C.V.* Surface-energy-driven secondary grain growth in thin Au films // Appl. Phys. Lett. – 1986. – V. 48. – P. 335–337.
169. *Nelson N., Rakowski R.T., Franks J., Woolliams P., Weaver P., Jones B.J.* The effect of substrate geometry and surface orientation on the film structure of DLC deposited using PECVD // Surface Coatings Technol. – 2014. – V. 254. – P. 73.
170. *Dunyushkina L.A., Smirnov S.V., Kuimov V.M., Gorelov V.P.* Electrical Conductivity of  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  Films Deposited from Liquid Solutions // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – P. 18385–18391.

171. Venables J.A., Spiller G.D.T., Hanbucken M. Nucleation and growth of thin films // Rep. Prog. Phys. – 1984. – V. 47. – P. 399–459.
172. Barmak K., Eggeling E., Kinderlehrer D., Sharp R., Ta'asan S., Rollett A.D., Coffey K.R. Grain growth and the puzzle of its stagnation in thin films: The curious tale of a tail and an ear // Progress in Materials Science. – 2013. – V. 58. – № 7. – P. 987–105.
173. Kek D., Panjan P., Wanzenberg E., Jamnik J. Electrical and microstructural investigations of cermet anode/YSZ thin film systems // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – V.21. – P. 1861–1865.
174. Yang S., Chen T., Wang Y., Peng Z., Wang W.G. Electrochemical Analysis of an Anode-Supported SOFC // Int. J. Electrochem. Sci. – 2013. – V. 8. – P. 2330 – 2344.
175. Hill T., Huang H. Fabricating Pinhole-Free YSZ Sub-Microthin Films by Magnetron Sputtering for Micro-SOFCs // International Journal of Electrochemistry. – 2011. – V. 2011. – Article ID 479203. DOI: 10.4061/2011/479203.
176. Infortuna A., Harvey A.S., Gauckler L.J. Microstructures of CGO and YSZ thin films by pulsed laser deposition // Adv. Funct. Mater. – 2008. – V. 18. – P. 127–135.
177. Sochugov N.S., Soloviev A.A., Shipilova A.V., Rotshtein V.P. An ion-plasma technique for formation of anode-supported thin electrolyte films for IT-SOFC applications // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – P. 5550–5556.
178. Putkonen M., Sajavaara T., Niinisto J., Johansson L.-S., Niinisto L. Deposition of yttria-stabilized zirconia thin films by atomic layer epitaxy from  $\beta$ -diketonate and organometallic precursors // J. Mater. Chem. – 2002. – V. 12. – P. 442–448.
179. Shim J. H., Chao C., Huang H., Prinz F. B. Atomic Layer Deposition of Yttria stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cells // Chem. Mater. – 2007. – V. 19. – P. 3850–3854.
180. Su P.C., Chao C.C., Shim J.H., Fasching R., Prinz F.B. Solid Oxide Fuel Cell with Corrugated Thin Film Electrolyte // Nano Lett. – 2008. – V. 8. – P. 2289–2292.
181. Elam J. W., Dasgupta N. P., Prinz F. B. ALD for clean energy conversion, utilization, and storage // MRS Bulletin. – 2011. – V. 36. – P. 899–906.
182. Shim J. H., Park J. S., An J., Gür T. M., Kang S., Prinz F. B. Intermediate-Temperature Ceramic Fuel Cells with Thin Film Yttrium-Doped Barium Zirconate Electrolytes // Chem. Mater. – 2009. – V. 21. – P. 3290–3296.
183. Ha S., Su P.-C., Cha S.-W. Combinatorial deposition of a dense nano-thin film YSZ electrolyte for low temperature solid oxide fuel cells // J. Mater. Chem. A. – 2013. – V. 1. – P. 9645–9649.

184. *Ji S., Chang I., Lee Y. H., Park J., Paek J.Y., Lee M.H., Cha S.W.* Fabrication of low-temperature solid oxide fuel cells with a nanothin protective layer by atomic layer deposition // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – V. 8. – P. 48. DOI: 10.1186/1556-276X-8-48.
185. *Bailly N., Georges S., Djurado E.* Elaboration and electrical characterization of electrosprayed YSZ thin films for intermediate temperature-solid oxide fuel cells (IT-SOFC) // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 222–223. – P. 1–7.
186. *Neagu R., Perednis D., Princivalle A., Djurado E.* Zirconia coatings deposited by electrostatic spray Deposition: influence of the process parameters // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V. 200. – P. 6815–6820.
187. *Neagu R., Perednis D., Princivalle A., Djurado E.* Influence of the process parameters on the ESD synthesis of thin film YSZ electrolytes // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 1981–1984.
188. *Predtechensky M. R., Bobrenok O. F., Gelfond N. V. et al.* SOFC based on thin-film electrolyte // *Proceedings of Solid Oxide Fuel Cell Congress IX (SOFC IX) (Quebec City, Canada, 15–19 May, 2005)*. – Quebec City, 2005. – P. 243–245.
189. *Gelfond N.V., Morozova N.B., Igumenova I.K. et al.* Application of Zr(IV) and Y(III) beta-diketonate derivatives in MOCVD of YSZ film electrolyte for SOFC // *Advances in Coordination, Bioinorganic and Inorganic Chemistry* / Ed. by M. Melník, J. Šima, M. Tatarko. – Bratislava: Slovak Technical University Press, 2005. – P. 156–159.
190. *Gelfond N.V., Bobrenok O.F., Predtechensky M.R., Morozova N.B., Zherikova K.V., Igumenov I.K.* Chemical Vapor Deposition of Electrolyte Thin Films Based on Yttria-Stabilized Zirconia // *Inorganic Materials*. – 2009. – V. 45. – № 6. – P. 659–665.
191. *Garcia G., Figueras A., Casado J., Llibre J., Mokchan M., Petotervas G., Calderer J.* Yttria-Stabilized Zirconia Obtained by MOCVD – Applications // *Thin Solid Films*. – 1998. – V. 317. – P. 241–244.
192. *Martinez E., Esteve J., Garcia G., Figueras A., Llibre J.* YSZ protective coatings elaborated by MOCVD on nickel-based alloys // *Surf. Coat. Technol.* – 1998. – V. 100–101. – P. 164–168.
193. *Garcia G., Merino R.I., Orera V.M., Larrea A., Peña J.I., Laguna-Bercero M.A., Pardo J.A., Santiso J., Figueras A.* YSZ Thin Films Deposited on NiO-CSZ Anodes by Pulsed Injection MOCVD for Intermediate Temperature-SOFC Applications // *Chemical Vapor Deposition*. – 2004. – V. 10. – № 5. – P. 249–252.
194. *Giuseppe G.D., Selman J.R.* Anode-supported planar solid oxide fuel cells by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition (PE-MOCVD) and electrostatic spray deposition(ESD): Fabrication of dense thin layers of yttria-stabilized zirconia by PE-MOCVD // *J. Mater. Res.* – 2001. – V. 16. – № 10. – P. 2983–2991.



195. *Krumdieck S.P., Sbaizero O., Bullert A., Raj R.* YSZ layers by pulsed-MOCVD on solid oxide fuel cell electrodes // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – V. 167. – P. 226–233.
196. *Habra N.E., Bolzan M., Zorzi C.D., Favaro M., Casarin M., Sada C., Rossetto G.* Stabilized Zirconia-Based Materials for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) obtained by MOCVD and Aerosol-CVD // *ECS Trans.* – 2009. – V. 25. – № 8. – P. 805–812.
197. *Isenberg A.O.* Growth of refractory oxides layers by electrochemical vapor deposition (EVD) at elevated temperatures // *Electrode Materials Processes for Energy Conversion and Storage: Proc. Symp. / Eds.: J.D.E. McIntyre, S. Srinivasan, F.G. Will.* – Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1977. – V. 77. – P. 572–583.
198. *Pal U., Singhal S.C.* Electrochemical Vapor Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia Films // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – V. 137. – P. 2937.
199. *Will J., Mitterdorfer A., Kleinlogel C., Perednis D., Gauckler L.J.* Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 131. – P. 79–96.
200. *Dunyushkina L.A., Kuimov V.M., Pankratov A.A., Gorelov V.P.* Deposition and Characterization of Y-doped  $\text{CaZrO}_3$  Electrolyte Film on a Porous  $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Substrate // *Int. J. Hydrogen Energy*. (In press).
201. *Chen C.C., Nasrallah M.M., Anderson H.U.* Synthesis and characterization of YSZ thin film electrolytes // *Solid State Ionics*. – 1994. – V. 70–71. – P. 101–108.
202. *Xia C.R., Cao H.Q., Wang H., Yang P.H., Meng G.Y., Peng D.K.* Sol-gel synthesis of yttria stabilized zirconia membranes through controlled hydrolysis of zirconium alkoxide // *J. Membr. Sci.* – 1999. – V. 162. – P. 181–188.
203. *Kim J., Lin Y.S.* Sol-gel synthesis and characterization of yttria stabilized zirconia membranes // *J. Membr. Sci.* – 1998. – V. 139. – P. 75–83.
204. *Xia C., Zha S., Yang W., Peng R., Peng D., Meng G.* Preparation of yttria stabilized zirconia membranes on porous substrates by a dip-coating process // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 133. – P. 287–294.
205. *Sarkar P., Huang X., Nicholson P.S.* Zirconia-Alumina Functionally-Graded Composites by Electrophoretic Deposition Techniques // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1993. – V. 76. – № 4. – P. 1055–1056.
206. *Meepho M., Wattanasiriwech D., Wattanasiriwech S., Aungkavattana P.* Preparation of NiO-YSZ Substrate for Electrophoretic Deposition of thin YSZ Film // *Energy Procedia*. – 2013. – V. 34. – P. 714–720.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	3
Глава 1. Методы осаждения пленок .....	7
1.1. Физические методы осаждения пленок .....	7
1.1.1. Методы, основанные на испарении мишени .....	9
1.1.2. Методы, основанные на распылении мишени .....	18
1.2. Химические методы осаждения пленок .....	22
1.2.1. Газофазные методы осаждения пленок .....	23
1.2.2. Осаждение пленок из жидких растворов прекурсоров .....	33
1.2.2.1. Растворы и их классификация .....	35
1.2.2.2. Метод золь-гель .....	38
1.2.2.3. Осаждение пленок из истинных растворов .....	43
1.2.2.4. Порошковый метод .....	44
1.3. Электрохимические методы осаждения пленок .....	45
Глава 2. Механизмы роста и микроструктура пленок .....	50
Глава 3. Осаждение пленок твердооксидных электролитов .....	60
3.1. ТОТЭ и пленочные электролиты .....	60
3.2. Осаждение пленок твердооксидных электролитов вакуумными методами .....	64
3.3. Химическое и электрохимическое осаждение пленок электролитов .....	77
Заключение .....	109
Список литературы .....	110

*ДУНЮШКИНА* Лилия Адиевна

ВВЕДЕНИЕ В МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ  
ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ  
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Монография*