

Vilniaus universiteto

Fizikos fakulteto

Taikomosios elektrodinamikos ir telekomunikacijų institutas

Julius Jankauskas

LLTO SUPERJONIKO STORŲJŲ SLUOKSNIŲ GAMYBA IR ELEKTRINIŲ SAVYBIŲ
TYRIMAI

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Elektronikos ir telekomunikacijų technologijų
studijų programa

Studentas

Julius Jankauskas

Leista ginti

2021-05-24

Darbo vadovas

doc. Edvardas Kazakevičius

Instituto direktorius

prof. Jonas Matukas

Vilnius 2021

Turinys

1	Įvadas.....	3
2	Literatūros apžvalga	4
2.1	LLTO kristalo sandara	4
2.2	Jonų pernaša LLTO.....	5
2.3	XRD matavimai.....	7
2.4	SEM matavimai.....	7
2.5	Pilnutinės varžos spektroskopija	7
2.6	LLTO sluoksnių gamyba.....	9
3	Eksperto metodika	10
3.1	Bandinių gamyba.....	10
3.2	Pilnutinės varžos spektroskopija	12
3.3	Ekvivalentinių grandinių sudarymas	13
4	Rezultatai	15
4.1	LLTO bandinių elektrinių savybių tyrimas.....	15
5	Išvados	27
6	Literatūra	28
7	Summary.....	30

1 Įvadas

Elektronikoje yra svarbūs mažų matmenų elektros energijos šaltiniai. Tokiais puikiai galėtų tarnauti ličio jonų kietakūnės baterijos: jos pasižymi dideliu energijos tankiu ir gali saugiai veikti plačiame temperatūrų intervale. Jų gamybai yra reikalingi įvairūs cheminiai junginiai. Vienas iš tokių yra ličio lantano titanatas (toliau LLTO), kuris yra naudojamas kaip elektrolitas.

Pastaruoju metu yra tiriamos įvairios sudėties plonųjų sluoksnių baterijos, tačiau net ir naudojant įvairias šiuolaikines medžiagas, dėl mažos elektrodų masės energijos sukaupimas vis tiek yra santykinai mažas. Storųjų sluoksnių baterijose elektrodų masę galima padidinti ir minėtas trūkumas nepasireiškia. Tačiau storojo elektrolito sluoksnio varža dažnai yra per didelė. Baterijoms yra reikalingi homogeniški kietųjų elektrolitų sluoksniai (iki 100 μm storio), pasižymintys maža savitąją varža ($<100 \Omega/\text{m}$ esant $\sim 293 \text{ K}$). Didelio savitojo joninio laidumo elektrolitu galėtų būti naudojamas minėtasis LLTO, tačiau reikia mokėti pagaminti jo storąjį sluoksnį.

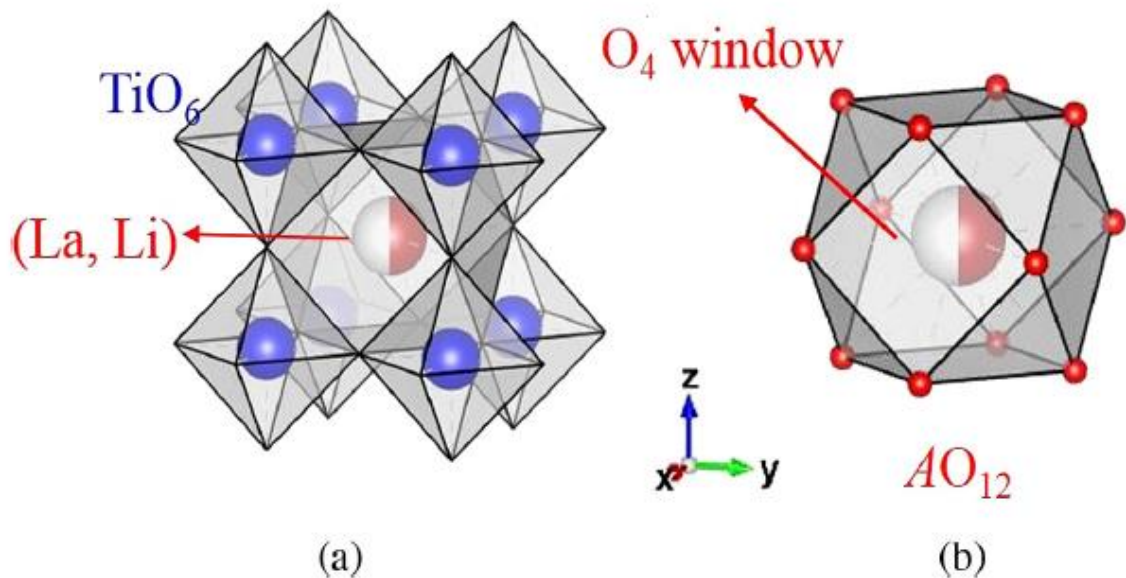
Šiame magistriniame darbe buvo susipažinta su LLTO sluoksnių gamybos ir tyrimo metodais, pagamintos tūrinės LLTO keramikos, laisvi storieji LLTO sluoksniai ir sluoksniai ant padėklo. Minėtų bandinių elektrinės savybės buvo tiriamos pilnutinės varžos spektrometrijos būdu. Jų kokybei patikrinti buvo panaudoti XRD (x-ray diffraction) ir SEM (Scanning electron microscopy) metodai.

2 Literatūros apžvalga

2.1 LLTO kristalo sandara

1987 m. Mokslininkas A.G. Belous pirmasis atrado, jog perovskito tipo LLTO (bendra cheminė formulė - $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$). kristalai pasižymi dideliu stabilumu, ir esant kambario temperatūrai turi nemažą joninį laidumą [11]. Vėliau 1993 m. mokslininkas Y. Inaguma tirdamas šią medžiagą atrado, kad ličio jonų laidumas siekė net 10^{-3} S/cm, tai lėmė didelį susidomėjimą LLTO [6].

LLTO kristalinė gardelė yra perovskitinės struktūros, kuri yra kubinė su dviem pagrindinėmis atomų padėtimis - A ir B. A padėtyje yra ličio ir lantano atomai, kurie yra apsupti šešiais „langais“, sudarytais iš keturių deguonies atomų. B padėtyje yra titano atomas [6] (2.1 pav.).



2.1 pav. (a) Kubinės struktūros LLTO kristalas. (b) „Langas“, kuris yra sudarytas iš deguonies atomų. [6]

Kitokios sandaros kristalai gali būti gaunami naudojant įvairius cheminių elementų santykius bei skirtingas junginio kaitinimo temperatūras. LLTO atomų išsidėstymas daro įtaką ličio jonų judėjimui ir atitinkamai junginio elektriniam laidumui. Pavyzdžiui padidinus ličio kiekį kristalo gardelė tampa tetragonine. Ši modifikacija pasižymi prastesne jonų pernaša, tačiau didesnis ličio jonų kiekis sąlygoja tik nežymų varžos padidėjimą. Didžiausias joninis laidumas yra pasiekiamas tuomet, kai $x=0.11$. Šiuo atveju gaunama vertė yra apie 10^{-3} S/cm kambario temperatūroje. [5]

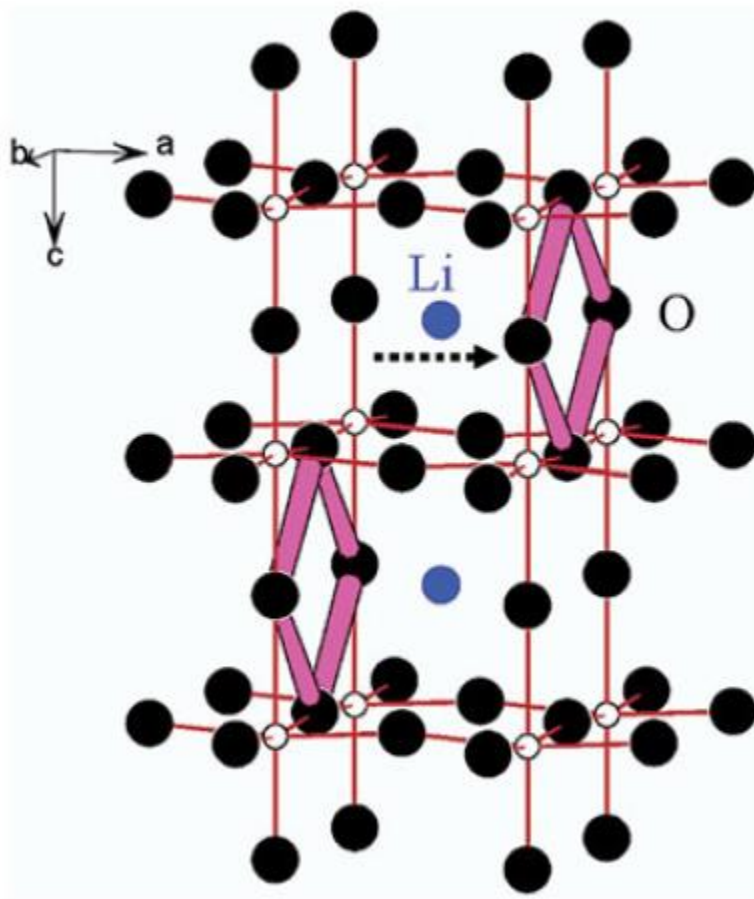
Norint gauti tam tikros struktūros kristalus yra taip pat svarbu tinkamai parinkti bandinio kaitinimo režimą. Per greitai ar per lėtai kaitinant ar vėsinant bandinį bus gaunama kita kristalinė

sandara, ir tuo pačiu kis elektrinis laidumas [6]. Reikia pažymėti, kad didesnę įtaką turi vėsinimo sparta. Spartą galime keisti įvairiais būdais - atšaldymu skystame azote, lėtu vėsinimu termiškai izoliuotame inde, naudojant mažos spartos kaitinimą, arba tiesiog vėsinant kambario temperatūroje.

Norint gauti perovskitinės struktūros kristalus reikia naudoti lėtą vėsinimą, kad spėtų įvykti difuzija tarp atomų sluoksnių. Naudojant greitą vėsinimą lantano jonai prastai difunduoja ir yra gaunamas nehomogeniškas junginys [6].

2.2 Jonų pernaša LLTO

Jonų pernaša LLTO kristale vyksta prijungus išorinį elektrinį lauką, kai ličio jonas keliauja per A padėtis. Ličio jonai iš vienos padėties į kitą patenka migruodami pro jau minėtą deguonies atomų „langą“ [5] (2.2 pav.).



2.2 pav. Ličio jonų judėjimas LLTO kristale [5]

Kaip ir visų joninių laidininkų, LLTO joninis laidumas didėja, didėjant temperatūrai. Dažniausiai laidumą nulemia jonų judrumas, kadangi jie lengviau įveikia „lango“ barjerą. Reikia pažymėti, kad žemesnėse nei 200 K temperatūrose, ličio jonų judėjimas yra dvimatis (tik ab plokštumoje, 2.2 pav.) [5].

Įprasto LLTO kristalo laidumas kambario temperatūroje yra apie 10^{-3} S/cm. Tačiau pakeitus dalį atomų kitais galima padidinti šią vertę. Pavyzdžiui pakeitus dalį lantano atomų neodimiu ar stronciu. Neodimio atveju laidumas yra didesnis, nes jonai yra mažesni nei lantano ir krūvininkams yra sudaromi mažesni migracijos barjerai. Stroncio atveju padidėja vakansijų kiekis bei "langų" dydis. Panašius rezultatus galima pasiekti keičiant titano atomus, pavyzdžiui pakeitus aliuminiu, laidumas nežymiai padidėja (2.96×10^{-3} S/cm kambario temperatūroje [5]). Kaip ir neodimio atveju, toks rezultatas gaunamas, nes aliuminio jonai yra mažesni už titano. Deja, šios LLTO modifikacijos nėra praktiškai naudojamos dėl mažo cheminio stabilumo [5].

Iki šiol pateikėme informaciją apie jonų pernašą LLTO kristale, tačiau praktikoje yra naudojamos LLTO keramikos ir jų pilnąjį laidumą sudaro kristalinių (toliau K) ir tarpkristalinių ertmių (toliau TKE) įnašai. Chaotiškas TKE pasiskirstymas tarp kristalų smarkiai keičia medžiagos chemines, fizines bei elektrines savybes. Tad bendrąja prasme LLTO kaip elektrolito panaudojimas yra labai susijęs su tarpkristalinių ertmės varža. Dėl TKE, LLTO keramikų laidumas būna 2 ar 3 eilėmis mažesnis nei pačių kristalų. Vienas būdas išspręsti šį trūkumą yra naudoti priemaišas, kurios sumažintų TKE varžą. Pavyzdžiui panaudojus silicio oksidą ar cirkonį, TKE tampa labiau izotropinė ir joje pagerėja krūvininkų difuzija [5].

LLTO laidumas taip pat gali būti didinamas pasinaudojus keramikos formavimosi aukštesnėse temperatūrose ypatumų tyrimais. Kepant LLTO ~1200 K temperatūroje, buvo gautas bandinys, kurio joninis laidumas siekė 5×10^{-4} S/cm esant kambario temperatūrai, kadangi LLTO kristalų tūris didėjo sparčiau nei TKE ir buvo gauti santykinai plonesni TKE sluoksniai [5]. Kitas metodas laidumui didinti yra amorfinių LLTO kristalų gamyba. Amorfinių bandinių laidumai siekė $3-9 \times 10^{-4}$ S/cm kambario temperatūroje [5].

2.3 XRD matavimai

1912 m. Max von Laue atrado, kad, apšvietus rentgeno spinduliais kristalinės struktūros veikia kaip difrakcinės gardelės. Tai tarnauja kaip kristalų sandaros tyrimo metodas, ir jis yra labai plačiai taikomas. XRD (x-ray diffraction) tyrime yra naudojamas monochromatinis rentgeno spindulių pluoštas, kuris įvairiais kampais yra nukreipiamas į bandinį ir yra analizuojama difragavusio pluošto intensyvumo priklausomybė nuo kritimo kampo. Intensyvumą nusako bandinyje difragavusių spindulių interferencija. Galima sakyti, kad krintantys spinduliai atsispindi nuo bandinio atomų ir dėl skirtingo nukeliauto atstumo fazė tarp šių spindulių yra skirtinga. Šis atspindys yra detektuojamas ir analizuojamas. Matavimas yra atliekamas esant įvairiems spindulio kritimo kampams 2θ . Kiekviena kristalinė medžiaga pasižymi savo unikaliu intensyvumų rinkiniu (pattern), kuris yra lyginamas su žinomais rinkiniais. Tokiu būdu galima atrasti iš kokios medžiagos yra sudarytas bandinys, t.y. patikrinti jo fazinę sandarą. [9]

2.4 SEM matavimai

Skenuojantis elektronų mikroskopas (SEM) yra matavimo prietaisas, kuris yra naudojamas medžiagos paviršiams tirti bei atvaizduoti. Jis naudoja fokusuotą elektronų pluoštą, kuris yra nukreipiamas į tiriamojo bandinio paviršių. Pluoštui sąveikaujant su medžiaga, yra išlaisvinami jos elektronai, kurie yra detektuojami. Iš jų kiekio bei energijos yra nustatomos medžiagos savybės bei paviršiaus morfologija. Skenuojančiojo elektronų mikroskopo skiriamoji geba gali būti iki kelių nanometrų. Siekiant užtikrinti tokį tikslumą minėta elektronų ir medžiagos paviršiaus sąveika vykdoma vakuumo aplinkoje. [10]

2.5 Pilnutinės varžos spektroskopija

Pilnutinės varžos spektroskopijos metodas buvo sukurtas mokslininko O. Heavisaido 1880 m. Šis metodas gali būti naudojamas įvertinti įvairių medžiagų elektrines savybes (galima tirti ne tik kietus junginius, bet ir skysčius). Kompleksinės varžos spektroskopija naudojama laidininkų, puslaidininkų, elektrolitų ir dielektrikų tyrimams. Naudojantis šiuo metodu galima nustatyti keramikų ar sluoksnių kristalitų ir TKE varžas, bei nagrinėti įvairių terpių sandūrų įtaką bendrai bandinio varžai. Paprastai labai didelę įtaką turi elektrodai, kuriais bandinys prijungiamas prie matavimo įrangos. Bandiniui atsidūrus kintamame elektriniame lauke, krūvininkai pradeda virpėti ar migruoti. Ši bandinio reakcija ir nulemia kaip pakinta elektrinis laukas t.y. koks bus gaunamas bandinio ir elektrodų sistemos atsakas. Reakcijos rezultatai gali nulemti ne tik medžiagos krūvininkai, bet ir įvairūs defektai, kristalo struktūra ar prastas kontaktas tarp bandinio ir elektrodo.

Norint išmatuoti pilnutinę varžą \tilde{Z} , per bandinį yra paleidžiamas žinomos amplitudės harmoninis signalas ir matuojama tekanti srovė bei srovės ir įtampos fazės skirtumas. Dažniausiai šis fazės skirtumas priklauso nuo dažnio [3] ir tai sudaro spektroskopijos esmę. Matavimų pasekoje yra gaunama dažninė pilnutinės varžos \tilde{Z} priklausomybė. Pagal Omo dėsnį:

$$\tilde{Z} = \frac{U}{I} = \frac{U_a \sin(\omega t)}{I_a \sin(\omega t + \varphi)} \quad (2.1)$$

Tokiam nagrinėjimui patogiu pilnutinę varžą laikyti kompleksiniu skaičiumi, kuris susideda iš realiosios bei menamosios dalių Z' ir Z'' . Pasinaudojus Eulerio lygtimi galime gauti:

$$\tilde{Z} = \frac{U}{I} = \frac{U_a e^{j\omega t}}{I_a e^{j\omega t - j\varphi}} = Z_a e^{j\varphi} = Z_a (\cos(\varphi) + j \sin(\varphi)) = Z' + jZ'' \quad (2.2)$$

Paprastumo dėlei galima laikyti, kad realioji dalis Z' yra labiau susijusi su sistemos varža pastoviajai srovei, t.y. iš Z' dažninės priklausomybės galime rasti bandinio DC (direct current) varžą R (arba vadinamąjį DC laidumą $\sigma = 1/R$). Menamoji dalis Z'' apibūdina, kaip bandinys reaguoja į kintamą signalą. Ši pilnutinės varžos dalis gali būti aprašoma bandinio ir elektrodų sistemos elektrinėmis talpomis bei induktyvumais. Išmatavus sistemos pilnutinę varžą, yra surandami įvairūs bandinio elektriniai parametrai. Jeigu matavimų metu turime galimybę keisti bandinio temperatūrą, tai galime gauti elektrinių parametrų priklausomybę nuo temperatūros. Pilnutinės varžos spektrų analizė, arba, kitaip sakant, elektrinių parametrų nustatymas iš pilnutinės varžos spektrų nėra paprastas uždavinys. Dažnai tam reikia parinkti bandinio ir elektrodų sistemos ekvivalentinę grandinę sudarytą iš įvairių elementų, taip, kad sistemos bei grandinės atsakai sutaptų. Kai kurioms medžiagoms tinka iš idealių tiesinių elementų (varžų, talpų bei induktyvumų) sudarytos grandinės. Deja kur kas dažniau tenka naudoti sudėtingesnius elementus, pavyzdžiui pastovios fazės elementą (constant phase element, toliau CPE). CPE priklauso paskirstytųjų pilnutinės varžos elementų kategorijai. Tai elementai, kure gali būti sudaryti iš įvairių idealiųjų elementų [3][19][20]. Šiame darbe pakako naudoti tik CPE paskirstytąjį elementą. CPE dar yra vadinamas neidealiąja talpa, kurios nuotėkio srovės vertė yra nelygi 0. Idealaus kondensatoriaus atveju, realioji varža yra lygi 0, dėl to Naikvisto (Nyquist) kompleksinėje plokštumoje gaunama priklausomybė yra tiesė, kurios polinkis yra 90° . Tačiau CPE atveju gaunama tiesė, kurios polinkis yra mažesnis už 90° , kadangi šio elemento reali varža dažniui mažėjant didėja[3].

CPE pilnutinė varža yra aprašoma formule:

$$Z = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (2.3)$$

Q – yra CPE parametras

j – menamasis vienetas

ω – kampinis dažnis

n – koeficientas susijęs su fazės pokyčiu.

Polinkis apskaičiuojamas: $\Delta\varphi = -90 * n$ (2.4)

Jei koeficientas $n = 1$, CPE savybės atitinka idealiąją talpą ir $Q=C$, o jei $n = 0$ tuomet CPE savybės atitinka idealią varžą ir $Q=R$.

Pagrindinis ekvivalentinių grandinių trūkumas – tai, kad ieškomų parametrų tikslumas priklauso nuo parinktos ekvivalentinės grandinės. Labai dažnai įvairių sistemos dalių atsakai persikloja ir ne visada pavyksta parinkti tokią ekvivalentinę grandinę, kuri visiškai atitiktų bandinio ir elektrodų sistemos atsaką. Norint gauti tikslesnį rezultatą, ekvivalentinėje grandinėje naudojama daugiau įvairiai sujungtų elementų, tačiau dėl to sudėtingėja pats spektrinių kreivių aproksimacijos procesas [3].

2.6 LLTO sluoksnių gamyba

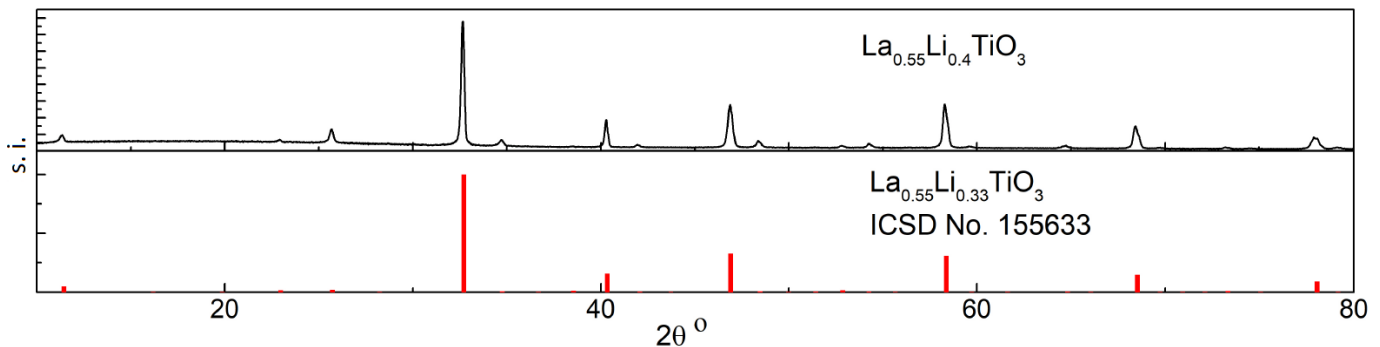
LLTO sluoksniai gali būti gaminami įvairiais būdais. Plonųjų LLTO sluoksnių gamybai dažniausiai yra naudojami lazerinės abliacijos metodas [12-14], dalelių garinimas naudojant elektronų pluoštą [15] bei magnetroninis dulkinimas [16]. Storiems sluoksniams gaminti yra naudojamas sluoksnio liejimo (Tape Casting) metodas [17]. Sluoksnio liejimo metu, pirmiausia yra sumaišoma suspensija, sudaryta iš LLTO miltelių bei skystos rišamosios medžiagos. Ši suspensija yra užliejama ant padėklo ir kepinama. [18]

3 Eksperimento metodika

3.1 Bandinių gamyba

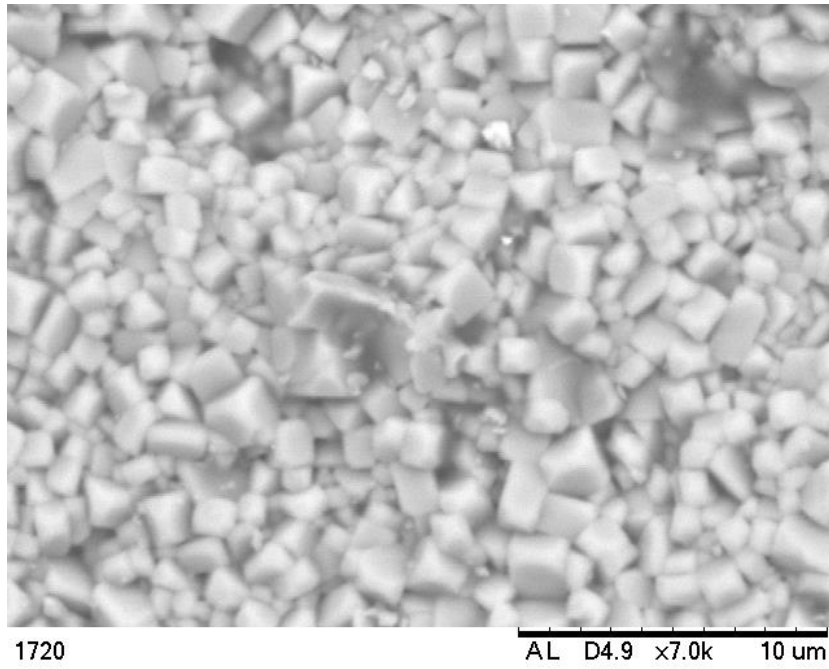
LLTO milteliai buvo pagaminti sol-gel metodu VU chemijos fakultete, talkinant doc. A. Žalgai. Pradiniam mišiniui buvo naudojami: ličio nitratas (LiNO_3), lantano oksidas (La_2O_3) bei titano milteliai (Ti). Taip pat, siekiant pagerinti lantano bei titano tirpumą, sintezei buvo naudojamos įvairios druskos bei vyno rūgštis. Kaip jau minėta didžiausiu joniniu laidumu pasižymi sudėtis $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.33}\text{TiO}_3$, tačiau yra žinoma, jog keramikos kepinimo metu dalis ličio yra prarandama. Dėl to LLTO milteliai buvo gaminami su padidintu Li kiekiu (sudėtis $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.4}\text{TiO}_3$). Norint įsitikinti, kad gauta medžiaga neturi priemaišų, buvo atlikta XRD analizė (3.1 pav.). Matome, kad gautos bandinio smailės sutampa su LLTO difraktograma iš ICSD duomenų bazės ir nėra stebima kitiems junginiams būdingų smailių.

Tūrinės keramikos (toliau keramikos) paruošimui milteliai buvo suspaudžiami į cilindro formą ir kepami $1250\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Gautos tabletės paviršius buvo ištirtas su SEM ir nustatyta, kad grūdėliai yra $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ dydžio (3.2 pav.). Elektrinių savybių tyrimams buvo pagamintas $0,3\text{ mm}$ diametro bandinys. Ant bandinio galų buvo užkepinti Pt elektrodai.

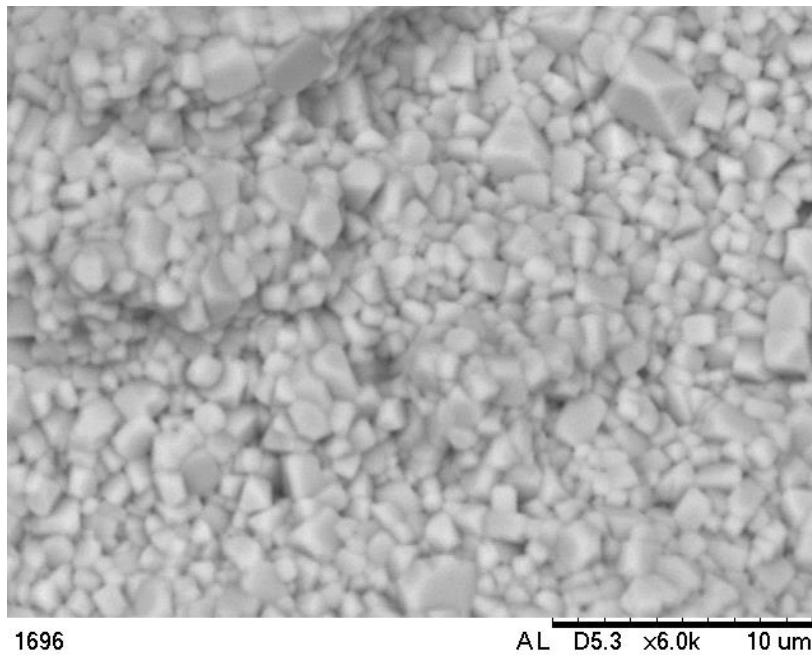


3.1 pav. LLTO miltelių XRD rezultatai

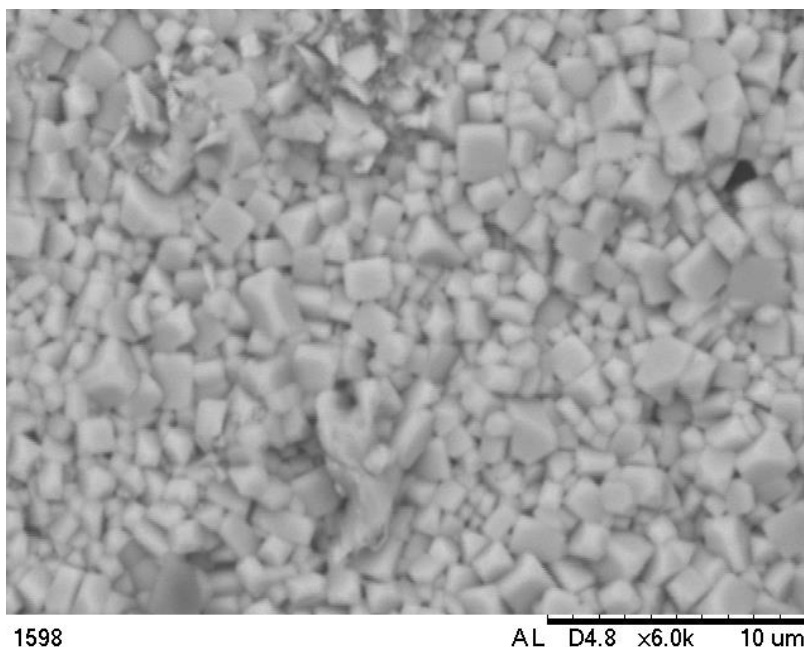
LLTO storųjų sluoksnių gamybai buvo naudojamas sluoksnio liejimo (Tape Casting) metodas. Tirpalo gamybai buvo naudojami įvairūs tirpikliai, tačiau geriausi rezultatai buvo gauti naudojant acetil acetoną, polimetil metakrylatą bei Triton X-100. Tirpiklio bei LLTO miltelių maišymui buvo naudojamas centrifuginis maišytuvas „Thinky ARE – 250“. Suspensija buvo liejama ant Al_2O_3 padėklo. Suspensijai išdžiūvus dalis sluoksnio buvo nuimama nuo padėklo ir $1250\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje kepinama kaip laisvas sluoksnis. Likę sluoksniai kartu su padėklu taip pat buvo kepinami $1250\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje (toliau sluoksnis Al). Sėkmingai išlieti bandinius pavyko tik kai LLTO miltelių tūris suspensijoje neviršijo 40%. Gauti sluoksnių storiai buvo $0,1\text{ – }0,2\text{ mm}$. Jų paviršiai taip pat buvo stebimi su SEM (3.3, 3.4 pav.). Abejais atvejais, laisvojo sluoksnio bei sluoksnio Al kristalitai buvo gauti šiek tiek mažesni nei keramikos, bei buvo stebėtas šiek tiek didesnis porėtumas.



3.2 pav. LLTO keramikos ($T_s=1250^{\circ}\text{C}$) paviršiaus SEM nuotrauka



3.3 pav. LLTO sluoksnio Al (40%) ($T_s=1250^{\circ}\text{C}$) paviršiaus SEM nuotrauka.



3.4 pav. LLTO laisvojo sluoksnio (40%) ($T_s=1250^\circ\text{C}$) paviršiaus SEM nuotrauka.

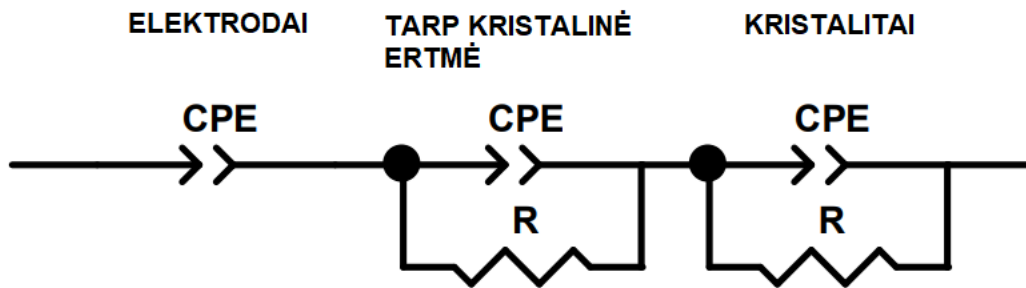
3.2 Pilnutinės varžos spektroskopija

Naudojant varžos spektroskopiją, galima įvertinti LLTO keramikos kristalitų, bei TKE įnašą į bendrą bandinio varžą. Šiam matavimui yra naudojama bendraašė linija, kurios dalis yra kaitinama, siekiant surasti temperatūrinę pilnutinės varžos priklausomybę [4]. Kaitinimo zonoje linijos šerdis perpjauta ir pjūvyje yra įstatomas tiriamasis bandinys. Abu linijos galai yra prijungti prie spektro analizatoriaus ir yra matuojami atspindžio bei praėjimo koeficientai. Šis matavimo metodas turi du trūkumus. Pirmas – linijos, kurioje yra patalpintas bandinys, paviršius greitai oksiduojasi aukštoje temperatūroje. Antras – atsiranda matavimų paklaidos aukštose temperatūrose, dėl bandinio šiluminio plėtimosi. Pirma problema yra išsprendžiama, liniją gaminant iš keramikinių vamzdelių, kurių vidinės sienelės yra padengtos platinos sluoksniu. Antru atveju – žinant, kad bangos fazė kinta proporcingai didėjant temperatūrai, paklaidos yra įvertinamos ir perskaičiuojamos matavimo metu.

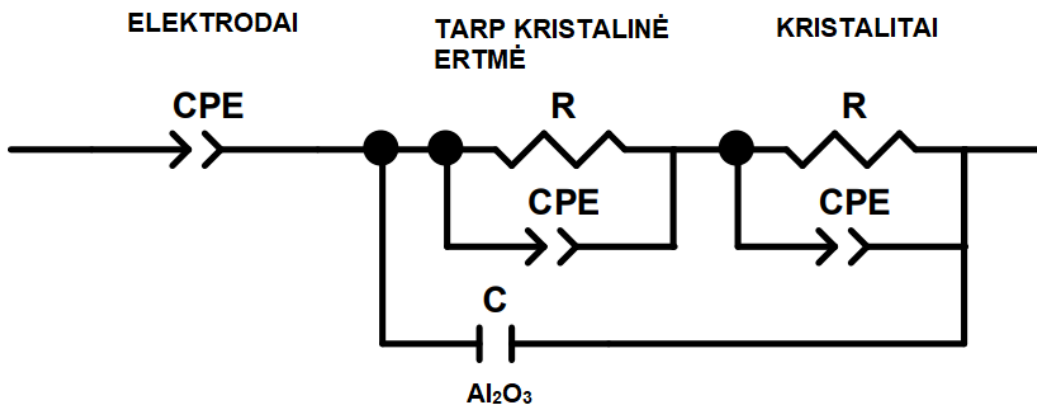
Tyrimo metu bandiniai buvo patalpinti bendraašės linijos centre. Spektras buvo matuojamas 10 Hz – 10 GHz intervale. Taip pat buvo matuojamos temperatūrinės priklausomybės intervale nuo 300 K iki 1000 K. Atlikus matavimus yra gaunamos realiosios bei menamosios varžų dažninės priklausomybės, esant įvairioms temperatūroms.

3.3 Ekvivalentinių grandinių sudarymas

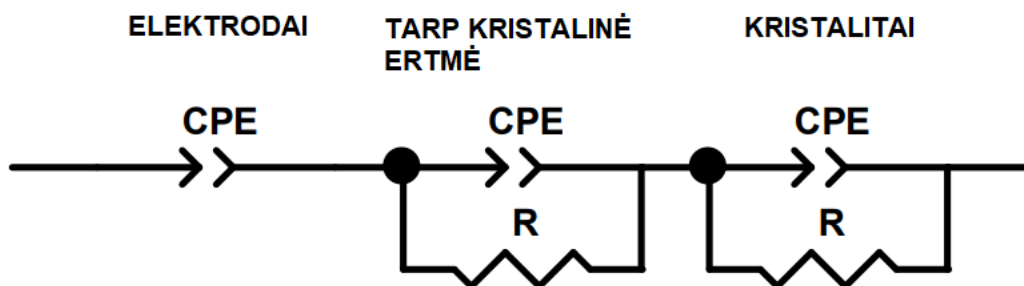
Šiame darbe visų bandinių ekvivalentinėms grandinėms nustatyti buvo naudojama programa „ZView 2”. Joje naudojantis „instant fit“ funkcija, pirmiausia, buvo surasti elementai ar grandinės, atitinkančios elektrodų, tarpkristalinių ertmių bei kristalitų atsakus. Tai yra daroma norint gauti ekvivalentinės grandinės elementus nusakančių parametrų pradines apytiksles vertes. Toliau naudojantis įrankiu „equivalent circuits“ yra kuriama ekvivalentinė grandinė visai kreivei. Pasirinkus norimus elementus, yra įvedami „instant fit“ matavimo rezultatai ir perskaičiuojami parametrai, kurie atitiktų bandinio atsaką. Kiekvieno parametro vertę, taip pat galima koreguoti rankiniu būdu, norint pasiekti geresnį atitikmenį. Bandiniams aprašyti buvo parinktos standartinės kietųjų elektrolitų ekvivalentinės grandinės (3.5, 3.6, 3.7 pav.).



3.5 pav. LLTO keramikos ekvivalentinė grandinė.



3.6 pav. LLTO sluoksnio Al ekvivalentinė grandinė.



3.7 pav. LLTO laisvojo sluoksnio ekvivalentinė grandinė.

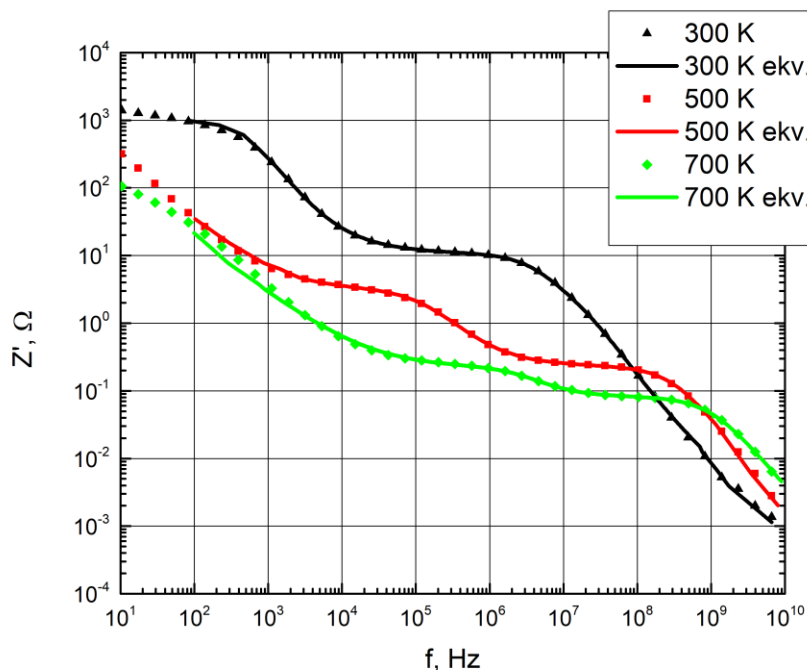
Schemose yra nurodyta kurią bandinio terpę ar dalį atitinka grandinę sudarančios "sub-grandinės". Kadangi buvo pagaminti gana kokybiški bandiniai, tai LLTO kristalitus ir tarpkristalines ertmes gana gerai pavyko sumodeliuoti su nesudėtingomis lygiagrečiai sujungtų varžos ir CPE sub-grandinėmis ($R||CPE$), o bandinių sandūra su elektrodais - vienu CPE elementu. Pabandžius įvairius variantus, gauta, kad LLTO keramiką bei laisvąjį sluoksnį galima atvaizduoti tokiomis pačiomis ekvivalentinėmis grandinėmis (3.5, 3.7 pav), o sluoksnio Al grandinėje yra papildoma talpa, kuri atsirado dėl Al_2O_3 padėklo (3.6 pav.). Galima paminėti, kad $R||CPE$ grandinės pilnutinė varža kompleksinėje plokštumoje yra vaizduojama suspaustu pusapskritimiu. Jei bandinio spektras būtų vaizduojamas idealiu pusapskritimiu, tai ji būtų aprašomas $R||C$ grandine.

4 Rezultatai

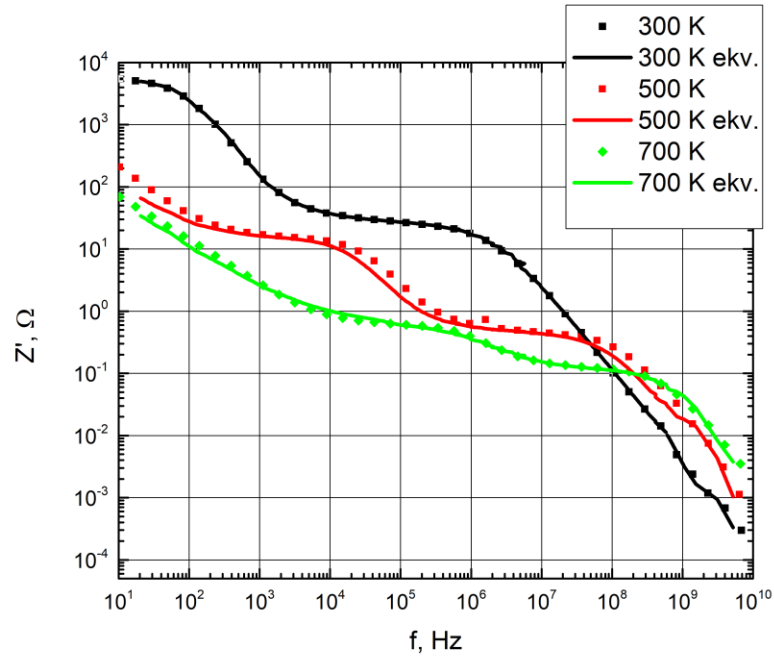
4.1 LLTO bandinių elektrinių savybių tyrimas

Atlikus pilnutinės varžos spektroskopijos matavimus buvo gauti realios ir menamos dalių spektrai (4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 pav.). Realiosios Z' bei menamosios Z'' varžų dažninės priklausomybės labiau tinka laisvųjų krūvininkų atsakai (šiuo atveju tai - ličio jonai) įvertinti. Z'' kreivės yra labiau informatyvios, nes jos turi su krūvio pernaša, skirtingose keramikos, sluoksnio Al bei laisvojo sluoksnio terpėse, susijusias plačias smailes (4.5 pav. kristalitų ir tarpkristalitinių ertmių atsakai yra pažymėti atitinkamai K ir TKE). Žemuose dažniuose stebimas elektrodų ir bandinio sandūros atsakas (4.5 pav. pažymėtas E). Matome, kad, didėjant temperatūrai, atsakai slenkasi į aukštų dažnių pusę ir dažninis atstumas tarp pikų mažėja.

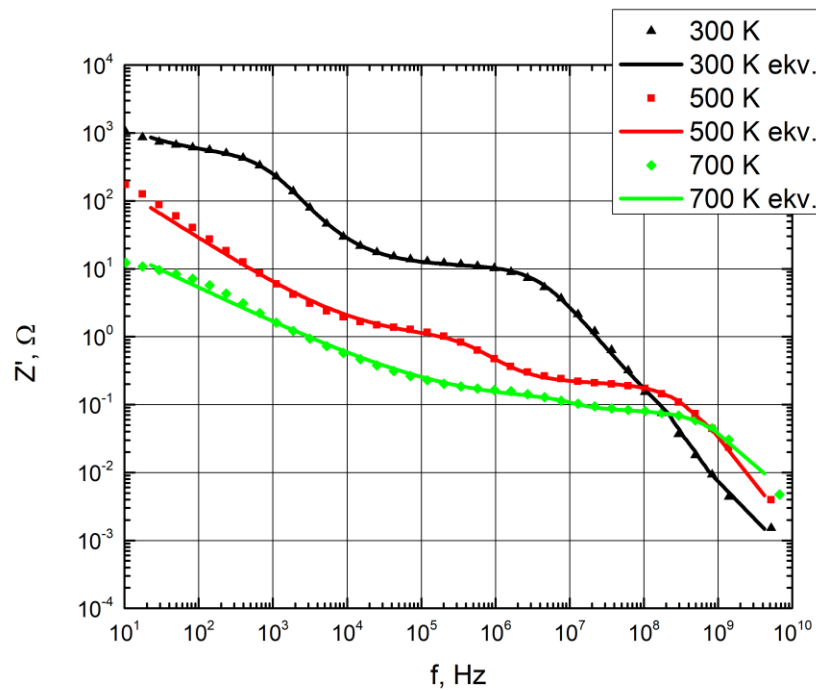
Paveiksluose taip pat buvo pateiktos aproksimacinės ekvivalentinių grandinių spektro kreivės (4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 pav.). Jos gerai sutapo su eksperimentiniais bandinių spektrais.



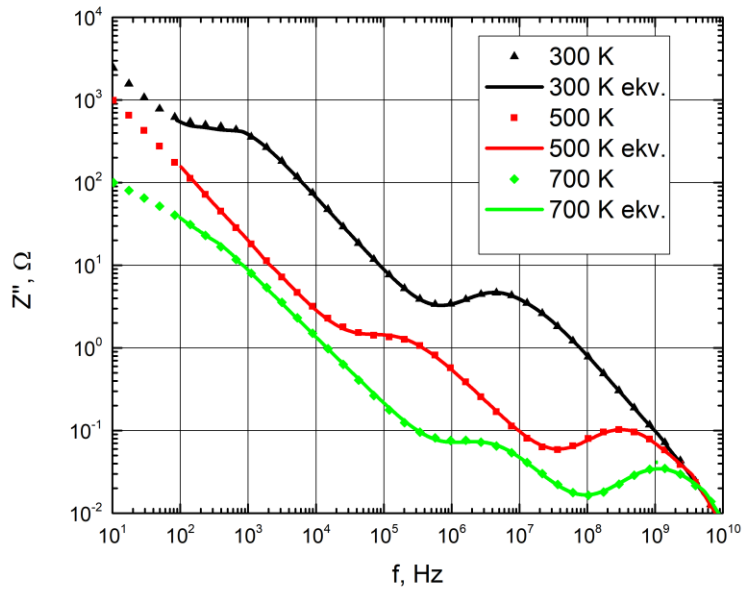
4.1 pav. Keramikos bei jos ekvivalentinės grandinės (pažymėtos ekv.) realiosios varžos Z' spektrai 300, 500 ir 700 K temperatūrose.



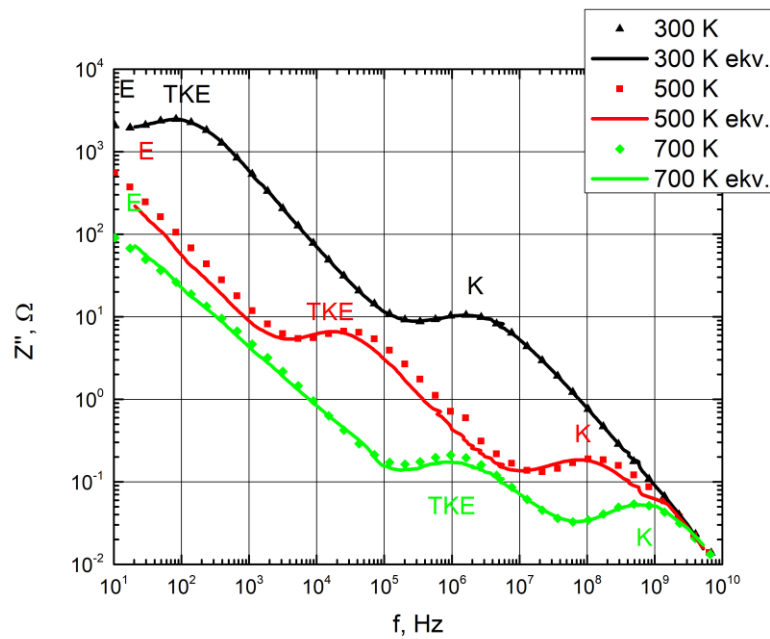
4.2 pav. Sluoksniu Al bei jo ekvivalentinės grandinės (pažymėtos ekv.) realiosios varžos Z' spektrai 300, 500 ir 700 K temperatūrose.



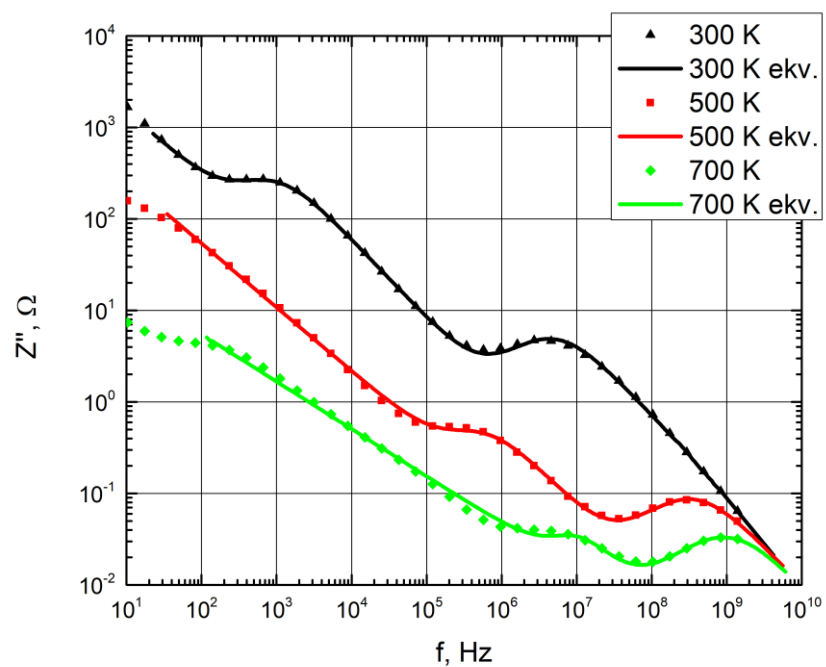
4.3 pav. Laisvojo sluoksniu bei jo ekvivalentinės grandinės (pažymėtos ekv.) realiosios varžos Z' spektrai 300, 500 ir 700 K temperatūrose.



4.4 pav. Keramikos bei jos ekvivalentinės grandinės (pažymėtos ekv.) menamosios varžos Z'' spektrai 300, 500 ir 700 K temperatūrose.



4.5 pav. Sluoksnio Al bei jo ekvivalentinės grandinės (pažymėtos ekv.) menamosios varžos Z'' spektrai 300, 500 ir 700 K temperatūrose.

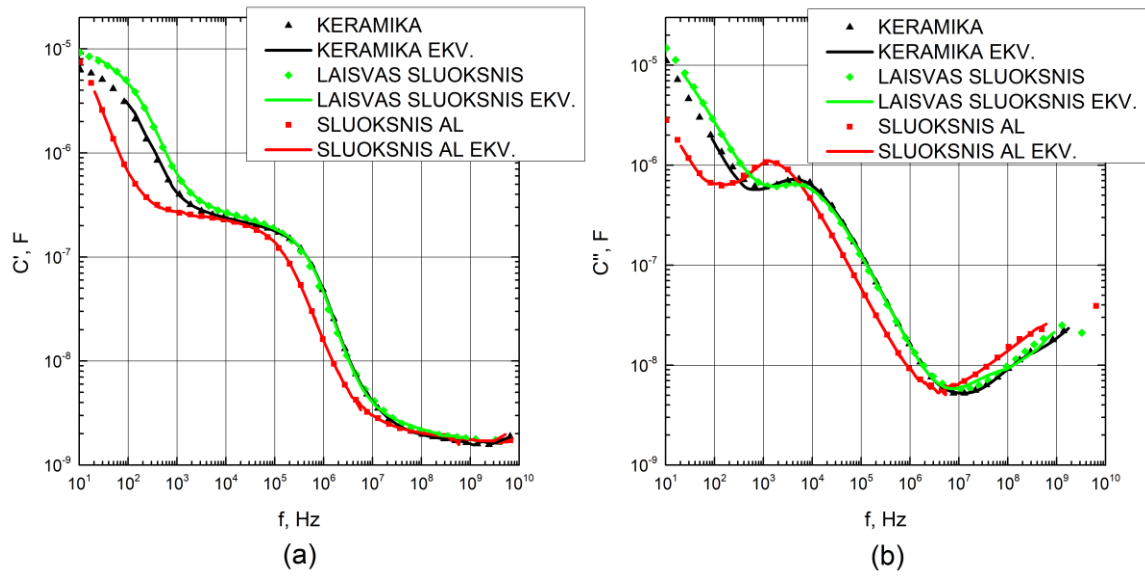


4.6 pav. Laisvojo sluoksnio bei jo ekvivalentinės grandinės (pažymėtos ekv.) menamosios varžos Z'' spektrai 300, 500 ir 700 K temperatūrose.

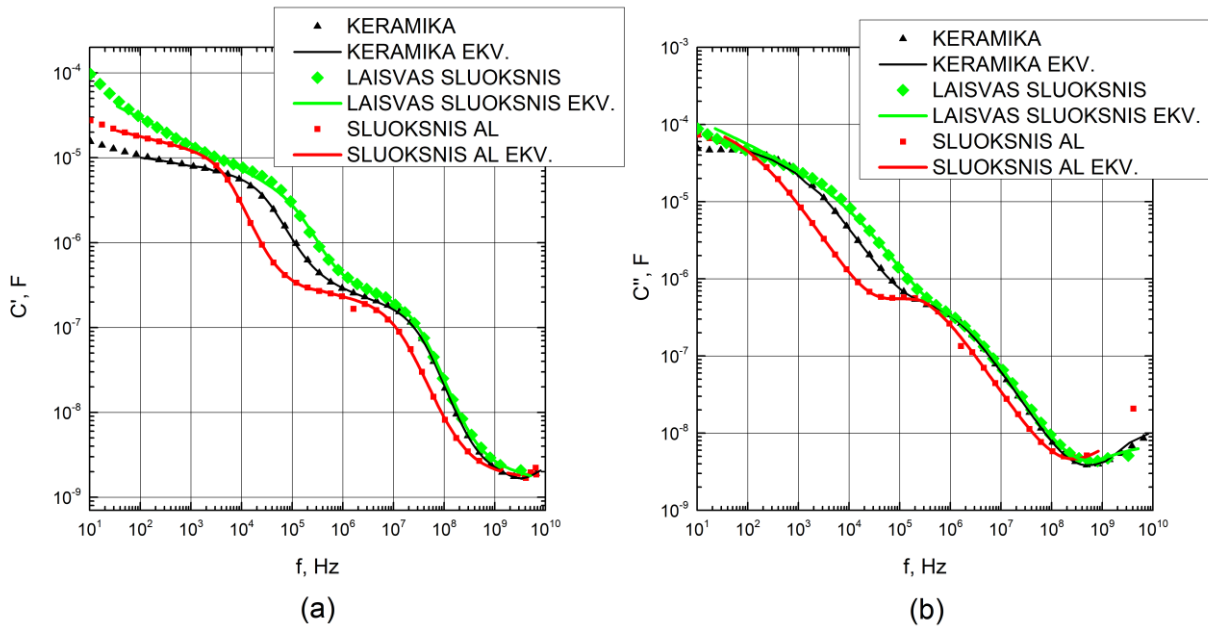
Taip pat yra pateikiami bandinių realiosios C' bei menamosios C'' talpų spektrai gauti skirtingose temperatūrose. (4.7, 4.8, 4.9 pav.). Talpa yra labiau informatyvi, kai norime įvertinti surišųjų krūvių atsaką, čia ji pateikta siekiant įvertinti Al oksido padėklo įtaką. Ji yra perskaičiuojama iš Z' bei Z'' varžų pagal sąryšį:

$$C' = \frac{1}{2\pi f Z''} \quad (4.1)$$

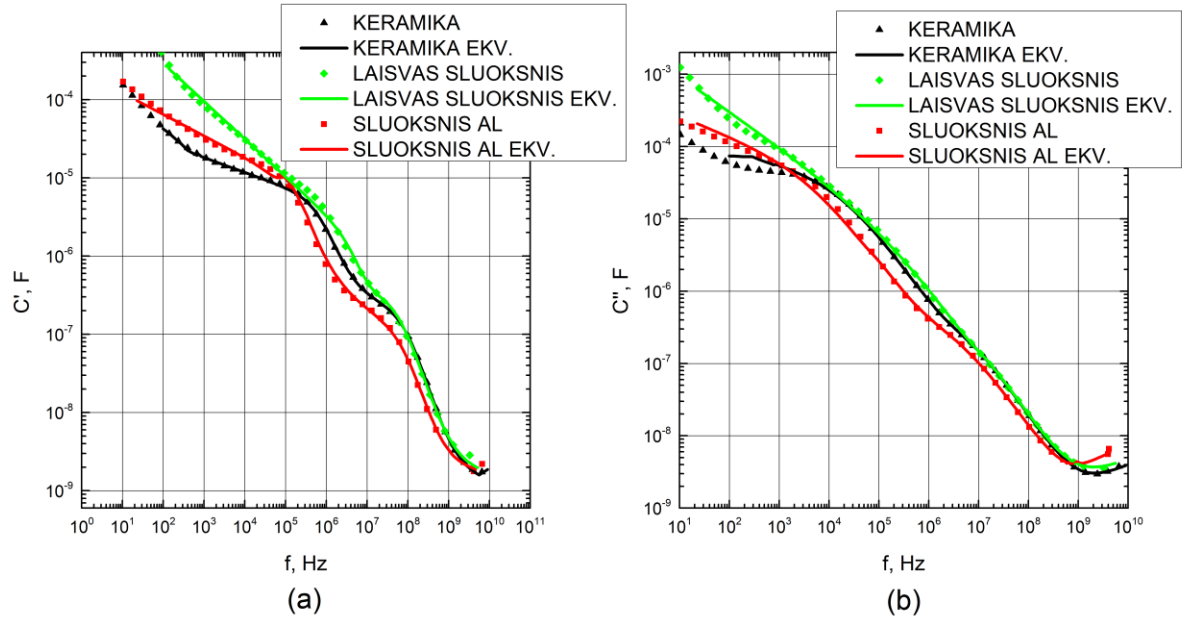
$$C'' = \frac{1}{2\pi f Z'} \quad (4.2)$$



4.7 pav. Bandinių bei jų ekvivalentinių grandinių (pažymėtos ekv.) realiosios talpos C' spektras (a). Bandinių bei jų ekvivalentinių grandinių (pažymėtos ekv.) menamosios talpos C'' spektras (b). Spektrai išmatuoti 300 K temperatūroje.



4.8 pav. Bandinių bei jų ekvivalentinių grandinių (pažymėtos ekv.) realiosios talpos C' spektras (a). Bandinių bei jų ekvivalentinių grandinių (pažymėtos ekv.) menamosios talpos C'' spektras (b). Spektrai išmatuoti 500 K temperatūroje.

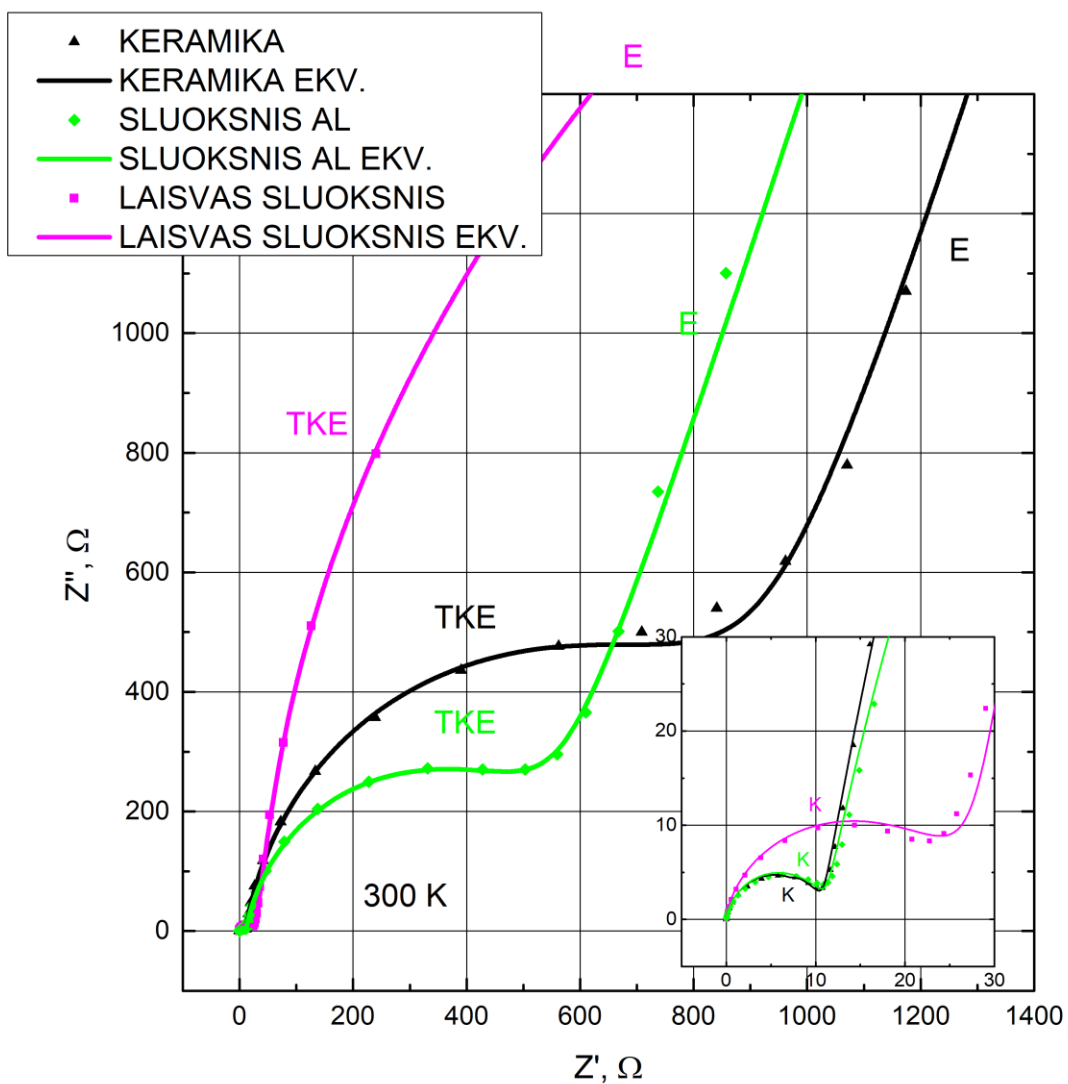


4.9 pav. Bandinių bei jų ekvivalentinių grandinių (pažymėtos ekv.) realiosios talpos C' spektras (a). Bandinių bei jų ekvivalentinių grandinių (pažymėtos ekv.) menamosios talpos C'' spektras (b). Spektrai išmatuoti 700 K temperatūroje.

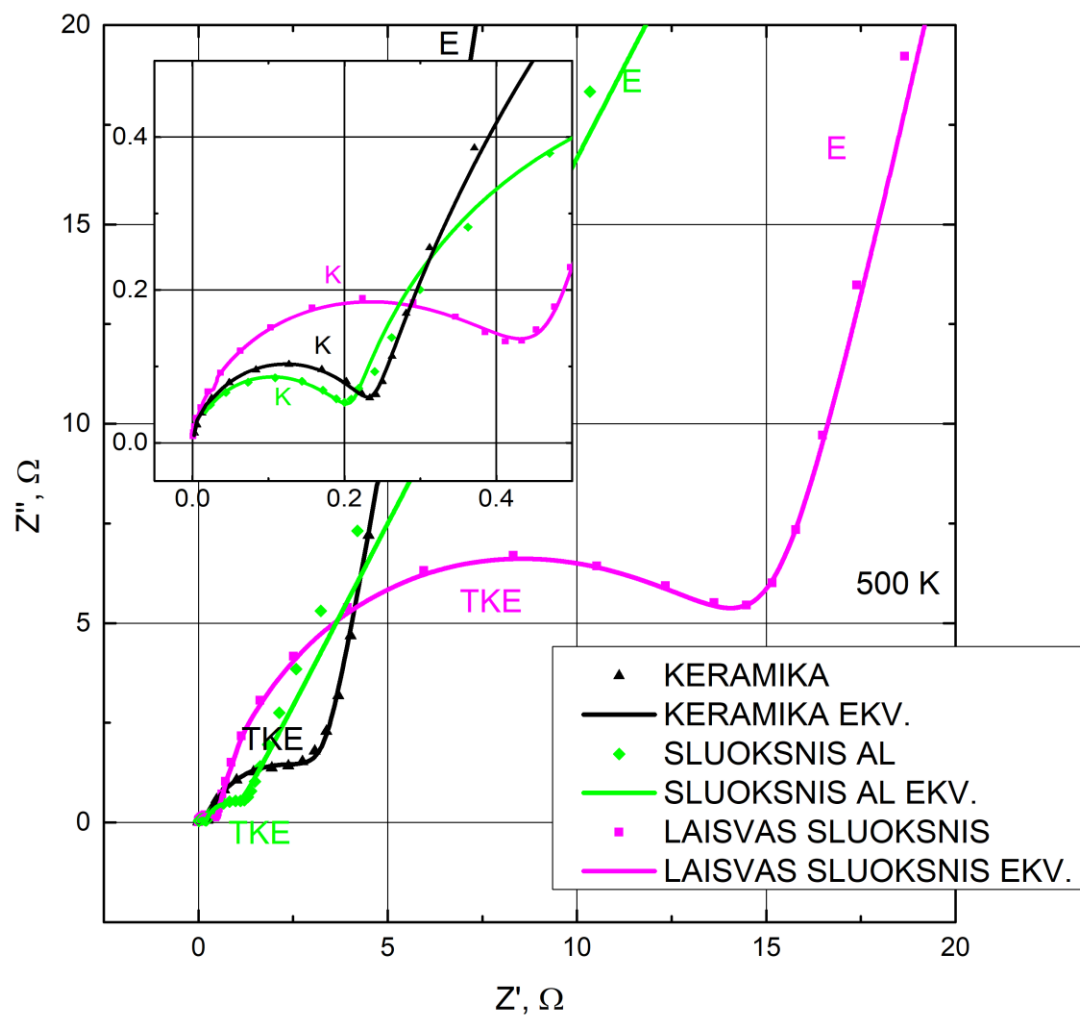
Iš 4.7, 4.8 bei 4.9 pav. matome, kad keramikos bei laisvojo sluoksnio realiosios talpos smailių padėtys yra artimos, tačiau nesutampa su sluoksnio Al, nes šiame bandinyje papildomai prisijungia dielektrinio padėklo talpa. Į tai buvo atsižvelgta parenkant ekvivalentinę grandinę (3.6 pav.).

Atidėjus kompleksinę varžą kompleksinėje plokštumoje (Nyquist diagrama, 4.10, 4.11 ir 4.12 pav.) yra matomi pusapkritimiai, kurie yra susiję su keramikos, sluoksnio Al bei laisvojo sluoksnio kristalitais, tarpkristalitinėmis ertmėmis bei elektrodais. Naudojantis šiais duomenimis ir ekvivalentinių grandinių modeliais buvo surastos bandinių kristalitų R_K bei TKE R_{TKE} varžos. Minėtos varžos buvo perskaičiuotos į DC laidumus, t.y. žinant bandinių matmenis, iš R_K bei R_{TKE} verčių yra apskaičiuojamas kristalitų savitasis laidumas σ_K bei tarpkristalitinių ertmių laidumas σ_{TKE} .

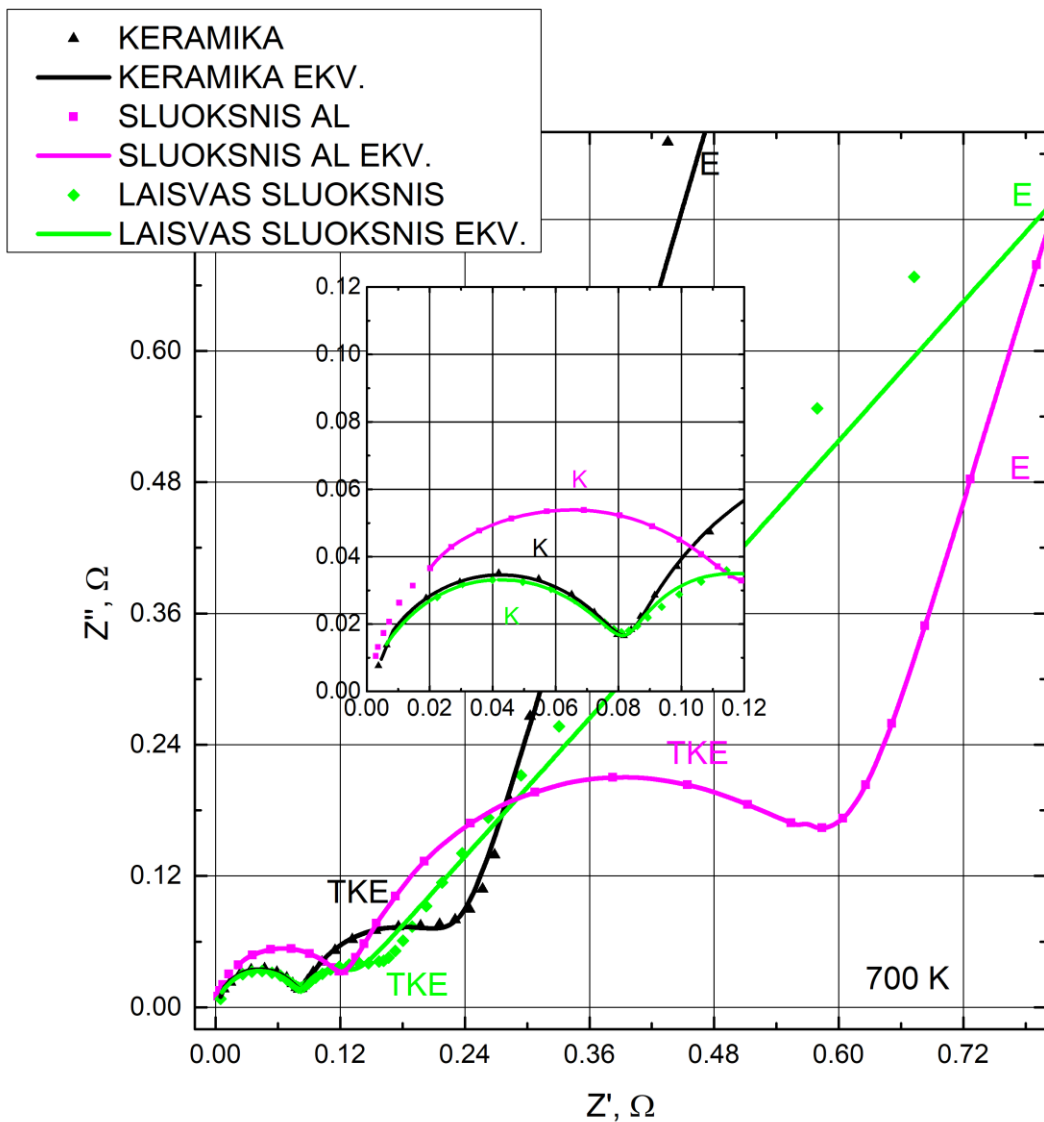
Kad patikrinti modeliavimo ekvivalentinėmis grandinėmis rezultatus, laidumų vertės taip pat buvo surastos vizualiai surandant tašką, kuriame pusapskritimo kreivė kirstų Z' ašį. Šis patikrinimas deja buvo tinkamas tik kristalitų atveju, kadangi jų sąlygotas pusapskritimis yra beveik nepersiklojęs su TKE dalimi. Abiem analizės būdais gauti rezultatai gerai sutapo (4.13 pav.). TKE atsakas daugelyje temperatūrų yra smarkiai persiklojęs su žemadažne elektrodų atsako atšaka (ypač gerai išsiskiriančia Naikvisto diagramoje), todėl patikrinimas yra neįmanomas.



4.10 pav. Bandinių bei jų ekvivalentinių grandinių (pažymėtos ekv.) kompleksinė varža kompleksinėje plokštumoje esant 300 K temperatūrai.



4.11 pav. Bandinių bei jų ekvivalentinių grandinių (pažymėtos ekv.) kompleksinė varža kompleksiniame plokštumoje esant 500 K temperatūrai.



4.12 pav. Bandinių bei jų ekvivalentinių grandinių (pažymėtos ekv.) kompleksinė varža kompleksinėje plokštumoje esant 700 K temperatūrai.

DC laidumų temperatūrinės priklausomybės yra pateikiamos Arenijaus koordinatėse (4.13, 4.14 pav.). Matome, kad σ_{TKE} kreivės atitinka Arenijaus priklausomybę, t.y. laidumo logaritmo kitimas yra tiesiškai proporcingas atvirkštinei temperatūrai $1/T$. Tačiau σ_K atveju tiesės užlinksta. Šis nuokrypis buvo neseniai paaiškintas prof. Algimanto Kežionio [8]. Palyginimui yra pateiktas originalus paveikslas iš straipsnio (4.15 pav.). Sluoksnio Al laidumas yra kelis kartus mažesnis nei keramikos. Greičiausiai tai yra susiję su sluoksnio ir padėklo sąsajos įtaka, dėl kurios kepinimo metu vyksta Li praradimas sluoksnio tūryje. Laisvojo sluoksnio kristalitų laidumo vertės sutampa su keramikos, o tarpkristalitinių ertmių laidumas yra šiek tiek didesnis. Sunku pasakyti ar tai yra susiję su sluoksnio ir keramikos gamybos skirtumų ypatumais, ar tai tiesiog nežymus statistinis nesutapimas. Kad tai išsiaiškinti yra reikalingi papildomi tyrimai.

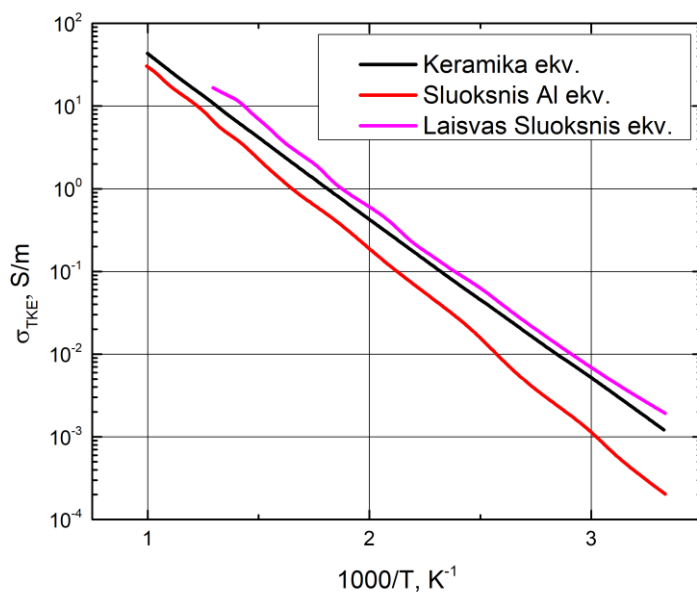
Aproksimuojant laidumų temperatūrines priklausomybes Arenijaus dėsnio:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (4.3)$$

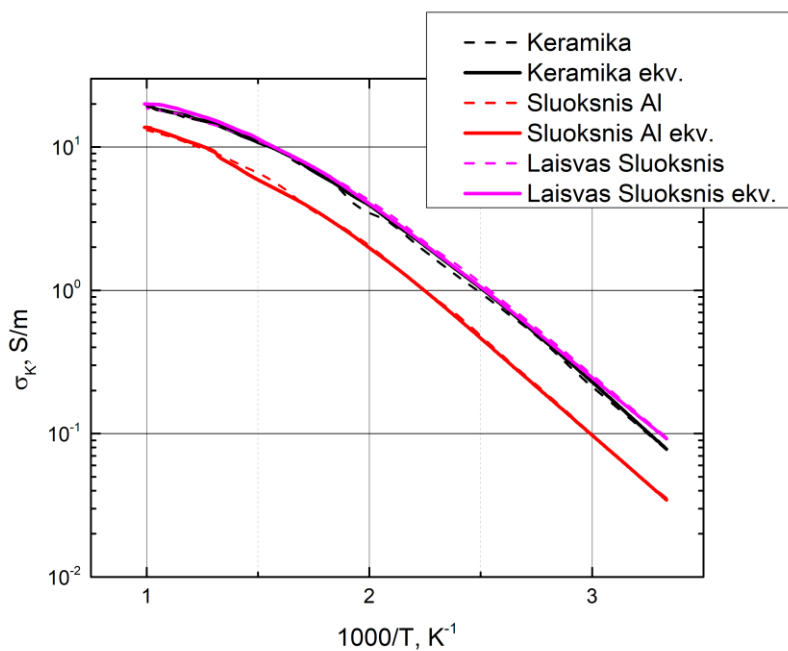
buvo surastos kristalitų tiesinių dalių bei tarpkristalitinių ertmių laidumų aktyvacijos energijų vertės (Lentelė 4.1).

4.1 Lentelė. Aktyvacijos energijų vertės.

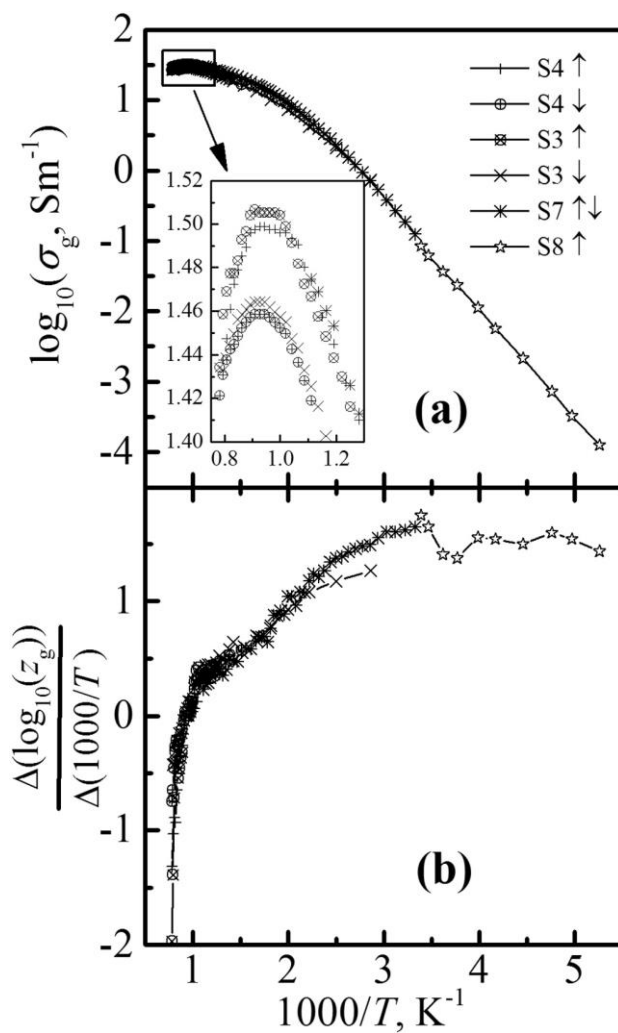
	Kristalitai	Tarpkristalitinės ertmės
Keramika	0.255 eV	0.390 eV
Sluoksnis Al	0.266 eV	0.443 eV
Laisvas Sluoksnis	0.252eV	0.392 eV



4.13 pav. LLTO bandinių tarpkristalinių ertmių TKE savitojo laidumo temperatūrinės priklausomybės, apskaičiuotos naudojantis ekvivalentinėmis grandinėmis.



4.14 pav. LLTO bandinių kristalinių savitojo laidumo temperatūrinės priklausomybės, apskaičiuotos naudojantis grafiniu metodu (brūkšninės linijos) bei naudojantis ekvivalentinėmis grandinėmis (išsistinės linijos, pažymėtos ekv.)



4.15 pav. (a) Skirtingų LLTO bandinių kristalitų laidumo temperatūrinė priklausomybė. (b) varžos išvestinės nuo temperatūros temperatūrinė priklausomybė. Originalus paveikslas [8].

5 Išvados

1. LLTO bandinių pilnutinės varžos spektruose stebėti trys atsakai. Jie yra susiję su keramikų kristalitais, tarpkristalitinėmis ertmėmis ir elektrodų bei bandinių sandūra. Visi jie, didėjant temperatūrai, slenkasi į aukštesnių dažnių pusę.
2. LLTO storojo sluoksnio ant padėklo tyrimo rezultatai parodo, kad sluoksnio kristalitų ir tarpkristalitinių ertmių laidumai yra kelis kartus mažesni nei atitinkamų tūrinės keramikos terpių.
3. LLTO laisvojo sluoksnio kristalitų ir tarpkristalitinių ertmių laidumai gana gerai sutampa su atitinkamų tūrinės keramikos terpių laidumais.
4. Gautos LLTO bandinių kristalitų temperatūrinės priklausomybės nukrypsta nuo Arenijaus dėsnio. Jų pobūdis atitinka kitų autorių stebėtas priklausomybes.

6 Literatūra

1. Bohnke O. The fast lithium-ion conducting oxides $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ from fundamentals to application. *Solid State Ionics*, 179(1-6), pp.9-15. (2008)
2. Funke K. Solid State Ionics: from Michael Faraday to green energy—the European dimension. *Science and Technology of Advanced Materials*, 14(4), p.043502. (2013)
3. Derek C. Sinclair 'Characterization of Electro-materials using ac Impedance Spectroscopy', *Cerámica y Vidrio*, 34(2), pp. 57-60. (1995)
4. Kezionis, A., Kazlauskas, S., Petrulionis, D. and Orliukas, A. Broadband Method for the Determination of Small Sample's Electrical and Dielectric Properties at High Temperatures. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 62(10), pp.2456-2461. (2014)
5. Sun, Y., Guan, P., Liu, Y., Xu, H., Li, S. and Chu, D. Recent Progress in Lithium Lanthanum Titanate Electrolyte towards All Solid-State Lithium Ion Secondary Battery. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 44(4), pp.265-282. (2018)
6. Wu, J., Chen, L., Song, T., Zou, Z., Gao, J., Zhang, W. and Shi, S. A review on structural characteristics, lithium ion diffusion behavior and temperature dependence of conductivity in perovskite-type solid electrolyte $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-x}\text{TiO}_3$. *Functional Materials Letters*, 10(03), p.1730002. (2017)
7. Schröckert, F., Schiffmann, N., Bucharsky, E., Schell, K. and Hoffmann, M. Tape casted thin films of solid electrolyte Lithium-Lanthanum-Titanate. *Solid State Ionics*, 328, pp.25-29. (2018)
8. Kežionis, A., Kazakevičius, E., Kazlauskas, S. and Žalga, A. Metal-like temperature dependent conductivity in fast Li^+ ionic conductor Lithium Lanthanum Titanate. *Solid State Ionics*, 342, p.115060. (2019)
9. [https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html#:~:text=X%2Dray%20powder%20diffraction%20\(XRD\)%20is%20a%20rapid%20analytical,average%20bulk%20composition%20is%20determined](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html#:~:text=X%2Dray%20powder%20diffraction%20(XRD)%20is%20a%20rapid%20analytical,average%20bulk%20composition%20is%20determined).
10. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
11. A. G. Belous et al., *Inorg. Mater.* 23, 412 (1987).
12. F. Aguesse, V. Roddatis, J. Roqueta, P. García, D. Pergolesi, J. Santiso, J.A. Kilner, *Solid State Ionics* 272, 1–8 (2015)
13. J. Ahn, S. Yoon, *Electrochim. Acta.* 50(2-3), 371–374 (2004)
14. O. Maqueda, F. Sauvage, L. Laffont, M.L. Martinez-Sarrion, L. Mestres, E. Baudrin, *Thin Solid Films* 516, 1651–1655 (2008)
15. C.-L. Li, B. Zhang, Z.-W. Fu, *Thin Solid Films* 515, 1886–1892 (2006)
16. Y. Xiong, H. Tao, J. Zhao, H. Cheng, X. Zhao, *J. Alloys Compd.* 509, 1910–1914 (2011)
17. R. Jimenez, A. del Campo, M.L. Calzada, J. Sanz, S.D. Kobylanska, S.O. Solopan, A.G. Belous, *Journal of The Electrochemical Society* 163(8), A1653–A1659 (2016)
18. F. Schröckert, N. Schiffmann, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M.J. Hoffmann, *Solid State Ionics* 328, 25–29 (2018)
19. A. K. Jonscher, "Dielectric Relaxations in Solids.", Chelsea Dielectric Press (1983)

20. P. G. Bruce and A.R. West, The ac Conductivity of Polycrystalline LISICON $\text{Li}_{2+x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ and a Model for Intergranular Constriction, J. Electrochem (1983).

7 Summary

LLTO superionic thick film fabrication and investigation of electrical properties

The purpose of this work was to fabricate LLTO ceramics, free-standing thick films and thick films on top of an aluminum substrate as well as to investigate their electrical properties. The used material was examined using XRD method to check for purity. The samples were produced using the tape casting method and were inspected using a scanning electron microscope. Measurement data of the ceramic and films was produced using coaxial impedance spectroscopy. The tests were performed in the frequency range of 10 Hz – 10 GHz as well as in the temperature range of 300 K to 1000 K. Afterwards equivalent circuits were used to obtain the conductivity values of the samples. While the conductivity values of the LLTO film on the aluminum substrate were observed to be lower than the ceramics, the free-standing thick film results were basically identical.