

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

سمیرا دانشمندی، پریسا سهرابی، هادی سلامتی و مهدی رنجبر

دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله : ۹۰/۰۸/۱۴ - پذیرش مقاله : ۹۰/۰۹/۳۰)

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 اکسید جامد به روش سل-ژل ساخته شد. همچنین، لایه‌های نازک BSCF روی زیر لایه $SrTiO_3$ (STO)، به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) در فشارهای مختلف اکسیژن لایه‌نشانی شد. ساختار بلوری این نمونه‌ها توسط پراش پرتو X (XRD) و مورفولوژی سطح لایه‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی شد. اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی نمونه حجمی و لایه‌های نازک به روش چهار نقطه‌ای از دمای اتاق تا دمای بیش از $600^\circ C$ ، در هوا انجام شد که نشان‌دهنده افت شدید مقاومت نسبت به مقدار اولیه بود.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد، کاتد، لایه نازک، لایه‌نشانی لیزر پالسی.

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

S. Daneshmandi, P. Sohrabi, H. Salamati and M. Ranjbar

Physics Department, Isfahan University of Technology, Isfahan

(Received 5 Nov 2011, accepted 21 Dec 2011)

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 pressure of oxygen. Crystalline 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.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell, Cathode, Thin Film, Pulsed Laser Deposition.

E-mail of corresponding author: ranjbar@cc.iut.ac.ir

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 همچنین امکان استفاده از انواع سوخت‌ها به واسطه‌ی دمای کاری بالا، از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشد [۲].

پیل‌های سوختی اکسید جامد اولیه در دماهای بالا (1000°C - 800°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 نشود، افزایش یافته است. یکی از راه‌های کاهش دما انتخاب مواد جایگزین مناسب برای ساخت اجزای پیل سوختی اکسید جامد 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 واکنش‌دهنده‌ها را به محل‌های واکنش منتقل کند [۳]. کاهش دمای کاری SOFC تا 750°C - 500°C اجازه انتخاب بیشتری را برای مواد کاتدی فراهم می‌کند. 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 می‌دهند [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، ۶ و ۷].

یکی از روش‌های 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 روش‌های مؤثر لایه‌نشانی 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 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, EDTA و اسید سیتریک برای ساخت ماده استفاده شد. ساختار بلوری نمونه توسط دستگاه پراش پرتو X (XRD) با طول موج 1.5469 \AA از چشمه‌ی $\text{CuK}\alpha$ مدل (XPRT)، مطالعه شد. پس از ساخت هدف متشکل از پودر BSCF فوق لایه‌های نازک BSCF به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) بر روی زیرلایه‌های STO (100°C) در گستره‌ی دمایی 500°C تا 700°C و در فشارهای 100 ، 200 و 300 mTorr اکسیژن، لایه‌نشانی شدند. در ابتدا محفظه تا فشار زمینه‌ی 10^{-5} Torr خلأ و سپس گاز اکسیژن وارد محفظه شد. پرتو یک لیزر اگزایمر (KrF)، با طول موج 248 nm و انرژی حدود 360 mJ/pulse بر روی هدف در درون محفظه متمرکز شد. فاصله هدف تا زیر لایه ثابت و برابر 70 mm می‌باشد.

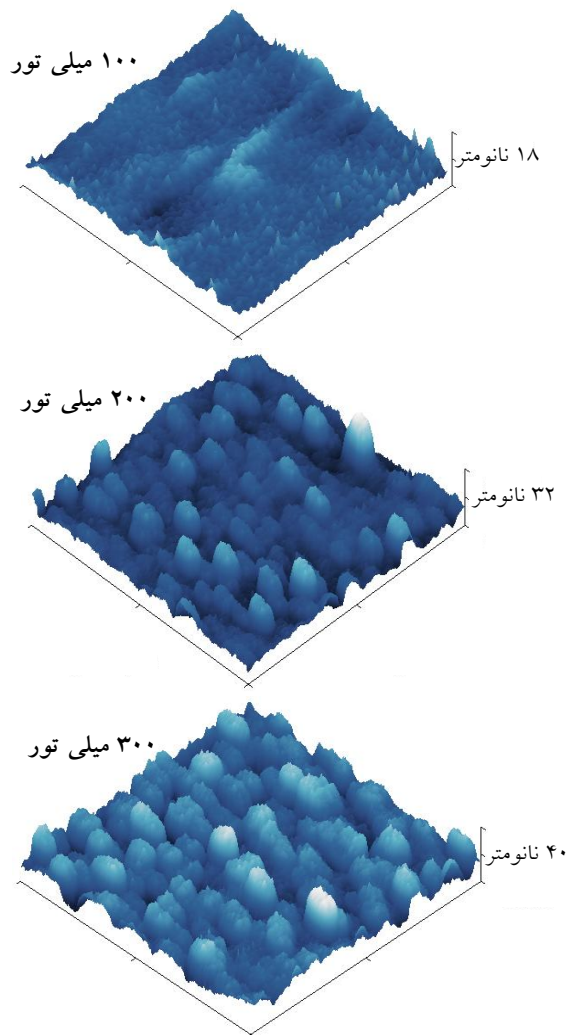
بررسی توپوگرافی و زبری سطح لایه‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل Veeco صورت گرفت. اندازه‌گیری مقاومت برحسب دما به روش چهار نقطه‌ای برای نمونه پودری و لایه نازک‌ها تا دمای کاری پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی انجام شد.

بحث و نتایج

خواص ساختاری

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

در فشارهای مختلف نشان می‌دهد. این مقادیر نیز بیانگر افزایش زبری سطح در نتیجه‌ی افزایش فشار اکسیژن است، که مؤید افزایش تخلخل لایه نازک‌ها با افزایش فشار اکسیژن است.

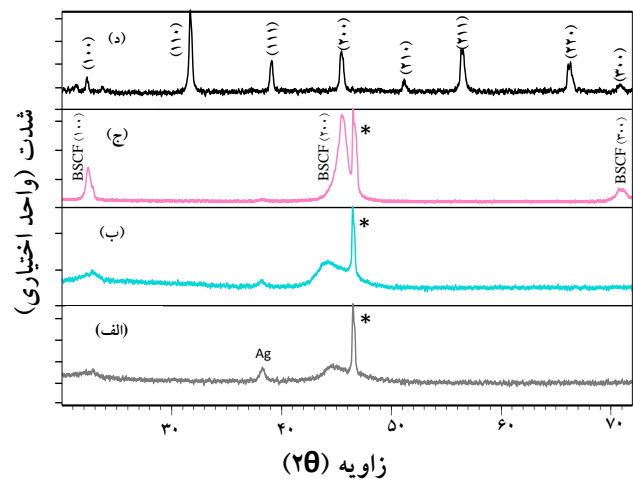


شکل ۲. تصاویر AFM از پنجره $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ مربوط به لایه‌های نازک تهیه شده در فشارهای ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی تور اکسیژن

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

فشار اکسیژن (mTorr)	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰
RMS (nm)	۱/۶	۳/۸	۶/۴

قرار دارد. پارامتر شبکه بدست آمده، $a = 3/9875 \text{ \AA}$ می‌باشد ساختار پروسکایت مکعبی است و در گروه فضایی Pm-3m قرار دارد. پارامتر شبکه بدست آمده، $a = 3/9875 \text{ \AA}$ می‌باشد که با مقادیر موجود در مقالات همخوانی دارد [۵]. 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 پیک‌های نمونه نسبت به پیک‌های زیرلایه افزایش یافته که بیانگر افزایش بلوری شدن نمونه با افزایش فشار اکسیژن است.



شکل ۱. نقش پراش پرتو X لایه‌های نازک BSCF تهیه شده در فشارهای اکسیژن (الف) ۱۰۰، (ب) ۲۰۰ و (ج) ۳۰۰ میلی تور و (د) نمونه پودری BSCF.

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 اکسیژن ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ mTorr در شکل (۲) نشان داده شده است.

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 افزایش تخلخل سطح و در نتیجه بهبود خاصیت کاتدی فیلم شود. جدول (۱) زبری سطح لایه‌ها (RMS) را

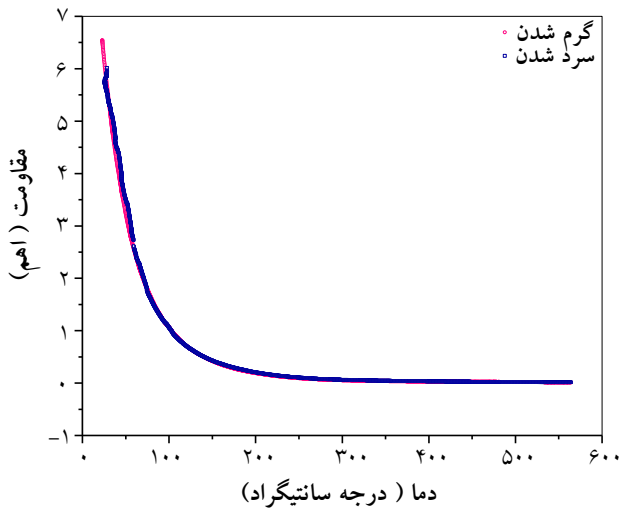
خواص الکتریکی

برای مطالعه خواص الکتریکی نمونه‌ها، مقاومت الکتریکی نمونه‌ی هدف و لایه‌های نازک نسبت به دما به روش چهار نقطه‌ای اندازه‌گیری شد. شکل (۳) نمودار مقاومت برحسب دما (پس از پنج سیکل حرارتی) در طی عملیات گرم و سرد کردن نمونه‌ی هدف 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.

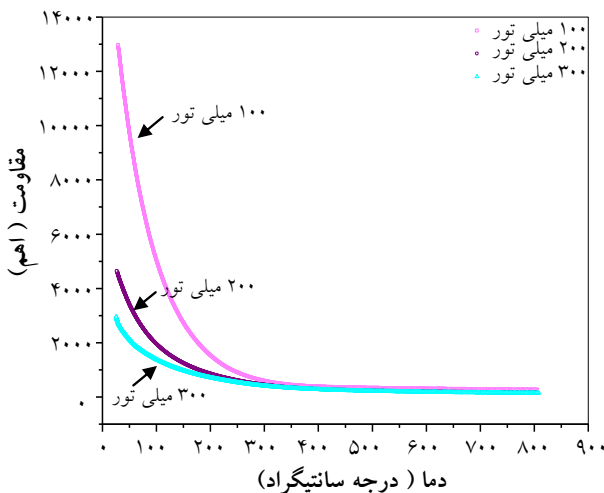
معادله‌ی آرنیوس برای رسانش توسط پلارون‌های کوچک به شکل زیر است:

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

E_a انرژی فعالسازی برای جهش پلارون‌های کوچک است که می‌توان آن را از شیب نمودار خطی $\ln\sigma T$ بر حسب $1/T$ بدست آورد. ثابت A مربوط به غلظت حامل‌ها و دیگر پارامترهای ماده، T دمای مطلق و k ثابت بولتزمن است [۵]. مقدار انرژی فعالسازی برای نمونه‌ی هدف 0.29 eV و برای لایه‌های نازک به ترتیب افزایش فشار 0.17 ، 0.25 و 0.15 eV بدست آمد.



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



شکل ۴. مقاومت برحسب دما برای لایه‌های نازک BSCF لایه نشانی شده در فشارهای اکسیژن ۰.۱، ۰.۲ و ۰.۳ میلی تور

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 می‌باشد. همچنین لایه‌های نازک 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 زیرلایه است. نتایج AFM نشان داد

منابع

1. R. Chiba, H. Orui, T. Komatso, Y. Tabata, K. Nozawa, M. Arakawa, K. Sato and H. Arai, *Electrochem*, 155 (2008) 575-580
2. A. Zomorrodian, H. Salamati, Z. Lu, X. Chen, N. Wu, A. Ignatiev, *Electrical conductivity of epitaxial $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ 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 $La_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($M=Sr, Ba, Ca$)*, Electrochem Soc 1996; 143:2272.
5. 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.
6. H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, J. Caro, *Investigation of phase structure, sintering and permeability of perovskite-type $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membranes*, Journal of Membrane Science 262 (2005) 20-26
7. 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.

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.