

ФОРМИРОВАНИЕ БЕЗДЕФЕКТНОЙ ПЛЕНКИ ЭЛЕКТРОЛИТА ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ZrY МИШЕНИ

*А. В. Ширинкина, С. В. Работкин, А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов,
К. В. Оскомов*

Институт сильноточной электроники
Сибирское отделение Российской академии наук
пр. Академический, 2/3, Томск, 634055, Россия
Тел: +7-3822-491-651; факс: +7-3822-259-410; E-mail: Sochugov@lae.hcei.tsc.ru

YSZ (yttria stabilized zirconia) thin films were prepared by reactive magnetron sputtering PVD in Ar/O₂ atmosphere onto the porous NiO/YSZ anode substrates at the temperature of 300 °C. The thickness of the coating was of 2 - 8 nm. The morphology and structural properties of the films were investigated depending on deposition conditions and methods of surface modification.

Введение

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) является одним из перспективных видов электрохимических генераторов, благодаря высокому КПД преобразования химической энергии водородсодержащего топлива непосредственно в электрическую энергию, бесшумности, низкой токсичности, модульности конструкции, многообразию первичных видов топлива. Необходимым условием для перехода к широкому использованию ТОТЭ является создание надежной и экономически выгодной технологии создания ячейки топливного элемента (ТЭ), состоящей, в общем случае из пористого анода, твердого газоплотного электролита (чаще всего стабилизированная иттрием двуокись циркония (YSZ)) и пористого катода. Эксплуатационные характеристики ТЭ в значительной степени зависят от качества тонкопленочного электролита, который должен иметь высокую ионную проводимость, высокую механическую прочность, стойкость к термоциклированию. Эти свойства, в свою очередь, зависят от структуры, стехиометрии и фазового состава пленки. Кроме того, пленка электролита должна быть газоплотной, для обеспечения стабильной и долговременной работы ТЭ с высокими электрическими характеристиками, предотвращения потерь топлива. Чаще всего, одной из причин газопроницаемости пленки электролита является наличие в ней различных дефектов, таких как трещины и отслаивания, выз-

ванные как недостаточной адгезией между пленкой и подложкой, прочностью и плотностью самой пленки, так и разностью коэффициентов термического расширения пленки твердого электролита и подложки [1–3]. Другой важной проблемой, ухудшающей газонепроницаемость YSZ пленки, является ее столбчатая структура [4, 5]. Формирование столбчатой структуры YSZ электролита, обусловлено механизмом роста пленки, присущим данному материалу.

В качестве методов борьбы с вышеуказанными проблемами, применяют различные способы поверхностной модификации электродов, позволяющие устранять дефектность пористых подложек, регулировать размеры их пор, что в свою очередь приводит к росту тонкопленочного электролита заданной структуры, а также позволяет усиливать каталитическую активность функциональных слоев составляющих ТЭ [6–10]. Желательно получать пленки электролита с размерами зерен, лежащими в нанометровой области, так как известно, что уменьшение размера зерна YSZ пленки приводит к увеличению не только трещиностойкости материала [11], но и его ионной проводимости [12].

Другими важными проблемами, сдерживающими массовое применение ТОТЭ, являются высокие рабочие температуры (около 1000 °C) и недостаточные удельные характеристики ТОТЭ. В связи с этим задача снижения их рабочей температуры при сохранении, или даже улучшении удельных электрических параметров является

Статья поступила в редакцию 04.07.2006. The article has entered in publishing office 04.07.2006.

крайне актуальной. Уменьшение толщины электролита (обычно толщина составляет десятки микрон) до 2–8 мкм позволяет снизить рабочую температуру до 650–800 °С [7, 13].

В настоящее время среди множества методов, используемых для формирования структур ТОТЭ, значительное внимание разработчиков привлекают пленочные технологии формирования материалов и среди них магнетронное распыление. Перспективность данного метода заключается в возможности независимого регулирования основных параметров процесса напыления и получении тонких пленок, напыляемых на достаточно большие подложки с высокой однородностью толщины и имеющих заданные структурные и эксплуатационные характеристики. Однако, хорошо известно, что в процессе напыления тонких пленок в них могут возникать сильные внутренние напряжения, приводящие к образованию трещин и расслаиванию покрытий. Скопление внутренних напряжений в растущей пленке происходит, как правило, по границам зерен (при столбчатой структуре это границы столбов). Поэтому для получения газоплотной пленки необходимо бороться не только с избыточными внутренними напряжениями, но и со столбчатой структурой. Величина внутренних напряжений во многом зависит от метода и параметров напыления [4, 7], энергии частиц приходящих из плазмы и распыляемой мишени и бомбардирующей пленку в процессе ее роста [14], распыляемого материала, структуры получаемой пленки.

Данная работа направлена на получение методом реактивного магнетронного распыления тонкой газоплотной пленки электролита без механических напряжений и трещин. Известно, что такие методы поверхностной модификации как предварительная ионная имплантация подложки и ионная бомбардировка растущей пленки являются эффективными при формировании покрытий с заданными структурными характеристиками. В работе изучается влияние указанных методов поверхностной модификации пористой подложки на морфологию, структуру и фазовый состав получаемых покрытий.

Эксперимент

Покрытия наносились на пористые анодные подложки, предоставленные Институтом высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Анодные керамические пластины диаметром 14 мм и толщиной 2 мм, изготовленные из смеси порошков (60 об. % Ni + 40 об. % $Zr_{0,9}Y_{0,1}O_{1,95}$), обжигались в оксидном состоянии при температуре 1300 °С с последующей часовой выдержкой на воздухе. Затем проводилось их восстановление при 900 °С с часовой изотермической выдержкой в увлажненном водороде. Их открытая пористость после окисления и восстановления составляла 28 % и 45 % соответственно.

Эксперименты по напылению пленок электролита проводились на вакуумной установке, оснащенной несбалансированной магнетронной распылительной системой с дисковым катодом,

выполненным из $Zr_{0,86}Y_{0,14}$ сплава, диаметром 120 мм и толщиной 8 мм. Вакуумная камера, в которую устанавливался магнетрон, имела размеры 600 × 600 × 600 мм³ и откачивалась до остаточного давления $6 \cdot 10^{-3}$ Па турбомолекулярным насосом 01 АБ–1500–004. Эксперименты проводились в Ar/O₂ атмосфере. Расход рабочих газов (аргона и кислорода) контролировался электронными регуляторами расхода газа РРГ-9. Диапазон изменения рабочих давлений составлял 0,2–0,25 Па. Перед нанесением покрытий проводился нагрев подложек до температуры 300 °С нихромовым нагревателем, расположенным за подложкой. Температура нагрева контролировалась термпарой.

В экспериментах по реактивному магнетронному распылению использовались два типа источников питания магнетрона: источник питания постоянного тока и биполярный импульсный источник питания. Источник питания постоянного тока, оснащенный системой дугогашения, позволял производить распыление мишени в режимах стабилизации мощности или напряжения разряда. Импульсный источник питания имел следующие параметры: частота повторения импульсов 25 кГц, длительность импульса отрицательной полярности 30 мкс, длительность импульса положительной полярности 10 мкс. Амплитуда напряжения отрицательной полярности могла изменяться в диапазоне 250–700 В, амплитуда отрицательной полярности составляла 20 % от амплитуды положительной полярности. Известно, что использование импульсного магнетронного распыления позволяет исключить образование дуг на катоде, значительно снизить количество дефектов в пленке, и как следствие, получить пленки с более однородной поверхностью, и высокой адгезией системы «подложка – пленка» [14].

В экспериментах рабочее напряжение изменялось в пределах от 330 до 390 В, рабочий ток — от 4,1 до 5,6 А, мощность магнетрона составляла 1; 1,5 и 2 кВт. Плотность ионного тока для постоянного и импульсного режимов работы магнетронной распылительной системы составляла 1,2 мА/см² и 0,3 мА/см² соответственно. Скорость напыления около 3 мкм/ч была достигнута при мощности магнетрона 2 кВт.

С целью улучшения качества получаемых покрытий ряд экспериментов по напылению пленок тонкопленочного электролита осуществлялся в сочетании с эффективными методами поверхностной модификации, а именно использование предварительной ионной имплантации пористой подложки ионами титана, а также подача импульсного отрицательного напряжения к образцу в процессе напыления. Импульсное напряжение, подаваемое с частотой 40 кГц и длительностью 10 мкс, изменялось в диапазоне 70–700 В. Предварительная имплантация поверхности пористой анодной подложки ионами титана осуществлялась при напряжении 40 кВ в течение 10 мин. Доза имплантированных ионов составляла 10^{16} ион/см².

Для исследования морфологии поверхности и микроструктуры поперечного излома покрытий на пористых анодных подложках использовались световой металлографический микроскоп MMP-4, сканирующий электронный микроскоп Philips SEM-515 и атомно-силовой микроскоп (AFM) «Solver-P47». Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре XRD-600 на CuK_α -излучении и использовался для определения текстуры и фазового состава покрытий. Толщина YSZ пленок измерялась с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

Результаты и обсуждение

Для исследования влияния различных параметров процесса осаждения на характеристики пленки были получены образцы пленок электролита на пористых подложках при следующих условиях:

1. Магнетронное распыление на постоянном токе (DC-режим).

2. Магнетронное распыление на постоянном токе с подачей отрицательного электрического смещения на подложку.

3. Магнетронное нанесение пленок на подложку, предварительно имплантированную ионами титана.

Аналогичные эксперименты были проведены также при питании магнетрона от импульсного источника питания (pulse DC-режим).

Были получены следующие результаты.

На рис. 1 приведены изображения поверхности исходной пористой анодной подложки, полученные с помощью атомно-силовой (рис. 1а) и сканирующей электронной микроскопии (рис. 1б). Видно, что подложка представлена спеченными между собой гранулами размером 1–3 мкм, при этом размеры пор составляют 1–2 мкм.

Морфология поверхности и микроструктура поперечного излома пленок YSZ электролита полученных на NiO-YSZ подложках магнетронным распылением на постоянном токе приведены на рис. 2. Морфология поверхности и микроструктура поперечного излома пленок, нанесенных при импульсном питании магнетрона, во всех случаях имеют аналогичный вид.

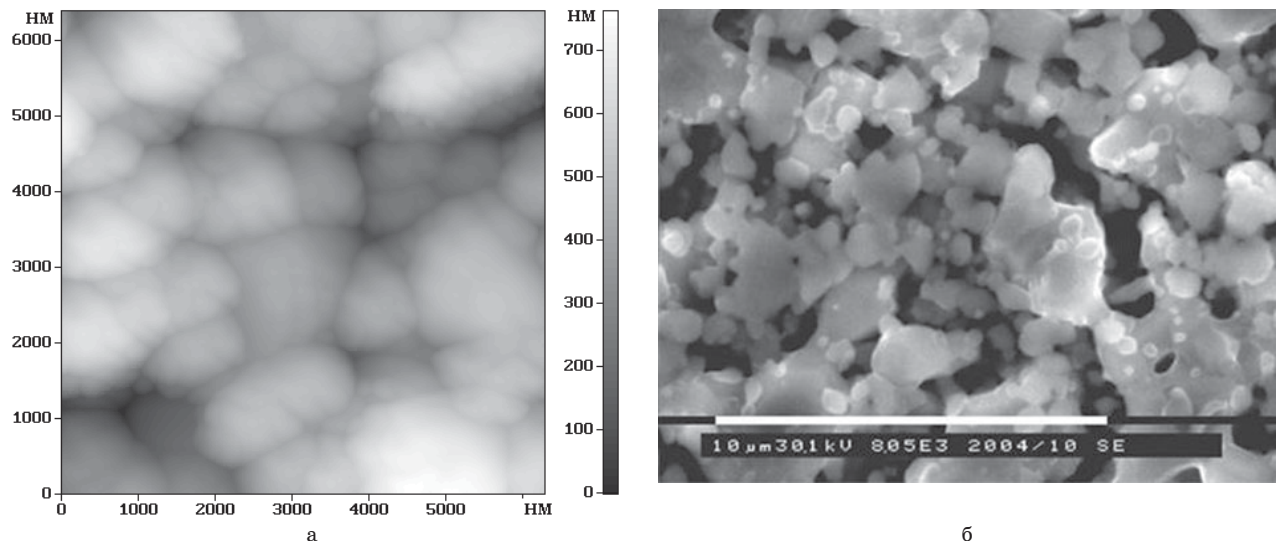


Рис. 1. Изображения поверхности исходной пористой анодной подложки, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии (а) и сканирующей электронной микроскопии (б)

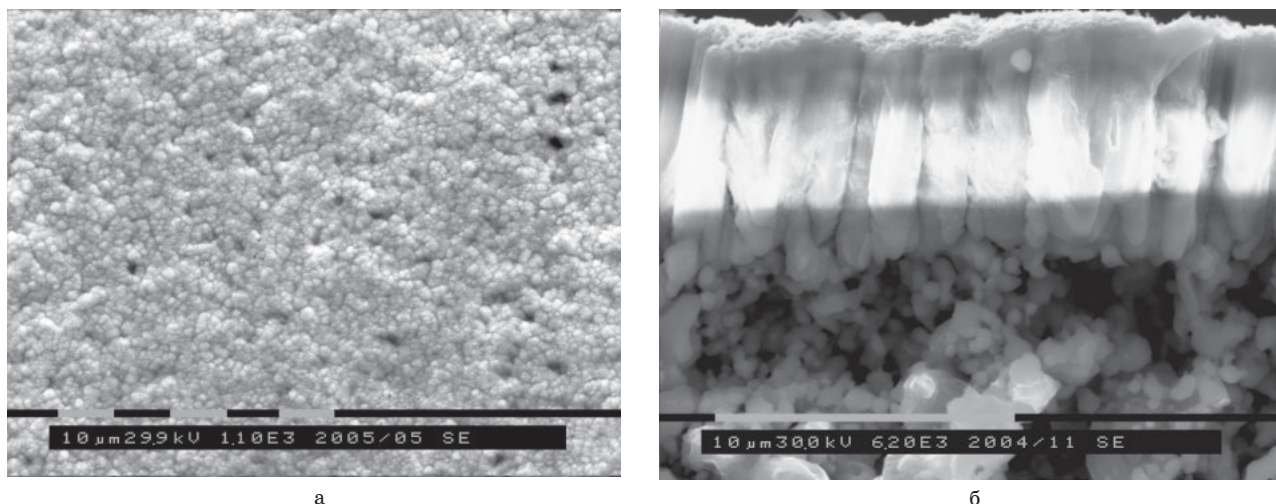


Рис. 2. Микроструктура поверхности (а) и поперечного скола (б) YSZ пленок электролита, полученных в DC-режиме (сканирующая электронная микроскопия)

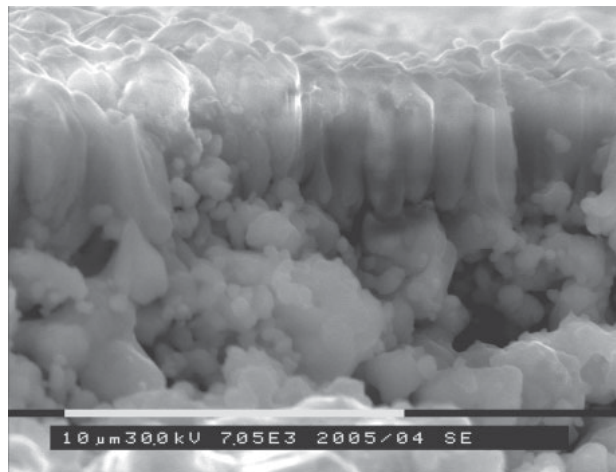
Исследования поверхностной морфологии показали, что при напылении образцов как в постоянном, так и в импульсном режимах работы магнетронной распылительной системы, поверхности имеют зернистую шероховатую структуру, повторяющую структуру исходной подложки (рис. 2а). Размер зерна для покрытий полученных в DC-и pulse-DC режимах изменяется в диапазоне 1–2,7 мкм, а вычисленная для данных образцов величина шероховатости (R_a) составляет 120–160 нм. На поверхности некоторых образцов были видны не до конца закрывшиеся поры, что говорит о недостаточной толщине покрытия. Во всех экспериментах толщина покрытий для разных образцов изменялась от 2 до 8 мкм.

Исследования поперечного излома образцов выявили наличие столбчатой структуры (рис. 2б) для обоих режимов напыления. Кроме того, между подложкой и пленкой видна достаточно четкая граница, свидетельствующая о недостаточной адгезии системы «подложка – пленка». Было также отмечено, что пленка растет более плотной на участках подложки, состоящих из более мелких гранул и представлена четкими столбами на участках, образованных крупными гранулами. Это говорит о том, что структура зерен подложки задает структуру зерен пленки. Для получения более плотных и однородных пленок электролита желательно использовать наноструктурную подложку с порами меньшего диаметра.

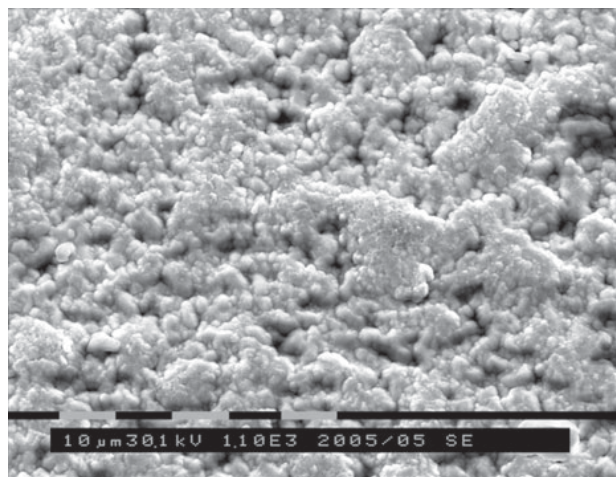
С целью улучшения структурных характеристик напыляемых покрытий, серия образцов была получена в DC-и pulse-DC режимах в сочетании с методом энергетического воздействия на растущую пленку путем подачи к подложке импульсного напряжения смещения в процессе ее роста.

Исследования образцов, полученных данным методом, как при постоянном, так и при импульсном режимах питания магнетрона показали, что при подаче на подложку отрицательного импульсного смещения амплитудой 300 В, удалось существенно увеличить адгезию между пленкой и подложкой. На рис. 3а приведено изображение поперечного излома, из которого видно, что значительно увеличилась площадь контакта между подложкой и пленкой, по сравнению с покрытиями напыленными без подачи смещения (рис. 2б). Полученный результат объясняется тем, что дополнительная ионная бомбардировка обеспечивает более глубокое проникновение распыляемого материала в структуру пористой подложки, за счет чего на первоначальном этапе формирования пленки происходит ее зарождение не только с вершин гранул, составляющих подложку, но и с их боковых поверхностей. В результате поры подложки закрываются быстрее и имеется возможность получить более плотное покрытие меньшей толщины.

С другой стороны, такой механизм роста покрытия приводит к увеличению шероховатости поверхности, доказательством чего служат исследования морфологии поверхности данных образцов. Фотография поверхности образца, напыленного с подачей напряжения смещения при-



а



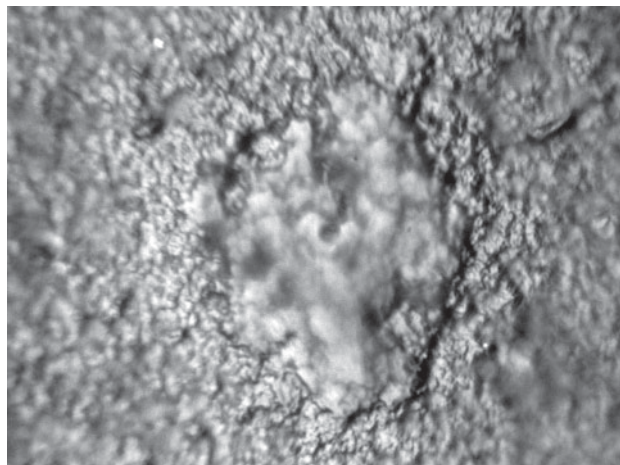
б

Рис. 3. Микроструктура поперечного скола (а) и поверхности (б) пленок электролита, полученных в pulse-DC режиме с приложенным к подложке напряжением смещения (сканирующая электронная микроскопия)

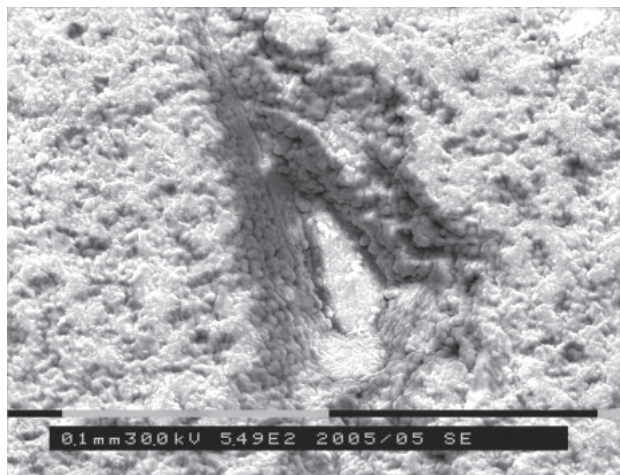
ведена на рис. 3б. Видно, что поверхность является более шероховатой по сравнению с поверхностью покрытия полученного без смещения (рис. 2а). Величина R_a измеренная для пленок полученных в DC- и pulse-DC режимах при подаче отрицательного импульсного смещения составила 260 и 230 нм соответственно, что почти в два раза превышает величину шероховатости покрытий напыленных без смещения. Размер зерен данных образцов изменялся от 500 до 1500 нм. Увеличение шероховатости, означает наличие более развитой поверхности электролита, и как следствие увеличение количества трехфазных границ протекания каталитической реакции, что окажет положительное влияние на электрические характеристики ячейки ТЭ.

Следует отметить, что изучение влияния величины прикладываемого напряжения смещения на структурные характеристики пленок показало, что с одной стороны, увеличение величины отрицательного напряжения приводит к росту диаметров столбов, т. е. происходит слияние отдельных структурных составляющих в более плотную структуру. Но с другой стороны, исследования поверхностной морфологии с по-

мощью оптического и сканирующего электронного микроскопа обнаружили на поверхности пленок полученных с подачей отрицательного напряжения 450 В и выше, наличие трещин и отслоившихся участков как в DC-, так и в pulse-DC режимах, что видно на изображениях поверхности, приведенных на рис. 4. Обнаруженный результат, вероятнее всего, является следствием высоких внутренних сжимающих напряжений, возникающих при избыточной бомбардировке растущей пленки потоком ионов с высокими энергиями.



а



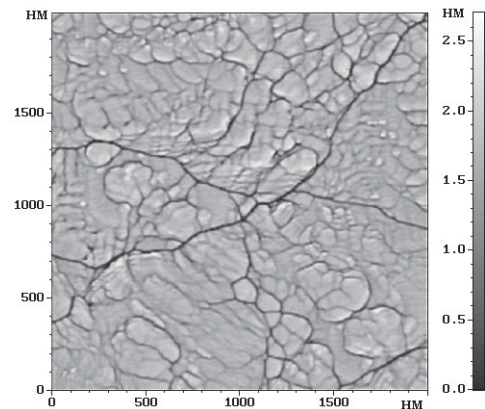
б

Рис. 4. Микроструктура поверхности образцов, полученных при подаче отрицательного напряжения выше 450 В: а — DC-режим (оптическая микроскопия), б — pulse-DC режим (сканирующая электронная микроскопия)

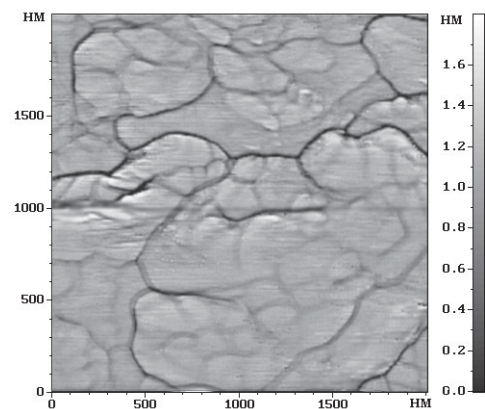
Следующим шагом для реализации задачи, связанной с улучшением структурных и механических характеристик растущей пленки электролита, а также устранением недостатков, обнаруженных при напылении покрытий с подачей отрицательного напряжения, было проведение экспериментов с использованием такого метода поверхностной модификации пористой анодной подложки, как ее предварительная ионная имплантация. Применение данного метода модификации поверхности позволило получить следующие результаты.

На рис. 5 представлены АФМ-изображения в режиме обострения границ между зернами поверхности, полученные при питании магнетрона от импульсного источника питания без имплантации и смещения (рис. 5а), а также в сочетании с подачей импульсного отрицательного напряжения (рис. 5б) и предварительной имплантацией (рис. 5в).

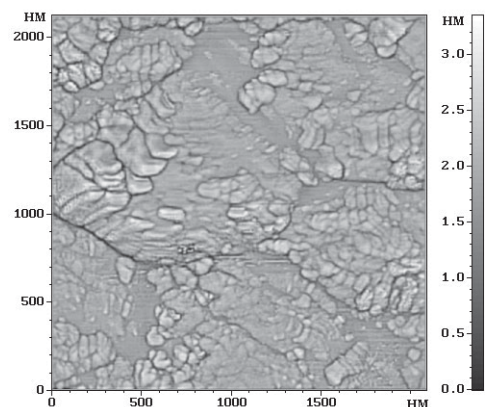
Из сравнения приведенных изображений видно, что в то время, как поверхность покрытия полученного без подачи отрицательного смещения и предварительной имплантации пред-



а



б



в

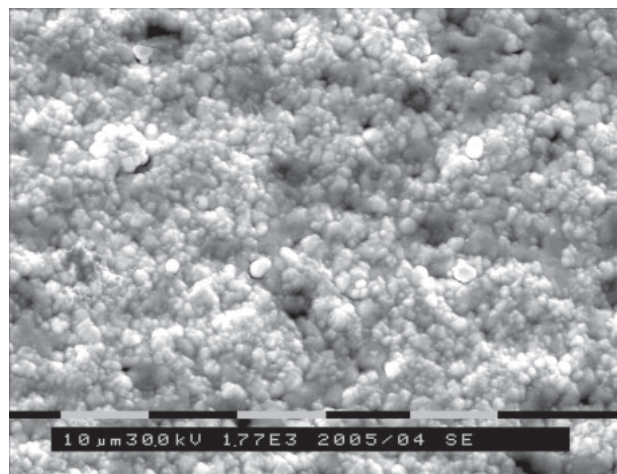
Рис. 5. Изображения поверхности образцов, полученных на атомно-силовом микроскопе в режиме обострения границ между зернами поверхности: а — DC-режим работы магнетронной системы; б — DC-режим работы магнетронной системы при подаче напряжения смещения; в — DC-режим работы магнетронной системы на предварительно имплантированную подложку

ставлена зернами с достаточно четкими границами между ними (рис. 5а), подача напряжения смещения приводит к объединению отдельных частиц в более крупные и плотные структурные составляющие, границы между которыми видны также достаточно четко (рис. 5б). Иная картина наблюдается на поверхности пленки электролита, полученной на имплантированной подложке (рис. 5в). Видно, что, как и в случае с приложением отрицательного напряжения, здесь происходит слияние зерен в единую плотную структуру. Кроме того, практически исчезают границы как между мелкими зернами, так и крупными элементами структуры, которые видны на поверхности покрытий, полученных в других режимах. Из приведенных результатов следует, что применение предварительной ионной имплантации пористой подложки привело к формированию более плотной структуры пленок электролита с размерами зерен 50–1200 нм для покрытий, полученных в pulse-DC режиме, и 60–1500 нм — для образцов, напыленных в DC-режиме. Было отмечено, что данный метод поверхностной модификации обеспечил формирование пленки электролита с достаточно развитой поверхностью (рис. 6а) и несколько меньшей шероховатостью покрытий, по сравнению с образцами напыленными при подаче к подложке напряжения смещения. Величина R_a , измеренная для данных образцов, составила ~200 нм как для DC-, так и pulse-DC режима. Исследования поверхностной морфологии образцов не обнаружили трещин и отслаивания покрытий для обоих режимов работы магнетронной распылительной системы.

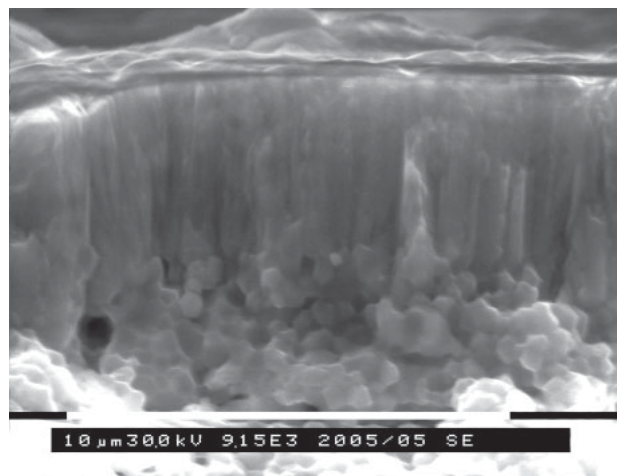
Исследования микроструктуры поперечного излома показали, что предварительная имплантация, как и подача напряжения смещения, позволила увеличить площадь контакта между подложкой и пленкой и, как следствие, получить покрытие с хорошей адгезией.

Более того, было обнаружено, что в образцах, напыленных при питании магнетрона от импульсного источника питания, структура пленок электролита представляет собой сросшиеся столбы без явных границ и трещин между ними (рис. 6б), формирующие единую плотную структуру, о чем также свидетельствуют результаты исследования поверхности методом атомно-силовой микроскопии (рис. 5в). Таким образом, частично удалось подавить столбчатую структуру пленок YSZ электролита.

Формирование более мелкозернистой и плотной структуры, вероятно, связано с образованием дефектов поверхностного слоя и увеличением количества центров зарождения пленки. Кроме того, имплантация частично снимает внутренние напряжения поверхностных слоев подложки, в результате чего пленка растет менее напряженной. Известно также, что значительное влияние на структуру растущей пленки оказывают характеристики потока ионов из плазмы, генерируемой магнетронной распылительной системой. В наших экспериментах за счет исполь-



а



б

Рис. 6. Морфология поверхности (а) и поперечного излома (б) образцов напыленных в pulse-DC режиме на предварительно имплантированные пористые анодные подложки

зования pulse-DC режима, имеющего меньшую плотности ионного тока, поверхность растущей пленки подвергается менее интенсивному воздействию энергетических частиц по сравнению с DC-режимом, что также позволяет минимизировать внутренние напряжения пленки, возникающие в процессе ее роста.

Методами рентгеноструктурного анализа были проведены исследования фазового состава и структурных параметров пленок диоксида циркония, полученных при указанных выше режимах работы магнетронной распылительной системы на восстановленные и не восстановленные анодные подложки. Дифракционные картины пленок YSZ приведены на рис. 7. Было обнаружено, что на дифрактограммах пленок YSZ присутствуют в основном линии кубического оксида циркония ZrO_2 и лишь незначительная доля моноклинной фазы ZrO_2 ориентации (111) присутствует в пленках YSZ, полученных при DC- и pulse-DC напылении, а также при напылении в DC-режиме на предварительно имплантированную анодную подложку. Кроме того, были зафиксированы линии металлического Ni. Линии ZrO_2 дает пленка, Ni — подложка. Из приведенных на рис. 7

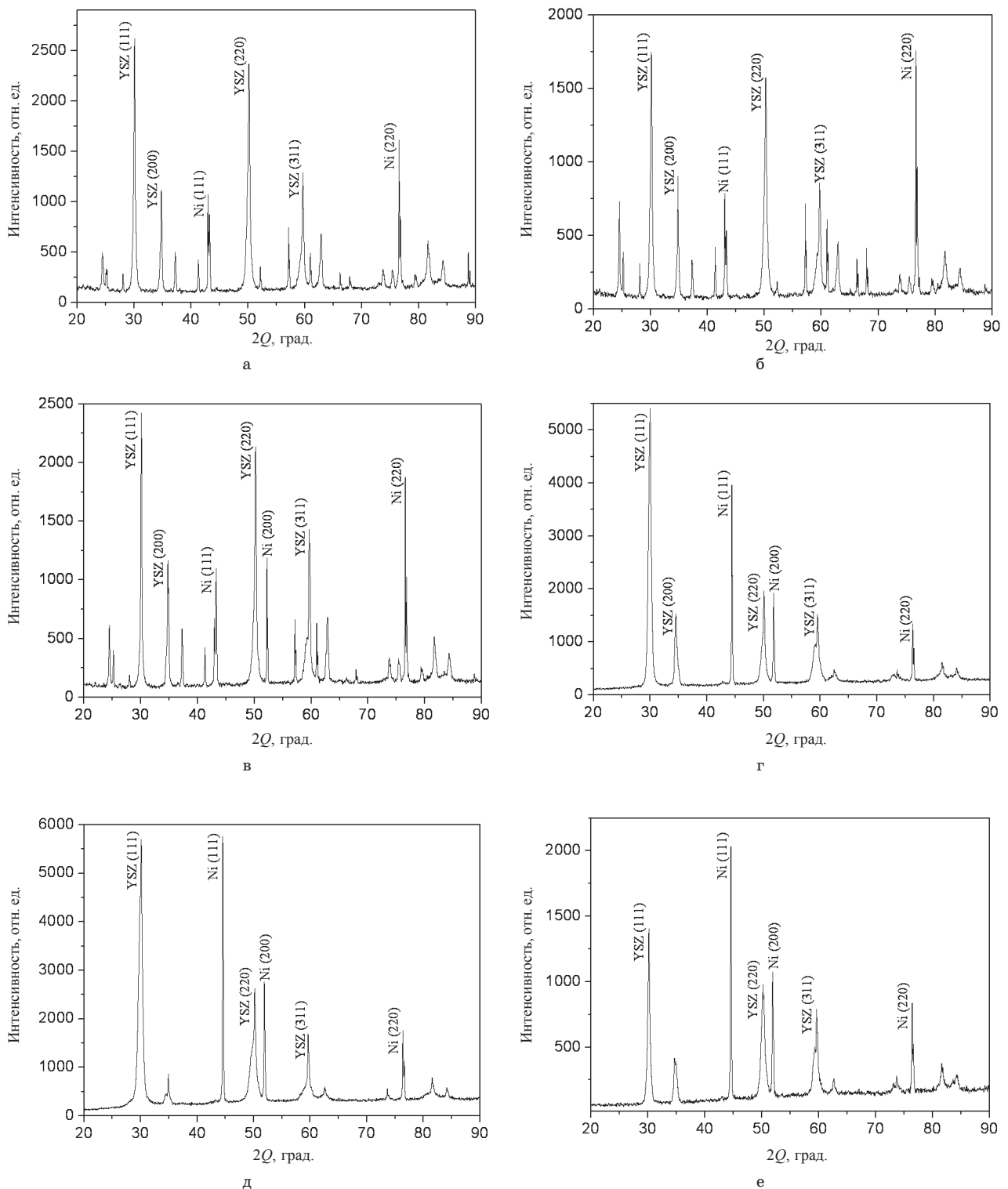


Рис. 7. Дифракционные картины пленок YSZ, напыленных магнетронным распылением на пористые анодные подложки: а — DC-режим; б — pulse-DC режим; в — DC-режим с подачей отрицательного смещения; г — pulse-DC режим с подачей отрицательного смещения; д — DC-режим напыления на предварительно имплантированную подложку; е — pulse-DC режим напыления на предварительно имплантированную подложку

дифракционных картин видно, что все пленки являются поликристаллическими, а наиболее совершенная текстура преимущественной ориентировкой в направлении (111) получена в пленках, напыленных в pulse-DC режиме с подачей отрицательного смещения (рис. 7г) и DC-режиме при напылении на предварительно имплантированную подложку (рис. 7д). У покрытий, полученных в остальных режимах

напыления, отсутствует выраженная кристаллографическая ориентация, наряду с преимущественной ориентацией (111) наблюдается рост покрытий в направлениях (220), (311) и (200).

Следует отметить, что с точки зрения улучшения совершенства структуры предпочтительнее использовать восстановленные анодные подложки.

Заключение

Представленные выше результаты свидетельствуют о перспективности использования метода магнетронного распыления для формирования плотных бездефектных пленок электролита.

Основными выводами, вытекающими из результатов, полученных при выполнении настоящей работы:

- Структура зерен подложки задает структуру зерен пленки. Для получения более плотных и однородных пленок электролита меньшей толщины необходимо использовать подложки с порами меньшего диаметра (желательно иметь наноструктурированную подложку).

- Применение таких методов поверхностной модификации, как подача напряжения смещения и предварительная ионная имплантация подложки, позволяют существенно изменять структурные и механические свойства получаемых покрытий, увеличить адгезию и площадь контакта между пленкой и подложкой. Однако величина отрицательного напряжения, подаваемого к подложке, выше 450 В увеличивает внутреннее напряжение, приводящие к образованию трещин и отслаиванию покрытий. Использование предварительной ионной имплантации подложки в сочетании с импульсным режимом работы магнетрон позволяет существенно подавить столбчатую структуру пленки.

- Наиболее перспективным способом получения YSZ пленок является нанесение в несколько стадий: предварительная имплантация или напыление со смещением в DC- или pulse-DC режиме на начальном этапе формирования пленки с развитой поверхностью с последующим ее нанесением в pulse-DC режиме работы магнетрона.

- Магнетронное напыление как в DC-, так и в pulse-DC режимах обеспечивают формирование пленок электролита с кубической кристаллической структурой, имеющей преимущественную ориентацию в направлении (111), что соответствует максимально плотной упаковке атомов на поверхности. Такая текстура характерна для пленок, растущих при достаточно интенсивной ионной бомбардировке поверхности. Наличие такой текстуры облегчает движение ионов через пленку, улучшая характеристики электролита. С точки зрения улучшения структурирования пленки электролита предпочтительнее использовать восстановленные анодные подложки.

Список литературы

1. Агалаков С. П., Архипов Н. К., Неуймин А. Д., Матвеев С. А., Попов В. В. Металлографические исследования пленок твердого электролита состава $ZrO_2 Y_2O_3$, напыленных на плотную подложку из полимера // Тез. докл. III Всерос. сем. «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». 2006. С. 135–137.

2. Yanhai Du, Sammes N. M. Fabrication and properties of anode-supported tubular solid oxide

fuel cells // J. of Power Sources. 2004. Vol. 136. P. 66–71.

3. Lowrie F. L., Rawlings R. D. Room and high temperature failure mechanisms in solid oxide fuel cell electrolytes // J. of the European Ceramic Soc. 2000. Vol. 20. P. 751–760.

4. Ruddell D. E., Stoner B. R., Thompson J. Y. The effect of deposition parameters on the properties of yttria-stabilized zirconia thin films // Thin Solid Films. 2003. Vol. 445. P. 14–19.

5. Srivastava P. K., Quach T., Duan Y. Y., Donelson R., Jiang S. P., Ciacchi F. T., Badwal S. P. Electrode supported solid oxide fuel cells: Electrolyte films prepared by DC magnetron sputtering // Solid State Ionics. 1997. Vol. 99. P. 311–319.

6. Неуймин А. Д., Агалаков С. П., Богданович Н. М., Гаврилов А. Г., Агалаков В. П. Модифицирование поверхностной пористой структуры подложек (электродов) для напыления твердого электролита состава $ZrO_2 Y_2O_3$ методом вакуумного напыления // Тез. докл. III Всерос. сем. «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». 2006. С. 138–140.

7. Hobein B., Tietz F., Stover D., Cekada M., Panjan P. DC Sputtering of yttria-stabilised zirconia films for solid oxide fuel cell applications // J. of the European Ceramic Soc. 2001. Vol. 21. P. 1843–1846.

8. Kim S. D., Hyun S. H., Moon J., Kim J. H., Song R. H. Fabrication and characterization of anode-supported electrolyte thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cell // J. of Power Sources. 2004. Vol. 139. P. 67–72.

9. Ivers-Tiffée E., Weber A., Herbrist D. Materials and technologies for SOFC-components // J. of the European Ceramic Soc. 2001. Vol. 21. P. 1805–1811.

10. Uchida H., Arisaka S., Watanabe M. High performance electrodes for medium-temperature solid oxide fuel cells: Activation of $La(Sr)CoO_3$ cathode with highly dispersed Pt metal electrocatalysts // Solid State Ionics. 2000. Vol. 135. P. 347–351.

11. Кайгородов А. С., Иванов В. В., Хрустов В. П. Механические свойства электролита YSZ с субмикронной структурой, определяемые методом индентирования // Тез. докл. III Всерос. сем. «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». 2006. С. 128–130.

12. Никонов А. В., Иванов В. В., Липилин А. С., Шкерин С. Н., Ремпель А. А. Старение электролита ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 с субмикронной структурой // Тез. докл. III Всерос. сем. «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». 2006. С. 153–155.

13. Kek D., Panjan P., Wanzenberg E., Jamic J. Electrical and microstructural investigations of cermet anode/YSZ thin film systems // J. of the European Ceramic Soc. 2001. Vol. 21. P. 1861–1865.

14. Kelly P. J., Arnell R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // Vacuum. 2000. Vol. 56. P. 159–172.