

На правах рукописи



Шипилова Анна Викторовна

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$,
ФОРМИРУЕМЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат технических наук
Соловьев Андрей Александрович

Официальные оппоненты: **Сергеев Виктор Петрович,**
доктор технических наук, профессор,
ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией материаловедения покрытий и нанотехнологий

Бронин Дмитрий Игоревич,
доктор химических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории твердооксидных топливных элементов

Ведущая организация: ФГБУН Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится « 12 » декабря 2018 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/909/worklist>.

Автореферат разослан « » октября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.269.02,
доктор физико-математических наук



М.В. Коровкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Электронно-ионно-плазменные методы модификации поверхности успешно используются для формирования покрытий различного функционального назначения. Одной из перспективных областей, где такие методы могут успешно применяться, является водородная энергетика.

Ключевой проблемой водородной энергетики является создание высокоэффективных и дешевых электрохимических генераторов на основе топливных элементов (ТЭ). Среди известных на сегодняшний день видов ТЭ, особое внимание уделяется разработке твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Это один из наиболее перспективных видов ТЭ, основными конструкционными составляющими которого являются пористые электроды (анод и катод) и, расположенный между ними, твердый газонепроницаемый электролит. Недостатком ТОТЭ считаются высокие рабочие температуры (850–1000°C), которые влекут за собой ряд трудностей, связанных с необходимостью использовать дорогостоящие конструкционные материалы, а также с взаимодиффузией материалов электродов и электролита с образованием непроводящих соединений.

В связи с этим, для создания коммерческого ТОТЭ, привлекательного для широкомасштабного применения, необходимо решить актуальную задачу – снизить рабочие температуры до 600–800°C, обеспечив при этом высокие удельные характеристики топливного элемента.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время для решения проблемы, связанной со снижением рабочей температуры ТОТЭ, ведутся исследования, использующие два подхода: уменьшение толщины твердого электролита [1]; применение новых альтернативных материалов с высокой ионной проводимостью при умеренных температурах [2]. При формировании слоя электролита в виде тонких пленок, особое внимание следует уделять его структуре и свойствам, поскольку свойства тонкопленочного электролита во многом определяют эксплуатационные характеристики ТЭ. Основными требованиями, предъявляемыми к электролиту, являются: высокая ионная проводимость, механическая прочность и стойкость к термоциклированию, а также газонепроницаемость. В свою очередь, свойства пленки электролита зависят от ее структуры, стехиометрии и фазового состава [3]. Важно, чтобы уменьшение толщины пленки электролита не сопровождалось увеличением ее газопроницаемости, поскольку это приведет к снижению эффективности и стабильности работы ТОТЭ. Увеличение газопроницаемости пленки электролита происходит, как правило, из-за наличия в ней различных дефектов таких, как трещины и поры, а также отслаивание пленки от подложки. Эти дефекты могут быть обусловлены как недо-

статочной адгезией между пленкой и подложкой, прочностью и плотностью самой пленки, так и разностью коэффициентов термического расширения электролита и подложки, а также столбчатой структурой пленки.

Свойства электролита ТОТЭ во многом определяются методом его изготовления. Методы, традиционно применяемые для этих целей, такие, как прессование с последующим высокотемпературным спеканием, шликерное литье, трафаретная печать и др., имеют ограниченное применение в разработках, направленных на повышение удельных характеристик ТОТЭ за счёт минимизации толщины его функциональных слоев, в частности, электролита. Поэтому для формирования тонкопленочной структуры ТОТЭ, прежде всего электролита, внимание разработчиков привлекают тонкопленочные технологии формирования материалов: вакуумно-плазменные и плазмохимические технологии. В частности, перспективным для решения указанной выше проблемы является метод магнетронного осаждения тонких пленок. К его достоинствам можно отнести стабильность процесса, возможность независимого регулирования основных параметров процесса напыления, получение однородных по толщине покрытий с необходимыми структурными и эксплуатационными характеристиками, а также возможность обработки поверхностей с большой площадью.

Одной из проблем, возникающих при нанесении тонкой пленки электролита, является необходимость ее формирования на поверхности пористого электрода, чаще всего анода, имеющего пористость около 30–40% и размер пор от единиц до десятков микрон. Чаще всего данную проблему решают путем формирования на поверхности анода мелкопористого функционального слоя.

На сегодняшний день в России отсутствуют хорошо отработанные и экономически выгодные технологии формирования планарного ТОТЭ с тонкопленочным электролитом на несущем аноде. Очевидно, что **актуальной задачей** в области изготовления ТОТЭ является разработка новых способов формирования тонкопленочных структур топливного элемента, в частности, способов нанесения тонких пленок электролита.

Целью настоящей диссертационной работы являлась разработка способа магнетронного осаждения тонкого газонепроницаемого $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ (YSZ) электролита среднетемпературного (650–800°C) твердооксидного топливного элемента планарной конструкции с несущим анодом и установление зависимостей между режимами формирования электролита, его свойствами и электрохимическими характеристиками единичных ячеек ТОТЭ.

Для достижения указанной цели в работе поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Изучить влияние режимов работы магнетронной распылительной системы и условий осаждения на морфологию поверхности, структуру и фазовый состав YSZ покрытий, осаждаемых на пористый анод.

2. Изучить влияние микроструктуры поверхности пористого анода на морфологию поверхности, структуру и фазовый состав осаждаемых YSZ покрытий.

3. Разработать способ предварительной модификации пористого анода, позволяющий управлять размером пор его приповерхностного слоя и создавать переходный слой между анодом и электролитом, для формирования газонепроницаемой пленки электролита минимально возможной толщины.

4. Изучить влияние предварительной модификации поверхности пористого анода на структуру тонких пленок YSZ электролита, формируемых методом магнетронного распыления.

5. Сформировать единичные ячейки твердооксидного топливного элемента с несущим анодом и тонкопленочным YSZ электролитом и провести исследование их электрохимических характеристик. Выявить взаимосвязь между параметрами осаждения, структурой формируемых покрытий с электрохимическими характеристиками ячеек ТОТЭ.

Научная новизна работы

1. Показано, что на структуру и свойства тонкопленочного YSZ электролита, формируемого на пористом аноде ТОТЭ методом реактивного магнетронного распыления, основное влияние оказывают: микроструктура поверхности анода (размер пор), режимы магнетронного распыления (параметры импульсного электропитания), температура подложки в процессе осаждения электролита и последующая обработка (высокотемпературный отжиг). Установлено, что для получения газонепроницаемых пленок YSZ электролита кубической модификации без столбчатой структуры с высокими скоростями роста (до 12 мкм/ч) необходимо использовать аноды с мелкопористым анодным функциональным слоем (со средним размером пор 0,6–1 мкм), применять среднечастотное (50–100 кГц) импульсное биполярное питание магнетрона, нагрев подложки до 300–500°C в процессе осаждения электролита и проводить высокотемпературный отжиг полученного электролита на воздухе при температуре 1100°C в течение 2 часов.

2. Впервые для модификации поверхности пористой NiO-YSZ керамики, используемой в качестве анодов ТОТЭ, был использован метод импульсной электронно-пучковой обработки (ЭПО). Установлено, что в результате такой обработки за счет оплавления поверхности облучаемого образца происходит частичное закрытие поверхностных пор и формирование в его приповерхностной области переходного слоя с более плотной структурой.

3. Разработан и реализован способ формирования тонкопленочного слоя электролита, который заключается в предварительной поверхностной

модификации пористого анода TOTЭ методом импульсной электронно-пучковой обработки и последующем нанесении на него газоплотного тонкопленочного электролита в едином технологическом цикле.

4. Разработан и экспериментально реализован комбинированный способ формирования тонкопленочного электролита, включающий в себя магнетронное осаждение на пористый анод тонкого YSZ подслоя, его обработку импульсным электронным пучком и последующее нанесение основного слоя YSZ электролита. Использование такого подхода приводит к улучшению микроструктуры и фазового состава пленки электролита, подавлению ее столбчатой структуры и уменьшению внутренних микронапряжений. Установлено, что по влиянию на структуру пленки электролита и на электрохимические характеристики топливной ячейки импульсная электронно-пучковая обработка, является аналогом высокотемпературного отжига пленки после ее осаждения.

Практическая значимость работы.

Реализован способ предварительной модификации поверхности пористого анода TOTЭ сильноточным низкоэнергетичным электронным пучком с энергией электронов 10–12 эВ, током пучка 15 А, диаметром пучка 70–80 мм и длительностью импульса 2–3.5 мкс. Результатом такой обработки является уменьшение размера пор на поверхности анода и формирование промежуточной области между пористой подложкой и осаждаемым впоследствии плотным покрытием. Наличие такой переходной зоны обеспечивает формирование газоплотного слоя электролита меньшей толщины. Разработан и запатентован комбинированный способ формирования на аноде TOTЭ тонкопленочного YSZ электролита, сочетающий в себе магнетронное распыление и импульсную электронно-пучковую обработку. Данный способ позволяет повысить плотность мощности топливной ячейки более чем в два раза, с 290 до 620 мВт/см² при температуре 800°C. Благодаря возможности осуществлять обработку подложки и осаждение электролита в едином технологическом цикле, отсутствии необходимости в высокотемпературном отжиге, процесс формирования тонкопленочного электролита TOTЭ может быть существенно упрощен и сокращён. Показана возможность масштабирования метода магнетронного осаждения YSZ покрытий на аноды размером 50×50 мм².

Результаты работы были использованы в ООО «Томский топливный элемент» при выполнении контракта №12348р/23623 с Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (2014 г.).

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Применение импульсного асимметричного биполярного питания магнетрона с нагревом подложки в процессе осаждения до 500°C приводит к формированию на пористом аноде TOTЭ газонепроницаемой пленки YSZ

электролита толщиной 3–5 мкм с кубической структурой и увеличению плотности мощности ячейки ТОТЭ в 2–3 раза по сравнению с использованием импульсного униполярного режима магнетронного распыления.

2. Импульсная электронно-пучковая обработка пористых NiO-YSZ анодов ТОТЭ при оптимальных параметрах (плотности энергии пучка $Q = 0,8–2,5$ Дж/см², длительности импульсов 2–2,4 мкс и средней энергии ускоренных электронов 12–13 кэВ) приводит к формированию модифицированного слоя толщиной до 2 мкм и снижению газопроницаемости исходного анода в 10–20 раз, что обеспечивает условия для дальнейшего нанесения тонкой (до 5 мкм) газонепроницаемой пленки электролита.

3. Осаждение тонкопленочного YSZ электролита ТОТЭ методом магнетронного распыления в комбинации с импульсной электронно-пучковой обработкой приводит к формированию электролита с требуемой структурой и составом и, как результат, увеличению плотности мощности топливной ячейки в 2–3 раза без проведения высокотемпературного отжига электролита на воздухе.

Методология и методы исследования.

Объектами исследования в данной работе являлись единичные ячейки твердооксидного топливного элемента, представляющие собой многослойную структуру, состоящую из пористой керамической основы и сформированных на ней слоев электролита и катода. Формирование тонкопленочного электролита осуществлялось методом магнетронного распыления на специально разработанной автоматизированной установке для изготовления многослойных структур твердооксидных топливных элементов. Это же оборудование было использовано в процессе модификации поверхности пористой керамики пучком электронов. Катодный слой наносился методом трафаретной печати.

В ходе выполнения работы для исследования морфологии поверхности, микроструктуры поверхности и поперечного излома как пленок YSZ, формируемых методом магнетронного распыления, так и электродных слоев топливной ячейки (анода и катода), были использованы световой металлографический микроскоп MMP-4, сканирующий электронный микроскоп Philips SEM-515 и атомно-силовой микроскоп «Solver-P47». Исследование фазового состава и структурных параметров решетки пленок YSZ проводилось на дифрактометре Shimadzu XRD 6000. В дополнение была использована спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) на приборе Centaur U HR). Прибор Micro-Scratch Tester MST-S-AX-0000 использовался для измерения адгезионной прочности YSZ покрытия. Исследование электрохимических характеристик единичных ячеек ТОТЭ осуществлялось методами вольтамперометрии и импедансной спектроскопии.

Достоверность полученных результатов обеспечивается систематическим характером исследований, большим объемом полученных экспериментальных данных и их соответствием расчетным данным, комплексным подходом в проводимых исследованиях, применением современных приборов и методов измерения. Достоверность экспериментальных данных подтверждается согласованностью результатов, полученных при использовании различных методов исследования. Полученные результаты были опубликованы в ведущих российских и зарубежных журналах, доложены и обсуждены на конференциях, в том числе международных. Полученные в данной диссертационной работе результаты не противоречат литературным данным, полученным другими исследователями.

Личный вклад автора состоит в постановке задач, выборе методик исследований, проведении большинства экспериментов и исследований, составляющих основу работы. Автором были проведены эксперименты по магнетронному напылению пленок YSZ электролита, изготовлению единичных ячеек твердооксидного топливного элемента и исследованию их электрохимических характеристик. Обсуждение результатов и анализ экспериментальных данных проводились совместно с соавторами работ, опубликованных по теме диссертации.

Апробация результатов исследования. Материалы диссертации были доложены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях: III Всероссийский семинар с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Екатеринбург, 31 января–3 февраля, 2006 г.; Международный научно-технический семинар «Водородная энергетика как альтернативный источник энергии», Москва, 20–23 октября, 2009 г.; IV всероссийская конференция молодых ученых "Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии", Томск, 19–21 октября, 2009 г.; Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи "Проведение научных исследований в области индустрии наносистем и материалов", Белгород, 16–20 ноября, 2009 г.; Пятая российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург, 16-18 ноября 2009 г.; Российская научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы получения и использования пучков заряженных частиц, нейтронов, плазмы и электромагнитного излучения», г. Томск, 24-26 ноября 2009 г.; Всероссийская конференция с международным участием "Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе". Черноголовка, 16–18 июня, 2010 г.; 10-я Международная конференция по модификации материалов пучками частиц и плазменными потоками, 19-24 сентября, Томск, 2010 г.; Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе". Черноголовка, 1–5 июля 2013 г.; 18th International conference on surface modi-

fication of materials by ion beams, 15-20 September 2013, Kusadasi, Turkey; Третья всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 29 июня - 3 июля 2015 г.; Third European conference on renewable energy systems, 7-10 October 2015, Kemer, Antalya, Turkey.

Публикации. Основные результаты исследований по теме диссертационной работы опубликованы в 15 научных статьях в зарубежных и отечественных рецензируемых журналах, из них 12 включенных в перечень ВАК. Результаты исследований защищены двумя патентами РФ.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Диссертация изложена на 180 страницах, включая 96 рисунков и 17 таблиц. Список литературы включает 218 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи, показаны научная новизна и практическая значимость, приведены научные положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность полученных данных, отображен личный вклад соискателя. Также представлены сведения об апробации результатов работы, описана структура диссертации.

В **первой главе** представлен обзор литературы по тематике диссертации. В первом разделе приведены общие сведения о типах, структуре и принципах действия топливных элементов. Во втором разделе отдельно рассмотрены структура, принцип действия и электрические характеристики твердооксидного топливного элемента, типы его конструкций, а также материалы, используемые для изготовления электродов и электролита, описаны перспективные направления развития данного типа ТЭ. Третий раздел посвящен описанию и анализу методов изготовления планарных ТОТЭ, в частности, формирования слоя электролита. Все рассматриваемые методы разделены на три группы. К первой группе отнесены наиболее изученные и отработанные технологии такие, как трафаретная печать, электрофоретическое осаждение, шликерное литье и др. Во второй группе рассматриваются методы формирования тонкопленочного электролита (импульсное лазерное испарение, золь-гель процесс, химическое и электрохимическое газофазное осаждение и др.). В отдельную группу методов отнесено магнетронное распыление. Для каждой из групп методов рассмотрены особенности используемых подходов, обозначены проблемы и приведены достигнутые на сегодняшний день результаты. Проведенный анализ литературы позволил опре-

делить актуальное направление исследования, сформулировать цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** описано экспериментальное и аналитическое оборудование, методики изучения свойств формируемых покрытий и изготовления единичных ячеек твердооксидного топливного элемента на несущем аноде, использованные в данной работе. Приведено описание анодов ТОТЭ, используемых в качестве подложек для напыления тонких пленок YSZ электролита. В работе было использовано три типа анодов, имеющих близкую пористость 28–30%, но разный размер пор поверхностного слоя. Для анодов ТОТЭ I, II и III типа средний размер пор составлял около 3, 1 и 0,6 мкм, соответственно.

Третья глава посвящена изучению влияния режимов работы магнетронной распылительной системы, параметров осаждения и параметров анодной подложки на морфологию поверхности, структуру и фазовый состав формируемых YSZ покрытий, а также на электрохимические характеристики единичных ячеек ТОТЭ.

В экспериментах по осаждению пленок YSZ электролита было реализовано три режима питания магнетронной распылительной системы: на постоянном токе; среднечастотное униполярное импульсное питание и импульсное биполярное питание магнетрона.

Анализ микроструктуры YSZ покрытий напыленных на аноды I типа (рисунок 1 (а)) показал, что для режима на постоянном токе характерно формирование столбчатой структуры YSZ покрытия с ярко выраженными столбчатыми элементами шириной 2–4 мкм, наличие на поверхности металлических капель размером до 10 мкм и отслоение пленки от подложки. Даже при толщине пленки электролита около 10 мкм не удается полностью закрыть поры на поверхности анода.

Исключить капельную фракцию удалось при работе в режиме среднечастотного униполярного импульсного магнетронного распыления, при котором на мишень подаются отрицательные импульсы напряжения с частотой 20–100 кГц, что позволяет уменьшить длительность дуговой стадии разряда при его возникновении до 5–50 мкс (в зависимости от частоты) и существенно уменьшить энергию, выделяемую в катодном пятне дуги. В экспериментах частота повторения импульсов составляла 50 кГц. Предварительно подложка (анод I типа) нагревалась до температуры около 500°C.

Пленка YSZ электролита, сформированная в таком режиме, по-прежнему является столбчатой, хотя столбчатые элементы стали более мелкими (рисунок 1 (б)), шероховатость покрытия увеличилась.

На поверхности таких пленок были обнаружены дефекты в виде трещин и участков с отслоившимся покрытием. Наличие указанных дефектов, вероятнее всего, является следствием высоких остаточных напряжений, возникающих в оксидных пленках при магнетронном распылении в результате бомбардировки растущей пленки ускоренными частицами.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали наличие в пленках, полученных в обоих режимах, в основном кубической фазы YSZ и незначительное количество моноклинной фазы YSZ. Величина газопроницаемости образцов с пленкой YSZ электролита толщиной 6,5–10 мкм, сформированной в режиме на постоянном токе или при среднечастотном униполярном импульсном питании магнетрона, снизилась не более чем в 25 раз, по сравнению с газопроницаемостью исходной анодной подложки ($6,25 \times 10^{-5}$ моль·м⁻²·с⁻¹·Па⁻¹). Для эффективной работы ТОТЭ величина газопроницаемости электролита должна быть не менее 10^{-7} – 10^{-8} моль·м⁻²·с⁻¹·Па⁻¹ [4].

Для изучения влияния микроstructures поверхности анода на характеристики напыляемого YSZ покрытия, пленки электролита были сформированы в режиме среднечастотного униполярного импульсного распыления на NiO-YSZ анодах II типа. Исследование микроstructures YSZ покрытия показало формирование столбчатой, но при этом плотной структуры без трещин и с хорошим

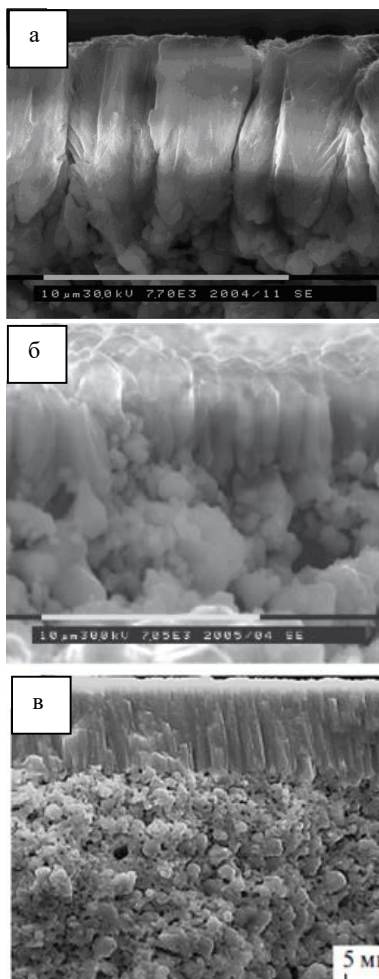


Рисунок 1 – Микроstructure поперечного излома пленок YSZ: (а) – режим на постоянном токе и (б) – среднечастотное униполярное импульсное питание (на анодах I типа); (в) – среднечастотное униполярное импульсное питание (на аноде II типа)

контактом между пленкой и подложкой (рисунок 1 (в)).

Дефектов на поверхности обнаружено не было. Значение газопроницаемости такого образца при толщине пленки электролита около 9 мкм снизилось почти в 300 раз по сравнению с газопроницаемостью исходного анода. Полученных значений газопроницаемости недостаточно для стабильной долговременной работы ТОТЭ. Данное покрытие было отожжено при 1150°C в течение 2 часов в воздушной атмосфере. Такой технологический процесс, традиционно применяемый для улучшения структуры и плотности электролита, привел к трансформации столбчатой структуры в сплошной однородный. В результате отжига произошло увеличение размера области когерентного рассеяния с 11 до 16 нм и уменьшение в 3 раза уровня внутренних упругих микронапряжений. В отожженном покрытии была обнаружена только кубическая фаза YSZ. Величина газопроницаемости образца после отжига уменьшилась в 640 раз по сравнению с исходной и составила $0,98 \times 10^{-7}$ моль·м⁻²·с⁻¹·Па⁻¹.

На рисунке 2 приведены результаты исследования электрохимических характеристик ТЯ с YSZ электролитом толщиной 9 мкм, осажденным в среднечастотном импульсном режиме магнетронного распыления до и после его отжига при 1150°C и La_{0.80}Sr_{0.20}MnO_{3-x} (LSM) катодом. Видно, что после отжига произошло увеличение генерируемой ТЯ плотности мощности во всем диапазоне рабочих температур в 2–3 раза. Например, при рабочей температуре 700°C максимальная плотность мощности увеличилась со 110 (до отжига) до 350 мВт/см² (после отжига).

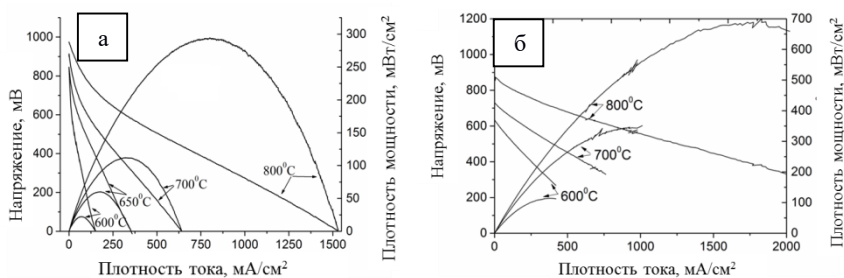


Рисунок 2 – Вольт-амперные и мощностные характеристики топливной ячейки с YSZ электролитом осажденным в среднечастотном импульсном режиме магнетронного распыления: (а) – без отжига; (б) – после отжига в воздушной атмосфере при 1150°C.

Для улучшения свойств напыляемого YSZ электролита был реализован режим импульсного биполярного магнетронного распыления, при котором на мишень подаются кратковременные положительные импульсы, чередующиеся с отрицательными импульсами с необходимыми для распыления амплитудой и длительностью. Положительные импульсы небольшой амплитуды (10–20% от амплитуды отрицательного импульса) устраняют положительный заряд на мишени, притягивая к ней электроны из плазмы разряда. Такой подход позволяет эффективно бороться с дугообразованием, увеличивать скорость осаждения, обеспечивая в целом более стабильный процесс работы. На рисунке 3 приведены формы импульса тока и напряжения магнетронного разряда для униполярного (50 кГц) и биполярного (80 кГц) режимов питания магнетрона.

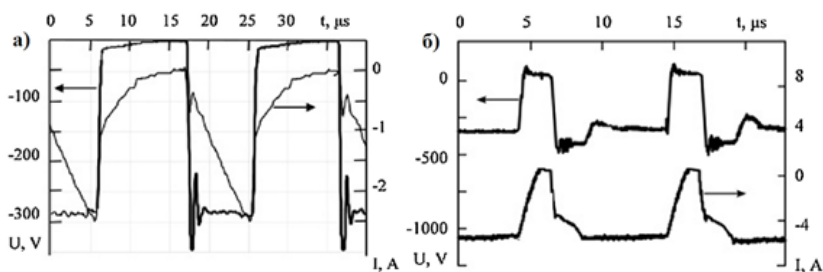


Рисунок 3 – Форма импульса тока и напряжения магнетронного разряда при:
 а – униполярном (50 кГц), б – биполярном (80 кГц) питании магнетрона.

Микроструктура YSZ покрытий, напыленных в режиме импульсного биполярного магнетронного распыления на мелкопористые аноды III типа, принципиально отличается от микроструктуры пленок, осажденных в режиме на постоянном токе и при среднечастотном униполярном импульсном питании. Покрытия демонстрируют плотную структуру, в которой столбчатые элементы практически неразличимы (рисунок 4 (а)). Даже на предварительно восстановленной крупнопористой подложке II типа (размер пор после восстановления составлял 0,9–3,6 мкм) в импульсном биполярном режиме была получена довольно плотная структура пленки электролита, хотя столбчатая структура покрытия не была полностью устранена (рисунок 4 (б)). Показано, что нагрев анодной подложки перед напылением покрытия до температуры 300–500°C позволяет улучшить адгезию между пленкой электролита и подложкой. Результаты рентгеноструктурного анализа показали наличие только кубической фазы YSZ во всех покрытиях, сформированных при импульсном биполярном питании магнетрона. Газопроницаемость образцов с YSZ электролитом толщиной 4–6,5 мкм, полученным при

импульсном биполярном питании магнетрона, уменьшилась примерно в 9000 раз по сравнению с исходной.

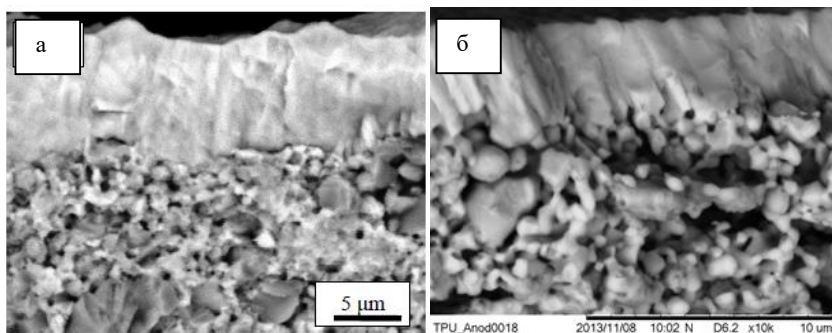


Рисунок 4 – Микроструктура поперечного излома $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ пленок, полученных под плавающим потенциалом на анодах NIMTE (а) и на восстановленный пористый анод ESL ElectroScience (б) при температуре подложки 500°C .

Формирование плотной структуры YSZ покрытий, полученных в импульсном биполярном режиме подтверждается высокими значениями напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) 1–1,1 В при рабочих температурах $800\text{--}600^\circ\text{C}$, что близко к теоретическому значению.

Максимальная плотность мощности для ТЯ с YSZ электролитом толщиной 4,5 мкм, сформированным в импульсном биполярном режиме магнетронного распыления на восстановленном пористом аноде ESL ElectroScience и LSM катодом, составила 610, 320 и 130 мВт/см² при 800, 700 и 600°C , соответственно. Полученные значения во всем диапазоне рабочих температур соизмеримы со значениями максимальной плотности мощности, полученными для ТЯ с YSZ электролитом, напыленным в импульсном среднечастотном режиме магнетронного распыления и отожженным при 1150°C .

После отжига YSZ электролита толщиной 6,5 мкм, сформированного в импульсном биполярном режиме магнетронного распыления на аноде II типа при 1150°C и использовании в качестве катода материала $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3\text{--Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$ (LSCF-CGO) максимальные значения плотности мощности, полученные при температурах 600, 700 и 800°C , составили 209, 640 и 1070 мВт/см², соответственно.

Кроме того, в работе показана возможность масштабирования метода биполярного импульсного магнетронного распыления на подложки большей площади. Изготовленные ТЯ размером $50\times 50\text{ мм}^2$ с YSZ электролитом, отожженным в воздушной атмосфере при температуре 1100°C в течении 2 часов, и LSCF-CGO катодом показали максимальную мощность 6,75 Вт

или, что в пересчете на единицу площади составляет 560 мВт/см^2 при температуре 750°C .

Очень часто поверхность NiO/YSZ анодов, изготавливаемых методом шликерного литья, не отвечает требованиям к поверхности, на которую планируется осаждать тонкую пленку газонепроницаемого электролита, т.е. имеет крупные поры, царапины и др. дефекты. Поэтому возникает необходимость в проведении предварительной модификации поверхности анодов TOTЭ.

Четвертая глава работы посвящена разработке способа модификации поверхности пористого анода TOTЭ и разработке комбинированного электронно-ионно-плазменного способа формирования пленок YSZ электролита. В качестве метода модификации анодных подложек был использован высокоэнергетичный низкоэнергетичный электронный пучок с энергией электронов $10\text{--}20 \text{ кэВ}$, током пучка $\sim 15 \text{ кА}$, диаметром пучка $70\text{--}80 \text{ мм}$ и длительностью импульса $2\text{--}3,5 \text{ мкс}$. Диапазон значений плотностей энергии пучка (Q) в процессе обработки изменялся от $0,8$ до $4,5 \text{ Дж/см}^2$, количество импульсов (N) составляло от 1 до 9. Рабочее давление в камере составляло $3,8 \cdot 10^{-4}$ торр. При осуществлении модификации поверхности анодов II типа было реализовано два подхода: импульсная электронно-пучковая обработка (ЭПО) исходной анодной подложки; ЭПО тонкого $0,5\text{--}2 \text{ мкм}$ YSZ подслоя, предварительно осаждаемого на исходный пористый анод.

Обработка электронным пучком привела к существенным изменениям микроструктуры поверхности пористых анодов по сравнению с исходной (рисунок 5).

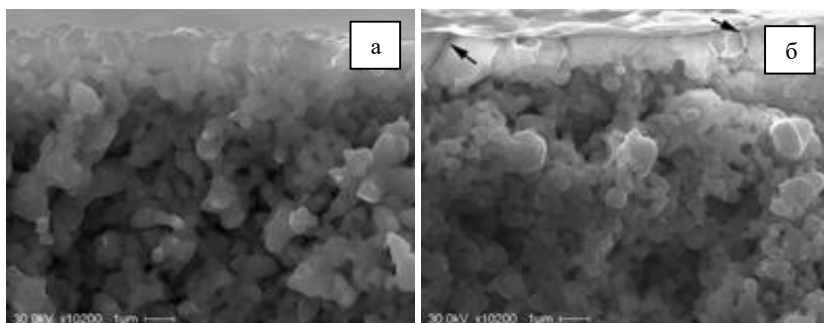


Рисунок 5 – Микроструктура поперечного излома NiO-YSZ анодов II типа, обработанных электронным пучком без их предварительного нагрева: (а) – $Q = 0,8 \text{ Дж/см}^2$, $N = 3$; (б) – $Q = 4,5 \text{ Дж/см}^2$, $N = 3$.

В результате ЭПО произошло формирование модифицированных слоев глубиной $1,5\text{--}2 \text{ мкм}$. При этом увеличение плотности энергии электронного пучка в диапазоне $0,8\text{--}4,5 \text{ Дж/см}^2$, как и увеличение количества импульсов,

не привело к существенному увеличению глубины модифицированного слоя, однако, его микроструктура при этом претерпела значительные изменения. При обработке образца пучком электронов с $Q \leq 2,5$ Дж и $N=3$ происходит слабое оплавление поверхностного слоя (рисунок 5 (а)). Поверхность при этом остается достаточно шероховатой и развитой. Увеличение количества импульсов воздействия и плотности энергии пучка приводит к более сильному оплавлению модифицированного слоя и сглаживанию поверхности (рисунок 5 (б)). Показано, что ЭПО сопровождается формированием на поверхности обрабатываемой подложки сети микротрещин размером от нескольких сотен нанометров до единиц микрон, которые распространяются на всю глубину слоя, закаленного из расплава. Частично решить проблему трещинообразования удалось путем предварительного нагрева обрабатываемых образцов до температуры 600–700°C. Газопроницаемость анодов после ЭПО снижается в 10–20 раз в зависимости от режима обработки.

Микроструктура поверхности и поперечного излома обработанной электронным пучком системы «анод – YSZ подслей» с разной толщиной YSZ подслоя приведена на рисунке 6.

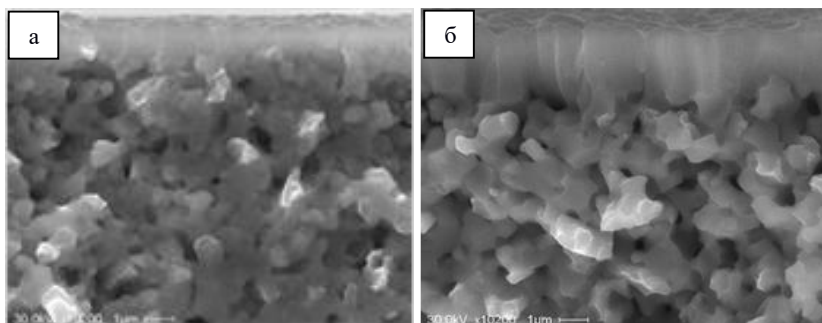


Рисунок 6 – Микроструктура поперечного излома образцов со структурой «анод–YSZ подслей» после импульсной электронно-пучковой обработки с $Q = 0,8$ Дж/см²: а – YSZ подслей толщиной 0,66 мкм; б – YSZ подслей толщиной 2 мкм.

Формирование YSZ подслоя осуществлялось в режиме среднечастотного униполярного импульсного магнетронного распыления. Как и в случае ЭПО исходного пористого анода, обработка электронным пучком системы «анод – YSZ подслей» привела к изменению микроструктуры поверхностного слоя глубиной около 2 мкм. Из рисунка 6 (а) видно, что при толщине YSZ подслоя 0,66 мкм граница между подложкой и покрытием неразличима. В данном случае расплавленный материал YSZ подслоя проник вглубь пор и оболочек гранулы анода. Таким образом, сформировалась переходная область, состоящая из материала подложки и покрытия с увеличенной площадью контакта между ними. При увеличении толщины YSZ подслоя до

1,5 мкм и более, модификацию претерпевает само покрытие, а граница раздела покрытие-подложка остается практически неизменной. Из рисунка 6 (б) видно, что рост покрытия начинается с вершин поверхностных гранул и на начальном этапе формирования имеет характерную для магнетронного распыления столбчатую структуру, которая по мере удаления от пористой подложки сливается в достаточно однородный и сплошной слой. При этом нет четкой границы между покрытием и подложкой, а растущая пленка является продолжением зерен подложки, что косвенно может свидетельствовать о хорошей адгезии покрытия к подложке. Увеличение плотности энергии электронного пучка до 2,5 Дж/см² и выше приводит к более сильному расплавлению YSZ подслоя, в результате чего на поверхности анода формируется практически гладкий плотный слой закаленный из расплава Ni с YSZ. Предварительная ЭПО анода с тонким YSZ подслоем позволяет снизить газопроницаемость образцов в среднем в 20 раз по сравнению с исходной.

Далее было изучено влияние предварительной ЭПО анодов TOTЭ на свойства, формируемых на их поверхности пленок основного YSZ электролита, а также на электрические характеристики ТЯ.

Результаты рентгеноструктурного анализа (рисунок 7) показали, что обработка исходной анодной подложки электронным пучком приводит к уменьшению содержания тетрагональной фазы YSZ в пленке электролита, осаждаемой на модифицированный анод. А предварительная ЭПО системы «анод-YSZ подслоя» приводит к формированию основного слоя электролита только с кубической фазой YSZ. Также для данной пленки было отмечено сужение дифракционных пиков по сравнению с покрытием, полученным на исходном аноде. Это

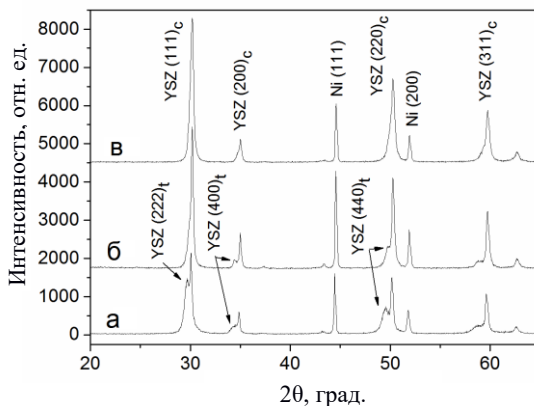


Рисунок 7 – Дифракционные картины пленок YSZ электролита, осажженных в среднечастотном униполярном импульсном режиме магнетронного распыления на: (а) – исходный анод; (б) – анод после ЭПО; (в) – систему «анод-YSZ подслоя» после ЭПО.

свидетельствует об укрупнении зерна в пленке. Аналогичный эффект наблюдался для YSZ покрытий после их высокотемпературного отжига.

Пленка электролита, сформированная в импульсном биполярном режиме на анодной подложке обработанной электронным пучком, была представлена только кубической фазой YSZ.

На рисунке 8 приведена микроструктура пленки YSZ электролита толщиной 4 мкм сформированной в среднечастотном униполярном импульсном режиме магнетронного распыления на анодной подложке II типа с YSZ подслоем обработанным пучком электронов (рисунок 8 (а)) и пленки электролита толщиной 3 мкм полученной в импульсном биполярном режиме на аноде III типа после ЭПО (рисунок 8 (б)).

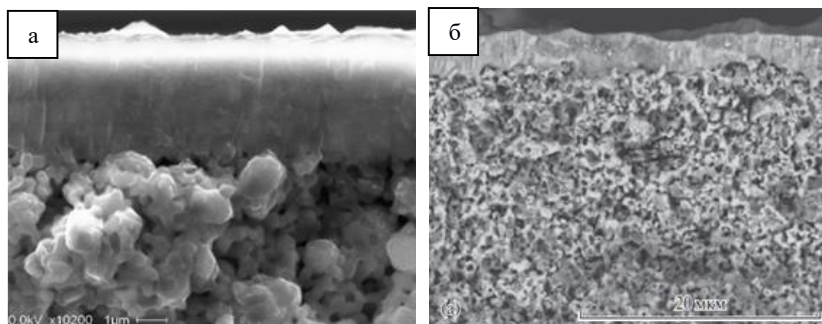


Рисунок 8 – Микроструктура поперечного излома пленок YSZ электролита, полученных методом реактивного магнетронного распыления в комбинации с импульсной электронно-пучковой обработкой.

Результаты исследования микроструктуры показали, что сочетание реактивного магнетронного распыления и импульсной электронно-пучковой обработки приводит к формированию плотных однородных покрытий с требуемой структурой и фазовым составом, а также позволяет уменьшить толщину осаждаемого YSZ покрытия, снизив тем самым омические потери в ТЯ. Величина газопроницаемости таких образцов в среднем составляет $1,01 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ м⁻² $\cdot$ с⁻¹ $\cdot$ Па⁻¹.

На рисунке 9 приведены результаты измерения электрохимических характеристик ячеек ТОТЭ с YSZ электролитом, сформированным в среднечастотном униполярном импульсном режиме магнетронного распыления на анодной подложке II типа с YSZ подслоем, обработанным пучком электронов (рисунок 9 (а)), и LSM катодом, а также ТЯ с YSZ электролитом, полученным в импульсном биполярном режиме магнетронного распыления на анодной подложке III типа, обработанной электронным пучком и LSCF-CGO катодом (рисунок 9 (б)).

Значения НРЦ 1–1,1 В при рабочих температурах 800–600°C, полученные для обеих ячеек подтверждают формирование плотных пленок электролита. Максимальная плотность мощности, полученные для ТЯ с YSZ электролитом, полученным при комбинации ЭПО с магнетронным распылением при униполярном импульсном питании, и LSM катодом при температурах 800, 700 и 600°C составила 610, 320 и 130 мВт/см², соответственно (рисунок 9 (а)). Полученные значения во всем диапазоне рабочих температур соизмеримы со значениями максимальной плотности мощности, полученными для ТЯ с YSZ электролитом, сформированным в том же режиме на исходных анодах и отожженным при 1150°C.

Результаты измерения электрических характеристик ячейки ТОТЭ с YSZ электролитом, осажденным в импульсном биполярном режиме магнетронного распыления в сочетании с ЭПО анодной подложки, и LSCF/CGO катодом продемонстрировали максимальную плотность мощности 840, 650 и 500 мВт/см², при температурах 800, 750 и 700°C, соответственно.

Полученные значения плотности мощности демонстрируют возможность снижения рабочих температур ТОТЭ до 700–750°C, при которых генерируемая плотность мощности имеет приемлемые значения. Таким пороговым значением считается уровень плотности мощности около 300 мВт/см².

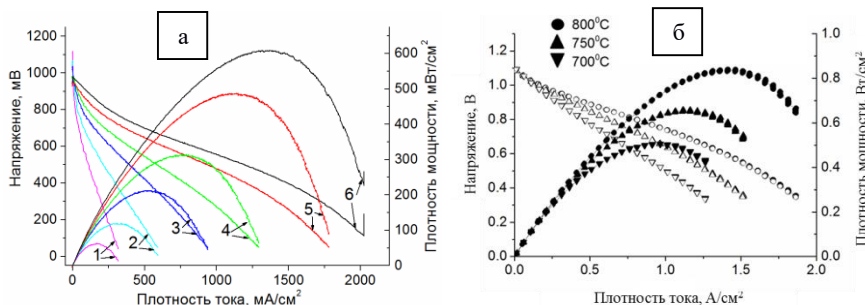


Рисунок 9 – Вольтамперные и мощностные характеристики топливных ячеек с YSZ электролитом, нанесенным реактивным магнетронного распылением в комбинации с импульсной электронно-пучковой обработкой. а – ТЯ с LSM катодом (1 - 550°C; 2 - 600°C; 3 - 650°C; 4 - 700°C; 5 - 750°C; 6 - 800°C.); б – ТЯ с LSCF/CGO катодом.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Использование импульсного режима магнетронного распыления обеспечивает стабильную работу магнетрона без дугообразования на катоде и, как результат, отсутствие капельной фракции на поверхности осаждаемого покрытия. При этом формирование плотных и однородных $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ по-

крытий с требуемой структурой и составом происходит при использовании асимметричного биполярного питания магнетрона.

2. При биполярном питании магнетрона нагрев подложки до температуры 500°C приводит к существенному улучшению микроструктуры осаждаемого покрытия и улучшению адгезии между подложкой и пленкой. Такой режим осаждения приводит к формированию пленок электролита с кубической фазой YSZ, в которой столбчатые структурные элементы отсутствуют. Топливная ячейка с YSZ электролитом толщиной 4,5 мкм демонстрирует максимальную плотность мощности 610 и 320 мВт/см² при 800 и 700°C, соответственно, что в 2–3 раза превышает значения максимальной плотности мощности, полученной для топливной ячейки с YSZ электролитом осажденным в среднечастотном импульсном режиме. Сочетание импульсного биполярного режима магнетронного осаждения ZrO₂:Y₂O₃ покрытия с его последующим отжигом на воздухе при температуре 1150°C обеспечивает формирование газонепроницаемого слоя электролита толщиной 2–5 мкм. Максимальная плотность мощности ТЯ с ZrO₂:Y₂O₃ электролитом, сформированным таким способом и при использовании LSCF/CGO катода, составила 1070 и 640 мВт/см² при 800 и 700°C, соответственно.

3. Микроструктура поверхности пористой подложки является одним из важнейших факторов, определяющих качество тонкопленочного электролита, формируемого методом магнетронного распыления. Для получения более плотных и однородных пленок электролита меньшей толщины необходимо использовать подложки с порами меньшего диаметра. Желательно использовать подложки с наноструктурированным поверхностным слоем.

4. Импульсная электронно-пучковая обработка, впервые использованная для модификации пористого анода ТОТЭ, позволяет управлять пористостью и размером пор поверхностного слоя анода и приводит к формированию переходной области между пористым анодом и газонепроницаемым электролитом.

5. Импульсная электронно-пучковая обработка пористого анода, с предварительно нанесенным на него ZrO₂:Y₂O₃ подслоем толщиной 1,5–2 мкм, при оптимальных параметрах, по аналогии с отжигом, приводит к подавлению столбчатой структуры и формированию плотного и однородного покрытия с кубической фазой YSZ и, как результат, улучшению структуры напыляемого в дальнейшем тонкопленочного электролита и повышению эффективности ТОТЭ.

6. Разработанный комбинированный способ электронно-ионно-плазменного формирования тонкопленочного ZrO₂:Y₂O₃ электролита, сочетающий в себе магнетронное распыление и импульсную электронно-пучковую обработку, приводит к увеличению эффективности ячеек ТОТЭ

более чем в 2 раза по сравнению с топливными ячейками, изготовленными без использования ЭПО при прочих одинаковых условиях.

7. Показана возможность масштабирования метода магнетронного осаждения $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ покрытий для изготовления ячеек ТОТЭ размером $50 \times 50 \text{ мм}^2$ с максимальной удельной мощностью 560 мВт/см^2 при 750°C . Полученные значения соответствуют мировому уровню.

Основные работы, опубликованные по теме диссертации

1. Ширинкина А.В. 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 // Альтернативная энергетика и экология, 2006, №9, с. 46-53.

2. Шипилова А.В. Импульсная электронно-пучковая модификация поверхности пористых анодов твердооксидных топливных элементов / А.В. Шипилова, А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, В.П. Ротштейн, Н.Ф. Ковшаров // Альтернативная энергетика и экология, 2009, № 9 (77), с. 27-32.

3. Шипилова А.В. Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с тонкопленочным $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ электролитом / А.В. Шипилова, А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, К.Б. Ефимова, А.Е. Тумашевская // Электрохимия, 2011, Т. 47, № 4, с. 524-533.

4. Shipilova A.V. An Ion-Plasma Technique for Formation of Anode-Supported Thin Electrolyte Films for IT-SOFC Applications / A.V. Shipilova, N.S. Sochugov, A.A. Soloviev and V.P. Rotshtain // International Journal of Hydrogen Energy, 2011, V.36, Is.9, p. 5550-5556.

5. Shipilova A.V. The effect of pulsed electron beam pretreatment of magnetron sputtered $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ films on the performance of IT-SOFC / A.V. Shipilova, N.S. Sochugov, A.A. Soloviev, S.V. Rabotkin, V.P. Rotshtein, I.T. Sigfusson // Solid State Ionics, 2013, V. 231, p. 11-17.

6. Шипилова А.В. Магнетронное формирование Ni-YSZ анодов твердооксидных топливных элементов / А.В. Шипилова, А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, И.В. Ионов, А.Н. Ковальчук // Электрохимия, 2014, том 50, № 7, с. 724-732.

7. Shipilova A.V. Application of PVD methods to solid oxide fuel cells / A.V. Shipilova, A.A. Solovyev, N.S. Sochugov, S.V. Rabotkin, I.V. Ionov, A.N. Kovalchuk, A.O. Borduleva // Applied Surface Science, 2014, V. 310, P. 272-277.

8. Shipilova A.V. Bias-assisted magnetron sputtering of yttria-stabilised zirconia thin films / A.V. Shipilova, A.A. Solovyev, S.V. Rabotkin, I.V. Ionov,

A.N. Kovalchuk and A.O. Borduleva // Journal of Physics: Conference Series, 2014, V. 552, 012010.

9. Shipilova A.V. Solid oxide fuel cell with Ni–Al support / A.V. Shipilova, A.A. Solovyev, S.V. Rabotkin, A.I. Kirdyashkin, I.V. Ionov, A.N. Kovalchuk, A.S. Maznol, V.D. Kitler, A.O. Borduleva // International Journal of Hydrogen Energy, 2015, V. 40, pp. 14077-14084.

10. Shipilova A.V. Magnetron-Sputtered YSZ and CGO Electrolytes for SOFC / A.V. Shipilova, A.A. Solovyev, I.V. Ionov, A.N. Kovalchuk, S.V. Rabotkin, V.O. Oskirko // Journal of Electronic Materials, 2016, V. 45(8), 3921-3928.

11. Шипилова А.В. Сравнение характеристик твердооксидных топливных элементов с пленочными твердыми электролитами YSZ и CGO, формируемыми методом магнетронного распыления / А.В. Шипилова, А.А. Соловьев, А.Н. Ковальчук, И.В. Ионов, С.В. Работкин // Электрохимия, 2016, том 52, № 7, с. 741-748.

12. Shipilova A.V. Scale-up of Solid Oxide Fuel Cells with Magnetron Sputtered Electrolyte / A.V. Shipilova, A.A. Solovyev, A.M. Lebedynskiy, I.V. Ionov, E.A. Smolyanskiy, A.L. Lauk, G.E. Remnev, A.S. Maslov // Fuel Cells, 2017, V. 17(3), P. 378-382.

Патенты

1. Способ изготовления твердооксидных топливных элементов. Патент РФ № 2401483 от 07.10.2010. Авторы: Сочугов Н.С., Ковшаров Н.Ф., Соловьев А.А., Шипилова А.В.

2. Способ изготовления ячейки твердооксидного топливного элемента на несущей металлической основе. Патент № RU 2571824 от 20.12.2015. Авторы: Лу-Фу А., Ковальчук А.Н., Шипилова А.В., Соловьев А.А., Маслов А.С., Тюрин Ю.И., Кирдяшкин А.И., Сёмкина Л.И., Ионов И.В., Бубенчиков М.А.

Список цитированной литературы

1. **Kek, D.** Electrical and microstructural investigations of cermet anode / YSZ thin film systems / D. Kek, P. Panjan, E. Wanzenberg, J. Jamnik // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – Vol. 21. – P.1861–1865.

2. **Yoo, Y.** Fabrication and characterization of thin film electrolytes deposited by RF magnetron sputtering for low temperature solid oxide fuel cells / Y. Yoo // Journal of Power Sources. – 2006. – Vol. 160 (1). – P. 202–206.

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

4. **Li, Ch.-J.** Effect of densification processes on the properties of plasma-sprayed YSZ electrolyte coatings for solid oxide fuel cells / Ch.-J. Li, X.-J. Ning, Ch.-X. Li // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol.190 (1). – P. 60–64.

Подписано в печать 08.10.2018 г. Тираж 100 экз.
Кол-во стр. 22. Заказ 178
Бумага офсетная. Формат А5. Печать RISO.
Отпечатано в типографии ООО «СПБ Графика»
634034, г. Томск, ул. Усова 4 а, оф. 150.
тел. 89039547362