

تأثیر فشار اکسیژن بر ساختار و هدایت الکتریکی لایه های نازک Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8} Fe_{0.2}O_{3-ð} تأثیر فشار اکسیژن بر ساختار و هدایت الکتریکی لیزر یالسی

دانشمندی، سمیرا ؛ سهرابی، پریسا؛ سلامتی، هادی ؛ رنجبر، مهدی دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان-کد پستی ۱۱۱۸م-۸۶۱۶

چکیدہ

در این مقاله، پودر (BSCF) 3-6 (BSCF) (Balos SrosCoo. 8Feo.2O3 با هدف استفاده به عنوان کاتد پیل سوختی به روش سل- ژل ساخته شد. همچنین، لایه های نازک BSCF روی زیر لایه (STiO3) (STO) به روش لایه نشانی لیزر پالسی(PLD) در فشارهای مختلف اکسیژن لایه نشانی شد. ساختار بلوری این نمونه ها توسط پراش پرتو X (XRD) و مورفولوژی لایه ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی شد. اندازه گیری مقاومت الکتریکی به روش چهار نقطهای مورد مطالعه قرار گرفت. مقاومت معاوم الکتریکی به روش جهار نقطهای مورد مطالعه قرار گرفت. مقاومت الکتریکی نمونه ها از دمای اتاق تا دمای یا و ک

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 SrTiO₃ (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 ° C and more in air atmosphere that showed a sharp drop compared to initial value.

PACS No. 81.15.

همچنین امکان استفاده از انواع سوختها به واسطهی دمای کاری بالا، از اهمیت بسزایی برخوردار میباشد[۲]. پیلهای سوختی اولیه در دمای بالا (C^o ۱۰۰۰–۸۰۰) کار می-کردند. هرچند دمای کاری بالا، در افزایش سرعت واکنشهای الکترود 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

مقدمه

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

نشود، افزایش یافته است. یکی از راههای 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، الکترود پیل سوختی اکسید جامد باید ساختاری متخلخل داشته باشد تا واکنشدهندهها را به محلهای واکنش منتقل کند[^۳]. کاهش دمای کاری SOFC تا C⁰۰۰۰ اجازه انتخاب بیشتری را برای مواد کاتدی فراهم میکند. در بین انواع مختلف موادی که رسانندگی الکترونی ویونی آمیخته دارند، موادی با ساختار پروسکایتی ABO3 گونه خواص رسانندگی خوبی از خود نشان میدهند[²]. مطالعات متعدد روی موادی که رسانندگی الکترونی و یونی آمیخته دارند، عالی ایدیدای امیدبخشی برای کاتد پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی معرفی نموده است[⁰ و آ].

یکی از روش های افزایش سطوح واکنش و در نتیجه کاهش مقاومت اجزای پیل و بهبود عملکرد آن، ساخت آن بصورت لایه نازک است. لایهنشانی 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 نمونهها

در ابتدا نمونه پودری BSCF به روش سل – ژل ساخته شد. در این روش از نمکهای نیتراتی 2(Ba(NO₃)₂, 2(NO₃)₃, sr(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃ BEDTA ,Co(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃ (NO₃)₃, re(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃ A داد استفاده شد. ساختار بلوری نمونه توسط دستگاه پراش پرتو X (XRD) با طول موج ۸/۱۰۵۶۹ از چشمهی «UKa مدل (XRD) با طول موج BSCF⁴ از چشمهی ۵ BSCF (XPERT)، مطالعه شد. پس از ساخت هدف متشکل از پودر BSCF فوق لایه نازکهای FSCF به روش لایه نشانی لیزر پالسی (PLD) بر روی زیرلایههای (۱۰۰) STO در گسترهی دمایی ۵۰۰ تا C³ ۷۰۰ ودر فشارهای در فشارهای ۱۰۰، ۲۰۰ دمایی ۳۰۰ تا C³ ۲۰۰ خلأ و سپس گاز اکسیژن وارد محفظه زمینهی ۲۵۲ ^{۵–} ۱۰×۱۰ (KrF)، با طول موج ۳۵ ۸۲ و انرژی

حدود ^۱ ۳۹۰ mj. Pulse بر روی هدف در درون محفظه متمرکز شد. فاصله هدف تا زیر لایه ثابت و برابر ۲۰mm میباشد. بررسی توپوگرافی و زبری سطح لایهها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل Veeco صورت گرفت. اندازهگیری مقاومت برحسب دما به روش چهار نقطهای برای نمونه پودری و

لايه نازكها تا دماي كاري پيل سوختي انجام شد.

شکل (۱) الگوی XRD نمونه پودری BSCF همراه با اندیسهای میلر و لایههای تهیه شده در فشارهای مختلف را نشان میدهد. با استفاده از تحلیل دادهها با نرمافزار Full-Prof مشخص شد که نمونهی پودری تک فاز و دارای ساختار پروسکایت مکعبی است و در گروه فضایی pm-3m قرار دارد. پارامتر شبکه بدست آمده، Åه۳/۹۸۷ = همی باشد.



شکل ۱. نقش پراش پرتو X نمونهی پودری و لایه نازکهای BSCF تهیـه شده در فشارهای مختلف اکسیژن

از مقایسهی طیف XRD لایههای نازک با نمونهی پودری، مشاهده میشود که جهت رشد لایهها در جهت بلوری زیرلایه (100) است. همچنین با افزایش فشار اکسیژن، شدت پیک-های نمونه نسبت به پیکهای زیرلایه افزایش یافته که بیانگر افزایش بلوری شدن نمونه با افزایش فشار اکسیژن است.

Archive of SID

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.



شکل۲. تصاویر AFM مربوط به لایههای نـازک تهیـه شـده در فشـارهای مختلف اکسیژن

همانطور که مشاهده می شود، 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

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 زبـری سـطح لایـه نـازکهـای BSCF در فشـارهای مختلف

| ۳۰۰ | 7 | 1 | فشاراكسيژن(mTorr) |
|------|------|------|-------------------|
| ٦/١٢ | Y/VV | ١/٥٦ | RMS(nm) |

خواص الكتريكي

براى مطالعه خواص الكتريكي نمونهها، مقاومت الكتريكي نمونهی یودری و لایه های 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 وسرد کردن نمونهی پودری از دمای اتاق تا دمای C ° ۲۰۰ را نشان میدهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش دما مقاومت نمونه به طور چشمگیری کاهش مییابد. چنین رفتاری ناشی از رقابت بین بار تھی جاہای اکسیژن و مکانیسم جبران بار حامل ہای بار حفره در BSCF است که ساختار پروسکایتی ABO₃ دارد[۲]. همانطور که شکل نشان میدهد، نمودار های مربوط به گرم و سرد کردن نمونه بر هم منطبق شده که نشاندهندهی پایداری حرارتی سیستم است. در شکل (٤) نمودار مقاومت لایهها برحسب دما نشان داده شده است. در مورد لایههای نازک BSCF دیده می شود 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 می کند. کاهش شدید مقاومت ناشی از افزایش دما را میتوان به مکانیسم جهش پلارونی آدياباتيک نسبت داد.

معادلهی اَرنیوس برای رسانش توسط پلارونهای کوچـک بـه شکل زیراست:

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

Ea انرژی فعالسازی برای جهش پلارونهای کوچک است که میتوان آن را از شیب نمودر خطی LnoT بر حسب ۱/۲ بدست آورد. ثابت A مربوط به غلظت حاملها و دیگر پارامترهای ماده میباشد و k ثابت بولتزمن است[۵].





شکل ٤. مقاومت برحسب دما برای فیلمهای BSCF لایه نشانی شده در فشارهای ۲۰۰ mTorr ،۱۰۰ mTorr و ۳۰۰ mTorr

مقدار انرژی فعالسازی برای نمونهی پودری ¹⁻¹۲۸/۳۳ kJ.mol و برای لایه نازکها به ترتیب افزایش فشار ۱۸/۵٤، ۱۸/۰۳ و ۱۰-۱۲/۰۳ بدست آمد که با مقادیر موجود در مقالات همخوانی دارد[۷].

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 ۸ ۳/۹۸۷۵ می باشد. همچنین لایه نازکهای نمونهی BSCF نیز روی زیرلایه STO با روش لايه نشانی ليزر يالسی تهيه شد. تحليل XRD برای لايهها 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 می یابد. همچنین نتایج اندازه گیری مقاومت به روش چهار نقطهای نشان داد که مقاومت نمونهها با افزایش دما به ميزان زيادي كاهش مي يابد. مقاومت الكتريكي لايهها با افزايش فشار اکسیژن افت بیشتری می یابد، که با مقالات همخوانی دارد. نتیجه گیری های حاصل، BSCF را کاندیدای مناسبی برای استفاده به عنوان كاتد ييل سوختي اكسيد جامد دماي مياني معرفي مي كند. مرجعها

- [1] R. Chiba, H. Orui, T. Komatso, Y. Tabata, K. Nozawa, M. Arakawa, K. Sato, H. Arai; "*Electrochem*"; 155 (2008) 575-580
- [Y] A. Zomorrodian, H. Salamati, Z. Lu, X. Chen, N. Wu, A. Ignatiev; "Electrical conductivity of epitaxial $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3.6}$ thin films grown by pulsed laser deposition"; *International journal of hydrogen energy* **35** (2010) 12443-12448.
- [Y] A. Varga; "Introduction to fuel cell technology"; MIT, Cambridge, MA 02139,USA, 12-13
- [٤] J. W. Stevenson, T.R. Armstrong, R.D. Carneim, L.R. Peederson, W.J. Weber; "Electrochemical properties of mixed conducting perovskites La_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (M=Sr,Ba,Ca) "; *Electrochem Soc*; 143 (1996) 2272.
- [°] Z.S. Talaei, H. Salamati, A. Pakzad; "Fabrication and investigation of electrochemical characterization of Ba based cathodes"; *International journal of hydrogen energy* **35** (2010) 9401-9404.
- [1]H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, J. Caro; "Investigation of phase structure, sintering and permeability of perovskite-type Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membranes"; *Journal of membrane* science **262** (2005) 20-26.
- [A] M. Burriel, C. Niedrig, W. Menesklou, S.F. Wagner, Jose Santiso and E Ivers-Tiffee; "BSCF epitaxial thin films: Electrical transport and oxygen surface exchange"; *Solid State Ionics* 181 (2010) 602-608.