

Faziųjų virsmų kietųjų oksidų joniniuose laidininkuose tyrimai superplėčiąjuostės pilnutinės varžos spektroskopijos metodu

Investigation of phase transitions in the osolid oxide ionic conductors by methods of ultra-broadband impedance spectroscopy

Algimantas Kežionis¹, Edvardas Kazakevičius¹, Dalius Petrulionis¹, Saulius Kazlauskas¹, Artūras Žalga²

¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius,

²Vilniaus universitetas, Chemijos fakultetas Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius

algimantas.kezionis@ff.vu.lt

Kietieji oksidiniai deguonies laidininkai yra plačiai taikomi įvairiuose elektrocheminiuose įrenginiuose. Šio tipo kietieji elektrolitai įgauna žymų laidumą tik pakankamai aukštose temperatūrose, todėl dažniausiai yra taikomi aukštatemperatūriuose įtaisuose. Kaip taisyklė, oksidiniai kietieji elektrolitai turi fazinius virsmus (FV), kurie riboja tokių medžiagų praktinį pritaikymą. FV tyrimai gali padėti surasti junginių modifikavimo būdus, įgalinančius išvengti šių nepageidautinų fazinių virsmų. Šiame darbe FV buvo tirti didelio laidumo kietuosiuose oksidiniuose joniniuose laidininkuose - Sc₂O₃ stabilizuotame Zr₂O, bei gryname ir įvairiais priedais legiruotame lantano molibdate La₂Mo₂O₉ (LMO).

FV buvo stebimi naudojant du inovatyvius tyrimo ir rezultatų apdorojimo metodus, tai:

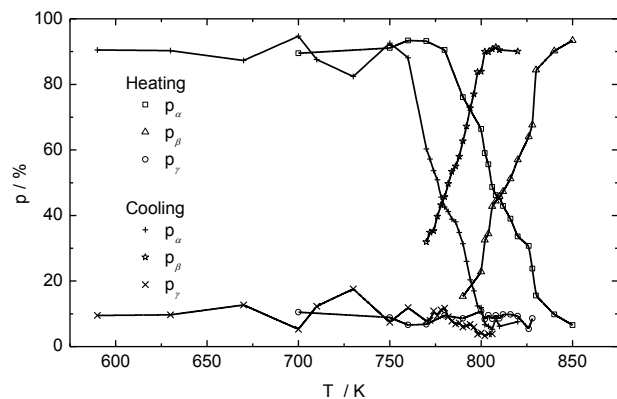
- Superplėčiąjuostė aukštatemperatūre pilnutinės varžos spektroskopija;
- Pilnutinės varžos modeliavimas panaudojant krūvininkų relaksacijos trukmių pasiskirstymo (RTP) funkciją.

RTP funkcija buvo randama skaitmeniškai sprendžiant integralinę lygtį [1]:

$$\frac{\tilde{z}(\omega)}{z_b} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) \cdot \frac{1-i\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} d \lg(\tau). \quad (1)$$

Čia: $f(\tau)$ ieškomoji RTP funkcija, $\tilde{z}(\omega)$ - bandinio savitoji pilnutinė varža dažnyje ω , z_b - bandinio žemadažnė varža, τ - relaksacijos trukmė, i - menamasis vienetas. Lygtis (1) yra vadinamasis nekorektiškasis uždavinys, kuris sprendžiamas uždėdam papildomas (vadinamas reguliarizavimu) sąlygas. Tik labai tikslūs plėčiąjuosčiai $\tilde{z}(\omega)$ matavimų duomenys leidžia surasti patikimą RTP funkcijos pavidalą. Eksperimentui buvo naudotas superplėčiąjuostis aukštatemperatūris pilnutinės varžos spektrometras [2], kurio darbiniai dažnių ir temperatūrų intervalai yra atitinkamai 0,1 Hz-10 GHz ir 20-1000 °C. Šiuo spektrometru galima išmatuoti $\tilde{z}(\omega)$ visame nurodytame dažnių ir temperatūrų intervale atliekant tik vieną eksperimentą. Taip išvengiama duomenų, išmatuotų skirtingais matavimo stendais ir atliekant kelis temperatūrinius ciklus, sujungimo. O tai dėl sunkiai kontroliuojamų papildomų paklaidų labai pablogintų (1) lygties sprendinio kokybę.

Pasirodo, naudojant RTP funkciją, galima stebėti atskirų fazių varžos indėlių daugiafazėje sistemoje, kai tų fazių krūvininkų relaksacijos trukmės skiriasi visiškai nedaug. Tai leidžia taikyti impedanso spektroskopijos metodus stebėti fazių pusiausvyros dinamiką laidžiose sistemose FV metu. Atitinkamas pavyzdys pateiktas 1 pav. [3], kur parodyti skirtingų La₂Mo₂O₉ fazių indėliai į bendrą bandinio varžą struktūrinio $\alpha \leftrightarrow \beta$ -La₂Mo₂O₉ fazinio virsmo aplinkoje, esant mažam (0,3 K/min.) temperatūros kitimo greičiui. Taip pat buvo stebėtas temperatūros kitimo greičio bei priemaišų poveikis fazių varžų indėlių temperatūrinei priklausomybei FV aplinkoje.



1 pav. α -, β -, γ - fazių varžų procentiniai indėliai (p_α , p_β ir p_γ) $\alpha \leftrightarrow \beta$ - La₂Mo₂O₉ fazinio virsmo aplinkoje.

Reikšminiai žodžiai: pilnutinės varžos spektroskopija, relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcija.

Literatūra

- [1] S. Kazlauskas, A. Kežionis, T. Salkus, A.F. Orliukas, Solid State Ionics 231, 37 (2013).
- [2] A. Kežionis, S. Kazlauskas, D. Petrulionis, A.F. Orliukas, IEEE transactions on Microwave theory and Technique 62(10), 2456 (2014).
- [3] A. Kežionis, D. Petrulionis, E. Kazakevičius et al., Electrochimica Acta 213, 306 (2016).