

Crecimiento de películas delgadas de membranas de conducción iónica mediante la técnica PIMOCVD

G. GARCIA¹, J. CARO¹, J. SANTISO¹, J. Á. PARDO¹, A. FIGUERAS^{1,2}, A. ABRUTIS²

¹Laboratorio de crecimiento cristalino, ICMAB/CSIC, Campus UAB, 08193 Bellaterra, España

²Instituto de Física, Campus UNAM, Juriquilla- CP 76230, Queretaro, Mexico

³Dep. de química general e inorgánica, Universidad de Vilnius, LT-2006 Vilnius, Lituania

En este trabajo se presentan los resultados preliminares sobre películas delgadas de YSZ obtenidas mediante la nueva técnica de MOCVD de inyección pulsada para su aplicación como electrolitos sólidos. La originalidad de esta técnica consiste en la preparación e introducción de la fase vapor que se realiza mediante la inyección pulsada de micro-gotas de la solución líquida, que contiene los precursores de los elementos a depositar, dentro de la zona de reacción. Las características de la gota: tamaño, concentración de la solución y frecuencia de inyección determinan el espesor y la micro-estructura de las capas obtenidas. Este método, además de muy reproducible, permite obtener fácilmente estructuras multicapas con bajos ritmos de crecimiento para epitaxias o con altos ritmos de crecimiento para la obtención de heteroestructuras.

Se ha puesto a punto esta técnica para la obtención de capas densas de YSZ (circona estabilizada con itria), material comúnmente utilizado como electrolito sólido de alta temperatura en sondas de oxígeno, generadores de oxígeno y SOFC (pilas de combustible de estado sólido). Se pretende obtener dichos dispositivos en forma de multicapas del tipo ánodo/electrolito/cátodo. Para ello, se han depositado capas de YSZ sobre silicio para optimizar los parámetros de depósito pero también sobre sustratos porosos activos que puedan actuar como electrodo en los dispositivos anteriormente descritos.

Palabras clave: MOCVD, YSZ, circona estabilizada con itria, capa delgada, conductores iónicos

Thin film growth of ionic conducting membranes by PIMOCVD.

In this work, we describe the preparation of YSZ layers on porous and non-porous substrates using the Pulsed Injection MOCVD technique for solid electrolyte applications. In this technique, the vapour phase is obtained by injecting micro-droplets of the desired solution delivered from a container kept at room temperature into a heated evaporator connected to a deposition chamber. The droplet characteristics, volume, precursor concentration and injection frequency will control and determine the thickness and the microstructure of the layers. The system offers a high degree of repeatability of the liquid volume injected and thus a high reproducibility of the layers from low to high growth rates.

This process has been optimised in order to obtain dense YSZ membranes to be used as solid electrolytes in SOFC, oxygen generators and oxygen sensors. Future work will consist in the preparation of anode-electrolyte-cathode multilayered devices. For this purpose, experimental parameters have been studied and optimised in order to obtain thin YSZ membranes on dense and porous substrates.

Keywords: MOCVD, YSZ, Ytria stabilised Zirconia, thin film, ionic conductor

1. INTRODUCCIÓN

La circona estabilizada con itrio (YSZ) es un material ampliamente investigado debido a sus múltiples aplicaciones como las pilas de combustible de estado sólido (SOFC) y los sensores y generadores de oxígeno. Estos dispositivos se basan en la conducción puramente iónica de la YSZ en un amplio rango de temperatura y presión parcial de oxígeno. Este hecho añadido a su alta estabilidad térmica, mecánica y química, hacen de la YSZ un material muy interesante a pesar de las altas temperaturas (900-1000°C) de utilización. En los últimos años, y con el objetivo de disminuir la temperatura de uso de las SOFC se están desarrollando diferentes técnicas de capas delgadas para la obtención de electrolitos densos por debajo de 10 micras de espesor (1).

Entre los métodos de preparación en capa gruesa destacan el "tape-casting" (2), el "dip-coating" (3) y el "spray pyrolysis" (4). Estos métodos, generalmente considerados como económicos, presentan el inconveniente de su falta de reproducibilidad y baja calidad de los materiales debido a los diferentes aditivos necesarios en su preparación. Así mismo, es necesaria la aplicación de tratamientos térmicos a temperaturas de hasta 1400°C no solo para la eliminación de dichos aditivos, sino para conseguir la densificación y cristalización del mate-

rial necesarias. En muchos casos los tratamientos a altas temperaturas provocan la difusión y reacción química en las interfases de la celda de combustible, así como la densificación del material poroso que los sustenta.

Dentro de los métodos de deposición a partir de la fase vapor cabe destacar la electro-deposición química en fase vapor o EVD, desarrollada por la Westinghouse para la preparación de membranas densas sobre sustratos porosos de forma tubular (5,6). Para evitar la utilización de precursores cloratos, como en el caso de la EVD, se han preparado y caracterizado membranas de YSZ mediante la técnica MOCVD (deposición química en fase vapor mediante precursores organometálicos) (7-9). Más recientemente, se ha desarrollado la técnica de "aerosol-assisted CVD" (10-12) para la preparación de conductores iónicos y mixtos sobre sustratos porosos aunque con resultados insatisfactorios en la obtención de capas densas impermeables a los gases.

En este trabajo, presentamos los resultados preliminares obtenidos en la preparación de capas delgadas de YSZ mediante la técnica de MOCVD de inyección pulsada (PIMOCVD) (13) sobre sustratos densos y porosos. Esta técnica ha sido utilizada con éxito para la pre-

paración de capas y heteroestructuras óxidas de alta calidad (14) así como capas epitaxiales de YSZ para su uso como capas barrera para los superconductores de YBCO (15). Por el momento no se han publicado trabajos sobre el uso de la técnica PIMOCVD para la preparación de membranas sobre sustratos porosos.

La principal ventaja de esta técnica respecto al MOCVD clásico consiste en obtener la fase vapor de manera simple, altamente controlable y reproducible. En el MOCVD clásico, los precursores en estado líquido o sólido suelen ser calentados por separado a temperaturas adecuadas para obtener la fase vapor que es transportada hasta la zona de reacción intentando evitar posibles condensaciones del vapor. Este proceso no resulta siempre el más apropiado ya que algunos precursores sometidos a calentamiento se degradan, polimerizan o descomponen impidiendo obtener un ritmo de evaporación constante y estable en el tiempo. Sin embargo, en la PIMOCVD, la fase vapor se obtiene inyectando micro-gotas de la solución que contiene la cantidad deseada de precursor disuelto en un solvente muy volátil. La solución que no está siendo inyectada, se mantiene a temperatura ambiente evitando así la degradación de los precursores. Las gotas son inyectadas de manera perfectamente controlada mediante un inyector de automóvil conectado a un PC. El ritmo de crecimiento y el espesor de las capas se controlan simplemente mediante la concentración de la solución y el volumen y frecuencia de la gota inyectada. Este método se aplicará a la obtención de capas delgadas de YSZ de alta densidad tanto sobre sustratos densos como porosos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La geometría del reactor utilizado se muestra en la figura 1. El reactor consiste básicamente en un tubo de cuarzo que permite además la entrada y el bombeo de los gases para trabajar a la presión deseada, y al extremo superior del cual se fija el porta-sustrato. El tubo de cuarzo está en su parte inferior acoplado al evaporador en forma de T donde se sitúa el inyector. En este equipo se pueden utilizar de forma independiente hasta tres inyectores para realizar multicapas. La disposición vertical del equipo permite asegurar que sólo impacta en la superficie del sustrato la fase vapor obtenida y no restos de gotas no evaporadas, evitando así defectos superficiales que deterioren las propiedades de la capa. En el extremo del evaporador se introducen los gases de transporte, típicamente argón o nitrógeno, y en la parte inferior del codo se introducen los gases reactivos, en nuestro caso oxígeno. Utilizando tres termopares se controla la temperatura del sustrato, del evaporador y de la zona intermedia. Existe también la posibilidad de bombear por la parte inferior del codo, que se utiliza generalmente al finalizar el depósito para evitar que lleguen al sustrato partículas "incontroladas". Los flujos de gases se controlan mediante controladores de flujo mássico y la zona de reacción se calienta por radiación utilizando un horno de resistencia. La presión de trabajo se ajusta utilizando una válvula de regulación y se controla mediante una sonda capacitiva. Dos válvulas mecánicas permiten ajustar la dirección de bombeo, por la parte superior durante el depósito, y por la parte inferior antes y después del depósito. Los restos de la reacción se recuperan mediante una trampa de nitrógeno líquido. El inyector está conectado a un PC que permite controlar su tiempo de apertura (con un mínimo de 1mseg), su frecuencia de inyección y el número total de gotas inyectadas. Las micro-gotas inyectadas se evaporan instantáneamente al entrar en la zona de evaporación que se encuentra a alta temperatura y son transportadas mediante el gas de arrastre hacia la zona de reacción donde se encuentra el sustrato. En la tabla siguiente se detallan los valores de los parámetros fundamentales para la obtención de las capas.

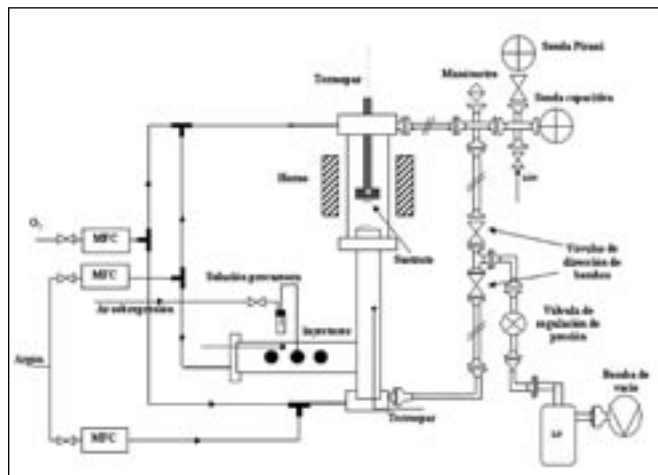


Figura 1: Representación esquemática del equipo PIMOCVD.

TABLA 1: RESUMEN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

Presión	T _{depósito}	Flujo O ₂	Flujo Ar	T _{evap}	Apertura (mseg)	Frecuencia (Hz)	concentración Zr(tmhd)	Zr(thd) ₄ /Y(thd) ₃
10 torr	550-800°C	400 sccm	600 sccm	300°C	1 - 3	1 a 2 Hz.	66-100 mg/ml	5

Los precursores utilizados han sido Zr(tmhd)₄ y Y(tmhd)₃ (tmhd=tetrametilheptanodionato) (Strem Chemicals Inc) disueltos en 1,2 dimetoxietano. El sustrato utilizado fue Si(001), aunque se realizaron unos primeros ensayos de depósito sobre sustratos porosos de alúmina (Société des Céramiques Techniques), de alúmina de porosidad asimétrica (TAMI) y cermet de Ni-YSZ (Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid).

La morfología de las capas fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido. La observación de cortes transversales de las membranas permitió determinar el espesor de las capas así como su modo de crecimiento. La estructura cristalina mediante difracción de rayos-X.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Capas de YSZ sobre silicio

En la figura 2 se muestran los ritmos de crecimiento de las capas de YSZ para dos concentraciones diferentes de Zr(tmhd)₄ teniendo en cuenta que la proporción de Y(tmhd)₃ es siempre del 20% para obtener la fase cúbica del YSZ como se verá más adelante. El ritmo de crecimiento aumenta, de forma similar para las dos concentraciones, al aumentar el tiempo de apertura del inyector ya que se aumenta el volumen de la gota de 6 a 8 µl aproximadamente. En la figura 3 se muestra el efecto de la temperatura de depósito sobre el ritmo de crecimiento para las capas obtenidas con: 3mseg a 1Hz y 100 mg/ml de Zr(tmhd)₄. Se observan claramente las dos zonas de crecimiento típicas del CVD: desde 550 a 700°C aproximadamente el crecimiento es controlado por la temperatura de depósito con el régimen cinético ("kinetic-limited regime") mientras que a temperaturas superiores entre 750 y 900 °C, el régimen es difusivo y controlado por el ritmo de aporte de precursor a la reacción ("mass-transfer limited regime").

En la figura 4 se muestra el efecto de la velocidad relativa de aporte de Zr(tmhd)₄ sobre el modo de crecimiento de las capas obtenidas a 800°C. En este caso la temperatura de depósito se mantiene constante y se aumenta el ritmo de inyección de precursor variando la frecuencia de inyección y/o la concentración de la solución. Para capas depositadas con concentraciones de inyección de 2.8•10⁻⁵ mol/min (fig.4.a) se observa un crecimiento columnar con un diámetro de grano columnar

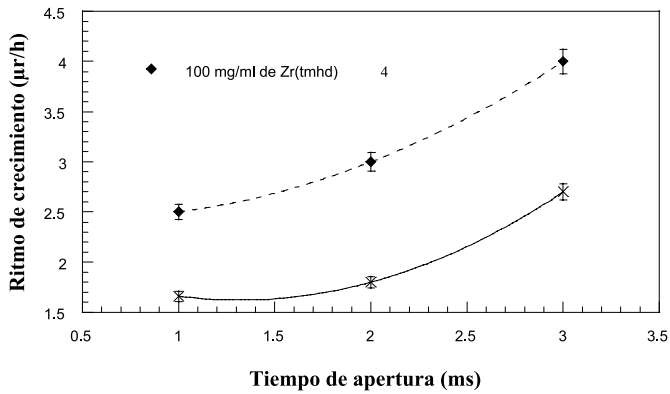


Figura 2: variación del ritmo de crecimiento de las capas de YSZ obtenidas a 800°C en función del tiempo de apertura del inyector para dos concentraciones diferentes de solución: 66 y 100 mg/ml de $Zr(tmhd)_4$.

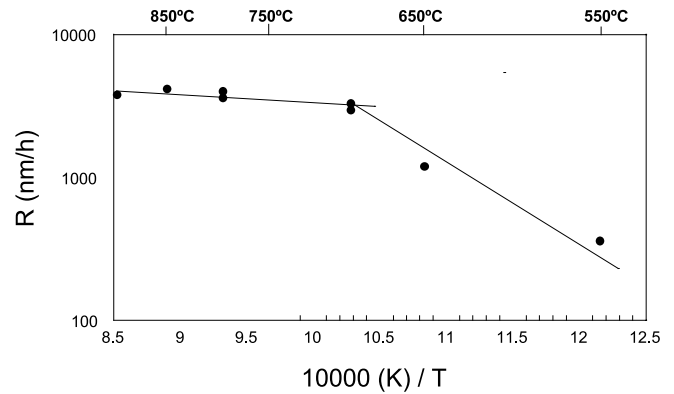


Figura 3. Representación de Arrhenius del ritmo de crecimiento de las capas de YSZ para una concentración de 100mg/ml de $Zr(tmhd)_4$ en función de la temperatura de depósito.

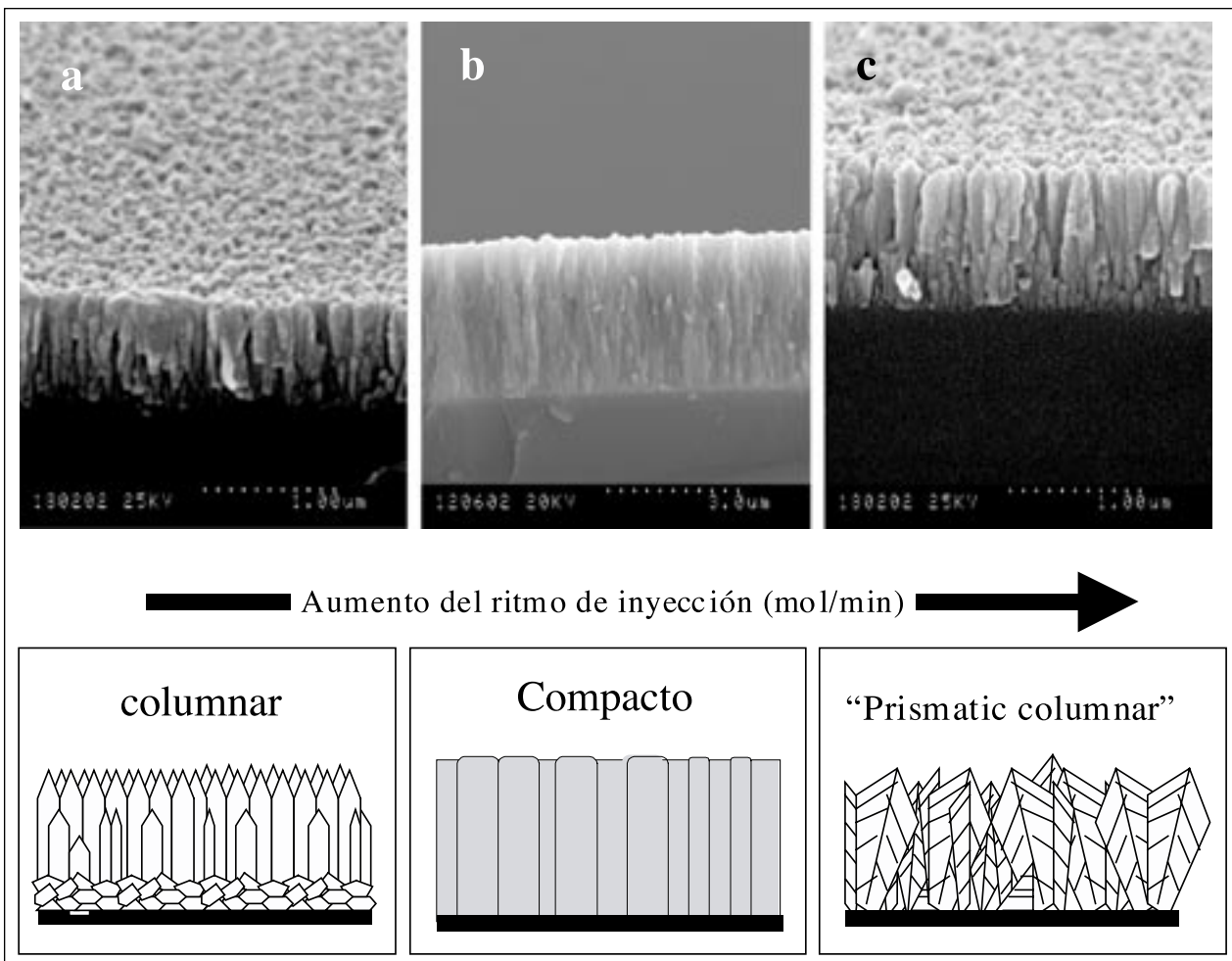


Figura 4: imágenes de microscopía electrónica de barrido de la sección transversal de capas de YSZ obtenidas a 800°C en función del ritmo de aporte de $Zr(tmhd)_4$ a la reacción: a) $2.8 \cdot 10^{-5}$ mol/min ; b) $6.4 \cdot 10^{-5}$ mol/min y c) $9 \cdot 10^{-5}$ mol/min.)

variable entre 90 y 140 nm pero con espacios a lo largo de la fronteras de grano. Por el contrario, para concentraciones de $6.4 \cdot 10^{-5}$ mol/min (fig.4.b) se obtienen capas con crecimiento mucho más denso con columnas altamente orientadas y muy compactas sin presencia clara de porosidad. Para concentraciones más elevadas, de $9 \cdot 10^{-5}$ mol/min (fig 4.c), se obtiene también una estructura columnar menos densa en la que los granos presentan en la superficie un aspecto dendrítico formando un crecimiento prismático columnar. Para obtener un crecimiento denso se trabajará con un ritmo de inyección de $6.4 \cdot 10^{-5}$

mol/min, que se puede obtener con una apertura de 3 mseg a 1Hz y con una concentración de 100mg/ml de $Zr(tmhd)_4$.

3.2. Capas de YSZ depositadas sobre sustratos porosos

En estas condiciones, se realizaron las primeras pruebas de depósito sobre sustratos porosos tecnológicamente más interesante para comprobar no sólo la densidad de las capas obtenidas sino también su adherencia e inercia química con respecto a dichos sustratos.

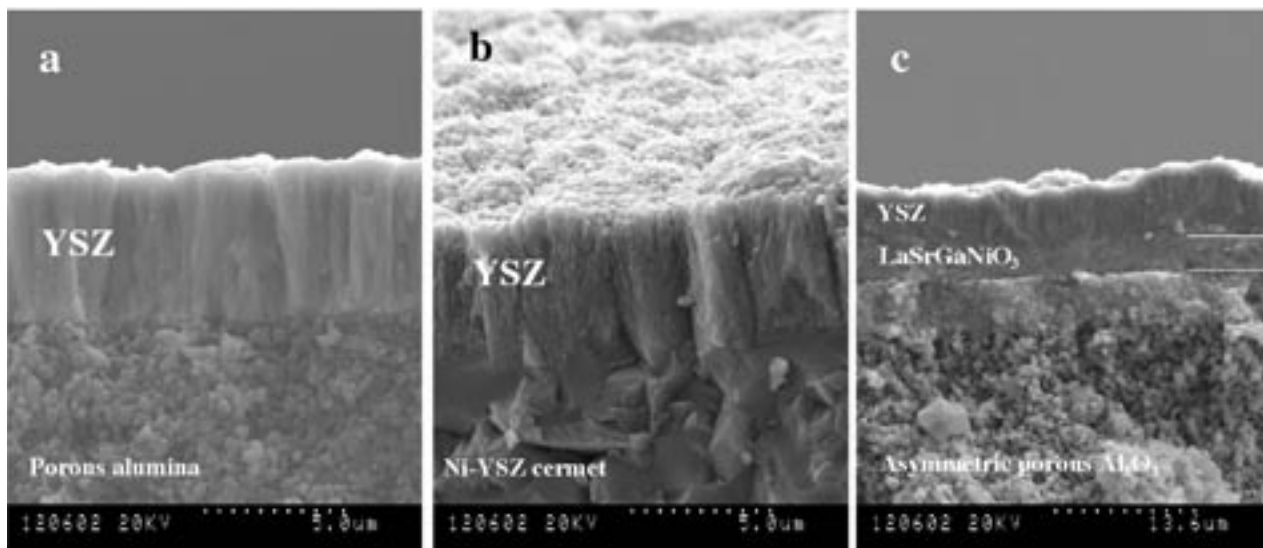


Figura 5: imágenes de microscopía electrónica de barrido de la sección transversal de fractura de capas de YSZ obtenidas a 800°C y 100mg/ml de $Zr(tmhd)_4$ sobre sustratos de a) alúmina porosa, b) Ni-YSZ cermet, y c) alúmina de porosidad asimétrica recubierta por una capa de perovskita porosa.

En la figura 5, se muestran las imágenes de microscopía de barrido de las secciones transversales de capas de YSZ obtenidas en las mismas condiciones experimentales sobre sustratos de alúmina porosa (a), sobre materiales cermet de YSZ- Ni, usados comúnmente como ánodos en las pilas de combustible de estado sólido (b), y sobre alúmina de porosidad asimétrica con porosidad superficial inferior a 150nm, sobre la cual se ha depositado previamente una capa de $LaSrGaNiO_3$ de conducción mixta y que se pretende estudiar y probar como cátodo de SOFC (c). Las capas de YSZ de 5 micras de espesor aproximadamente muestran un crecimiento columnar compacto como las obtenidas sobre sustratos densos. Las capas no presentan fracturas ni falta de adherencia producidas por estrés térmico. En la figura 6 se muestran los espectros de difracción obtenidos, que confirman el alto grado de cristalinidad de la fase cúbica YSZ sobre todos los sustratos utilizados.

4. CONCLUSIONES

En este estudio se ha puesto a punto la técnica PIMOCVD para la obtención de capas delgadas de YSZ. Las condiciones experimentales más adecuadas para la obtención de capas de 4 micras compactas sobre sustratos densos y porosos han sido determinadas en 800°C de temperatura de depósito y una concentración en precursor de zirconio inyectado de $6.4 \cdot 10^{-5}$ mol/min, es decir una concentración de 100mg/ml de solvente inyectada cada segundo utilizando 3mseg de apertura. Estos primeros resultados serán complementados con medidas de fuga de helio para comprobar la densidad de las capas y se realizarán las primeras medidas de transporte a alta temperatura, especialmente con las muestras depositadas sobre cermet de Ni-YSZ que pueden actuar directamente como ánodo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por la red temática europea Multimetrox G5RT-CT-2000-05001

BIBLIOGRAFÍA

1. J.Will, A.Mitterdorfer, C.Kleinlogel, D.Perednis, L.J.Gauckler, Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 131 (2000) 79-96
2. C.Wang, W.L.Worrel, S.Park, J.M.Vohs, R.J.Garte; Fabrication and Performance of Thin-Film YSZ Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem Soc.* 148 (8) A864-868 (2001)
3. C.Xia, S.Zha, W.Yang, R.Peng, D.Peng, G.Meng; Preparation of yttria stabilized zirconia membranes on porous substrates by a dip-coating process, *Solid State Ionics* 133 (2000) 287-294

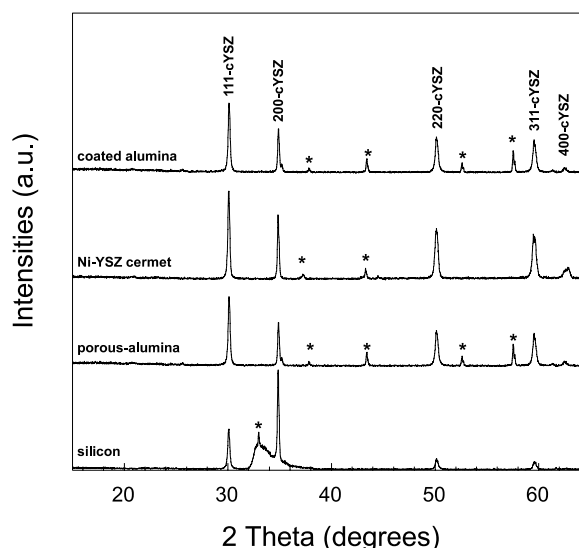


Figura 6: Difracción de rayos-X de las capas de YSZ obtenidas a 800°C sobre sustratos de silicio, alúmina porosa y cermet de Ni-YSZ. (* indica las reflexiones debidas a los diferentes sustratos).

4. P.Charpentier, P.Fragnaud, D.M.Schleich, E.Gehain, Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperatura, *Solid State Ionics* 135 (2000) 373-380
5. J.Han, G.Xomeritakis, Y.S.Lin, Oxygen permeation through thin zirconia/yttria membranes prepared by EVD, *Solid State Ionics* 93 (1997) 263-272
6. M.F.Carolan, J.M.Michaels, Growth rates and mechanism of electrochemical vapor deposited yttria-stabilized zirconia films, *Solid State Ionics* 37 (1990) 189.
7. S-Y. Chun, N.Mizutami, The transport mechanism of YSZ thin films prepared by MOCVD, *Applied Surface Science* 171 (2001) 82-88
8. K-W.Chour, J. Chen, R. Xu, Metal-organic vapor deposition of YSZ electrolyte layers for solid oxide fuel cell applications, *Thin Solid Films* 304 (1997) 106-112
9. G.García, A.Figuera, J.Casado, J.Ilibre, M.Mocha, G.Petot-Ervias, J.Calderer; Yttria-stabilized zirconia obtained by MOCVD: applications, *Thin Solid Films* 317 (1998) 241-244
10. C. Xia, T.L.Ward, R.W.Schwartz, Aerosol-assisted chemical vapor deposition of Co_2 doped YSZ film on porous ceramic supports for membrana application, *Chem.Vap.Deposition* 1996,2, N°2, p48-51
11. M.H.Siadati, T.L.Ward, J.P.Atanasova, C. Xia, R.W.Schwartz, Chemical vapor deposition of Co_2 -doped Y_2O_3 -stabilized zirconio onto dense and porous substrates, *Chem.Vap.Deposition* 3 N°6 (1997) p311-317
12. G.Y.Meng, H.Z.Song, H.B.Wang, C.R.Xia, D.K.Peng; Progress in ion-transport inorganic membranes by novel chemical vapor deposition (CVD) techniques, *Thin Solid Films* 409 (2002) 105
13. J.P.Sénateur, F.Weiss, O.Thomas, R.Madar, A.Abrutis, Patent n°93/08838- Procédé et dispositif d'introduction de précurseurs dans une enceinte de dépôt- PCT n°FR94/00858 (Europe, USA)
14. J.P.Sénateur, C.Dubourdieu, F.Weiss, M.Rosina, A.Abrutis, Pulsed Injection MOCVD of Functional Electronic Oxides, *Adv. Mat. Opt. Electron.* 10 (2000) 155-161
15. A.Abrutis, V.Plausinaitiene, A.Teiserskis, V.Kubilius, Z.Saltyte, J.P. Senateur, L.Dapkus, Growth of oxide buffer layers and YBCO film on various substrates by pulsed injection CVD, *Journal de Physique IV Vol 9 (1999) Pr8-689*