



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

Kastytis Pamakštys

**CERIO OKSIDO STABILIZUOTO SAMARIU PLONŲ
SLUOKSNIŲ JONINIO LAIDUMO TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Prof. Dr. Giedrius Laukaitis

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

**CERIO OKSIDO STABILIZUOTO SAMARIU PLONŲ
SLUOKSNIŲ JONINIO LAIDUMO TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas
Medžiagų mokslas (kodas 621J50005)

Vadovas

(parašas) Prof. Dr. Gierdius Laukaitis
(data)

Recenzentas

(parašas) Doc. dr. Vytautas Stankus
(data)

Projektą atliko

(parašas) Kastytis Pamakštys
(data)

KAUNAS, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

(Fakultetas)

(Studento vardas, pavardė)

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Baigiamojo projekto pavadinimas“
AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 ____ m. _____ d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Kastyčio Pamakščio**, baigiamasis projektas tema „CERIO OKSIDO STABILIZUOTO SAMARIU PLONŲ SLUOKSNIŲ JONINIO LAIDUMO TYRIMAS“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

TURINYS

Santrauka	6
Summary.....	7
Santrumpos	8
Įžanga.....	9
Literatūros apžvalga.....	10
1.1 Joninis laidumas	10
1.2 Joninio laidumo mechanizmas	11
1.3 Deguonies vakansijų formavimo energijos oksiduose	13
1.4 Kuro elementai	14
1.5 Kieto oksido kuro elementų elektrolitų tipai.....	15
1.6 Cerio oksido sistemos.....	16
1.7 Kompozitiniai elektrolitai ir žemos temperatūros kieto oksido kuro elementai	17
1.8 Apžvalgos aptarimas	18
Medžiagos ir tyrimų metodai.....	19
1.9 Tyrimams naudotos medžiagos.....	19
1.10 Naudota įranga.....	20
1.11 Elektroninio spindulio nusodinimo įranga	20
1.12 Impedanso matavimo mechanizmas	22
1.13 Matematinė impedanso išraiška.....	25
1.14 Impedanso eksperimentinis matavimas	26
1.15 Grandinės elementai, skirti teoriniam impedanso modeliavimui	27
1.16 Idealūs grandinės elementai.....	27
1.17 Realios grandinės.....	29
1.18 Ekvivalentinės grandinės išvedimas Brick layer principas	31

1.19	Bandinio užnešimo procedūra	31
1.20	Bandinių paruošimas impedanso matavimui	32
1.21	Matlab programos rašymas patogiam rezultatų apskaičiavimui.....	35
Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas		36
1.22	Joninio laidžio matavimai.....	37
Išvados		48
Naudota literatūra		49
Papildoma		51

Pamakštys, Kastytis. CERIO OKSIDO STABILIZUOTO SAMARIU PLONŲ SLUOKSNIŲ JONINIO LAIDUMO TYRIMAS. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Giedrius Laukaitis; Kauno technologijos universitetas, matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: medžiagų mokslas

Reikšminiai žodžiai: *Cerio oksidas, Samaris, joninis laidis, impedansas, judris, difuzijos koeficientas*

Kaunas, 2017. 06 p.

SANTRAUKA

Cerio oksidas legiruotas Samariu pasižymi geru joniniu laidumu prie žemesnių temperatūrų (žemiau 600°C), dažnai yra lyginamas su kitais oksidais. Pagrindinė išskiriamoji jo dalis be gero joninio laidumo, sudaryto dėl deguonies vakansijų, yra elektroninio laidumo dedamosios atsiradimas, kuri nėra naudinga. Bandiniai buvo tiriami norint nustatyti nusodinimo parametru įtaką joniniam laidžiui naudojant elektronų spindulio fizikinį garų nusodinimo metodą. Buvo keičiama laidumo padėklo temperatūra (50°C, 150°C, 300°C, 450°C, 600°C) ir užnešimo greitis 0,8nm/s ir 1,2nm/s. Pastebėta, kad kintant užnešimo temperatūrai didėjo medžiagos grūdelių struktūrų matmenys, kurie mažino laidumą. Bandinių impedansas išmatuotas nuo 1000°C iki 200°C iš duomenų nubrėžti arenijaus grafikai, nustatytos aktyvacijos energijos, bei difuzijos koeficientas su vakansijų judriu. Iš gautų rezultatų matoma, kad prie 300°C užnešti bandiniai turi didžiausia joninį laidį deguonies vakansijų judrį, difuzijos koeficientą ir mažiausią aktyvacijos energiją(0,862eV), taip pat turi mažesnę elektroninio laidumo dedamąją negu bandiniai užnešti prie aukštesnės temperatūros.

Pamakštys, Kastytis. *SAMARIUM STABILIZED CERIUM OXIDE THIN FILMS IONIC CONDUCTIVITY RESEACH*: Master's thesis supervisor assoc. prof. Giedirus Laukaitis. The Faculty of matematics and nature science, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Material science

Key words: Cerium oxide, Samarium, ionic conductivity, impedance, mobility, diffusion coefficient

Kaunas, 2017. 06 p.

SUMARRY

Samrium doped cerium oxide has good ionic conductivity at low temperatures (below 600 °C) are frequently compared with other oxides. The main reason without good ionic conductivity, composed of oxygen vacancies, is the emergence of electronic conductivity component that is not useful. The samples were analyzed for the deposition parameters on the ionic conductivity by using an electron beam physical vapor deposition method. Parameters were changed of substrate temperature (50° C, 150 °C, 300 °C, 450 °C, 600 °C), and the deposition speed was 0,8nm / s and 1,2nm / s. It was defined that the higher deposition temperature the bigger grains forms on the surface and that effects ionic conduction. The samples impedance were measured from 1000°C to 200°C then arhenius plots where drawn and determined the activation energy and the diffusion coefficient of vacancies mobility. The results shows that at 300°C deposition. Samples has the highest ionic conductivity of oxygen vacancies, diffusion coefficient and the lowest activation energy (0,862eV), also has a lower electron conductivity than the other samples deposited in higher temperature.

SANTRUMPOS

SDC – Samarium doped Cerium oxide

SOFC – Solid oxide fuel cell

GDC – Gadolinium doped Cerium oxide

EB-PVD – Electron beam physical vapor deposition

SEM – Scanning electron microscopy

YSZ – Yttria stabilized zirconia

EDS – Energy dispersive spectroscopy

XRD – X-ray diffraction

DCO – Doped Cerium Oxide

IŽANGA

Šiame darbe yra apžvelgiamas Cerio oksido stabilizuoto samariu gavimo procesas naudojant elektronų pluošto fizikinį garų nusodinimo metodą ir kaip jis įtakoja gautos dangos joninį laidumą. Cerio oksidas yra geras joninis laidininkas kaip ir cirkonio oksidas ar bismuto oksidas bei kitos medžiagos. Jisai pasižymi geru joniniu laidumu prie žemesnių darbinių temperatūrų negu prieš tai minėti oksidai. Bet šis oksidas taip pat turi ir elektroninio laidumo dedamąją, kuri nėra naudinga norint panaudoti šią medžiagą kieto oksido kuro elementuose ar kituose joninį laidumą propaguojančiuose įrenginiuose.

Užnešus dangas ant safyro bandinių keičiant tik užnešimo greitį ir temperatūra, analizuojamas impedansas, kuris irgi yra tiriamas temperatūrų riboje nuo 1000°C iki 200°C , tada įvertinamas joninio laidumo pokytis, kintant nusodinimo ir matavimo parametrams. Atlikus impedanso matavimą iš gautų duomenų yra apskaičiuojamos aktyvacijos energijos, relaksacijos trukmės, difuzijos koeficiento ir deguonies vakansijų judrio priklausomybės nuo matavimo temperatūros iš kurių randama, kuriose temperatūrose pradeda vykti efektyviausias jonų laidis.

Kad būtų lengviau nagrinėti gautus duomenis kaip dalinis tikslas parašoma programą su patogia vartotoja sąsaja, kurią naudojant būtų galima lengviau ir efektyviau apskaičiuoti norimus parametrus iš išmatuotų duomenų bei pritaikyti ir apskaičiuoti ekvivalentines grandines, naudojamas apskaičiuojant impedanso vertes.

LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 JONINIS LAIDUMAS

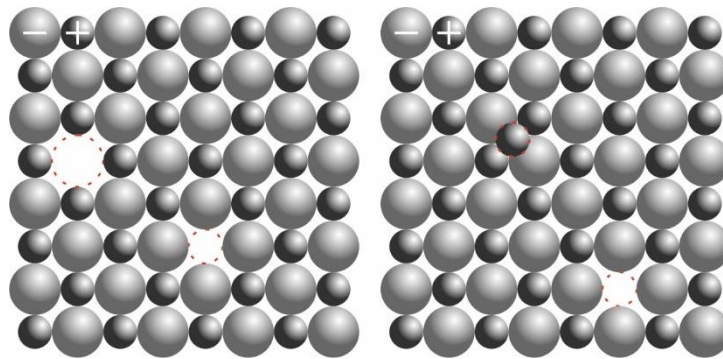
Joninis laidumas vyksta medžiagose, kuriose yra galimas mikroskopinis jonų judėjimas per medžiagos struktūrą. Šis veiksmas dažniausiai vyksta pakeltose temperatūrose ir yra apibūdinamas difuzija. Joniniam laidumui aprašyti yra siūlomi keli modeliai. Dauguma kristalinių dangų taip pat turi ir elektroninį laidį, todėl medžiagose yra įvertinami du laidumo tipai: joninis ir elektroninis.

Joninio laidžio matavimas padeda atskirti skirtingas varžos dedamąsias, kaip grūdelių ribos, tarpgrūdėlinės ribos, jeigu jos susidaro, matavimo elektrodų varžos dedamosios. Joniniais ladininkais vadinamos medžiagos, kuriose elektrinis laidumas yra nežymus, pagrindiniai laidininkai medžiagoje yra jonai. Šios medžiagos dar gali būti vadinamos kietaisiais elektrolitais, dėl jonų laidumo savybių panašumo į skysčiuose vykstanti laidžių dalelių judėjimą. Keičiantis energijos poreikiams joninis laidumas vis labiau vystomas, per pastaruosius dešimtmečius. Tiriant joninį laidumą tuo pačiu metu yra nagrinėjama, molekulių dinamika, kristalinės gardelės pokyčiai, stochiometrija, fazės pokytis medžiagoje. Tokiems tyrimams atlieka daugybė eksperimentinių bandymų matavimų apimančių įvairius mokslo laukus.

Joninis laidumas kaip medžiagos savybė buvo pastebėtas 1838m. M. Faradėjaus aprašė PbF_2 ir Ag_2S medžiagas, kurių laidumą kylant temperatūrai buvo sudėtinga interpretuoti. Vėliau šias medžiagas aprašė Hitroff ir laidumą prilygino elektrolito laidumo mechanizmui. Daug pasižymėjo Warmburgo ir Tegetmeier, jų atlikti pirmieji perdavimo skaičiavimai, prisidėjo prie kietųjų kūnų joninio laidumo tyrimų. Warmburgo vardu vadinamas difuzijos koeficientas, kuris būdingas daliai medžiagų. [1] Jau 1900 metais pradėtos tirti kristalinės medžiagos kaip YO_2 stabilizuotas ZrO_2 kai Nernst sukūrė šviečiančius strypelius, tuo metu tai buvo populiarios lemputės, kur vietoje volframo siūlelio buvo naudojami $ZrO_2 - YO_2$ strypeliai, tik kad jie pradėtų šviesti, juos reikėdavo papildomai pakaitinti.[2] Nuo 1960m. daug dėmesio buvo skirta sidabro junginiams ir jų joniniam laidumui, labiausiai pasižymėjo mokslininkai Takahashi ir Yamamoto bei kiti mokslininkai. Joninis laidumas oksiduose, kur pagrindinis laidininkas yra deguonis buvo atrasta 1970m. bismuto oksiduose bei $Ba_2In_2O_5$ tuo pačiu laikotarpiu buvo atrasti joniniai laidumai stikluose ir polimeruose.

1.2 JONINIO LAIDUMO MECHANIZMAS

Joninio laidumo mechanizmo pagrindas kristaliniuose laidininkuose yra jonų judėjimas iš vienos kristalinės gardelės pozicijos į kitą. Tai paaiškina temperatūros įtaką laidumui. Terminis pokytis medžiagoje suteikia pakankamai energijos jonui, kad jis galėtų peršokti energijos barjerą reikalingą nugalėti ryšius, kad peršokti į kitą medžiagos struktūros vietą. Šios vietos gali būti sudarytos keliais būdais. Keletas iš jų yra struktūriniai defektai arba taškiniai dar kitaip vakansijos (skylės) tai vietos medžiagoje kurioje nėra dalelės. Jos atsiranda sudarant medžiagą savaime kaip defektai arba specialiai stabilizuojant medžiagas su cheminiais elementais, kurie turi mažesnį valentingumą. Vienos populiariausių medžiagų yra ZrO_2 ir CeO_2 , kuriose Zr ir Ce yra pakeičiami Gd, Sm, Y ir panašiais cheminiais elementais. Taip sudaromos didesnės deguonies vakansijų koncentracijos. Kurių pagalba yra padidinamas joninis laidumas, difuzijos koeficientas. Vakansijos juda priešinga kryptimi negu jonai. Tai pagrindinis joninio laidumo mechanizmas.



0.1 Shotky ir Frenkel defektai medžiagoje

Šalia šio mechanizmo vyksta ir kiti ne tokie aktyvūs kaip tarpmazginis jonų judėjimas, jis įvyksta kai jonas esantis tarpmazgyje įgauna pakankamai terminės energijos bei kristalinė gardelė yra stipriai deformuojama, kad peršoktų į kitą tarpgardelinę ribą. Taip judantys jonai yra dažniausiai kur kas mažesni negu kristalinę gardelę sudarantys atomai. Tarpmazginiam judėjimui dar yra siūlomas mechanizmas, kurio metu jonai juda išstumdami šalia esantį atomą į gretimą poziciją ir užima jo buvusią vietą. Kad įvyktų šis mechanizmas tarpmazginiai jonai turi būti šalia vienas kito. Taip pat tokios difuzijos koeficientas proporcingas tarpmazginių jonų koncentracijai. [3] Dauguma tyrimų ir modeliavimų yra paskirti nustatyti ir suprasti, kokia įtaka yra daroma joninio laidumo mechanizmui, manipuluojant medžiagos struktūros defektais, leidžianti sukurti ir tobulinti medžiagas bei jų panaudojimą[4, 5].

Iš atliktų tyrimų yra matoma, kad mažesnė aktyvacijos energija reikalinga difuzijai pastebima ties dislokacijomis ir tarpgrūdėlinėmis ribomis lyginant su grūdeline riba. Paviršinė difuzija vyksta kur kas greičiau negu tarpgrūdėlinėse ribose. Kaip tarpgrūdėlinė difuzija vyksta greičiau negu kristalinėje gardelėje. Proporcingai sudėjus visus difuzijos koeficientus gaunamas efektyvusis

difuzijos koeficientas. Tai yra svarbus koeficientas, nes kai kurios medžiagos turi labai ryškias grūdelines ir tarpgrūdelines ribas įtakančias joninį laidumą. [6]

Oksiduose difuzija juda neigiamo gradiento kryptimi. Medžiagos laidumas yra užrašomas:

$$\sigma_i = z_i e c_i \mu_i \quad ()$$

kur c_i – krūvininkų koncentracija, z_i – oksido valentingumas, μ_i – krūvininko judris, e – elementarusis krūvis.

Elektrinio laidumo matavimo vienetai užrašomi Scm^{-1} Siemensai per cm. Laidiniko judris matuojamas cm^2/Vs .

Pilnas medžiagos laidumas yra apskaičiuojamas sudėjus visas laidumo dedamąsias, kurias sukuria skirtingi krūvio pernešėjai:

$$\sigma = \sum \sigma_i \quad ()$$

Daliniai krūviai gali būti įvairių tipų ir dydžių priklausomai nuo laidininko ir jame dominuojančio laidumo tipo. Pagrindiniai krūvio pernešėjai sutinkami oksiduose yra jonai (kationai ir anijonai) bei elektronai. Kiekvienas krūvininkas stipriai priklauso nuo judėjimo mechanizmo, kitaip sakant defektų. Pagrindiniai defektai joniniam laidumui pristatyti aukščiau. Elektronų laidumo defektai laidumo zonoje yra n tipo – elektroninis ir vakansinis – n tipo.

Bendra medžiagos laidį išskaidžius galima užrašyti taip:

$$\sigma = \sigma_{ion} + \sigma_{el} = \sigma_c + \sigma_a + \sigma_n + \sigma_p \quad ()$$

kur σ_c – kationai, σ_a – anionai, σ_n – elektronai, σ_p – elektronų vakansijos.

Tiriamose medžiagose dažniausiai dominuoja tik vieno tipo krūvininkai, o kiti atmetami, nes sudaro labai nedidelę dalį. Tačiau yra medžiagų kuriose prie tam tikrų sąlygų išryškėja abiejų tipų laidumai. Mūsų atveju tiriamo CeO_2 legiruoto samariu laidumas turi joninio ir elektroninio laidžio dedamąsias, didžioji dalis yra joninis laidis.

Sąryšis tarp krūvininkų judrio ir difuzijos koeficiento aprašomas Nernsto–Einšteino lygtimi [7].

Difuzijos koeficiento sąryšis su mechaninių dalelės i judrių yra aprašomas šia funkcija:

$$D_i = kTB_i \quad ()$$

B_i – mechaninis dalelės judris

Todėl sujungus lygtis () išvedamas sąryšis tarp difuzijos koeficiento, krūvininkų judrio bei laidumo, gaunama Nernsto–Einšteino išraiška.

$$D_i = kTB_i = \mu_i \frac{kT}{z_i e} = \sigma_i \frac{kT}{c_i z_i^2 e^2} \quad ()$$

Kurią galima perdėlioti ir išvesti laidumo priklausomybę nuo difuzijos bei temperatūros.

$$\sigma_i = (z_i e)^2 c_i D_i / kT \quad ()$$

Kadangi pagrindinis laidumas yra joninis laikykime, kad medžiagoje susidarė tik trivalenčiai akseptoriai, tai medžiagoje esančių deguonies vakansijų koncentracija yra lygu pusei cerio dalelių kiekiui[8]:

$$[V_O \cdot] = \frac{1}{2}[A'_{Ce}]$$

Galima užrašyti joninio laidžio išraišką, kurioje matoma, kad tik judris priklauso nuo temperatūros:

$$\sigma_{ion}(T) = 2e_0\mu_{V_O}(T)[V_O \cdot] \quad ()$$

1.3 DEGUONIES VAKANSIJŲ FORMAVIMO ENERGIJOS OKSIDUOSE

Atliktas tyrimas, kurio metu pagal tam tikrus modelius buvo sugeneruoti tobuli kristalai ir pasinaudojant blokais, kuriose buvo nustatyti teoriniai parametrai buvo įvestos vakansijos. Kiekvienam kristalui įvestas skirtingas kiekis priklausomai nuo kristalo struktūros. Atomų skaičius kito nuo 54 iki 96 atomų. Deguonies vakansijų defektų formavimas priklauso nuo atominio cheminio potencialo bei elektroninio cheminio potencialo kaip Fermi energija. Formavimo energija priklauso nuo vakansijos krūvio.[9]

Žemiau pateiktoje lentelėje (žr. 0.1 lentelė) yra aprašyti teoriniai įvairių oksidų susidariusių vakansijų energijų lygmenys, kuriuos reikia įveikti, kad būtų sukurta vakansija. Iš duomenų matoma, kad žemiausias energijos pokytis susidaryti deguonies vakansijai yra SnO₂ oksiduose, o daugiausiai energijos reikalauja Al₂O₃. Tai paaiškina, kodėl aliuminio oksidas (safyras) yra naudojama kaip bandinio padėkliukas, nes užnešus oksidus su mažesnėmis vakansijų energijomis, pirmiau susidarys užneštame okside.

Lentelė 0.1 Deguonies vakansijų teorinės susiformavimo energijos

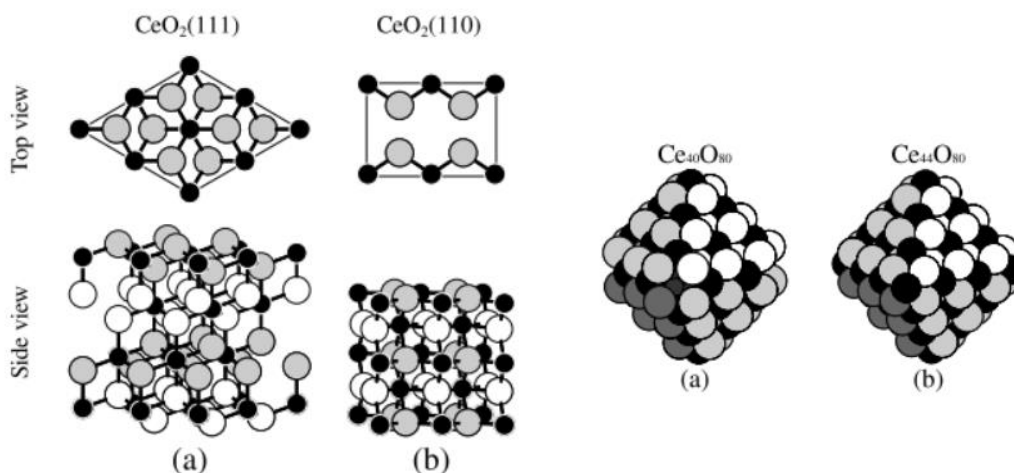
Table 1 Theoretical heat of formation and formation energy of oxygen vacancies with $q = 0$ (neutral) and $q = 2$ (doubly ionized). Band-gap and defect levels are shown together.

Compound	Stable condition*	Structure	Heat of formation of compound (eV)	Formation energy of oxygen vacancy** (eV)		Band gap in perfect crystal (eV)	Defect level (eV)		
				$q = 0$	$q = +2$		$\epsilon(+2/0)$ (eV)	$\epsilon(+2/+1)$ (eV)	$\epsilon(+1/0)$ (eV)
MgO	hypo. NP	wurzite	-5.36	5.78	2.04	3.54	1.87	1.90	1.85
	normal	rock salt	-5.51	5.83	1.99	4.51	1.92	1.98	1.85
ZnO	normal	wurzite	-3.06	3.13	2.15	0.96	0.49	0.88	0.11
	HP	rock salt	-2.75	1.88	0.80	1.06	0.34	0.53	0.56
Al ₂ O ₃	hypo. NP	bixbyite	-16.15	7.14	0.18	6.09	3.48	3.80	3.16
	normal	corundum	-16.35	7.08	1.32	6.90	2.88	3.07	2.69
In ₂ O ₃	normal	bixbyite	-7.81	1.53	0.29	1.05	0.62	0.56	0.67
	HP	corundum	-7.67	1.63	0.23	1.00	0.70	0.68	0.72
SnO ₂	normal	rutile	-6.04	3.49	2.41	1.26	0.54	0.50	0.58
	HP	fluorite	-5.05	-0.45	-0.41	0.29	-0.02	-0.05	0.01

*HP: high pressure phase, hypo. NP: hypothetical negative pressure phase.

**Values at $E_F = 0$ and the O-rich limit.

Eksperimentiškai įrodyta, kad stabiliausia cerio oksido struktūra yra (111) orientacijos. Bet vis labiau yra tiriamos ir kitos orientacijos kurios dėl savo struktūros turi kitokias savybes. (111) struktūros paviršius yra glaustas zigzago formos susidedantis iš trijų O-Ce-O sluoksniu persisukančių [111] ašies kryptimi. O struktūros (110) susideda iš stoichiometrinių sluoksnių ir yra mažiau simetriškas. Tokia struktūra būdinga didelių matmenų kristalams. Jei yra naudojami nano milteliai gali susidaryti cerio oksido nano kristalai kaip pavaizduota žemiau esančiame paveiksliuke. Stabiliausi nanokristalai yra (111) oktaedras, kitos struktūros kurios yra mažiau stabilios (110) gali sudaryti nanovamzdelius, o (100) nanokūbelius. [10]



**0.2 Cerio oksido skirtingų gardelių oksidai:
a)(111) didelių kristalų ir nanokristalų forma**

1.4 KURO ELEMENTAI

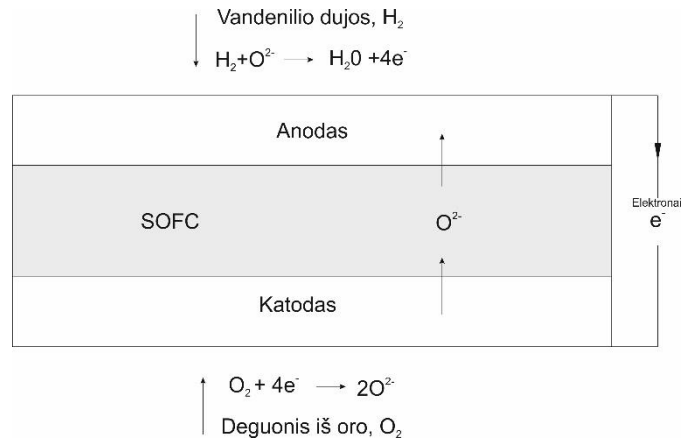
SOFC – kietojo oksido kuro elementai arba keramikiniai kuro elementai, tai prietaisai kurie chemine energija tiesiogiai paverčia elektros energija. Dažniausiai tai yra metalo oksidai legiruoti kitais retaisiais elementais, kad sudaryti didesnę vakansijų kiekį. Pagrindinės kuro elemento sudedamosios dalys yra katodas, anodas, kietasis oksido elektrolitas.

Veikimo principas pagrįstas oksidacijos redukcijos reakcijomis, ties katodu yra tiekiamos deguonies dujos, o ties anodu tiekiamos vandens dujos.

Ties katodu deguonies dujos yra redukuojamos į deguonies jonus. Deguonies jonai juda per kietojo oksido elektrolitą su tam tikra srove. Pasiekę anodą reaguoją su vandeniliu ir suformuoja vandenį. Pagrindinė kietojo oksido kuro elemento išėiga yra: elektra, šiluma ir vanduo. Procesai yra pavaizduoti paveiksle:[11, 12]

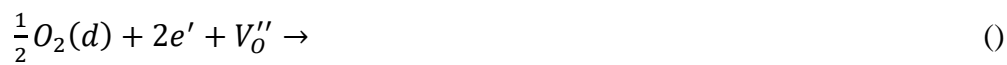
V_0'' – deguonies vakansijų skaičius

O_0^x – deguonies jonų kiekis okside



0.3 Reakcijos vykstančios SOFC kuro elemente

Katodo reakcija:



Anodo reakcija:



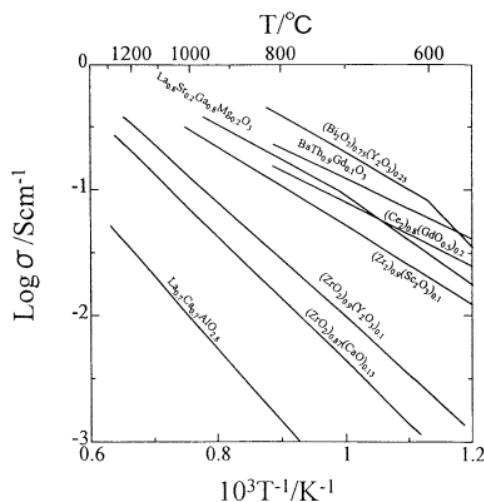
Bendra reakcija:



1.5 KIETO OKSIDO KURO ELEMENTŲ ELEKTROLITŲ TIPAI

Kietojo oksido elektrolitas yra pagrindinė SOFC dalis. Idealus elektrolitas turėtų turėti šias savybes: aukštas joninis laidumas, žemas elektroninis laidumas, geras terminis ir cheminis stabilumas būnant darbinėje terpėje bei artimas temperatūrinio plėtimosi koeficientas prijungtiems elektrodams. Stabili tanki struktūra, kad per ją negalėtų praeiti naudojamos dujos, o vyktų tik joninis laidumas. Elektrolito pagaminimo kaštai būtų nedideli bei ekologiški. Dažniausiai naudojami elektrolitai ir jų joninis laidumas pateiktas žemiau esančiame grafike (žr. pav. 0.3). [13]

Iš grafiko galime matyti, kad dauguma joninių laidžių elektrolitų yra cirkonio, cerio, LaGaO₃ oksidai ir kaip kinta jų laidis priklausomai nuo temperatūros. Šiuo metu plačiausiai naudojami yra YSZ oksidai jie pasižymi geru cheminiu bei fiziniu stabilumu bei nežymiu elektroniniu laidumu. [14]



0.4 Elektrolitų joninis laidumas ir priklausomybė nuo temperatūros

1.6 CERIO OKSIDO SISTEMOS

Ceris pasižymi gera deguonies vakansijų jonų talpa, sukaupti ir atiduoti deguonį. Veikia kaip stiprus katalizatorius, oksidacijos – redukcijos reakcijose. Daugumoje procesų yra naudojamas Mars-Van Krevelen mechanizmas, kurio metu prie paviršiaus esantys deguonies atomai yra naudojami reakcijose. Oksidai legiruoti 10-20 mol% samariu ar gadoliniu pasiekia didžiausia joninį laidį.[15]

SDC oksidai pasižymi aukštu joninių laidumu, bet žemesne aktyvacijos energija palyginus su YSZ nuo 800°C ir žemiau. Prie aukštų temperatūrų galima pastebėti dalinę cerio jonų redukciją Ce^{4+} į Ce^{3+} tai po truputi prasideda nuo 600°C, po redukcijos susidarę Ce^{3+} palaipsniui keičia oksido struktūrą ir mažina joninį laidį didindamas elektroninį laidį taip įnešant nepageidaujamas sroves tarp katodo ir anodo.[16]

Pagrindinės reakcijos vystančios Cerio oksido paviršiuje yra šios:

Molekulės esančios prie sluksnio paviršiaus prisijungia deguonies atomą ir dangos paviršiaus ir savo vietoje palieka vakansiją.

Vakansija migruoja po cerio dangos paviršiu ir prisijungia deguonies atomą iš kitos molekulės ir taip užsipildo – išnyksta.

Deguonies transportavimo modeliai: Wagnerio teorija

Deguonies jonų judėjimą per kristalinę gardelę galima aprašyti Wagnerio teorija:

$$j(O_2) = \frac{RT}{4^2 F^2 L} \sigma_a \ln \left(\frac{P_{O_2,1}}{P_{O_2,2}} \right) \quad (1)$$

$j(O_2)$ aprašo deguonies srautą (mol/m²s), R dujų konstanta, T temperatūra, F Faradėjaus konstanta, L elektrolito dangos storis, $\frac{P_{O_2,1}}{P_{O_2,2}}$ deguonies slėgių santykis iš abiejų dangos pusių. Yra laikoma, kad deguonies srautas nėra ribojamas paviršiaus pakaitos reakcijomis, ribojama tik medžiagos grūdėlinės ribos laidumo σ_a , bendras laidumas yra randamas:

$$\sigma_a = \frac{\sigma_i \sigma_{el}}{\sigma_i + \sigma_{el}} \quad (2)$$

kai σ_i – joninis laidumas, σ_{el} – elektroninis laidumas. Joninį laidį galima apskaičiuoti:

$$\sigma_i = n_i q_i \mu_i \quad (3)$$

kai q_i – krūvis, n_i – dalelių koncentracija, μ_i – deguonies vakancijų judris.

1.7 KOMPOZITINIAI ELEKTROLITAI IR ŽEMOS TEMPERATŪROS KIETO OKSIDO KURO ELEMENTAI

Šios medžiagos yra sudarytos iš oksido ir struktūrą stabilizuojančio cheminio elemento, druskos, laidininko, kurio dėka yra padidinamas vakansijų kiekis tūryje.[17] Tai medžiaga kuri gaunama sujungus kelias skirtingų jonines savybes turinčius oksidus. Tokios medžiagos pasižymi geromis mechaninėmis ir joninio laidumo savybėmis, kurios yra žymiai aukštesnės už atskirų oksidų.

Kompozitinės medžiagos yra heterogeninės su pastoviomis fazėmis. Stabilizavimas papildomais elementais stipriai priklauso nuo tiriamų medžiagų cheminių savybių ir sistemos morfologijos.

Japonijos mokslininkų atliekami tyrimai nustatė, kad heterofazės struktūros oksido kompozitai turi greitesnes joninio laidumo zonas negu vientisi oksidai. Tačiau joninų perdavimo mechanizmas tarp fazių dar nėra pilnai iširtas ir negali būti pilnai paaiškintas papildomų vakansijų sukūrimu legiruojant mažesnio valentingumo elementais, struktūriniais defektais. Didelę įtaką turi ir sluoksnių matmenys bei jų orientacija. Kaip tarpusavyje sąveikauja skirtingų sluoksnių kristalinės gardelės kokie defektai atsiranda dėl skirtingų gardelių įtempių ir neatitikimų. [18]

Šis tyrimas reikalauja išsamių žinių apie plonas oksidų dangas bei jų skirtingų struktūrų savybių sudarymo sąlygas.

Kompozitiniams elektrolitams yra naudojami įvairūs oksidai. Plačiausia tiriami yra SDC, GDC, YDC sujungiant juos su chloridais, fluoridais, karbonatais... Ir rezultatai parodė aukštą joninį laidumą 400–600°C riboje, kuris siekė beveik dviem eilėmis aukštesnes vertes nei, nei paprasti vienos fazės elektrolitai.[19, 20]

Dauguma tyrimų yra atliekami norint sumažinti temperatūrą, kurioje dirba SOFC kad būtų galima pradėti gaminti komercinius prietaisus naudojančius SOFC. Sumažinant temperatūrą elektrolite taip pat sumažėja ir laidumo efektyvumas, nes padidėja esama varža. Didelė

temperatūra neleidžia plačiai naudoti šių įrenginių, nes prie aukštos temperatūros greičiau degraduoja medžiagos, kurias taip pat reikalauja didelių kaštų pagaminti. Todėl dauguma tyrimų atliekami norint sumažinti elektrolito vidinę varžą. Tam įtaką turi du faktoriai vakansijų kiekis medžiagoje ir elektrolito dimensijos.

Padidinant natūralių vakansijų kiekį elektrolito tūryje sumažės vidinė varža.

Keičiant elektrolito matmenis yra sumažinamas tūris, per kurį turi judėti jonai taip reikalaujama mažiau energijos pernešti krūvius ir tuo pačiu sudaryti elektrolitai gali būti naudojami mažų matmenų įrenginiuose, kurie turės platesnį panaudojimo lauką.[18, 21, 22]

Žemiau pateiktoje lentelėje yra aptariama įvairūs kompozitiniai oksidai ir jų joninio laidžio savybės.[23]

	$D^*/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ T = 500 °C	$k^*/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ T = 500 °C	σ/Scm^{-1} T = 500–750 °C	Ref.
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$	4.5×10^{-20}	3.1×10^{-11}	120–130	[78–80]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$	9.0×10^{-14}	2.8×10^{-9}	1,500–1,600	[78,79,81]
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	1.5×10^{-10}	3.9×10^{-7}	1,300–1,800	[78,79,81]
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	1.2×10^{-7}	1.1×10^{-6}	10–55	[82,83]
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ *	3.3×10^{-9}	7.0×10^{-9}	55–65	[67,84]
$\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ *	2.5×10^{-8}	3.2×10^{-6}	1–5	[66,85]
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ *	2.8×10^{-10}	7.5×10^{-8}	550–925	[74,86]
$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ *	3.6×10^{-7}	6.9×10^{-5}	400–700	[87]

*Layered oxide structures

Figure 0.1 Sluoksninės oksidų struktūros

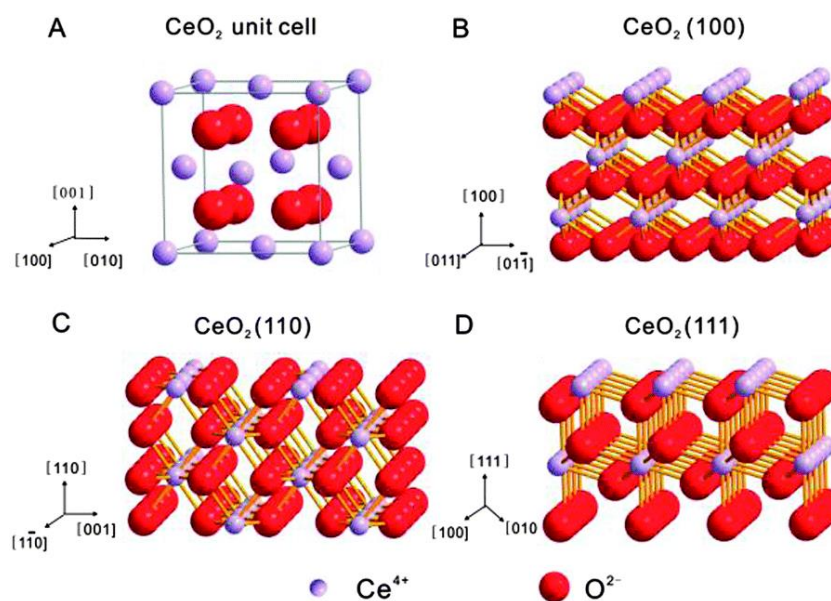
1.8 APŽVALGOS APTARIMAS

Cerio oksidas legiruotas Samariu yra laikomas geru deguonies jonų laidininku jis yra vienas iš fluorito kristalo oksiduose struktūros atstovas. Palyginus su cirkonio oksidu jam reikia, kur kas mažesnio legiruoto samario kiekio. Ir jo joninio laidžio savybės yra geresnės prie žemų temperatūrų, bet prie aukštesnių temperatūrų redukuojasi deguonis gardelėje ir sudaro trivalentį cerio oksidą, kurio pasekmė sumažėjęs joninis laidis ir padidėjęs elektronų dalinis laidis. Todėl Cerio oksidas gali būti laikomas mišriu laidininku, kurio pagrindinis laidumas yra joninis, su daliniu elektroniniu. Todėl naudojant fizinių garų nusodinimą reguliuojant nusodinimo sąlygas (temperatūra ir greitį) tiriama kaip kinta samariu legiruoto cerio oksido jonio laidžio savybės kai atliekamas impedanso matavimas kintant temperatūrai nuo 1000°C iki 200°C.

MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

1.9 TYRIMAMS NAUDOTOS MEDŽIAGOS

Ceris – atominis simbolis Ce (lot. *Cerium*), numeris Mendelejevo lentelėje: 58, priklausantis lantanoidų grupei. Jis yra sidabrinės spalvos, greitai oksiduojasi, tai retas metalas randamas mineraluose (monozite). Cerio oksidas CeO_2 tai medžiaga pasižyminti geru joniniu laidumu. Tai vienas žinomiausių oksidų. Ceris turi dvi stabilias valentines būsenas, Ce^{+4} ir Ce^{+3} . Cerio jonas yra stiprus oksidatorius, kai susijungia su deguonies jonu tampa stabilizuotu. Žemiau pateiktame paveiksle pavaizduota CeO_2 kristalinė struktūra.



Pav. 0.1 Atominė CeO_2 konfigūracija

Samaris – atominis simbolis Sm (lot. *Samarium*), numeris Mendelejevo lentelėje: 62 priklausantis lantanoidų grupei.[24]

Lentelė 0.1 Samario savybės

Atominė masė	150.36
Lydimosi temperatūra	1074°C
Vyrimo temperatūra	1794°C

Cerio oksidas stabilizuotas su mažesnio valentingumo atomais yra naudojamas SOFC ir lyginant su YSZ pasižymi žemesne varža ir didesniu laidumu žemose temperatūrose.

Cerio oksidas stabilizuotas samariu yra pateikiamas nanomilteliu pavidalu, juos galima užsisakyti skirtingų dalelių dydžio. Stabilizuojant Samariu cerio oksidą, medžiagos kristalinėje struktūroje yra sudaroma daugiau deguonies vakancijų, nepadidinant elektroninių pernešėjų. Taip

padidinant joninį medžiagos laidumą. Nors lyginat su kitais oksidais CeO_2 pasižymi aukštesniu elektronų laidumu, bet tai netrukdo membranų panaudojime.

Žemiau pavaizduota bendra Cerio oksido formulė stabilizuota samario cheminiu elementu.

Sutrumpintai ši medžiaga užrašoma SDC (ang. Samarium doped CeO_2)



Safyro padėkliukai Al_2O_3 naudojami, kaip stabilūs, tolygūs pagrindai, užnešti plonuosius SDC sluoksnius. Safyras pasižymi geromis fizikinėmis, cheminėmis, optinėmis savybėmis. Jie gaminami Čochralskio metodu. Bandiniams yra naudojami vienos pusės poliruoti bandiniai. Tai vieno kristalo heksagoninės sistemos aliuminio oksido kristalas, pasižymintis gryniausia forma, neturintis porų ir tarp grūdėlinių ribų. Todėl jis yra labai tankus kristalas.

Lentelė 0.2 Al_2O_3 savybės

Augimo metodas	Kyroploous
Kristalinė struktūra	Hexagonal
Cheminė formulė	Al_2O_3
Gardelės konstanta	4.77 Å
Kietumas pagal	9
Terminis laidumas	46 W / mk
Dielektrinė konstanta	11.58
Atspindžio koeficientas	1.768

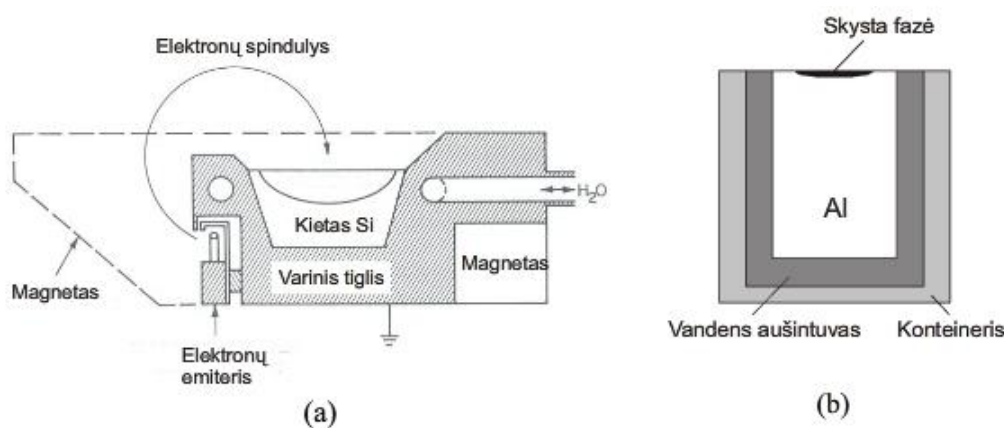
Safyras yra Naudojamas įvairiose produkcijos srityse. LED gamyboje, kosminėje industrijoje, analitiniuose tyrimuose, optiniuose prietaisuose. Kadangi matavimai atliekami aukštoje temperatūroje, safyras puikiai atitinka savo savybėmis norint atlikti impedanso matavimus. Safyro lydymosi temperatūra siekia 2303 K[25]. Bandymų metu pasiekama 1000°C, todėl safyras puikiai išlaiko savo savybes ir neįtakoja bandinio rezultatų.

1.10 NAUDOTA ĮRANGA

1.11 ELEKTRONINIO SPINDULIO NUSODINIMO ĮRANGA

Tiriama SDC keramika nusodinta naudojant elektronų spindulį, kurio schema pavaizduota (žr. 0,2 pav.) Elektronų spindulys veikiamas magnetiniu laukų yra „užlenkiamas“ iš elektronų emiterio į tiglio paviršių, įgreitinti elektronai pradeda kaitinti norima nusodinti medžiagą, mūsų atveju tai cerio oksido supresuotą keramika.

Elektronų spindulio garinimo sistema. Elektronų spinduliu medžiagos garinamos esant aukštomis temperatūroms, kurios siekia daugiau nei 2300K. Tai galima pasiekti naudojant didelių energijų ir srovių tankių elektronų spindulius. Garinimo sistemos skiriasi elektronų emiterių konstrukcija. Be emiterių taip pat, skiriasi spindulį fokusuojanti sistema (gali būti magnetinė arba elektrostatinė). Viena labiausiai paplitusių konstrukcijų pateikta (žr. 0.2 pav.). Iš paveiksluko matoma, kad kaitinama medžiagos centrinė dalis, kuri lydosi, bet vėsintas skystas metalas nekontaktuoja su tiglio medžiaga.[26]



0.2 Elektroninio spindulio nusodinimo sistemos principinė schema

Cerio oksido stabilizuotu Samariu užnešimui buvo naudota Kurt. J. Lesker Company elektronų spindulio garinimo aparatas PVD 75.

EB-PVD sistemos privalumai:

Galima nusodinti medžiaga labai mažais greičiais $2\text{\AA}/\text{s}$ arba priešingai labai dideliais μm eilės per minute.

Garinama medžiaga efektyviai panaudojama. Galima kontroliuoti struktūrinę ir morfologinę plėvelių sudėtį. Dėl didelių greičių panaudojimas pramonės tikslais.

EB-PVD sistemos trūkumai:

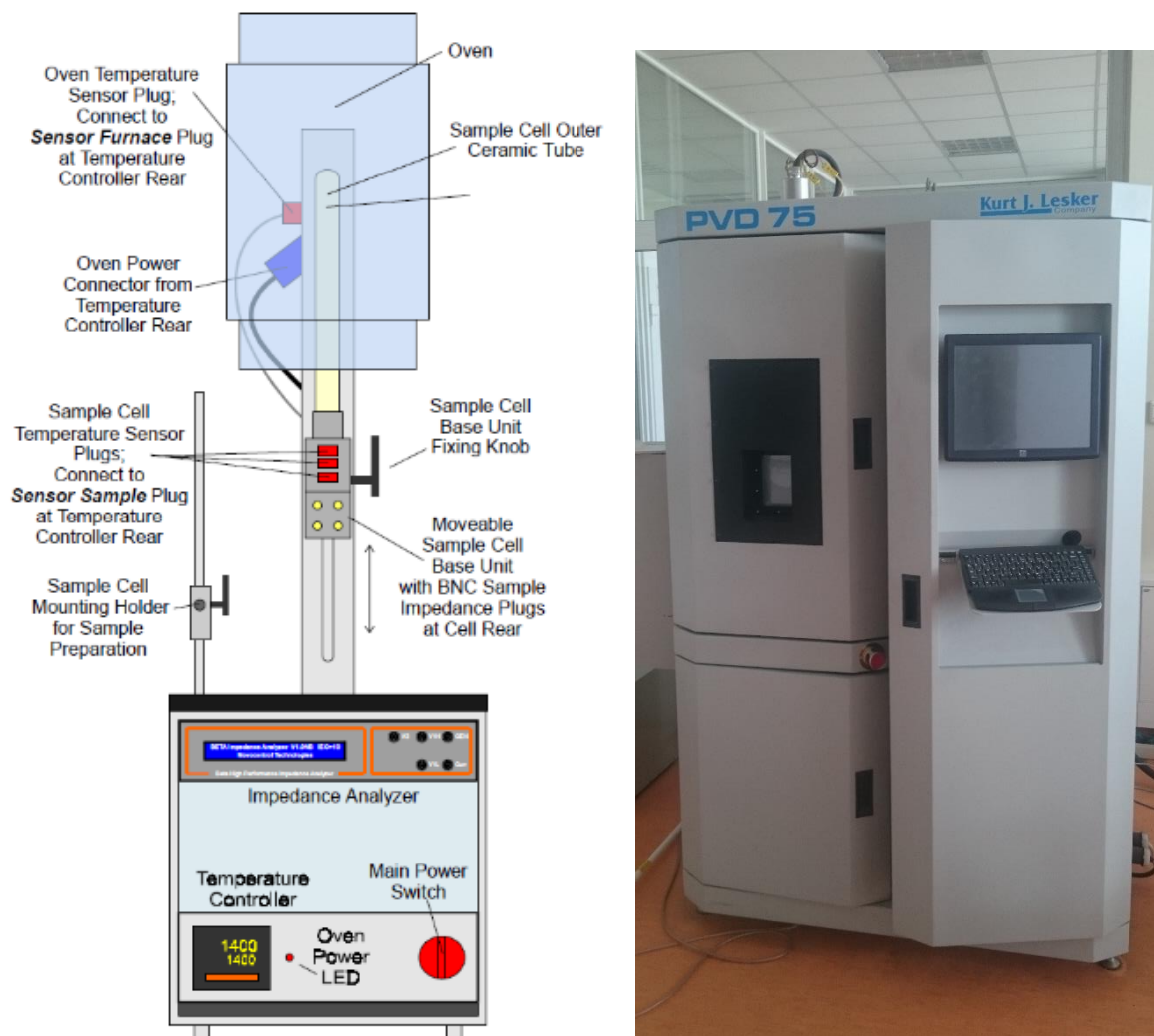
Procesai atliekami gan žemam vakuume, nusodinimas yra tiesioginio lauko. Todėl reikia sukurti bandinį, kad jis būtų padengtas tolygiai, ir padengiamas tik paviršinis sluoksnis, todėl tokiu būdu negalimi padengti vidiniai sluoksniai, sudėtingų geometrijų kūnų. Prie didelių garinimo greičių tiglyje esanti medžiaga greitai išgarinama, nuolatos reikia prižiūrėti ir keisti elektroninio spindulio kaitinimo vietą.

Kai kurios medžiagos negali būtinaudojamos nusodinimui su EB PVD.

Probostat kartu su kaitinimo kamera ir temperatūros valdymo bloku Novocontrol Novotherm-HT aparatūra gali pasiekti 1400°C . Sistemoje yra integruotas temperatūros reguliatorius pagrįstas Eurotherm 2406 kaskada. Aparatūra suteikia galimybę tirti bandinius prie

skirtingų atmosferos sąlygų pvz. žemam vakuume, inertinių ar reaktyviųjų dujų atmosferoje.[27]

Žemiau pateiktas paveiklas(žr. pav.0.3)



0.3 Novotherm – HT sistemos sujungimo schema ir EB - PVD

1.12 IMPEDANSO MATAVIMO MECHANIZMAS

Norint išmatuoti impedansą reikia bandiniui suteikti kintamą įtampos potencialą su kintamu dažniu. Gaunami duomenys pateikiami grafikais, kurie vaizduoja kaip kinta išmatuota srovė. Ir kaip pasislenka fazė ir amplitudė.

Pirmas yra tiesiogiai apkraunant bandinį vieno dažnio įtampa ir išmatuojant impedansą ir tada pakeičiamas dažnis ir toliau kartojami matavimai gaunant impedanso spektrus. Tokių matavimo būdų yra gausu pagrindiniai: audio dažnio tilteliai, Berberian-Cole tilteliai, Osciloskopiniai metodai.

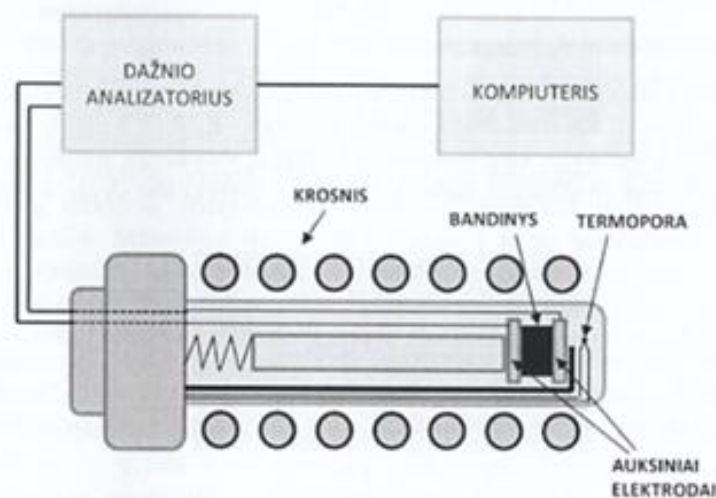
Antrasis yra netiesioginis keičiant įtampą matuojamas bandinio atsakas į ją, kaip srovės priklausomybė nuo laiko. Ir tada pritaikius Laplaso ir Furje transformacijas gauta kreivė

transformuojama į impedanso priklausomybę nuo dažnio. Šiuo metu tai dažnai naudojamas būdas. Išstobulėjus skaitmeninėms skaičiavimo sistemoms galima lengvai ir greitai atlikti Furje ir Laplaso transformacijas. [28, 29]

Nepriklausomai nuo matavimo tipo impedanso išmatavimas susideda iš trijų dalių:

- Sukuriama kintama įtampa ir ja apkraunamas bandinys
- Matuojama įtampa tarp bandinio galų
- Srovės tekančios bandiniu matavimas, matuojant įtampa tarp standartinio rezistoriaus įjungto į grandinę galų.

Kad gauti kuo didesnę matavimo tikslumą standartinio rezistoriaus vertė turi turėti tokio pat dydžio vertes kaip matuojamo bandinio impedanso .



Impedanso matavimui naudojamą aparatūrą sudaro dažnio atsako analizatorius (frequency response analyzer-FRA). automatiškai išanalizuoja įvesties ir išvesties duomenis ir naudojant kompiuterį nubrėžia Naikvisto diagramą.

Pavaizduota principinė prietaiso ir matavimo schema, kurioje tarp elektrodų yra įtvirtinamas bandinys ir patalpintas į krosnį.

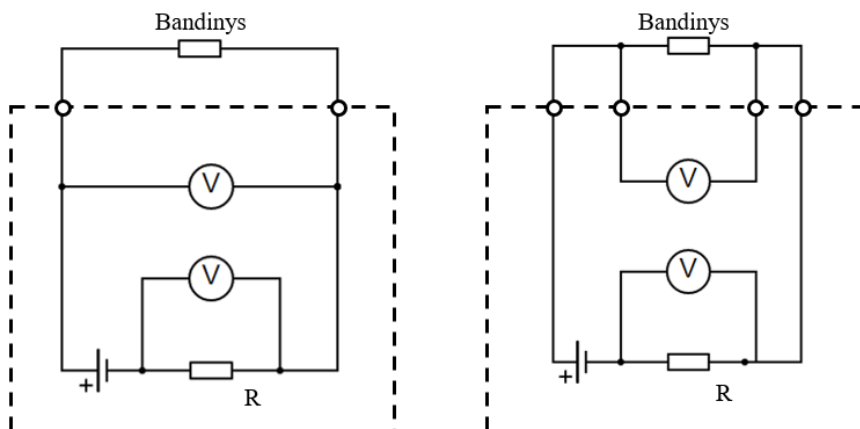
Bandinys nebūtinai turi būti kaitinamas, bet dauguma bandymų yra atliekami tiriant kaip priklauso impedansas keičiant aplinkos temperatūrą.

Impedanso prietaisai gali turėti nuo 2 iki 6 terminalų. Dažniausiai yra naudojami šie sujungimo metodai: 2 terminalų 2 kontaktų metodas ir 2 terminalų 4 kontaktų metodas.

Pirmasis metodas dažniausiai naudojamas nešiojamuose arba greito matavimo įrenginiuose, kadangi bandinys sujungiamas tik dviem laidais. Šio jungimo schema matoma. Kaip matyti prie bandinio jungiami tik du kontaktai. tokiu atveju įtampa, įtampos terminalu matuojama įskaitant ir srovės laidus, kurie gali įtakoti matavimą.

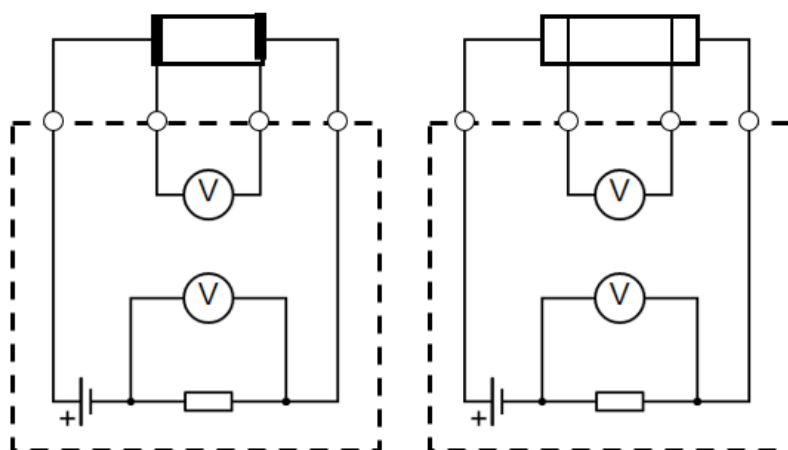
2 terminalų 4 kontaktų matavimo būdu prie bandinio jungiami 4 kontaktai. Tokiu atveju srovės ir įtampos terminalai yra visiškai atskirti ir įtampos terminalu matuojama tik bandinio

įtampa. Toks matavimo jungimas gauna tikslesnius rezultatus ir dažniausiai naudojamas moksliniams tyrimams. Terminalų pajungimo tipai paviazduoti žemiau:



0.4 Kairėje 2 terminalų dviejų kontaktų metodas, dešinėje 2 terminalų 4 kontaktų metodas

Kiti matavimo metodai yra 4 laidų ir 2 elektrodų, skirtas matuoti tik elektrodų ir bandinio impedansui, jungiamieji laidai neturi įtakos. Toliau 4 elektrodų(kitaip keturių taškų) skirtas matuoti tik bandinio impedansui, 3 elektrodų skirtas tirti elektrodų impedansui.



Priklausomai nuo tyrimo tipo galima gauti tik elektrodų arba tik elektrolito ar elektrolito ir vieno elektrodo impedanso spektrus. Kad atlikti tokį matavimą naudojami 4 kontaktų metodas. Pirmiausia yra pasirenkama ką reikia išmatuoti. Du kontaktai visados yra jungiami prie elektrodų ir srovės terminalo. Jeigu yra matuojamas visos sistemos impedansas elektrodas-elektrolitas-elektrodas, tada kiti du įtampos terminalo kontaktai taip pat yra jungiami kaip srovės terminalo. Jei yra siekiama pamatuoti tik elektrolito impedansą, tam tikslui ant elektrolito yra naudojami atskiri elektrodai išmatuoti įtampą. Tokiu būdu atmetami pagrindinių elektrodų įtampa per kuriuos teka srovė. Kai reikia išmatuoti vieno elektrodo ir elektrolito impedansą yra suformuojamas papildomas elektrodas, kurio dėka galima atmesti nereikalingą elektrodą.[3]

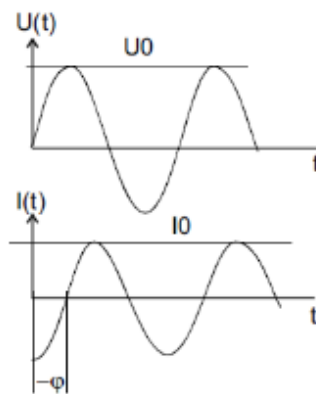
Per dažnių juosta dažniausiai yra einama logaritmiškai. Seniau spektrometrai galėjo matuoti tik tam tikroje dažnių juostoje. Šiuolaikiniai spektrometrai gali dirbti plačioje dažnių juostoje

tokioje kaip 10 μ Hz iki 32 MHz. Bet kadangi matavimas žemuose dažniuose kaip 10⁻⁵ Hz reikalauja labai daug laiko ir sistemos bei bandinio stabilumo, praktiškai žemiausias naudojamas dažnis yra 0.1 ar 0.01Hz. O aukščiausias dažnis yra apribojamas ties 1-10MHz nes šių dažnių juostoje atsiranda triukšmai, klaidos matuojant fazės pasislinkimą. Didžioji dalis bandinių yra matuojama įvairiose temperatūrose. Todėl matavimo technika turi būti atspari aukštomis temperatūroms.

Impedanso matavimui daug įtakos turi tiriamą medžiagą ir temperatūros, kuriose matuojama, nes gauti duomenys savo vertėmis gali skirtis net 10 eilių. Bandinyje gali susidaryti statinės įtampos, kurios gali iškreipti matavimo duomenis. Analizuojant duomenis yra sunku išvengti paklaidų, bet jas galima minimizuoti.

1.13 MATEMATINĖ IMPEDANSO IŠRAIŠKA

Kai bandinys yra įtvirtintas probostate ir per jį paleidžiama įtampa U_0 su fiksuotu kampiniu dažniu $\omega/2\pi$. U_0 įtampa sukuria srovę I_0 tokio pat dažnio. Bet bus pastebėtas fazės pokytis tarp įtampos ir srovės aprašomas fazės pokyčio φ .



0.5 Amplitudės ir fazės poslinkis tarp įtampos ir srovės

Santykis tarp U_0 ir I_0 ir fazės pokyčio φ priklauso nuo bandinio medžiagos geometrinių ir laidumo savybių. Dėl paprastesnių skaičiavimų yra naudojamos kompleksinės formulės.

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t) = \text{Re}(U^* \exp(i\omega t))$$

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi) = \text{Re}(I^* \exp(i\omega t))$$

$$\text{Kai } U^* = U_0; \quad I^* = I' + iI''; \quad I_0 = \sqrt{I'^2 + I''^2}; \quad \tan(\varphi) = \frac{I''}{I'}$$

Bandinys su tiesine elektromagnetine priklausomybe

$$Z^* = Z' + Z'' = \frac{U^*}{I^*} \tag{5}$$

Yra sujungiamas su dielektrine funkcija priklausančia tam pačiam bandiniui, kur C_0 yra tuščio kondensatoriaus talpa.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_0} \tag{6}$$

Pagrindinis joninis laidumas yra užrašomas

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = i2\pi f \varepsilon_0 (\varepsilon^* - 1) \quad (7)$$

1.14 IMPEDANSO EKSPERIMENTINIS MATAVIMAS

Impedanso matavime yra tiriamas medžiagos atsakas į kintamą įtampą bei joje vykstančius procesus. Šiuos procesus galima aproksimuoti ekvivalentinėmis grandinėmis. Kiekviena medžiaga bei jos struktūros turi jai būdingas savybes, viena iš jų yra joninis laidumas. Norint aprašyti eksperimentinius duomenis teoriškai, kiekvienam procesui yra priskiriami elektros elementai, kurie gali būti sujungti įvairiais būdais. Dažniausiai ekvivalentinė grandinė yra sudaryta iš lygiagrečiai arba nuosekliai sujungtų paprastų RC grandinių. Šios grandinės susideda iš pasyviųjų elementų: varžos ir talpos elementų, kartais induktyvumo elementų. Taip apibūdiname reiškinius, kurie sukelia varžos talpos ar induktyvumo reiškinius bandinyje. Šie reiškiniai gali įvykti elektrode, elektrolite ar sąlyčio tarp jų riboje.[30]

Išmatavus impedansą, gauti duomenys yra pavaizduojami Naikvisto grafike. Šis grafikas skirtas parodyti tiesinių sistemų atsakui į dažnį. Grafikas brėžiamas Dekarto koordinatinių sistemoje. Kiekvienam dažniui yra atidedamas taškas:

X koordinatėje atidedama realioji impedanso dalis – $\text{Re}(Z)$;

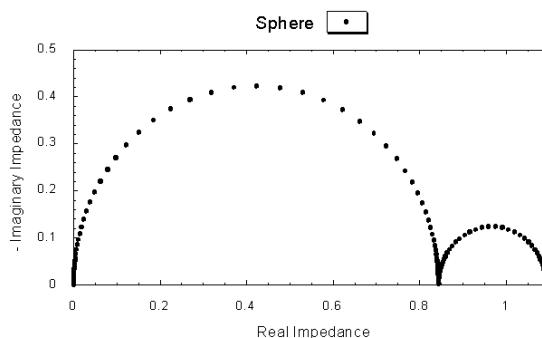
Y koordinatėje atidedama menamoji dalis – $\text{Im}(Z)$.

Sujungus visus taškus gaunama impedanso priklausomybė nuo dažnio. Iš grafiko negalima pasakyti, koks dažnis sukelia to taško impedansą ar impedanso kitimo tempą, bet iš jo galima nustatyti impedanso kitimo tendencijas.

Jei nežinoma kokia seka sujungti elementai ir yra manoma, kad tai nėra dviejų elementų grandinė. Pritaikymo ir atmetimo būdu parenkami geriausi sprendimai. Paprasčiausia ir dažniausiai naudojama ekvivalentinė schema yra lygiagrečiai sujungti varžos ir talpos komponentai. Matematiškai užrašius ekvivalentinę grandinę, galima įvertinti, kaip kintant dažniui keičiasi impedanso Z reikšmė:

$$Z = R + \frac{1}{i\omega C} \quad (8)$$

Keičiant ω , impedansas artėja prie nulio ir bus lygus aktyviajai varžai $Z = R$. Jei ω artėja link begalybės, tai impedanso ir realioji ir menamoji dalys artėja prie nulio. Matuojant impedansą, Naikvisto grafike nubraižomi kiekvienai medžiagai būdingi pusapskritimiai ir jų sistemos. Didėjant dažniui, impedanso Z juda iš dešinės į nulinę padėtį. Tokį grafiką gauname kai grandinės elementai yra sujungti lygiagrečiai. Šiuose grafikuose impedanso menamoji dalis yra rašoma



0.6 Naikvisto grafikas su dvejomis dedamosiomis

modulio formos.

Jei grandinėje elementai būtų sujungti nuosekliai, tai Naikvisto grafikas būtų tiesiog vertikali linija. Įjungus į nuolatinės srovės grandinę, toks jungimas būtų nelaidus.

1.15 GRANDINĖS ELEMENTAI, SKIRTI TEORINIAM IMPEDANSO MODELIAVIMUI

Ekvivalentinės grandinės modeliavimas, tai impedanso apskaičiavimo metodas naudojant tik elektrinius terminus, kuriais mėginami aprašyti kompleksiniai cheminiai, fizikiniai, elektriniai, mechaniniai reiškiniai, vykstantys matuojamojo bandinio viduje. Taip pat yra ir brick layer modelis bet jam reikia atlikinėti vizualiusmatavimus.[31]

1.16 IDEALŪS GRANDINĖS ELEMENTAI

Atlikus impedanso matavimus, gauti duomenys yra vaizduojami nubraižant įvairius grafikus. Gauti grafikai įprastai yra analizuojami jiems pritaikant (angl. *fitting*) ekvivalentinius elektrinių grandinių modelius. Paprasti impedanso modeliai susideda iš įvairiomis kombinacijomis sudėliotų idealiųjų varžų ir kondensatorių, taip sugeneruojami teoriniai grafikai. Nubraižius eksperimentinių duomenų grafikus, nežinomoms impedanso vertėms yra pritaikomos žinomos idealiosios teorinės grandinės, kurios labiausiai juos atitinka. Taip galima įvertinti ir fiziškai paaiškinti, kas susidarė tiriamoje medžiagoje. Tai patogus būdas, kuris reikalauja gerų interpretavimo įgūdžių.[32]

Norint surasti geriausiai atitinkančią ekvivalentinę grandinę, reikia turėti gerą elektrocheminių sistemų suvokimą ir nenaudoti atsitiktinai parinktų elementų. Grandinės elementai turėtų būti parinkti pagal matuojamo bandinio sistemos fizikines ir chemines savybes. Suradus geriausiai atitinkančią grandinę dar nereiškia, kad tokia ji bus ir fiziškai. Yra mėginama

gautą grandinę supaprastinti kiek įmanoma labiau ir ją palyginti su kitais eksperimentiniais duomenimis.

Ekvivalentines grandines sudarantys elementai yra paprasti elektros grandinių elementai, rezistorius, kondensatorius, ritė ir vadinami idealiaisiais. Kiekvienas šių elementų skirtingai reaguoja į dažnį, esantį sistemoje ir keičia impedanso realiąją ir įsivaizduojamąją komponentę:

Rezistorius yra nepriklausomas nuo dažnio ir keičia tik realiąją impedanso komponentę. Jis atspindi dideliu atstumu keliaujančius krūvininkus ir bendrą elemento laidumą. Kadangi rezistorius turi tik realiąją dalį, srovė, tekanti per jį, yra tos pačios fazės kaip ir įtampa.

Ritės turi tik menamąją komponentę. Didinant dažnį sistemoje, didėja ritės induktyvumas. Srovė, tekanti per ritę, savo faze yra pasislinkus 90° atitinkamai įtampai.

Kondensatoriai elgiasi priešingai negu ritės. Didinant dažnį, kondensatoriaus talpa mažėja, mažėja ir impedanso menamosios komponentės vertė. Srovės fazė pasislenka -90° nuo įtampos. Kondensatoriai atspindi geometrinį arba tūrinį medžiagos talpumą, sukuriama nuo įvairių dipolių.

Kiekvienas elementas turi savo žymėjimą ir formules, kaip apskaičiuoti impedansą, pateikta toliau esančioje lentelėje (žr. **1 lentelę**). Toje pačioje lentelėje įrašyti elementai, kurie buvo įvesti, kad būtų galima lengviau aprašyti eksperimentinius duomenis, tai Warburgo difuzija ir pastovios fazės elementas CPE (angl. Constant phase element) .[32]

0.7 lentelė. Modeliavimui skirti elementai

Elementas	Matavimo vienetai	I nuo U	Impedansas
Rezistorius	R [Ω]	$U = IR$	R
Kondensatorius	C[F, $\Omega^{-1}s$]	$I = C \frac{dV}{dt}$	$\frac{1}{j\omega C}$
Ritė	L[H arba Ωs]	$V = L \frac{dI}{dt}$	$j\omega L$
Begalinė difuzija	$Z_w[\Omega]$		$\frac{R_w}{\sqrt{j\omega}}$
Baigtinė Difuzija	$Z_0[\Omega]$		$R_D \frac{\tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega L_D^2}{D}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega L_D^2}{D}}}$ $R_D \frac{\coth\left(\sqrt{\frac{j\omega L_D^2}{D}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega L_D^2}{D}}}$

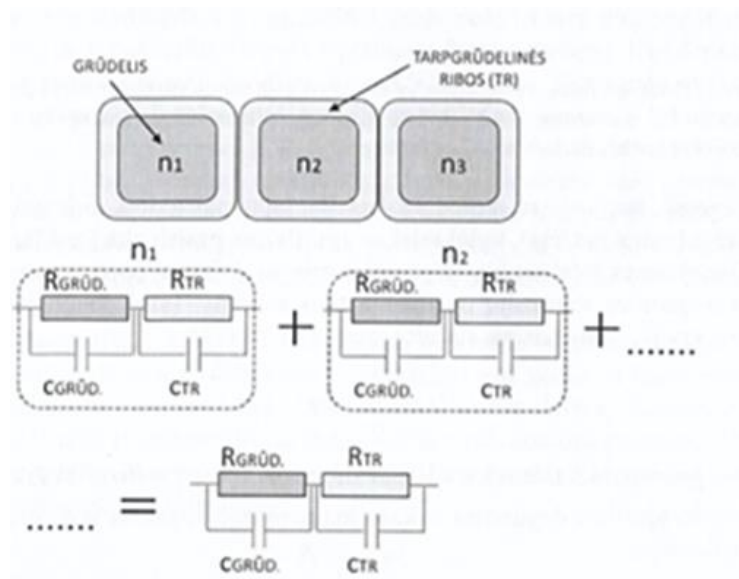
Pastovios fazės elementas (CPE)	$Q[\Omega^{-1}s^\alpha]$		$\frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$
---------------------------------	--------------------------	--	-------------------------------

1.17 REALIOS GRANDINĖS

Matuojant realias grandines galima pastebėti daug nukrypimų nuo idealių sistemų.

Keramikoje ir kristaluose elektroninis laidumas nevyksta, bet galimas joninis laidumas. Ir dažniausiai tiriamos medžiagos yra polikristalai. Medžiagos struktūra gali veikti ekvivalentinę grandinę.

Matavimams daug įtakos turi bandinio paviršiaus aktyvumas, elektrodai, jų paviršius, medžiagos homogeniškumas, geometrija, kontaktas tarp tiriamos plėvelės ir elektrodo. Tarpas tarp elektrodo ir bandinio yra labai mažas. Dėl šio tarpo susidaro kondensatorius, kurio talpa labai didelė, didesnė už bandinio tūrinę ar grūdelinę ar tarpgrūdelinę. Ši talpa vaidinama dvigubo sluoksnio. Taip pat krūvininkai turi praeiti šį sluoksnį, kuris priešinasi jų judėjimui. Šį sluoksnį praeina labai didelės energijos krūvininkai arba krūvininkai, kurie pratuneliuoja pro potencialo barjerą. Šio pasipriešinimo varža vadinama krūvio pralaidumo varža, ji jungiama lygiagrečiai su dvigubo sluoksnio talpa.



0.8 pav. Keramikos ekvivalentinė grandinė

Dėl segregacijos tarpgrūdelinėse ribose gaunama skirtinga medžiagos struktūra ar net fazė. Tai veikia skirtinga grūdelių ir tarpgrūdolinių ribų impedansą dažnių srityje. Todėl gauname grūdelių ir tarpgrūdolinių ribų dedamąsias, taip pat gali būti ir elektrodų dedamosios.

Tarpgrūdolinių ribų talpa yra žymiai didesnė, nors tarpgrūdelinės medžiagos talpa yra savo reikšme panaši į grūdelio, bet jų ribų storis ženkliai skiriasi, todėl šie kondensatoriai turi žymiai didesnę talpą.

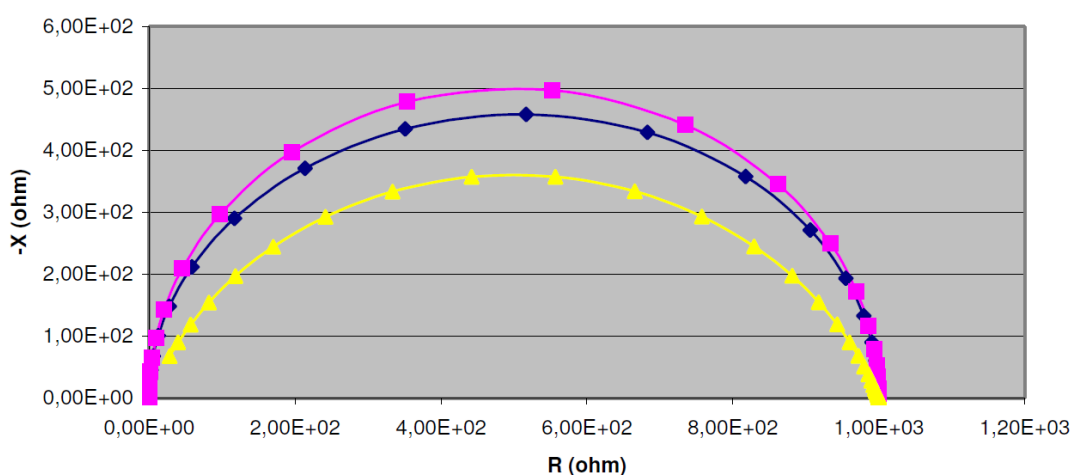
Visgi išnagrinėtas atvejis, kai mes tarpgrūdelinę ribą pakeičiame lygiagrečiai sujungtu kondensatoriumi ir varža tinka tik idealiu atveju. Realiu atveju kondensatorius nėra geras ekvivalentas, nes norint juo pakeisti tarpkristalinės ribos talpumą daroma prielaida, kad visos ribos yra vienodai orientuotos ir yra vienodo storio. Aišku, realybėje taip nėra: storis ir orientacija yra pasiskirsčiusi atsitiktinai. Tai keičia ne tik talpumą, bet ir aktyviają varžą. Dėl to vietoje pusapskritimio realiai gauname arką. Geras būdas aproksimuoti šitą savybių dispersiją yra pakeisti talpą pastovios fazės elementu (CPE). Toks elementas gali nusakyti grynus bei tarpinius elementus ir yra užrašomas šia formule:

$$Q = Q^0(i\omega)^\alpha, \text{ kai } \alpha \text{ kinta tarp } -1 \text{ ir } 1 \quad (9)$$

čia $\alpha = 1$ gauname parastą kondensatorių, tada Q^0 yra talpumas. Kai $\alpha = 0$ CPE tampa rezistoriumi, kur Q^0 – varža. $\alpha = -1$ bus laikoma rite, Q^0 – induktyvumas[33].

Dažniausiai naudojamas CPE elementas, kurio n vertė yra 0,75. Toliau esančiame grafike (žr. **1.3 pav.**) pavaizduotas skirtumas. Grafike viršutinis pusapskritimis yra lygiagrečiai sujungtų rezistoriaus ir kondensatoriaus grafikas teorinė RC grandinė ar grupė vienodų RC grandinių, sujungtų nuosekliai. Toliai esantis pusapskritimis yra nuosekliai sujungtų skirtingų $(R_1C_1)(R_2C_2)(R_3C_3)(R_4C_4)$ grandinių grafikas. Atskirų grandinių varžos ir talpumi skiriasi, taip apytiksliai atvaizduojant realių tarpgrūdelinių ribų savybių dispersiją. Bendra grandinės aktyvioji varža yra lygi pirmosios grandinės varžai. Didinant tokių lygiagrečių grandinių kiekį, šis pusapskritimis vis žemės ir panašės į arką. Toliausiai pateiktas grafikas vaizduoja RQ grandinę, kurioje naudojamas CPE elementas.[34, 35]

(RC) (1000 ohm, 10 nF) + same dispersed + (RQ) (1000 ohm, Y0=10E-8, n=0.75)

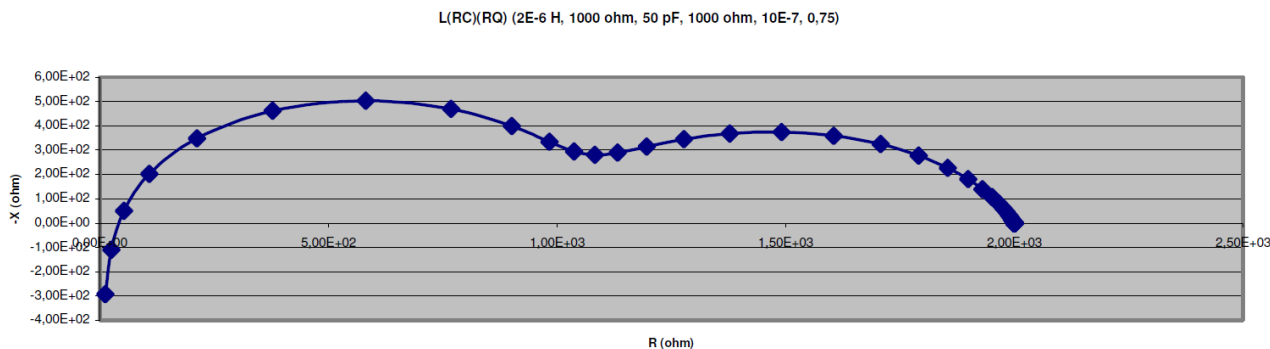


0.9 pav. Naikvisto grafikai su skirtingomis dedamosiomis [5]

Kai kuriais atvejais CPE elementai turi realiąsias ir menamasias komponentes.

$$Q^* = Q_0(j\omega)^\alpha = Q_0\omega^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + j Q_0\omega^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \quad (10)$$

Keičiant α vertes bei lygiagrečiai įjungus rezistorių, šis paprastas jungimas gerai aprašo tarpgrūdelines ribas (žr. **0.10 pav.**). Yra pavaizduotas realus keramikos impedanso matmuo. Ryškiai išsiskiria grūdelių ir tarpgrūdolinių ribų pusapskritimiai, taip pat elektrodų įtaka. Ir matoma, kad tarpusavyje sujungti pusapskritimiai yra suspausti, tai modeliuojant ekvivalentinę grandinę bus naudojami CPE elementai.



0.10 pav. Naikvisto grafikas L(RC)(RQ) grandinė, realios keramikos

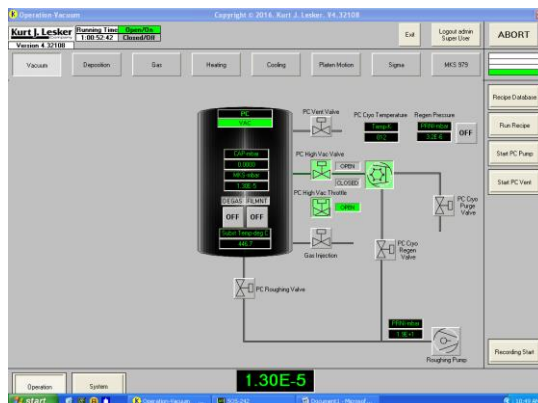
1.18 EKVIVALENTINĖS GRANDINĖS IŠVEDIMAS BRICK LAYER PRINCIPAS

1.19 BANDINIO UŽNEŠIMO PROCEDŪRA

Fkassdggasd Sudėjus CeO_2 tabletes, pritvirtinus bandinius, patikrinus Sigma daviklį, išvalius stebėjimo stikliuką kamera yra uždaroma ir naudojant mechaninį siurblių atsiurbiamas vakuumas iki $2 \cdot 10^{-1}$ mbar pasiekus šį vakuumą įjungiamas kriogeninis siurblys, kuris atsiurbinėja vakuumą tiek kiek gali. Aukščiausias pasiekimas vakuumas yra $2,5 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Prieš pradėdant užnešimą į kamerą yra prileidžiama Ar dujų ir atliekamas plazminis bandinių valymas trunkantis 10min. Prabėgus laikui išjungiamas plazma, išjungiamas dujų tiekimas, ir bandiniai vėl atsiurbinėjami.

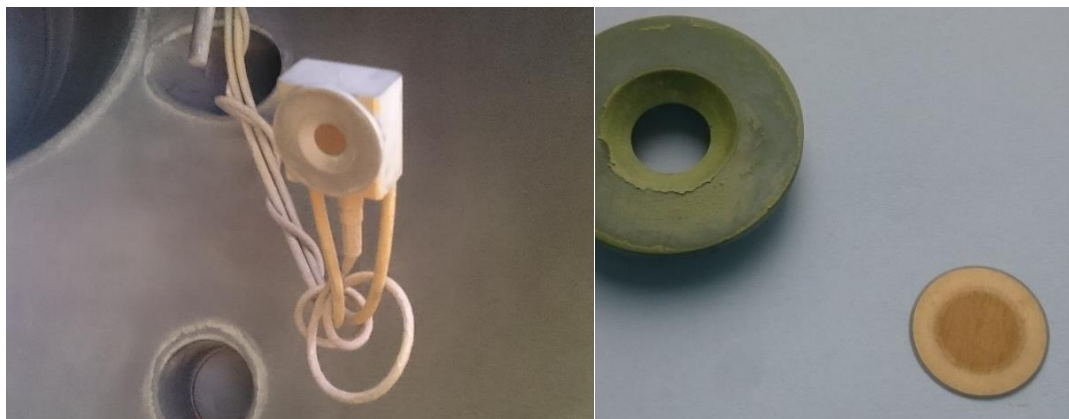
Pasiekus $6,3 \cdot 10^{-6}$ mbar ar aukštesnį vakuumą yra išjungiamas jonizacinis vakuumetras atidaromas PC High Vac Throttle ir įjungiamas bandinių kaitinamas nustatyta temperatūrai, laukiama kol pasiekiamas nustatyta temperatūra (kyla $10 \text{ C}^\circ / \text{min}$).



0.11 EBM-PVD valdymo langas

Kad nusodinamos dangos būtų dar tolygesnės padėklas yra paleidžiamas suktis 8 APM greičiu.

Nusodinimo greičiui ir storiui matuoti yra naudojamas Sigma modulis auksu padengta maža apskritimo formos plokštelė. Po kiekvieno užnešimo ji turi būti nuvaloma.

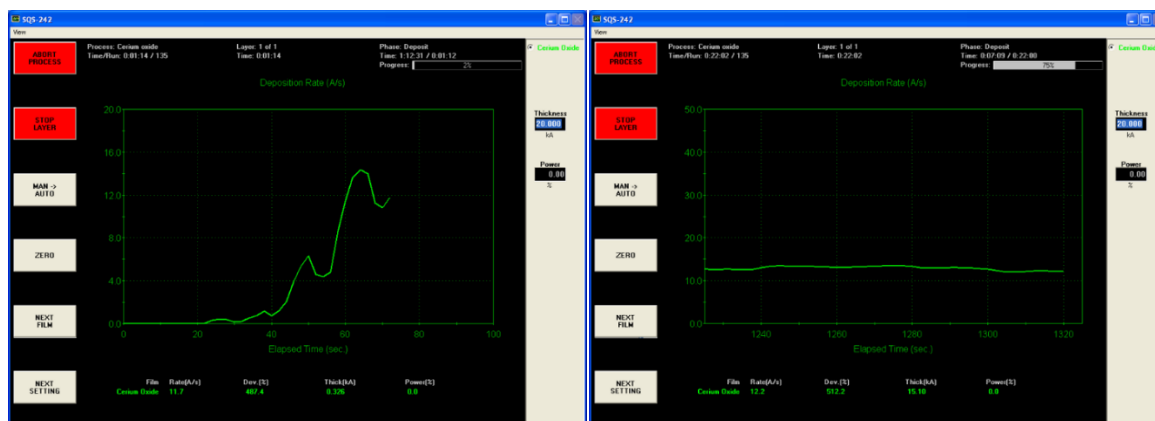


0.12 Sigma modulis registruojantis užneštos dangos storį

Paleidžiama nusodinimo greičio ir dangos storio matavimo programa.

Užnešimo procesas gali būti daromas automatiškai. Bet programa negali taip tiksliai prisitaikyti prie kintančių sąlygų. Todėl nusodinimo srovės reguliuojamos ranka.

Taip pat sufokusuoto elektronų spindulio vieta, kas kažkiek laiko turi būti pastumta, nes CeO_2 tablečių buvimo vietoje yra išdeginama duobė iki tiglio dugno. Tarp medžiagos dalelių susidarę tarpai irgi įtakoja dengimo greičio stabilumą.



0.13 Garinimo greičio reguliavimo – stebėjimo langas

1.20 BANDINIŲ PARUOŠIMAS IMPEDANSO MATAVIMUI

Kadangi impedanso matavimas yra atliekamas dviejų elektrodų metodu. Bandinėjus reikia paruošti matavimui. Impedanso prietaise naudojami platinos elektrodai, dėl gero laidumo ir cheminio stabilumo prie aukštų temperatūrų.

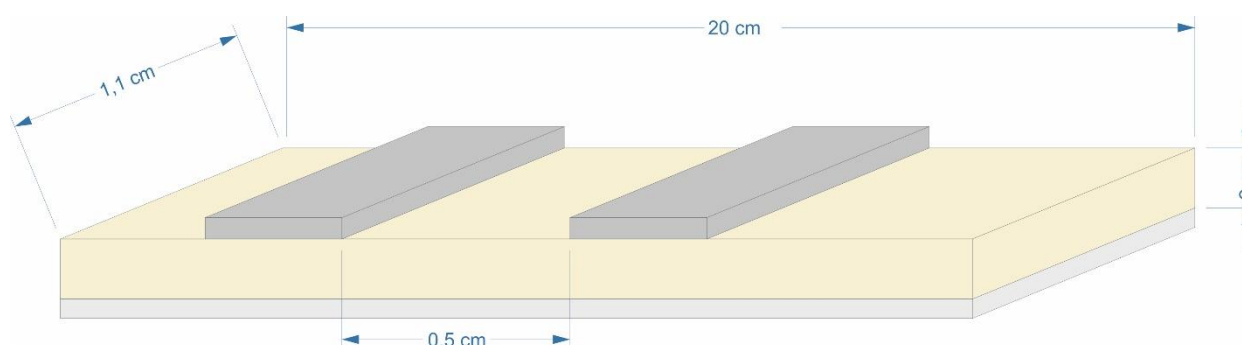
Geriausiams impedanso matavimo rezultatams gauti reiktų užnešti ant turimos dangos platinos elektrodus, turėtų atrodyti taip, kad būtų išgautas kuo didesnis efektyvus plotas.

Tačiau tokių galimybių neturėjome. Elektrodo sudarymo tikslui, buvo panaudota platinos pasta. Ant bandinio užtepti du vienodo storio, pločio, ilgio elektrodai. Ir palikti kelioms dienoms sustingti. Atliekant krosnies temperatūros kėlimą jie atkaitinami.



0.14 Platinos elektrodų uždėjimas ir vaizdas po matavimo

Tačiau atlikus matavimą elektrodai atšoka nuo paviršiaus, lieka prilipę prie elektrodų, norint alikti, matavimą pakartotinai, reik užtepti naujus elektrodus.



0.15 Standartinis SDC bandinėlio dydis

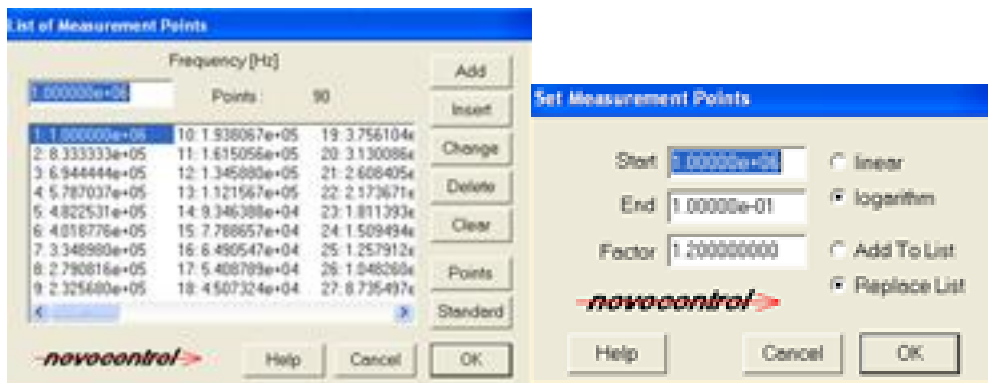
Impedanso matavimo paruošimas

Paruošus bandinėlį impedanso matavimui jis padedamas ant probostato ir prie užteptų elektrodų pridedami platinos vielos elektrodai.

Matavimams naudojama WInDeta programa. Paleidus programą nusistatome bandinio parametrus, kadangi mūsų bandiniai kvadratiniai kaip ir elektrodai, jų matmenis reikia periskaičiuoti į diametrą, nes programa skirta skaičiuoti tablečių impedansą.

Su šia programa galima matuoti ne vien impedansą, todėl iš galimų variantų pasirenkame reikiamus parametrus.[36]

Matavimus atliksime nuo 1MHz iki 1Hz su 1,2 faktorialu, taip vienam matavimui bus sudaryti 90 taškų.



0.16 Dažnio nustatymo lentelė

O temperatūra yra nustatyta nuo 1000 C° po truputi vėstant kas 20 C° atlikti matavimą visai pasirinktų dažnių juostai iki 200 C°. Iš viso 40 matavimų.



0.17 Temperatūros stabilizavimas

Atlikinėjant pirmuosius matavimus buvo iškilę problemų su temperatūros stabilizavimo sistema. Stabilizavimo nustatymus įtakoja temperatūros ribos parinktos virš ir po nustatytos temperatūros tašku. Tiesioginę temperatūros valdymui įtaka turi PID parametrai, kurie buvo netinkami. Tai yra Proporcinis = 15%, integralinis = 180s ir išvestinis = 10s parametrai. Grafike pavaizduota kaip palaikoma temperatūra.

Kad vyktų impedanso matavimas temperatūra turi atitikti stabilizavimo sąlygas, kurias galima nustatyti.

Pasirinktos vertės stabilizacijai:

Paklaida +- 1,5 C°

Temperatūros priaugio riba 4 C°/min

Stabilizacijos tikrinimo intervalas 5s

Vieno bandinio matavimas vidutiniškai užtrunka 8h 30 min

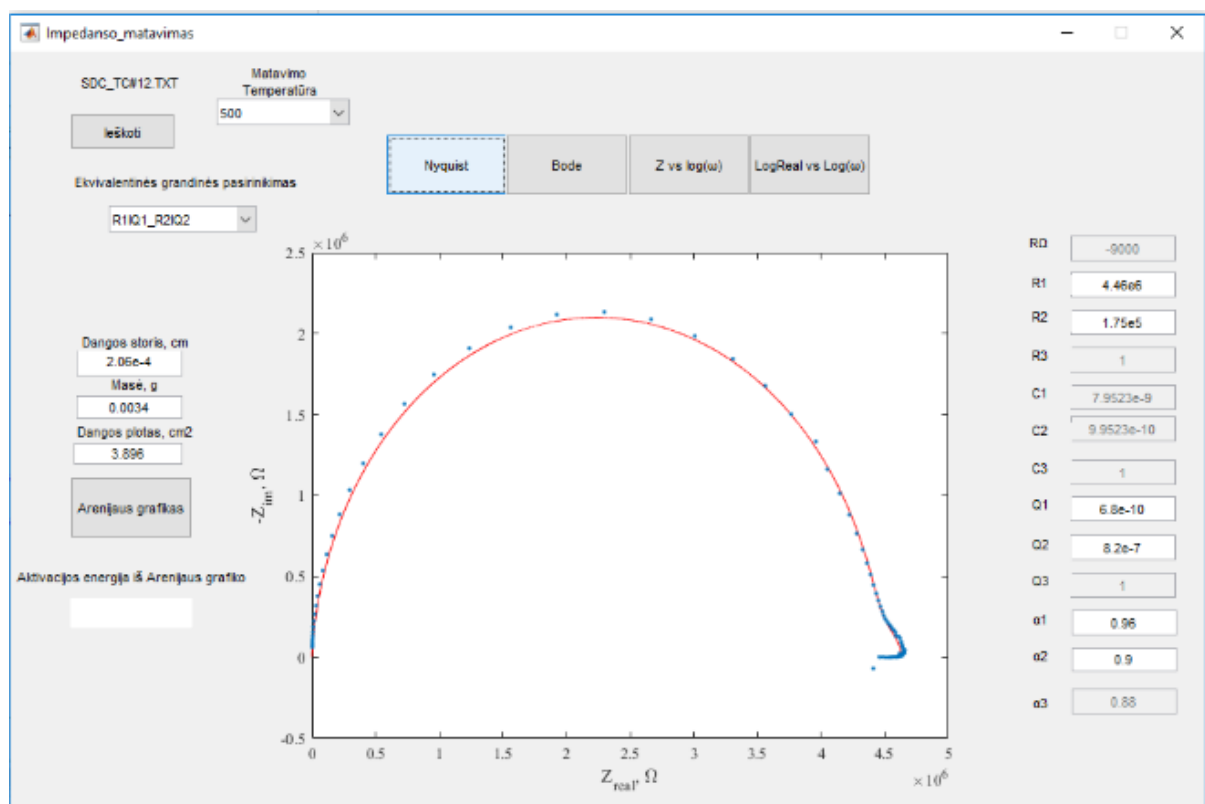
1.21 MATLAB PROGRAMOS RAŠYMAS PATOGIAM REZULTATŲ APSKAIČIAVIMUI

Matlab tai programavimo platforma, programa skirta spręsti inžinerines, matematinės ir mokslines problemas, pasitelkiant matricių pagrindu parašyta programavimo kalbą ir aplinką naudojant daugybę duomenims apdoroti įrankių bei algoritmų. Tuo pačiu ir plati programuotojų draugija internete.

Matlab aplinka buvo pasirinkta dėl to, kad dauguma impedanso duomenims apdoroti programų yra mokamos ir ganėtinai sudėtingos bei atlieka tik grafikų pritaikymo užduotis. Tuo tikslu buvo pradėta rašyti programą su grafine sąsaja, kad būtų galima efektyviai ir patogiai analizuoti turimus duomenis. Vienu mygtuko paspaudimu nubrėžti joninio laidumo grafikus. Rasti aktyvacijos energijas, difuzijos koeficientą vakansijų judrį.

Kad būtų galima rasti pastovios fazės elemento talpą bei realiąją varžos vertę nubrėžtus grafikus reikia pritaikyti. Pagal tam specialiai parašytas lygtis, kurios atstoja elementariusius elektronikos elementus. Tam buvo parinktos šios lygtys. [37]. Programos pagrindinių skaičiavimų kodo dalys pridėtos papildų srityje.

Bendras programos langas atrodo taip (žr pav.)



0.18 Impedanso paskaičiavimui skirta programa

TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Nusodinus cerio oksido stabilizuoto Samariu bandinius atlikti impedanso matavimai kiekvienam bandiniui. Bandinių nusodinimo temperatūros bei parametrai, kuriais buvo užnešti bandinėliai yra surašomi į lenteles ir pateikiami žemiau. Pasirinkti du bandinių rinkiniai užnešti 0,8 ir 1,2 nm/s greičiu.

Nusodinus medžiagą ant padėkliuko išmatuotas užnešto sluoksnio storis, keliuose bandinio vietose ir paimtas jų vidurkis. Matavimas atliktas su Ambios XP200 profilomertu.

Lentelė 0.1 SDC danga užnešta 8 Å/s

Bandinio numeris	Nusodinimo greitis, Å/s	I, mA	U, kV	ω , RPM	Pradinis slėgis, 10^{-6} mbar	Nusodinimo Temperatūra, C°	Dangos storis, μm
1#	8	80-110	7,9	8	8	50	2.431
2#					2.8	150	2.117
3#					8	300	2.018
4#					2.5	450	1.521
5#					7.8	600	1.351

Skirtumas tarp šių duomenų yra skirtingi užnešimo greičiai, toliau nagrinėjant joninį laidį bus matyti kokią įtaką turi užnešimo greitis bei užnešimo metu aplinkos temperatūra.

Lentelė 0.2 SDC danga užnešta 12 Å/s

Bandinio numeris	Nusodinimo greitis, Å/s	I, mA	U, kV	ω , RPM	Pradinis slėgis, 10^{-6} mbar	Nusodinimo Temperatūra, C°	Dangos storis, μm
1#	12	90-115	7,9	8	4.6	50	2.289
2#					2.7	150	1.959
3#					2.5	300	2.665
4#					5.7	450	2.048
5#					7.8	600	1.603

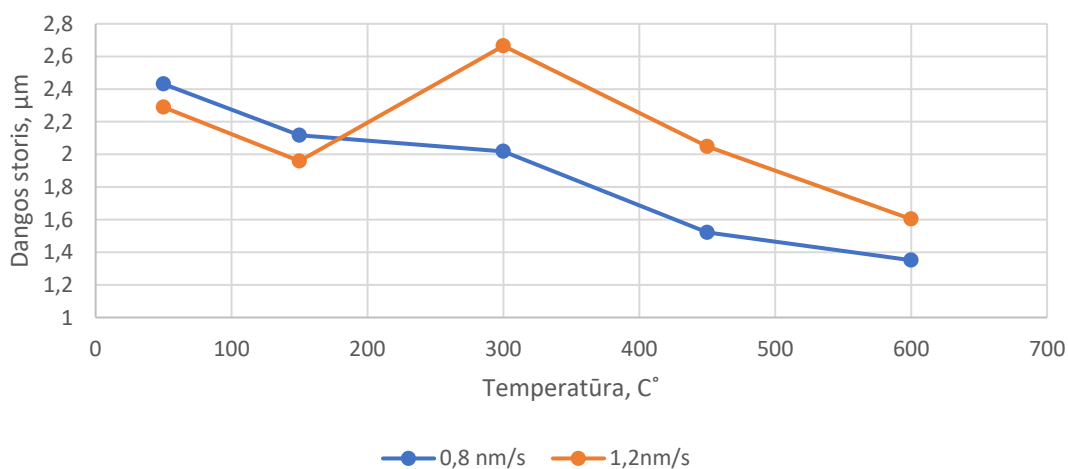
Tarp užneštų bandinių, yra bandinių, kurių sluoksnio storis skiriasi beveik dvigubai. Todėl toliau lyginant duomenis reik atkreipti dėmesį ir į dangos storį.

Bandinėliai buvo užnešami tokiu pat greičiu ir tokį pat laiko tarpa, skiriasi tik padėklo kaitinimo temperatūra.

Dangos storio pokytį įtakoti galėtų grūdelių susidariusių užnešimo metu dydžiai, kurie kinta priklausomai nuo užnešimo metu naudotos aplinkos temperatūros. Grūdelių dydžiai surasti naudojant XRD, matavimų duomenys paimti iš šiuo metu rašomos daktaro disertacijos[38].

$V_g, \text{nm/s}$	T_s, K	$\langle d \rangle \text{SiO}_2, \text{nm}$	S_n
0,8	50	7,5	0,1
	150	12,1	0,1
	300	21,9	0,1
	450	46,1	0,3
	600	66,5	0,3
1,2	50	10,2	0,1
	150	15,2	0,1
	300	22,7	0,1
	450	31,4	0,1
	600	50,2	0,5

Grūdeliai tampa didesni prie aukštesnių temperatūrų, nes ant įkaitinto padėklo, terminė energija padeda užgarintiems medžiagos atomams greičiau persigrupuoti ant paviršiaus ir ilgiau lieka aktyvūs sudarant vientisas grūdelių struktūras.



0.1 Dangos storio priklausomybė nuo temperatūros

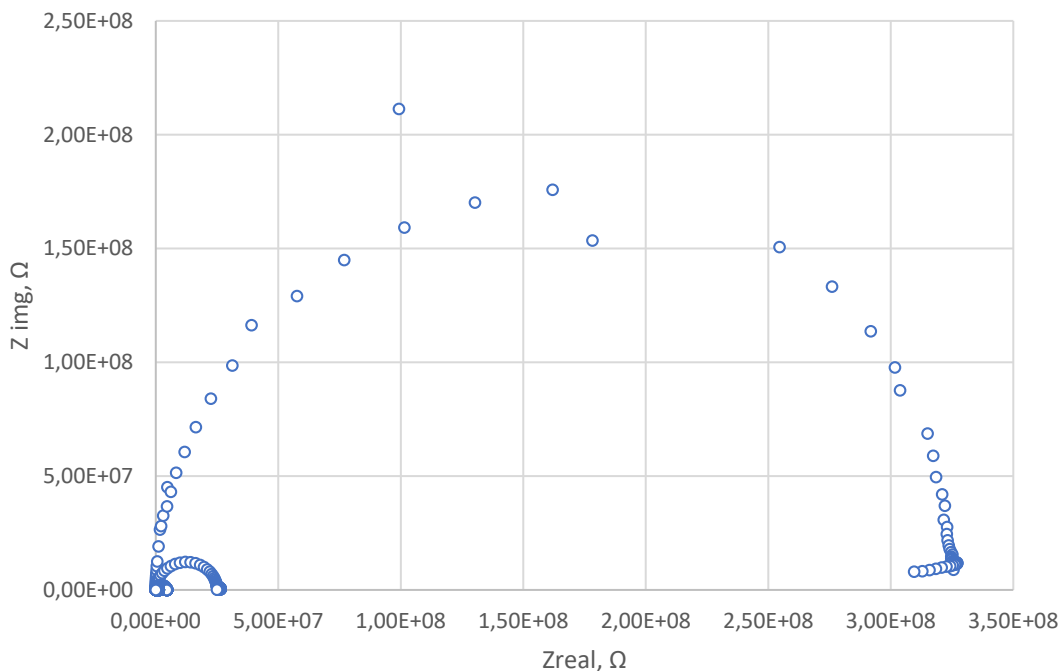
1.22 JONINIO LAIDŽIO MATAVIMAI

Bandinio impedansas matuojamas nuo 1000°C iki 200°C kas 20°C taip vienam bandiniui atliekama 40 matavimų.

Patogesniai rezultatų apipavidalinimui ir kitimo tendencijų pastebėjimui iš kiekvieno bandinio paimami 9 matavimai, kurių kiekvienas atliktas kas 100°C. Toliau yra nustatyta kaip skiriasi impedansas kintant temperatūrai ir nubrėžti grafikai.

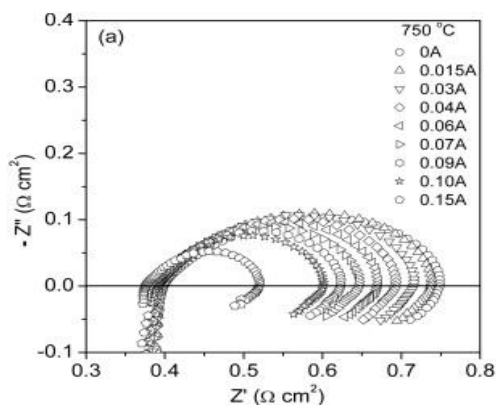
Nubrėžiant nyquist grafiką yra tikimasi pamatyti du pusapskritimus, kurių kiekvienas atspindėtų grūdelines ir tarpgrūdelines zonas, jonų pernešimą. Bet iš grafikų matomas tik neryški antro pusapskritimio dalis.

Žemiau pateiktame paveiksliuke yra nubrėžti 9 nyquist grafikai, kurie išmatuoti kas 100°C, dėl didelio varžos pokyčio kintant temperatūrai matosi tik pus apskritimiai išmatuotas ties 200°C, kiti grafikai matosi susilieję koordinatinių ašies pradžioje.



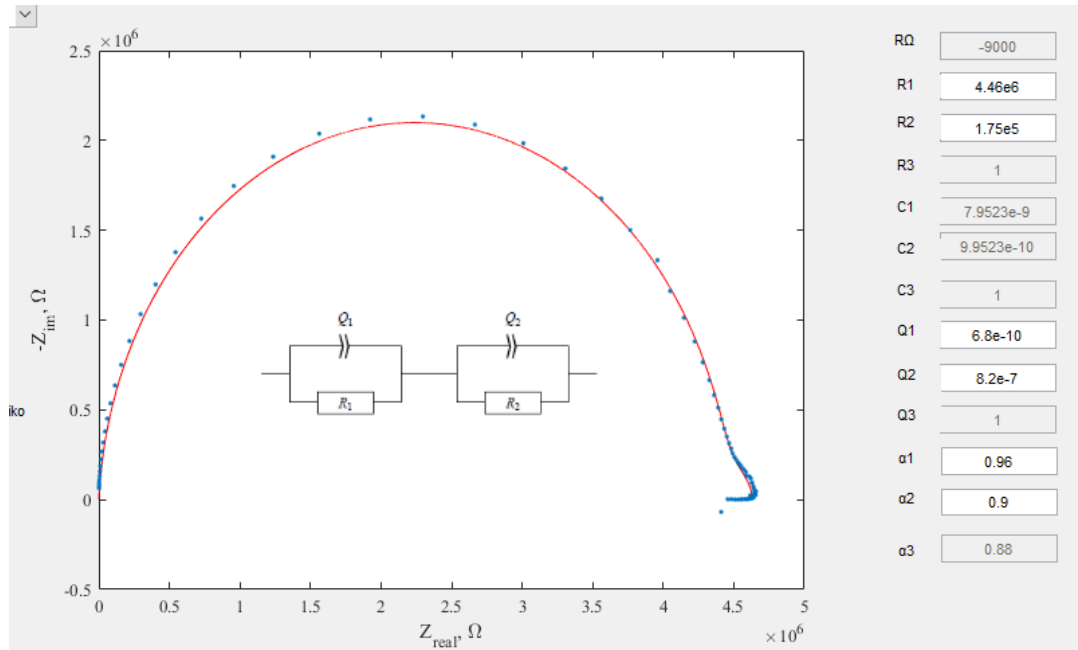
0.2 Visi nyquist grafikai viename

Išskyrus kiekvieną matavimą ir pritaikant ekvivalentinę grandinę randamos R_1 , R_2 , Q_1 , Q_2 , α_1 ir α_2 , vertės. Grafike matomą užlinkimą į vidų galima paaiškinti, kaip elektronų laidumo dedamąją kuri susidarė dėl išmatuoto platinos elektrodo laidumo. Žemiau pateiktas pavyzdys iš kitų mokslinių tyrimų, kuriose matoma panaši grafiko struktūra. kuriame nagrinėjai SDC elektrolitai su sidabro elektrodais yra matoma labai panaši forma[17].



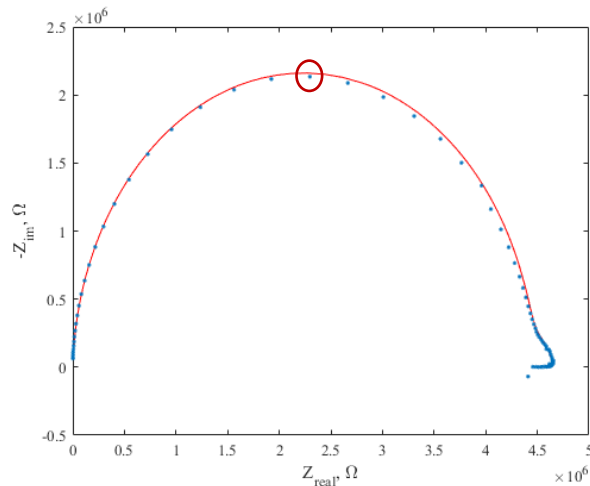
0.3 SDC su AG elektrodais nyquist grafikai

Iš kiekvieno bandinio prie skirtingos matavimo temperatūros iš nubrėžto nyquist grafiko pritaikant ekvivalentinę grandinę yra apskaičiuojama sluoksnio varžos ir talpos vertės.



0.4 Nyquist grafikas SDC 3 500 °C

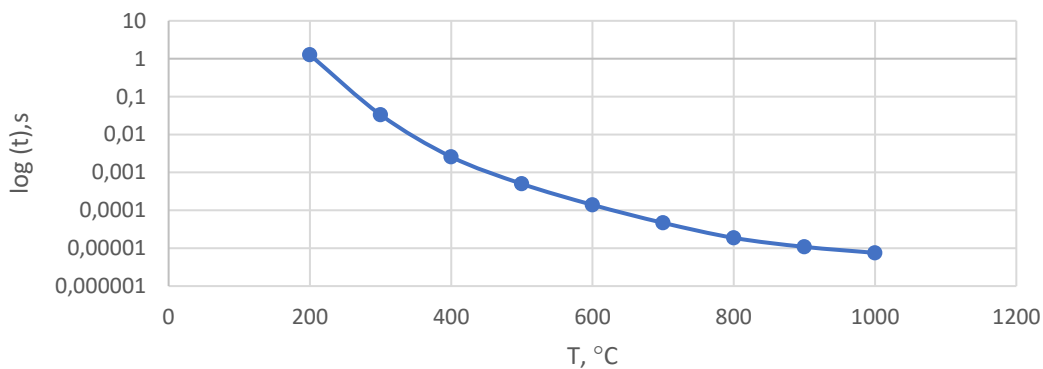
Turint nyquist grafiką kiekvienas matavimo taškas atspindi, tam tikrą dažnį. Iš aukščiausios pusapskritimio vietos taško galima nustatyti relaksacijos trukmę suradus jos dažnį.



0.5 Relaksacijos trukmės radimas

Lentelė 0.3 Relaksacijos laiko kitimas nuo temperatūros

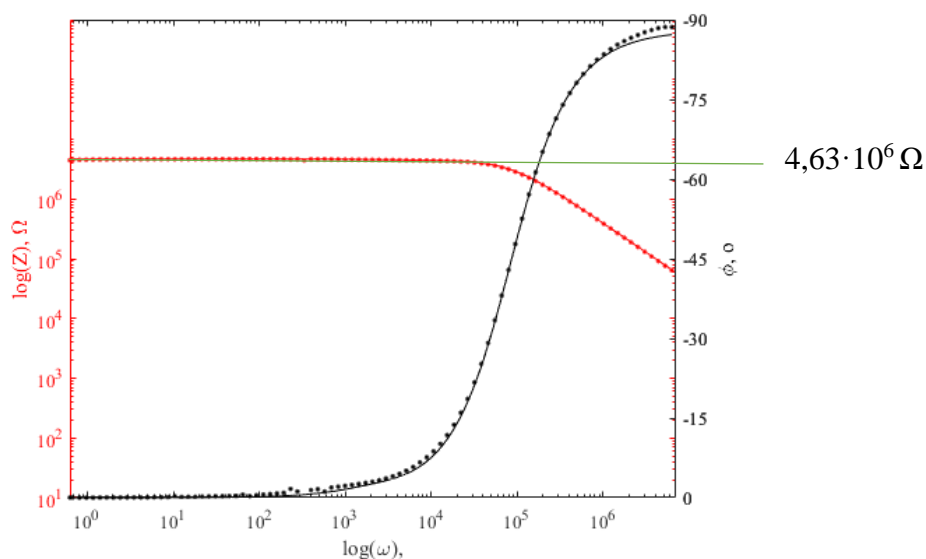
Relaksacijos trukmė prie atitinkamo dažnio									
	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
F, Hz	4,95	189	2437	1,26E+04	4,51E+04	1,35E+05	3,35E+05	5,79E+05	8,33E+05
t, s	1,268	0,0332	0,0025	0,000499	0,0001393	4,66914E-05	1,87519E-05	1,08519E-05	7,5363E-06



0.6 Relaksacijos laiko kitimas nuo temperatūros

Toliau nubraižomas Bode grafikas, kuris atvaizduoja fazės pasislinkimą. Taškais pateikti grafikai yra eksperimentinės vertės, o tiesios linijos pritaikyti grafikai. Grafikas užsilenkia dėl elektrodo, pritaikytos vertės nyquist grafikui yra toliau naudojamos skaičiavimams ir nubraižyti kitus grafikus. Jei nyquist grafikas nėra pilnai pritaikytas galimi pritaikymo neatitikimai.

Iš bode grafiko nubėžus jam liestinę gaunama impedanso vertė. Iš kurios vėliau apskaičiuojamas jonins laidumas.

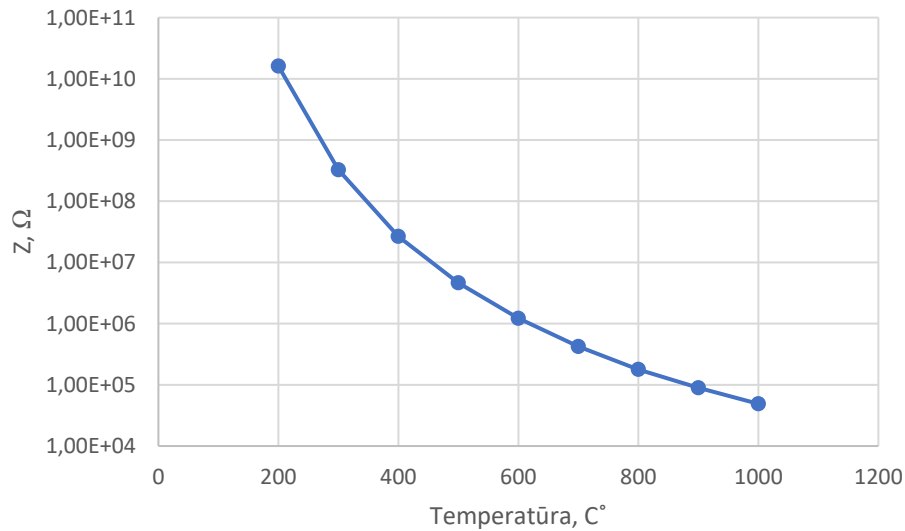


0.7 Bode grafikas SDC 3 500°C

Lentelėje pateiktos vertės kaip kinta impedanso vertės nuo temperatūros, galima teigti, kad kylant temperatūrai varža eksponentiškai mažėja.

Lentelė 0.4 Impedanso kitimas priklausomai nuo temperatūros

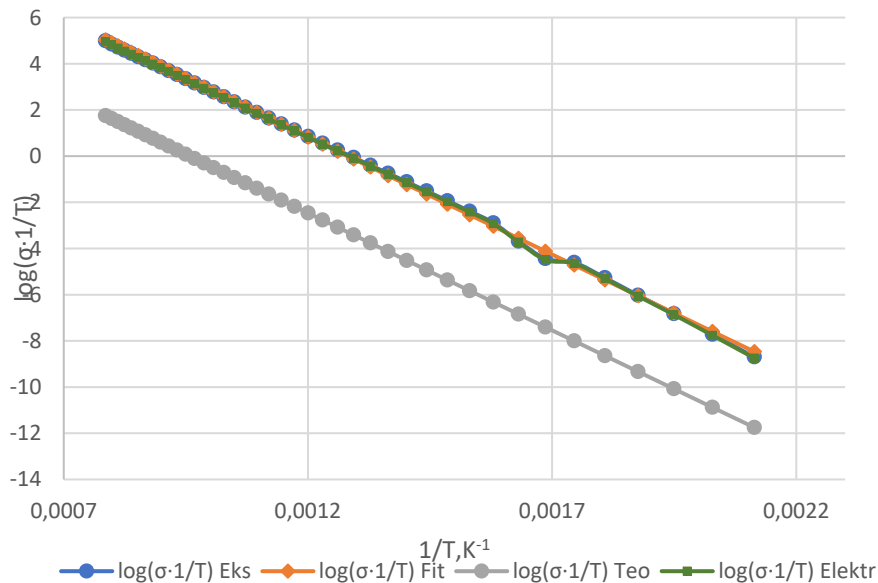
T, °C	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Z, Ω	1,61e10	3,26e8	2,65e7	4,63e6	1,22e6	4,23e5	1,78e5	8,93e4	4,89e4



0.8 Impedanso priklausomybė nuo temperatūros

Kita mažesnė programos dalis yra skirta apskaičiuoti SDC dangos difuzijos koeficientui ir deguonies vakansijų judriui bei elektronų judriui ir sulygtinti eksperimentinę bei teorinę vertes. Tai aliekama naudojant paskaičiuotas impedanso vertes.

Nubraižomi arenijaus grafikai iš kurių galima nustatyti medžiagos joninį laidį bei kitas vertes.



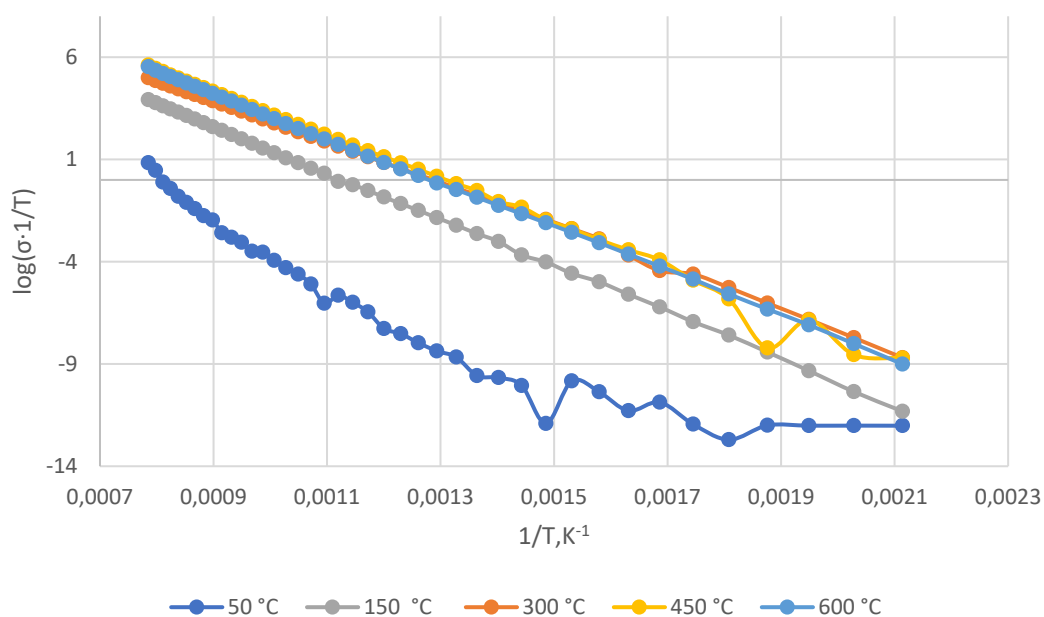
0.9 Arenijaus grafikas SDC 5 600°C

Iš aukščiau pateikto grafiko matome: mėlyna linija atvaizduotą eksperimentinę bandinio vertę. Teoriškai paskaičiavus joninį laidumą nubrėžiama pilka linija. Lyginant vertes matomas didelis skirtumas, reiškia, kad yra randama elektroninio laidumo dedamoji, kaip ir buvo teigta kitų autorių darbuose SDC pasižymi mišriu laidumu. Didžioji dalis joninio ir mažesnė elektroninio.

Žemiau pateiktoje lentelėje yra išmatuoti ir nubrėžti skirtingų bandinių laidumai.

Lentelė 0.5 Joninis laidis nuo temperatūros SDC užnešti 0,8nm/s

SDC bandinių joninis laidis užnešimo greitis 0,8nm/s					
	50 °C	150 °C	300 °C	450 °C	600 °C
1/T, K ⁻¹	$\sigma \cdot 1/T$				
7,86E-04	0,831	3,920	4,990	5,606	5,526
8,53E-04	-1,104	3,139	4,302	4,820	4,735
9,32E-04	-2,810	2,212	3,531	3,976	3,846
1,03E-03	-4,301	1,071	2,564	2,939	2,747
1,15E-03	-5,989	-0,243	1,389	1,697	1,440
1,29E-03	-8,366	-1,853	-0,057	0,172	-0,161
1,49E-03	-11,910	-4,018	-1,935	-1,961	-2,101
1,75E-03	-11,948	-6,939	-4,609	-4,910	-4,859
2,11E-03	-12,018	-11,317	-8,699	-8,716	-9,009



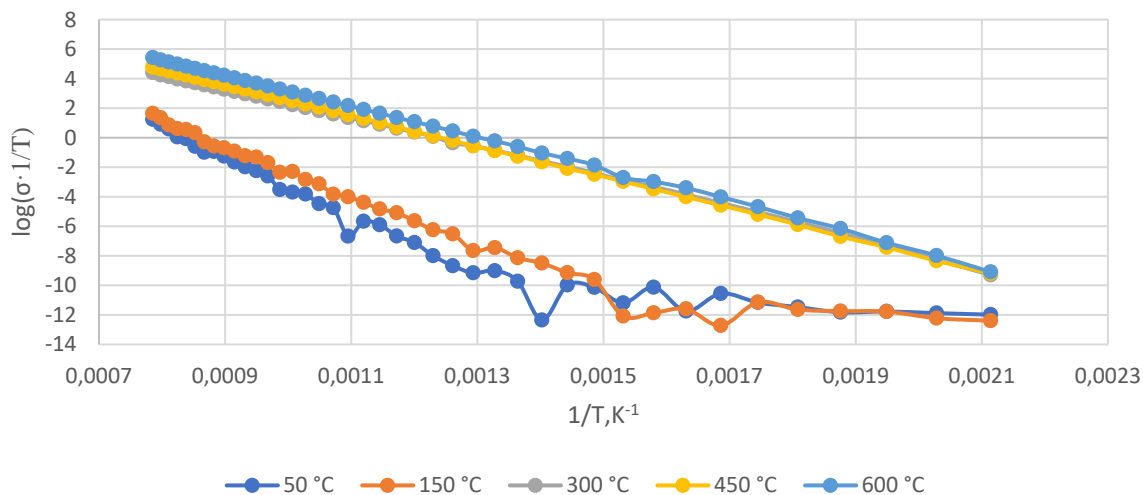
0.10 Arenijaus grafikai bandinių užneštų 0,8nm/s prie skirtingų temperatūrų

Iš grafiko matoma, kad bandinio užnešto ties 50°C laidumo vertės yra išsklaidytos ir nustatyti tikslią aktyvacijos energiją yra sudėtinga. Tokias pat išsklaidytas vertes matome ir žemiau pateiktame grafike, kur surašytos vertės bandinio užnešto 1.2nm/s greičiu. Tokį reiškinį galima paaiškinti dėl prastos paviršiaus struktūros, kuri susidarė užnešant bandinius ties žemomis temperatūromis. Dėl žemos temperatūros ant bandinio paviršiaus susidarė labai maži dangos grūdėliai, kurie turėjo per mažai energijos pasklisti po paviršių ir lengvai suskeldėjo. Apžiūrėjus bandinius po mikroskopu, matosi, kad dangos yra suskeldėjusios.

Lentelė 0.6 Joninis laidis nuo temperatūros SDC užnešti 1,2nm/s

SDC bandinių joninis laidis užnešimo greitis 1,2nm/s					
	50 °C	150 °C	300 °C	450 °C	600 °C
1/T, K ⁻¹	$\sigma \cdot 1/T$				
7,86E-04	1,243	1,643	4,409	4,776	5,421
8,53E-04	-0,593	0,334	3,712	4,086	4,692

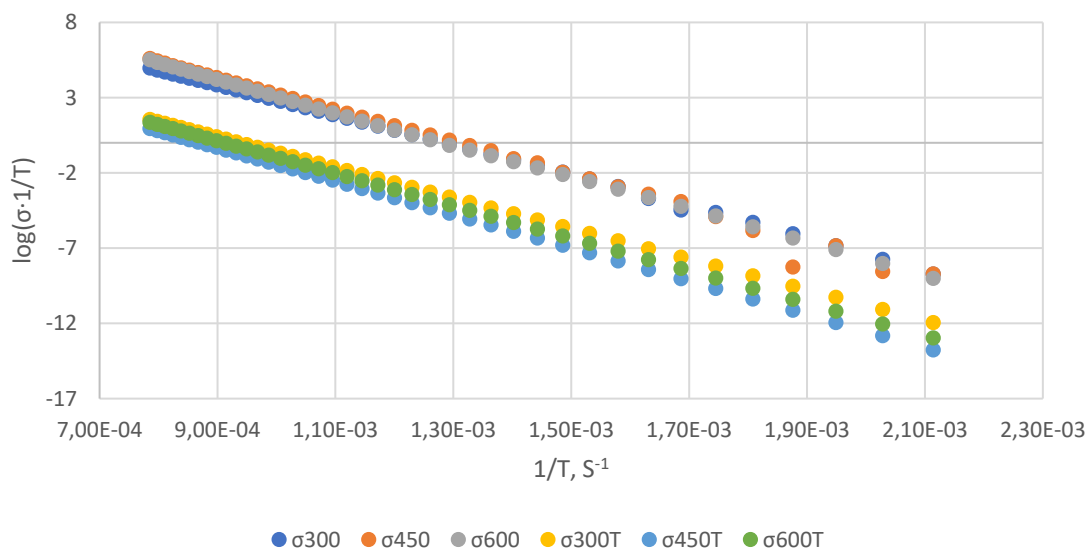
9,32E-04	-1,981	-1,233	2,967	3,275	3,866
1,03E-03	-3,827	-2,837	2,028	2,280	2,872
1,15E-03	-5,904	-4,830	0,901	1,026	1,650
1,29E-03	-9,153	-7,652	-0,549	-0,559	0,095
1,49E-03	-10,141	-9,613	-2,380	-2,492	-1,856
1,75E-03	-11,163	-11,142	-5,030	-5,197	-4,677
2,11E-03	-11,984	-12,395	-9,296	-9,183	-9,091



0.11 Arenijaus grafikai bandinių užneštų 12A/s prie skirtingų temperatūrų

Priartinus arenijaus grafikus nuo 300 iki 600°C nėra matoma didelio laidumo pokyčio,

Tai įtakoti galėtų grūdelių susidariusių užnešimo metu dydžiai, kuriuos aptariau anksčiau. Kai susidaro didesni grūdeliai, medžiagos struktūroje mažėja defektų skaičius. Dėl to sumažėja vakansijų skaičius, kurios dalyvauja redukcijos reakcijose. Taip pat dangose užneštose prie aukštų temperatūrų pagal kitus autorius teigiama, kad susidaro trivalentis Ceris, kuriam reikia trijų



0.12 Panašaus joninio laidžio palyginimas su teorinėmis vertėmis

deguonies atomų. Dėl šios reakcijos taip pat sumažėja deguonies vakansijų kiekis tūryje, kas įtakoja joninį laidį. Tai yra aptarta kitų autorių darbuose[8, 39]

Paveiksluke (žr. 0.12 pav.) eksperimentinės vertės yra prilyginamos teorinėms vertės ir iš grafikų matome, kad teoriniai laidžiai skiriasi savo vertėmis, o eksperimentiniai yra labai panašūs. Tai galima paaiškinti kaip elektroninio laidumo dedamosios didėjimu kai didėja užnešimo temperatūra, daugėja elektroninių laidininkų defektų.

Iš kiekvieno arenijaus grafiko apskaičiuota aktyvacijos energija.

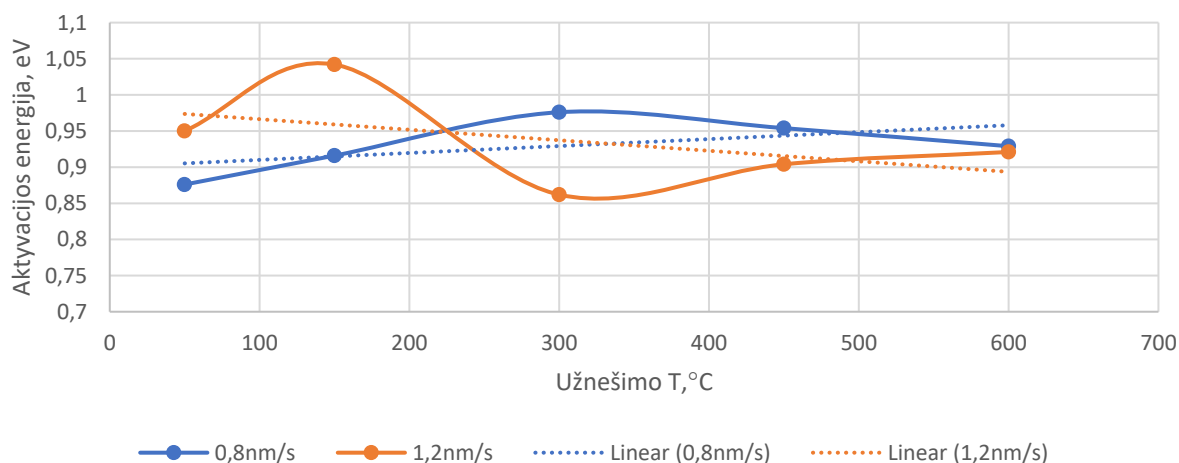
Arenjaus grafikui yra aproksimuojama tiesė ir pagal parasta formule išskaičiuojama k vertė kuri yra aktyvacijos energija.

$$y=-mx+b \tag{12}$$

Matoma, kad aktyvacijos energija užnešus bandinį 0,8nm/s greičiu yra (0,916 – 0,976 eV), pirmos vertės neimu, nes suskeldėjusi struktūra. Užnešus bandinius 1,2nm/s greičiu aktyvacijos energija svyruoja nuo (0,862 – 0,921 eV) taip pat atmesti pirmi du bandiniai dėl prastos dangos struktūros. Palyginant galima teigti kad užnešto bandinio didesniu greičiu 1,2nm/s aktyvacijos energijos yra žemesnės ir suvienodėja ties 600°C

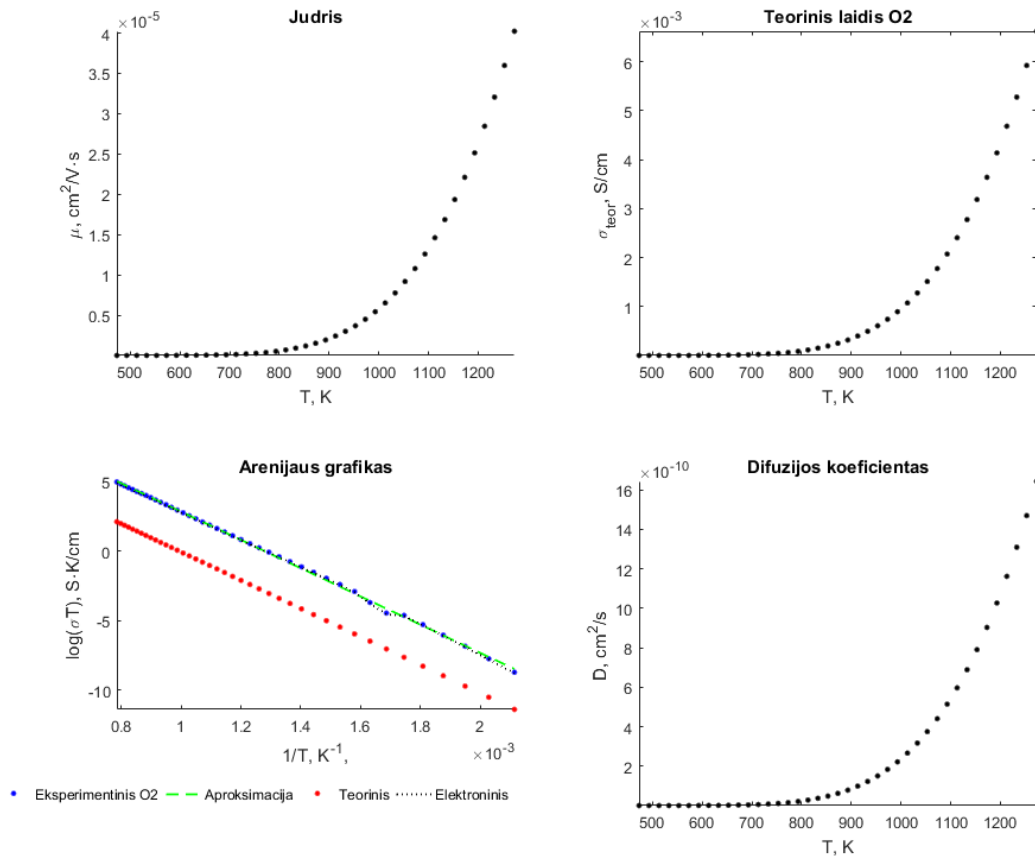
Lentelė 0.7 Aktyvacijos energijos priklausomybė nuo užnešimo greičio ir temperatūros

Nusodinimo greitis nm/s	Užnešimo temperatūra, °C	Aktyvacijos energija, eV	Nusodinimo greitis nm/s	Užnešimo temperatūra, °C	Aktyvacijos energija, eV
0,8	50	0,876	1,2	50	0,950
	150	0,916		150	1,042
	300	0,976		300	0,862
	450	0,954		450	0,904
	600	0,929		600	0,921



0.13 Aktivacijos energijos iš bandinių

Ta pati programos dalis naudojama rasti deguonies vakansijų judrio priklausomybę nuo temperatūros, teorinio joninio laidžio priklausomybę nuo temperatūros bei difuzijos koeficiento priklausomybę nuo judrio. Nubraižomi priklausomybės grafikai pasirinktam bandiniui. Programa taip pat išveda apskaičiuotus duomenis excel lentelę sukurdamą naują failą.



0.14 Pasirinkto bandinio Judrio, O2vak laidžio arenijaus, difuzijos koef grafikai

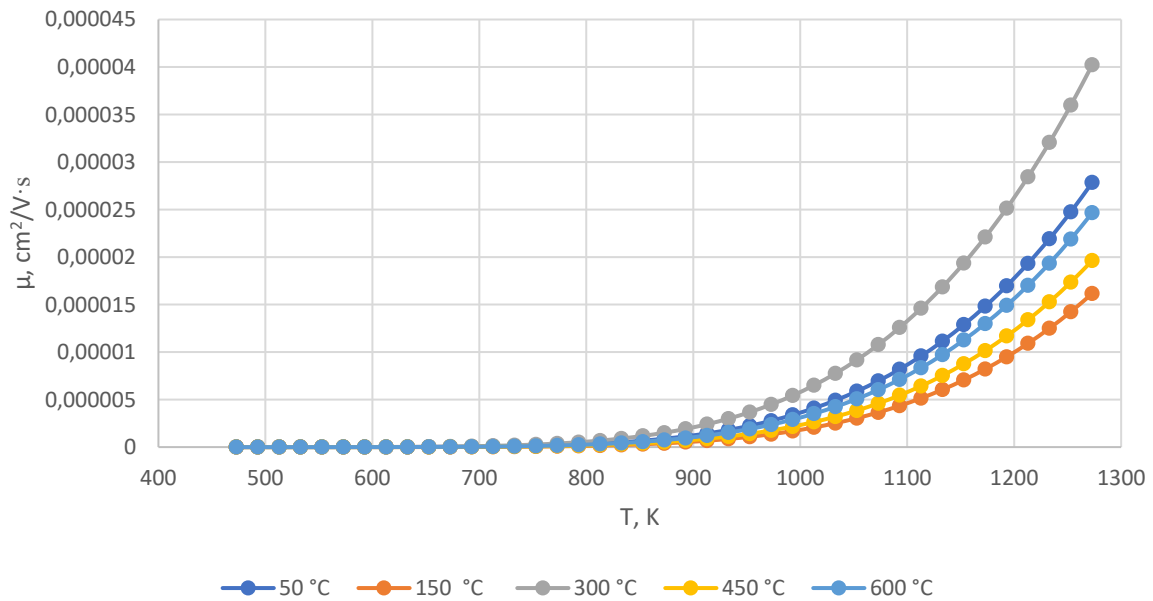
Iš kiekvieno grafiko matoma, kad deguonies vakansijų judris, laidis ir difuzijos koeficientas kinta eksponentiškai kylant medžiagos temperatūrai. Ir šis reiškinys prasideda ties 800°C.

Žemiau lentelėje pateikiamos deguonies vakansijų judrio vertės kintant bandiniams ir matavimo temperatūrai.

0.15 Programos išvedami duomenys vienam grafikui

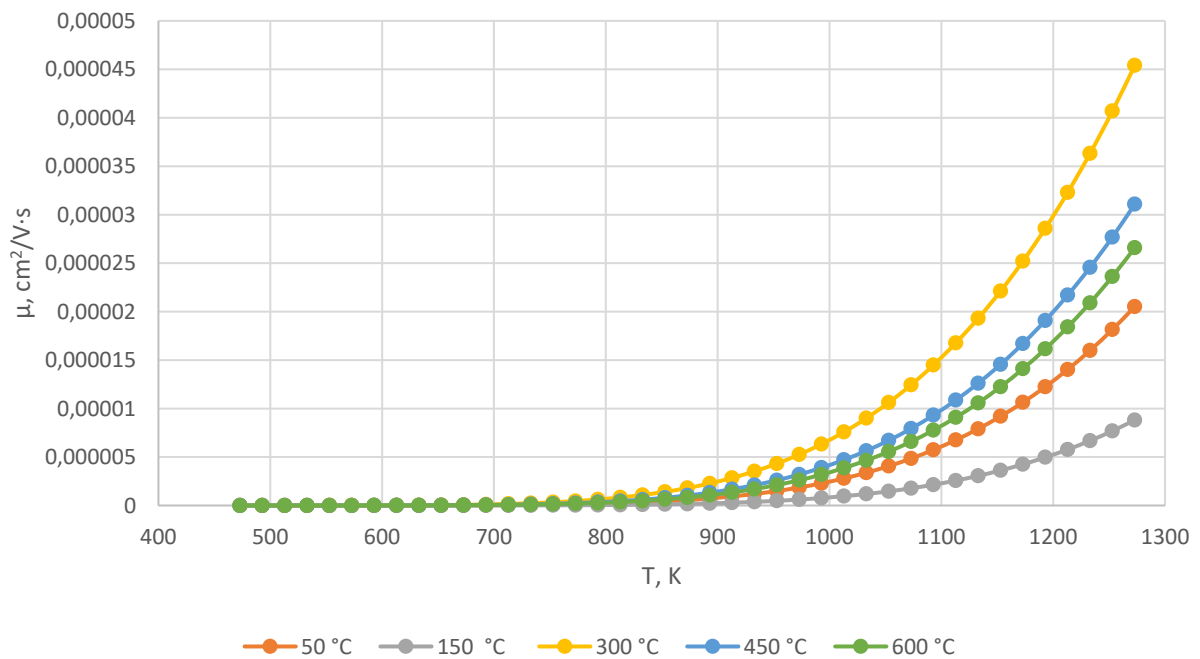
Deguonies vakansijų judris, μ , $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$					
Matavimo Temperatūra, K	Bandinių užnešimo temperatūra				
	50 °C	150 °C	300 °C	450 °C	600 °C
1273	2,78E-05	1,62E-05	4,02E-05	1,96E-05	2,47E-05
1173	1,48E-05	8,22E-06	2,21E-05	1,01E-05	1,30E-05
1073	6,97E-06	3,65E-06	1,08E-05	4,60E-06	6,03E-06
973	2,78E-06	1,36E-06	4,49E-06	1,76E-06	2,37E-06
873	8,85E-07	4,00E-07	1,51E-06	5,32E-07	7,41E-07
773	2,07E-07	8,44E-08	3,79E-07	1,16E-07	1,69E-07
673	3,08E-08	1,10E-08	6,18E-08	1,59E-08	2,45E-08

573	2,30E-09	6,86E-10	5,20E-09	1,06E-09	1,75E-09
473	5,51E-11	1,27E-11	1,48E-10	2,15E-11	3,97E-11



0.16 Vakansijų judrio priklausomybė nuo temperatūros 0,8 nm/s

Nagrinėjant duomenis matoma, kad didžiausiu judriu pasižymi bandiniai užnešti ties 300°C. Tai interpretuoti galima kaip tinkamai susidariusių grūdelių dydį ir tarpgrūdolinių ribų kiekį tūryje, kad deguonies vakansijos galėtų laisvai migruoti po dangą. Tai pastebima abiejuose bandinių partijose (žr. pav 0.16 ir 0.17). Toliau eina 450°C ir 600°C bandiniai, 50°C atmetame dėl prastos dangos struktūros.



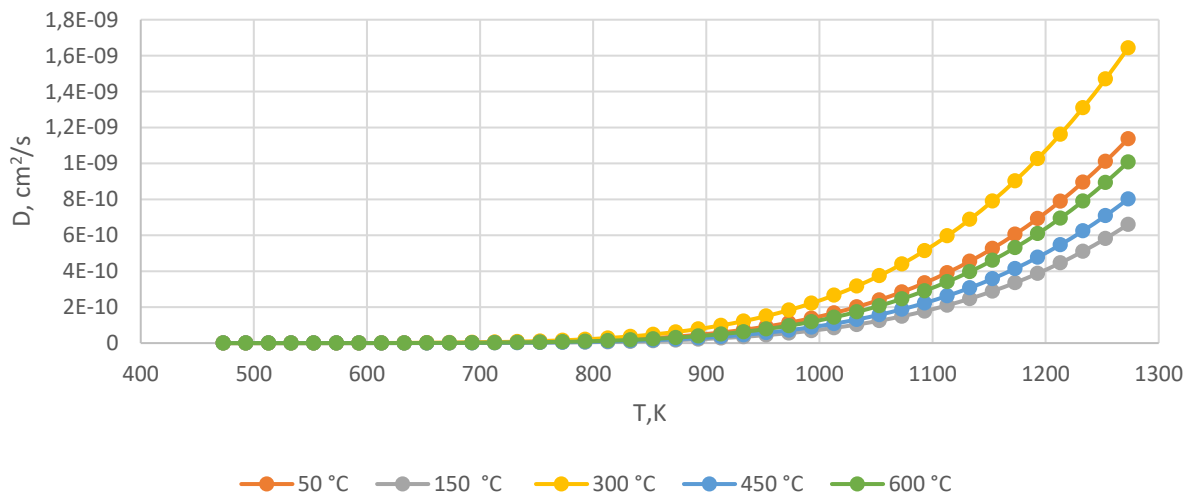
0.17 Vakansijų judrio priklausomybė nuo temperatūros 1,2nm/s

Suradus bandinių judrius galima apskaičiuoti difuzijos koeficientą. Iš žemiau pateiktų grafikų matoma tokia pati situacija, kad didžiausias difuzijos koeficientas yra matomas 300°C bandiniuose.

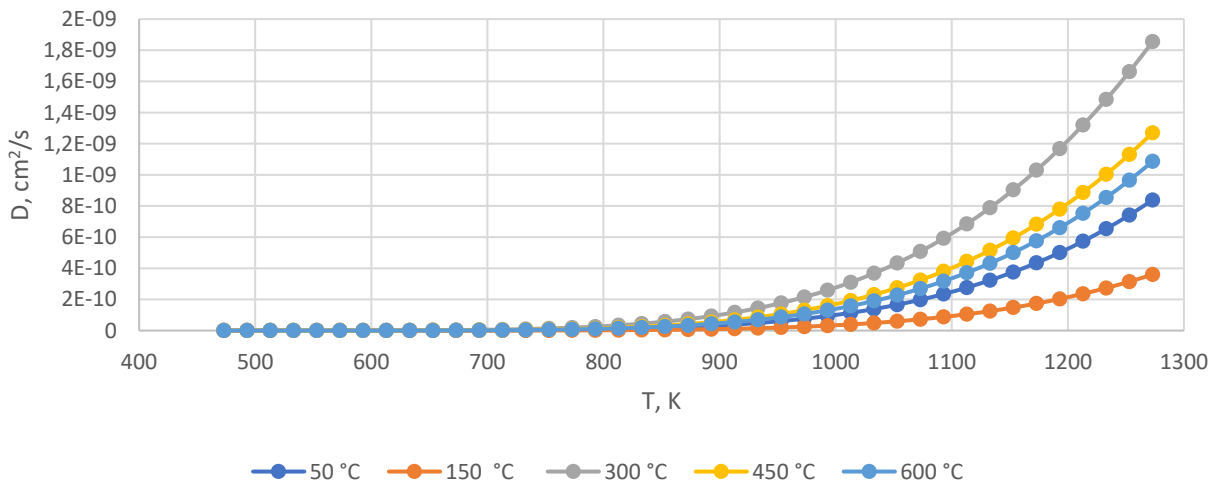
$$D = \sigma \cdot \frac{k}{4V_0 e^2}$$

()

Difuzijos koeficientas, D, cm ² /s					
Temperatūra, K	50 °C	150 °C	300 °C	450 °C	600 °C
1273	1,14E-09	6,60E-10	1,64E-09	8,02E-10	1,01E-09
1173	6,06E-10	3,36E-10	9,03E-10	4,15E-10	5,31E-10
1073	2,85E-10	1,49E-10	4,40E-10	1,88E-10	2,46E-10
973	1,13E-10	5,56E-11	1,83E-10	7,18E-11	9,67E-11
873	3,61E-11	1,64E-11	6,18E-11	2,17E-11	3,03E-11
773	8,45E-12	3,45E-12	1,55E-11	4,75E-12	6,92E-12
673	1,26E-12	4,49E-13	2,52E-12	6,49E-13	1,00E-12
573	9,38E-14	2,80E-14	2,12E-13	4,32E-14	7,17E-14
473	2,25E-15	5,20E-16	6,06E-15	8,79E-16	1,62E-15



0.18 Difuzijos koeficiento priklausomybė nuo temperatūros 0.8 nm/s



0.19 Difuzijos koeficiento priklausomybė nuo temperatūros 1,2 nm/s

IŠVADOS

Cerio oksidas legiruotas samariu pasižymi ne tik joniniu laidumu bet ir elektroniniu. Tyrimo metu buvo parengti ir užnešti bandiniai ant safyro padėkliuko naudojant elektronų spindulio fizikinį garų nusodinimą. Kad ištirti bandinių joninio laidžio savybių priklausomybę nuo, užnešimo parametrų buvo keičiama užnešimo padėklo temperatūra (50°C , 150°C , 300°C , 450°C , 600°C) ir užnešimo greitis $0,8\text{nm/s}$ ir $1,2\text{nm/s}$.

Pastebėta, kad kylant padėklo temperatūrai dangų sluoksniai suplonėja, užnešant tuo pačiu greičiu ir laiku, bet atlikus XRD matavimus nustatyta kaip kito grūdelių dydžiai, kurie taip pat įtakoja jonino ir elektroninio laidumo vertes,

Matuojant joninį laidį buvo matuojama jo priklausomybė nuo temperatūros, matuota nuo 1000°C kas 20°C iki 200°C . Dažnio ribose 1MHz iki 1Hz . Iš kiekvieno matavimo galima nubraižyti naikvisto ir bode grafikus. Iš duomenų atrinkti taškai kas 100°C . Nubraižius grafikus mėginama išsiaiškinti Grūdelių ir tarpgrūdelių ribų dedamąsias bei pritaikyti ekvivalentines grandines ir rasti vertes atitinkančias fizikinius elementus. Dalyje bandinių ryškiai matėsi platinos eltrodo naudoto matavimuose laidumo dedamoji. Iš naikvisto grafikų matyti du persiklojantys apskritimai. Surandamos impedanso vertės ir atvaizduojama kaip kinta varža kylant matavimo temperatūroms. Iš naikvisto grafikų randamos ir relaksacijos trukmės.

Kiekvieno bandinio turint impedanso vertes apskaičiuojamas ir nubrėžiamas arenijaus grafikas iš jo nustatytos aktyvacijos energijos matoma, kad užnešus didesniu $1,2\text{ nm/s}$ greičiu aktyvacijos energijos vertės yra žemesnės ($0,862$, $0,904$, $0,921\text{eV}$) negu lėtai užnešto bandinio $0,8\text{ nm/s}$ ($0,976$, $0,954$, $0,929\text{eV}$) ir ties 600°C suartėja. Taip pat panaudojant impedanso vertes yra apskaičiuojamas difuzijos koeficientas, deguonies vakancijų judris jų priklausomybė nuo temperatūros. Iš gautų duomenų galima teigti, kad difuzija ir judris pradeda eksponentiškai didėti pasiekus matavimo temperatūrą $800\text{K}(527^{\circ}\text{C})$.

Joninis laidis taip pat nuo 300°C iki 600°C tampa labai panašus, tam įtakos turi grūdelių dydžiai, kurie didėjant temperatūrai didėja ir mažina deguonies vakansijų pralaidumą, taip pat gali būti kad aukštos nusodinimo temperatūrose susidaro trivalentis ceris, kuris dar labiau sumažina deguonies vakansijų kiekį tūryje ir padidina elektroninį laidumą. Tai galima pastebėti iš arenijaus grafikų, kur nubrėžti teoriniai laidumai, kad kylant bandinio užnešimo temperatūrai didėja elektroninio laidumo dedamoji.

NAUDOTA LITERATŪRA

1. T., T., *EARLY HISTORY OF SOLID STATE IONICS*. 978-1-107-41082-4 - Materials Research Society Symposium Proceedings: . **Volume 135**:.
2. Mills, A., *THE NERNST LAMP Electrical Conductivity in Non-Metallic Materials*.
3. Beschnitt, S., T. Zacherle, and R.A. De Souza, *Computational Study of Cation Diffusion in Ceria*. Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(49): p. 27307-27315.
4. Francesco Giannici, † Giuliano Gregori,‡ Chiara Aliotta,† Alessandro Longo,§ Joachim Maier,‡ and a.A. Martorana, *Structure and Oxide Ion Conductivity: Local Order, Defect Interactions and Grain Boundary Effects in Acceptor-Doped Ceria*. 2014.
5. J.-H. LEE*, S.M.Y., B.-K. KIM, H.-W. LEE, H. S. SONG, *Electrical conductivity and defect structure of CeO₂-ZrO₂ mixed oxide*. 2002.
6. Arunkumar, P., et al., *Enhancing the oxygen ionic conductivity of (111) oriented Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{2-δ} thin film through strain engineering*. Electrochimica Acta, 2017. **240**: p. 437-446.
7. *Defects and Transport*. 2009.
8. Tschöpe, A., E. Sommer, and R. Birringer, *Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide: I. Experiments*. Solid State Ionics, 2001. **139**(3–4): p. 255-265.
9. Isao Tanaka, F.O., Kazuyoshi Tatsumi, Mashiro Kunisu, Masanobu Nakano and Hirohiko Adachi, *Theoretical Formation Energy of Oxygen-Vacancies in Oxides*. 2002. **Vol.43**.
10. Kullgren, J., *Oxygen Vacancy Chemistry in Ceria*. 2012.
11. Montoya, P., et al., *Evidence of redox interactions between polypyrrole and Fe₃O₄ in polypyrrole-Fe₃O₄ composite films*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(21): p. 6116-6122.
12. Ideris, A., E. Croiset, and M. Pritzker, *Ni-samarium-doped ceria (Ni-SDC) anode-supported solid oxide fuel cell (SOFC) operating with CO*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(14): p. 9180-9187.
13. Tatsumi Ishihara, N.M.S.a.O.Y., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications* 2003: p. 83-117.
14. Kawada, T., Mizusaki, J. , *Handbook Of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*. 2003.
15. Skinner, S.J. and J.A. Kilner, *Oxygen ion conductors*. Materials Today, 2003. **6**(3): p. 30-37.
16. Huang, Q.-A., M. Liu, and M. Liu, *Impedance Spectroscopy Study of an SDC-based SOFC with High Open Circuit Voltage*. Electrochimica Acta, 2015. **177**: p. 227-236.
17. Lin, Y., et al., *A new symmetric solid oxide fuel cell with a samaria-doped ceria framework and a silver-infiltrated electrocatalyst*. Journal of Power Sources, 2012. **197**: p. 57-64.
18. Fabbri, E., D. Pergolesi, and E. Traversa, *Ionic conductivity in oxide heterostructures: the role of interfaces*. Sci Technol Adv Mater, 2010. **11**(5): p. 054503.
19. Department of Chemical Engineering, I.I.o.T.D., *Co-doped ceria based composite electrolyte for low temperature solid oxide fuel cell*.
20. Ma, Y., *Ceria-based Nanostructured Materials for Low Temperature Solid oxide fuel cells*. 2012.
21. A. Peters a, C.K.a., *, D. Hesse b, N. Zakharov b, J. Janek a, *Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices — The multilayer system CSZ (ZrO₂+CaO)/Al₂O₃*. 2007.
22. Jing, Y., et al., *Enhanced conductivity of SDC based nanocomposite electrolyte by spark plasma sintering*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(26): p. 14391-14396.

23. Tarancón, A., *Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature*. 2009.
24. *, Y.L.a.W.S., *Morphology-dependent nanocatalysts: Rod-shaped oxides*.
25. ; Available from: http://www.mt-berlin.com/frames_cryst/descriptions/sapphire.htm.
26. Weillie Zhou, R.P.A., Zhong Lin Wang, and and D. Joy, *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy*.
27. Technologies, N., *Novotherm-HT*. 2005: p. 20.
28. Córdoba-Torres, P., T.J. Mesquita, and R.P. Nogueira, *Influence of geometry-induced current and potential distributions on the characterization of constant-phase element behavior*. *Electrochimica Acta*, 2013. **87**: p. 676-685.
29. Choi, J., B. Kim, and D. Shin, *Performance evaluation of Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} fibers with embedded Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} particles as a solid oxide fuel cell composite cathode*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013. **33**(12): p. 2269-2273.
30. Jorcin, J.-B., et al., *CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(8-9): p. 1473-1479.
31. Neil J. Kidner, N.H.P., and Thomas O. Masonw, *The Brick Layer Model Revisited: Introducing the Nano-Grain Composite Model*. 2008.
32. Shoar Abouzari, M.R., et al., *On the physical interpretation of constant phase elements*. *Solid State Ionics*, 2009. **180**(14-16): p. 922-927.
33. Hirschorn, B., et al., *Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(21): p. 6218-6227.
34. Furusawa, S.-i., *Fabrication and ionic conduction of ionic conducting thin films* 2006.
35. Qian, J., et al., *Fabrication of (Sm, Ce)O_{2-δ} interlayer for yttria-stabilized zirconia-based intermediate temperature solid oxide fuel cells*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. **631**: p. 255-260.
36. Technologies, N., *Alpha- A High Resolution, Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measurement System*. 2008(1/2008 Rev. 2.7).
37. J.-P. Diard, B.L.G., C. Montella, *Handbook of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2013.
38. Sriubas, M., *Samariu legiruoto cerio oksido plonu sluoksniu formavimas ir tyrimas*. 2017.
39. Tuller*, H.L., *Ionic conduction in nanocrystalline materials*. 2000.
40. Weiß, Alexandra Schindler, Stefan Galbiati, Samuele Danzer, Michael A. Zeis, Roswitha *Distribution of Relaxation Times Analysis of High-Temperature PEM Fuel Cell Impedance Spectra*, 2017.
41. Martijn H. R. Lankhorst, Henny J. M. Bouwmeester,† and Henk Verweij*, *Thermodynamics and Transport of Ionic and Electronic Defects in Crystalline Oxides*, 1997.
42. Kazimierz Conder *Electronic and ionic conductivity in metal oxides*

PAPILDOMA

Pridedama pagrindė programos dalis kurioje atliekami skaičiavimai, nes visa programa aprašanti vizualia dalį užima apie 40 psl.

```
%-----  
%-----  
% Duomenų paskaičiavimas ir funkcijos išvedimas  
%-----  
-----  
function [f_e, T_e, Z_real_e, Z_im_e, f_c_e, R_e, C_e, Z_e, fi_e, f,  
omega]=Duomenys(handles)  
global poptempVal;  
global fullpathname;  
  
%-----  
%Eksperimentiniai duomenys  
%-----  
Duum=importdata(fullpathname);  
l=length(Duum.data(:,3));  
Duum_vieta=find(Duum.data(:,2)==poptempVal); %gaunami duomenys iš pop up meniu  
mataavimo temperatūra  
f_e=Duum.data(Duum_vieta,1);  
T_e=Duum.data(Duum_vieta,2);  
Z_real_e=Duum.data(Duum_vieta,3);  
Z_im_e=Duum.data(Duum_vieta,4);  
  
%-----  
%Apskaiciuoti parametrai  
%-----  
Z_im_max_e=max(-Z_im_e);  
f_c_e=f_e(find(-Z_im_e==max(-Z_im_e)));  
tau_e=1/(2*pi*f_c_e);  
R_e=max(Z_real_e);  
C_e=tau_e/R_e;  
Z_e=sqrt((Z_real_e.^2)+(Z_im_e.^2));  
fi_e=atand(Z_im_e./Z_real_e);  
%-----  
%-----  
%Duomenys teoriniams skaiciavimams  
%-----  
f1 = 0.001:0.0001:0.01;  
f2 = 0.01:0.001:0.1;  
f3 = 0.1:0.01:1;  
f4 = 1:0.01:100;  
f5 = 100:1:10^3;  
f6 = 10^3:10^2:10^4;  
f7 = 10^4:10^3:10^5;  
f8 = 10^5:10^4:10^6;  
f9 = 10^6:10^5:10^7;  
f10 = 10^7:10^6:10^8;  
f=[f3 f4 f5 f6 f7 f8];  
omega = f.*2*pi;  
  
%-----  
% R1|Q1-R2|Q2  
%-----  
elseif (strcmp(popuptemp,'R1Q1_R2IQ2'))  
[~, R1, R2, ~, ~, ~, ~, Q1, Q2, ~, alpha1, alpha2, ~]=Kintamieji(handles);  
[~, ~, ~, ~, ~, ~, ~, ~, ~, ~, f, omega]=Duomenys;  
%-----  
%grandine atitinkancios lygtys  
%-----  
c_al=cos(pi*alpha1*0.5);  
s_al=sin(pi*alpha1*0.5);  
c_a2=cos(pi*alpha2*0.5);  
s_a2=sin(pi*alpha2*0.5);
```

```

Z_real=R1*(1+R1*Q1*(omega.^alpha1)*c_a1)./(1+(((R1*Q1)^2)*(omega.^(2*alpha1)))+(2*R1*Q1*(omega.^alpha1)*c_a1))+R2*(1+R2*Q2*(omega.^alpha2)*c_a2)./(1+(((R2*Q2)^2)*(omega.^(2*alpha2)))+(2*R2*Q2*(omega.^alpha2)*c_a2));
Z_im=-
((R1^2)*Q1*(omega.^alpha1)*s_a1)./(1+(((R1*Q1)^2)*(omega.^(2*alpha1)))+(2*R1*Q1*(omega.^alpha1)*c_a1))-
((R2^2)*Q2*(omega.^alpha2)*s_a2)./(1+(((R2*Q2)^2)*(omega.^(2*alpha2)))+(2*R2*Q2*(omega.^alpha2)*c_a2));
%-----
%Kiti parametrai
%-----
fi=atand(Z_im./Z_real);
tau_1=R1*Q1;
tau_2=R2*Q2;

f_c_1 = 1/(2*pi*tau_1);
f_c_2 = 1/(2*pi*tau_2);

diff_1=f-f_c_1;
diff_2=f-f_c_2;

Z_real_c_1=Z_real(find(diff_1==min(diff_1)));
Z_im_c_1=Z_im(find(diff_1==min(diff_1)));

Z_real_c_2=Z_real(find(diff_2==min(diff_2)));
Z_im_c_2=Z_im(find(diff_2==min(diff_2)));

Z_max_1=sqrt((Z_real_c_1.^2)+(Z_im_c_1.^2));
Z_max_2=sqrt((Z_real_c_2.^2)+(Z_im_c_2.^2));

Z=sqrt((Z_real.^2)+(Z_im.^2));
set(handles.editR, 'enable', 'off')
set(handles.editR1, 'enable', 'on')
set(handles.editR2, 'enable', 'on')
set(handles.editR3, 'enable', 'off')
set(handles.editC1, 'enable', 'off')
set(handles.editC2, 'enable', 'off')
set(handles.editC3, 'enable', 'off')
set(handles.editQ1, 'enable', 'on')
set(handles.editQ2, 'enable', 'on')
set(handles.editQ3, 'enable', 'off')
set(handles.editalpha1, 'enable', 'on')
set(handles.editalpha2, 'enable', 'on')
set(handles.editalpha3, 'enable', 'off')

%-----
%-----
%Nyquist plot braižymas paspaudus mygtuka
%-----
% --- Executes on button press in pushNyquist.
function pushNyquist_Callback(hObject, eventdata, handles)
cla reset % išvalomos axes1
% get(popupmenu4_Callback(handles))
[f_e, ~, Z_real_e, Z_im_e, ~, ~, ~, ~, ~, ~, ~]=Duomenys;
global Z_real
global Z_im

handles = guidata(gcf);
axes(handles.axes1);
% figure(1)
plot(Z_real, -Z_im, 'r');
hold on
scatter(Z_real_e, -Z_im_e, '.')
set(0, 'DefaultAxesFontName', 'Times New Roman')
set(0, 'DefaultAxesFontSize', 10)

```

```

set(0,'DefaultTextFontname', 'Times New Roman')
set(0,'DefaultTextFontSize', 10)
xlabel('Z_{real}, \Omega')
ylabel('-Z_{im}, \Omega')
%ylim([0 9*10^3])
grid off
[MaxI,Imax] = max(Z_im_e)
daznis=f_e(Imax)
relax=1/(2*pi*daznis)

%-----
%Bode
%-----

function Bodebutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
cla reset
global fi
global Z

[f_e, ~, ~, ~, ~, ~, ~, Z_e, fi_e, f, ~]=Duomenys;

handles = guidata(gcf);
axes(handles.axes1);
% figure(1)
% hold all

%-----
[ax, h1, h2]=plotyy(f*2*pi, Z, f*2*pi, fi, 'plot');
ylim(ax(1),[10^1 1*10^9])
ylim(ax(2),[-90 0])
set(ax(1), 'ytick', [10^-2 10^-1 10^0 10^1 10^2 10^3 10^4 10^5 10^6])
set(ax(2), 'ytick', -90:15:0)
hold on
[ax2, h3, h4]=plotyy(f_e*2*pi, Z_e, f_e*2*pi, fi_e, 'scatter');
ylim(ax2(1),[10^1 1*10^9])
ylim(ax2(2),[-90 0])
set(ax2(1), 'ytick', [10^-2 10^-1 10^0 10^1 10^2 10^3 10^4 10^5 10^6])
set(ax2(2), 'ytick', -90:15:0)
%-----
xlabel('log(\omega),')
ylabel(ax(1),'log(Z), \Omega')
ylabel(ax(2),'\phi, {o}')
set(ax(2), 'YDir', 'reverse')
set(ax, 'xscale', 'log')
set(ax(1), 'yscale', 'log')
set(ax2(2), 'YDir', 'reverse')
set(ax2, 'xscale', 'log')
set(ax2(1), 'yscale', 'log')
%-----
black=[0 0 0];
red=[1 0 0];
set(h1, 'color', red)
set(h2, 'color', black)
set(ax(1), 'ycolor', red)
set(ax(2), 'ycolor', black)
set(h3, 'Marker', '.')
set(h4, 'Marker', '.')
set(h4, 'cdata', black)
set(h3, 'cdata', red)
set(0, 'DefaultAxesFontName', 'Times New Roman')
set(0, 'DefaultAxesFontSize', 10)
set(0, 'DefaultTextFontname', 'Times New Roman')
set(0, 'DefaultTextFontSize', 10)
grid off

```

```

%-----
%Zvslog(omega)
%-----

% --- Executes on button press in Zvslogbutton.
function Zvslogbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
cla reset
global Z_real
global Z_im
global Z_relaksacija
[f_e, ~, Z_real_e, Z_im_e, ~, ~, ~, ~, ~, ~, omega]=Duomenys;

handles = guidata(gcf);
axes(handles.axes1);

[ax, h1, h2]=plotyy(omega, Z_real, omega, -Z_im, 'plot');
xlim(ax(1), [10^1 10^7])
xlim(ax(2), [10^1 10^7])
set(ax(1), 'ytick', [10^0 10^8])
set(ax(2), 'ytick', [10^0 10^8])

hold on
[ax2, h3, h4]=plotyy(f_e*2*pi, Z_real_e, f_e*2*pi, -Z_im_e, 'scatter');
ylim(ax2(1), [10^1 10^7])
ylim(ax2(2), [10^1 10^7])
set(ax2(1), 'ytick', [10^0 10^8])
set(ax2(2), 'ytick', [10^0 10^8])
%-----
xlabel('log(\omega), s^{-1}')
ylabel(ax(1), 'Z_{real}, \Omega')
ylabel(ax(2), '-Z_{im}, \Omega')
set(ax(1), 'xscale', 'log')
set(ax(2), 'xscale', 'log')
%-----
black=[0 0 0];
red=[1 0 0];
set(ax(1), 'ycolor', red)
set(ax(2), 'ycolor', black)
set(h1, 'color', red)
set(h2, 'color', black)
set(h3, 'Marker', '.')
set(h4, 'Marker', '.')
set(h4, 'cdata', black)
set(h3, 'cdata', red)
set(0, 'DefaultAxesFontName', 'Times New Roman')
set(0, 'DefaultAxesFontSize', 10)
set(0, 'DefaultTextFontname', 'Times New Roman')
set(0, 'DefaultTextFontSize', 10)
grid off
hold off

figure(3)
hold all
plot(f_e, -Z_im_e)
plot(omega, -Z_im)

h2 = get(gca, 'children');
relaksh2 = get(h2, 'YData');
logomegah2 = get(h2, 'XData');

valuesfromcell1 = relaksh2{2,1};
valuesfromcell2 = logomegah2{2,1};

[maxrelaksh2, maxIndex] = max(valuesfromcell1);
maxdaznis = valuesfromcell2(maxIndex);

Relaksacijostrukme=num2str([maxrelaksh2;maxdaznis]);

```

```

set(handles.text10, 'String', Relaksacijostrukme); %Relaksacijos trukmė išvedama į
laukelį

%-----
%log(Z_real)vs log(f) ir log(Z_im) vs log(f)
%-----

% --- Executes on button press in LogRealvsLogOmegaButton.
function LogRealvsLogOmegaButton_Callback(hObject, eventdata, handles)

cla reset
global Z_real
global Z_im

[f_e, ~, Z_real_e, Z_im_e, ~, ~, ~, ~, ~, f, ~]=Duomenys;
% hold all
% figure(4)

handles = guidata(gcf);
axes(handles.axes1);
[ax, h1, h2]=plotyy(f, Z_real, f, -Z_im, 'plot');
ylim(ax(1), [10^-1 10^8])
ylim(ax(2), [10^-1 10^8])
set(ax(1), 'ytick', [10^-1 10^0 10^1 10^2 10^3 10^4 10^5 10^6])
set(ax(2), 'ytick', [10^-1 10^0 10^1 10^2 10^3 10^4 10^5 10^6])
hold on
[ax2, h3, h4]=plotyy(f_e*2*pi, Z_real_e, f_e*2*pi, -Z_im_e, 'scatter');
ylim(ax2(1), [10^-1 10^8])
ylim(ax2(2), [10^-1 10^8])
set(ax2(1), 'ytick', [10^-1 10^0 10^1 10^2 10^3 10^4 10^5 10^6 10^7 10^8])
set(ax2(2), 'ytick', [10^-1 10^0 10^1 10^2 10^3 10^4 10^5 10^6 10^7 10^8])
%-----
xlabel('log(f), Hz')
ylabel(ax(1), 'log(Z_{real}), \Omega')
ylabel(ax(2), 'log(-Z_{im}), \Omega')
set(ax, 'xscale', 'log')
set(ax2, 'xscale', 'log')
set(ax(1), 'yscale', 'log')
set(ax(2), 'yscale', 'log')
set(ax2(1), 'yscale', 'log')
set(ax2(2), 'yscale', 'log')
%-----
black=[0 0 0];
red=[1 0 0];
set(h1, 'color', red)
set(h2, 'color', black)
set(h3, 'Marker', '.')
set(h4, 'Marker', '.')
set(h4, 'cdata', black)
set(h3, 'cdata', red)
set(ax(1), 'ycolor', red)
set(ax(2), 'ycolor', black)
set(0, 'DefaultAxesFontName', 'Times New Roman')
set(0, 'DefaultAxesFontSize', 10)
set(0, 'DefaultTextFontname', 'Times New Roman')
set(0, 'DefaultTextFontSize', 10)
grid off

%-----

% --- Executes on button press in pushbutton7.
function pushbutton7_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to pushbutton7 (see GCBO)

```

```

% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
global filename1;
global fullpathname
guidata(hObject, handles);

Duom_11=importdata(fullpathname);

handles = guidata(gcf);
h=str2num(get(handles.edit17,'string'));%Bandinio storis pamatuotas su profilometru
m=str2num(get(handles.edit18,'string'));%mase g
A_dangos=str2num(get(handles.edit19,'string')); %dangos plotas cm2

CCe=0.89; %EDS Matavimo Cerio procentine koncentracija
CSm=0.11; %EDS matavimo

A_11=1*1230*10^-7; % elektrodu plotas cm2
L_11=0.7; % atstumas tarp elektrodu cm

Eae=0.42; %elektronu aktivacijos energija is straipsnio

Temperatura=1000:-20:200;
T=(Temperatura+273)';

%Konstantos
e_o=1.69e-19;
Na=6.022e23; %Avogadro skaicius

MCE=140.116; %Moline mase Cerio
MSm=150.36; %Moline mase Samario
MO2=31.999; %Moline mase deguonies

ujon0=1.5e2; %vakanciju judrio pries eksponentine konstanta is straipsnio
uele0=3.9e2; %elektronu judris pries eksponentine konstanta is straipsnio
k_b=8.617332478e-5;
k_bdif=1.3806504e-23;

% -----
% Skaiciavimai
% -----
% Arenijaus Skaiciavimai
% -----

N_11=ones(1,41);

l_11=N_11(:,1)*L_11;

for n=1:length(Temperatura)
Duom_vieta_11{n}=find(Duom_11.data(:,2)==Temperatura(n));
Z_real_e_11{n}=Duom_11.data(Duom_vieta_11{1,n},3);
Z_im_e_11{n}=Duom_11.data(Duom_vieta_11{1,n},4);

Z_e_11{n}=sqrt((Z_real_e_11{1,n}.^2)+(Z_im_e_11{1,n}.^2));
Z_e_max_11{n}=max(Z_e_11{1,n});
end

SIGMA_11=(l_11./(A_11*cell2mat(Z_e_max_11)))';

SIGMA_T=SIGMA_11.*T;

```



```

p_11 = polyfit(1./T,log(SIGMA_T),1);

SIGMA_fit_11 = polyval(p_11,1./T);

% aktivacijos energijos paskaiciavimas

Ea=p_11(1,1)*(-k_b);
set(handles.text15, 'String', Ea);
Turis=A_dangos*h;

Vo=(Na*m*CSm)/(6*(MCE*CCe+MSm*CSm+MO2)*Turis); %deguonies vakancijos del priemaisu

SmK=(Na*m*CSm)/(3*(MCE*CCe+MSm*CSm+MO2)*Turis); % samario koncentracija

CeK=(Na*m*CCe)/(3*(MCE*CCe+MSm*CSm+MO2)*Turis); % Cerio koncentracija

for n=1:1:length(Temperatura)

%teorinis Joninis judris
ujon=(ujon0./T).*exp(-Ea./(k_b*T));

%Teorinis Elektroninsi judiris
uelekr=(uele0./T).*exp(-Eae./(k_b*T));
end

Sigmateorinis=2*e_o*ujon*Vo;

Elektroninislaidis=(SIGMA_11-Sigmateorinis);%elektoninio laidzio skaiciavimas
praktinis minus teorins

Celektronu=Elektroninislaidis./(2*e_o*uelekr); % koncentracija elektornu

Difuzijoskoefvak=Sigmateorinis.*k_bdif/(Vo*4*e_o^2);

Difuzijoskoefele=(Elektroninislaidis.*k_bdif)/(Celektronu.*4*e_o^2);

% Judrio priklausomoybe nuo T
figure('position', [300, 150, 1000, 800])
subplot(2,2,1)
hold all
plot(T, ujon, '.', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'Markersize', 10)
%plot(T, uelekr, '.', 'MarkerEdgeColor', 'r', 'Markersize', 10)
xlabel('T, K')
ylabel('\mu, cm^{2}/V\cdots ')
title('Judris')
axis tight

subplot(2,2,2)
plot(T, Sigmateorinis, '.', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'Markersize', 10)
xlabel('T, K')
ylabel('\sigma_{teor}, S/cm ')
title('Teorinis laidis O2')
axis tight
% Arenijaus
subplot(2,2,3)
hold all
plot(1./T, log(SIGMA_T), '.', 'MarkerEdgeColor', 'b', 'Markersize', 10)
plot(1./T, SIGMA_fit_11, '--', 'Color', 'g', 'LineWidth', 1.25 )
plot(1./T, log(Sigmateorinis.*T), '.', 'MarkerEdgeColor', 'r', 'Markersize', 10)
plot(1./T, log(Elektroninislaidis.*T), ':', 'Color', 'k', 'LineWidth', 1.25 )
xlabel('1/T, K^{-1},')
ylabel('log(\sigmaT), S\cdotK/cm')
title('Arenijaus grafikas')
axis tight

```

```

legend('Eksperimentinis
O2', 'Aproximacija', 'Teorinis', 'Elektroninis', 'Location', 'southoutside', 'Orientation',
'horizontal')
legend('boxoff')

subplot(2,2,4)
hold all
plot(T,Difuzijoskoefvak, '.', 'MarkerEdgeColor','k','Markersize',10)
% plot(T,Difuzijoskoefe)
xlabel('T, K')
ylabel('D, cm^2/s ')
title('Difuzijos koeficientas')
axis tight

%-----
%Lenteles nariai
%-----
Temp=T;
Temp1=1./T;
log_Sig=log(SIGMA_T);
Sig_fit=SIGMA_fit_11;
log_Sig_T=log(Sigmateorinis.*T);
log_Sig_el=log(Elektroninislaidis.*T);
sig=SIGMA_11;
sig_T=Sigmateorinis;
sig_el=Elektroninislaidis;
u_v=ujon;
u_e=uelekr;
D_v=Difuzijoskoefvak;
D_e=Difuzijoskoefe;
%-----
%Lentele
%-----
Lentele=table(Temp,Temp1,log_Sig,Sig_fit,log_Sig_T,log_Sig_el,sig,sig_T,sig_el,u_v,u_e
,D_v,D_e);
writetable(Lentele, 'Lentele.xlsx')

```