

تأثیر فشار اکسیژن بر ساختار و هدایت الکتریکی لایه‌های نازک $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ در لایه‌نشانی لیزر پالسی

دانشمندی، سمیرا؛ سهرابی، پاریسا؛ سلامتی، هادی؛ رانجبار، مهدی

دانشگاه فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان - کد پستی ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

چکیده

در این مقاله، پودر $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) با هدف استفاده به عنوان کاتد پیل سوختی به روش سل-ژل ساخته شد. همچنین، لایه‌های نازک BSCF روی زیر لایه $SrTiO_3$ (STO) به روش لایه نشانی لیزر پالسی (PLD) در فشارهای مختلف اکسیژن لایه نشانی شد. ساختار بلوری این نمونه‌ها توسط پراش پرتو X (XRD) و مورفولوژی لایه‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی شد. اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی به روش چهار نقطه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. مقاومت الکتریکی نمونه‌ها از دمای اتاق تا دمای بیش از $600^\circ C$ ، در هوا انجام شد که نشان‌دهنده افت شدید مقاومت نسبت به مقدار اولیه بود.

The effect of oxygen pressure on structure and electrical conductivity of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ thin films by pulsed laser deposition

Daneshmandi, Samira ; Sohrabi, Parisa ; Salamati, Hadi ; Ranjbar, Mehdi

Physics Department, Isfahan University of technology, Isfahan 84156-83111

Abstract

In this paper, powder of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF oxide) were prepared by sol-gel method for solid oxide fuel cell (SOFC) cathode applications. Furthermore, thin films of BSCF were prepared by pulsed laser deposition (PLD) on $SrTiO_3$ (STO) substrates in different partial pressure of oxygen. Crystal structure studied by X-Ray Diffraction (XRD). The surface morphology of films was analyzed by atomic force microscope (AFM). The electrical resistivity were measured by four-point probe method. The electrical resistivity was measured from room temperature up to $600^\circ C$ and more in air atmosphere that showed a sharp drop compared to initial value.

PACS No. 81.15.

مقدمه

همچنین امکان استفاده از انواع سوخت‌ها به واسطه‌ی دمای کاری بالا، از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشد [۲]. پیل‌های سوختی اولیه در دمای بالا ($800-1000^\circ C$) کار می‌کردند. هرچند دمای کاری بالا، در افزایش سرعت واکنش‌های الکتروود و کاهش مقاومت اهمی پیل مفید است، احتمال انجام واکنش‌های مضر بین اجزاء پیل، نیاز به استفاده از روابط میانی فلزی گران قیمت را بیشتر می‌کند. بنابراین تلاش برای کاهش دمای کاری این نوع پیل سوختی، بطوریکه از عملکرد آن کاسته

پیل‌های سوختی ابزاری مؤثر برای تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی هستند که به علت بازده بالا و آلودگی زیست محیطی و صوتی پایین توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱]. در بین انواع مختلف پیل‌های سوختی، پیل سوختی اکسید جامد (SOFC) با داشتن مزایایی از قبیل توان تبدیل انرژی بالا و

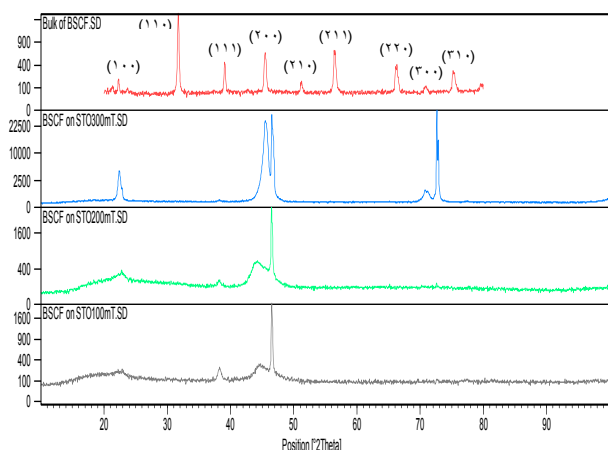
حدود $360 \text{ mJ. Pulse}^{-1}$ بر روی هدف در درون محفظه متمرکز شد. فاصله هدف تا زیر لایه ثابت و برابر 65 mm می باشد.

بررسی توپوگرافی و زبری سطح لایه ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل Veeco صورت گرفت. اندازه گیری مقاومت بر حسب دما به روش چهار نقطه ای برای نمونه پودری و لایه نازک ها تا دمای کاری پیل سوختی انجام شد.

بحث و نتایج

خواص ساختاری

شکل (۱) الگوی XRD نمونه پودری BSCF همراه با اندیس های میلر و لایه های تهیه شده در فشارهای مختلف را نشان می دهد. با استفاده از تحلیل داده ها با نرم افزار Full-Prof مشخص شد که نمونه پودری تک فاز و دارای ساختار پروسکایت مکعبی است و در گروه فضایی $pm-3m$ قرار دارد. پارامتر شبکه بدست آمده، $a = 3.9875 \text{ \AA}$ می باشد.



شکل ۱. نقش پراش پرتو X نمونه پودری و لایه نازک های BSCF تهیه شده در فشارهای مختلف اکسیژن

از مقایسه طیف XRD لایه های نازک با نمونه پودری، مشاهده می شود که جهت رشد لایه ها در جهت بلوری زیرلایه (100) است. همچنین با افزایش فشار اکسیژن، شدت پیک های نمونه نسبت به پیک های زیرلایه افزایش یافته که بیانگر افزایش بلوری شدن نمونه با افزایش فشار اکسیژن است.

نشود، افزایش یافته است. یکی از راه های کاهش دما انتخاب مواد جایگزین مناسب برای ساخت اجزای پیل سوختی است.

یکی از اجزای اساسی پیل سوختی، کاتد است که مهمترین خاصیت آن رسانندگی الکترونی بالا و رسانندگی یونی کافی است. بعلاوه، الکتروود پیل سوختی اکسید جامد باید ساختاری متخلخل داشته باشد تا واکنش دهنده ها را به محل های واکنش منتقل کند [۳]. کاهش دمای کاری SOFC تا $500-750 \text{ }^\circ\text{C}$ اجازه انتخاب بیشتری را برای مواد کاتدی فراهم می کند. در بین انواع مختلف موادی که رسانندگی الکترونی و یونی آمیخته دارند، موادی با ساختار پروسکایتی ABO_3 گونه خواص رسانندگی خوبی از خود نشان می دهند [۴]. مطالعات متعدد روی موادی که رسانندگی الکترونی و یونی آمیخته دارند، BSCF را کاندیدای امیدبخشی برای کاتد پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی معرفی نموده است [۵ و ۶].

یکی از روش های افزایش سطوح واکنش و در نتیجه کاهش مقاومت اجزای پیل و بهبود عملکرد آن، ساخت آن بصورت لایه نازک است. لایه نشانی لیزر پالسی یکی از روش های مؤثر لایه نشانی است. در این روش عوامل مختلفی چون دمای زیرلایه، انرژی لیزر و فشار اکسیژن بر خصوصیات فیزیکی لایه تأثیرگذار است. در این مقاله به بررسی تأثیر فشار اکسیژن روی خواص ماده کاتدی BSCF خواهیم پرداخت.

آماده سازی و تهیه نمونه ها

در ابتدا نمونه پودری BSCF به روش سل-ژل ساخته شد. در این روش از نمک های نیتراتی $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ و اسید سیتریک برای ساخت ماده استفاده شد. ساختار بلوری نمونه توسط دستگاه پراش پرتو X (XRD) با طول موج 1.5469 \AA از چشمه $CuK\alpha$ مدل (XPERT)، مطالعه شد. پس از ساخت هدف متشکل از پودر BSCF فوق لایه نازک های BSCF به روش لایه نشانی لیزر پالسی (PLD) بر روی زیرلایه های (100) STO در گستره دمای 500 تا $700 \text{ }^\circ\text{C}$ و در فشارهای 100 ، 200 و 300 mTorr اکسیژن، لایه نشانی شدند. در ابتدا محفظه تا فشار زمینه 10^{-5} Torr خلأ و سپس گاز اکسیژن وارد محفظه شد. پرتو یک لیزر اگزایمر (KrF)، با طول موج 248 nm و انرژی

افزایش تخلخل سطح و در نتیجه بهبود خاصیت کاتدی فیلم شود. جدول (۱) زبری سطح لایه‌ها (RMS) را در فشارهای مختلف نشان می‌دهد. این مقادیر نیز بیانگر افزایش زبری سطح در نتیجه‌ی افزایش فشار است، که مؤید افزایش تخلخل لایه نازک‌ها با افزایش فشار است.

جدول ۱. میزان زبری سطح لایه نازک‌های BSCF در فشارهای مختلف

فشار اکسیژن (mTorr)	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰
RMS(nm)	۱/۵۶	۲/۷۷	۶/۱۲

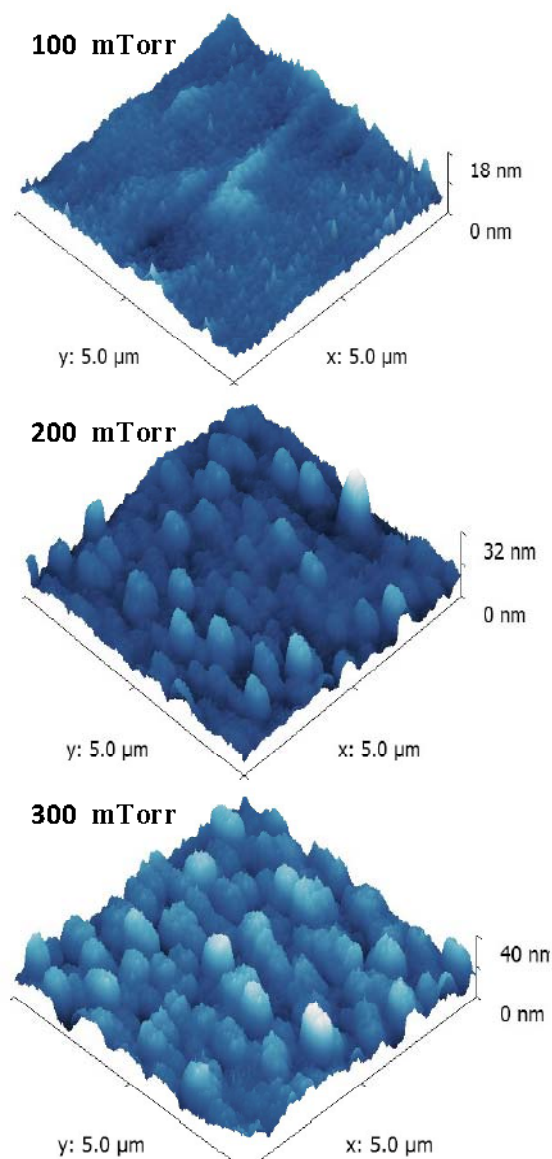
خواص الکتریکی

برای مطالعه خواص الکتریکی نمونه‌ها، مقاومت الکتریکی نمونه‌ی پودری و لایه‌های نازک نسبت به دما به روش چهار نقطه-ای اندازه‌گیری شد. شکل (۳) نشان دهنده‌ی نمودار مقاومت برحسب دما (پس از پنج سیکل حرارتی) در طی عملیات گرم و سرد کردن نمونه‌ی پودری از دمای اتاق تا دمای 600°C را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دما مقاومت نمونه به طور چشمگیری کاهش می‌یابد. چنین رفتاری ناشی از رقابت بین بار تهی جاهای اکسیژن و مکانیسم جبران بار حامل‌های بار حفره در BSCF است که ساختار پروسکایتی ABO_3 دارد [۲]. همانطور که شکل نشان می‌دهد، نمودارهای مربوط به گرم و سرد کردن نمونه بر هم منطبق شده که نشان‌دهنده‌ی پایداری حرارتی سیستم است. در شکل (۴) نمودار مقاومت لایه‌ها برحسب دما نشان داده شده است. در مورد لایه‌های نازک BSCF دیده می‌شود که با افزایش فشار اکسیژن در حین لایه‌نشانی، نمونه‌هایی با مقاومت اولیه‌ی کمتر بدست می‌آید. تفاوت در مقاومت الکتریکی با افزایش دما همچنان رفتار خود را حفظ می‌کند. کاهش شدید مقاومت ناشی از افزایش دما را می‌توان به مکانیسم جهش پلارونی آدیاباتیک نسبت داد.

معادله‌ی آرنیوس برای رسانش توسط پلارون‌های کوچک به شکل زیر است:

خواص مورفولوژی

به منظور بررسی تأثیر فشار اکسیژن روی خواص سطحی لایه نازک‌ها، از تصویر برداری میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد. تصاویر AFM مربوط به لایه‌های تهیه شده در فشارهای ۲۰۰، ۱۰۰ و ۳۰۰ mTorr در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲. تصاویر AFM مربوط به لایه‌های نازک تهیه شده در فشارهای مختلف اکسیژن

همانطور که مشاهده می‌شود، سطح لایه‌ها از جزایر به هم پیوسته تشکیل شده است که با افزایش فشار، هم اندازه و هم ارتفاع دانه‌ها افزایش یافته است. این تغییرات ممکن است موجب

نتیجه گیری

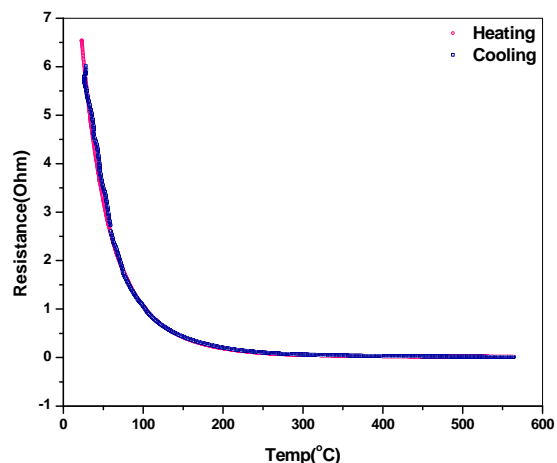
در این مطالعه، ابتدا نمونه اکسید پروسکایتی BSCF به روش سل-ژل به منظور تهیه کاتد پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی ساخته شد. با استفاده از تحلیل XRD مشخص شد ساختار نمونه مکعبی با گروه فضایی pm-3m و ثابت شبکه 3.9875 \AA می باشد. همچنین لایه نازک‌های نمونه‌ی BSCF نیز روی زیرلایه STO با روش لایه نشانی لیزر پالسی تهیه شد. تحلیل XRD برای لایه‌ها نشان داد که جهت رشد لایه‌ها در جهت ساختار بلوری زیر لایه است. نتایج AFM نشان داد که سطح لایه‌ها از دانه‌های نانومتری به هم چسبیده تشکیل شده است و زبری سطح با افزایش فشار اکسیژن افزایش می‌یابد. همچنین نتایج اندازه‌گیری مقاومت به روش چهار نقطه‌ای نشان داد که مقاومت نمونه‌ها با افزایش دما به میزان زیادی کاهش می‌یابد. مقاومت الکتریکی لایه‌ها با افزایش فشار اکسیژن افت بیشتری می‌یابد، که با مقالات همخوانی دارد. نتیجه‌گیری‌های حاصل، BSCF را کاندیدای مناسبی برای استفاده به عنوان کاتد پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی معرفی می‌کند.

مرجع‌ها

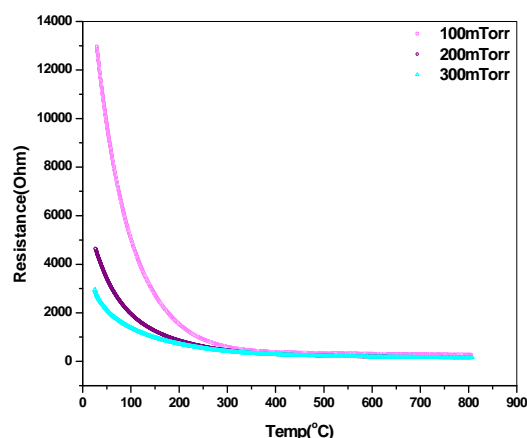
- [1] R. Chiba, H. Orui, T. Komatso, Y. Tabata, K. Nozawa, M. Arakawa, K. Sato, H. Arai; "Electrochem"; **155** (2008) 575-580
- [2] A. Zomorrodian, H. Salamati, Z. Lu, X. Chen, N. Wu, A. Ignatiev; "Electrical conductivity of epitaxial $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ thin films grown by pulsed laser deposition"; *International journal of hydrogen energy* **35** (2010) 12443-12448.
- [3] A. Varga; "Introduction to fuel cell technology"; MIT, Cambridge, MA 02139, USA, 12-13
- [4] J. W. Stevenson, T.R. Armstrong, R.D. Carneim, L.R. Peederson, W.J. Weber; "Electrochemical properties of mixed conducting perovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (M= Sr, Ba, Ca)"; *Electrochem Soc*; **143** (1996) 2272.
- [5] Z.S. Talaie, H. Salamati, A. Pakzad; "Fabrication and investigation of electrochemical characterization of Ba based cathodes"; *International journal of hydrogen energy* **35** (2010) 9401-9404.
- [6] H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, J. Caro; "Investigation of phase structure, sintering and permeability of perovskite-type $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes"; *Journal of membrane science* **262** (2005) 20-26.
- [8] M. Burriel, C. Niedrig, W. Menesklou, S.F. Wagner, Jose Santiso and E Ivers-Tiffée; " BSCF epitaxial thin films: Electrical transport and oxygen surface exchange"; *Solid State Ionics* **181** (2010) 602-608.

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

E_a انرژی فعالسازی برای جهش یارون‌های کوچک است که می‌توان آن را از شیب نمودر خطی $\text{Ln}\sigma T$ بر حسب $1/T$ بدست آورد. ثابت A مربوط به غلظت حامل‌ها و دیگر پارامترهای ماده می‌باشد و k ثابت بولتزمن است [5].



شکل ۳. مقاومت الکتریکی نمونه BSCF پودری در دو فرآیند گرم و سرد کردن نسبت به دما



شکل ۴. مقاومت برحسب دما برای فیلم‌های BSCF لایه نشانی شده در فشارهای ۱۰۰ mTorr، ۲۰۰ mTorr و ۳۰۰ mTorr

مقدار انرژی فعالسازی برای نمونه‌ی پودری $28.33 \text{ kJ.mol}^{-1}$ و برای لایه نازک‌ها به ترتیب افزایش فشار 16.03 ، 18.54 و $14.00 \text{ kJ.mol}^{-1}$ بدست آمد که با مقادیر موجود در مقالات همخوانی دارد [7].