

VILNIAUS UNIVERSITETO  
FIZIKOS FAKULTETO  
TAIKOMOSIOS ELEKTRODINAMIKOS IR TELEKOMUNIKACIJŲ INSTITUTAS

Lukas Krivickas

DIDELIŲ JONŲ LAIDUMAS KERAMIKOSE SU PEROVSKITO STRUKTŪRA

MAGISTRO STUDIJŲ BAIGIAMASIS DARBAS

Elektronikos ir telekomunikacijų technologijų studijų programa

Studentas

Lukas Krivickas

Leista ginti

Darbo vadovas

Tomas Šalkus

Instituto direktorius

prof. Robertas Grigalaitis

Vilnius 2024

## Turinys

Įvadas.....	3
1. Literatūros apžvalga .....	4
1.1. Perovskitų struktūra.....	4
1.2. Superjoninių medžiagų su perovskitų struktūra elektrinis laidumas .....	7
1.3. Elektrostrikcija .....	10
2. Tyrimo metodika.....	12
2.1. Bandinių paruošimas .....	12
2.2. Impedansinė spektroskopija .....	14
2.3. Kietųjų elektrolitų impedanso matavimai žemuose dažniuose.....	17
3. Rezultatų aptarimas .....	19
4. Išvados.....	28
5. Literatūros sąrašas .....	29
Summary.....	32
Santrauka .....	33

## Įvadas

Perovskitas pirmą kartą buvo atrastas kaip mineralas, sudarytas iš kalcio titano oksido ( $\text{CaTiO}_3$ ) [1]. Šį mineralą 1839 m. Uralo kalnuose pirmą kartą atrado Gustavas Rose'as ir pavadino jį rusų mineralogo L. A. Perovskio vardu. Šiuo metu perovskitais yra vadinamos medžiagos, pasižyminčios tam tikra kristaline struktūra.

Pastaruoju metu dėl savo unikalių savybių ir galimo pritaikymo perovskitai sulaukė didelio dėmesio medžiagų mokslo ir energetikos tyrimų srityje. Mokslininkai toliau tyrinėja ir kuria naujas perovskitų pagrindu pagamintas medžiagas, kurių savybės pritaikytos konkrečioms reikmėms, todėl perovskitų mineralai yra įdomi ir sparčiai besivystanti mokslinių tyrimų sritis. Viena iš plačiai tyrinėjamų perovskitų savybių yra joninis laidumas. Ši savybė gali būti įvairiai pritaikoma.

Perovskitai gali būti naudojami dujų atskyrimo procesams, pavyzdžiui, deguonies, azoto, ar vandenilio išskyrimui oro atskyrimo įrenginiuose. Šių membraninių technologijų efektyvumas priklauso nuo greito jonų pernešimo per perovskito membraną.

Perovskitų medžiagos tiriamos siekiant jas naudoti kietojo kūno baterijose kaip kietuosius elektrolitus. Kietakūnių baterijų pranašumai, palyginti su tradicinėmis baterijomis su skystaisiais elektrolitais, gali būti tokie: saugumas, energijos tankis ir ciklo trukmė.

Taip pat vykdomi platūs tyrimai dėl perovskitų naudojimo gaminant saulės baterijas ir įvairius jutiklius.

Apibendrinant galima teigti, kad moksliniai perovskitų medžiagų joninio laidumo tyrimai yra labai svarbūs siekiant atskleisti visą jų potencialą įvairiose energetikos, aplinkosaugos ir elektrochemijos srityse. Suprasdami veiksnius, darančius įtaką jonų pernašai perovskituose, tyrėjai gali kurti strategijas, kaip pagerinti jų veikimą ir paspartinti novatoriškų technologijų kūrimą. Perspektyvios perovskitų panaudojimo galimybės į šią sritį įtraukia vis daugiau ir daugiau tyrėjų.

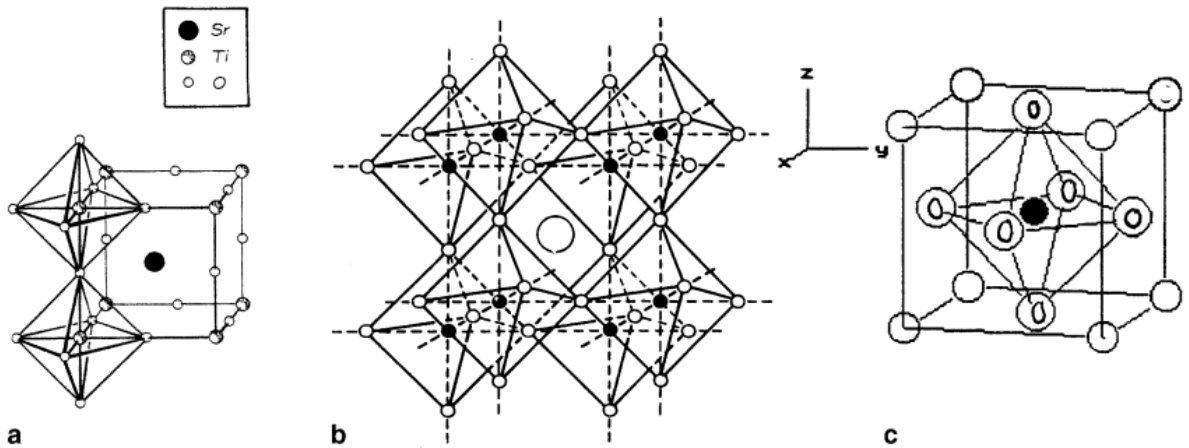
Šio darbo atveju, be jau paminėtų perspektyvių perovskitų savybių, didelių jonų  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  laidumas gali turėti ženklios įtakos elektrostruktūrai, medžiagos savybei, kuri gali pritaikyta jutiklių gamybai.

Šio darbo tikslas yra ištirti joninį laidumą medžiagose su perovskitine struktūra, kurių iki šiol niekas netyrinėjo:  $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{TaO}_3$ .

# 1. Literatūros apžvalga

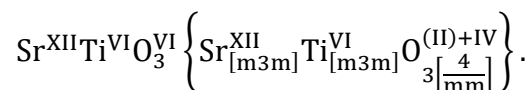
## 1.1. Perovskitų struktūra

Perovskitas - tai medžiaga, kurios kristalinė struktūra atitinka formulę  $ABX_3$ . „A“ ir „B“ yra du teigiamai įkrauti jonai (t. y. katijonai), dažnai labai skirtingo dydžio, kur A jonai yra didesni už B jonus. „X“ yra neigiamai įkrautas jonas (anijonas, dažniausiai deguonis), kuris jungiasi su abiem katijonais. Literatūroje idealiai perovskito struktūrai apibrėžti dažnai naudojamas  $SrTiO_3$  pavyzdys [2] [37], kurio struktūra yra pavaizduota 1 paveiksle.



1 pav. (a) Ideali perovskito struktūra, pavaizduota naudojant  $SrTiO_3$  [2-4]; (b) ir (c) Kai kurie kiti perovskito struktūros vaizdavimo būdai [2]

$SrTiO_3$  (idealusis perovskitas) turi labai paprastą jonų išsidėstymą. Titano atomai išsidėstę kubo kampuose, o stroncio atomai - centre. Deguonis yra dvylikos kubo briaunų centruose, todėl susidaro kampų dalijamos  $TiO_6$  oktaedrų virtinės, kurios trimačiuose matmenyse tęsiasi be galo.  $TiO_6$  oktaedrai yra tobuli -  $90^\circ$  kampai ir šeši vienodi Ti-O ryšiai. Kiekvieną Sr atomą supa dvylika vienodai nutolusių deguonies atomų. Struktūrinė formulė, aiškiai užrašyta su kiekvieno jono koordinaciniu skaičiumi ir vietine simetrija, yra tokia [2]:



Gerai žinoma, kad perovskito struktūrą galima plačiai modifikuoti atsižvelgiant į sudėtį, kai galima pakeisti perovskito  $ABX_3$  A ir (arba) B vietos katijonus, kad būtų išgauta tam tikra savybė, pavyzdžiui, laidumas, katalizinis aktyvumas. Taip gaunama daugybė medžiagų, kurios laikomos potencialiais deguonies jonų laidininkais. Tačiau sunkumų kyla prognozuojant didelio joninio laidumo sistemas [3].

Goldschmidt ir kiti [23] perovskitų ( $ABX_3$ ) struktūroms įvedė tolerancijos koeficiento sąvoką, kuri yra A vietos katijono priderinimo prie kubinio kampo, dalijančio oktaedrinį tinklą, matas. Kubiniame perovskite dvigubas B-X ryšio ilgis yra narvelio kraštinė, o dvigubas A-X ryšio ilgis yra lygus narvelio paviršiaus įstrižainei. Goldsmith'o pasiūlytas tolerancijos koeficientas yra toks [3]:

$$t = \frac{r_A r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

kur  $r_A$ ,  $r_B$  ir  $r_X$  yra atitinkamai A, B ir X jonų joniniai spinduliai. Ši formulė yra išvesta iš narvelio kubinės geometrijos.

Tolerancijos koeficientas įvestas perovskitų stabilumui įvertinti ir parodė, kad kubinė perovskito struktūra gali išlikti, kai  $0,95 < t < 1,04$ . Tuo tarpu jei  $t$  didesnis nei 1,05, junginys kristalizuosis heksagonine struktūra, o jei  $0,75 < t < 0,9$ , jis įgaus ortorombinę struktūrą. Jei  $t < 0,75$ , junginys nėra perovskitas. Yra ir kitų veiksnių, pavyzdžiui, slėgis, temperatūra, kurie turi įtakos medžiagos kristalinei struktūrai [38], tačiau į juos neatsižvelgiama apskaičiuojant tolerancijos koeficientą [3].

Šie apribojimai nebūtinai rodo, kada perovskito struktūra yra pagrindinės būsenos struktūra ir kada ji susiformuoja. Pavyzdžiui, jei  $t = 1$  ir galioja joninė riba, pagal kurią buvo išvesta  $t$  (tarpatominiai atstumai yra joninių spindulių sumos), šie kriterijai nerodo, kad perovskitas yra pagrindinės būsenos struktūra, o tik tai, kad tarpatominiai atstumai yra tokie, kad gardelės konstantos A-X ir B-X kryptimis gali būti proporcingos perovskito struktūrai [4].

Santykinio jonų dydžio reikalavimai kubinės struktūros stabilumui yra gana griežti, todėl dėl nedidelio išlinkimo ir iškraipymo gali susidaryti kelios, mažiau simetriškos, iškraipytos versijos, kuriose sumažėja A katijonų, B katijonų arba abiejų katijonų koordinaciniai skaičiai.  $BX_6$  oktaedro pakreipimas sumažina nepakankamo dydžio A katijono koordinacijos skaičių nuo 12 iki 8. Ir atvirkščiai, nepakankamo dydžio B katijono išcentravimas oktaedre leidžia jam pasiekti stabilų ryšio modelį. Atsiradęs elektrinis dipolis lemia feroelektriškumo savybę, kuria pasižymi taip deformuoti perovskitai, pavyzdžiui,  $BaTiO_3$  [5].

2 paveiksle yra pavaizduoti cheminiai elementai, kurie gali būti A ir B katijonais. 27 cheminiai elementai gali būti A katijonais ir 35 cheminiai elementai B katijonais. Taigi, teoriškai įmanoma pagaminti 945 skirtingus oksidinius perovskitus, neįskaičiuojant variacijų, kai A arba B jonas gali būti sudėtinis (t.y. sudarytas iš kelių cheminių elementų). Tad nieko keista, kad dar yra neištirtų medžiagų, kurių dalis bus tirama šiame darbe.

	IA											0						
1	H											He						
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII			IB	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Rc	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Lanthanide Series	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinide Series	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

2 pav. Cheminiai elementai, kurie gali būti panaudoti perovskitų gamybai [6]

Perovskitų elektrinės savybės pirmiausia priklauso nuo jų kristalinės struktūros (simetrijos) ir elektroninės struktūros. Kristalinė struktūra lemia dipolių momentą, o elektroninė struktūra lemia paviršinius krūvius, taip pat joninį ir elektroninį laidumą, kurie lemia bendrą medžiagos elgseną. Svarbiausios perovskitų savybės yra krūvininkų pernaša, feroelektriškumas ir dielektrinės/puslaidininkinės charakteristikos [7].

## 1.2. Superjoninių medžiagų su perovskitų struktūra elektrinis laidumas

Paprastai joninis laidumas atsiranda dėl jonų judėjimo, kitaip negu elektroninis – dėl elektronų srauto. Joninis laidumas didėja kylant temperatūrai [8].

Skirtingai nuo įprastinių puslaidininkų, kurie dažniausiai ruošiami kaip monokristalai, metalų oksidai ir kitos joniniu ryšiu pasižyminčios medžiagos dažniausiai ruošiamos polikristaliniu pavidalu. Tai lemia didelį būdingą grūdelių ribų tankį. Šie plokšti defektai gali būti elektriškai aktyvūs, todėl blokuoja krūvininkus, kai jie bando pereiti iš vieno grūdelio į gretimą grūdėlį. Literatūroje šis poveikis siejamas su krūvininkų išsekimu, atsirandančiu dėl to, kad elektriškai įkrautus grūdelių ribos branduolius kompensuoja gretimos priešingo krūvio erdvinio krūvio sritys. Kai šiose sąsajose susidaro potencialo barjerai, atsiranda stipri visų judriųjų krūvininkų defektų erdvinė priklausomybė, todėl defektų profiliai labai skiriasi nuo tų, kurie yra grūdeliuose už erdvinio krūvio sričių ribų [9] [10].

Grūdelių ribos ir kitos sąsajos, pavyzdžiui, paviršiai turi įtakos defektams ir pernašai metalų oksiduose ir susijusiose medžiagose. Priklausomai nuo grūdelių ribos šerdies krūvio, defektų koncentracija (defektai, kurių krūvis toks pat kaip šerdies) gali labai sumažėti, o kitų defektų (defektų, kurių krūvis priešingas nei šerdies) – labai padidėti. Kai kuriems prietaisams (pvz., varistoriams, ribinio sluoksnio kondensatoriams ir teigiamo temperatūros koeficiento (PTC) termistoriams) daugumos krūvininkų nuskurdinimas yra naudingas, o kitų (pvz., kietųjų elektrolitų ir didelės temperatūros superlaidininkų) veikimas nukenčia. Nanokristaliniuose kietuosiuose kūnuose atstumas tarp grūdelių ribų (arba, nanodimensinių daugiasluoksnių sluoksnių atveju, atstumas tarp sluoksnių) gali sumažėti žemiau erdvinio krūvio pločio, todėl savybės nebėra kontroliuojamos tūrinių defektų pusiausvyros [10]. Dėl to savybės gali smarkiai skirtis nuo tų, kuriomis pasižymi identiškos sudėties, bet didesnių grūdelių arba didesnių tarpų tarp sluoksnių medžiagos. Panašiai plonos plėvelės su atviru paviršiumi yra jautrios dujinių rūšių chemisorbcijai ir dėl to prie paviršiaus esančioje plėvelėje susidaro nuskurdinta arba praturtinta sritis [9]. Tokie reiškiniai ypač svarbūs projektuojant ir eksploatuojant puslaidininkinių oksidų pagrindu veikiančius dujų jutiklius [11].

Perovskitų krūvininkų pernašos savybes lemia krūvininkų judrumas, difuzijos ilgis, efektyvioji masė ir gyvavimo trukmė [43]. Feroelektriniai oksidų perovskitai paprastai turi trumpą nešlių difuzijos nuotolį ir gyvavimo trukmę dėl didelio draustinės juostos energijos tarpo, todėl, priešingai nei hibridiniai halogenidų perovskitų feroelektrikai [39], pasižymi prastomis krūvio pernašos savybėmis. Tačiau dipoliai, domenai ir ribos palengvina krūvininkų atskyrimą.

Dėl paviršinių krūvių, jonų, dipolių ir elektronų buvimo sunku nustatyti tikrąjį laidumo mechanizmą feroelektrikuose. Tačiau apskritai krūvio pernaša feroelektriniuose perovskituose vyksta arba dėl tūrinio (Pulo-Frenkelio emisija, ominis laidumas, krūvininkų šuoliai ir erdvinis krūvininkų laidumas) arba (ir) sąsajos (Šotkio emisija ir Faulerio-Nordheimo tuneliavimas) efektų derinio [12].

Perovskitų oksidai, pasižymintys dideliu Li jonų laidumu pasižymi geru šiluminiu ir cheminiu stabilumu aukštesnėje temperatūroje [13] [44]. Ličio lantano titanato  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  (LLT) keramika ir jos dariniai taip pat pasižymi dideliu laidumu, pavyzdžiui,  $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$  ( $x = 0,11$ ) vidinis jonų laidumas,  $\sigma$ , kambario temperatūroje yra  $\sim 10^{-3} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$  [11-14]. LLT susideda iš fazių mišinio, t. y. aukštos temperatūros fazės, turinčios kubinę Pm3m simetriją ( $\alpha$ -LLT), ir žemesnės temperatūros  $\beta$ -LLT fazės, turinčios tetragoninę P4/mmm simetriją [14-15]. Kubinėje  $\alpha$ -LLT fazėje A vietos katijonai, kurie yra  $\text{Li}^+$  ir  $\text{La}^{3+}$ , išsidėstę atsitiktinai, o sutvarkytos  $\beta$ -LLT A vietos turėjo dvigubą perovskito struktūrą, kurioje pakaitomis išsidėstę La praturtintos ir Li bei vakansijų sluoksniai [14-15].

Viename iš tyrimų [13] siekiant pagerinti  $\text{Li}^+$  jonų laidumą, LLT struktūros perovskituose, buvo ištirti įvairūs metodai. Tokie priedai kaip  $\text{SiO}_2$  ir  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  [16] veiksmingai mažina grūdelių ribų varžą, taip pagerindami žemo dažnio  $\text{Li}^+$  jonų laidumą. Tačiau legiravimas šiais junginiais sumažino  $\text{Li}^+$  jonų laidumą grūdelių viduje.

Kitame darbe buvo nustatytas  $\text{Li}^+$  jonų laidumas visiškai pakeitus La į Nd [17]. Keramikos  $\text{Nd}_{0,55}\text{Li}_{0,34}\text{TiO}_3$ , kurioje La buvo visiškai pakeistas, laidumas buvo  $\sim 10^{-7} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$ , t. y. keturiomis eilėmis mažesnis už Nd nelegiruotos medžiagos laidumą. Kadangi neodimio jono ( $\text{Nd}^{3+}$ ) joninis spindulys yra 0,127 nm (koordinacinis skaičius yra 12), t. y. šiek tiek didesnis už  $\text{Li}^+$  ( $\sim 0,124$  nm) [21] ir šiek tiek mažesnis už  $\text{La}^{3+}$  (0,136 nm),  $\text{Nd}^{3+}$  veikia kaip tarpinio kaupimo jonas, kuris sumažina gardelės iškraipymus, todėl kietajame tirpale susidaro stipriai netvarkingi A gardelės mazgai [13].

Dar vienas svarbus parametras, turintis įtakos joniniam laidumui yra aktyvacijos energija. Aktyvacijos energija apibūdina energiją, kurios reikia, kad jonas pereitų į gretimą gardelę [18].

Tyrime, kurį atliko Lucie McGovern ir kiti [18], buvo tiriama aktyvacijos energijos priklausomybė nuo grūdelio dydžio  $\text{MAPbBr}_3$  perovskite. Šiame darbe nustatyta, kad kristalitinė aktyvacijos energija stipriai didėja didėjant grūdelių dydžiui, kol didesniuose nei 5  $\mu\text{m}$  grūdeliuose pasiekia įsisotinimo būseną. Tarpkristalitinė aktyvacijos energija yra didesnė nei kristalitinės aktyvacijos energijos ir taip pat yra tiesiogiai proporcinga grūdelių dydžiui. Ši aktyvacijos energija



kinta nuo 0,35 iki 0,39 eV MAPbBr<sub>3</sub>, kai vidutinis grūdelių dydis kinta nuo 4,8 iki 11,3 μm. Taigi, bendra tendencija yra aktyvacijos energijos didėjimas su grūdelių dydžiu, o tai rodo, kad didesnių grūdelių migracijos proceso barjeras yra stipresnis. Šis didėjimas iš pradžių yra spartus, o paskui pasiekia įsisotinimo režimą 5-11 μm dydžio grūdeliuose [18].

1 lentelėje pateikti įvairių perovskitų laidumo ir aktyvacijos energijos dydžiai. Nors kristalai yra sudaryti iš skirtingų jonų, matyti bendra tendencija, jog mažesnė aktyvacijos energija sąlygoja didesnę laidumą. Pavyzdžiui, MAPbI<sub>3</sub> (MA reiškia metilamonį [CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]) laidumas yra  $3,7 \times 10^{-9}$  S/cm, o aktyvacijos energija 1,02 eV, kai Li<sub>0.34</sub>La<sub>0.56</sub>TiO<sub>3</sub> laidumas yra  $1,53 \times 10^{-3}$  S/cm, o aktyvacijos energija atitinkamai 0,33 eV.

Nagrinėjant Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub>, La<sup>3+</sup> (1 lentelė, medžiagų numeriai 10-12), jonai struktūroje pasiskirsto netolygiai, sudarydami La turtingus ir La skurdžius sluoksnius, kurie atveria kelius Li<sup>+</sup> migracijai [19]. Šiuo atveju pastebėta, kad laidumas yra tiesiogiai proporcingas dydžiui x, kuris lemia Li ir La santykį medžiagoje. Li<sub>0.36</sub>La<sub>0.54</sub>TiO<sub>3</sub> (x = 0,12) ir Li<sub>0.24</sub>La<sub>0.58</sub>TiO<sub>3</sub> (x = 0,8) laidumai yra atitinkamai  $5,56 \times 10^{-3}$  S/cm ir  $2,2 \times 10^{-3}$  S/cm.

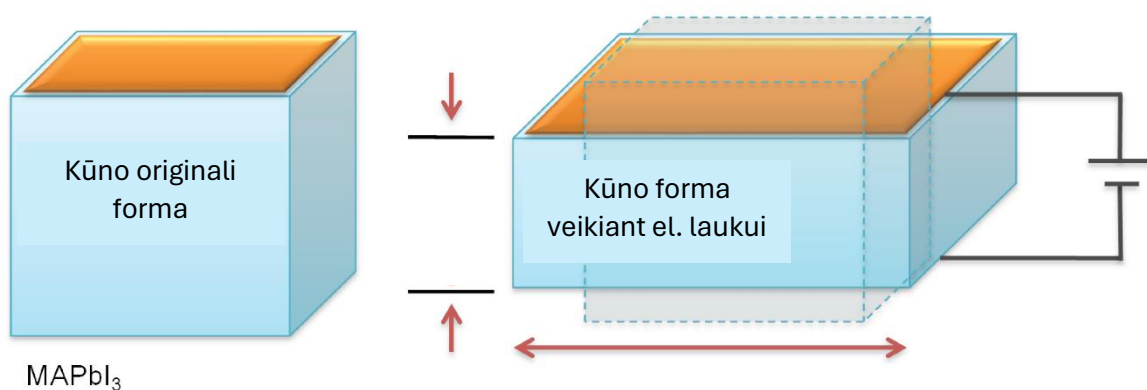
1 lentelė Įvairių perovskitų laidumo ir aktyvacijos energijos palyginimas

Nr.	Šaltinis	Medžiaga	Laidumas, S/cm	Aktyvacijos energija, eV
1.	[41]	Li <sub>0.27</sub> La <sub>0.59</sub> TiO <sub>3</sub>	$6,8 \times 10^{-4}$	0,36
2.	[20]	Li <sub>0.34</sub> La <sub>0.56</sub> TiO <sub>3</sub>	$1,53 \times 10^{-3}$	0,33
3.	[42]	La <sub>0.54</sub> Li <sub>0.36</sub> TiO <sub>3</sub>	$8,9 \times 10^{-4}$	0,29
4.	[20]	Nd <sub>0.55</sub> Li <sub>0.34</sub> TiO <sub>3</sub>	$<10^{-7}$	0,53
5.	[20]	Nd <sub>0.25</sub> Li <sub>0.25</sub> TaO <sub>3</sub>	$<10^{-7}$	0,6
6.	[20]	Li <sub>0.34</sub> Pr <sub>0.56</sub> TiO <sub>3</sub>	$10^{-6}$	0,47
7.	[21]	MAPbI <sub>3</sub>	$3,7 \times 10^{-9}$	1,02
8.	[21]	MAPbBr <sub>3</sub>	$1,7 \times 10^{-9}$	0,73
9.	[21]	MAPbCl <sub>3</sub>	$1,4 \times 10^{-10}$	0,74
10.	[19]	Li <sub>0.24</sub> La <sub>0.58</sub> TiO <sub>3</sub>	$2,2 \times 10^{-3}$	0,33
11.	[19]	Li <sub>0.3</sub> La <sub>0.56</sub> TiO <sub>3</sub>	$3,7 \times 10^{-3}$	0,33
12.	[19]	Li <sub>0.36</sub> La <sub>0.54</sub> TiO <sub>3</sub>	$5,56 \times 10^{-3}$	0,34
13.	[17]	Li <sub>0.25</sub> La <sub>0.25</sub> TaO <sub>3</sub>	$1,4 \times 10^{-4}$	0,35
14.	[22]	LaNi <sub>0.67</sub> Nb <sub>0.33</sub> O <sub>3</sub>	$1,2 \times 10^{-2}$	--
15.	[22]	LaNi <sub>0.5</sub> V <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	$5,4 \times 10^{-2}$	--
16.	[22]	LaNi <sub>0.75</sub> W <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>	$5,4 \times 10^{-2}$	--

### 1.3. Elektrostrikcija

Elektrostrikcija – tai visų izoliacinių arba dielektrinių medžiagų savybė mechaniškai deformuotis veikiant elektriniam laukui. Šis poveikis yra medžiagos viduje esančių jonų poliarizacijos pasekmė [23].

Teigiami jonai pasislenka lauko kryptimi, o neigiami – priešinga kryptimi. Šis poslinkis kaupiasi visoje medžiagoje ir sukelia bendrą deformaciją (pailgėjimą) elektrinio lauko kryptimi. Storis sumažėja statmenomis kryptimis, kurias apibūdina Puasono santykis. Puasono santykis – tai Puasono efekto, kai medžiaga linkusi plėstis kryptimis, statmenomis suspaudimo kryptims, matas [24].



3 pav. Medžiagos elektrostrikcijos savybė [25].

Su poliarizacija susijusį kvadratinį efektą apibrėžia tenzorius sąryšis [26]:

$$x_{kl} = Q_{ijkl} P_i P_j, \quad (1)$$

kur  $x_{kl}$  yra deformacijos tenzorius,  $P_i$  ir  $P_j$  – poliarizacijos vektoriai, o  $Q_{ijkl}$  – elektrostrikcijos koeficiento tenzorius.

Perovskitai pasižymi dideliu elektrostrikcijos koeficientu [25], pavyzdžiui SrTiO<sub>3</sub> elektrostrikcijos koeficientas  $Q = 0.04 \text{ m}^4\text{C}^{-2}$  [27]. Paprastai geri joniniai laidininkai pasižymi didele (kartais vadinama gigantiška) elektrostrikcija. Pavyzdžiui 10mol%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> superjoninės keramikos elektrostrikcijos koeficientas yra  $M_{33}=Q(\epsilon a_0)^2 = 6,47 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$  [40], tačiau klasikinio superjoniko Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> didele elektrostrikcija nepasižymi. Iki šiol nėra patikimo paaiškinimo, kuris susietų elektrines superjoninių medžiagų savybes su elektromechaninėmis

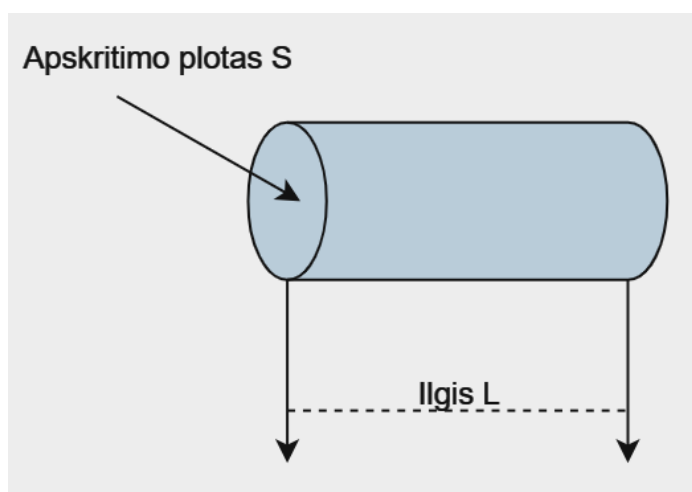
savybėmis. Taigi sistemingas naujų medžiagų elektrinių savybių tyrimas yra itin aktualus siekiant šią problemą išspręsti.

## 2. Tyrimo metodika

### 2.1. Bandinių paruošimas

Kaip jau minėta anksčiau, tyrimui pasitelktos 6 medžiagos:  $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{TaO}_3$ . Šių medžiagų bandiniai yra pavaizduoti 4 paveiksle.

Idant medžiagos būtų tinkamos tyrimui, pirmiausia jas reikėjo tinkamai suformuoti. Visi bandiniai buvo daromi ritinio formos, taip, kad jų diametras būtų ne didesnis kaip 3 mm. Geometriniai parametrai reikalingi tam, kad būtų nustatomos medžiagos, o ne bandinio savybės. Pavyzdžiui, ne varža, bet savitoji varža. Žinant bandinio geometriją (4 pav.), tai nesunkiai galima suskaičiuoti.



4 pav. Bandinio geometrija.

5 paveiksle pavaizduota ritinio formos bandinio struktūra, pagal ją varža bus lygi:

$$R = \rho \frac{4L}{\pi d^2} \quad (2)$$

Iš čia gauname savitąją varžą:

$$\rho = \frac{\pi d^2 R}{4L} \quad (3)$$

Laidumas yra atvirkščias dydis savitajai varžai:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

Visų bandinių matmenys yra pateikiami 2 lentelėje.

2 lentelė Bandinių matmenys

Medžiaga	Skersmuo $d$ , mm	Ilgis $L$ , mm	Apskritimo plotas $A$ , mm <sup>2</sup>
La <sub>0.33</sub> NbO <sub>3</sub>	2,7	1,33	5,73
La <sub>0.33</sub> TaO <sub>3</sub>	2,23	0,92	3,91
Nd <sub>0.33</sub> TaO <sub>3</sub>	2,95	0,84	6,83
Nd <sub>0.33</sub> NbO <sub>3</sub>	2,93	1,06	6,74
Pr <sub>0.33</sub> NbO <sub>3</sub>	2,4	1,58	4,52
Pr <sub>0.33</sub> TaO <sub>3</sub>	2,2	1	3,8

Paruoštų bandinių apskritiminiai paviršiai buvo padengti platinos pasta. Platinos pasta yra sumaišyta su organiniais tirpikliais, kuriuos reikia išgarinti. Bandiniai buvo kaitinami krosnelėje – 1 valandą naudojant 15 V ir 20 minučių 32 V įtampas. Po šių žingsnių bandiniai yra paruošti impedansinės spektroskopijos tyrimams.

## 2.2. Impedansinė spektroskopija

Impedansinė spektroskopija tai yra ne kas kita kaip dažninio atsako matavimas. Kaip signalas įprastai naudojamas sinusoidinis signalas, kurio funkcija yra:

$$V(t) = V_A \sin(2\pi ft) = V_A \sin(\omega t) \quad (6)$$

Tiesinėje sistemoje srovės atsakas į harmoninį įtampos signalą bus to paties dažnio, tačiau su fazės poslinkiu  $\phi$ :

$$I(t) = V_A \sin(\omega t + \phi) \quad (7)$$

Pasitelkus Omo dėsnį, kompleksinę varžą galima aprašyti kaip įėjimo įtampos ir išėjimo srovės santykį:

$$Z^* = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_A \sin(\omega t)}{I_A \sin(\omega t + \phi)} = Z_A \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (8)$$

Taigi (8) formulėje impedansas yra išreikštas 2 dydžiais: fazės pokyčiu  $\phi$  ir varžos amplitudė (moduliu)  $Z_A = |Z|$ .

$$e^{j\phi} = \cos\phi + j\sin\phi \quad (9)$$

Pasitelkus Eulerio sąryšį (9), galima kitaip išreikšti impedanso dedamąsias; kur įėjimo signalas yra lygus:

$$V(t) = V_A e^{j\omega t} \quad (10)$$

O srovės atsakas:

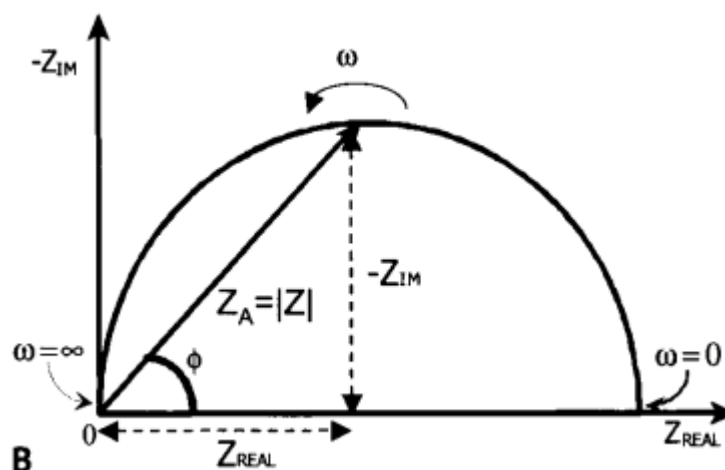
$$I(t) = I_A e^{j\omega t - j\phi} \quad (11)$$

Į 8 lygtį įstatę 10 ir 11 lygtis gauname:

$$Z^* = \frac{V_A e^{j\omega t}}{I_A e^{j\omega t - j\phi}} = Z_A (\cos\phi + j\sin\phi) = Z_{\text{REAL}} + jZ_{\text{IM}} \quad (12)$$

Kur  $Z_{\text{REAL}}$  yra realioji dalis, o  $Z_{\text{IM}}$  – menamoji. Iš čia taip pat gauname, kad fazės pokytis  $\phi$  pasirinktame kampiniame dažnyje  $\omega$  yra santykis tarp menamosios ir realiosios impedanso dalių (5 pav):

$$\text{tg}\phi = \frac{Z_{\text{IM}}}{Z_{\text{REAL}}} \quad (13)$$



5 pav. Kompleksinis  $R / C$  grandinės impedanso spektro grafikas [28].

Gautus spektroskopijos rezultatus įprastai bandoma apibrėžti ekvivalentinėmis el. grandinėmis.

Daugelio realių sistemų negalima pavaizduoti idealiu rezistoriumi ar kondensatoriumi, bet reikia naudoti grandinę, kurioje derinami varžiniai ir talpiniai elementai. Viena iš tipinių grandinių yra  $R / C$  grandinė. Pagal Kirchhofo dėsnį lygiagrečiai grandinei potencialai abiejuose grandinės elementuose yra lygūs, o bendrąją srovę galima apskaičiuoti iš srovių, tekančių rezistoriaus ir kondensatoriaus šakomis, sumos [28]:

$$I(t) = \frac{V(t)}{Z^*} = \frac{V(t)}{R} - \frac{\omega CV(t)}{j} = V(t) \left[ \frac{1}{R} - \frac{\omega C}{j} \right] = V(t) \frac{1 + (\omega RC)^2}{R - j\omega R^2 C} \quad (14)$$

Taigi, impedansas yra lygus [28]:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (15)$$

Gautą impedanso išraišką sudaro realioji ir menamoji dalys. Jei realioji dalis nubraižoma diagramos x ašyje, o menamoji - y ašyje, gaunamas vadinamasis Naikvisto grafikas (5 pav.).

Ekvivalentinės grandinės visada turėtų būti parenkamos remiantis intuیتیviu elektrocheminės sistemos supratimu, jeigu jos pagrįstos sistemos cheminėmis ir fizikinėmis savybėmis ir jose nėra savavališkai parinktų grandinės elementų [29]. Geriausio atitikimo tarp modelio ir eksperimentinių duomenų sąlyga galioja, tačiau geriausio atitikimo gavimas nebūtinai reiškia, kad sukurtas ekvivalentinės grandinės modelis turi fizikinę prasmę. Reikia taikyti žinias apie vykstančius fizikinius procesus, lyginti modelius su eksperimentiniais duomenimis ir stengtis kuo labiau supaprastinti atvaizdavimą.

Dauguma grandinės elementų modelyje yra įprasti elektriniai elementai, pavyzdžiui, rezistoriai, kondensatoriai ir induktoriai. Rezistoriaus varža nepriklauso nuo dažnio ir turi tik realiąją varžos komponentę. Didėjant dažniui didėja induktoriaus varža. Induktoriai turi tik meanamąją impedanso komponentę. Dėl to induktoriaus srovė faziškai paslinkta  $+90^\circ$  įtampos atžvilgiu. Kondensatoriaus impedanso priklausomybė nuo dažnio yra priešinga nei induktoriaus. Didėjant dažniui kondensatoriaus varža mažėja. Kondensatoriai taip pat turi tik menamąją impedanso komponentę. Srovė, tekanti per kondensatorių, įtampos atžvilgiu yra paslinkta faziškai  $90^\circ$  kampu.

Visada reikia atsiminti, kad impedanso analizė yra bandymas sudėtingą reiškinių, apimančių cheminius, fizikinius, elektrinius ir mechaninius komponentus, pavaizduoti grynai elektriniais terminais. Impedanso duomenys dažnai priderinami prie ekvivalentinės grandinės, sudarytos iš grandinės elementų, susijusių su fizikiniais procesais tiriamoje sistemoje. Daugeliu atvejų gali būti naudojami idealūs grandinės elementai, pavyzdžiui, rezistoriai ir kondensatoriai. Tačiau dažniausiai, norint tinkamai aprašyti realių sistemų impedanso atsaką, be idealiųjų grandinių elementų reikia ir paskirstytųjų grandinių elementų. Plečiantis supratimui apie impedanso analizę, buvo įvesti keli papildomi „paskirstytieji“ elementai, kad būtų geriau atkartojamas neidealus modeliuojamų realių procesų pobūdis. Iš kurių vienas, pastovios fazės elementas (*CPE*) [30-32], bei kiti anksčiau paminėti standartiniai grandinės elementai yra išvardyti 3 lentelėje. *CPE* yra talpinis elementas, kurio neigiama fazė tarp srovės ir įtampos nepriklauso nuo dažnio ir kuris interpoliuoja tarp kondensatoriaus ir rezistoriaus [33].

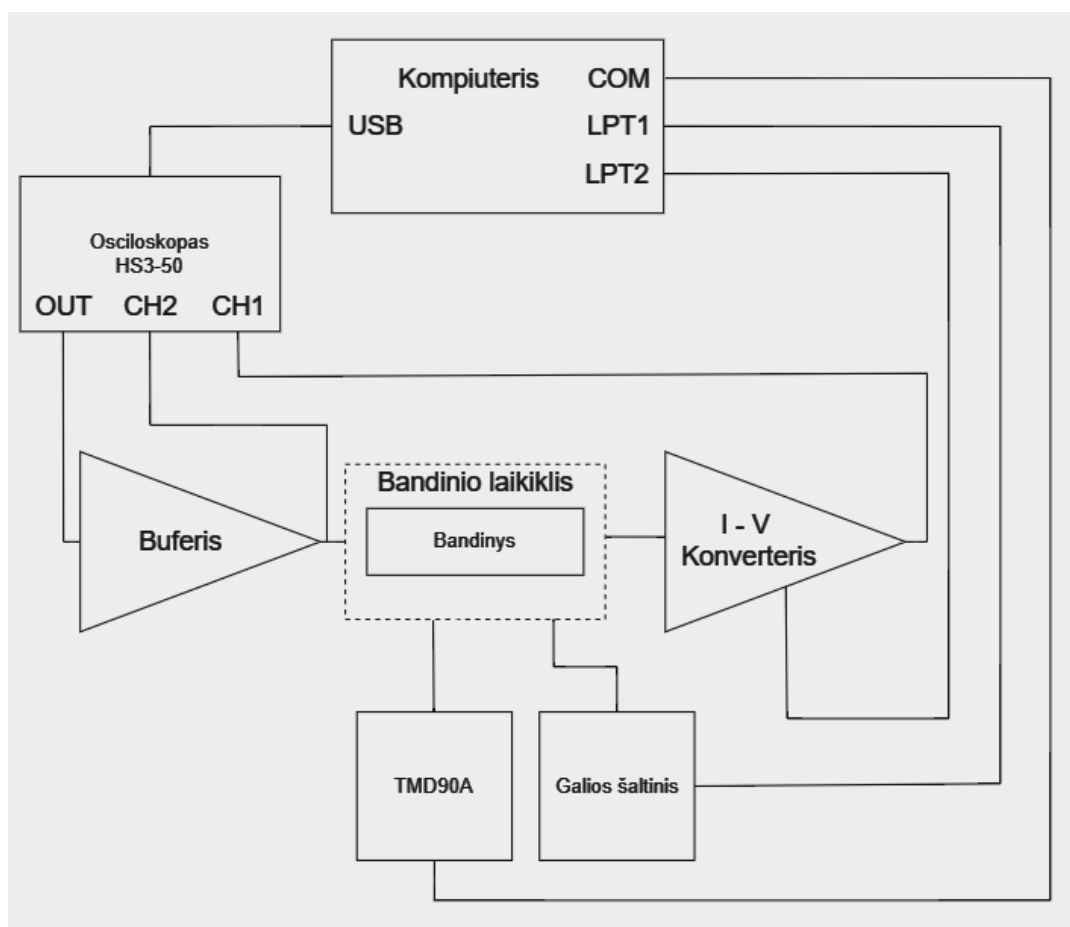
3 lentelė El. grandinės elementai, naudojami sukurti ekvivalentinėms grandinėms.

Komponentas	Trumpinys [matavimo vienetai]	Srovės ir įtampos sąryšis	Impedansas
Rezistorius	$R$ [ $\Omega$ ]	$U = IR$	$R$
Kondensatorius	$C$ [F arba $\Omega^{-1}s$ ]	$I = C \frac{dV}{dt}$	$1/j\omega C$
Induktorius	$L$ [H arba $\Omega s$ ]	$U = L \frac{di}{dt}$	$j\omega L$
Pastovios fazės elementas – CPE [35]	$Q$ [ $\Omega^{-1}s^\alpha$ ]		$\frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$



### 2.3. Kietųjų elektrolitų impedanso matavimai žemuose dažniuose

Tiriamos medžiagos ( $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{TaO}_3$ ) bus analizuojamos žemų dažnių diapazone (10 Hz – 2 MHz), temperatūrai kintant nuo 300 K iki 800 K. Šie dažniniai matavimai bus atliekami tiek temperatūrai kylant, tiek krentant. Principinė tyrimo schema yra pavaizduota 6 paveiksle. Ją sudaro osciloskopas *HS3-50*, buferis, srovės – įtampos konverteris, galios šaltinis, termometras *TMD90A*, kompiuteris ir, žinoma, pats bandinys bei jo laikiklis. Kompiuteris apdoroja visus duomenis bei atlieka matavimus pagal nustatytus parametrus kompiuterinės programos „*Matlab*“ dėka.

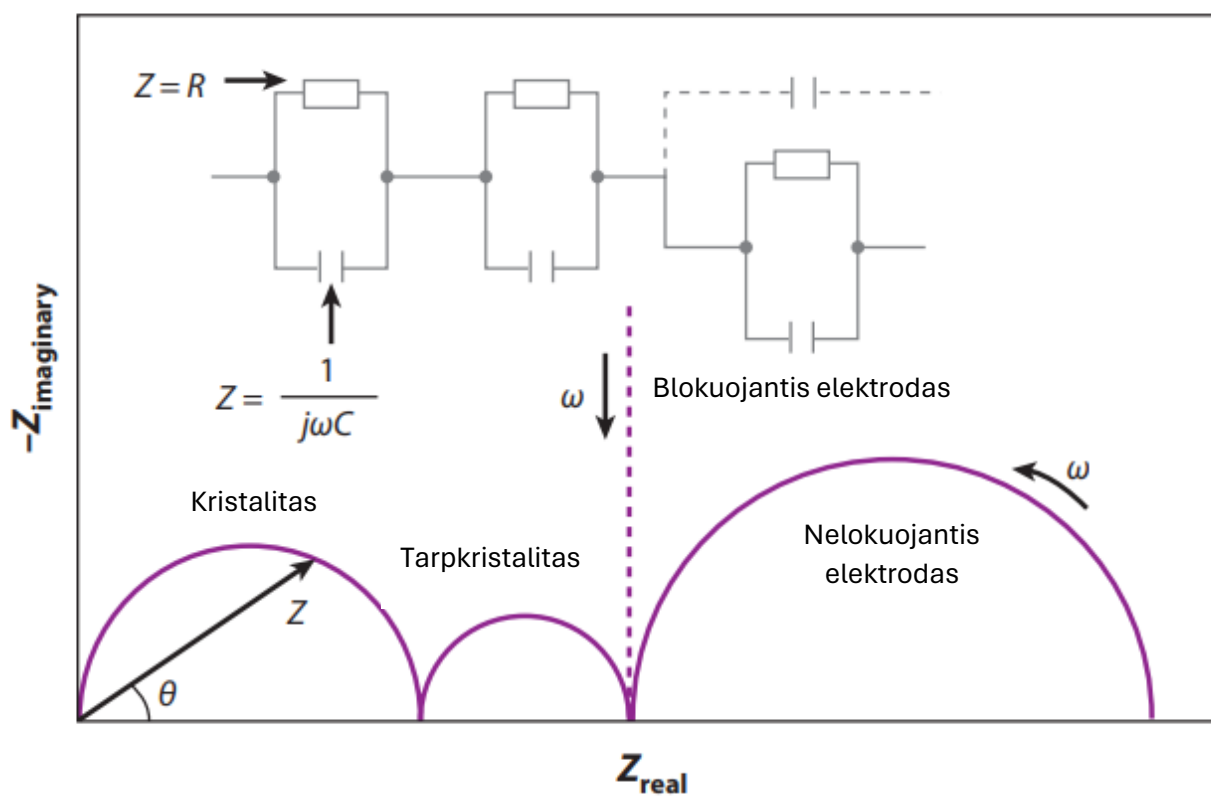


6 Pav. Impedanso spektrometro principinė schema.

Gautiems duomenims analizuoti bus pasitelkta specializuota ekvivalentinių grandinių modeliavimo programinė įranga „*Zview*“. Ji leidžia patogiai lyginti duomenis bei pagal juos kurti ekvivalentines grandines.

Pagal išanalizuotą literatūrą [16-17] [19] galima tikėtis impedanso spektro grafikų, kurių ekvivalentines elektrines schemas sudaro  $2 R / CPE$  grandinės bei papildomas *CPE* elementas, kuris atitinka elektrodo – kontakto impedansą (7 paveikslas). Šio tyrimo metu elektrodo – kontakto impedanso ekvivalentinė grandinė neturės varžos, kadangi bandinys pasižymi joniniu laidumu, o

kontaktas elektroniniu. Jie sudaro kondensatorių, kuris atitinka *CPE* elementą. Anksčiau paminėtos lygiagrečios *R* ir *CPE* grandinės yra kristalitinio ir tarpkristalitinio impedansų atitikmenys.



7 pav. Tipinė perovskito impedanso spektroskopijos analizės ekvivalentinė grandinė [23].

Iš nustatytų varžų verčių, kurios iš tiesų yra tiriamos medžiagos savitosios varžos, pagal 4 formulę, galima suskaičiuoti laidumą. Turint laidumo priklausomybę nuo temperatūros, galima suskaičiuoti aktyvacijos energiją. Joniniu laidumu pasižymintiems medžiagoms dažniausiai galioja Arenijaus lygtis [10]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (16)$$

Sulogarithmavus lygtį gauname [34]:

$$\ln \sigma = -\frac{E_a}{k_B T} + \ln \sigma_0 \quad (17)$$

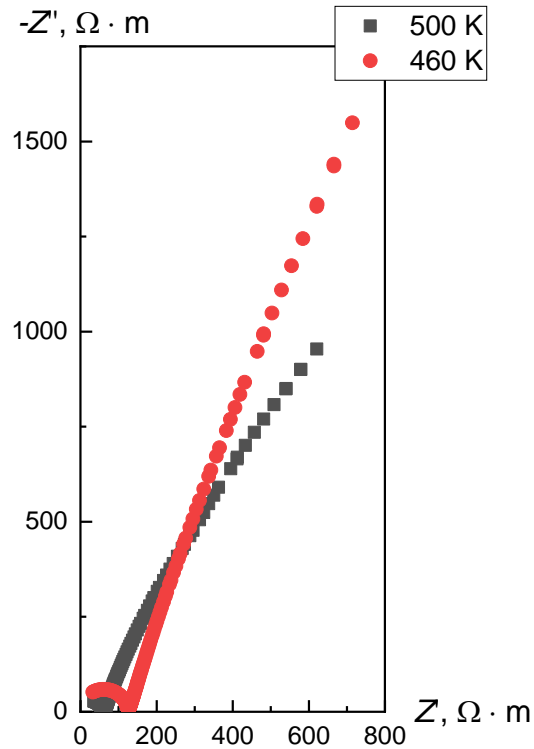
lygtis atitinka tiesės lygtį:

$$y = ax + b \quad (18)$$

Taigi, iš grafiko  $\ln \sigma$  nuo  $1/T$ , pasitelkus tiesinės aproksimacijos metodą, galima nustatyti tiesės kampinį koeficientą, kuris atitinka  $-E_a/k_B$  ir tokiu būdu gauti aktyvacijos energiją.

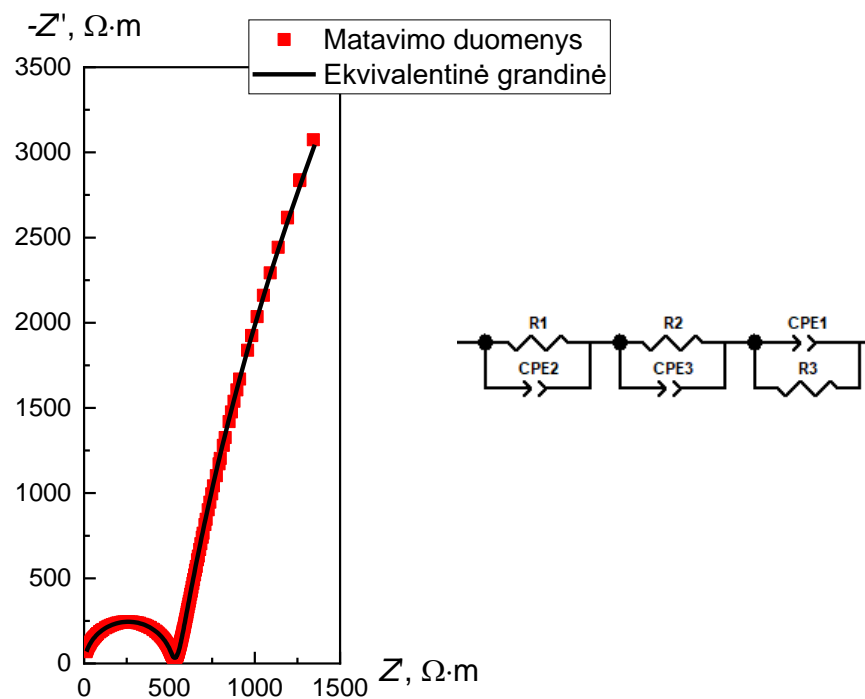
### 3. Rezultatų aptarimas

8 paveiksle yra pavaizduotas  $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$  impedanso spektras Naikvisto tipo grafike. Šiai ir kitoms medžiagoms ( $\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{TaO}_3$ ) paprastumo dėlei impedansai yra pavaizduoti tik prie poros temperatūrų (žiūrėti 10, 12, 14, 16, 18 paveikslus).

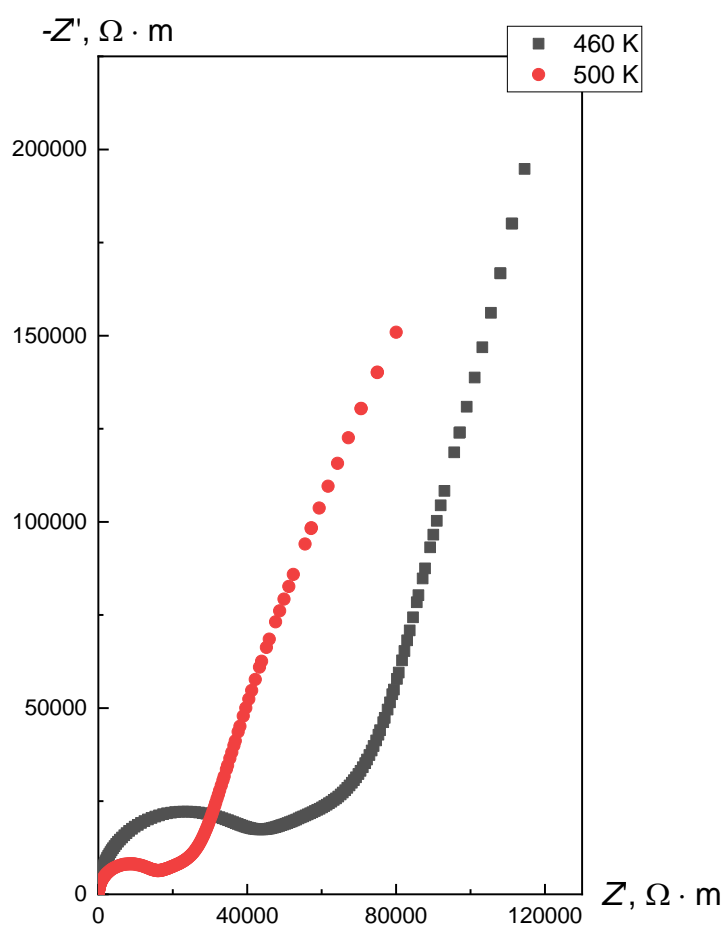


8 pav.  $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$  impedanso spektro grafikas kai  $T = 460; 500 \text{ K}$

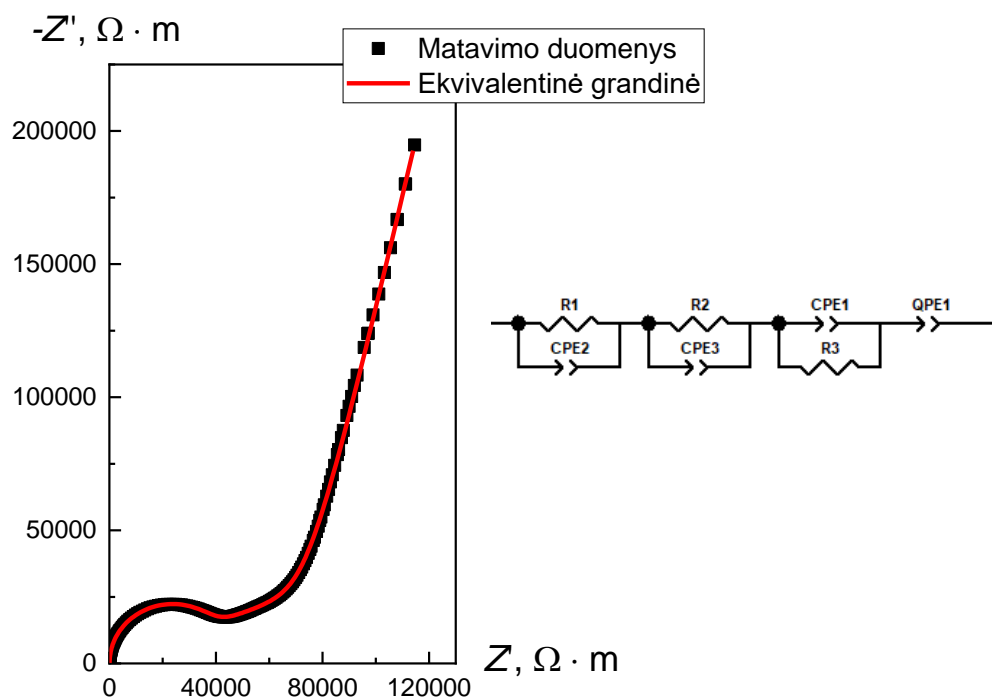
Gautiems rezultatams buvo sukurtos ekvivalentinės grandinės, kuriomis stengiasi kaip įmanoma geriau aproksimuoti matavimo duomenis. Vėlgi, siekiant išvengti gremėzdiškumo ekvivalentinė grandinė pavaizduota tik esant vienai temperatūrai (9 paveikslas). Gautus matavimo duomenis pavyko atkartoti sumodeliavus 3  $R / CPE$  grandines, kur pirmos dvi yra kristalitinio ir tarpkristalitinio impedanso atitikmenys, o trečioji yra elektrolito – elektrodo sąsajos kompleksinė varža. Kristalitinį ir tarpkristalitinį impedansus pavyko aproksimuoti tokiomis pačiomis grandinėmis ir kitoms medžiagoms –  $\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{TaO}_3$  (paveikslai 11, 13, 15, 17 ir 19), o elektrodo – elektrolito sąsajos impedanso ekvivalentinės grandinės skyrėsi:  $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{NbO}_3$  ir  $\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$  ją sudarė  $CPE$  elementas (žiūrėti 13, 15 ir 19 paveikslus), o  $\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$  ją sudarė  $R / CPE$  ir  $CPE$  elementai (11 paveikslas).



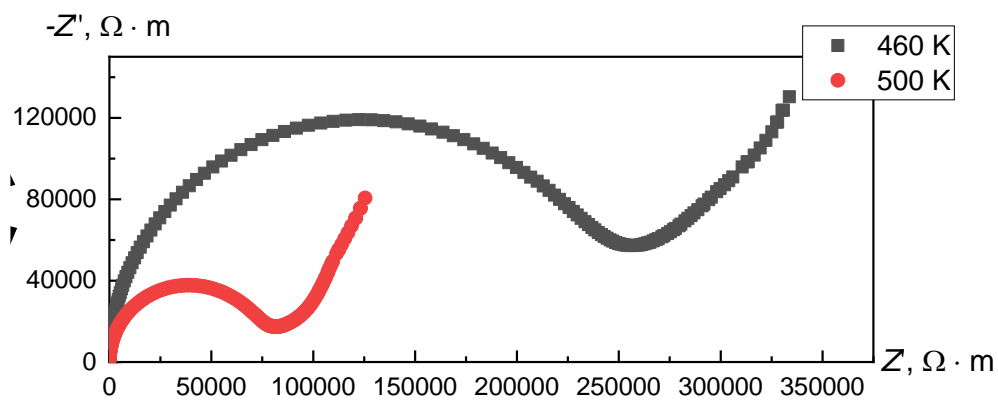
9 pav.  $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$  ekvivalentinės grandinės ir matavimo rezultatų impedansų spektrų palyginimas kai  $T = 460 \text{ K}$



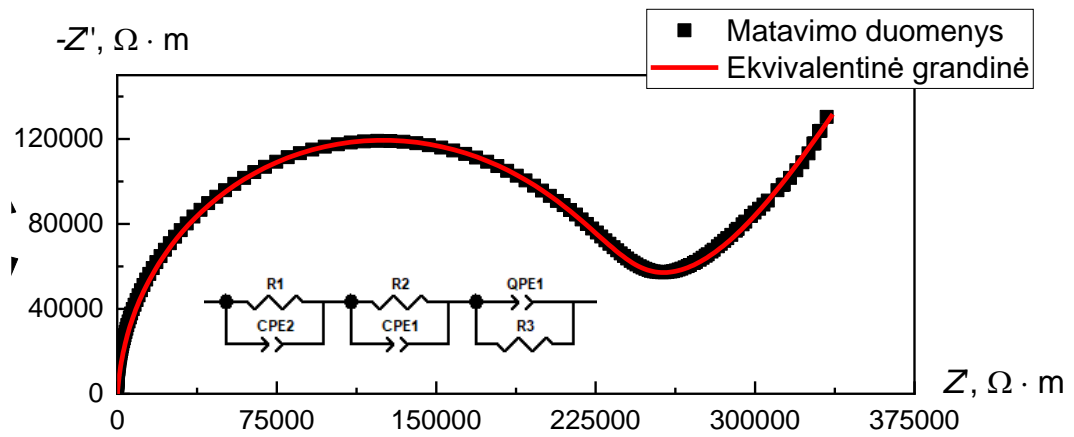
10 pav.  $\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$  impedanso spektro grafikas kai  $T = 460; 500 \text{ K}$



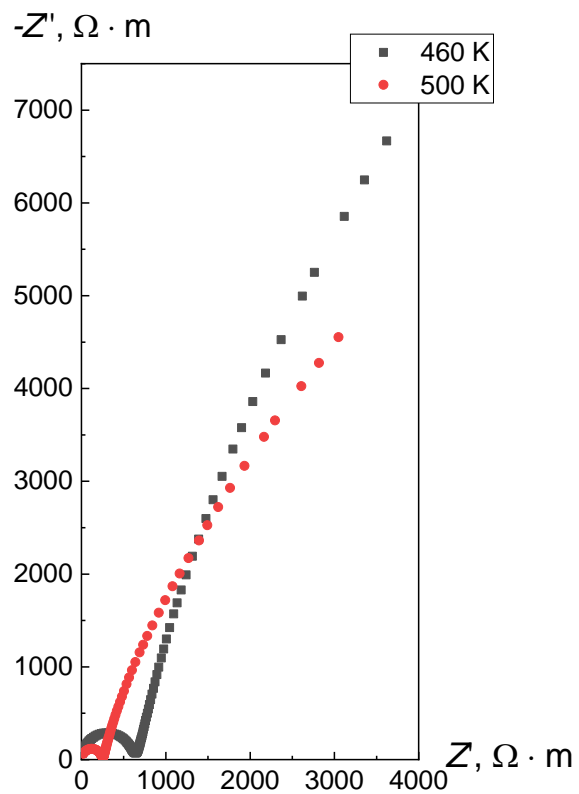
11 pav.  $\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$  ekvivalentinės grandinės ir matavimo rezultatų impedansų spektrų palyginimas kai  $T = 460 \text{ K}$



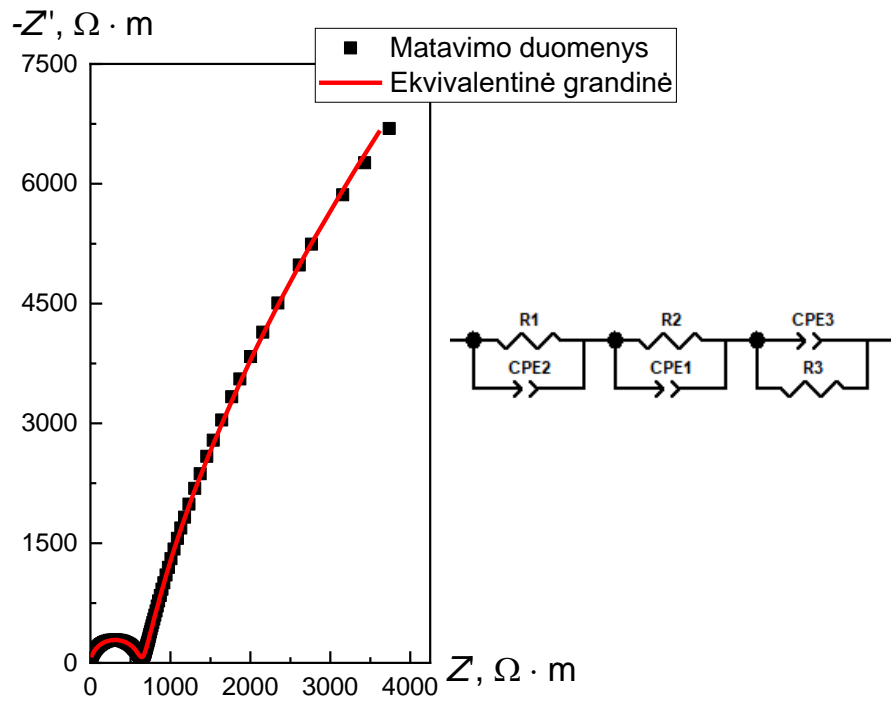
12 pav.  $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$  impedanso spektro grafikas kai  $T = 460; 500 \text{ K}$



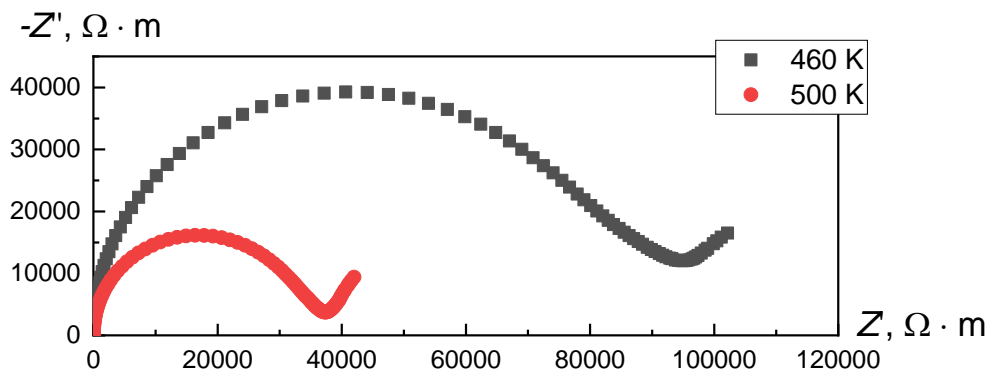
13 pav.  $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$  ekvivalentinės grandinės ir matavimo rezultatų impedansų spektrų palyginimas  
kai  $T = 460 \text{ K}$



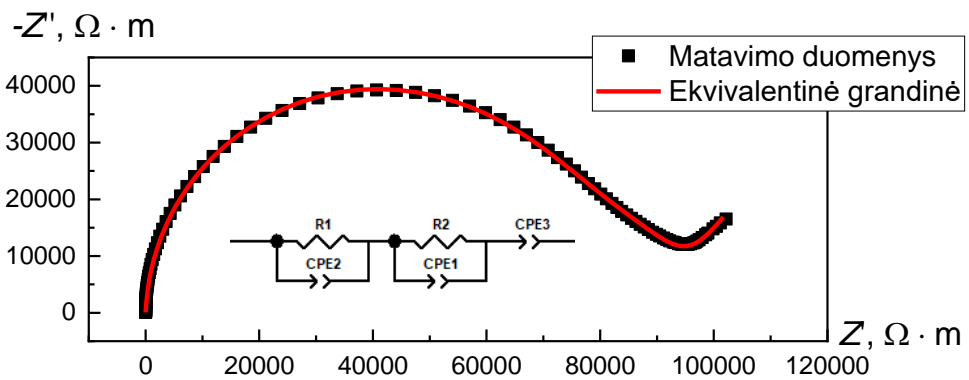
14 pav.  $\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$  impedanso spektro grafikas kai  $T = 460; 500 \text{ K}$



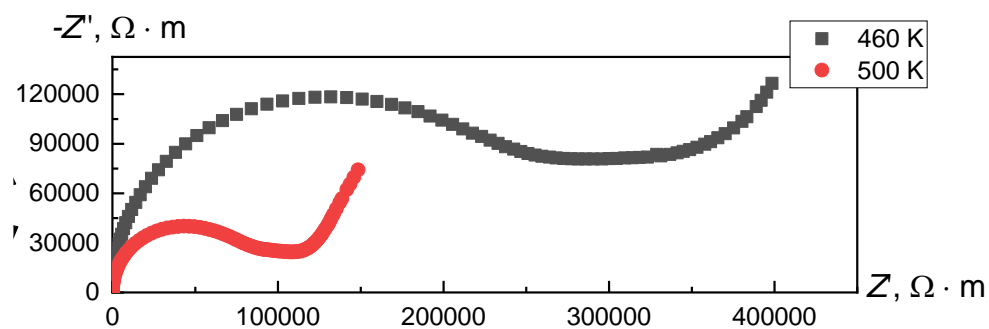
15 pav.  $\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$  ekvivalentinės grandinės ir matavimo rezultatų impedansų spektrų palyginimas kai  $T = 460 \text{ K}$



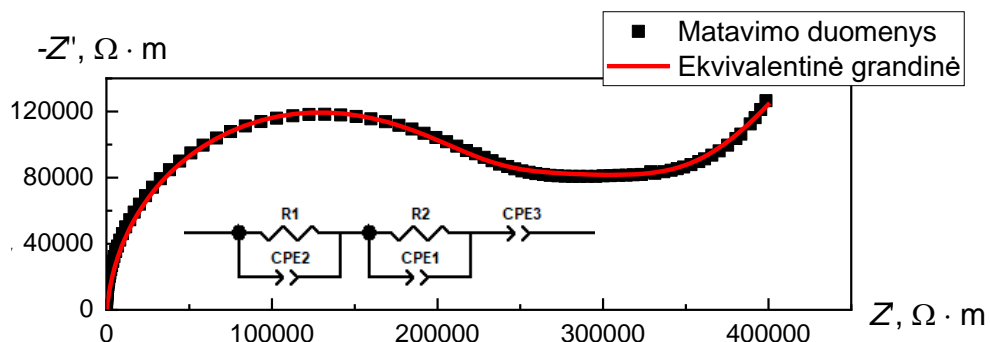
16 pav.  $\text{Pr}_{0.33}\text{NbO}_3$  impedanso spektras grafikas kai  $T = 460; 500 \text{ K}$



17 pav.  $\text{Pr}_{0.33}\text{NbO}_3$  ekvivalentinės grandinės ir matavimo rezultatų impedansų spektrų palyginimas kai  $T = 460 \text{ K}$

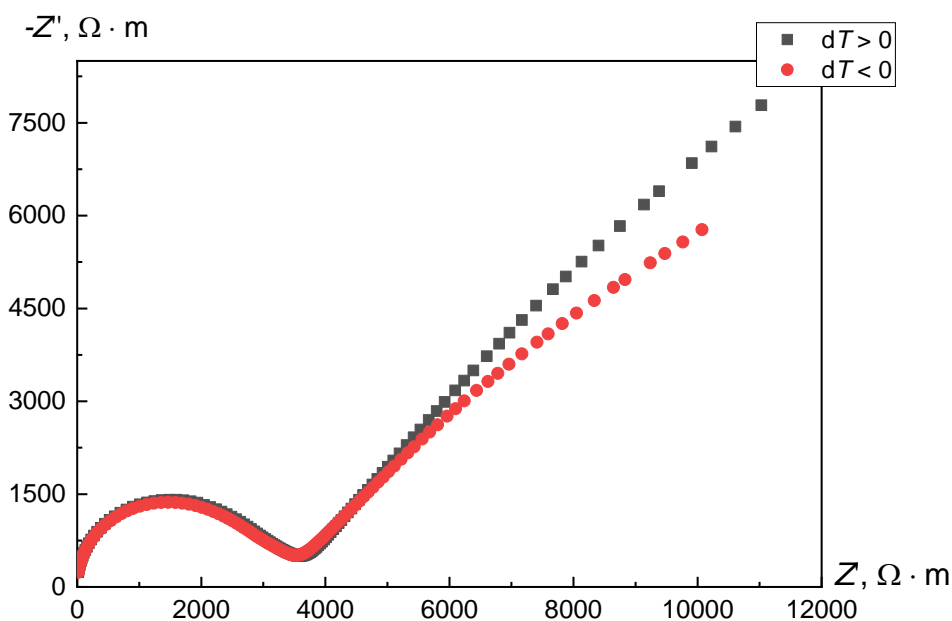


18 pav.  $\text{Pr}_{0.33}\text{TaO}_3$  impedanso spektro grafikas kai  $T = 460; 500 \text{ K}$



19 pav.  $\text{Pr}_{0.33}\text{TaO}_3$  ekvivalentinės grandinės ir matavimo rezultatų impedansų spektrų palyginimas kai  $T = 460 \text{ K}$

Impedanso skirtumas toje pačioje temperatūroje kai  $dT > 0$  ir  $dT < 0$ , pavaizduotas 20 paveiksle. Spektrai nesutampa dėl to, kad pasikeičia elektrodo – elektrolito sandūros savybės, tačiau kristalitinis ir tarpkristalitinis laidumai dėl to praktiškai nepasikeičia. Iš  $R / CPE$  grandinių nustatytos savitosios varžos vertės ir suskaičiuotos kristalitinio bei tarpkristalitinio laidumo vertės.

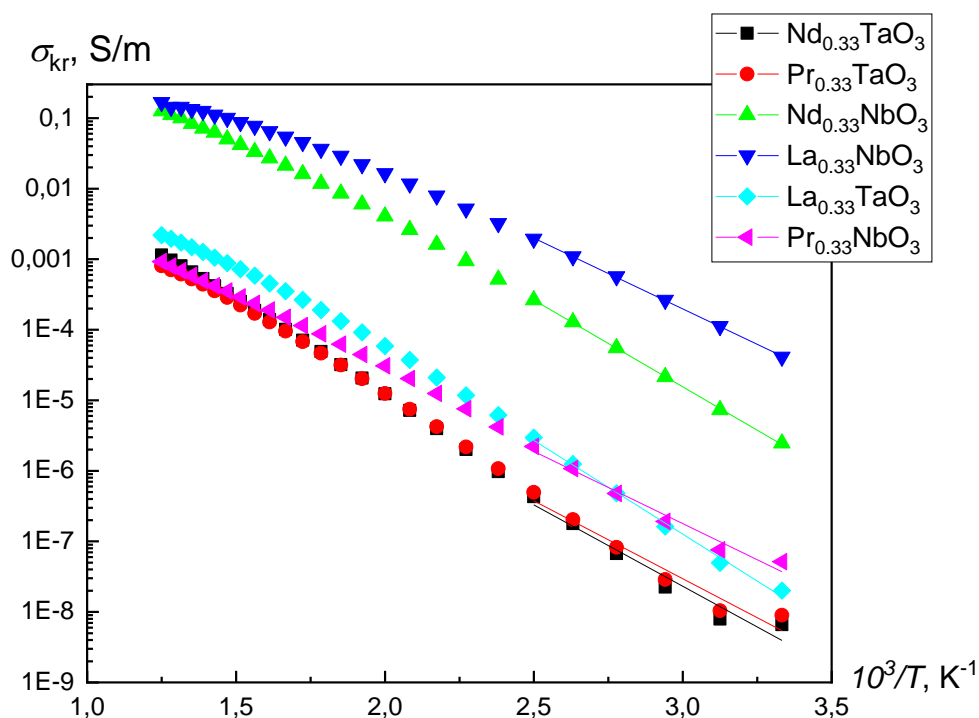


20 pav.  $\text{Pr}_{0.33}\text{TaO}_3$  impedanso spektro grafikas kai temperatūra didėja ir mažėja,  $T = 700 \text{ K}$

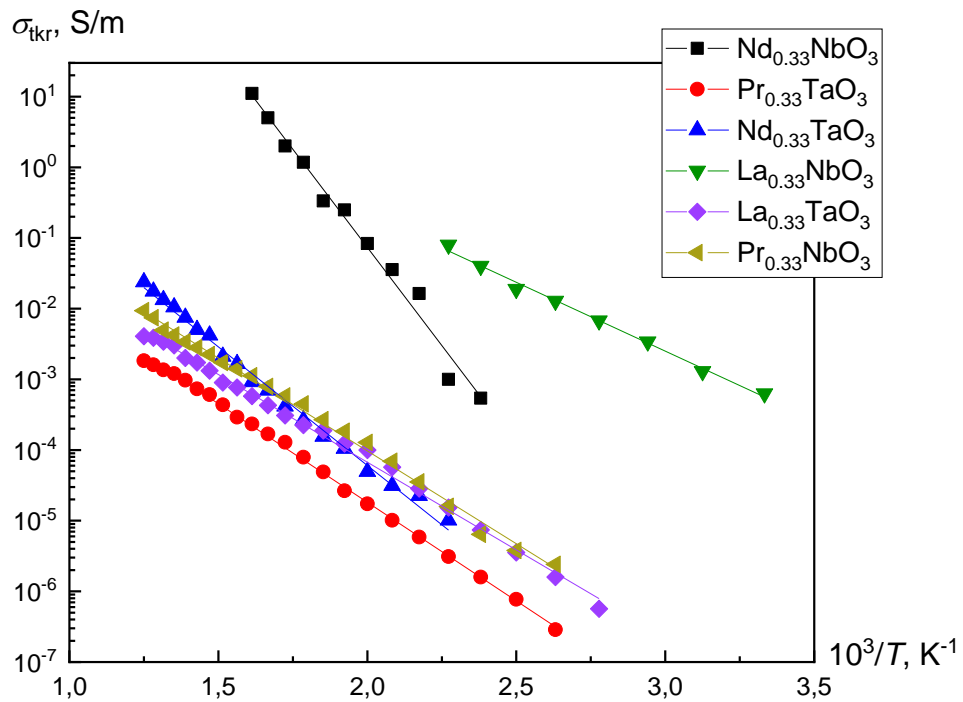


$\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$  ir  $\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$  pasižymi didžiausiu kristaliniu laidumu (žiūrėti 21 paveikslą); kai  $T = 800$  K, kristalinio laidumo vertės yra  $\sigma_{\text{kr}} = 0,17$  S/m ir  $\sigma_{\text{kr}} = 0,13$  S/m. Kambario temperatūroje ( $T = 300$  K) šios vertės yra  $\sigma_{\text{kr}} = 4,12 \times 10^{-5}$  S/m ir  $\sigma_{\text{kr}} = 2,5 \times 10^{-6}$  S/m. Šios vertės yra panašios į kituose darbuose tirtų medžiagų ( $\text{Li}_{0.24}\text{La}_{0.58}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_{0.36}\text{La}_{0.54}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Li}_{0.27}\text{La}_{0.59}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$  ir  $\text{La}_{0.54}\text{Li}_{0.36}\text{TiO}_3$ ) laidumą (vertės surašytos 1 lentelėje). Kitų šiame darbe tirtų medžiagų laidumai kambario temperatūroje  $T = 300$  K:  $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$   $\sigma_{\text{kr}} = 6,6 \times 10^{-9}$  S/m,  $\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$   $\sigma_{\text{kr}} = 2 \times 10^{-8}$  S/m,  $\text{Pr}_{0.33}\text{NbO}_3$   $\sigma_{\text{kr}} = 5 \times 10^{-8}$  S/m,  $\text{Pr}_{0.33}\text{TaO}_3$   $\sigma_{\text{kr}} = 9 \times 10^{-9}$  S/m yra ženkliai mažesni už  $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$  ir  $\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$  laidumus, šis skirtumas siekia  $\sim 10^2 - 10^5$  kartų. Taip pat pastebėta, kad perovskito struktūros su Nb B pozicijoje yra laidesnės negu perovskito struktūros su Ta B pozicijoje (21 paveikslas). Tai reiškia, kad Nb perovskito struktūros B pozicijoje lemia geresnes sąlygas jonų migracijai palyginus su karkasais kuriuose B pozicijoje yra Ta.

Kristalitinio laidumas visais atvejais yra mažesnis už tarpkristalitinį laidumą (22 paveikslas). Tiesinės aproksimacijos pagal, kurias nustatytos aktyvacijos energijų vertės yra 21 ir 22 paveiksluose.



21 Pav. Medžiagų  $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{TaO}_3$  kristalinio laidumo priklausomybė nuo temperatūros



22 pav. Medžiagų  $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{TaO}_3$  tarpkristalitinio laidumo priklausomybė nuo temperatūros

Iš 21 ir 22 pav. esančių laidumo verčių nustatytos aktyvacijos energijos (4 lentelė). Kristalitinė aktyvacijos energija aukštose temperatūrose (600 K – 800 K) visose šešiose medžiagose ( $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{TaO}_3$ ) esti mažesnė už aktyvacijos energiją žemose temperatūrose (300 K – 400 K). Tai ir dėsningumas, kad laidumas didėja kylant temperatūrai rodo, kad žemesnėje temperatūroje jonai yra mažiau delokalizuoti, kas gali lemti didesnes elektrostrikcijos koeficiento vertes.

Kaip ir literatūros apžvalgos atveju, pastebėta bendra tendencija, kad žemesnė kristalitinė aktyvacijos energija koreliuoja su didesniu laidumu: pavyzdžiui,  $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$  kristalitinis laidumas kambario temperatūroje  $T = 300$  K yra lygus  $\sigma_{\text{kr}} = 4,12 \times 10^{-5}$  S/m, o  $E_{a(b)} = 0,39$  eV, o  $\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$   $\sigma_{\text{kr}} = 2 \times 10^{-8}$  S/m ir  $E_{a(b)} = 0,54$  eV. Šis dėsningumas galioja tirtiems perovskitams, kurių A jonai yra tie patys:  $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$  ir  $\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$ ;  $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$  ir  $\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$ ;  $\text{Pr}_{0.33}\text{NbO}_3$  ir  $\text{Pr}_{0.33}\text{TaO}_3$  bei išlieka tirtame temperatūrų diapazone (300 K – 800 K).

Tarpkristalitinės aktyvacijos energijos atveju jokių dėsningumų nenustatyta.

4 lentelė Aktyvacijos energijos

Medžiaga	Kristalitinė aktyvacijos energija ( $E_a$ ) žemose temperatūrose (300 K – 400 K) $E_{a(b)}$ , eV	Kristalitinė aktyvacijos energija aukštose temperatūrose (600 K – 800 K) $E_{a(b)2}$ , eV	Tarpkristalitinė aktyvacijos energija $E_{atk}$ , eV
$\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$	0,39	0,27	0,39
$\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$	0,54	0,39	0,49
$\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$	0,57	0,49	0,67
$\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$	0,49	0,37	1,1
$\text{Pr}_{0.33}\text{NbO}_3$	0,46	0,38	0,52
$\text{Pr}_{0.33}\text{TaO}_3$	0,55	0,42	0,55

#### 4. Išvados

1. Didžiausiu joniniu laidumu iš tirtų medžiagų pasižymi  $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$ . Jo kristalitinio laidumo vertė esant 300 K temperatūrai yra  $\sigma_{\text{kr}} = 4,12 \times 10^{-5} \text{ S/m}$ .

2. Nb perovskito struktūros B pozicijoje lemia geresnes sąlygas jonų migracijai palyginus su karkasais, kuriuose B pozicijoje yra Ta.

3. Kylant temperatūrai didėja joninis tirtų medžiagų laidumas, tačiau aktyvacijos energija mažėja. Tai rodo, kad žemesnėje temperatūroje jonai yra mažiau delokalizuoti, kas gali lemti didesnes elektrostrikcijos koeficiento vertes.

## 5. Literatūros sąrašas

- [1] H. Wenk, A. Bulakh, *Minerals: Their Constitution and Origin* (Cambridge University Press, New York, 2004) pp 413.
- [2] A. S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, The perovskite structure — a review of its role in ceramic science and technology, *Mat. Res. Innovat.* **4**, 3–26 (2000), <http://dx.doi.org/10.1007/s100190000062>
- [3] M. Boubchir and H. Aourag, Materials genome project: Mining the ionic conductivity in oxide perovskites, *Materials Science and Engineering B* **267**, 114984 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114984>
- [4] C. J. Bartel *et al.*, New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides, *Sci. Adv.* **5**(2), eaav0693 (2019), <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav0693>
- [5] S. Korkmaz., I.A. Kariper, BaTiO<sub>3</sub>-based nanogenerators: fundamentals and current status, *J. Electroceram.* **48**, 8–34 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10832-021-00266-3>
- [6] B. Aïssa, A. Adnan and F. El-Mellouhi, Oxide and Organic–Inorganic Halide Perovskites with Plasmonics for Optoelectronic and Energy Applications: A Contributive Review, *Catalysts* **11**(9), 1057 (2021), <https://doi.org/10.3390/catal11091057>
- [7] R. Pandey, G. Vats, J. Yun *et al.*, Mutual Insight on Ferroelectrics and Hybrid Halide Perovskites: A Platform for Future Multifunctional Energy Conversion. *Adv Mater.* **31**(43), 1807376 (2019), <https://doi.org/10.1002/adma.201807376>
- [8] G. Alberti and M. Casciola, Solid state protonic conductors, present main applications and future prospects, *Solid State Ionics* **145**, 3–16 (2001), [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00911-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00911-0)
- [9] H. L. Tuller and S. R. Bishop, Tailoring Material Properties through Defect Engineering. *Chemistry Letters* **39**, 1226–1231 (2010), <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2010.1226>
- [10] J. Maier, Ionic conduction in space charge regions, *Progress in Solid State Chemistry* **23** 171–263 (1995), [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(95\)00004-E](https://doi.org/10.1016/0079-6786(95)00004-E)
- [11] N. Barsan and U. Weimar, Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors, *Journal of Electroceramics* **7**, 143–167 (2001), <http://dx.doi.org/10.1023/A:1014405811371>
- [12] R. Pandey, G. Vats, C. Bowen, *et al.*, Mutual Insight on Ferroelectrics and Hybrid Halide Perovskites: A Platform for Future Multifunctional Energy Conversion, *Advanced Materials* **31**(43), 1807376 (2019), <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201807376>
- [13] T. Teranishi, M. Yamamoto, H. Hayashi, A. Kishimoto, Lithium ion conductivity of Nd-doped (Li, La)TiO<sub>3</sub> ceramics, *Solid State Ionics* **243**, 18–21 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.04.014>
- [14] Y. Harada, I. Tsukasa, H. Kawai and J. Kuwano, Lithium ion conductivity of polycrystalline perovskite La<sub>0.67-x</sub>Li<sub>3x</sub>TiO<sub>3</sub> with ordered and disordered arrangements of the A-site ions, *Solid State Ionics* **108**, 407–413 (1998), <https://doi.org/10.1016/S0167-2738%2898%2900070-8>

- [15] A. D. Robertson, S. G. Martin, *et al.*, Phase diagrams and crystal chemistry in the Li<sup>+</sup> ion conducting perovskites, Li<sub>0.5-3x</sub>RE<sub>0.5+x</sub>TiO<sub>3</sub>: RE = La, Nd, *Journal of Materials Chemistry*, **5**(9), 1405–1412 (1995), <https://doi.org/10.1039/JM9950501405>
- [16] K. Chen, M. Huang *et al.*, Enhancing Ionic Conductivity of Li<sub>0.35</sub>La<sub>0.55</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics by Introducing Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, *Electrochimica Acta* **80**, 133–139 (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.115>
- [17] I. Mitsuru, I. Yoshiyuki, J. Woo-Hwan, C. Liquan, N. Tetsurō, High lithium ion conductivity in the perovskite-type compounds Ln<sub>12</sub>Li<sub>12</sub>TiO<sub>3</sub> (Ln=La,Pr,Nd,Sm), *Solid State Ionics* **70–71**, 203–207 (1994). [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90310-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90310-7).
- [18] L. McGovern, I. Koschany, G. Grimaldi *et al.*, Grain Size Influences Activation Energy and Migration Pathways in MAPbBr<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells, *J Phys Chem Lett* **12**, 2423–2428 (2021), <https://doi.org/10.1021%2Facs.jpcclett.1c00205>
- [19] T. Šalkus, E. Kazakevičius, A. Kežionis, A. F. Orliukas, J.C. Badot, O. Bohnke, Determination of the non-Arrhenius behaviour of the bulk conductivity of fast ionic conductors LLTO at high temperature, *Solid State Ionics* **188**(1), 69–72 (2011), <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.09.005>.
- [20] S. Stramare, V. Thangadurai, and W. Weppner, Lithium Lanthanum Titanates: A Review, *Chemistry of Materials* **15**(21), 3974–3990 (2003), <https://doi.org/10.1021/cm0300516>
- [21] S. Ullah, A. Andrio, G. J. Mari, *et al.*, An intrinsic electrical conductivity study of perovskite powders MAPbX<sub>3</sub> (X = I, Br, Cl) to investigate its effect on their photovoltaic performance, *Physical chemistry chemical physics* **26**, 6736 (2003), <http://dx.doi.org/10.1039/d3cp05686d>
- [22] S. Hui, Conductivity and stability of SrVO<sub>3</sub> and mixed perovskites at low oxygen partial pressures, *Solid State Ionics* **143**(3–4), 275–283 (2001), [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00870-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00870-0)
- [23] S. Santucci, V. Esposito, Electrostrictive Ceramics and Their Applications, *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses* **3**, 369–374 (2021), <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12071-5>
- [24] R. Lakes, K.W. Wojciechowski, Negative compressibility, negative Poisson's ratio, and stability. *Phys. Stat. Sol. (b)* **245**, 545–551 (2008), <https://doi.org/10.1002/pssb.200777708>
- [25] B. Chen, T. Li., Q. Dong *et al.*, Large electrostrictive response in lead halide perovskites. *Nature Mater* **17**, 1020–1026 (2018), <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0170-x>
- [26] K. Rittenmyer, A.S. Bhalla, L.E. Cross, Electrostriction in fluoride perovskites, *Materials Letters*, **7**(11), 380–384 (1989), [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(89\)90075-X](https://doi.org/10.1016/0167-577X(89)90075-X).
- [27] S. Santucci, V. Esposito, (2020). Electrostrictive Ceramics and Their Applications, *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses* **3**, 369–374 (2021), <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12071-5>
- [28] Vadim F. Lvovich, *IMPEDANCE SPECTROSCOPY Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena* (DOI:10.1002/9781118164075, 2012).
- [29] C. Gabrielli, Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, *Solartron Analytical Technical Report* **004/83**, 1–119 (1998).

- [30] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem.* **176**, 275–295 (1984), [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1)
- [31] V. Mie-Wen Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet, The global and local impedance response of a blocking disk electrode with local constant-phase-element behavior, *J. Electrochem. Soc.* **154**(2) C89–C98 (2007), <http://dx.doi.org/10.1149/1.2398889>
- [32] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* **51**, 1473–1479 (2006), <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.128>
- [33] S. Holm, T. Holm and Ø. G. Martinsen, Simple circuit equivalents for the constant phase element. *Plos One*, **16**(3), e0248786 (2021), <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0248786>
- [34] Electronic Supplementary Material (ESI) for RSC Advances. <https://www.rsc.org/suppdata/d3/ra/d3ra01558k/d3ra01558k1.pdf> [žiūrėta 2024.05.22]
- [35] O. Bohnke, J. Emery, J.-L. Fourquet, Anomalies in Li<sup>+</sup> ion dynamics observed by impedance spectroscopy and <sup>7</sup>Li NMR in the perovskite fast ion conductor (Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>□<sub>1/3-2x</sub>)TiO<sub>3</sub>, *Solid State Ionics* **158**(1–2), 119–132 (2003), [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00720-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00720-8).
- [36] S. Reichert, J. Flemming, Q. An, *et al*, Improved evaluation of deep-level transient spectroscopy on perovskite solar cells reveals ionic defect distribution, *Phys. Rev. Applied* **13**, 034018 (2020), <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.13.034018>
- [37] E. Digernes, Patterning of Hard Mask on (111)-Oriented BTO/LSMO Heterostructures on STO Substrates, (2016).
- [38] S. Qingde and Y. Wan-Jian Thermodynamic Stability Trend of Cubic Perovskites, *Journal of the American Chemical Society* **139**(42), 14905–14908 (2017), <https://doi.org/10.1021/jacs.7b09379>
- [39] C. Duan, Z. Zhao and L. Yuan, Lead-Free Cesium-Containing Halide Perovskite and Its Application in Solar Cells, *Journal of Photovoltaics*, **11**(5), 1126–1135 (2021), <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2021.3095457>
- [40] N.Yavo, O. Yeheskel, E. Wachtel, D. Ehre, A. I. Frenkel, I. Lubomirsky, Relaxation and saturation of electrostriction in 10 mol% Gd-doped ceria ceramics, *Acta Materialia* **144**, 411–418 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.056>
- [41] S. Stramare, V. Thangadurai, and W. Weppner, Lithium Lanthanum Titanates: A Review, *Chemistry of Materials*, **15**(21), 3974–3990 (2003), <https://doi.org/10.1021/cm0300516>
- [42] Fourquet, J. L.; Duroy, H.; Crosnier-Lopez, New Horizons for Inorganic Solid State Ion Conductors, *Energy Environ. Sci.* **11**, 1945–1976 (2018), <http://dx.doi.org/10.1039/C8EE01053F>
- [43] R. Perez, J. Jose, A.Mhamdi, J. Torres *et al.*, Ionic Mobility and Charge Carriers Recombination Analyzed in Triple Cation Perovskite Solar Cells, *Coatings* **13**(10), 1673 (2023), <https://doi.org/10.3390/coatings13101673>
- [44] O. Bohnke, C. Bohnke, J. L. Fourquet, Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate, *Solid State Ionics*, **91**(1–2), 21–31 (1996), [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00434-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00434-1)

## Summary

Lukas Krivickas

### CONDUCTIVITY OF LARGE IONS IN CERAMICS WITH PEROVSKITE STRUCTURE

The aim of this work was to investigate electrical conductivity of new  $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{TaO}_3$  ceramics with perovskite structure. Impedance spectroscopy in the frequency range from 10 Hz up to 2 MHz was used for the study, the temperature of the samples was changed in the range from 300 K to 800 K. Two relaxation type dispersion regions were observed in the impedance spectra, which correspond to large ion ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  or  $\text{Pr}^{3+}$ ) mobility in the perovskite framework. Bulk and grain boundary conductivities were determined and from their temperature dependencies the activation energies were calculated. 3 conclusions were drawn from these results. First of all,  $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$  has the highest ionic conductivity of the materials studied. Its crystalline conductivity at 300 K is  $\sigma_{\text{kr}} = 4,12 \times 10^{-5}$  S/m. Secondly, perovskite structure materials ( $\text{ABX}_3$ ) with Nb at the B-position lead to better conditions for ion migration compared to materials containing Ta at the B-position. Finally, the ionic conductivity of the investigated materials increases with increasing temperature but the activation energy decreases. This indicates that at lower temperatures the ions are less delocalised, which may lead to higher values of the electrostriction coefficient.



Santrauka

Lukas Krivickas

## DIDELIŲ JONŲ LAIDUMAS KERAMIKOSE SU PEROVSKITO STRUKTŪRA

Šio darbo tikslas buvo ištirti joninį laidumą dar netirtose medžiagose su perovskitine struktūra:  $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{La}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.33}\text{TaO}_3$ . Tyrimui pasitelkta impedansinė spektroskopija dažnių diapazone nuo 10 Hz iki 2 MHz, bandinių temperatūra buvo keičiama nuo 300 K iki 800 K. Impedanso spektruose pastebėtos dvi relaksacijos tipo dispersijos sritys, kurios atitinka didelių jonų ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  arba  $\text{Pr}^{3+}$ ) judrumą perovskitinėje struktūroje. Buvo nustatyti kristalitinis ir tarpkristalitinis laidumai ir pagal jų temperatūrinės priklausomybes apskaičiuotos aktyvacijos energijos. Remiantis šiais rezultatais buvo padarytos 3 išvados. Pirma, iš tirtų medžiagų,  $\text{La}_{0.33}\text{NbO}_3$  pasižymi didžiausiu joniniu laidumu. Jos kristalitinis laidumas 300 K temperatūroje yra  $\sigma_{\text{kr}} = 4,12 \times 10^{-5}$  S/m. Antra, perovskitinės struktūros medžiagose ( $\text{ABX}_3$ ) su Nb B pozicijoje susidaro geresnės sąlygos jonų migracijai, palyginti su medžiagomis, kuriose B pozicijoje yra Ta. Galiausiai, kylant temperatūrai didėja joninis tirtų medžiagų laidumas, tačiau aktyvacijos energija mažėja. Tai rodo, kad žemesnėje temperatūroje jonai yra mažiau delokalizuoti, kas gali lemti didesnes elektrostrikcijos koeficiento vertes.