

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Taikomosios elektrodinamikos ir telekomunikacijų institutas

Paulius Gebrauskas

LLTO KERAMIKŲ MIKROSTRUKTŪROS ĮTAKA JŲ ELEKTRINĖMS SAVYBĖMS

Bakalauro studijų baigiamasis darbas

Šviesos technologijų programa

Studentas

Paulius Gebrauskas

Darbo vadovas

doc. Tomas Šalkus

Instituto direktorius

prof. Jonas Matukas

Recenzentas

dr. Vidmantas Kalendra

Vilnius 2021

Turinys

Ivadas	2
1. Literatūros apžvalga	3
1.1. Perovskitinės struktūros keramikos	3
1.2. LLTO struktūra	4
1.3. Jonų migracija ir sąlygos kietuosiuose elektrolituose.....	6
1.4. LLTO laidumas	9
2. Aparatūra ir metodai.....	13
3. Rezultatai.....	17
3.1. LLTO keramikų tankiai ir jų mikrostruktūra	17
3.2. LLTO keramikų impedanso spektrų analizė.....	20
Išvados	32
Literatūra	33
Santrauka	34

Įvadas

Pasauliui vis labiau skaitmenizuojantis ir žmonėms daugiau laiko praleidžiant prie įvairių prietaisų kaip telefonų ar planšečių reikia atsižvelgti į jų baterijas – kiek valandų galima naudotis įrenginiu iki kito krovimo, per kiek laiko ji pasikrauna ar susidėvi. Dabartinės ličio jonų baterijos dažniausiai yra sudaromos iš skystojo elektrolito, kuris iškrovos metu veikia kaip laidus katijonų judėjimo kelias, einantis iš neigiamo į teigiamą elektrodą. Ateities perspektyvos, kaip elektrinių automobilių akumulatoriai, ar ilgesnis telefono baterijos veikimo laikas skatina mokslininkus ieškoti geresnių alternatyvų. Naujausiuose baterijos technologijų pasiekimuose siekiama naudoti kietąjį elektrolitą. Jo pagrindinis pranašumas prieš skystąjį yra tai, jog yra panaikinama nutekėjimo rizika, kas yra gana opus saugos klausimas ličio jonų baterijose. Perspektyviausiais kietaisiais elektrolitais yra laikomi ličio metalo oksidai, kurie paverčiami į keramikas juos kepinant aukštoje temperatūroje. Keramikų mikrostruktūra susideda iš tarpusavyje sukepintų kristalitų ir tarpkristalitinių terpių, kurias galima modifikuoti pasirenkant skirtingą kepinimo temperatūrą. Vienas iš tokių oksidų galėtų būti ličio lantano titanatas ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$, trumpai LLTO), kuris dėl savo perovskitinės struktūros ir vakansijų A srityje sudaro galimybes ličio jonams turėti aukštą joninį laidumą. Ličio laidžiose keramikose sąlygos ličio migracijai kristalituose ir tarpkristalitinėse terpėse skiriasi. Dėl šios priežasties norint panaudoti polikristalines medžiagas ličio jonų akumulatoriuose, reikia žinoti, kokią įtaką tarpristalitinės terpės daro bendrajam medžiagos laidumui. Kristalitinį ir tarpkristalitinių terpių laidumus galima nustatyti atlikus elektrocheminę impedanso spektroskopiją (EIS) – populiarią metodiką medžiagų tyrinėjime, pasižymčią jautrumu ir lankstumu, leidžiančią nustatyti laidumo mechanizmus medžiagoje. Šiame darbe buvo pagamintos LLTO keramikos parenkant skirtingas kepinimo temperatūras. Siekiant kompensuoti ličio nuostolius kepinant keramiką aukštoje temperatūroje, gaminant medžiagas buvo padidintas ličio kiekis ir keraminiai milteliai buvo pagaminti tokios stechiometrijos: $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$. Keramikų, kurias ruošiant buvo parinktas didesnis ličio kiekis nei numato bendra LLTO cheminė formulė, laidumo tyrimai sudaro šio darbo naujumą. Darbo tikslas – išsiaiškinti, kokią įtaką LLTO elektrinėms savybėms turi keramikos mikrostruktūra.

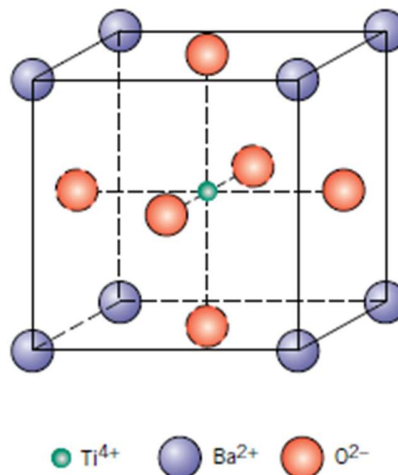
1. Literatūros apžvalga

1.1. Perovskitinės struktūros keramikos

Keramikos – tai degti gaminiai iš mineralinės nemetalinės medžiagos. Keramikų pavidalo medžiagos yra dažnai naudojamos, tačiau, pagal Bhalla ir kt. apžvalginį straipsnį [1], yra tik pusšimtis keraminių fazių, kurios yra technologiškai svarbios, pavyzdžiui:

- Mulitas – pagrindinis komponentas neapdorotoje ir rafinuotoje keramikoje;
- Kalcio silikatai, kaip Ca_3SiO_5 , CaSiO_4 ar $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, yra cemento ir betono pagrindinė sudedamoji dalis;
- Al_2O_3 – kertinis oksidas keramikų technologijose, susijusiose su atsparumu;
- TiO_2 – kertinis oksidas elektrokeramikose.

Kiekviena šių fazių apibūdinama jų kristalų struktūra ir chemine kompozicija yra naudingos, kadangi jos turi tik sau būdingas charakteristikas ir pritaikymus. Iš visų struktūrų, labiausiai išsiskiria perovskitinė – ABX_3 . 1 pav. matoma tipinė perovskitinė bario titanato (BaTiO_3) struktūra. A sritį atitinkantys Ba^{2+} jonai išsidėsto kubo kampuose, Ti^{4+} jonas lokalizuotas centre, o deguonies jonai – kiekvienos kubo sienelės centre.

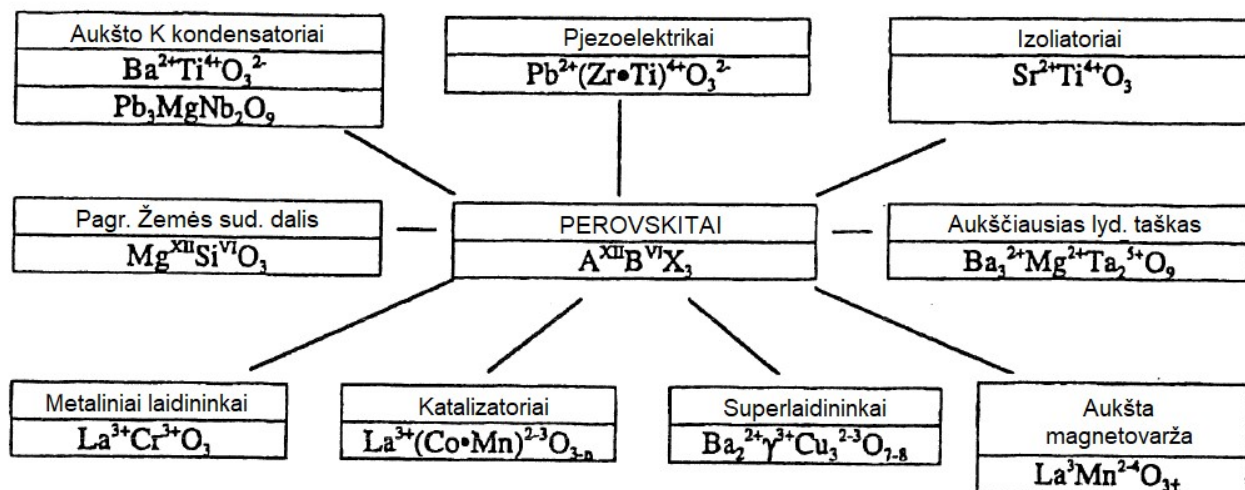


1 pav. Perovskitinės struktūros gardelė. Paimta iš [2]

Sujungus daugybę gardelių, galima pastebėti, jog yra gaunamos paviršiaus centruotos kubinės (FCC) gardelės plokštumos, sudarytos iš didelių anijonų. Statant šias plokštumas viena ant kitos, atsiranda mažos neužimtos sritys – pozicijos, kurias užima katijonai. Callister knygoje [2] yra išskiriami du neužimtų pozicijų tipai: tetraedrinis ir oktaedrinis. Tetraedrinėje pozicijoje keturi atomai (trys vienoje plokštumoje, vienas gretimoje) apsupti viena tipą, o nubrėžus tieses iš apsuptųjų sferų centrų suformuoja keturių šonų tetraedrą, todėl šios pozicijos tipui katijonų koordinacinis skaičius yra 4.

Oktaedrinėje pozicijoje dalyvauja šešios jonų sferos, po tris kiekvienoje plokštumoje. Sujungus tiesėmis sferų centrus, gaunamas oktaedras, todėl šios pozicijos tipui katijonų koordinacinis skaičius yra 6.

Perovskitinę struktūrą apdorojus chemiškai, galima išgauti nepaprastai daug fazių su skirtingomis savybėmis (2 pav.)



2 pav. Perovskitinės struktūros pritaikymai keičiant junginius. Adaptuota pagal [1]

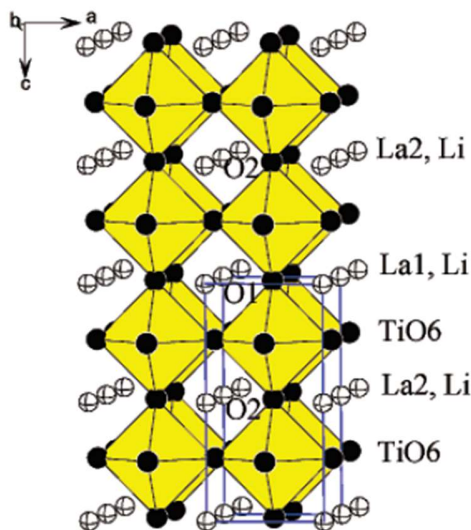
Kaip matome iš 2 pav., priklausomai nuo A ir B katijonų yra gaunami perovskito struktūros junginiai, pasižymintys pjezoelektrinėmis, metalinio laidumo, superlaidumo, aukštos magnetovaržos ar izoliatoriaus tipo savybėmis.

Kaip vėliau rašoma apžvalgoje [1], 1975 metais jau buvo pastebėta, jog $4f$ jonų A srities ir $3d$ jonų B srities kombinacijos rodė gana patrauklias laidumo fazes ties kambario ir labai aukštose temperatūrose. Tačiau, tik sukūrus “YBC” ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) superlaidininką, buvo atkreiptas mokslininkų dėmesys į šią sritį.

1.2. LLTO struktūra

Ličio lantano titanatai ($Li_{3x}La_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}TiO_3$) yra junginių grupė, žinoma kaip pilnai A srities neužpildantys perovskitai [3]. Dėl jų aukšto joninio laidumo, LLTO tapo kietųjų elektrolitų tyrimo objektu. Perovskitinis oksidas susideda iš katijonų A – Li, La arba vakansijų ($\square$) – kurių koordinacinis skaičius 12 ir katijonų B – Ti – kurių koordinacinis skaičius 6, tai parodo 3 pav. Lyginant su kitais perovskitais, ne visa A sritis būna užpildoma atomais, dėl ko atsiranda vakansijos.

Apžvalgoje [3] išskiriamos keturios struktūrinės LLTO modifikacijos: kubinė, heksagoninė, tetragoninė ir ortorombinė. Kubinėje LLTO struktūroje gardelės parametras $a = 3.8 \text{ \AA}$, pažymėta, jog lantano (La^{3+}) ir ličio (Li^+) jonai bei vakansijos yra išsidėstę atsitiktinai per visą A sritį.



3 pav. $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\square_{(1/3-2x)}\text{TiO}_3$ ($x = 0.11$) tetragoninė kristalinė struktūra. Paimta iš [3]

Ličio titano oksido ir lantano oksido priemonės pastebimos, kai kepinimo laikas yra trumpesnis ar ilgesnis nei optimalus (6 valandos). Heksagoninės LLTO struktūros gardelės parametras $a = 5.47 \text{ \AA}$. Apie šią struktūrą, tiksliau struktūros iškraipymo priežastį, Stramare priskiria TiO_6 oktaedro pasvirimui. Tetragoninės LLTO struktūros fazės išskiriamos į tris; jos iškraipymas yra priskiriamas nevienodam vakansijų, ličio ir lantano jonų išsidėstymui A srityje. Šis fenomenas pastebimas kepinimo temperatūrose virš $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Gardelės parametras $a = 3.8741 \text{ \AA}$, erdvinė grupė $P4/mmm$. Struktūroje TiO_6 oktaedras vienas su kitu jungiasi kampais. Tvarkių išsidėstymų tęsimas pastebimas mažinant steichiometrijos parametą x . Paskutinis LLTO struktūros tipas yra ortorombinis, kuris išgaunamas tuo metu, kai LLTO kristale naudojamas mažas ličio kiekis ($x < 0.08$).

Taip pat ištirta, jog gardelės parametro ilgis priklauso nuo parinkto steichiometrijos parametro x . $\text{Li}_x\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ atveju, pastebėta, jog litis linkęs išgaruoti pakėlus temperatūrą, o gardelės parametras didėja, kai $x = 0.35$, o mažėja, kai $x = 0.30$, didinant kepinimo temperatūrą nuo 1150 iki $1350 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.3. Jonų migracija ir sąlygos kietuosiuose elektrolituose

Kaip vyksta ir kuo pagrįsta jonų migracija kietuosiuose elektrolituose, tame tarpe ir tiriamajame LLTO, plačiai aprašoma Zhao ir kt. apžvalginiame straipsnyje [4]. Jame teigiama, jog jonų judėjimas elektrolituose vyksta dėl cheminio (∇c_i) ir elektrocheminio ($\nabla \varphi$) sistemos potencialų gradientų. Nernsto-Planko lygtis suriša krūvininkų srautą skystajame elektrolite cheminiui ir elektrocheminiui potencialų gradientams, be to, per masės tvermės dėsnį, srovės tankis gali būti išreiškiamas kaip:

$$j = -F^2 \nabla \varphi \sum_i \mu_i c_i - F \sum_i D_i \nabla c_i + Fu \sum_i c_i, \quad (1)$$

čia: F – Faradėjaus konstanta, μ – krūvininkų i judris, c_i – disocijavusių jonų porų koncentracija, D_i – difuzijos koeficientas, u – terpės, kurioje pasireiškia jonų judėjimas, konvekcinis greitis. Kietajame elektrolite konvekinė sąlyga yra nereikšminga net ir prie daug didesnių potencialų, tokių kaip terminė įtampa, o koncentracijos gradientas mažesnis ties vidutiniais potencialais. Dėl tokių sąlygų, (1) lygtis gali būti supaprastinta gaunant elektrolito laidumą:

$$\sigma = -\frac{j}{\nabla \varphi} = F^2 \sum_i \mu_i c_i, \quad (2)$$

kur judris yra priklausomas nuo difuzijos koeficiento $\mu_i = D_i/RT$. Iš (2) lygties galima pastebėti, jog norint gauti aukštą joninį laidumą, reikalingas tiek aukštas jonų judris, tiek pakankamai didelė mobilių jonų (disocijavusių jonų porų) koncentracija. Geras joninis laidininkas turi pasižymėti minimaliu pasipriešinimu jonų judėjimui, šitaip atliekant jonų porų disociaciją. Nors į pilnos srovės vertę įeina ir katijonų ir anijonų migracija, naudingoji srovės dalis, atliekanti redukcijos reakcijas ties elektrodais daugumoje elektrocheminių elementų atkeliauja iš katijonų. Šią dalį apibūdina katijonų pernešimo skaičius, o jos didinimas yra pagrindinis dalykas, užtikrinantis baterijų našumą, kadangi bet koks potencialas panaudotas anijonų judėjimui yra iššvaistyta energija.

Disocijavę jonai, kurie įveikia energetinį barjerą, gali peršokti į kitą sritį. Difuzijos koeficientas gali būti išreikštas kaip laisvosios judėjimo energijos (ΔG_{mig}) funkcija

$$D_i = \gamma a^2 f_o \exp\left(-\frac{\Delta G_{mig}}{RT}\right), \quad (3)$$

čia: γ – geometrinis įtakos faktorius, a – jono šuolio ilgis, f_o – jono virpėjimo mazge dažnis. Apjungus (2) ir (3) lygtis, elektrolito laidumas gali būti aprašytas fundamentaliai:

$$\sigma_i = \frac{F^2}{RT} c_i \gamma a^2 f_o \exp\left(-\frac{\Delta G_{mig}}{RT}\right) = \frac{F^2}{RT} c_i \gamma a^2 f_o \exp\left(-\frac{\Delta S_{mig}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{mig}}{RT}\right), \quad (4)$$

čia: ΔS_{mig} – judėjimo entropija, o ΔH_{mig} – judėjimo entalpija. Jeigu jonų porų disociacija yra termiškai aktyvuota, c_i gali būti susieta su formavimosi entalpija per:

$$c_i = c_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{RT}\right). \quad (5)$$

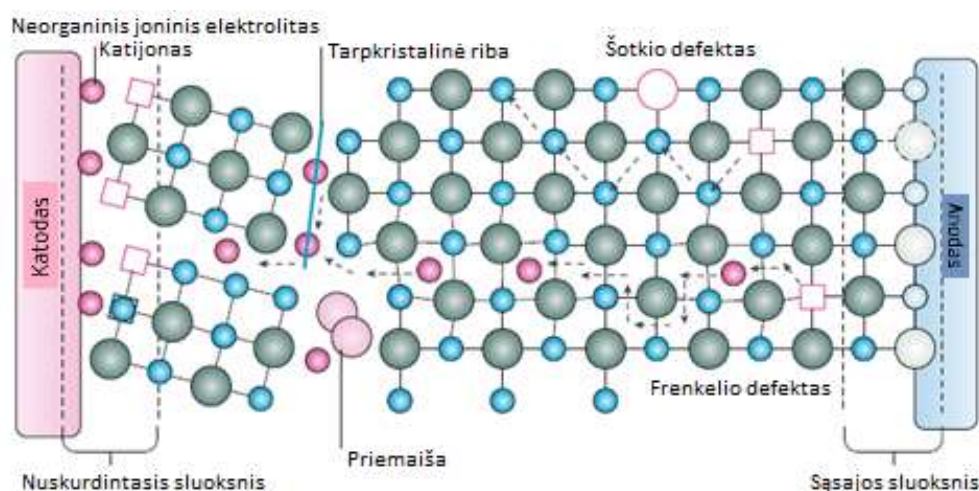
Sujungus priešeksponentinius daugiklius ir įvairias aktyvacijos energijas į vieną barjerą, (4) lygtis gali būti supaprastinta į gerai žinomą Arenijaus formą laidumui:

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (6)$$

Čia priešeksponentinis daugiklis σ_0 turi silpną priklausomybę nuo temperatūros, o $E_a = \Delta H_f + \Delta H_{mig}$ yra bendra aktyvacijos energija, reikalinga jonų formavimuisi ir judėjimui kietajame elektrolite. Todėl aktyvacijos energija tiesiogiai priklauso nuo jonų formavimosi lengvumo ir energijos barjero reikalingo jiems įveikti norint difunduoti per elektrolitą. Kristalinėms medžiagoms ir kitiems neorganiniams joniniams laidininkams dažniausiai galioja Arenijaus dėsnis.

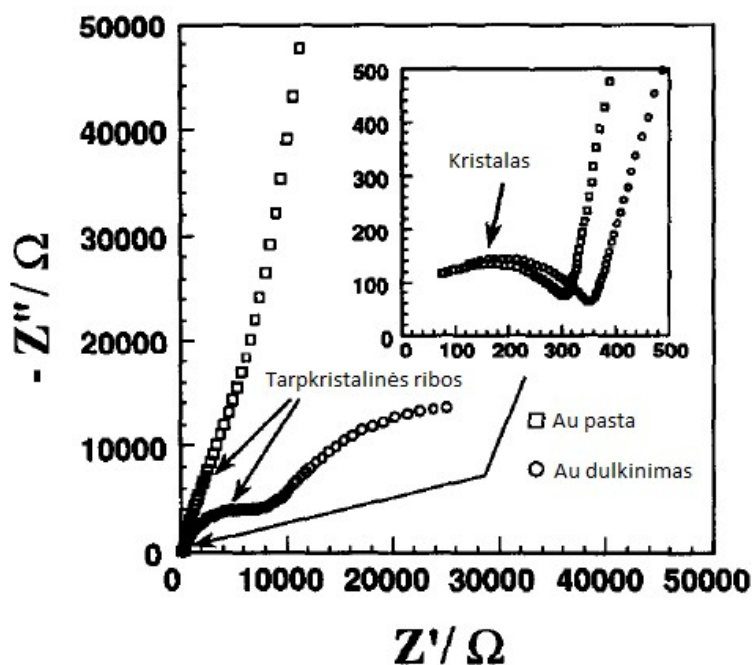
Jonų migracijos sąlygos labai priklauso nuo medžiagos kristalinės struktūros ir jos mikrostruktūros. Dauguma neorganinių joninių laidininkų, tarp jų ir LLTO, pasižymi periodine struktūra, sudaryta iš deguonies oktaedrų, kurių centre yra Ti^{4+} jonai. Keramikos kristalituose struktūriniai defektai, tokie kaip vakansijos ar tarpmazginiai jonai suteikia papildomas galimybes jonams migruoti. Kristalo gardelė taip pat gali būti iškraipyta ties kristalitų susikirtimo ribomis, kur krūvininkai dėl potencialų skirtumų atitinkamai persiskirsto, taip sugeneruojant dar papildomų krūvio pernašos kelių. 4 pav. yra pavaizduotos sąlygos, dėl kurių atsiranda papildomas joninis migravimas.

Apie šiuos defektus plačiau aprašo anksčiau minėta Collinson knyga [2]. Frenkelio defektas – katijono vakansijos ir tarpmazginio katijono pora, t.y. katijonas palieka savo normalią poziciją ir pasitraukia į tarpmazginę sritį. Krūvis nepasikeičia, kadangi katijonas išlaiko savo teigiamą krūvį tarpmazgyje. Šotkio defektas yra katijono vakansijos ir anijono vakansijos pora – jis sukuriamas panaikinus vieną katijoną ir anijoną iš kristalo vidinės struktūros ir perkėlus juos į išorinę struktūrą. Kadangi neigiamas anijono krūvis yra lygus teigiamam katijono krūviui ir dėl to, kad kiekvienai anijono vakansijai egzistuoja katijono vakansijai, krūvio neutralumas kristale išlieka nepakitęs.



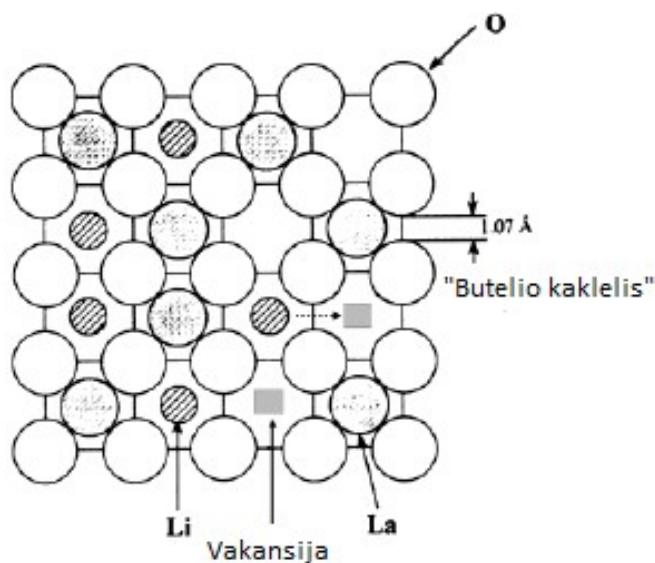
4 pav. Ličio jonų migracija kietuosiuose neorganiniuose elektrolituose yra sukuriama laisvosios erdvės ties tarpkristalinėmis ribomis ar dėl Šotkio ir Frenkelio defektų. Sąsajos sluoksnis susiformuoja, kai yra sujungiamos dvi medžiagos su skirtingais cheminiais potencialais. Šis sluoksnis per sąsają gali sulėtinti arba pagreitinti jonų migraciją. Adaptuota pagal [2]

Tarpkristalinės ribos yra išplėsti defektai, kuriais jonų judėjimas vyksta bene visuose kietuosiuose elektrolituose. Elektrocheminio impedanso rezultatai (5 pav.) rodo, jog tarpkristalinės ribos LLTO daro įtaką bendrajam joniniam laidumui [5].



5 pav. LLTO kompleksinio impedanso priklausomybės aukso elektrodus uždėjus skirtingais metodais: apdulkinimo ir pastos. Adaptuota pagal [5]

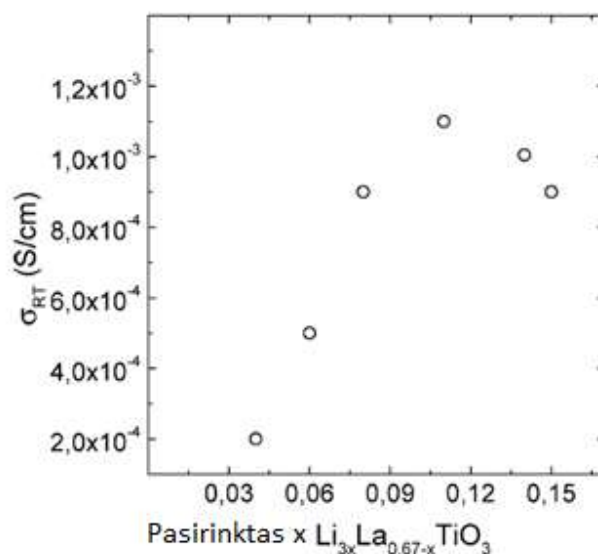
Apie jonų migraciją aukštesnėje temperatūroje (pvz. 127 °C) buvo užsiminta ir anksčiau aptartoje apžvalgoje [3]. Laidumo duomenys galėtų būti pritaikyti Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) tipo sąryšiui, kuris apibūdina terminę įtaką laidumui. Šis sąryšis teigia, kad laidumo mechanizmą apima TiO_6 oktaedro pasukimas ar pavertimas, o tai atveria arba uždaro butelio kakleliu (bottleneck) vadinamą sritį, pro kurią ličio jonas turi pereiti į gretimą A sritį. Tai galima pamatyti 6 pav. Ličio, lantano jonai ir vakansijos yra apsuptos 12 deguonies jonų. Idealiai gardelei ($a = 3.871 \text{ \AA}$, deguonies koordinacinis skaičius 6, deguonies jonų spindulys $r = 1.40 \text{ \AA}$) butelio kaklelio dydis yra $1.07 \text{ \AA}$.



6 pav. Butelio kaklelio reprezentacija LLTO perovskitinėje struktūroje. Adaptuota pagal [3]

1.4. LLTO laidumas

Būtent dėl šių įvairių struktūrų yra įmanomas joninis LLTO laidumas. Apžvalgoje taip pat pabrėžiama steichiometrijos svarba, kurios parametrai keičiantis, kinta ir laidumas. Yra žinoma, jog ties $x = 0.11$ yra pasiekiamas aukščiausias LLTO laidumas (7 pav.). Ši speciali vertė suteikia galimybę naudoti ir tirti junginį kaip kietąją medžiagą, kadangi jonų laidumas yra arti skystųjų elektrolitų verčių baterijose.



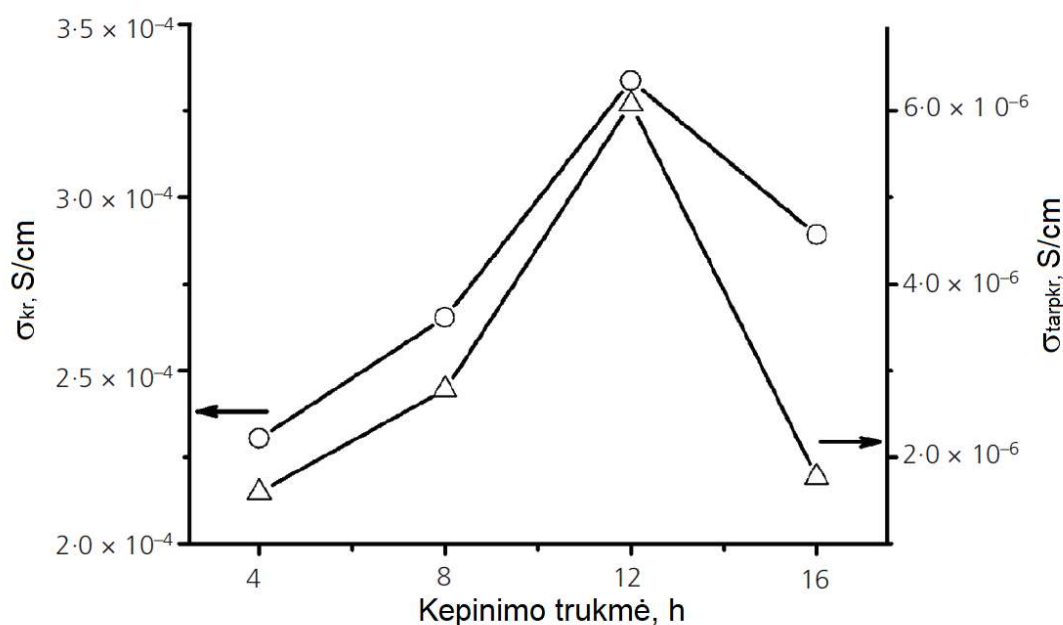
7 pav. $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$ ličio jonų laidumo priklausomybė nuo steichiometrijos parametro x . Adaptuota pagal [3]

LLTO elektrines ir struktūrines savybes apibūdino apžvalginis Thangadurai ir kt. straipsnis [6], kuriame išskiriami toliau nurodyti bruožai:

- Litis turi aukštą laidingumo fazę A srityje dėl perovskitinės struktūros. Tai yra, ličio jonų laidumas atsiranda dėl ličio jonų judėjimo per A srities vakansijas. “Langas”, kurį sudaro keturi deguonies jonai ties A sritimi, yra kliūtis Li^+ jonų judėjimui. Manoma, jog TiO_6 oktaedro pakreipimas palengvina jonų judėjimą elektrolito struktūroje.
- Kubinės LLTO struktūros pasižymi aukštesniu laidumu lyginant su tvarkingai išsidėsčiusiomis tetraedrinėmis struktūromis dėl to, kad tetraedrinėse struktūrose netolygiai pasiskirsto Li, La ir vakansijos ties c ašies kryptimi.
- Joninis laidumas stipriai priklauso nuo ličio kiekio, o optimali ličio ir vakansijų koncentracijos vertė aukštam joniniam laidumui turėtų būti 0.45-0.46.
- Žemose temperatūrose (kambario temperatūroje) ličio jonai gali judėti tik a ir b ašimis, o aukštose – trimis.

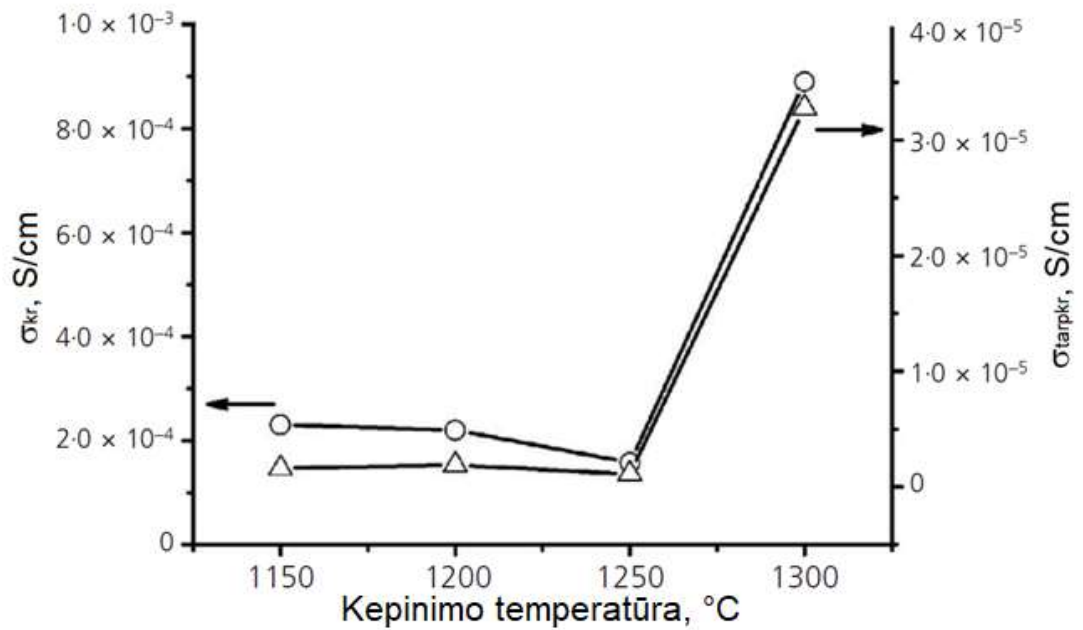
Kitas ne mažiau svarbus faktorius nei A srities vakansijos LLTO kristale, kuris daro įtaką jo laidumui, yra paties kristalo pagaminimo būdas: sol-gel arba kietųjų fazių reakcijų metodas. Pastarasis yra palyginus paprastesnis nei sol-gel, tačiau šiuo būdu gaunami svarbūs parametrai kaip kepinimo temperatūra ar keramikos kepinimo trukmė. Pagal šį metodą tyrimus atliko Lu ir kt. [7]. Kepinimo

temperatūra yra svarbi norint gauti pageidaujamą struktūrą ir šitaip pageidaujamas savybes. Kaip priklauso kristalitinis keramikos laidumas ir laidumas tarpkristalitinėse jų ribose nuo keramikos kepinimo trukmės, kai kepinimo temperatūra parinkta 1150 °C, mokslininkų grupė pavaizdavo 8 pav. Jame galima pastebėti, jog laidumas auga, kol kepinimo trukmė pasiekia 12 valandų, o tada palaipsniui mažėja. Galima pridėti, jog LLTO morfologijos esant 4 ir 8 valandomis buvo labai porėtos, o mėginys, kurio kepinimo trukmė siekia 12 valandų, buvo daug tolygiau pasiskirstęs, o porėtumas gerokai sumažėjęs. Pradinį laidumo padidėjimą komanda aiškina tuo, jog ties 12 valandų atkaitinimo laiku buvo pastebėtos tankesnės mikrostruktūros. Laikant kristalą ilgiau nei 12 valandų, pastebimas mažų grūdelių suaugimas į dideles poras, kurios mažina tolygumą bei laidumą.



8 pav. LLTO kristalitinio ir tarpkristalitinio laidumų priklausomybė nuo pasirinktos kepinimo trukmės ties 1150 °C. Adaptuota pagal [7]

Kitas keramikų parametras – kepinimo temperatūra, kurios įtaka laidumui yra aptariama straipsnyje. Dažniausiai mėginio sutankėjimas yra pasiekiamas per kaklelių formavimąsi tarp miltelių, taip eliminuojant likusias mažas poras proceso gale. Kertinis dalykas tam įvykti yra tinkamas kepinimo temperatūros parinkimas. Šiame darbe buvo pasirinktos 1150, 1200, 1250, 1300 °C, temperatūros vertės, išlaikant jas 4 valandas.



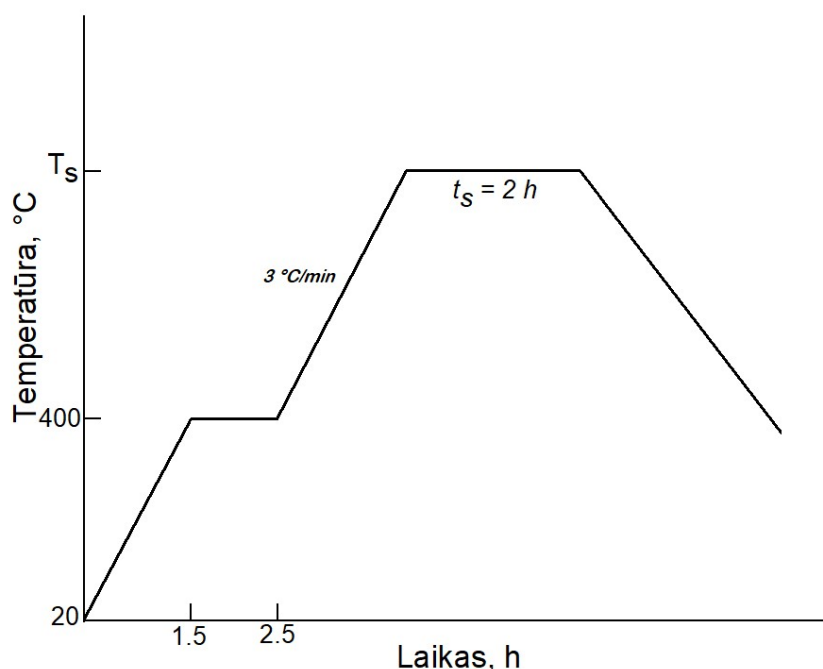
9 pav. LLTO kristalitinio ir tarpkristalitinio laidumo priklausomybės nuo kepinimo temperatūros, kai trukmė 4 val. Adaptuota pagal [7]

Kaip galima pastebėti 9 pav., didelis laidumo pasikeitimas fiksuotas ties 1300 °C. Tai aiškindamasi komanda pasitelkė skenuojančią elektronų mikroskopiją (angl. SEM). Iš gautų nuotraukų pastebėta, jog mėginiai, kepinti ties 1150, 1200, 1250 °C buvo labai porėti ir pastebėta daug tarpgrūdinių įtrūkimų, o 1300 °C mėginys buvo gana tankus ir turėjo įtrūkimų tik granulių viduje. Iš to galima daryti išvadą, kad vyrauja stiprus granulių suaugimas.

2. Aparatūra ir metodai

Šiame darbe buvo naudojami Chemijos fakultete sol-gel metodu sintezuoti $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ milteliai. Cilindro formos tabletėms gauti milteliai buvo sudedami į presavimo formą, kurios diametras yra 8 mm. Subėrus pakankamą miltelių kiekį, norint gauti bent jau 1 mm aukščio tabletę, buvo spaudžiama hidrauliniu presu. Nustačius spaudimo slėgį 200 MPa, forma spaudžiama iki tol, kol pasiekiamas ~0,3 t riba skalėje. Tuomet palaukiama bent jau vieną minutę ir šis procesas kartojamas du kartus. Jis atliekamas siekiant pašalinti susidariusius oro tarpus milteliuose. Po to, su forma spaudžiama iki 1 t skalėje ir palaikoma keletą minučių. Galiausiai išimamas suspaustas bandinys. Šiuo būdu buvo suspaustos 6 LLTO tabletės.

Antras etapas buvo tinkamas programų parinkimas (10 pav.) ir LLTO kepinimas. Programa susidarė iš šešių žingsnių, temperatūra buvo keliama $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Programose skyrėsi laikas, norimas pasiekti pasirinktą kepinimo temperatūrą ir atkaitinimo laikas. Temperatūros kėlimo greitis yra $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 1-2 žingsnis buvo skirtas pakelti temperatūrą iki $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2-3 žingsnyje buvo išlaikoma $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūra vienai valandai, 3-4 žingsnis buvo kėlimas iki pasirinktos kepinimo temperatūros, 4-5 žingsnis buvo dviem valandoms laikoma pasirinkta kepinimo temperatūra (T_s), o 5-6 žingsnis buvo skirtas vėsinimui.



10 pav. Keramikų gaminimo programos schema.

Detalus žingsnių trukmių pasirinkimas keičiant kepinimo temperatūrą sudėtas į 1 lentelę.

1 lentelė. Žingsnių trukmės keičiant kepinimo temperatūrą

Žingsnis	1-2	2-3	3-4	4-5 (t _s)	5-6
Trukmė, h (T _s = 1000 °C)	1.5	1	3	2	5.5
Trukmė, h (T _s = 1100 °C)	1.5	1	3.5	2	6
Trukmė, h (T _s = 1200 °C)	1.5	1	4	2	6.5
Trukmė, h (T _s = 1300 °C)	1.5	1	4.5	2	7

LLTO tablečių tankiai buvo matuojami dviem metodais: svėrimo ir Archimedo. Svėrimo metodu LLTO tabletės matmenys buvo išmatuojami slankmačiu, norint sužinoti jos aukštį ir diametrą, taip apskaičiuojant bendrą jos tūrį. Masė buvo išmatuota svarstyklėmis, ir tada tankį ρ_{sv} buvo galima rasti pagal formulę

$$\rho_{sv} = \frac{m}{V}. \quad (7)$$

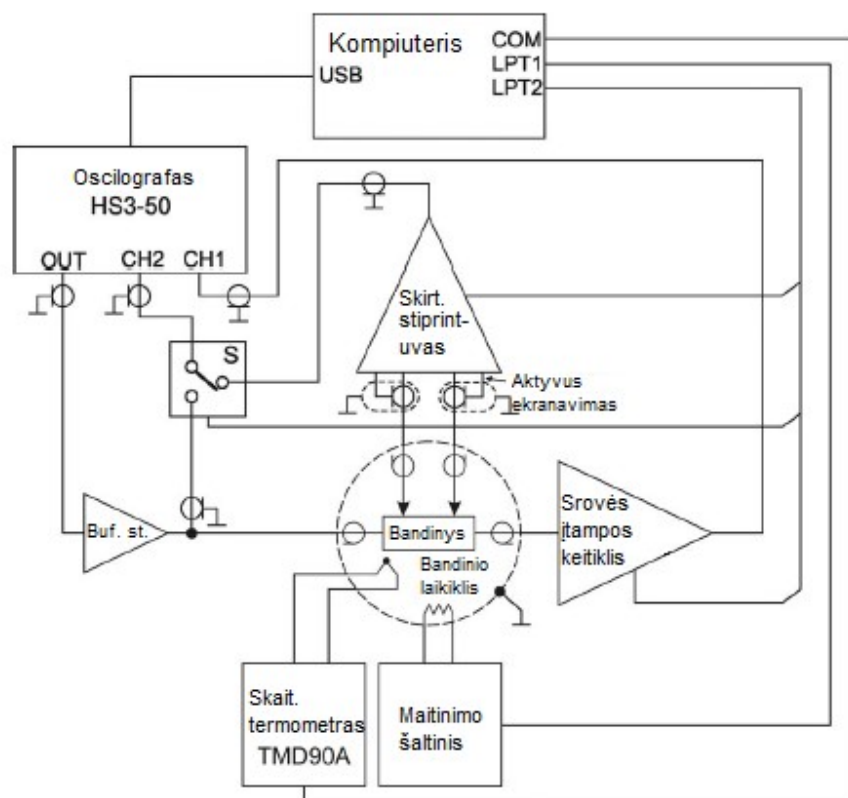
Antrasis naudotas tankio nustatymo metodas yra Archimedo, kuris remiasi principiniu skysčių mechanikos dėsniu fizikoje. Tankis nustatomas pagal formulę

$$\rho_{Arch} = \rho_{sk} \frac{m}{m - m_{sk}}, \quad (8)$$

čia ρ_{sk} yra skysčio, kuriame yra bandinys, tankis, m – svarstyklėmis išmatuota bandinio masė, o m_{sk} – bandinio masė skystyje, kuri buvo surandama pasitelkus naudojamas svarstykles. Naudotas skystis buvo acetonas, ties 21 °C $\rho_{Acetono} = 0.79 \text{ g/cm}^3$.

Vėliau tabletės buvo apipjaustomos skalpeliu iki norimo dydžio stačiakampio formos bandinio. Ant jo galų dedama platinos pasta ir bandinys dedamas į krosnį valandai ties 400 °C ir penkiolikai minučių ties 800 °C norint suformuoti elektrodus. Tada bandinys dedamas į impedanso spektrometrą, kurį sukūrė ir aprašė A. Kežionis ir kt. [8]. Šis spektrometras gali išmatuoti kietojo jonų elektrolito bandinio impedansą dvejų arba keturių elektrodų metodais laikinėje arba dažninėje erdvėje, o jo schematinis vaizdas yra pavaizduotas 11 pav.

Impedanso spektrometro schema pavaizduota 11 pav. Iš jos matyti, jog spektrometras susideda iš keleto komponentų. Elektriniai signalai yra išmatuojami dviejų kanalų oscilografu. Sugeneruoti sinusoidiniai elektriniai signalai pasiekia bandinį per buferinį stiprintuvą. Srovė, tekanti per bandinį, yra išmatuojama per įtampos konverterį, kuris signalą grąžina į pirmąjį oscilografo kanalą *CH1*. Jeigu norima bandinį matuoti keturių elektrodų metodu, yra įjungiamas skirtuminis stiprintuvas, kuris matuoja įtampą, krentančią ant bandinio. Jos išėjimas yra per jungiklį *S*, kuris nuveda į antrąjį kanalą *CH2*. Dvieju elektrodų metodo atveju, įtampos matavimai yra gaunami prijungus buferinio stiprintuvo išėjimą prie antrojo kanalo *CH2*. Bandinys, šiuo atveju LLTO keramika, yra dedamas į bandinio laikiklį. Laikiklis yra prijungtas prie skaitmeninio termometro ir kompiuteriu kontroliuojamo maitinimo šaltinio, reikalingo kaitintuvui. Tai leidžia kontroliuoti bandinio temperatūrą matavimų metu. Visas spektrometro kontroliavimas, signalų procesavimas, duomenų kaupimas yra implementuotas *MATLAB* programinėje įrangoje. Joje taip pat įmanoma atvaizduoti duomenis grafikuose, kurių dalis bus matoma rezultatų skyriuje.



11 pav. Impedanso spektrometro schema. Adaptuota pagal [8]

Impedanso spektrų analizė atliekama *ZView* programoje. Joje įkėlus spektrą, siekiama pritaikyti tokią ekvivalentinę grandinę, kad jos teorinė kreivė labiausiai atitiktų išmatuotą bandinio spektrą.

Visi bandiniai buvo matuoti dviejų elektrodų metodu. Elektrodoi prikaitinami bandinio šonuose ir jis dedamas į bandinio laikilį impedanso spektrometre. Matuojant šiuo būdu, į impedanso spektrus įtraukiama ir elektrodų įtaka bandiniui.

Vienas bandinys buvo išmatuotas keturių elektrodų metodu. Tam reikėjo papildomo bandinio paruošimo – prikepinti du aukso pastoje įdėtus platinos laidelius bandinio viršuje tolygiu atstumu vienas nuo kito. Bandinį įstačius į spektrometrą, šiuos laidelius reikėjo prilituoti prie matavimo sondų. Keturių elektrodų metodo ypatybė yra tai, kad impedanso spektruose nėra įtraukiama elektrodų įtaka ir gautas spektras atspindi tik procesus vykstančius pačiame bandinyje.

LLTO keramikų kristalitinio ir tarpkristalitinių terpių indėlius laidumui galima sumodeliuoti pritaikius ekvivalentinę grandinę, pavaizduotą 12 pav. *ZView* programoje buvo surandamos kristalitinės (R_{kr}) ir tarpkristalitinės (R_{tarpkr}) varžos. Idealiu atveju, R_{kr} nusako vidinio kristalitų laidumo savybes, C_{kr} dielektrines savybes, sukurtas iš lokalizuotų priešingų krūvių kaip ličio jonų ir ličio vakansijų, R_{tarpkr} nurodo tarpkristalitinių terpių laidumą, o C_{tarpkr} charakterizuoja tarpkristalitines terpes, kurios yra blokuojamos nešvarumų. Kadangi tiriamas bandinys nėra homogeniškas ir spektruose gaunami impedanso pusapskritimiai yra suspausti, todėl kondensatoriai grandinėje yra pakeičiami į pastovios fazės elementus (ang. constant phase element, toliau – CPE), kurių impedansas yra apskaičiuojamas pagal formulę

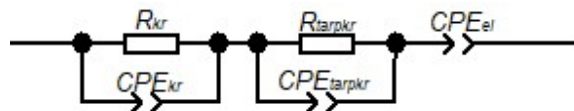
$$Z_{CPE} = \frac{1}{(Qj\omega)^\alpha}, \quad (9)$$

kur Z_{CPE} – CPE impedansas, Q – kompleksinis laidumas, ω – kampinis dažnis, α – eksponentinis faktorius, parodantis paviršiaus šiurkštumą. CPE yra priimta impedanso išraiška, leidžianti tiksliai įvertinti skirtingų poliarizacijos įnašų elektrocheminėse sistemose kiekius.

Suradus R_{kr} ir R_{tarpkr} , galima sužinoti keramikų kristalitinį ir tarpkristalitinį laidumus pagal šiuos sąryšius:

$$R = \rho \frac{d}{A} \rightarrow \rho = \frac{AR}{d}; \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{d}{AR}, \quad (10)$$

čia: R – varža, d – bandinio ilgis, A – elektrodų plotas, ρ – savitoji varža, σ – savitasis laidumas.



12 pav. Ekvivalentinė grandinė, naudota surasti kristalitinę ir tarpkristalitinių terpių varžas.

3. Rezultatai

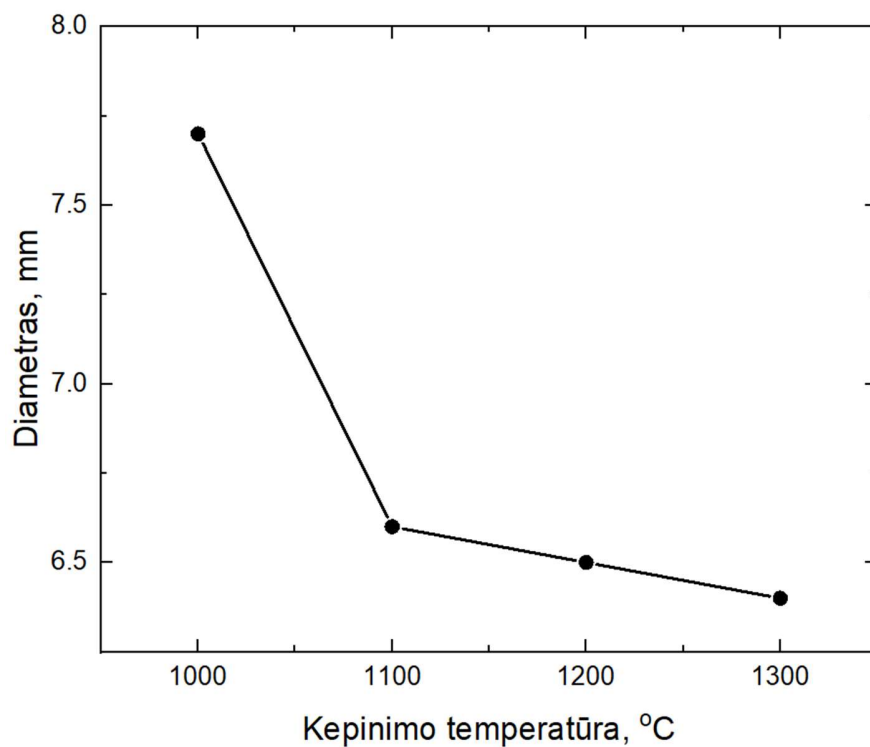
3.1. LLTO keramikų tankiai ir jų mikrostruktūra

Išmatuotos LLTO keramikų skersmens d , aukščio h , masių svarstyklėse ir skystyje vertės bei svėrimo ir Archimedo metodu apskaičiuoti tankiai sudėti į 2 lentelę

2 lentelė. Apskaičiuotos LLTO tablečių tankių vertės ties skirtingomis kepinimo temperatūromis, išmatuotos geometrinės vertės ir pateiktas komentaras apie tabletės būklę po kepinimo.

Būklė	T, °C	d, mm	h, mm	m, g	m _{sk} ,g	ρ_{sv} , g/cm ³	ρ_{Arch} , g/cm ³
Suskilo į dvi dalis	1000	7,7	2	0,174	0,146	2,91	4,90
Pilnai iškepusi	1100	6,6	1,3	0,186	0,156	4,22	4,74
Iškepusi, bet matomi nutrupėjimai/įskilimai	1100	-	-	0,165	0,137	-	4,66
Pilnai iškepusi	1200	6,5	0,9	0,142	0,124	4,91	5,13
Iškepusi, bet matomi nutrupėjimai/įskilimai	1200	-	-	0,104	0,088	-	5,1
Pilnai iškepusi	1300	6.4	1	0,144	0,121	4,54	4,95

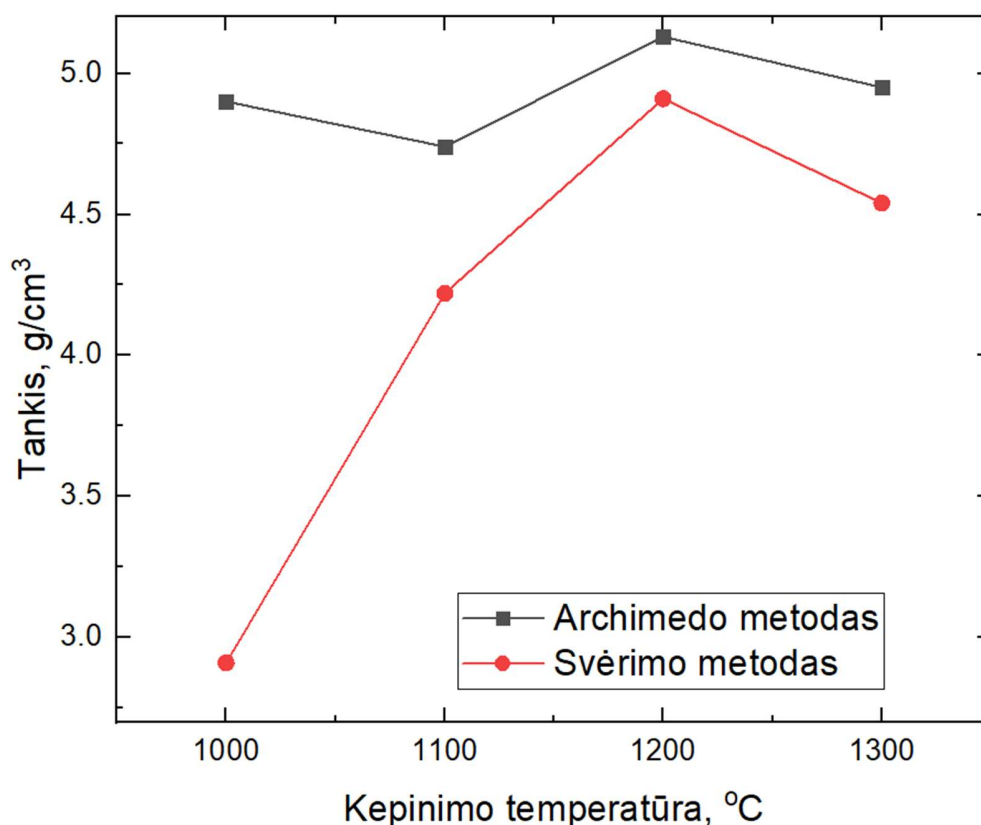
Visų tablečių pradinis skersmuo buvo 8 mm. Jo pasikeitimas (13 pav.) rodo, kad milteliai aukštoje temperatūroje sukepė ir susiliejo.



13 pav. LLTO keramikų tablečių diametro priklausomybė nuo pasirinktos kepinimo temperatūros.

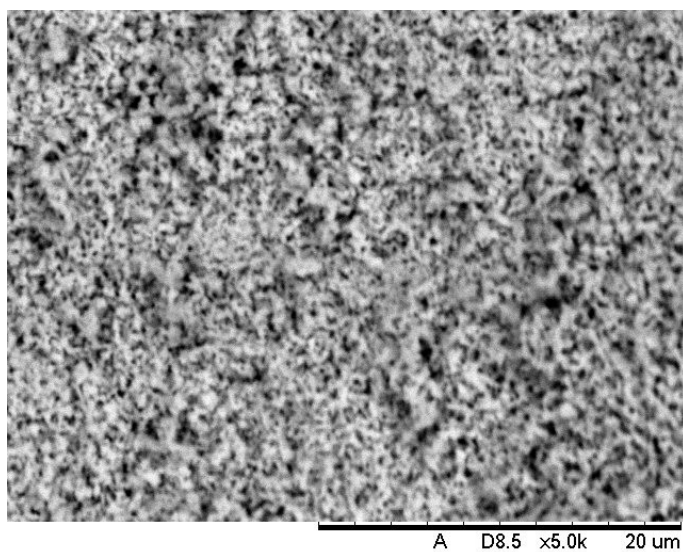
Ties 1000 °C tabletė iki galo neiškepė ir suskilo į dvi dalis, kaip manoma dėl prasto suspaudimo ir netolygiai pasiskirsčiusio slėgio. Taip pat dėl tų pačių priežasčių buvo pastebėti ir įskilimai ties 1100 ir 1200 °C temperatūromis.

Keramikų tankio, išmatuoto skirtingais metodais, priklausomybė nuo jų kepinimo temperatūros yra pavaizduota 14 pav. Matome, kad LLTO keramikos tankis yra mažas, kai $T_s = 1000$ °C, taigi ši temperatūra yra nepakankama LLTO keramikų sukepinimui. Panašius rezultatus gavo ir kiti mokslininkai [9]. Be to žinoma, kad esant aukštoms keramikų kepinimo temperatūroms (virš 1250 °C) galimas ličio oksido išgaravimas [3]. Šis nepageidautinas efektas gali sumažinti keramikų tankį, ką ir matome iš grafiko 14 pav. Tankis nežymiai sumažėja padidinus kepinimo temperatūrą nuo 1200 °C iki 1300 °C. Lyginant du tankių metodus, didžioji verčių dalis skyrėsi dešimtųjų diapazone, išskyrus ties 1000 °C. Tai galėjo nutikti dėl to, kad suskilus tabletei dalis miltelių galėjo nutrūpėti, todėl pasikeičia ir tankis. Visais atvejais Archimedo tankis yra gaunamas šiek tiek didesnis, nei tankis, suskaičiuotas geometrinio metodu. Tai įrodo, kad keramikoje vyrauja atvirosios poros, kurios nėra įskaitomos sveriant bandinėlių skystyje – acetonas lengvai užpildo atvirąsias makroporas ir galimus įtrūkimus.

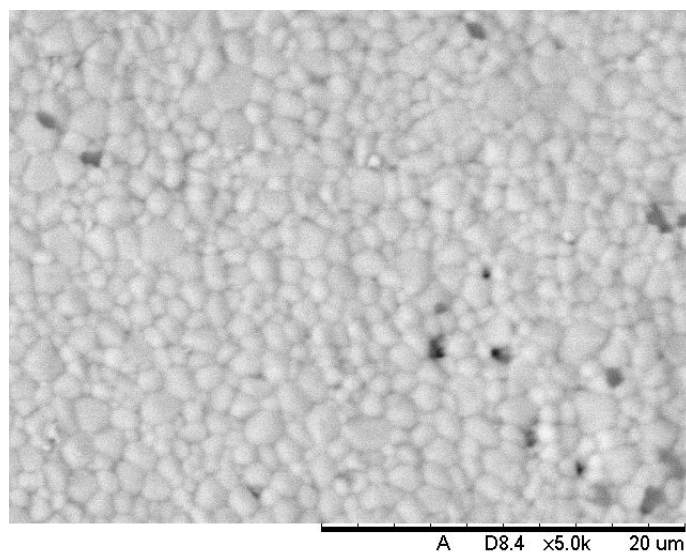


14 pav. LLTO keramikų tablečių tankio skirtingais metodais gautos priklausomybės nuo kepinimo temperatūros.

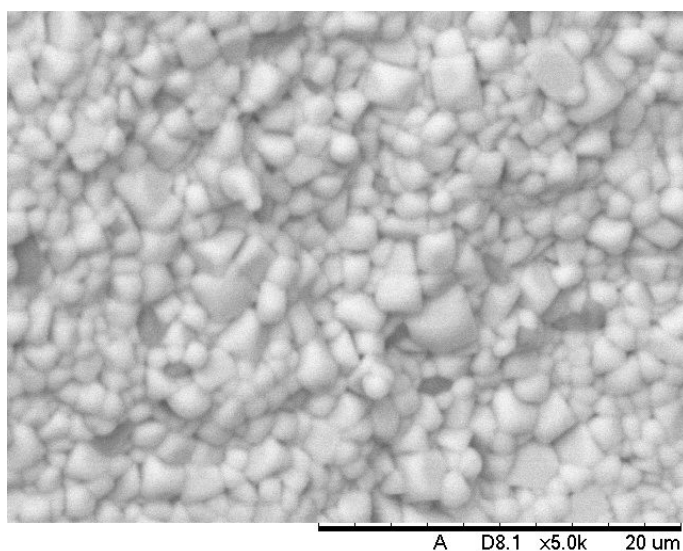
Norint turėti geresnį įsivaizdavimą, buvo pasitelktas VU Chemijos fakultete esantis skenuojantis elektronų mikroskopas (SEM). Gauti vaizdai matomi 15 pav. Iš jų akivaizdu, jog 1000 °C kepinimo temperatūra yra per maža milteliams sukepinti, ties 1100 °C milteliai sukepa, tačiau lieka daug porų, ties 1200 °C sukepinti grūdeliai susiformuoja tolygiausiai, tarpusavyje per daug nesiskirdami dydžiu, ties 1300 °C pastebima labai didelių grūdelių, siekiančių iki 10 μm , tačiau grūdelių dydžių pasiskirstymas yra didesnis palyginus su kitomis tabletėmis. Gautos nuotraukos yra gana panašios į kitame moksliniame straipsnyje gautas SEM nuotraukas [7]. Akivaizdžiai matome, kad didinant keramikų kepinimo temperatūrą, grūdeliai užauga didesni.



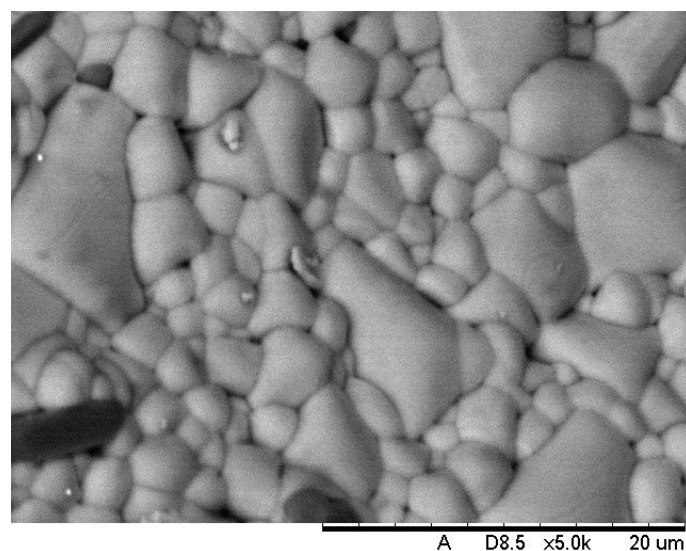
a)



b)



c)



d)

15 pav. LLTO tablečių skeveldrų dalių, parodančių tablečių vidaus sukepimą, SEM vaizdai $T_s = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), $T_s = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) $T_s = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c), $T_s = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d).

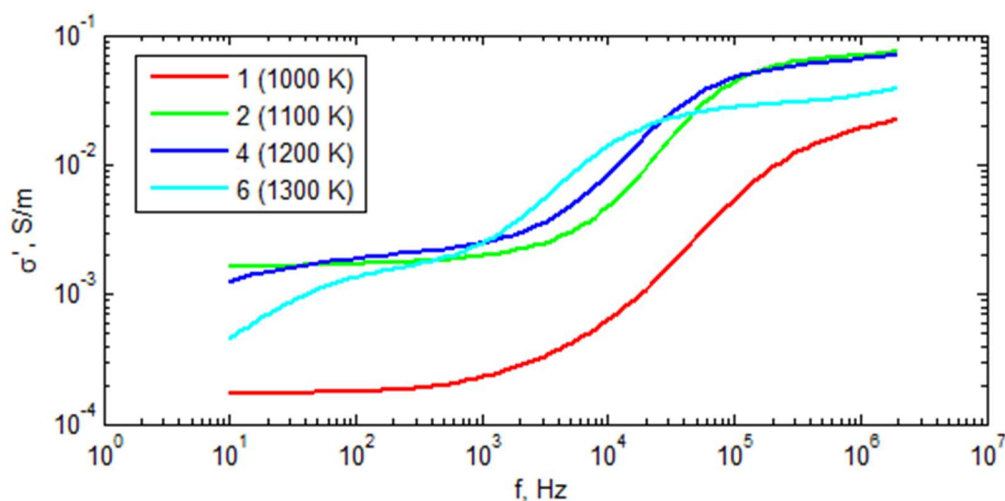
3.2. LLTO keramikų impedanso spektrų analizė

Iš tablečių buvo paruošti 6 bandiniai, kurie buvo matuojami impedanso spektrometru. Jų matmenys sudėti į 3 lentelę. Bandinių ties 1200 °C buvo paruošta daugiau norint įsigilinti į LLTO keramikų impedanso spektrų dėsningumus, o ties šia kepinimo temperatūra remiantis kitais straipsniais rodydavo geriausius rezultatus [3,7]. Kaip matome iš 3 lentelės, **3**, **4** ir **5** bandiniai buvo paruošti parenkant skirtingą geometriją, kai keičiamas bandinio ilgio ir elektrodo ploto santykis. Tokiu būdu buvo stengiamasi aprašyti elektrodų įtaką į matuojamų bandinių impedanso spektrus.

3 lentelė. Bandinių matmenys, kaitinimo temperatūros T_s , kurioje jie buvo laikomi 2 valandas bei bandinių ilgio ir elektrodo ploto santykiai.

Bandinio numeris	$T_s, ^\circ\text{C}$	A, mm^2	d, mm	$d/A, \text{mm}^{-1}$
1	1000	2,5	3,3	1,32
2	1100	2,2	2,2	1
3	1200	3,2	1,92	0,6
4	1200	2,6	4,3	1,65
5	1200	9,5	0,8	0,084
6	1300	3,4	3,5	1,03

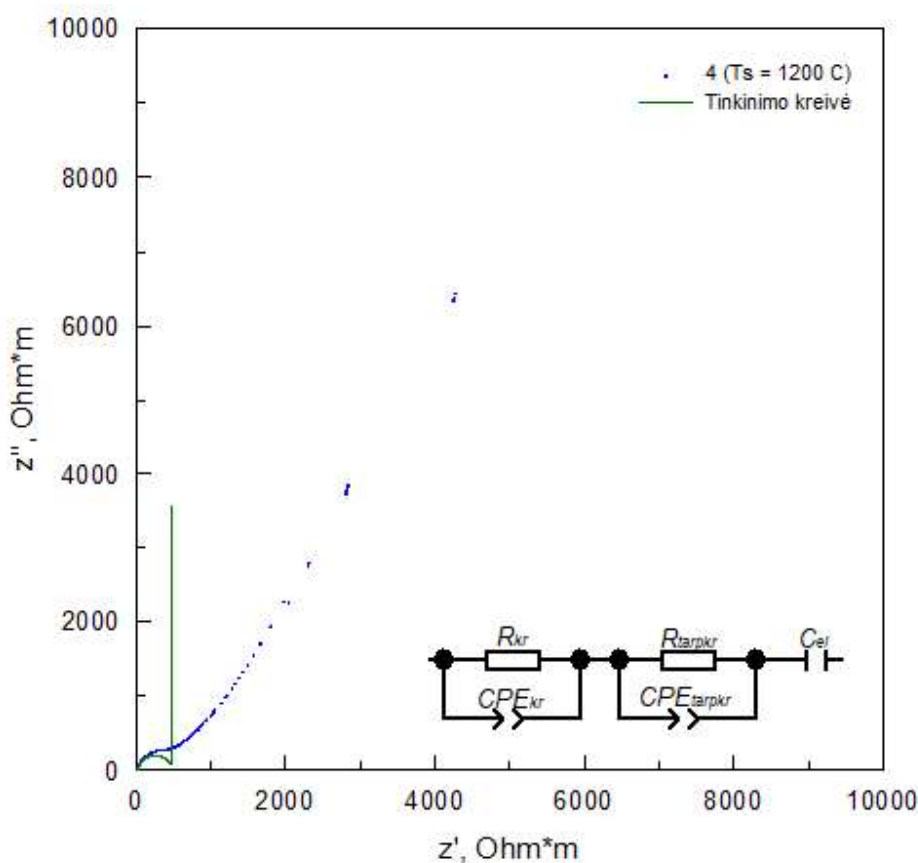
1, **2**, **4**, **6** bandinių laidumo realios dalies priklausomybė nuo dažnio yra pavaizduota 16 pav. Grafike yra stebimos kristalitinė ir tarpkristalitinė dispersijos, o taip pat nuo dažnio nepriklausančios sritys. Pirmoji nuo dažnio nepriklausanti sritis (10^1 - 10^3 Hz) atitinka keramikų tarpkristalitinio laidumo vertę, o antroji sritis (nuo 10^5 Hz) – keramikų kristalitinio laidumo vertę.



16 pav. **1**, **2**, **4**, **6** bandinių laidumo realios dalies priklausomybė nuo dažnio, kai bandinių temperatūra yra 300 K.

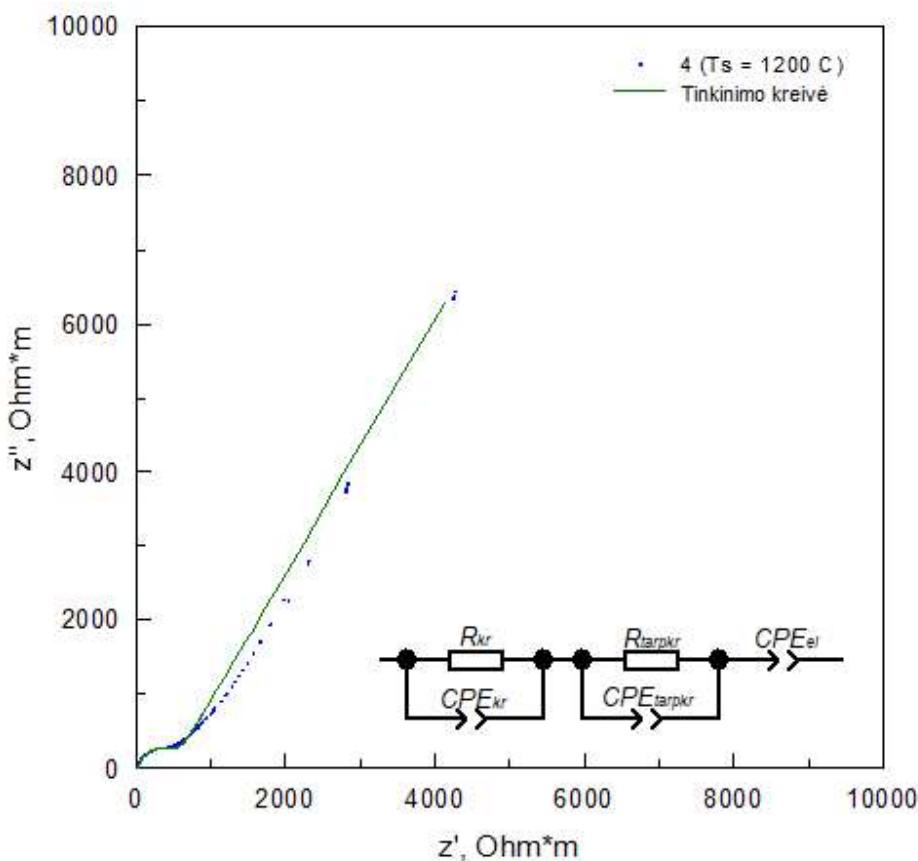
Tiriant kietuosius elektrolitus impedanso spektroskopijos metodu, elektrolito ir elektrodo sandūrų impedanso spektras dažnai yra nenagrinėjamas, arba aprašomas tik formaliai, neatsižvelgiant į konkrečius tose sandūrose vykstančius procesus. Tačiau kaip tik tinkamas elektrodinius procesus nusakantis impedanso spektro dalies teisingas aprašymas stipriai įtakoja pačios keramikos parametrus. Mūsų atveju impedanso spektras, atitinkantis dažnius, kur stebima jonų relaksacija tarpkristalitinėse keramikų terpėse, stipriai persikloja su elektrodiniais efektais aprašančia dalimi. Taigi, neteisinga elektrodo ir elektrolito sandūrą aprašanti ekvivalentinė grandinė lemia neteisingai nustatytus tarpkristalitinius keramikos laidumus. Šiame darbe siekiant geriau suprasti LLTO keramikų impedanso spektrus ($z = z' - jz''$), jie buvo išmatuoti intervale nuo 1 Hz iki 2 MHz (500 skirtingų dažnių), o jiems aprašyti parinktos skirtingos ekvivalentinės grandinės.

Pats paprasčiausias elektrodinės impedanso spektro dalies aprašymas yra talpa (17 pav.). Talpa atitinka dvigubąjį elektrinį sluoksnį, tačiau, kaip matome iš grafiko, ši paprasčiausia ekvivalentinė grandinė blogai aprašo realią sistemą.



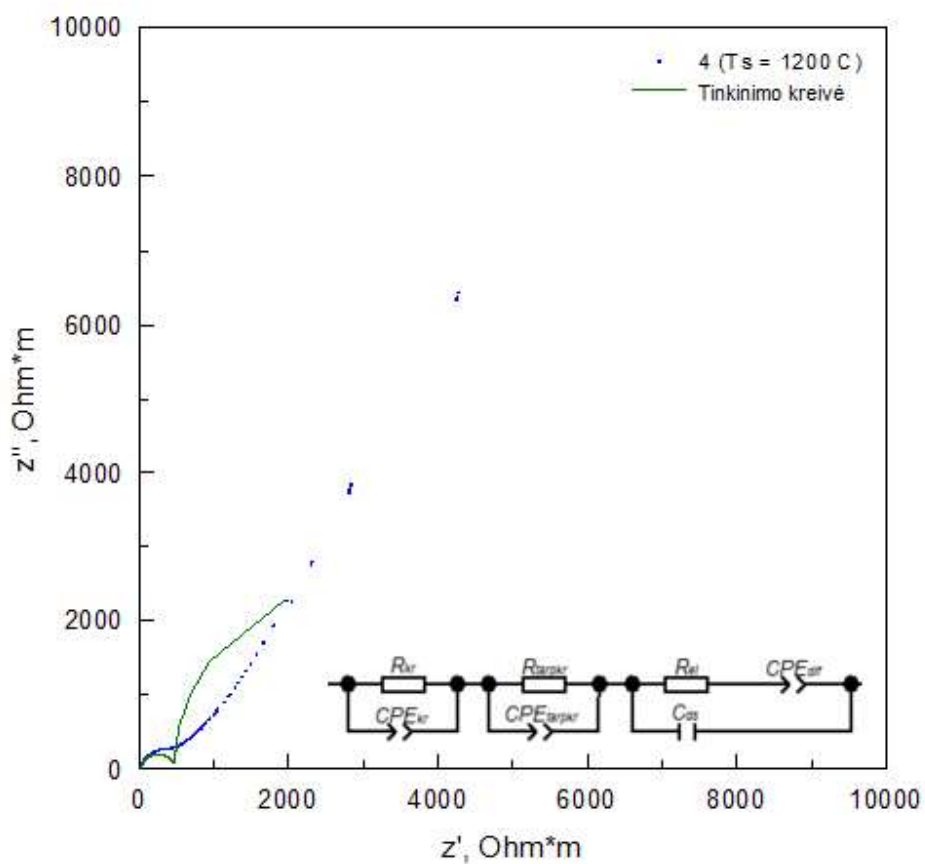
17 pav. 4 bandinio impedanso spektras ir pavaizduotos ekvivalentinės grandinės tinkinimo kreivė, kai bandinio temperatūra yra 300 K.

Geresnis eksperimentinių taškų teoriniu ekvivalentinės grandinės modeliu aprašymas gaunamas, kai talpa yra pakeičiama pastovios fazės elementu (18 pav.). Toks pakeitimas gali būti paaiškinamas tuo, kad elektrodas nėra idealiai lygus ir atsiranda tam tikras talpų pasiskirstymas. Deja ir šiuo atveju eksperimentiniai rezultatai nėra tiksliai aprašomi, kas rodo, kad elektrodo ir elektrolito sandūroje vyksta daugiau procesų.



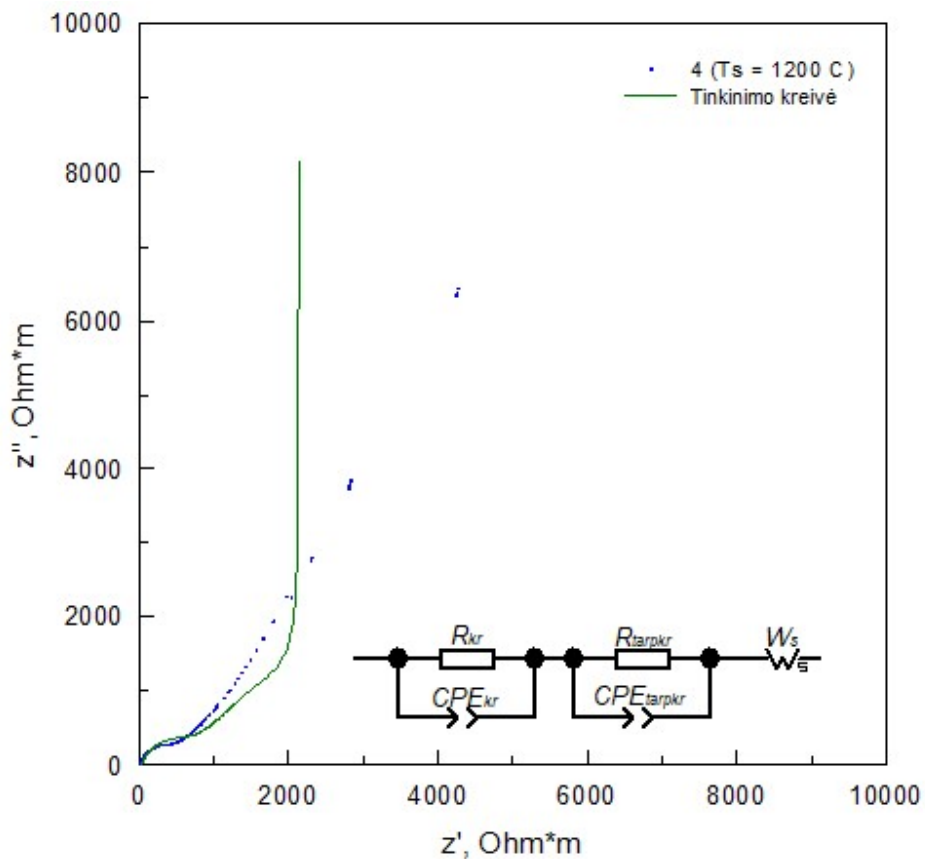
18 pav. 4 bandinio impedanso spektras ir pavaizduotos ekvivalentinės grandinės tinkinimo kreivė, kai bandinio temperatūra yra 300 K.

Aprašant baterijų ar kitų elektrocheminių prietaisų impedanso spektrus priimta naudoti ekvivalentinę grandinę, pavaizduotą 19 pav. Ją sudaro nuosekliai sujungti elektrodo varža ir difuziją aprašantis CPE elementas (kur $\alpha = 0,5$) ir jiems abiem lygiagrečiai prijungta talpa, aprašanti erdvinio krūvio dvigubąjį sluoksnį. Kaip matome iš 19 pav., gauta teorinė kreivė savo forma neatitinka eksperimentinių duomenų. Tai galima paaiškinti tuo, kad baterijų elektrodams yra naudojamos interkaliacinės medžiagos, kuriose vyksta kitokie procesai nei mūsų atveju [10].



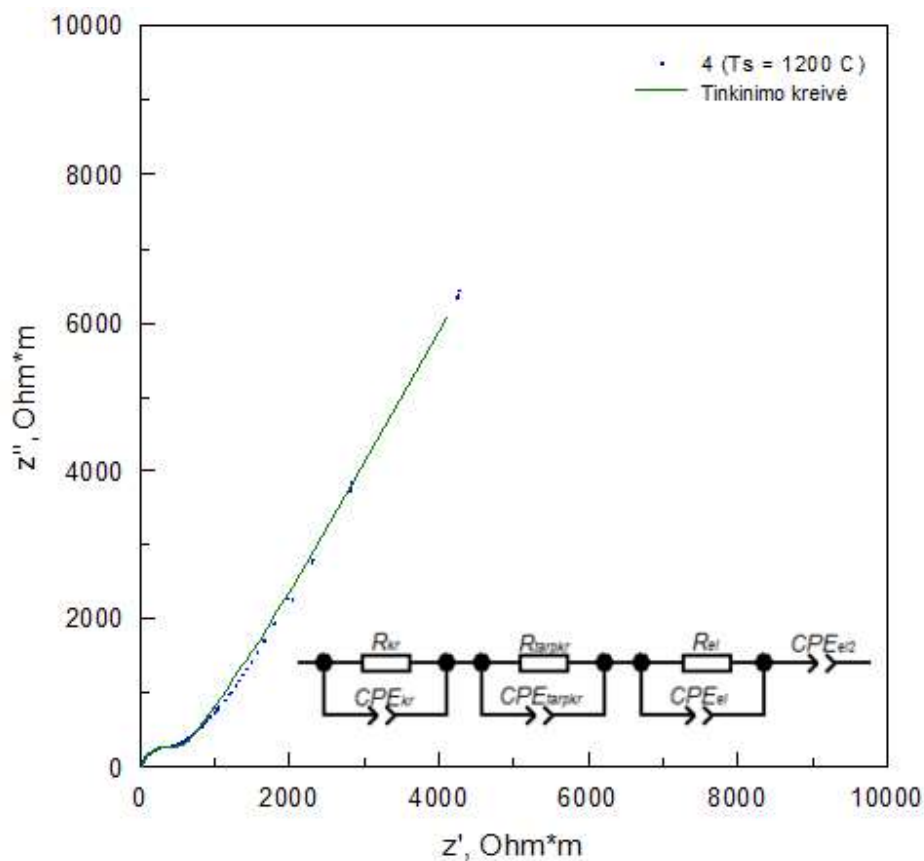
19 pav. 4 bandinio impedanso spektras ir pavaizduotos ekvivalentinės grandinės tinkinimo kreivė, kai bandinio temperatūra yra 300 K.

Elektrodo aplinkoje persiskirsčius elektriniams krūviams susidaro krūvininkų gradientas, kuris sąlygoja difuzinius procesus. *ZView* programa numato galimybę naudoti Varburgo elementą difuziniams procesams aprašyti [11]. Toks elementas (W_s) buvo sėkmingai panaudotas darbe [12], tačiau jis neaprašo LLTO-Pt sandūros mūsų atveju (20 pav.).



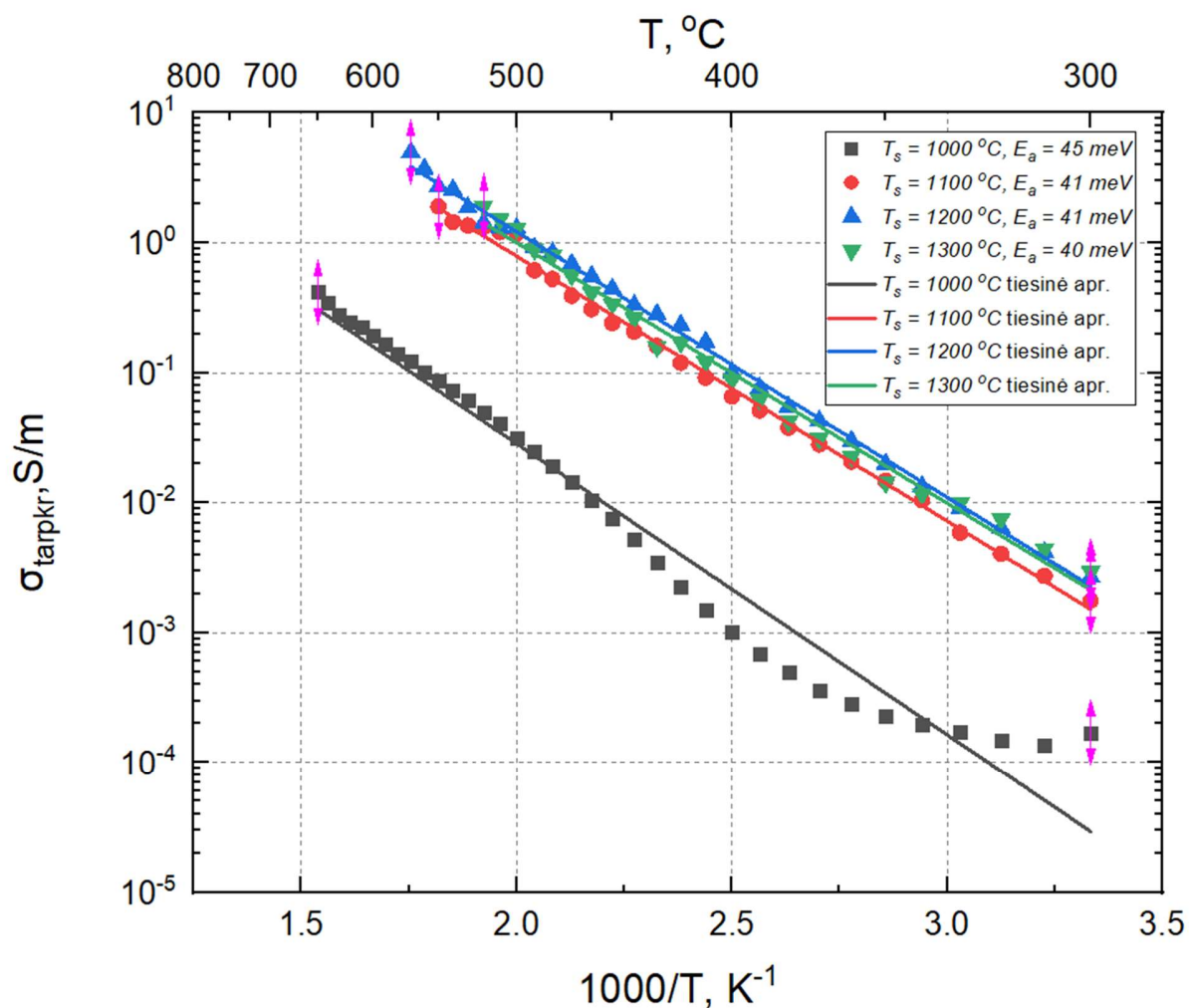
20 pav. 4 bandinio impedanso spektras ir pavaizduotos ekvivalentinės grandinės tinkinimo kreivė, kai bandinio temperatūra yra 300 K.

Geriausias eksperimentinių duomenų ir teorinės kreivės sutapimas buvo gautas parinkus ekvivalentinę grandinę, kurioje prie lygiagrečiai sujungtų R ir CPE elementų yra nuosekliai prijungtas dar vienas CPE (21 pav.). Reikia pažymėti, kad nepaisant palyginti neblogo atitikimo, toks aprašymas gali būti laikomas daugiau formaliu, nes abiejuose CPE elementuose laipsnio rodiklis α yra apie 0,6, taigi tokia vertė neturi aiškos fizikinės prasmės. Dėl to keramikų spektrams tinkinti pasirinkta 12 pav. ir 18 pav. pavaizduota grandinė. Buvo gaunamas vienas bandinio impedanso spektras $10\text{-}2 \cdot 10^6$ Hz ruože kiekvienam 10 K žingsniui keliant bandinio temperatūrą nuo 300 K iki 700 K ir tokiam pačiam žingsniui kai bandinys vėso iki 300 K. Suradus spektrui atitinkamą ekvivalentinės grandinės kreivę, buvo galima nustatyti keramikų σ_{kr} ir σ_{tarpr} pagal (10).



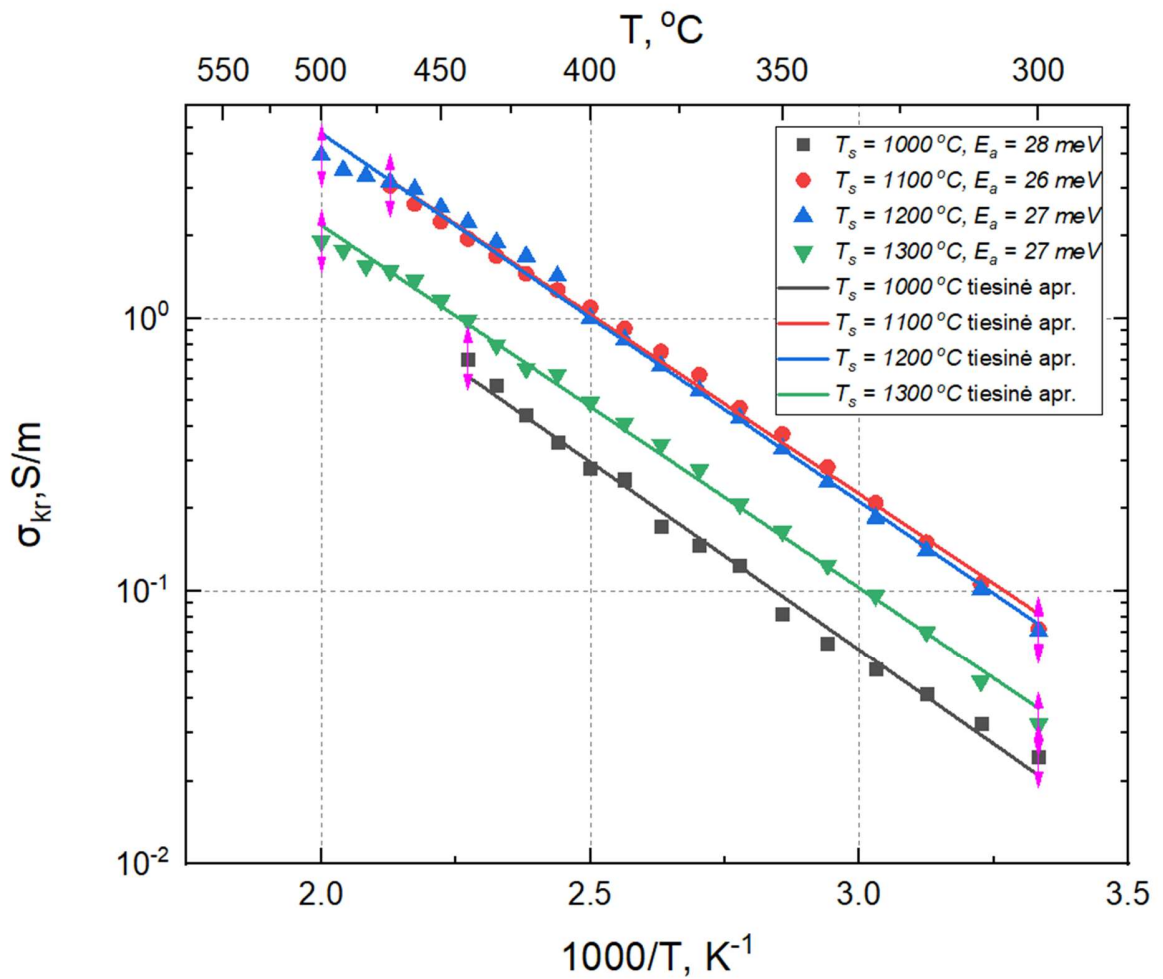
21 pav. 4 bandinio impedanso spektras ir pavaizduotos ekvivalentinės grandinės tinkinimo kreivė, kai bandinio temperatūra yra 300 K.

1, 2, 4, 6 bandinių tarpkristalitinio laidumo priklausomybė keliant bandinio temperatūrą yra pavaizduota 22 pav. Matoma, kad 4 bandinys pasižymi geriausiu laidumu, kas koreliuoja su 14 pav. gautomis tankio vertėmis – tankiausiai ir tolygiausiai sukepę LLTO grūdeliai sukuria ličio jonams daugiau galimybių peršokti į vakansijas, kai jiems yra suteikiama pakankamai energijos. Taip pat iš tiesinės aproksimacijos polinkio išskaičiuotos aktyvacijos energijos vertės, kurios sutampa su kito straipsnio vertėmis [5]. Jos parodo reikalingą energiją ličio jonui peršokti potencinį barjerą į kitą vakansiją.



22 pav. 1, 2, 4, 6 bandinių tarpkristalitinio laidumo priklausomybė nuo bandinio temperatūros.

1, 2, 4, 6 bandinių tarpkristalitinio laidumo priklausomybė keliant bandinio temperatūrą yra pavaizduota 23 pav. Jame taip pat išskaičiuotos aktyvacijos energijos vertės, kurios irgi yra gana panašios į anksčiau minėto straipsnio vertes [5]. Aukštesnėse temperatūrose ($T > 450$ K) pastebimas laidumo rietimasis žemyn dėl to, jog didėjant bandinio temperatūrai, mažėja aktyvacijos energija. Tokį laidumo rietimąsi savo moksliniame straipsnyje publikavo ir A. Kežionis ir kt. [13].

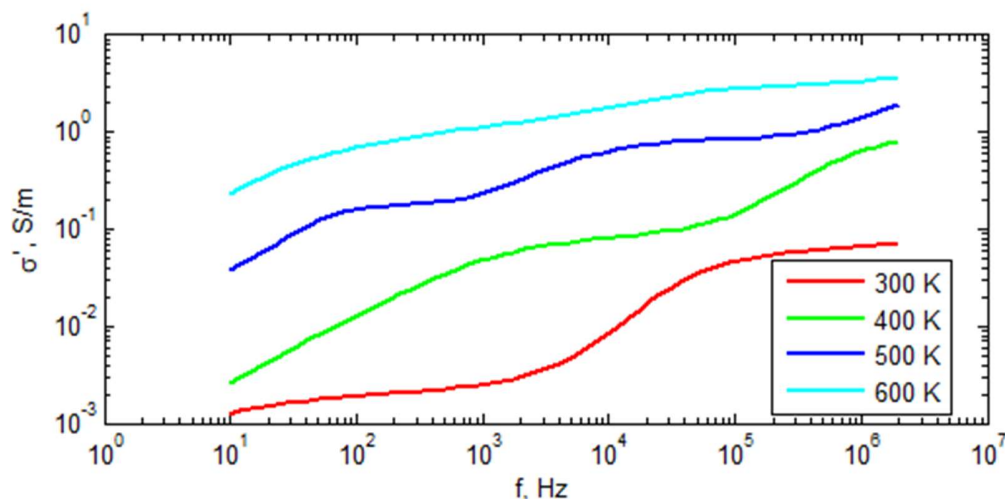


23 pav. 1, 2, 4, 6 bandinių kristalitinio laidumo priklausomybė nuo bandinio temperatūros.

Iš 16, 22, 23 pav. pastebėjus, kad 4 bandinio rezultatai, kaip ir buvo tikimasi, yra geriausi, todėl toliau bus analizuojamas tik šis bandinys.

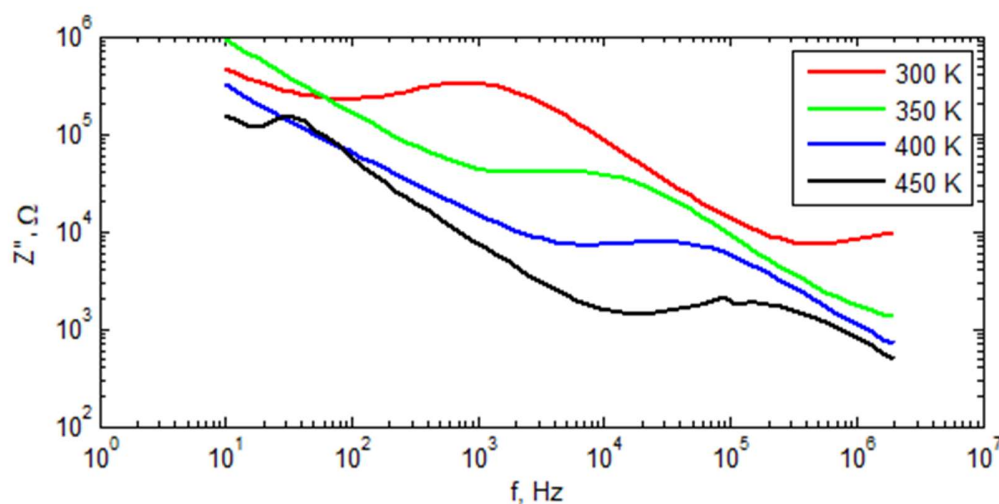
4 bandinio laidumo realios dalies priklausomybė nuo dažnio keičiant bandinio temperatūrą yra atvaizduota 24 pav. Iš jo matyti, kad keliant bandinio temperatūrą, galima pasiekti didesnę laidumą. Tai rodo, jog jonų šokinėjimas yra termiškai aktyvuotas procesas – temperatūra suteikia jonams papildomos energijos reikalingos peršokti potencialinį barjerą. Taip pat yra žinoma, kad jonų judriui stiprią įtaką daro temperatūra. Ties 300 K pastebima, kad žemuose dažniuose laidumas praktiškai nesikeičia. Tai aiškinama modeliu, aprašytu Pradhan ir kt. [14] straipsnyje. Jame teigiama, kad laidumas nesikeičia žemuose dažniuose, o aukštuose atsiskleidžia dispersija. Pagal šuolio relaksacijos modelį (ang. jump relaxation model), labai žemuose dažniuose ($\omega \rightarrow 0$) jonas gali lengvai peršokti į kaimyninę vakansiją, taip prisidėdamas prie nuolatinės srovės laidumo. Aukštesniuose dažniuose, tikimybė jonui grįžti į savo

pradinę vietą padidėja dėl trumpo laikinio ciklo. Ši tikimybė koreliuotam jono šokinėjimui pirmyn atgal yra atsakinga už pamatytą laidumo dispersiją aukštuose dažniuose.



24 pav. 4 bandinio ($T_s = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) laidumo realios dalies priklausomybė nuo dažnio keičiant bandinio temperatūrą nuo 300 iki 600 K.

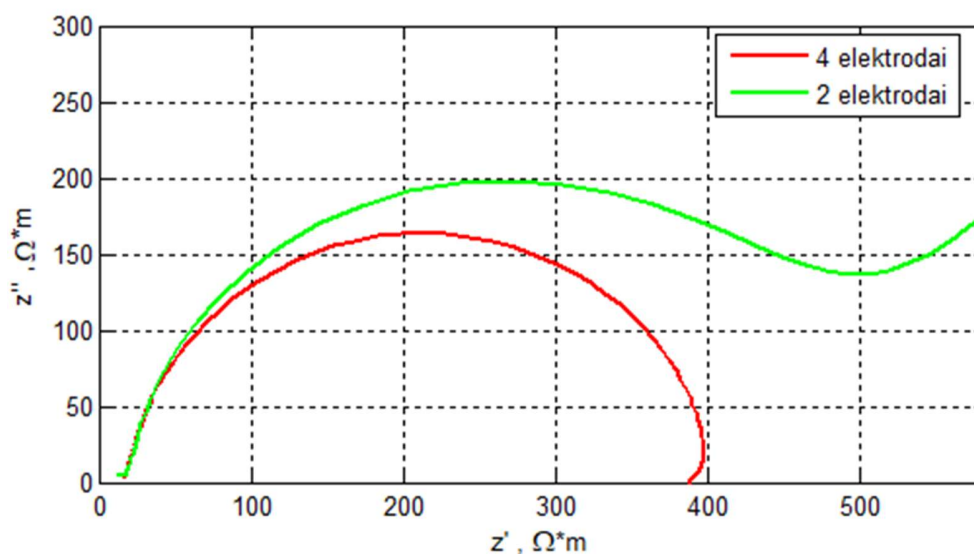
4 bandinio impedanso menamos dalies kitimas nuo dažnio keičiant bandinio temperatūrą yra matomas 25 pav. Jis svarbus tuo, jog galima pastebėti impedanso maksimumus ties tam tikru dažniu. Toks dažnis vadinamas relaksacijos dažniu ir šis maksimumas parodo relaksacijos procesą, vykstantį bandinyje.



25 pav. 4 bandinio ($T_s = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) impedanso menamos dalies priklausomybė nuo dažnio keičiant bandinio temperatūrą nuo 300 iki 450 K.

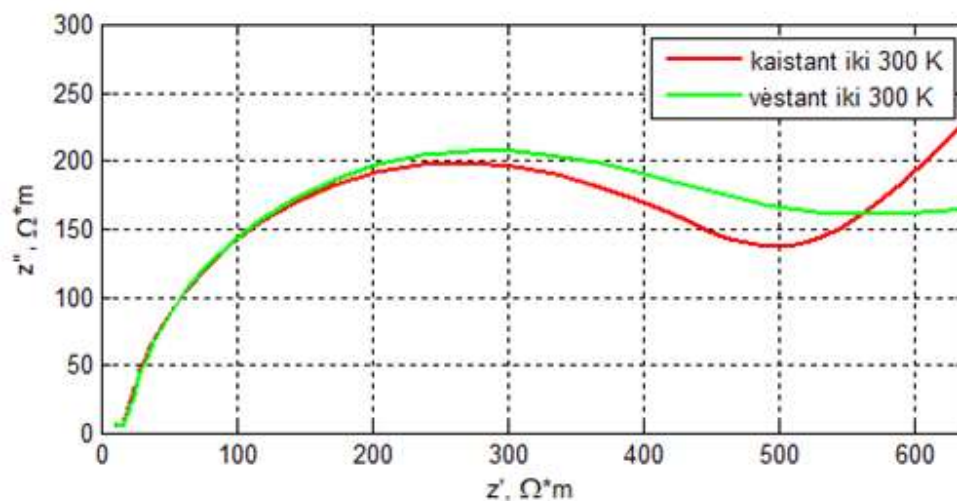
Maksimumų atsiradimų priežastys aprašytos Bhosale ir kt. [15] straipsnyje, kuriame aptariami relaksacijos procesai. Šiuo atveju, grafikuose matomas vienas relaksacinis procesas, vykstantis tarpkristalitinėje terpėje. Smailės poslinkis keliant temperatūrą siejamas su tuo, kad relaksacijos laiko konstanta τ_r tarpkristalitiniam krūvio judėjimui mažėja. Relaksacijos dažnio funkcija stipriai priklauso nuo temperatūros. Žemose temperatūrose ir žemuose dažniuose vyksta kristalitų poliarizacija, nes jonus blokuoja tarpkristalitinių terpių barjeras. Keliant temperatūrą, atsiranda smailės poslinkis ir mažėja impedansas, kas tik įrodo, kad tai yra termiškai aktyvuotas procesas.

Analizuojant 4 bandinio impedanso spektrus ties skirtingomis temperatūromis, buvo siekiama pritaikyti ekvivalentinę grandinę, kuri galiotų visiems spektrams, tačiau to padaryti nepavyko dėl spektrams daromos elektrodų įtakos. Ją galima pastebėti 26 pav., kuriame lyginami impedansų spektrai matuojant bandinį dviejų ir keturių elektrodų metodais. Jis parodo, jog elektrodai prie žemų dažnių daro didelę įtaką spektro matavimams ir gali trukdyti tiksliai nustatyti tarpkristalitinės terpės laidumus.



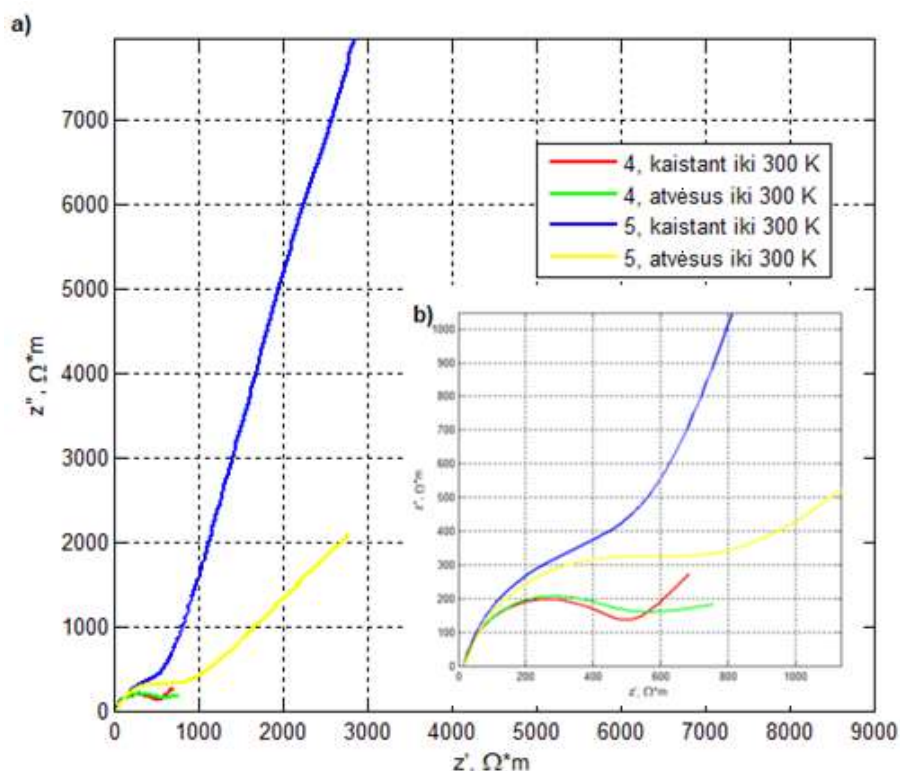
26 pav. 4 bandinio impedanso spektrai išmatuoti dviejų ir keturių elektrodų metodais, kai bandinio temperatūra yra 300 K.

Buvo lyginami bandinio spektrai kai bandinys buvo kaitinamas iki 300 K temperatūros ir kai bandinys po kaitinimo iki 700 K buvo atvėsęs iki 300 K. Tai matoma 27 pav. Grafikas atskleidžia, kad bandiniui vėstant, spektro dalys, atsakingos už elektrodą, išsiskiria: apie tai būtų galima spėti, jog sandūroje ties bandiniu ir elektrodu procesai turi skirtingus indėlius bandinio laidumui priklausomai nuo to, iš kokios temperatūros yra matuojamas pakaitintas ar atvėsęs bandinys.



27 pav. 4 bandinio impedanso spektrai, kai bandinys buvo užkaitintas iki 300 K ir kai bandinys buvo atvėsęs iš 700 K iki 300 K temperatūros.

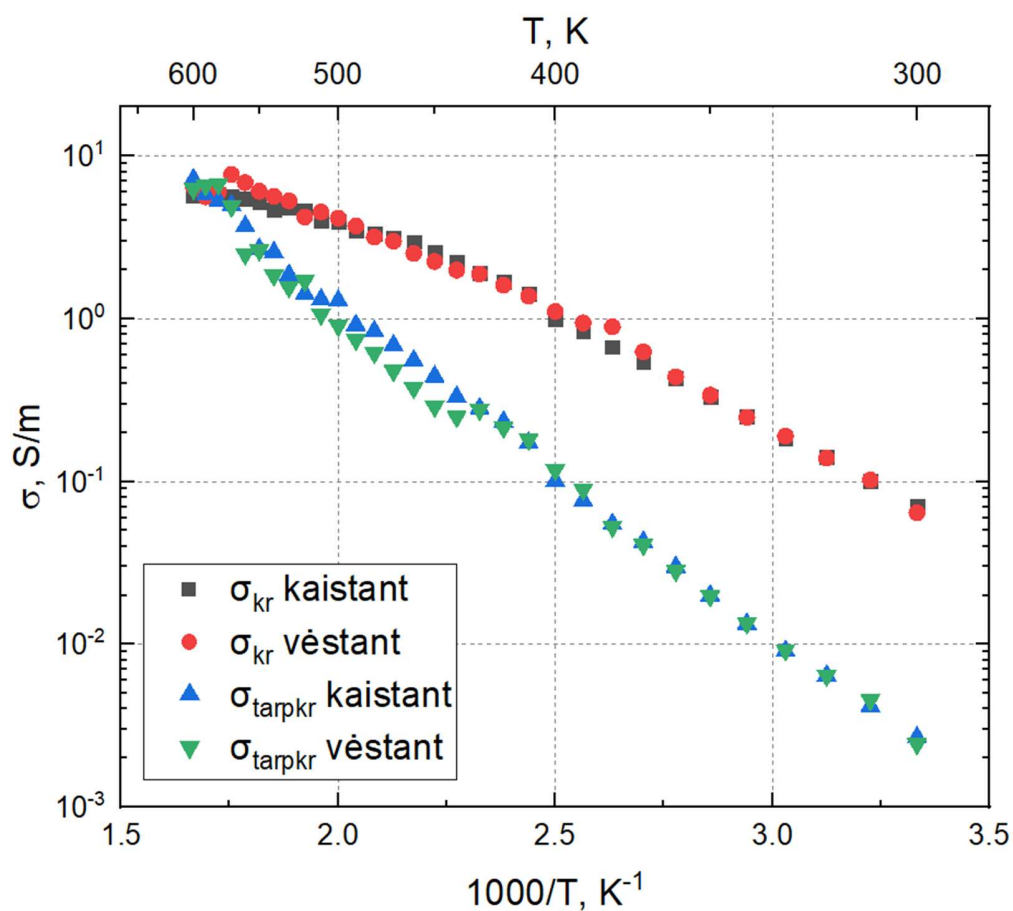
Dar didesni nesutapimai matomi 28 pav., kuriame lyginami 4 ir 5 bandinių impedanso spektrai bandinius kaitinant ir jiems vėstant.



28 pav. a) 4 ir 5 bandinių impedanso spektrai atitinkamai juos pakaitinus iki 300 K ir jiems atvėsus iki 300 K
b) priartintas vaizdas

Šis grafikas atskleidžia, kad norint tiksliai nustatyti keramikos mechanizmus būtina pasirinkti tinkamą elektrodų ploto ir bandinio ilgio santykį.

Visgi palyginus 4 bandinio kristalitinio ir tarpkristalitinių terpių laidumų vertes bandiniui kaistant iki 600 K ir jam atvėsus iki 300 K, pastebima, kad vertės per daug nesiskiria (29 pav.). Tačiau analizuojant verta apsvarstyti, kiek įtakos šioms vertėms turi elektrodo dalis ir kokios tikslios gali būti gaunamos laidumo vertės.



29 pav. 4 bandinio kristalitinio ir tarpkristalitinių terpių laidumo priklausomybė kaitinant bandinį iki 600 K ir jam vėstant iki 300 K.

Išvados

Šiame darbe buvo siekiama išsiaiškinti, kokią įtaką turi $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ keramikos mikrostruktūra jos elektrinėms savybėms. Gauti rezultatai leidžia daryti šias išvadas:

1. Didinant LLTO keramikos kepinimo temperatūrą ir esant tai pačiai kepinimo trukmei gaunami didesnių matmenų kristalitai.
2. 1000 °C temperatūra yra nepakankama LLTO keramikų sukepinimui. SEM nuotraukos atskleidė nesusiformavusias mikrostruktūras, kas lėmė mažą santykinį keramikos tankį ir žemą bandinio laidumą.
3. Mikrostruktūra, turinti tolygiausią kristalitų ir jų dydžių pasiskirstymą (1200 °C atveju), pasižymi aukščiausiu joniniu kristalitiniu ($\sigma_{kr} = 0,07 \text{ S/m}$ kai $T = 300 \text{ K}$) ir tarpkristalitiniu ($\sigma_{tarpkr} = 0,002 \text{ S/m}$ kai $T = 300 \text{ K}$) laidumais.

Literatūra

1. Bhalla, A. S., Guo, R., & Roy, R. (2000). The perovskite structure - A review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, 4(1), 3–26.
<https://doi.org/10.1007/s100190000062>
2. William D. Callister, J., & Rethwisch, D. G. (2013). Phase Transformations: Development of Microstructure and Alternation of Mechanical Properties. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 356–407.
3. Stramare, S., Thangadurai, V., & Weppner, W. (2003). Lithium Lanthanum Titanates: A Review. *ChemInform*, 34(52), 3974–3990. <https://doi.org/10.1002/chin.200352244>
4. Zhao, Q., Stalin, S., Zhao, C. Z., & Archer, L. A. (2020). Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries. *Nature Reviews Materials*, 5(3), 229–252. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0165-5>
5. Inaguma, Y. (1993). (Received 28 January 1993 by C.N.R. Rao). *Solid State Communication*, 86(10), 689–693.
6. Thangadurai, V., & Weppner, W. (2006). Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research. *Ionics*, 12(1), 81–92. <https://doi.org/10.1007/s11581-006-0013-7>
7. Lu, X., & Yang, D. (2017). Effect of sintering conditions on perovskite lithium-based ion conductor. *Emerging Materials Research*, 6(2), 234–238. <https://doi.org/10.1680/jemmr.17.00009>
8. Kežionis, A., Butvilas, P., Šalkus, T., Kazlauskas, S., Petrulionis, D., Žukauskas, T., Kazakevičius, E., & Orliukas, A. F. (2013). Four-electrode impedance spectrometer for investigation of solid ion conductors. *Review of Scientific Instruments*, 84(1). <https://doi.org/10.1063/1.4774391>
9. Bohnke, O. (2008). 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), 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.022>
10. Woosung Choi, Heon-Cheol Shin, Ji Man Kim, Jae-Young Choi, and Won-Sub Yoon, Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries, J. Electrochem. Sci. Technol. 2020, 11(1), 1-13
11. ZView2 (3.1c). Scribblers Associates.
12. Shicheng Yu, Sebastian Schmohl, Zigeng Liu, Marija Hoffmeyer, Nino Schön Florian Hausen, Hermann Tempel, Hans Kungl, Hans-D. Wiemhöfer and Rüdiger-A. Eichel, Insights into a layered hybrid solid electrolyte and its application in long lifespan high-voltage all-solid-state lithium batteries, J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 3882-3894
13. Kežionis, A., Kazakevičius, E., Kazlauskas, S., & Žalga, A. (2019). Metal-like temperature dependent conductivity in fast Li^+ ionic conductor Lithium Lanthanum Titanate. *Solid State Ionics*, 342(February). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115060>

14. Pradhan, D. K., Choudhary, R. N. P., & Samantaray, B. K. (2009). Studies of dielectric and electrical properties of plasticized polymer nanocomposite electrolytes. *Materials Chemistry and Physics*, 115(2–3), 557–561. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.01.008>
15. Bhosale, A. G., Joshi, R., Pawar, S. S., Betty, C. A., Mishra, R., Pillai, C. G. S., & Pawar, S. H. (2011). Relaxation studies of bulk samarium doped ceria electrolyte. *Ionics*, 17(1), 61–68. <https://doi.org/10.1007/s11581-010-0483-5>

Santrauka

Paulius Gebrauskas

LLTO keramikų mikrostruktūros įtaka jų elektrinėms savybėms

Darbo tikslas - ištirti, kokią įtaką turi LLTO keramikų mikrostruktūra elektrinėms savybėms. Pagamintos $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ kietųjų elektrolitų keramikos pasirenkant 1000, 1100, 1200, 1300 °C kepinimo temperatūras. Keramikų mikrostruktūra ištirta skenuojamu elektronų mikroskopu (SEM). SEM nuotraukos parodo, kad renkantis skirtingas kepinimo temperatūras, galima gauti skirtingas keramikų mikrostruktūras. LLTO bandiniai buvo ištirti impedanso spektroskopijos metodu. Atlikta spektrų analizė norint suprasti kaip keramikų tankis ir mikrostruktūra daro įtaką elektrinėms savybėms. Optimali mikrostruktūra buvo sukurta su 1200 °C kepinimo temperatūra.

The influence of LLTO ceramics microstructure on their electrical properties

The aim of this work was to analyze how different microstructures of LLTO ceramics influences their electrical properties. Solid electrolyte ceramics of $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ were sintered. Sintering temperatures of 1000, 1100, 1200, 1300 °C were selected. The microstructure of prepared samples was investigated by SEM. SEM images show that different microstructure of ceramics can be achieved by choosing different sintering temperatures. LLTO samples were measured by impedance spectroscopy. Various investigations of spectra were made to understand how the ceramics density and microstructure affects electrical properties. The optimal microstructure was created with sintering temperature of 1200 °C.