

УДК 539.23; 548.522

**РЕНТГЕНОВСКАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ ПЛЕНОК YSZ ОСАЖДЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ Si(100) МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ****Р.Е.Бейсенов<sup>1</sup>, А.Г.Умирзаков<sup>1</sup>, А.Л.Мереке<sup>1</sup>, Б.Ж.Сеитов<sup>2</sup>,  
Н.Б.Бейсенханов<sup>2</sup>, К.Х.Нусупов<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup> Физико-технический институт, Алматы<sup>2</sup> Казахстанско-Британский Технический Университет, Алматы

E-mail: renat7787@mail.ru

**Аннотация**

Осаждение тонких слоев YSZ на Si (100) проводилось на установке импульсного лазерного осаждения компании «PVD». Пленки были осаждены при температуре 550, 600, 650, 700, 800 °С, энергии накачки эксимерного УФ лазера 237 мДж, частоте 10 Гц и времени 60 минут. Измерение толщины, плотности и шершавости осажденных пленок YSZ было проведено методом рентгеновской рефлектометрии на многофункциональном рентгеновском комплексе ComplexRay C6, предназначенном для диагностики тонких пленок и наноструктур. Компьютерное моделирование данных рентгеновской рефлектометрии было проведено с помощью специализированных программ Henke и Release. Проведены оценки величины плотности пленки YSZ после отжига при температуре 550 °С в течение 60 минут. Плотность пленки равна 5,637 г/см<sup>3</sup> и составляет промежуточное значение между плотностями Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,01 г/см<sup>3</sup> и ZrO<sub>2</sub> 5,68 г/см<sup>3</sup>. Толщина пленки YSZ после отжига при температуре 550 °С в течение 60 минут оказалась равна 177 нм. При повышении температуры до 700-800 °С толщина пленок варьируется от 140 до 200 нм не зависимо от температуры подложки при времени осаждения 60 минут и частоты лазера 20 Гц. Установлено, что плотность пленок также является различной для всех образцов и находится между значениями 5.6 – 6.0 г/см<sup>3</sup>. Рентгеновская дифракция пленки диоксида циркония, стабилизированного 8 % оксидом иттрия показала присутствие линии моноклинного (2θ=27,946°) и тетрагонального (2θ=33,1°, 48,1° и 57,2°) оксида циркония.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, оксид иттрия, осаждение, тонкие пленки, рентгеновская рефлектометрия.

**Введение**

Выработка электроэнергии традиционными способами, путем сжигания топлива на тепловых и атомных электростанциях, и через посредничество механического движения различного рода генераторах уже мало эффективна. Только незначительная часть энергии топлива переходит в электрическую энергию (~33% КПД), и при этом современная энергосистема не просто неэффективная, она разрозненная, устаревшая, грязная и небезопасная. Она нуждается в реконструкции [1].

В последние десятилетия в мире возрос интерес к твердооксидным топливным элементам (ТОТЭ). Это обусловлено рядом преимуществ этих генераторов перед другими типами топливных элементов. Возможностью электрохимического генерирования электроэнергии как на водороде любого качества, так и на любом углеводородном топливе (природ-

ный газ, легкие и тяжелые углеводороды, спирты, биогаз и т.д.) [2]; высоким КПД, экологичностью, бесшумностью, а также возможностью использования отводящей тепловой энергии для производственных и бытовых нужд.

ТОТЭ можно использовать в качестве автономных источников электроэнергии, например, для фермерских хозяйств, коттеджей, питание радиолокационных станций и т.д. Интервал мощностей разрабатываемых моделей ТОТЭ – от десятков Вт до 250 кВт [3].

Из всего многообразия топливных элементов, исследуемых на сегодняшний день, ТОТЭ являются наиболее эффективным топливным элементом с КПД более 60%. ТОТЭ обычно состоит из твердооксидного слоя электролита с окислительным электродом (катод) на одной стороне электролита и топливного электрода (анода) с другой стороны. Электроды должны быть пористыми, или, по крайней мере, проницаемыми для окислителя на катодной стороне и топлива в анодной стороне, в то время для слоя электролита требуется, чтобы

он был плотным, чтобы предотвратить утечку газа через анодный слой [4].

Благодаря высокой ионной проводимости атомов кислорода диоксид циркония стабилизированный оксидом иттрия (YSZ) используется в качестве электролита твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Ионная проводимость стабилизированного диоксида циркония зависит от концентрации легирующих примесей, а также размера акцепторов. Однако, кислородные вакансии являются подвижными только при температурах свыше  $1000^{\circ}\text{C}$ . Основной задачей ТОТЭ является снижение рабочей температуры, которая может быть осуществлена за счет уменьшения толщины слоя электролита YSZ. Метод рентгеновской рефлектометрии основан на измерении отражательной способности рентгеновских лучей поверхностью материала вблизи угла полного внешнего отражения (ПВО)  $\theta_c$ . Этот угол чрезвычайно мал и называется критическим углом. Угол изменяется в зависимости от электронной плотности материала. Чем выше угол падающего рентгеновского пучка по отношению к критическому углу, тем глубже рентгеновские лучи проникают в материал. Метод рентгеновской рефлектометрии был использован для определения толщины и плотности пленок YSZ осажденных на подложку Si (100).

### Эксперимент

Осаждение тонких слоев YSZ на Si (100) проводилось на установке импульсного лазерного осаждения компании «PVD». Пленки бы-

ли осаждены при температуре 550, 600, 650, 700, 800  $^{\circ}\text{C}$ , энергии накачки эксимерного УФ лазера 237 мДж, частоте 10 Гц, времени 60 минут. В качестве осаждаемого материала была использована керамическая мишень YSZ полученная горячим прессованием. Измерение толщины, плотности и шершавости осажденных пленок YSZ была измерена методом рентгеновской рефлектометрии на многофункциональном рентгеновском комплексе ComplexRay С6, предназначенном для диагностики тонких пленок и наноструктур. Компьютерное моделирование данных рентгеновской рефлектометрии было проведено с помощью специализированных программ Henke и Release.

### Результаты и обсуждение

По величине критического угла полного внешнего отражения  $2\theta_c = 0,654$  (рисунок 1б, таблица 1) с помощью программы Henke проведены оценки величины плотности пленки YSZ после отжига при температуре 550  $^{\circ}\text{C}$  в течение 60 минут. Плотность пленки равна  $5,637 \text{ г/см}^3$  и составляет промежуточное значение между плотностями  $\text{Y}_2\text{O}_3$   $5,01 \text{ г/см}^3$  и  $\text{ZrO}_2$   $5,68 \text{ г/см}^3$ .

Толщины пленок определены по формуле  $d = \lambda/2\theta$  нм, где  $\lambda$  – длина волны  $\text{CuK}_\alpha$  (0,154 нм) или  $\text{CuK}_\beta$  (0,139 нм) излучения, а  $2\theta$  – расстояние между минимумами пика (таблица 2). Толщина пленки YSZ после отжига при температуре 550  $^{\circ}\text{C}$  в течение 60 минут оказалась равна 177 нм.

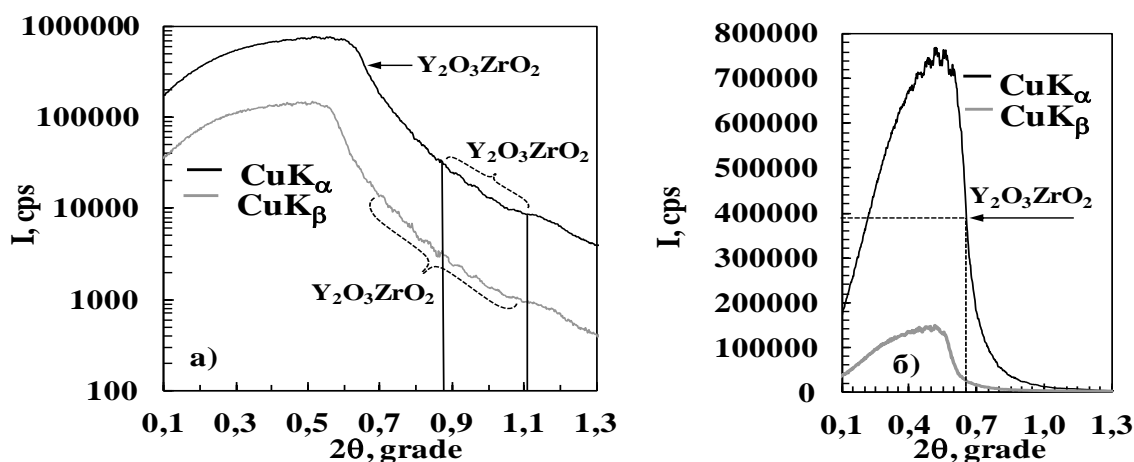


Рис. 1 – Рентгеновская рефлектометрия с использованием двух спектральных линий  $\text{CuK}_\alpha$  (0,154 нм) и  $\text{CuK}_\beta$  (0,139 нм) параметров пленки YSZ, синтезированной на поверхности пластины Si (550  $^{\circ}\text{C}$ , 60 мин, 400 мДж), в логарифмическом (а) и натуральном (б) масштабах

Таблица 1 – Определение плотности слоя YSZ по программе Henke

Пленка	$I_{max}, c^{-1}$	$I_{max}/2, c^{-1}$	$2\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{мрад}$	$\rho, \text{г/см}^3$
YSZ	771233	385617	0,65421	0,32711	5,709	5,637

Таблица 2 – Определение толщины слоя YSZ по формуле  $2d \cdot \sin\theta = \lambda$ , или  $d = \lambda / 2\theta$

Пленка	$(2\theta)_j, \text{градус}$	$(2\theta)_i, \text{градус}$	$j - i$	$2\theta_{av} = [(2\theta)_j + (2\theta)_i] / (j - i), \text{градус}$	$\lambda, \text{нм}$	$d = 57,296 \cdot \lambda / 2\theta, \text{нм}$
YSZ	1,106	0,856	5	0,0500	0,15420	176,7
YSZ	1,100	0,696	9	0,0449	0,13923	177,7

Плотность пленки YSZ синтезированной при температуре 600 °С составляет 5,812 г/см<sup>3</sup> (рисунок 2б, таблица 3). Кроме того, увеличение температуры синтеза привело к исчезновению осцилляции интенсивности рентгеновских излучений. Это может иметь место в случаях, если толщина слоя превышает 400 нм либо отсутствует четкая граница пленка YSZ – подложка Si.

Как известно, плотность полностью стабилизированного диоксида циркония с массовой долей оксида иттрия (15-17) % составляет 5,7 – 5,8 г/см<sup>3</sup>, а плотность частично стабилизированного диоксида циркония с массовой долей оксида иттрия (4-6) % составляет 6,0-6,1 г/см<sup>3</sup>. В связи с этим, судя по плотности, массовая доля оксида иттрия в полученной пленке близко к 17 %.

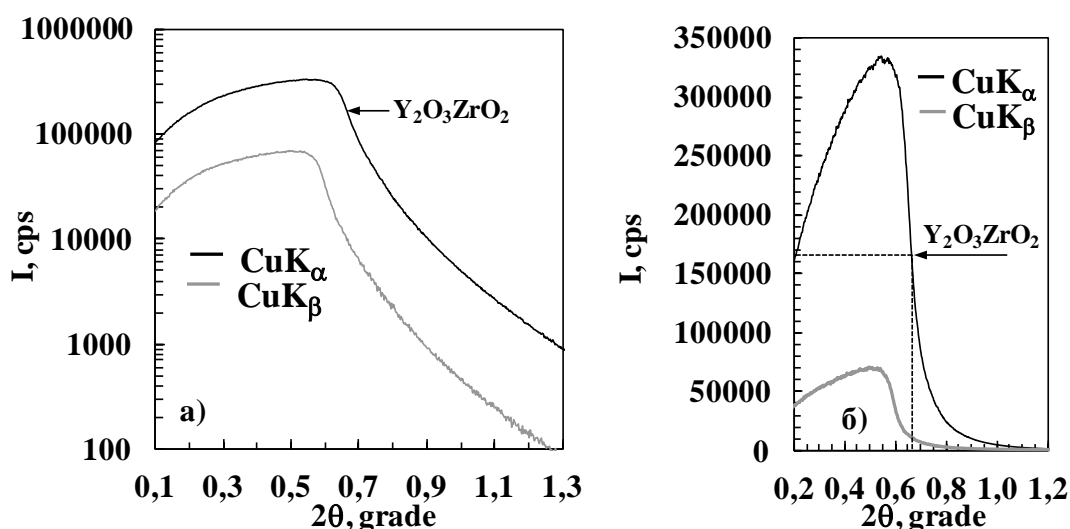


Рис. 4 – Рентгеновская рефлектометрия с использованием двух спектральных линий  $CuK_{\alpha}$  (0,154 нм) и  $CuK_{\beta}$  (0,139 нм) параметров пленки YSZ, синтезированной на поверхности пластины Si (600 °С, 60 мин, 400 мДж), в логарифмическом (а) и натуральном (б) масштабах

Таблица 3 – Определение плотности слоя YSZ по программе Henke

Пленка	$I_{max}, c^{-1}$	$I_{max}/2, c^{-1}$	$2\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{мрад}$	$\rho, \text{г/см}^3$
YSZ	334560	167280	0,66400	0,33200	5,794	5,812

Увеличение температуры синтеза пленок YSZ до 650 °С привело к уменьшению плотности и появлению осцилляций интенсивности рентгеновских отражений. Плотность пленки составляет 5,601 г/см<sup>3</sup> (рисунок 5б, таблица 4).

Уменьшение плотности может свидетельствовать о превышении массовой доли оксида иттрия величины 17%. Толщина пленки, определенная по расстоянию между 10 пиками, составила около 160 нм (рисунок 5а, таблица 4).

Таблица 4 – Определение плотности слоя YSZ по программе Henke

Пленка	$I_{\max}, \text{с}^{-1}$	$I_{\max}/2, \text{с}^{-1}$	$2\theta_{\text{с}}, \text{градус}$	$\theta_{\text{с}}, \text{градус}$	$\theta_{\text{с}}, \text{мрад}$	$\rho, \text{г/см}^3$
YSZ	409909	204955	0,65166	0,32583	5,687	5,601

Таблица 5 – Определение толщины слоя YSZ по формуле  $2d \cdot \sin\theta = \lambda$ , или  $d = \lambda / 2\theta$

Пленка	$(2\theta)_j, \text{градус}$	$(2\theta)_i, \text{градус}$	$j - i$	$2\theta_{\text{ав}} = [(2\theta)_j - (2\theta)_i] / (j - i), \text{градус}$	$\lambda, \text{нм}$	$d = 57,296 \cdot \lambda / 2\theta, \text{нм}$
YSZ	1,396	0,848	10	0,0548	0,15420	161,2
YSZ	1,314	0,810	10	0,0504	0,13923	158,3

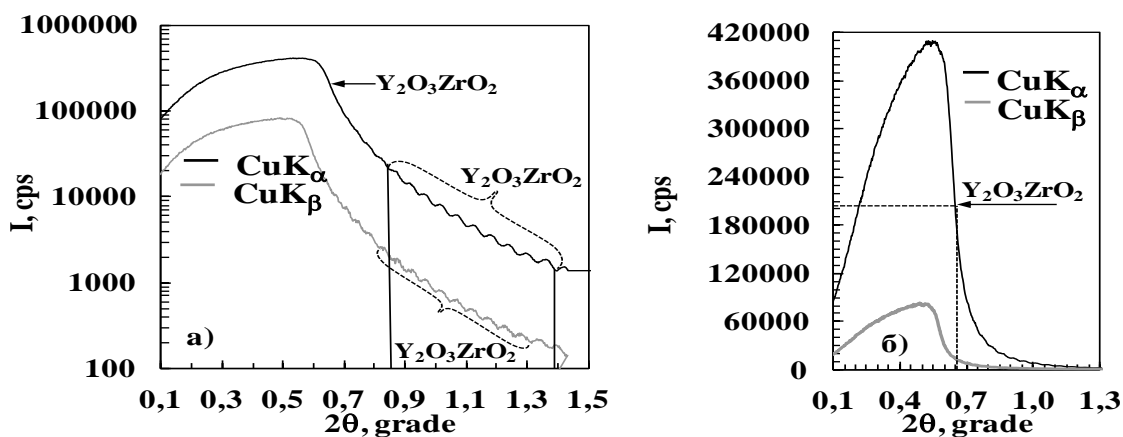


Рис. 5 – Рентгеновская рефлектометрия с использованием двух спектральных линий  $\text{CuK}_\alpha$  (0,154 нм) и  $\text{CuK}_\beta$  (0,139 нм) параметров пленки YSZ, синтезированной на поверхности пластины Si (650 °С, 60 мин, 400 мДж), в логарифмическом (а) и натуральном (б) масштабах

Дальнейшее увеличение температуры синтеза до 700 °С привело к увеличению плотности пленки YSZ от 5,601 г/см<sup>3</sup> до 5,787 г/см<sup>3</sup> (рисунок 6б, таблица 6) и исчезновению осцилляций рентгеновских излучений, указывая

на отсутствие четкой границы пленка YSZ – подложка Si. Плотность синтезированной пленки соответствует плотности пленки YSZ с массовой долей оксида иттрия (15-17) %.

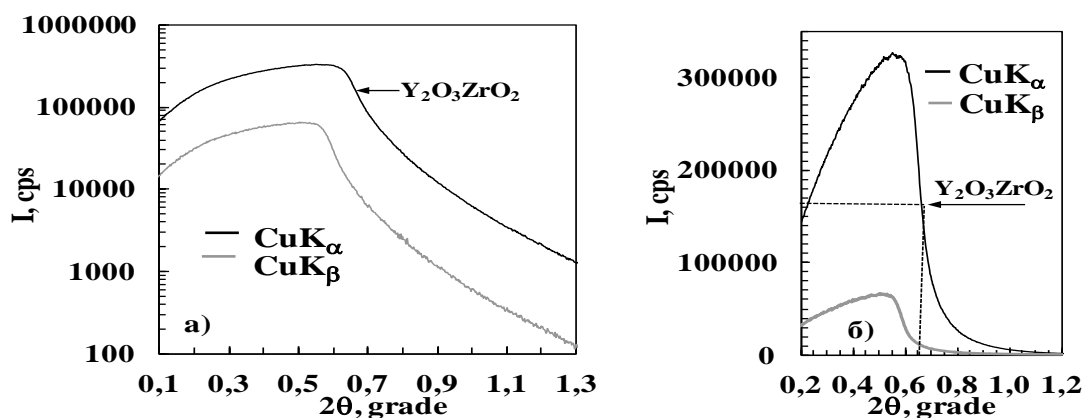


Рис. 6 – Рентгеновская рефлектометрия с использованием двух спектральных линий  $\text{CuK}_\alpha$  (0,154 нм) и  $\text{CuK}_\beta$  (0,139 нм) параметров пленки YSZ, синтезированной на поверхности пластины Si (700 °С, 60 мин, 400 мДж), в логарифмическом (а) и натуральном (б) масштабах

Таблица 6 – Определение плотности слоя YSZ по программе Henke

Пленка	$I_{max}, c^{-1}$	$I_{max}/2, c^{-1}$	$2\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{мрад}$	$\rho, \text{г/см}^3$
YSZ	327516	163758	0,66288	0,33144	5,785	5,787

Плотность пленки YSZ, синтезированной при температуре 800 °С, определенная по величине критического угла полного внешнего отражения  $2\theta_c = 0,655^\circ$  составляет 5,650 г/см<sup>3</sup> (рисунок 7б, таблица 7) и соответствует плот-

ности слоя YSZ с массовой долей оксида иттрия > 17%. Толщина пленки, определенная по расстоянию между 10 пиками, составляет около 223 нм (рисунок 7а, таблица 8).

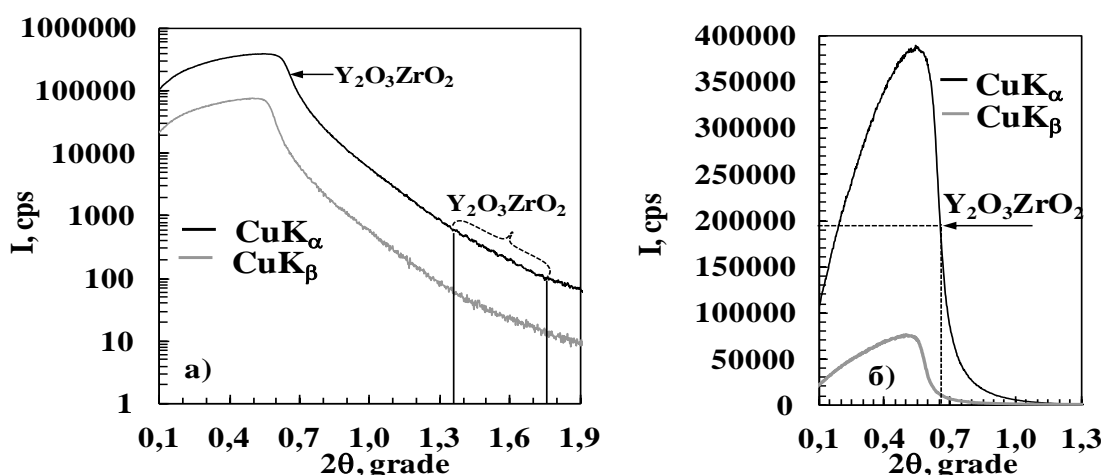


Рис. 7 – Рентгеновская рефлектометрия с использованием двух спектральных линий  $CuK_\alpha$  (0,154 нм) и  $CuK_\beta$  (0,139 нм) параметров пленки YSZ, синтезированной на поверхности пластины Si (800 °С, 60 мин, 400 мДж), в логарифмическом (а) и натуральном (б) масштабах

Таблица 7 – Определение плотности слоя YSZ по программе Henke

Пленка	$I_{max}, c^{-1}$	$I_{max}/2, c^{-1}$	$2\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{мрад}$	$\rho, \text{г/см}^3$
YSZ	389640	194820	0,65498	0,32749	5,716	5,650

Таблица 8 – Определение толщины слоя YSZ по формуле  $2d \cdot \sin\theta = \lambda$ , или  $d = \lambda / 2\theta$

Пленка	$(2\theta)_i, \text{градус}$	$(2\theta)_j, \text{градус}$	$j - i$	$2\theta_{av} = [(2\theta)_j - (2\theta)_i] / (j - i), \text{градус}$	$\lambda, \text{нм}$	$d = 57,296 \cdot \lambda / 2\theta, \text{нм}$
YSZ	1,752	1,356	10	0,0396	0,15420	223,1

Исследование слоя методом фотографической рентгеновской дифракции показали, что на дебаграмме образца оксида циркония, стабилизированного 8 % оксидом иттрия (рисунок 8) присутствуют линии моноклинного ( $2\theta=27,946^\circ$ ) и тетрагонального ( $2\theta=33,1^\circ, 48,1^\circ$  и  $57,2^\circ$ ) оксида циркония [5-8]. Основной фазой является моноклинный оксид циркония ( $2\theta=28^\circ$ ). На дифрактограмме на фоне сплошного дебаевского кольца наблюдается область повышенной интенсивности – текстурный

максимум, с положением на  $2\theta=33,1^\circ$ , которая приведена на вставке к рисунку 8.

**Заключение**

Проведены исследования толщины и плотности пленок методом рентгеновской рефлектометрии. Толщина осажденных пленок YSZ варьируется от 140 до 200 нм не зависимо от температуры подложки при времени осаждения 60 минут и частоты лазера 20 Гц.

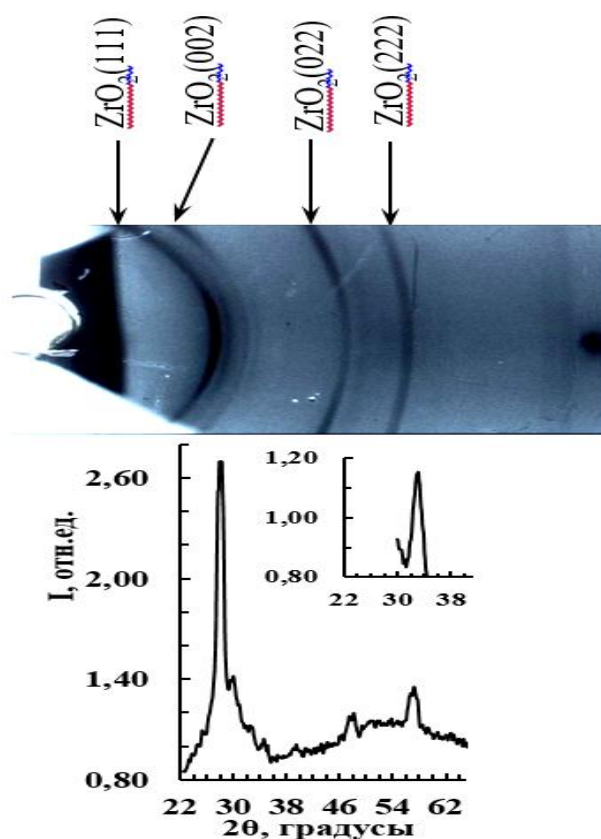


Рис. 8 – Рентгенограмма слоя YSZ, синтезированного методом импульсного лазерного напыления

Неравномерное нанесение пленки является следствием некорректной работы сенсора в камере PLD. Установлено, что плотность пленок также является различной для всех образцов и находится между значениями 5.6 – 6.0 г/см<sup>3</sup>. Рентгеновская дифракция пленки диоксида циркония, стабилизированного 8 % оксидом иттрия показала присутствие линии моноклинного ( $2\theta=27,946^\circ$ ) и тетрагонального ( $2\theta=33,1^\circ$ ,  $48,1^\circ$  и  $57,2^\circ$ ) оксида циркония.

### Литература

- 1 Wang MQ, Huang HS: A full fuel-cycle analysis of energy and emissions impacts of transportation fuels produced from natural gas. 1999. [www.transportation.anl.gov/pdfs/TA/13.pdf](http://www.transportation.anl.gov/pdfs/TA/13.pdf).
- 2 Lynd LR, Cushman JH, Nichols RJ, Wyman CE: Fuel ethanol from cellulosic biomass // Science. – 1991. 25. P1318-1323.
- 3 Kordesch KV, Simader GR: Environmental impact of fuel cell technology. Chem Rev 1995, 95(1). P191–207.
- 4 Eon Woo Park, Hwan Moon, Moon-soo Park, Sang Hoon Hyun Fabrication and characterization of Cu–Ni–YSZ SOFC anodes for

direct use of methane via Cu-electroplating, International journal of hydrogen energy 34 (2009), 5537–5545.

5 Фазовые превращения при нанокристаллизации аморфного оксида циркония. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, Д.С. Логвинков, А.Г. Миронова: Вопросы атомной науки и техники. 2004. № 3

6 Структурные превращения в нанокompозите ZrO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В процессе термической обработки И. С. Кучук, О. В. Альмяшева: НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА, 2012, 3 (3), С. 123-129

7 Рентгеновское и калориметрическое исследование порошковых нанокристаллических систем на основе ZrO<sub>2</sub>(Y) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со вторым нерастворимым компонентом © П.В. Королёв 1, А.В. Князев 2, И.Р. Гаврилов 1, М.Р. Гаврилов 1, А.В. Королёв 1: Физика твердого тела. 2012. том 54. вып. 2.

8 Mukai, T ; Fujita, T ; Tsukui, S ; Yoshida, K ; Adachi, M ; Goretta, K Mukai, T Effect of Rate on Pulsed Laser Deposition of Ytria-Stabilized Zirconia Electrolyte Thin Films for SOFCs // Journal of fuel cell science and technology, -2015. -V12, I3 -P.31002



**X-RAY REFLECTOMETRY OF THIN YSZ FILMS DEPOSITED ON SI100 SUBSTRATE BY PULSED LASER DEPOSITION****R.E. Beisenov<sup>1</sup>, A.G.Umirzakov<sup>1</sup>, A.L. Mereke<sup>1</sup>, B.Zh.Seitov<sup>2</sup>,  
N.B.Beisenkhanov<sup>2</sup>, K.Kh.Nusupov<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup> Physical-technical Institute, Almaty<sup>2</sup> Kazakh-British Technical University, Almaty

E-mail: renat7787@mail.ru

**Annotation**

The deposition of thin layers of YSZ on Si (100) was carried out on the installation of pulsed laser deposition «PVD». YSZ films deposited at 550, 600, 650, 700, 800 °C temperature, UV excimer laser energy 237 mJ, 10 Hz frequency for 60 minutes. Measurement of thickness, density and roughness of the YSZ deposited films were study by X-ray reflectometry on multi-functional X-ray ComplexRayC6, designed for diagnostics of thin films and nanostructures. X-ray reflectometry data modeling was carried out by using specialized Henke and Release program. Estimated YSZ film's density after annealing at 550 °C for 60 minutes. YSZ film density is 5.637 g/cm<sup>3</sup>, and it is an intermediate value between the densities of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.01 g/cm<sup>3</sup> and ZrO<sub>2</sub> to 5.68 g/cm<sup>3</sup>. The thickness of the YSZ film after annealing at 550 °C for 60 minutes was equal to 177 nm. At 700-800 °C temperature the thickness range of films from 140 to 200 nm and it is not depend on the substrate temperature where deposition time is 60 minutes and a laser frequency is 20 Hz. It is found that the density of the films is also different for all samples the values are between 5.6 - 6.0 g/cm<sup>3</sup>. X-ray diffraction of the zirconium dioxide film which stabilized by 8 % yttrium oxide showed the presence of monoclinic line ( $2\theta = 27.946^\circ$ ) and tetragonal ( $2\theta = 33.1^\circ$ ,  $48.1^\circ$  and  $57.2^\circ$ ) of zirconium dioxide.

**Key words:** zirconium dioxide, yttrium oxide, deposition, thin films, X-ray reflectometry.**ИМПУЛЬСТЫ ЛАЗЕРЛІ ҚОНДЫРУ ӘДІСІМЕН SI100 ТӨСЕНШТЕРІНЕ ҚОНДЫРЫЛҒАН YSZ ЖҰҚА ҚАБЫҚШАЛАРЫНЫҢ РЕНТГЕНДІ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯСЫ****Р.Е.Бейсенов<sup>1</sup>, А.Г.Умирзаков<sup>1</sup>, А.Л.Мереке<sup>1</sup>, Б.Ж.Сейтов<sup>2</sup>,  
Н.Б.Бейсенханов<sup>2</sup>, К.Х.Нусупов<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup> Физико – техникалық институты, Алматы<sup>2</sup> Қазақстан-Британ Техникалық Университеті, Алматы

E-mail: renat7787@mail.ru

**Аннотация**

Si(100) үстіне YSZ жұқа қабықшасы «PVD» компаниясының лазер-импульсті қондырғысында өсірілді. Қабаттар әкімерлі УК лазер энергиясы 237 мДж, жиілігі 10 Гц және 550, 600, 650, 700, 800 °C температура жағдайында 60 минутта өсірілді. Өсірілген YSZ қабықшасының қалыңдығы, тығыздығы және кедір-бұдырлығы жұқа қабықша мен нанокұрлымдарды анықтауға арналған ComplexRayC6 рентгендік көп функционалдық кешенінде рентгендік рефлектометрия әдісімен анықталды. Рентгендік рефлектометрия әдісімен алынған мәліметтерді Henke и Release арнайы бағдарламасының көмегімен компьютерлік модельдеу арқылы жүзеге асырылды. YSZ қабыршақтарының тығыздығына, 550 °C температурада 60 минут бойы қыздырылғаннан кейін баға берілді. Қабықша тығыздығы 5.637 г/см<sup>3</sup>-қа тең және де мәні Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5.01 г/см<sup>3</sup>) пен ZrO<sub>2</sub>(к 5.68 г/см<sup>3</sup>) мәндері аралығында. YSZ қабыршақтарының қалыңдығы, 550 °C температурада 60 минут бойы қыздырылғаннан кейін 177 нм-ді құрады. Температура 700-800 °C-ге жоғарлағанда, қабыршақ лазердің жиілігі 20 Гц және өсіру уақыты 60 минут жағдайында температураға тәуелсіз қалыңдығы 140 пен 200 нм аралығында өзгеріп отырады. Қабыршақтың тығыздығы 5.6 – 6.0 г/см<sup>3</sup> мәндері аралығындағы барлық үлгілер үшін әртүрлі екені анықталды. 8% иттрий оксидімен тұрақтандырылған цирконий диоксиді қабыршағының рентгендік дифракциясы моноклинді ( $2\theta=27,946^\circ$ ) және тетрагональді ( $2\theta=33.1^\circ$ ,  $48.1^\circ$  және  $57.2^\circ$ ) цирконий диоксидінің сызығы бар екенін көрсетті.

**Кілтті сөздер:** цирконий диоксиді, иттрий оксиді, қондыру, жұқа қабықшалар, рентгендік рефлектометрия