

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

MANTAS SRIUBAS

SAMARIU LEGIRUOTO CERIO OKSIDO  
PLONŲJŲ SLUOKSNIŲ FORMAVIMAS IR  
TYRIMAS

Daktaro disertacija  
Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08T)

2018, Kaunas

Disertacija rengta 2013–2017 metais Kauno technologijos universiteto Matematikos ir gamtos mokslų fakulteto Fizikos katedroje. Dalis mokslinių tyrimų buvo atlikta Lietuvos energetikos instituto Vandenilio energetikos technologijų centre. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

**Mokslinis vadovas:**

Prof. dr. Giedrius LAUKAITIS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika, 02P)

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas:

<http://ktu.edu>

Redagavo:

Inga Nanartonytė (leidykla „Technologija“)

© M. Sriubas, 2017

ISBN 978-609-02-1426-8

Leidinio bibliografinė informacija pateikiama Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Nacionalinės bibliografijos duomenų banke (NBDB)

## TURINYS

SANTRUMPOS .....	4
SIMBOLIAI .....	5
ĮVADAS .....	9
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	14
1.1. Deguonies jonų laidininkų naudojimas .....	14
1.2. Deguonies jonų laidininkų rūšys .....	20
1.3. Krūvininkų koncentracijos priklausomybė nuo slėgio cerio oksido keramikose .....	26
1.4. Savitasis deguonies jonų laidis monokristalinėje medžiagoje .....	33
1.5. Savitasis deguonies jonų laidis polikristalinėje medžiagoje .....	42
1.6. Plonųjų sluoksnių formavimas taikant garinimą elektronų pluošteliais .....	56
1.7. Plonųjų cerio oksido sluoksnių formavimas taikant garinimą elektronų pluošteliais .....	66
1.8. Apibendrinimas .....	77
2. EKSPERIMENTINĖ ĮRANGA IR TYRIMŲ METODIKA .....	80
2.1. Garinimas panaudojant elektronų pluoštelį .....	80
2.2. Elektrocheminio impedanso spektrometrija (EIS) .....	81
2.3. Rentgeno difrakcija (XRD) .....	86
2.4. UV-VIS spektrofotometrija .....	88
2.5. Rentgeno spindulių fotoelektroninė spektrometrija (XPS) .....	90
2.6. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM) ir rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras (EDS) .....	92
2.7. Atominių jėgų mikroskopija (AFM) .....	95
2.8. Profilometrija ir tankio skaičiavimas .....	97
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	100
3.1. Keraminių miltelių savitojo paviršiaus ploto įtaka elektronų pluoštelio galios parinkimui .....	100
3.2. Plonųjų SDC sluoksnių elementinės sudėties nustatymas ir įtaka mikrostruktūrai .....	101
3.3. Plonųjų SDC sluoksnių kristalinės struktūros tyrimas .....	106
3.4. Plonųjų SDC sluoksnių paviršiaus morfologijos tyrimas .....	123
3.5. Plonųjų SDC sluoksnių paviršiaus šiurkštumo tyrimas .....	129
3.6. Plonųjų SDC sluoksnių draustinės juostos nustatymas .....	135
3.7. Plonųjų SDC sluoksnių elektrinių savybių tyrimas .....	138
3.8. Apibendrinimas .....	149
IŠVADOS .....	152
LITERATŪRA .....	153

## SANTRUMPOS

AFM – atominių jėgų mikroskopas;  
Alloy600 – Fe, Cr, Ni+Co lydinys (Cr – 15,5 %, Fe – 8 %, Ni+Co – 76,5 %);  
BIMEVOX –  $\gamma$ -Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>;  
CSZ – Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>;  
EDS – rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometrija;  
EIS – elektrocheminio impedanso spektrometrija;  
GDC – Sm<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2- $\delta$</sub> ;  
YbSZ – Yb<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>;  
YDC – Y<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2- $\delta$</sub> ;  
YSZ – Y<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>;  
KOKE – kietojo oksido kuro elementai;  
KŠC – kubinė šonuose centruota gardelė;  
LAMOX – La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>;  
LGSM – La<sub>0,85</sub>Sr<sub>0,15</sub>Ga<sub>0,2</sub>Mg<sub>0,2</sub>O<sub>2,825</sub>;  
LSGMC – La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>Mg<sub>0,115</sub>Co<sub>0,085</sub>O<sub>3</sub>;  
LSGMF – La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,32</sub>Mg<sub>0,08</sub>Fe<sub>0,6</sub>O<sub>3</sub>;  
ML – monosluoksnis;  
RE – retieji žemės elementai (lantanoidai);  
SAED – pasirinktos vietos elektronų difrakcija;  
ScSZ – Sc<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>;  
SDC – Sm<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2- $\delta$</sub> ;  
SEM – skenuojamasis elektroninis mikroskopas;  
UV-VIS – ultravioletinės ir regimosios spinduliuotės spektrometrija;  
XPS – rentgeno spindulių fotoelektroninės emisijos spektrometrija;  
XRD – rentgeno spindulių difraktometras.



## SIMBOLIAI

$a$  – šuolio nuotolis;  
 $a_0$  – gardelės konstanta;  
 $A$  – priešeksponentinis faktorius;  
 $b_e$  – elektrodų ilgis;  
 $b(i)$  – foninius triukšmus atitinkančios funkcijos vertė taške  $i$ ;  
 $BE$  – išspinduliuotų elektronų ir branduolio ryšio energija;  
 $c_{i\infty}$  – krūvininkų koncentracija grūdelyje;  
 $c_{i,x_k}$  – krūvininkų koncentracija atitinkamame grūdelyje;  
 $c_O$  – deguonies koncentracija;  
 $c_{Sm}$  – samario koncentracija;  
 $c_\infty$  – krūvininkų koncentracija grūdelio tūryje;  
 $c_{\pm\infty}$  – nejudriųjų defektų koncentracija;  
 $C_{Ce^{3+}}$  –  $Ce^{3+}$  koncentracija;  
 $C_\infty, C_{gi}^{\parallel}, C_{sc}^{\parallel}, C_{gi}^\perp, C_{sc}^\perp$  – grūdelių sandūrą, erdvinio krūvio zoną, grūdelius atitinkančio kondensatoriaus talpos statmenai elektrodams ir lygiagrečiai su jais;  
 $d$  – elektronų sąveikos plotis;  
 $\langle d \rangle$  – kristalitų dydis;  
 $d_g$  – grūdelių dydis;  
 $e'$  – elektronas;  
 $[e']$  – elektronų koncentracija;  
 $e$  – elementarusis krūvis;  
 $E$  – krintančių elektronų energija;  
 $E_a$  – asociacijos energija;  
 $E_A$  – deguonies vakansijų aktyvacijos energija;  
 $E_{ab}$  – absorbuota elektronų kinetinė energija;  
 $E_B$  – ryšio energija;  
 $E_c$  – disociacijos energija;  
 $E_{cA}$  – difuzijos link  $A$  pakopos aktyvacijos energija;

$E_{cB}$  – difuzijos link  $B$  pakopos aktyvacijos energija;  
 $E_d$  – fizikinės adsorbcijos energija;  
 $E_D$  – cheminės adsorbcijos energija;  
 $E_g$  – draustinės juostos plotis;  
 $E_k$  – adatomų difuzijos energija šalia pakopos;  
 $E_m$  – migracijos energija;  
 $E_0$  – pradinė elektronų kinetinė energija;  
 $E_1$  – elektronų sužadinimas;  
 $E_2$  – deguonies atomo pašalinimas;  
 $E_3$  – relaksacija;  
 $f$  – dažnis;  
 $f_c$  – kritinis dažnis;  
 $F$  – Faradėjaus konstanta;  
 $F_e$  – kraterio sienelę veikiantis elektronų pluoštelio slėgis;  
 $F_h$  – hidrostatinis slėgis;  
 $F_r$  – reaktyvusis slėgis;  
 $F_s$  – paviršiaus įtempties slėgis;  
 $G_\infty, G_{gi}^{\parallel}, G_{sc}^{\parallel}, G_{gi}^\perp, G_{sc}^\perp$  – grūdelių sandūrą, erdvinio krūvio zoną, grūdelius atitinkantys konduktansai statmenai elektrodams ir lygiagrečiai su jais;  
 $h$  – Planko konstanta;  
 $h_a$  – dangos storis;  
 $h_k$  – kraterio gylis;  
 $h, k, l$  – Milerio indeksai;  
 $h$  – skylė;  
 $[h]$  – elektroninių skylių koncentracija;  
 $iZ''$  – menamoji impedanso dalis (reaktansas); atitinka kondensatoriaus varžą  $\frac{-i}{\omega C}$ ;  
 $I(hkl)$  – tam tikros smailės iš rentgenogramos intensyvumas;  
 $I_k$  – rentgeno spinduliuotės intensyvumas  $k$ -toje smailėje;

$I_0(hkl)$  – tam tikrą plokštumą atitinkančios smailės intensyvumo vertė iš PDF-2 duomenų bazės;  
 $y_i$  – aukščio nuokrypis nuo vidutinės vertės  $i$ -tajame taške;  
 $y_k(x_k)$  –  $k$ -tosios smailės formos funkcija;  
 $Y(i)$  – rentgeno spinduliuotės intensyvumas taške  $i$ ;  
 $Y^{\parallel}$  – impedansas lygiagrečiai su elektrodais;  
 $Y_{gi}^{\parallel}$  – grūdelių sandūros impedansas lygiagrečiai su elektrodais;  
 $Y_{\infty}^{\parallel}$  – grūdelio impedansas lygiagrečiai su elektrodais nevertinant erdvinio krūvio įtakos;  
 $k$  – Bolcmano konstanta;  
 $K$  – pataisos koeficientas;  
 $KE$  – elektronų kinetinė energija;  
 $K_{AF}$  – Frenkelio antiporų (angl. *anti-Frenkel pairs*) susidarymo pusiausvyros konstanta;  
 $K_i$  – laisvųjų krūvininkų susidarymo pusiausvyros konstanta;  
 $K_O$  – oksidacijos reakcijos pusiausvyros konstanta;  
 $K_r$  – redukcijos reakcijos pusiausvyros konstanta;  
 $K_1$  ir  $K_2$  – koeficientai;  
 $L$  – grūdelio kraštinės ilgis;  
 $L_e$  – tarpas tarp elektrodų;  
 $m$  – tiesės krypties koeficientas;  
 $m_a$  – medžiagos atomų masė;  
 $m_1$  – padėklo masė be dangos;  
 $m_2$  – padėklo masė su danga;  
 $M$  – išgaravusios medžiagos masė;  
 $n$  – vakansijų koncentracija;  
 $n_v, n_a$  – vakansijų ir aliovalentinių priemaišų koncentracija tam tikru atstumu nuo grūdelių sandūros;  
 $n_v^{grūd}, n_a^{grūd}$  – vakansijų ir aliovalentinių priemaišų koncentracija grūdelyje;  
 $N_M$  – judriųjų krūvininkų skaičius;

$O_i''$  – tarpmazginis deguonies atomas;  
 $[O_i'']$  – tarpmazginių  $O^{2-}$  anijonų koncentracija;  
 $P_e$  – elektronų pluoštelių galia;  
 $p_{O_2}$  – deguonies slėgis;  
 $p_s = K_1 e^{-\frac{K_2}{T}}$  – medžiagos garų slėgis lydymosi temperatūroje;  
 $P'_{O_2}$  – etaloninių dujų slėgis;  
 $P''_{O_2}$  – tiriamųjų dujų slėgis;  
 $r_d$  – sferinės formos dalelių spindulys;  
 $r_p$  – atstumas iki padėklo paviršiaus;  
 $R$  – universalioji dujų konstanta;  
 $R$  – elektronų sąveikos spindulys;  
 $R^{\perp}$  – išmatuota varža statmenai elektrodams;  
 $R_g$  – grūdelio varža;  
 $R_{gb}^{\parallel}, R_{gb}^{\perp}, R_{\infty}$  – grūdelių ribų ir grūdelių varžos lygiagrečiai su elektrodais ( $\parallel$ ) ir statmenai ( $\perp$ ) jiems;  
 $R_k$  – kraterio menisko spindulys;  
 $R_{kat}$  – katijono spindulys;  
 $RE$  – retųjų žemės elementų (lantanoidų) priemaišų jonai;  
 $(REV_O)$  – teigiamąjį krūvį turinti priemaišos ir vakansijos pora;  
 $S_{BET}$  – savitasis miltelių paviršiaus plotas;  
 $S_d$  – dangos paviršiaus plotas;  
 $S_{ds}$  – sferinės formos dalelių paviršiaus plotas;  
 $T$  – temperatūra;  
 $T_{(hkl)}$  – tekstūros koeficientas;  
 $T_m$  – lydymosi temperatūra;  
 $T_{mat}$  – matavimo temperatūra;  
 $T_s$  – padėklo temperatūra;  
 $u$  – krūvininkų judris;  
 $U(t)$  ir  $I(t)$  – momentinės įtampos ir srovės vertės;  
 $U_0$  ir  $I_0$  – įtampos ir srovės stiprio amplitudės;  
 $v_g$  – augimo greitis;  
 $V_d$  – sferinės formos dalelių tūris;  
 $V_O$  – deguonies vakansija;

$[V_{O}^{\cdot\cdot}]$  – deguonies vakansijų koncentracija;  
 $z$  – atominis skaičius;  
 $z_i$  – krūvininko krūvio ženklą nusakantis dydis;  
 $z_{\pm}$  – nejudriojo defekto krūvio ženklą nusakantis dydis;  
 $Z$  – impedanso vertė;  
 $Z^{\perp}$  – impedansas statmenai elektrodams;  
 $Z_{\infty}^{\perp}$  – grūdelio impedansas statmenai elektrodams nevertinant erdvinio krūvio įtakos;  
 $\Delta Z^{\perp}$  – erdvinio krūvio srities impedansas statmenai elektrodams;  
 $Z_{gi}^{\perp}$  – grūdelių sandūros impedansas statmenai elektrodams;  
 $Z'$  – realioji impedanso dalis (rezistansas), atitinkanti  $R$ ;  
 $Q$  – dydis, atitinkantis kondensatoriaus talpą;  
 $w$  – grūdelių sandūra;  
 $w_d$  – laidžiosios zonos skersmuo;  
 $w_p$  – grūdelių ribų plotis;  
 $\alpha$  – absorbcijos koeficientas;  
 $\beta$  – difrakcinės smailės plotis pusiniame jos aukštyje, kai kristalitų dydį aprašanti funkcija turi Gauso arba Lorencio funkcijų formą;  
 $\gamma$  – paviršiaus įtemptis;  
 $\Delta Y^{\parallel}$  – erdvinio krūvio srities impedansas lygiagrečiai su elektrodais;  
 $\Delta x_k - 2\theta$  kampo skirtumas tarp  $K_{\alpha_2}$  ir  $K_{\alpha_1}$  smailių;  
 $\Delta E_{ES}$  – energija, kurios reikia atlikti šuoliui ant pakopos arba nuo jos;  
 $\Delta\phi$  – potencialų skirtumas grūdelio tūryje ir erdvinio krūvio zonoje;  
 $\Delta x_k$  – skaičiavimų intervalas su žingsniu  $k$ ;  
 $\varepsilon$  – santykinė dielektrinė konstanta;  
 $\eta_{at}^I, \eta_{at}^{II}, \eta_{at}^{III}$  – atsispindėję elektronai;  
 $\eta_{pr}^I, \eta_{pr}^{II}, \eta_{pr}^{III}$  – pirminiai elektronai;

$\theta$  – difrakcijos kampas;  
 $\theta_m$  – difrakcinio maksimumo kampas;  
 $\theta_d$  – kampas tarp garuojančio paviršiaus normalės ir garų kondensacijos vietos padėklo paviršiuje;  
 $\lambda$  – Debajaus nuotolis;  
 $\lambda_R$  – rentgeno spindulių bangos ilgis;  
 $\mu'_{O_2}$  – etaloninių dujų cheminis potencialas;  
 $\mu''_{O_2}$  – tiriamųjų dujų cheminis potencialas;  
 $\mu_O$  – deguonies jonų judris;  
 $\mu_e$  – elektronų judris;  
 $\nu$  – šuolių dažnis;  
 $\nu_f$  – fotonų dažnis;  
 $\rho_d$  – dangos tankis;  
 $\rho_m$  – savitasis medžiagos svoris;  
 $\sigma$  – savitasis laidis;  
 $\sigma_e^{\parallel}$  – savitasis elektroninis laidis;  
 $\sigma_{e,gb}^{\parallel}$  – savitasis elektroninis laidis grūdelių riboje;  
 $\sigma_{e,\infty}$  – savitasis elektroninis laidis grūdelio tūryje;  
 $\sigma_{gb}$  – grūdelių ribų savitasis laidis;  
 $\sigma_{gi}^{\perp}, \sigma_{sc}^{\perp}$  ir  $\sigma_{\infty}^{\perp}$  – erdvinio krūvio zonos, grūdelių sandūros, grūdelių laidžiai statmenai elektrodams;  
 $\sigma_m^{\perp}$  – savitasis laidis statmenai elektrodams;  
 $\sigma_m^{\parallel}$  – savitasis laidis lygiagrečiai su elektrodais;  
 $\sigma_{sc}^{\parallel}, \sigma_{gi}^{\parallel}$  ir  $\sigma_{\infty}^{\parallel}$  – erdvinio krūvio zonos, grūdelių sandūros, grūdelių laidžiai lygiagrečiai su elektrodais;  
 $\sigma_{V_{O}^{\cdot\cdot},\infty}$  – deguonies vakansijų savitasis laidis grūdelio tūryje;  
 $\sigma_{V_{O}^{\cdot\cdot}}^{\perp}$  – deguonies vakansijų savitasis laidis statmenai grūdelių ribai;  
 $\sigma_{V_{O}^{\cdot\cdot},gb}^{\perp}$  – deguonies vakansijų savitasis laidis statmenai grūdelių ribai;  
 $\tau$  – relaksacijos laikas;

$\varphi$  – fazių skirtumas;  
 $\varphi^A$  ir  $\varphi^{grūd}$  – atitinkamai  
elektrostatinis potencialas tam tikru  
atstumu nuo grūdelių sandūros ir  
elektrostatinis potencialas grūdelyje;  
 $\varphi_{pg}$  – kampas tarp padėklo paviršiaus  
ir garų srauto krypties;  
 $\phi_{\infty}$  – elektrinio lauko potencialas  
grūdelio tūryje;  
 $\phi_0$  – elektrinio lauko potencialas  
grūdelių sandūroje, skaičiavimų  
intervalo taške;

$\phi_{x_k}$  – elektrinio lauko potencialas  
atitinkamame taške;  
 $\phi_s$  – spektrometro išlaisvinimo darbo  
funkcija, kuri yra eliminuojama  
kalibruojant spektrometrą;  
 $\omega$  – kampinis dažnis;  
 $2\lambda$  – erdvinio krūvio zonos plotis;  
 $2b$  – grūdelio riba;  
 $2r_0$  – elektronų pluošto spindulys.

## IVADAS

O<sub>2</sub>, CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> dujų monitoringas, alternatyvūs deguonies, vandenilio ir energijos gavybos būdai yra labai svarbūs transporte, plieno, stiklo ir popieriaus gamybos sektoriuose, maisto pramonėje bei energetikoje [1-3]. Dujų kiekio stebėseną atliekama naudojant O<sub>2</sub>, CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> dujų jutiklius [4-9]. Vandenilis gali būti išgaunamas naudojant elektrolizerius, o energija – kietakūnio oksido kuro elementus [10, 11]. Visuose šiuose įrenginiuose yra naudojami deguonies jonų laidininkai.

Deguonies joninių laidininkų gamybai yra naudojamos ZrO<sub>2</sub>, LaGaO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>, La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, LnBO<sub>3</sub> (B=Al, In, Sc, Y) pagrindo bei apatito struktūros keramikos. Tačiau ne visos medžiagos yra tinkamos, nes joniniai laidininkai privalo turėti didelį savitąjį joninį laidį ( $\geq 0,05$  S/cm) mažą savitąjį elektroninį laidį, panašius elektrolito ir elektrodų terminio plėtimosi koeficientus, išlaikyti stabilią kristalinę bei elektroninę struktūrą plačiame temperatūros ir slėgio intervale, būti mechaniškai tvirti ir pigūs. Be to, neturi būti cheminių reakcijų su elektrodų medžiagomis [12]. Pavyzdžiui, La<sub>0,85</sub>Sr<sub>0,15</sub>Ga<sub>0,2</sub>Mg<sub>0,2</sub>O<sub>2,825</sub> (LSGM) sintezė yra sudėtinga ir brangi, nors ši keramika pasižymi dideliu savituoju deguonies jonų laidžiu [13, 14]. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramikos neišlaiko stabilios kristalinės struktūros [15, 16]. Netgi Y<sub>0,08</sub>Zr<sub>0,92</sub>O<sub>2</sub> (8YSZ) turi trūkumų, nors yra laikomas vienu geriausių joninių laidininkų. Didžiausias trūkumas yra reakcija su La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>MnO katodais [17]. To nepastebėta naudojant Sm<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> (SDC) keramikas. SDC keramikos nereaguoja su elektrodų medžiagomis, išlaiko stabilią kristalinę struktūrą iki lydymosi temperatūros, o jų gamyba yra pigesnė nei LSGM. Be to, Sm<sub>0,15</sub>Ce<sub>0,85</sub>O<sub>2-δ</sub> (0,018 S/cm) pasižymi didesniu savituoju deguonies jonų laidžiu nei 8YSZ (0,0064 S/cm) vidutinėje temperatūroje (600 °C) [13, 18-22]. Tačiau, krintant O<sub>2</sub> slėgiui ir kylant temperatūrai, deguonis difunduoja iš elektrolito [23]. Dėl to įvyksta Ce<sup>4+</sup> redukcija į Ce<sup>3+</sup>, o tai lemia n tipo laidumo atsiradimą [24-27]. Taigi tokiu atveju SDC tampa joniniu-elektroniniu laidininku. Viską įvertinus, galima manyti, kad SDC yra optimalus pasirinkimas vidutinėje temperatūroje (600 °C).

SDC elektrinės savybės priklauso nuo Sm priemaišų koncentracijos, darbinės temperatūros, deguonies slėgio, deguonies jonų migracijos krypties ir mikrostruktūros. Yra nustatyta, kad didžiausiu savituoju joniniu laidžiu pasižymi CeO<sub>2</sub>, legiruotas 15 mol% Sm, nes esant šiai koncentracijai vakansijų aktyvacijos energija yra mažiausia [19]. Kitas būdas modifikuoti elektrines keramikų savybes yra keisti kristalitų dydį. Deguonies vakansijų koncentracija grūdelyje ir grūdelių ribose skiriasi. Erdvinio krūvio zonoje, netoli grūdelių sandūros, deguonies vakansijų koncentracija gerokai sumažėja, o elektronų koncentracija išauga [28-30]. Pagal „Brick layer“ modelį, savitasis deguonies jonų laidis grūdelio tūryje yra didesnis nei statmenai per grūdelių ribą, o elektronų savitasis laidis yra didesnis grūdelių ribose nei grūdelio tūryje [31]. Taigi, mažėjant grūdeliams, mažėja savitasis joninis laidis ir didėja savitasis elektroninis laidis, nes išauga santykis tarp grūdelių pločio ( $L$ ) ir grūdelių ribų pločio ( $2b$ ):  $2b/L$  [32].

Mikrostruktūrinės savybės priklauso nuo pasirinkto formavimo metodo bei formavimo parametrų. Joninius laidininkus galima formuoti keletu skirtingų būdų. Vienas iš jų yra keraminių tablečių formavimas iš miltelių juos presuojant ir

atkaitinant aukštoje temperatūroje. Kitas būdas yra plonųjų sluoksnių formavimas ant jau paruoštų elektrodų. Pastarasis būdas yra geresnis tuo, kad galima suformuoti itin plonas keramikas, pasižyminčias gera adhezija su elektrodų paviršiumi. Ploniesiems sluoksniams formuoti sunaudojama mažiau medžiagų, priemaišos išsidėsto tolygiai visame sluoksnyje, be to, išvengiama keramikų užteršimo.

Plonuosius sluoksnius galima formuoti taikant garinimo elektronų pluoštelio metodą. Jo pranašumai prieš kitus metodus išryškėja garinant aukštą lydymosi temperatūrą turinčias medžiagas – medžiaga gali įkaisti iki ~3000–4000 °C temperatūros. Todėl šis metodas puikiai tinka garinti keramikoms, pvz., CeO<sub>2</sub> (lydymosi temperatūra – 2600 °C). Be to, jis suteikia galimybę kontroliuoti augimo greitį 0,02–10 nm/s intervale ir grūdelių dydį. Taip pat plonieji sluoksniai, suformuoti šiuo metodu, yra švarūs ir vienalyčiai.

Pagrindiniai formavimo parametrai, turintys įtakos medžiagų savybėms, yra augimo greitis, padėklo temperatūra, slėgis ir garinamų miltelių savitasis paviršiaus plotas. Temperatūros ir augimo greičio įtaka yra gana gerai ištirta. Tačiau labai mažai tyrinėta miltelių savitojo paviršiaus ploto įtaka plonųjų sluoksnių savybėms. Yra keletas D. Virbuko darbų, kuriuose nagrinėjama garinamų cerio oksido miltelių savitojo paviršiaus ploto įtaka plonųjų sluoksnių savybėms. Jis nagrinėjo Gd<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2-δ</sub> ( $S_{BET}$ : 6,44; 36,2; 201 m<sup>2</sup>/g), Gd<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub> ( $S_{BET}$ : 5,8; 32,8; 220 m<sup>2</sup>/g) ir Sm<sub>0,15</sub>Ce<sub>0,85</sub>O<sub>2-δ</sub> ( $S_{BET}$ : 8; 39,3; 195 m<sup>2</sup>/g) plonuosius sluoksnius, suformuotus ant kambario temperatūros padėklų palaikant 0,2–1,6 nm/s augimo greitį [33-35]. Jo darbuose nebuvo tirta padėklo temperatūros įtaka plonųjų sluoksnių savybėms. Taip pat nebuvo tyrinėjama miltelių savitojo paviršiaus ploto, padėklo rūšies ir augimo greičio įtaka plonųjų sluoksnių savybėms, kai padėklo temperatūra yra aukštesnė nei kambario temperatūra.

Todėl buvo nuspręsta suformuoti plonuosius Sm<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub> sluoksnius, panaudojant skirtingo paviršiaus ploto miltelius: 6,2 m<sup>2</sup>/g, 11,3 m<sup>2</sup>/g, 38,8 m<sup>2</sup>/g, 201,3 m<sup>2</sup>/g. Sluoksniai buvo suformuoti ant SiO<sub>2</sub>, Alloy600, Si(100), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklų, kurių temperatūra buvo 50 °C, 150 °C, 300 °C, 450 °C, 600 °C. Taip pat buvo palaikomas skirtingas augimo greitis: 0,2 nm/s, 0,4 nm/s, 0,8 nm/s, 1,2 nm/s, 1,6 nm/s.

Vėliau buvo atlikta išsami suformuotų plonųjų sluoksnių mikrostruktūros, paviršiaus morfologijos ir elektrinių savybių analizė. Tyrimams buvo taikomi rentgeno struktūrinės analizės, skenuojamosios elektroninės mikroskopijos, atominių jėgų mikroskopijos, rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometrijos, elektrocheminio impedanso spektrometrijos, optinės spektrometrijos ir profilometrijos metodai.

## Disertacijos tikslas

Pagrindinis darbo tikslas – nustatyti garinamų miltelių savitojo paviršiaus ploto, augimo greičio, padėklo temperatūros ir padėklo rūšies įtaką plonųjų Sm<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub> (SDC) sluoksnių, suformuotų vakuuminio garinimo panaudojant elektronų pluoštelio metodu, savybėms.

Siekiant įgyvendinti šį tikslą, buvo sprendžiami šie **uždaviniai**:

1. Suformuoti plonuosius SDC sluoksnius, garinant skirtingo paviršiaus ploto – 6,2 m<sup>2</sup>/g, 11,3 m<sup>2</sup>/g, 38,8 m<sup>2</sup>/g, 201,3 m<sup>2</sup>/g – miltelius ant 50 °C, 150 °C,

300 °C, 450 °C, 600 °C temperatūros SiO<sub>2</sub>, Alloy600, Si(100), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklų, palaikant 0,2 nm/s, 0,4 nm/s, 0,8 nm/s, 1,2 nm/s, 1,6 nm/s augimo greitį.

2. Rasti plonųjų SDC sluoksnių mikrostruktūros, paviršiaus morfologijos, elektrinių ir optinių savybių priklausomybes nuo garinamų miltelių savitojo paviršiaus ploto, padėklo temperatūros, padėklo rūšies ir augimo greičio.

3. Išanalizuoti ir aptarti priežastis bei procesus, lemiančius plonųjų SDC sluoksnių mikrostruktūros, paviršiaus morfologijos, elektrinių ir optinių savybių kitimą priklausomai nuo technologinių formavimo parametrų.

### **Darbo naujumas**

1. Parodyta, kad naudojant didesnio savitojo paviršiaus ploto SDC miltelius elektronų pluošto galia, kurios reikia tam pačiam augimo greičiui pasiekti, yra mažesnė, nes dalelių paviršiuje esantys atomai turi silpnesnę ryšio energiją nei atomai dalelių tūryje.

2. Pirmą kartą ištirta garinamų SDC miltelių savitojo paviršiaus ploto įtaka plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų aukštesnėje nei kambario temperatūroje, mikrostruktūrai ir nustatyta, kad, naudojant 450–600 °C temperatūros padėklus ir (arba) palaikant 1,2–1,6 nm/s augimo greitį, vyraujanti (111) kristalografinė orientacija keičiasi į (200), (220) arba (311), naudojant 6,2 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius, į (220) arba (311), naudojant 11,3 m<sup>2</sup>/g ir 38,8 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius, ir į (311) arba (222), naudojant 201,3 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius.

3. Pirmą kartą ištirta ir parodyta, kad, augant kristalitų dydžiui, didėja plonųjų SDC sluoksnių draustinės juostos plotis dėl mažėjančios Ce<sup>4+</sup> redukcijos į Ce<sup>3+</sup>.

4. Paviršiaus šiurkštumo kitimas susietas su kristalitų augimo kinetika, t. y. parodyta, kad plonųjų SDC sluoksnių paviršiaus šiurkštumas kinta dėl skirtingo kristalitų augimo greičio statmenai padėklui ir lygiagrečiai su juo, naudojant skirtingos temperatūros padėklus.

### **Autoriaus indėlis**

1. Suformuoti plonieji SDC sluoksniai.
2. Ištirtos mikrostruktūrinės, morfologinės, optinės ir elektrinės savybės, taikant XRD, SEM, EDS, XPS, UV-VIS, AFM ir EIS metodus.

### **Disertacijos sandara ir apimtis**

Disertaciją sudaro įvadas, literatūros apžvalgos, eksperimentinės įrangos ir tyrimų metodikos, rezultatų aptarimo skyriai, išvados, cituojamos literatūros sąrašas. Disertacijos apimtis – 166 puslapiai. Joje pateikti 129 paveiksai, 30 lentelių ir 238 literatūros šaltiniai.

### **Disertacijos aprobacija**

Mokslinių tyrimų rezultatai, aprašomi disertacijoje, buvo pristatyti tarptautinėse bei nacionalinėse konferencijose ir publikuoti žurnaluose, turinčiuose citavimo indeksą.

**Disertacijos tyrimų rezultatai buvo publikuoti šiuose į „Web of Science Core Collection (Clarivate Analytics)“ duomenų bazę įtrauktuose moksliniuose žurnaluose:**

1. [D1] Sriubas, M., Laukaitis, G. *The influence of the technological parameters on the ionic conductivity of samarium doped ceria thin films*. Material Science (Medžiagotyra), 2015. **21**(1).

2. [D2] Sriubas, M., Pamakštys, K., Laukaitis, G. *Investigation of microstructure and electrical properties of Sm doped ceria thin films*. Solid State Ionics, 2017. **302**, p. 165–172.

3. [D3] Virbukas, D., Sriubas, M., Laukaitis, G. *Structural and electrical study of samarium doped cerium oxide thin films prepared by e-beam evaporation*. Solid State Ionics, 2015. **271**, p. 98–102.

4. [D4] Sriubas, M., Bočkutė, K., Virbukas, D., Laukaitis, G. *Dynamics of electrical charge carriers in Mg-doped TiO<sub>2</sub> thin films under reducing conditions*. Journal of Vibroengineering, 2015. **17**(6), p. 2743–3391.

**Disertacijos tyrimų rezultatai buvo publikuoti šiame „Web of Science Core Collection (Clarivate Analytics)“ duomenų bazėje referuojamame leidinyje:**

1. [D5] Sriubas, M., et al. *Investigation of the Properties of Ca-doped TiO<sub>2</sub> Thin Films Formed by e-beam Evaporation*. Procedia Engineering, 2014. **98**, p. 133–138.

**Straipsnis kitame recenzuojamame leidinyje:**

1. Sriubas, M., Laukaitis, G. *The properties of calcium doped titanium oxide thin films*. Radiation interaction with materials: fundamentals and applications 2014: 5th international conference, Kaunas, Lithuania, May 12–15, 2014: program and materials / Kaunas University of Technology. p. 179–182.

**Kitos publikacijos:**

1. Sriubas, M., Laukaitis, G. Plonų Mg<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> sluoksnių, suformuotų garinant elektronų pluošteliu, savybių tyrimas // 41-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, 2015 m. birželio 17–19 d., Vilnius : programa ir pranešimų tezės / Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, Kauno technologijos universitetas, Lietuvos fizikų draugija. Vilnius: Vilniaus universitetas, ISBN 9786099551128. p. 260.

2. Sriubas, M., Laukaitis, G. Technologinių parametų įtaka plonų samariu legiruotų cerio oksido sluoksnių savitajam joniniam laidžiui. Medžiagų inžinerija'2013. Lietuva, Kaunas, 2013.

**Disertacijos rezultatai aprobuoti 5 tarptautinėse ir 2 nacionalinėse konferencijose:**

1. Sriubas, M., Laukaitis, G. Technologinių parametų įtaka plonų samariu legiruotų cerio oksido sluoksnių savitajam joniniam laidžiui. Medžiagų inžinerija'2013. Lietuva, Kaunas, 2013.



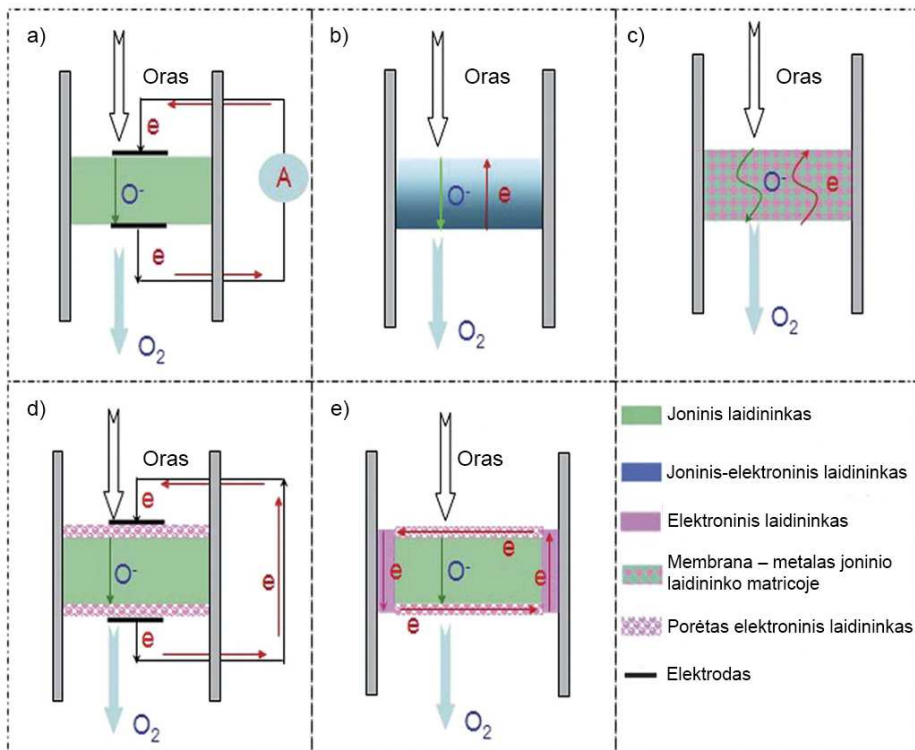
2. Sriubas, M., Laukaitis, G., Gajauskaitė, A., Bočkutė, K. The Properties of calcium doped titanium oxide thin films. 5th International Conference on Radiation interaction with materials: fundamentals and applications. Lietuva, Kaunas, 2014.
3. Virbukas, D., Laukaitis, G., Sriubas, M. Structural and Electrical Study of Samarium Doped Cerium Oxide Thin Films Prepared by E-beam Evaporation. 11th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. Lenkija, Gdanskas, 2014.
4. Sriubas, M., Laukaitis, G. Plonų  $Mg_xTi_{1-x}O_2$  sluoksnių, suformuotų garinant elektronų pluošteliu, savybių tyrimas. 41-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija.
5. Sriubas, M., Laukaitis, G. Mg and Ca doping influence on the microstructure and the properties of  $TiO_2$  thin films. 2015 Inter-Academia, 28–30 September 2015. Hamamatsu, Japan.
6. Sriubas, M., Laukaitis, G., Bočkutė, K., Pamakštys, K., Kainbaev, N., Ramanauskas, M. Investigation of microstructure and electrical properties of Sm doped ceria thin films. 12th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. Lietuva, Kaunas, 2016-07-03.
7. Sriubas, M., Kainbaev, N., Laukaitis, G. Influence of substrate temperature, deposition rate, and evaporating material properties on microstructure and surface morphology of SDC thin films deposited by e-beam technique. 2016 Inter-Academia. 26–28 September 2016. Warsaw, Poland.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Deguonies jonų laidininkų naudojimas

### Deguonies siurblys

Deguonis yra viena iš dažniausiai pramonėje naudojamų dujų. Kasmet išgaunama beveik  $1 \cdot 10^{11}$  kg deguonies [36] ir šių dujų paklausa vis labiau auga. Todėl labai svarbu gebėti kuo įvairesniais būdais išgauti kuo daugiau  $O_2$  dujų. Šiuo metu yra du pagrindiniai  $O_2$  gavybos būdai: erogeninis distiliavimas ir nekriogeninis distiliavimas [37, 38]. Neseniai atsirado trečias būdas išgauti deguonį iš oro ( $N_2 - 78,06\%$ ,  $O_2 - 20,94\%$ , kt. -  $1\%$ ) – panaudojant deguonies siurblius, kurių pagrindinė komponentė yra joniniu laidumu pasižyminti keramika. Gali būti naudojamos cirkonio, cerio, bismuto pagrindo bei perovskito tipo keramikos [39]. Cerio pagrindo keramikos kelia vis didesnę susidomėjimą dėl didelio savitojo laidžio vidutinėje temperatūroje ( $500-700\text{ }^\circ\text{C}$ ) ir cheminio stabilumo [40-42].



**1.1 pav.** Deguonies atskyrimo membranos: a) grynojo joninio laidumo membrana, b) mišraus joninio-elektroninio laidumo membrana, c) dviejų fazių mišraus joninio-elektroninio laidumo membrana, d) grynojo joninio laidumo membrana su porėtais elektroninio laidumo elektrodais, e) grynojo joninio laidumo membrana su porėtais elektroninio laidumo elektrodais ir elektroninio laidumo sandarikliais iš šonų [43]

Deguonies siurblius galima skirstyti į dvi grupes: siurblius, kuriems reikia išorinio maitinimo šaltinio, ir siurblius, kuriems nereikia išorinio maitinimo

šaltinio (**1.1 pav.**) [43, 44]. Deguonies siurbliuose, kuriuose naudojamas išorinis maitinimo šaltinis, deguonies jonai migruoja per membraną dėl elektrinio potencialo gradiento, o elektronus tiekia maitinimo šaltinis (**1.1 pav., a**). Deguonies siurbliuose, kuriems nereikia maitinimo šaltinio, yra naudojamos (**1.1 pav., b, c, d, e**):

- 1) mišraus joninio-elektroninio laidumo membranos;
- 2) kompozitinės membranos, kai į joninio laidininko matricą yra įterpiamas metalas (Ag, Pd, Au, Pt);
- 3) porėti elektrodai, kurie yra sujungti laidu;
- 4) metalinis (Ag) sandariklis.

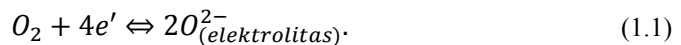
Tokiu atveju deguonies jonai juda per membraną, o elektronai – išorine grandine. Deguonies jonų migracija vyksta dėl susidariusio koncentracijų gradiento. Deguonies siurblio veikimo mechanizmas gali skirtis priklausomai nuo membranos medžiagos laidumo rūšies ir konstrukcijos, tačiau bendruoju atveju siurblio veikimą galima išskaidyti į kelis žingsnius [36]:

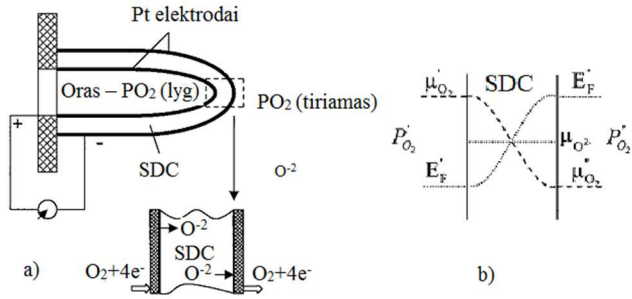
- 1) oro srauto tiekimas;
- 2) deguonies molekulių redukcija į deguonies jonus:  $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ ;
- 3)  $O^{2-}$  jonų migracija per membraną ir  $e^-$  migracija per membraną arba išorine grandine;
- 4)  $O^{2-}$  jonų oksidacijos reakcija:  $O^{2-} - 2e^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2$ .

### Dujų jutikliai

Dujų jutikliai yra naudojami automobilių, plieno, stiklo, popieriaus, maisto pramonėje. Taip pat jie gali būti naudojami žemės ūkyje bei energetikoje [1]. Dujų jutikliai skirti matuoti įvairiai  $O_2$ ,  $CO_x$ ,  $NO_x$  koncentracijai. Dėl naudojimo sričių įvairovės jie turi būti jautrūs ir chemiškai stabilūs [8]. Šiuose jutikliuose yra naudojamas itriu stabilizuotas cirkonio oksidas. Tačiau galima panaudoti ir kitokius joninius laidininkus. Vienas iš jų yra gadoliniu arba samariu legiruotas cerio oksidas. Dujų jutikliai galėtų pakeisti cirkonio laidininkus, nes išlaiko stabilią fluorito tipo gardelę nuo kambario temperatūros iki lydymosi temperatūros, pasižymi didesniu savituoju joniniu laidžiu žemesnėje nei 700 °C temperatūroje ir yra chemiškai stabilūs.

Dujų jutikliai yra skirstomi į elektrovaros ir sočiosios srovės jutiklius. Galima elektrovaros tipo deguonies dujų jutiklio konstrukcija pateikta **1.2 pav.** Jutiklį sudaro porėti platinos elektrodai, tarp jų esantis joninis laidininkas bei prie Pt elektrodų prijungtas voltmetras. Viena detektoriaus pusė sąveikauja su tiriamosiomis dujomis, o kita – su etaloninėmis, pvz., oru –  $P_{O_2(lyg)}$ . Elektrodų ir elektrolito sandūroje vykstančias reakcijas galima aprašyti taip:





**1.2 pav.** Elektrovaros tipo dujų jutiklio schema: a) jutiklio pjūvis ( $P_{O_2(lyg)}$  – etaloninės dujos,  $P_{O_2}$  – tiriamosios dujos), b) cheminio potencialo profiliai ( $\mu'_{O_2}$  – etaloninių dujų cheminis potencialas,  $\mu''_{O_2}$  – tiriamųjų dujų cheminis potencialas,  $P'_{O_2}$  – etaloninių dujų slėgis,  $P''_{O_2}$  – tiriamųjų dujų slėgis,  $E_F$  – Fermio energija) [4, 8]

Deguonies slėgis daro poveikį cheminio potencialo vertėms ties elektrolito ir elektrodo sandūromis, o kartu ir Fermio energijos pokyčiui:

$$\Delta E_F = -\frac{1}{4}(\mu'_{O_2} - \mu''_{O_2}) = -\frac{kT}{4e} \ln \left( \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \right); \quad (1.2)$$

čia  $\mu'_{O_2}$  – cheminis potencialas etaloninių dujų pusėje,  $\mu''_{O_2}$  – cheminis potencialas tiriamųjų dujų pusėje,  $k$  – Bolcmano konstanta,  $P'_{O_2}$  – etaloninių dujų slėgis,  $P''_{O_2}$  – tiriamųjų dujų slėgis,  $T$  – temperatūra.

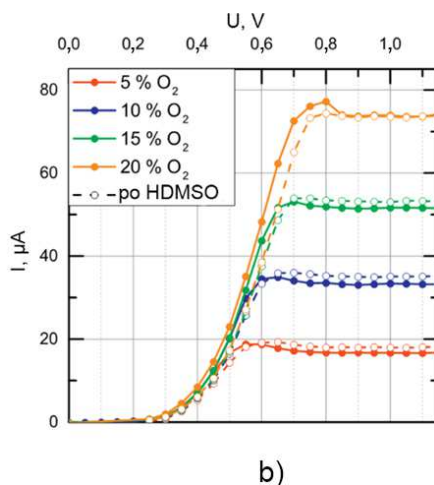
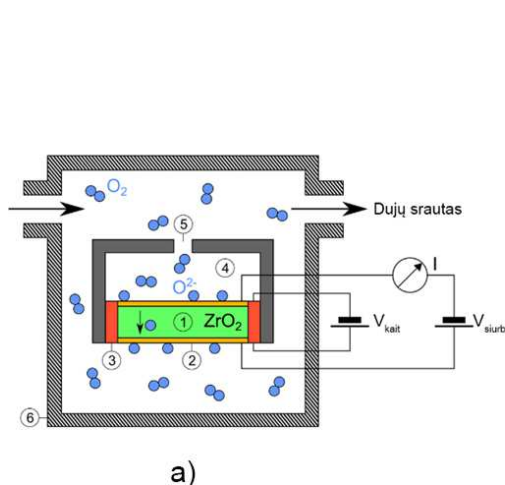
Tai atitinka Nernsto lygtį, kur elektrovara yra proporcinga deguonies slėgių skirtingose membranos pusėse santykiui:

$$evj = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \right); \quad (1.3)$$

čia  $R$  – universalioji dujų konstanta,  $F$  – Faradėjaus konstanta,  $T$  – temperatūra,  $P'_{O_2}$  – etaloninių dujų slėgis,  $P''_{O_2}$  – tiriamųjų dujų slėgis.

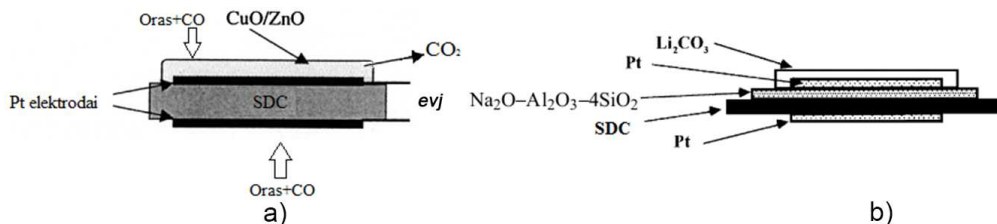
Taigi, pamatavus elektrovarą ir pasinaudojus Nernsto lygtimi, galima apskaičiuoti tiriamųjų dujų slėgį.

Kita jutiklių rūšis yra sočiosios srovės jutikliai. Galima tokio dujų jutiklio konstrukcija pavaizduota **1.3 pav.** Jutiklį sudaro deguonies jonų laidininkas (1), elektrodai (2), kaitintuvas (3), difuzijos barjeras (5) ir matavimo indas (6). Šio jutiklio darbo principas paremtas sočiosios srovės, tekančios per elektrolitą, matavimu. Esant tam tikrai įtampos vertei visas per difuzijos barjerą patekęs deguonis yra perpumpuojamas į kitą elektrolito pusę, pasiekama soties srovė (**1.3 pav., b**). Priklausomai nuo deguonies koncentracijos aplinkoje, gaunama soties srovės vertė yra skirtinga.



**1.3 pav.** Sočiosios srovės O<sub>2</sub> jutiklio a) schema (deguonies jonų laidininkas (1), elektrodai (2), kaitintuvas (3), kamera (4), difuzijos barjeras (5), matavimo indas (6)), b) voltamperinė charakteristika esant skirtingam deguonies slėgiui (HDMSO – po poveikio heksametildisiloksanu O[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>) [5, 9]

CO ir CO<sub>2</sub> jutiklių veikimo principas labai panašus į deguonies jutiklių veikimą. CO jutiklį sudaro deguonies jonų laidininkas, Pt elektrodai, CuO/ZnO arba  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sluoksnis ant vieno iš elektrodų (**1.4 pav., a**).



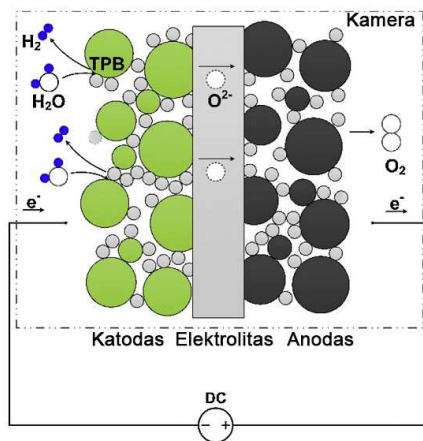
**1.4 pav.** a) CO jutiklio struktūrinė schema (evj – elektrovara) ir b) CO<sub>2</sub> jutiklio struktūrinė schema [6, 7]

Padėjus jutiklį aplinkoje, kurioje yra CO dujų, vienoje jutiklio pusėje CO yra adsorbuojamos ant porėtų Pt/CuO/ZnO arba Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elektrodų paviršiaus, o kitoje pusėje vyksta deguonies redukcija. Kadangi Cu/Zn arba  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veikia kaip katalizatoriai, vyksta sparti CO oksidacija. Oksidacijoje nedalyvavusio deguonies koncentracija prie Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arba Pt/CuO/ZnO elektrodo mažesnė nei prie Pt elektrodo. Todėl susidaro cheminio potencialo skirtumas skirtingose joninio laidininko pusėse, t. y. atsiranda elektrovara, pagal kurios vertę galima nustatyti CO koncentraciją.

CO<sub>2</sub> jutiklis yra sudarytas iš deguonies jonų laidininko, Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4SiO<sub>2</sub> sluoksnio (40  $\mu$ m), Pt elektrodų bei Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sluoksnio (**1.4 pav., b**). Darbo metu jutiklis yra dedamas į tiriamąją aplinką. Šiame jutiklyje, kaip ir prieš tai buvusiame, dėl skirtingo CO<sub>2</sub> reakcijų su skirtingais elektrodais greičio susidaro cheminio potencialo skirtumas ir elektrovara.

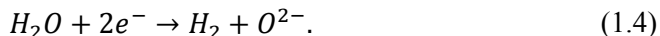
## Elektrolizeris

Vandenilis yra plačiausiai paplitęs elementas Žemėje. Tačiau natūraliomis sąlygomis jis egzistuoja tik junginiuose, pavyzdžiui, vandenyje. Vandenilis išgaunamas įvairiais būdais: garų reformingu, elektrolize, biofotolize, fotokatalitinių reakcijų metu [2]. Plačiausiai taikomas garų reformingas. Tačiau ši technologija nėra švari, nes energija, kurios reikia ją taikant, gaunama deginant iškastinį kurą. Vandenilio gavyba elektrolizės metodu gali būti taikoma kaip alternatyva garų reformingui. Vandenilio gavybai elektrolizės metodu yra naudojamas elektrolizeris. Jį sudaro katodas, elektrolitas, anodas, maitinimo šaltinis bei kamera, kurioje palaikoma aukšta temperatūra (**1.5 pav.**) [11]. Katodas gali būti pagamintas iš Pt, Ni arba Co [45]. Tauriųjų metalų katodai yra nepraktiški dėl jų kainos. Todėl yra pasirenkamas Ni dėl jo cheminio reaktyvumo. Siekiant padidinti elektrocheminės reakcijos zoną, nikelis yra maišomas su deguonies jonų laidininku, kuris naudojamas elektrolite. Taigi dažniausiai naudojama katodo medžiaga yra Ni-YSZ mišinys. Naujausi tyrimai rodo, kad dar geresni rezultatai gali būti pasiekti naudojant  $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$  medžiagą [11]. Anodams yra naudojamos Au, Pt,  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$  arba  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$  medžiagos. Elektrolitais gali būti medžiagos, pasižyminčios dideliu deguonies jonų laidumu ir mažu elektronų laidumu. Tai gali būti YSZ arba LSGM ( $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,825}$ ). Taip pat buvo nustatyta, kad GDC ( $\text{Gd}_{0,15}\text{Ce}_{0,85}\text{O}_2$ ) ir SDC ( $\text{Sm}_{0,15}\text{Ce}_{0,85}\text{O}_2$ ) yra netinkamos medžiagos elektrolitui dėl  $\text{Ce}^{4+}$  redukcijos į  $\text{Ce}^{3+}$  [46, 47]. Tačiau SDC arba GDC gali būti panaudojamas kaip barjerinis sluoksnis tarp YSZ elektrolito ir  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  anodo, siekiant išvengti  $\text{MnO}_x$  difuzijos į YSZ [45, 48].



**1.5 pav.** Kietakūnio oksido elektrolizerio schema [11]

Elektrolizerio darbo metu link katodo yra tiekiamas vanduo arba vandens garai.  $\text{H}_2\text{O}$  skyla į vandenilį ir deguonies anijonus:



Deguonies anijonai dėl maitinimo šaltinio sukurto potencialų skirtumo difunduoja link anodo. Prie anodo įvyksta deguonies jonų oksidacija ir jungimasis į deguonies molekules:

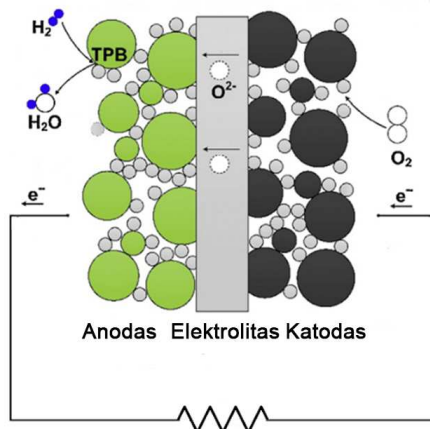


Anodinė ir katodinė sritys yra atskirtos elektrolitu, todėl vienoje membranos pusėje kaupiasi deguonis, o kitoje vandenilis.

### Kietakūnio oksido kuro elementas

Senkant iškastinio kuro ištekliams ir didėjant oro užterštumui, yra ieškoma alternatyvių energijos šaltinių. Tokiu šaltiniu laikomas kietakūnio oksido kuro elementas (KOKE) [3]. Jis sudarytas iš anodo, katodo, elektrolito ir apkrovos (**1.6 pav.**). Į anodą yra tiekiamas kuras ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ), o į katodą  $O_2$ . Anodai gaminami iš Pt, Ni arba Ni ir elektrolito medžiagos mišinio (Ni-YSZ, Ni-GDC, Ni-SDC). Elektrolitai – iš  $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$  (YSZ),  $(Ce_{0,90}Gd_{0,10})O_{1,95}$  (GDC),  $(Ce_{0,85}Y_{0,15})O_{1,925}$  (SDC),  $(La_{0,80}Sr_{0,20})(Ga_{0,90}Mg_{0,10})O_{2,85}$  (LSGM),  $(Ce_{0,85}Sm_{0,15})O_{1,925}$  [49]. Katodai – iš Au, Pt,  $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ ,  $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$  arba  $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$  medžiagų.

Komponentai turi atitikti tam tikrus reikalavimus [50]. Elektrolitai privalo turėti didelį savitąjį deguonies joninį laidį, mažą savitąjį elektroninį laidį, didelį tankį, mechaninį stabilumą bei cheminį reaktyvumą. Elektrodo medžiagos turi būti katalitiškai aktyvios, porėtos, turinčios didelį joninį bei elektroninį laidį. Visi elementai turi turėti panašius temperatūrinio plėtimosi koeficientus, gerą adheziją, cheminį suderinamumą (turi nevykti komponentų medžiagos difuzija viena į kitą).

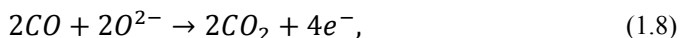
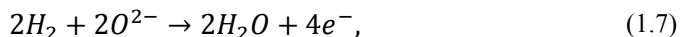


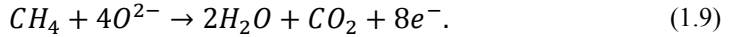
**1.6 pav.** Kietakūnio oksido kuro elemento struktūrinė schema [10]

Katodo srityje deguonies molekulės yra redukuojamos į deguonies jonus:



Tada  $O^{2-}$  jonai migruoja per joninį laidininką link anodo. Anodo srityje  $O^{2-}$  jonai reaguoja su vandeniliu, anglies monoksidu arba metanu:





Reakcijos metu susidaro vanduo ar anglies dioksidas, atpalaiduojami elektronai ir išsiskiria šiluma [51, 52].

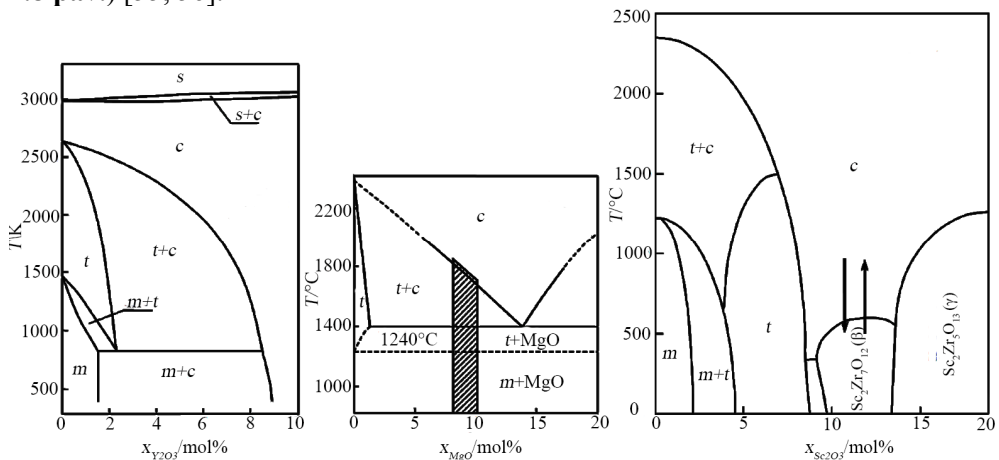
## 1.2. Deguonies jonų laidininkų rūšys

Deguonies joninius laidininkus galima suskirstyti į 7 pagrindines rūšis: cirkonio,  $LaGaO_3$ , cerio,  $\delta-Bi_2O_3$  ir  $Bi_4V_2O_{11}$ ,  $La_2Mo_2O_9$ ,  $LnBO_3$  ( $B=Al, In, Sc, Y$ ) pagrindo bei apatito struktūros elektrolitus. Tačiau ne visi joniniai laidininkai yra tinkami naudoti kaip elektrolitai. Joniniai laidininkai privalo turėti didelį savitąjį joninį laidį ( $\geq 0,05$  S/cm), mažą savitąjį elektroninį laidį, panašius elektrolito ir elektrodų terminio plėtimosi koeficientus, išlaikyti stabilią kristalinę bei elektroninę struktūrą plačiame temperatūros ir slėgio intervale, būti mechaniškai tvirti ir pigūs. Be to, neturi būti cheminių reakcijų su elektrodų medžiagomis [12]. Siekiant palyginti joninius laidininkus tarpusavyje, toliau apibūdinama kiekviena jų rūšis.

### Cirkonio oksido joniniai laidininkai

Grynas  $ZrO_2$  nėra geras joninis laidininkas dėl kelių priežasčių.  $ZrO_2$  pasižymi mažu savituoju joniniu laidžiu dėl mažo vakansijų skaičiaus ir iki  $1170^\circ C$  temperatūros turi monoklininę struktūrą, kuri nepasižymi dideliu savituoju joniniu laidžiu [53, 54]. Taip pat galima paminėti, kad keičiantis temperatūrai vyksta faziniai virsmai ( $1170^\circ C$  temperatūroje tetragoninė;  $2370^\circ C$  temperatūroje kubinė), dėl kurių keičiasi  $ZrO_2$  tūris (3–5 %), atsiranda įtempimų bei defektų.

Siekiant pagerinti savitąjį joninį laidį ir stabilizuoti kubinę gardelę,  $ZrO_2$  legiruojamas divalentėmis arba trivalentėmis priemaisomis:  $CaO, MgO, Y_2O_3, Sc_2O_3, Nd_2O_3, Gd_2O_3, Yb_2O_3$  ir t. t. Priemaišos stabilizuoja kubinę  $ZrO_2$  gardelę ir sukuria deguonies vakansijas, kurios padidina savitąjį joninį laidį (**1.7 pav.** ir **1.8 pav.**) [55, 56].

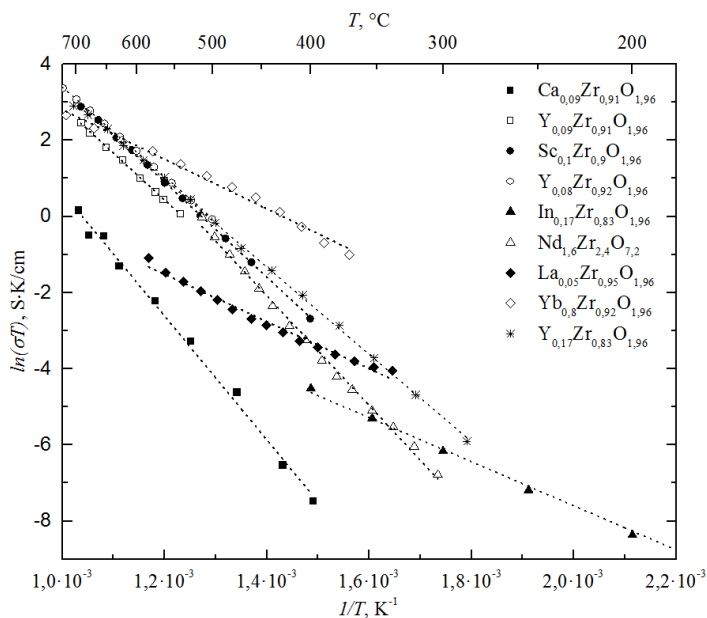


**1.7 pav.** a)  $Y_2O_3$  legiruoto  $ZrO_2$  fazinė diagrama ( $m$  – monoklininė gardelė,  $c$  – kubinė gardelė,  $t$  – tetragoninė gardelė,  $s$  – skystoji fazė), b)  $MgO$  legiruoto  $ZrO_2$  fazinė diagrama ir c)  $Sc_2O_3$  legiruoto  $ZrO_2$  fazinė diagrama [56]



Iš fazinių diagramų matyti, kad priklausomai nuo priemaišų koncentracijos ir temperatūros  $ZrO_2$  gali įgyti kubinę, tetragoninę arba monoklininę struktūrą. Vienintelis itris (>9 %) stabilizuoja kubinę (fluorito tipo) struktūrą žemoje temperatūroje (<500 °C). Be to, stabilizuota kubinė struktūra nesikeičia iki pat ~3000 °C lydymosi temperatūros. Naudojant kitas priemaišas, reikalinga aukštesnė temperatūra norint gauti kubinę struktūrą. Pavyzdžiui, MgO legiruojant cirkonio oksidą žemiausia temperatūra, kuriai esant gaunama kubinė struktūra, yra ~1400 °C, o legiruojant  $Sc_2O_3$  žemiausia temperatūra – ~600 °C. Taigi struktūriniu požiūriu geriausia priemaiša yra  $Y_2O_3$ .

Priemaišų įtaką laidumui galima matyti **1.8 pav.** Matoma, kad geriausiu savituoju joniniu laidžiu pasižymi  $Yb_{0,08}Zr_{0,92}O_{1,96}$ , 8YSZ ( $Y_{0,08}Zr_{0,92}O_{1,96}$ ),  $Y_{0,09}Zr_{0,91}O_{1,96}$ ,  $Sc_{0,1}Zr_{0,9}O_{1,96}$  ir  $Y_{0,17}Zr_{0,83}O_{1,96}$ , o prasčiausiu –  $Ca_{0,09}Zr_{0,91}O_{1,96}$ ,  $In_{0,17}Zr_{0,83}O_{1,96}$  ir  $Yb_{0,05}Zr_{0,95}O_{1,96}$ . Iterbio arba skandžio priemaišomis legiruoti cirkonio oksidai nesulaukė didelio pasisekimo, nors ir pasižymi labai panašiu savituoju joniniu laidžiu kaip 8YSZ ( $Y_{0,08}Zr_{0,92}O_{1,96}$ ). Taip yra dėl trijų priežasčių: kainos, Yb ir Sc gavybos kiekio ir YbSZ bei ScSZ degradacijos bėgant laikui [12]. Patraukliausias struktūrinės, mechaninės bei elektrinės savybės turi 8YSZ (0,0064 S/cm, 600 °C temperatūroje).



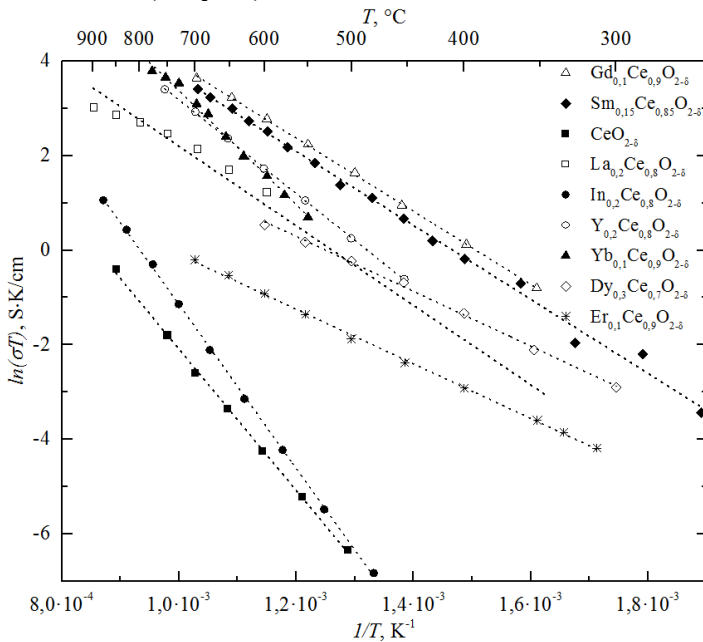
**1.8 pav.** Cirkonio oksido, legiruoto įvairiomis priemaišomis, joninio laidumo priklausomybė nuo temperatūros [18, 19, 55, 57-62]

#### Cerio oksido joniniai laidininkai

Cerio oksido pagrindo laidininkai yra laikomi puikia YSZ joninių laidininkų alternatyva 500–700 °C darbinėje temperatūroje.  $CeO_2$  pagrindo laidininkai pasižymi didesniu savituoju joniniu laidžiu nei  $ZrO_2$  pagrindo elektrolitai, naudojant juos 500–700 °C temperatūroje. Pavyzdžiui, 600 °C temperatūroje 8YSZ savitasis joninis laidis yra 0,0064 S/cm, o 10GDC bei 15SDC – atitinkamai 0,013 S/cm ir 0,018 S/cm

(1.8 pav. ir 1.9 pav.) [13, 18-22]. Grynasis  $\text{CeO}_2$  nepasižymi geru joniniu laidumu, t. y. esant  $600\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai savitasis joninis laidis yra  $\sim 0,0017 \cdot 10^{-2}\text{ S/cm}$ . Legiravimas divalentėmis arba trivalentėmis priemaišomis gali pagerinti savitąjį joninį laidį iki 1000 kartų (1.9 pav.).  $\text{CeO}_2$  legiruoti yra naudojami  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  ir t. t. [63]

Didžiausiu savituoju joniniu laidžiu pasižymi  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  priemaišomis legiruotas cerio oksidas (1.9 pav.).



1.9 pav. Cerio oksido, legiruoto įvairiomis priemaišomis, joninio laidumo priklausomybė nuo temperatūros [13, 19-21, 64-69]

Nepaisant didelio savitojo joninio laidžio, šio tipo elektrolitai turi ir neigiamų savybių. Esant aukštai temperatūrai ir (arba) mažam  $\text{O}_2$  daliniam slėgiui, vyksta  $\text{Ce}^{4+}$  redukcija į  $\text{Ce}^{3+}$  [70]. Tai lemia elektroninio laidumo padidėjimą, kuris mažina kuro elemento efektyvumą. Esant dideliame elektrolito elektroniniam laidumui, dalis elektronų keliauja ne išorine kuro elemento grandine, o tiesiai per elektrolitą, gaunamas trumpasis junginys. Taip pat formuojantis  $\text{Ce}^{3+}$  atsiranda nukrypimų nuo stochiometrijos [71]. Tai sukelia gardelės išsiplėtimą. Gardelės išsiplėtimas gali nulėmti mechaninius išsiskraipymus ar net elektrolito sugadinimą.

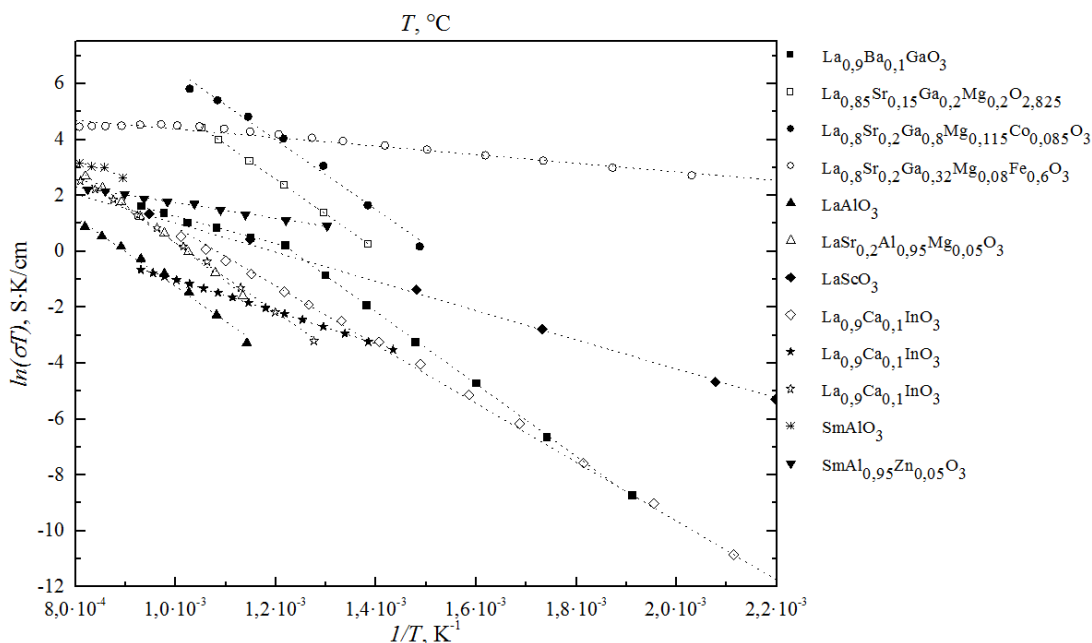
### Perovskitų keramikos

Šios grupės elektrolitų pagrindą sudaro  $\text{ABO}_3$  junginiai. Dauguma perovskitų nepasižymi itin dideliu savituoju joniniu laidžiu (1.10 pav.). Jų savitasis joninis laidis yra mažesnis nei  $0,0019\text{ S/cm}$  (8YSZ –  $0,0064\text{ S/cm}$ ). Išsiskiria tik  $\text{SmAl}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_3$  ( $0,0042\text{ S/cm}$ ),  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,825}$  (LSGM –  $0,0301\text{ S/cm}$ ),  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,115}\text{Co}_{0,085}\text{O}_3$  (LSGMC –  $0,131\text{ S/cm}$ ) ir  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,32}\text{Mg}_{0,08}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$  (LSGMF –  $0,0764\text{ S/cm}$ ).

$\text{SmAl}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_3$  galima priskirti prie  $\text{LnBO}_3$  (B=Al, In, Sc, Y; Ln=La, Nd, Sm) perovskitų grupės. Jie yra patrauklūs dėl terminio suderinamumo su elektrodų medžiagomis ir kainos. Tačiau  $\text{LnBO}_3$  medžiagas sunku susintetinti ir jos nepasižymi dideliu savituoju joniniu laidžiu (**1.10 pav.**).

Siekiant padidinti šių medžiagų deguonies jonų laidumą, jos yra legiruojamos. Geriausi rezultatai gauti 5 %  $\text{Al}^{3+}$  katijonų pakeitus  $\text{Zn}^{2+}$  katijonais ( $\text{SmAl}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_3$ ) [72]. Tokio junginio savitasis deguonies jonų laidis yra didesnis nei 8YSZ, bet mažesnis nei 15SDC arba 10GDC.

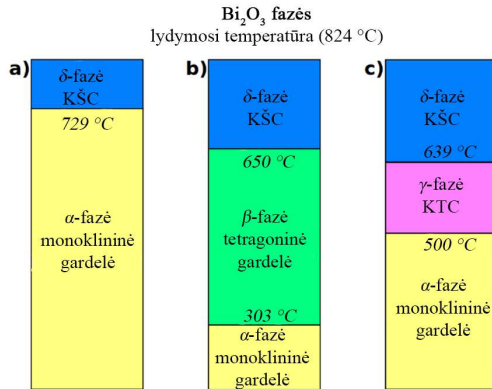
Didžiausiu savituoju elektriniu laidžiu pasižymi  $\text{LaGaO}_3$  pagrindo perovskitai. Siekiant pagerinti elektrines  $\text{LaGaO}_3$  savybes, jis yra legiruojamas šarminiais žemes metalais [73]. Geriausias efektas gaunamas dalį A katijonų pakeičiant stroncio katijonais ir dalį B katijonų – magnio katijonais ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ ) [74]. Be to, dalį B katijonų galima papildomai pakeisti kobalto (LSGMC) arba geležies (LSGMF) katijonais [73]. Tačiau jų įterpti galima tik ribotą kiekį – 3–7 % [13]. Legiravus papildomomis priemaisomis (Co ir Fe), gerokai padidėja savitasis elektroninis laidis ir jo vertė yra didesnė už savitojo joninio laidžio vertę [75]. Todėl galima manyti, kad LSGM yra tinkamiausia medžiaga elektrolitams.



**1.10 pav.** Perovskito struktūros keramikų savitasis joninis laidis [13, 64, 72, 75-82]

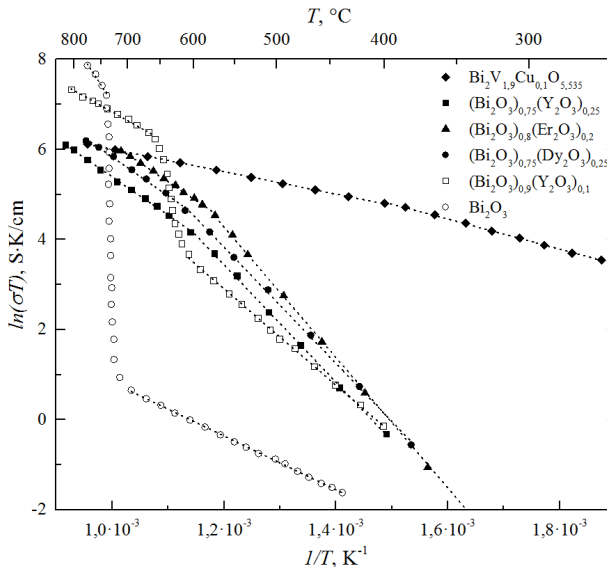
LSGM (0,0301 S/cm, 600 °C) savitasis joninis laidis didesnis nei 8YSZ (0,0064 S/cm) ir panašus į 10GDC (0,018 S/cm) bei 15SDC (0,013 S/cm) savitąjį joninį laidį. Be to, LSGM turi mažą temperatūrinį plėtimosi koeficientą [13]. Tačiau LSGM formavimas yra brangus, nes LSGM sintezė sudėtinga ir galio oksido gavybos sąnaudos didelės. Dar vienas trūkumas – cheminės reakcijos su perovskito tipo elektrodais [14].

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  ir  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  keramikos



**1.11 pav.**  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fazės esant tam tikrai temperatūrai [15, 16]

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  oksidas priklausomai nuo temperatūros gali turėti keturių skirtingų gardelės tipų struktūrą (**1.11 pav.**), arba, kitaip tariant, keturias skirtingas fazes ( $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) [15, 16]. Bismuto oksidas, kaitinamas nuo kambario temperatūros iki 730 °C, išlaiko  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazę (monoklininė gardelė). Dar pakaitinus vyksta fazinis virsmas į  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazę (kubinė šonuose centruota gardelė). Vėsinant iki 650 °C temperatūros išlaikoma  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazė. Žemesnėje temperatūroje fazė gali pasikeisti dviem būdais – pereiti į  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazę (tetragoninė gardelė) 650 °C temperatūroje arba į  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazę (kubinė tūryje centruota gardelė) 639 °C temperatūroje. Toliau vėsinant  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ir  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazės gali pereiti į  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazę (atitinkamai 303 °C ir 500 °C temperatūroje) arba  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazė gali išlikti iki kambario temperatūros.



**1.12 pav.** Bismuto oksido, legiruoto įvairiomis priemaišomis, joninio laidumo priklausomybė nuo temperatūros [14, 15, 83-86]

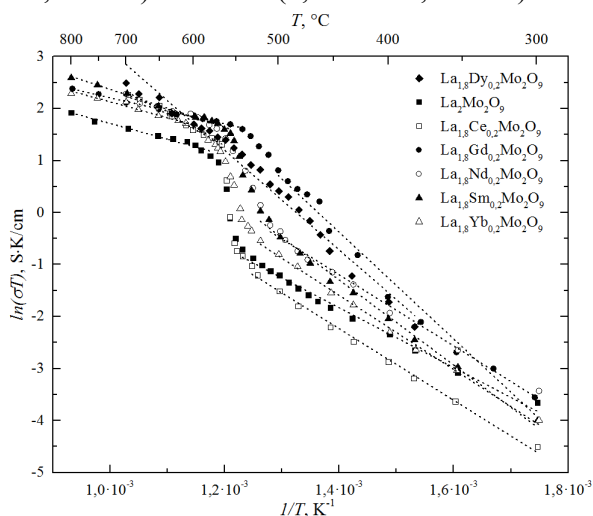
Tyrimais nustatyta, kad  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fazė pasižymi didžiausiu savituoju joniniu laidžiu, kuris gali siekti iki 2,5 S/cm (**1.12 pav.**). Todėl yra stengiamasi stabilizuoti šią fazę legiruojant bismuto oksidą itriu, europiu, gadoliniu ir t. t. Legiruotas  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  gali turėti  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fazę arba tetragoninę struktūrą, priklausomai nuo legiruojamojo katijono dydžio. Legiravus stabilios fazės išlaikomos plačiame temperatūros intervale. Temperatūros intervalas, kuriame išlaikoma stabili  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fazė, priklauso nuo priemaišų koncentracijos [15]. Tačiau galimybė  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fazę stabilizuoti iki kambario temperatūros kelia daug diskusijų.

Kitas joninis laidininkas yra  $\gamma$ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (BIMEVOX).  $\gamma$ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  galima papildomai legiruoti dalį vanadžio katijonų pakeičiant pereinamųjų metalų katijonais (Cu, Ni, Co). Tokiu būdu yra padidinamas savitasis joninis laidis [13]. Geriausi rezultatai buvo pasiekti legiruojant vario katijonais (0,33 S/cm, 600 °C).  $\text{Bi}_2\text{V}_{1,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{5,535}$  pasižymi didžiausiu savituoju joniniu laidžiu iš visų bismuto pagrindo elektrolitų. Kitų  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pagrindo elektrolitų savitasis joninis laidis gerokai mažesnis. Pavyzdžiui,  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,25}$  pasižymi 0,16 S/cm savituoju joniniu laidžiu 600 °C temperatūroje (**1.12 pav.**).

BIMEVOX trūkumas yra tai, kad jis, kaip ir kiti  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pagrindo elektrolitai, neturi stabilios fazės, yra linkęs reaguoti su elektrodų medžiagomis ir pasižymi labai mažu mechaniniu tvirtumu [13, 87].

### $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ keramikos

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (LAMOXY) keramikos turi dvi fazes: aukštatemperatūrę  $\beta$ -fazę (kubinė gardelė) ir žematemperatūrę  $\alpha$ -fazę (monoklininė gardelė). Fazinis virsmas vyksta 580 °C temperatūroje. Legiruojant yra siekiama stabilizuoti  $\beta$ -fazę ir pagerinti savitąjį joninį laidį. Legiruojama  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ir kt. [88] (**1.13 pav.**). Didžiausiu savituoju joniniu laidžiu pasižymi  $\text{La}_{1,8}\text{Gd}_{0,2}\text{Mo}_2\text{O}_9$  (0,0071 S/cm, 600 °C) ir  $\text{La}_{1,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Mo}_2\text{O}_9$  (0,0069 S/cm, 600 °C). Šių medžiagų savitieji joniniai laidžiai didesni nei 8YSZ (0,0064 S/cm, 600 °C), bet mažesni nei 10GDC (0,018 S/cm, 600 °C) ir 15SDC (0,013 S/cm, 600 °C).

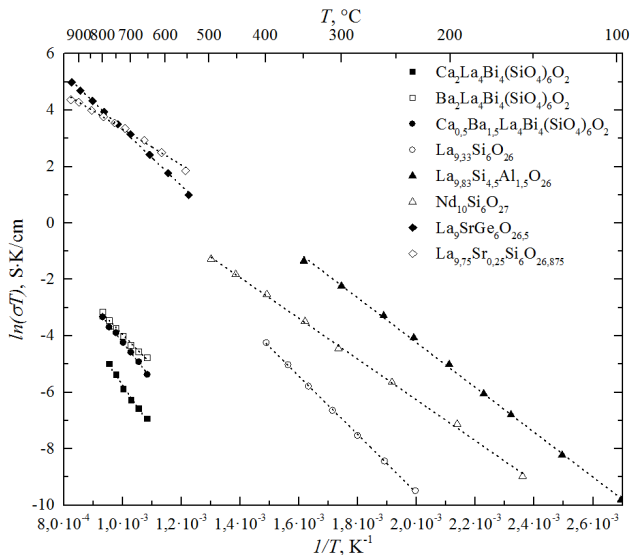


**1.13 pav.**  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pagrindo keramikų savitieji joniniai laidžiai [81, 88]

### Apatito struktūros keramikos

Apatito struktūros keramikų bendroji formulė yra  $A_{10-x}(MO_4)_6O_2F_2$ . Formulėje A atitinka Si arba Ge katijoną, o M atitinka šarminių žemės metalų katijoną [89]. Yra nustatyta, kad didžiausiu savituoju joniniu laidžiu pasižymi junginiai, kurių molekulėse yra 26 ir daugiau deguonies jonų, pvz.,  $La_{10}Si_6O_{26}$  [90]. Esant tokiam dideliame kiekiui deguonies jonų, suaktyvėja tarpmazginė difuzija. Taigi išauga medžiagos joninis laidumas. Apatito struktūroje sumažėjus deguonies jonų, medžiaga praranda stochiometriją ir įsivyrėja vakansinis difuzijos mechanizmas, mažinantis savitąjį deguonies jonų laidį [90].

Daugiausia perspektyvų turi silicio tipo apatitai (pvz.,  $La_{10}Si_6O_{26}$ ), nes  $SiO_2$  yra pigesnis už  $GeO_2$  [89]. Į  $La_{10}Si_6O_{26}$  įterpus aliuminio arba stroncio išauga savitasis elektrinis laidis, t. y. ne tik joninio, bet ir elektroninio laidžio dedamoji.  $La_{9,83}Si_{4,5}Al_{1,5}O_{26}$  savitasis elektrinis laidis yra 0,0003 S/cm (350 °C), o  $La_{9,75}Sr_{0,25}Si_6O_{26,875}$  – 0,0056 S/cm (550 °C) (**1.14 pav.**) [13, 91, 92]. Elektrinis laidis yra panašus į 10GDC ir 15SDC keramikų. Tačiau reikia nepamiršti, kad šių keramikų laidumas yra mišrus.

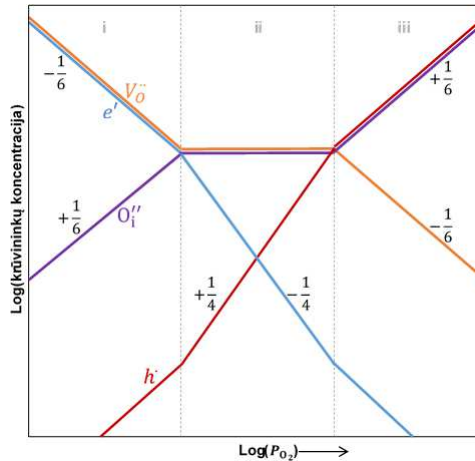


**1.14 pav.** Apatito struktūros keramikų joninio laidumo priklausomybė nuo temperatūros [13, 91, 92]

### **1.3. Krūvininkų koncentracijos priklausomybė nuo slėgio cerio oksido keramikose**

Cerio oksidas yra nestochiometrinis oksidas. Todėl jo elektrinėms savybėms įtakos turi ne tik temperatūra, bet ir deguonies slėgis, esantis aplinkoje. Priklausomai nuo deguonies slėgio, keičiasi  $CeO_2$  sudėtis. Esant mažam  $O_2$  slėgiui, medžiagoje atsiranda deguonies deficitas ( $CeO_{2-\delta}$ ), o kai  $O_2$  slėgis didelis, susidaro deguonies perteklius ( $CeO_{2+\delta}$ ). Taip, keičiantis cerio oksido sudėčiai, keičiasi krūvininkų koncentracija, o kartu ir elektrinės medžiagos savybės. Geriausiai krūvininkų koncentracijos priklausomybę nuo slėgio atvaizduoja Brauerio diagrama (**1.15 pav.**).

Ją galima suskirstyti į tris sritis: *i sritis* – mažo O<sub>2</sub> slėgio, *ii sritis* – vidutinio O<sub>2</sub> slėgio, *iii sritis* – didelio O<sub>2</sub> slėgio.



**1.15 pav.** Brauerio diagrama esant grynam CeO<sub>2</sub>: *i sritis* – mažo O<sub>2</sub> slėgio, *ii sritis* – vidutinio O<sub>2</sub> slėgio ir *iii sritis* – didelio O<sub>2</sub> slėgio (*O<sub>i</sub>''* – tarpmazginis deguonies atomas, *V<sub>O</sub>''* – deguonies vakansija, *h<sup>•</sup>* – elektrono skylė, *e'* – elektronas) [93]

Prieš pradėdant nagrinėti Brauerio diagramą, reikėtų aprašyti pusiausvyros konstantas, apibūdinančias defektų formavimosi reakcijas [94]:

$$K_r = [V_{O}^{\bullet\bullet}][e']^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}}, \quad (1.10)$$

$$K_o = [O_i''] [h^{\bullet}]^2 p_{O_2}^{-\frac{1}{2}}, \quad (1.11)$$

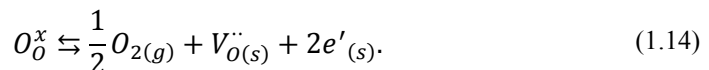
$$K_i = [e'] [h^{\bullet}], \quad (1.12)$$

$$K_{AF} = [O_i''] [V_{O}^{\bullet\bullet}]; \quad (1.13)$$

čia  $K_r$  – redukcijos reakcijos pusiausvyros konstanta,  $K_o$  – oksidacijos reakcijos pusiausvyros konstanta,  $K_i$  – laisvųjų krūvininkų susidarymo pusiausvyros konstanta,  $K_{AF}$  – Frenkelio antiporų (angl. *anti-Frenkel pairs*) susidarymo pusiausvyros konstanta,  $O_i''$  – tarpmazginis deguonies atomas,  $V_{O}^{\bullet\bullet}$  – deguonies vakansija,  $h^{\bullet}$  – elektrono skylė,  $e'$  – elektronas.

#### *i sritis*

Mažo O<sub>2</sub> slėgio srityje CeO<sub>2-δ</sub> yra n tipo puslaidininkis. Mažėjant deguonies slėgiui cerio oksidas netenka deguonies, susidaro deguonies vakansijos ( $V_{O}^{\bullet\bullet}$ ) ir elektronai ( $e'$ ):



Deguonies vakansijų ir elektronų koncentracijų priklausomybę nuo O<sub>2</sub> slėgio galima aprašyti lygtimi [93-95]:

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} (2K_r)^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \text{ ir } [e'] = (2K_r)^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}; \quad (1.15)$$

čia  $K_r = [V_O^{\bullet\bullet}][e']^2 p_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$  – redukcijos reakcijos pusiausvyros konstanta,  $p_{O_2}$  – deguonies slėgis,  $[V_O^{\bullet\bullet}]$  – deguonies vakansijų koncentracija,  $[e']$  – elektronų koncentracija.

Iš prieš tai pateiktų formulių matyti, kad  $2[V_O^{\bullet\bullet}] = [e'] \propto p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$ .

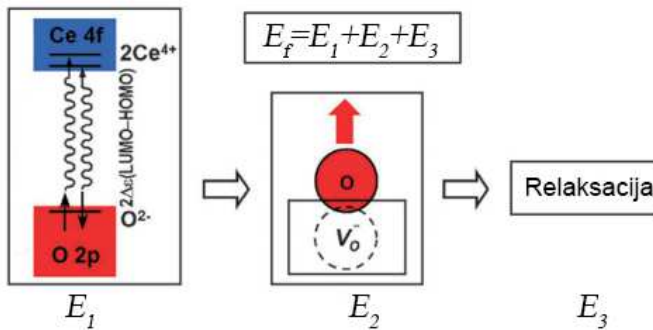
Deguonies vakansijos susidarymo procesas susideda iš trijų žingsnių: elektronų sužadavimo, deguonies atomo pašalinimo ir relaksacijos (**1.16 pav.**) [24, 25]. Cerio okside  $O^{2-}$  anijonas yra sudaręs ryšius su keturiais  $Ce^{4+}$  katijonais.  $O^{2-}$  anijonui įgijus tam tikrą energijos kiekį ( $E_f$ ), prasideda vakansijos formavimosi procesas. Iš pradžių du elektronai, esantys vieno deguonies anijono 2p orbitalėje, peršoka į dviejų  $Ce^{4+}$  katijonų 4f orbitales. Tokiu būdu susidaro du  $Ce^{3+}$  katijonai:



Po to deguonies atomas palieka savo poziciją kristalinėje gardelėje, t. y. susidaro deguonies vakansija. Susiformavus deguonies vakansijai ir dviem  $Ce^{3+}$  katijonams, kaimyniniai  $O^{2-}$  anijonai pasislenka link vakansijos, vyksta relaksacija. Taip atsitinka dėl to, kad  $Ce^{3+}$  katijonai turi didesnį spindulį ir silpnesnę elektrostatinę sąveiką su  $O^{2-}$  anijonais nei  $Ce^{4+}$ . Kiekvienam etapui įvykti reikia energijos, todėl vakansijos formavimosi energija yra sudaryta iš trijų dedamųjų, atitinkančių kiekvieną etapą:

$$E_f = E_1 + E_2 + E_3; \quad (1.17)$$

čia  $E_1$  – elektronų sužadimas,  $E_2$  – deguonies atomo pašalinimas ir  $E_3$  – relaksacija.



**1.16 pav.** Deguonies vakansijos formavimosi procesas; čia  $E_1$  – elektronų sužadimas,  $E_2$  – deguonies atomo pašalinimas ir  $E_3$  – relaksacija

Deguonies vakansijos ir elektronai nėra vieninteliai krūvininkai cerio okside. Medžiagoje taip pat yra elektroninių skylių ( $h$ ) ir  $O^{2-}$  anijonų kristalinės gardelės tarpmazgiuose ( $O_i''$ ).  $O^{2-}$  anijonai į kristalinės gardelės tarpmazgius patenka susidarius Frenkelio antiporoms, t. y.  $O^{2-}$  jonui peršokus į tarpmazgį susidaro deguonies vakansija. Įvertinus galimą  $O_i''$  sąveiką su deguonies vakansijomis, susidariusiomis redukcijos reakcijos metu,  $O_i''$  koncentracija aprašoma:

$$[O_i''] = 2^{\frac{2}{3}} K_{AF} (K_r)^{-\frac{1}{3}} p_{O_2}^{\frac{1}{6}}; \quad (1.18)$$



čia  $K_{AF} = [O_i''] [V_{O\cdot\cdot}]$  – Frenkelio antiporų susidarymo pusiausvyros konstanta,  $K_r = [V_{O\cdot\cdot}] [e']^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$  – redukcijos reakcijos pusiausvyros konstanta,  $p_{O_2}$  – deguonies slėgis. Skylių koncentraciją galima aprašyti:

$$[h\cdot] = K_i (2K_r)^{-\frac{1}{3}} p_{O_2}^{\frac{1}{6}}; \quad (1.19)$$

čia  $K_i = [e'] [h\cdot]$  – laisvųjų krūvininkų susidarymo pusiausvyros konstanta,  $K_r = [V_{O\cdot\cdot}] [e']^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$  – redukcijos reakcijos pusiausvyros konstanta,  $p_{O_2}$  – deguonies slėgis.

Tačiau, esant mažam  $O_2$  slėgiui, šių krūvininkų koncentracija yra daug mažesnė nei deguonies vakansijų ar elektronų:

$$[e'] \gg [h\cdot] \text{ arba } [V_{O\cdot\cdot}] \gg [O_i'']. \quad (1.20)$$

### ii sritis

Šioje srityje pagrindiniai krūvininkai yra deguonies vakansijos ir tarpmazginiai  $O^{2-}$  anijonai, atsiradę susidarius Frenkelio antiporoms. Vakansijų ar tarpmazginių  $O^{2-}$  anijonų, susidariusių dėl redukcijos ar oksidacijos reakcijų, yra kur kas mažiau. Tada deguonies vakansijų bei  $O^{2-}$  tarpmazginių jonų koncentracijas galima aprašyti [93-95]:

$$[V_{O\cdot\cdot}] = [O_i''] = K_{AF}^{\frac{1}{2}} = const. \quad (1.21)$$

Paminėtina, kad elektronų ir elektronų skylių koncentracija kinta. Elektronų koncentracija mažėja, o elektronų skylių koncentracija didėja dėl sulėtėjusios redukcijos reakcijos didėjant  $O_2$  slėgiui.

Elektronų bei elektronų skylių koncentracijas galima aprašyti:

$$[e'] = (K_r)^{\frac{1}{2}} (K_{AF})^{-\frac{1}{4}} p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (1.22)$$

ir

$$[h\cdot] = K_i (K_{AF})^{\frac{1}{4}} (K_r)^{-\frac{1}{2}} p_{O_2}^{\frac{1}{4}}; \quad (1.23)$$

čia  $K_r = [V_{O\cdot\cdot}] [e']^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$  – redukcijos reakcijos pusiausvyros konstanta,  $K_{AF} = [O_i''] [V_{O\cdot\cdot}]$  – Frenkelio antiporų susidarymo pusiausvyros konstanta,  $K_i = [e'] [h\cdot]$  – laisvųjų krūvininkų susidarymo pusiausvyros konstanta,  $p_{O_2}$  – deguonies slėgis,  $[e']$  – elektronų koncentracija,  $[h\cdot]$  – elektronų skylių koncentracija.

Kai

$$[e'] = [h\cdot] \text{ bei } [V_{O\cdot\cdot}] = [O_i''], \quad (1.24)$$

pasiekiamas stochiometrinis taškas. Kadangi joniniai defektai atlieka pagrindinių krūvininkų vaidmenį, todėl jų koncentracija yra gerokai didesnė už elektronų ir elektronų skylių. Dar didinant slėgį, elektronų koncentracija toliau mažėja, o elektronų skylių koncentracija didėja. Deguonies vakansijų bei tarpmazginių  $O^{2-}$  anijonų koncentracija išlieka pastovi. Lygtys, kuriomis aprašoma elektronų bei elektronų skylių koncentracija, pasikeičia:

$$[h\cdot] = (K_O)^{\frac{1}{2}} (K_{AF})^{-\frac{1}{4}} p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad (1.25)$$

ir

$$[e'] = K_i(K_{AF})^{\frac{1}{4}}(K_O)^{-\frac{1}{2}}p_{O_2}^{-\frac{1}{4}}; \quad (1.26)$$

čia  $K_O = [O_i''][h\cdot]^2p_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$  – oksidacijos reakcijos pusiausvyros konstanta,  $K_{AF} = [O_i''][V_O\cdot]$  – Frenkelio antiporų susidarymo pusiausvyros konstanta,  $K_i = [e'][h\cdot]$  – laisvųjų krūvininkų susidarymo pusiausvyros konstanta,  $p_{O_2}$  – deguonies slėgis,  $[e']$  – elektronų koncentracija,  $[h\cdot]$  – elektronų skylių koncentracija.

Tačiau priklausomybės  $[e'] \propto p_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$  ir  $[h\cdot] \propto p_{O_2}^{\frac{1}{4}}$  išlieka tokios pačios.

### iii sritis

Pasiekus tam tikrą  $O_2$  slėgį (didelio  $O_2$  slėgio sritis), deguonies difuzija į cerio oksidą pradeda greitėti. Dėl to, kylant  $O_2$  slėgiui, mažėja deguonies vakansijų susidarymo tikimybė ir didėja tarpmazginių  $O^{2-}$  anijonų susidarymo tikimybė. Tai yra deguonies vakansijų ir elektronų koncentracija mažėja, o tarpmazginių  $O^{2-}$  anijonų ir elektronų skylių koncentracija didėja. Elektronų skylės bei tarpmazginiai  $O^{2-}$  anijonai tampa pagrindiniais krūvininkais. Jų susidarymą galima paaiškinti tuo, kad atominis deguonis, patekęs į tarpmazgius, prie savęs pritraukia dviejų gretimų cerio katijonų elektronus, t. y. sukuriamas tarpmazginis  $O^{2-}$  anijonas ir elektroninė skylė  $h$ :



čia  $g$  – esant dujinei būsenai,  $s$  – esant kietajai būsenai.

Tarpmazginių  $O^{2-}$  anijonų ir elektronų skylių koncentracijų priklausomybes nuo  $O_2$  slėgio galima aprašyti šiomis lygtimis:

$$[O_i''] = \left(\frac{1}{4}K_O\right)^{\frac{1}{3}}p_{O_2}^{\frac{1}{6}} \text{ ir } [h\cdot] = (2K_O)^{\frac{1}{3}}p_{O_2}^{\frac{1}{6}}; \quad (1.28)$$

čia  $K_O = [O_i'']^3p_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$  – oksidacijos reakcijos pusiausvyros konstanta,  $p_{O_2}$  – deguonies slėgis,  $[O_i'']$  – tarpmazginių  $O^{2-}$  anijonų koncentracija,  $[h\cdot]$  – elektronų skylių koncentracija.

Iš anksčiau pateiktų formulių matyti, kad  $2[O_i''] = [h\cdot] \propto p_{O_2}^{\frac{1}{6}}$ .

Deguonies vakansijos atsiranda susidarius Frenkelio antiporoms, t. y.  $O^{2-}$  jonui peršokus į tarpmazgį susidaro deguonies vakansija. Įvertinus galimą deguonies vakansijų sąveiką su  $O_i''$ , susidariusiais oksidacijos reakcijos metu,  $V_O\cdot$  koncentraciją galima aprašyti taip:

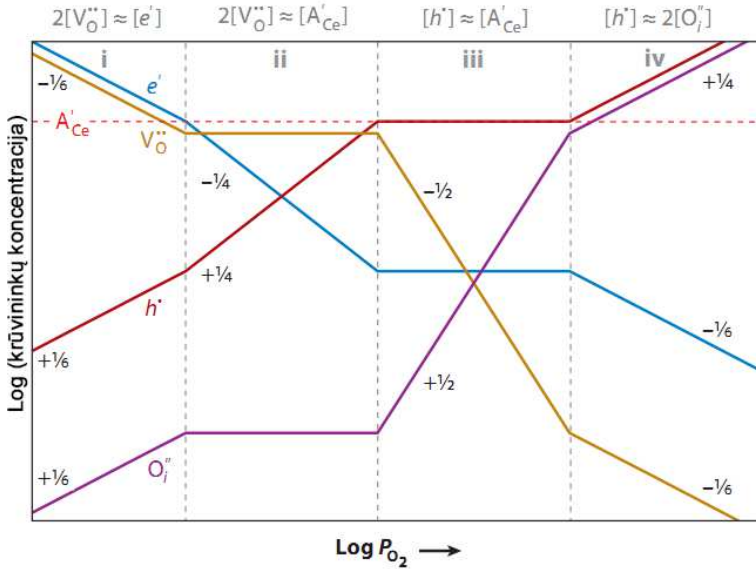
$$[V_O\cdot] = 2^{\frac{2}{3}}K_{AF}(K_O)^{-\frac{1}{3}}p_{O_2}^{\frac{1}{6}}; \quad (1.29)$$

čia  $K_{AF} = [O_i'']^2[V_O\cdot]$  – Frenkelio antiporų susidarymo pusiausvyros konstanta,  $K_O = [O_i'']^3p_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$  – oksidacijos reakcijos pusiausvyros konstanta,  $p_{O_2}$  – deguonies slėgis.

Elektronų koncentraciją galima aprašyti taip:

$$[e'] = K_i(2K_O)^{-\frac{1}{3}}p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}; \quad (1.30)$$

čia  $K_i = [e'][h^-]$  – laisvųjų krūvininkų susidarymo pusiausvyros konstanta,  $K_O = [O_i''] [h^-]^2 p_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$  – oksidacijos reakcijos pusiausvyros konstanta,  $p_{O_2}$  – deguonies slėgis.



**1.17 pav.** Brauerio diagrama akceptorinėmis priemaišomis legiruotam  $CeO_2$  ( $O_i''$  – tarpmazginis deguonies atomas,  $V_O''$  – deguonies vakansija,  $h^-$  – elektrono skylė,  $e'$  – elektronas) [23]

Cerio oksidą legiravus trivalentėmis akceptorinėmis priemaišomis ( $RE^{3+}=Gd^{3+}, Sm^{3+}, Y^{3+}$ ), pasikeičia medžiagos sudėtis ir defektų koncentracijos. Pokyčius atspindi Brauerio diagrama akceptorinėmis priemaišomis legiruotam  $CeO_2$  (**1.17 pav.**). Šiuo atveju slėgio intervalas yra skirstomas į keturias sritis. Kiekviena sritis pasižymi savita krūvininkų koncentracijos priklausomybe nuo deguonies slėgio.

#### *i sritis*

Šioje srityje  $2[V_O''] \approx [e'] \gg [RE'_{Ce}]$ . Vakansijų bei elektronų koncentraciją galima aprašyti analogiškai, kaip ir gryno cerio oksido atveju (**(1.15) formulė**).

Taigi

$$2[V_O''] = [e'] \propto p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}. \quad (1.31)$$

Taip pat elektronų skylių ir tarpmazginių deguonies anijonų koncentracijos priklausomybė nuo deguonies slėgio atitinka gryno cerio oksido atvejį (**(1.18) ir (1.19) formulės**), nes laisvųjų krūvininkų (elektronų skylių ir elektronų) ir Frenkelio antiporų susidarymas yra nepriklausomas nuo priemaišų koncentracijos. Tačiau  $O^{2-}$  anijonai gali sąveikauti ne tik su vakansijomis, sukurtomis redukcijos reakcijos metu, bet ir su vakansijomis, atsiradusiomis dėl legiravimo aliovalentinėmis priemaišomis. Todėl  $[h^-] \gg [O_i'']$ , priešingai nei gryno cerio oksido atveju.

#### *ii sritis*

Deguonies vakansijų koncentracija, kuri susidaro vykstant redukcijos reakcijai ir Frenkelio antiporų susidarymo procesui, yra daug mažesnė už deguonies vakansijų

koncentraciją, kuri susidaro dėl aliovalentinių priemaišų įterpimo. Todėl vakansijų koncentracija šioje srityje yra apytiksliai lygi priemaišų koncentracijai:  $2[V_O^{\bullet}] \approx [RE'_{Ce}]$ . Elektronų ir elektronų skylių koncentracijų priklausomybės nuo slėgio yra labai panašios į gryno cerio oksido atvejį:

$$[e'] = (2K_r)^{\frac{1}{2}} [RE'_{Ce}]^{-\frac{1}{2}} p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (1.32)$$

ir

$$[h'] = K_i [RE'_{Ce}]^{\frac{1}{2}} (2K_r)^{-\frac{1}{2}} p_{O_2}^{-\frac{1}{4}}; \quad (1.33)$$

čia  $K_r = [V_O^{\bullet}][e']^2 p_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$  – redukcijos reakcijos pusiausvyros konstanta,  $[RE'_{Ce}]$  – priemaišų koncentracija,  $K_i = [e'][h']$  – laisvųjų krūvininkų susidarymo pusiausvyros konstanta,  $p_{O_2}$  – deguonies slėgis,  $[e']$  – elektronų koncentracija,  $[h']$  – elektronų skylių koncentracija.

Kai

$$[e'] = [h'], \quad (1.34)$$

tenkinama krūvio neutralumo sąlyga. Dar didinant slėgį, elektronų koncentracija toliau mažėja, o elektronų skylių koncentracija didėja. Lygtys, kuriomis aprašoma elektronų bei elektronų skylių koncentracija, pasikeičia [94, 96]:

$$[h'] = (K_o)^{\frac{1}{2}} [RE'_{Ce}]^{-\frac{1}{2}} p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (1.35)$$

ir

$$[e'] = K_i [RE'_{Ce}]^{\frac{1}{2}} (K_o)^{-\frac{1}{2}} p_{O_2}^{-\frac{1}{4}}; \quad (1.36)$$

čia  $K_o = [O_i''] [h']^2 p_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$  – oksidacijos reakcijos pusiausvyros konstanta,  $[RE'_{Ce}]$  – priemaišų koncentracija,  $K_i = [e'][h']$  – laisvųjų krūvininkų susidarymo pusiausvyros konstanta,  $p_{O_2}$  – deguonies slėgis,  $[e']$  – elektronų koncentracija,  $[h']$  – elektronų skylių koncentracija.

Priklausomybės  $[e'] \propto p_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$  ir  $[h'] \propto p_{O_2}^{\frac{1}{4}}$  išlieka tokios pačios, kaip ir gryno CeO<sub>2</sub> atveju.

Tačiau tarpmazginių O<sup>2-</sup> anijonų koncentracija yra gerokai mažesnė nei gryno cerio oksido atveju, nes tarpmazginiai O<sup>2-</sup> anijonai, atsiradę susidarius Frenkelio antiporoms ir oksidacijos reakcijų metu, sąveikauja su priemaišinėmis deguonies vakansijomis.

### iii sritis

Esant tam tikram deguonies slėgiui, didžioji dalis priemaišinių vakansijų yra anihilavusios su tarpmazginiais O<sup>2-</sup> anijonais, atsiradusiais susidarius Frenkelio antiporoms ir oksidacijos reakcijų metu. Todėl  $[h'] \approx [Sm'_{Ce}] \approx const$ . Didinant slėgį, oksidacijos reakcijų metu susidarę tarpmazginiai O<sup>2-</sup> anijonai anihiluoja su deguonies vakansijomis, kurių koncentracija proporcinga Frenkelio antiporų susidarymo greičiui. Taigi koncentracijas galima aprašyti taip [23, 94, 96]:

$$[O_i''] = K_O [RE'_{Ce}]^{-2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \text{ ir } [V_O] = \frac{K_{AF} [RE'_{Ce}]^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{K_O}; \quad (1.37)$$

čia  $K_{AF} = [O_i''] [V_O]$  – Frenkelio antiporų susidarymo pusiausvyros konstanta,  $K_O = [O_i''] [h\cdot]^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$  – oksidacijos reakcijos pusiausvyros konstanta,  $[RE'_{Ce}]$  – priemaišų koncentracija,  $p_{O_2}$  – deguonies slėgis.

Taigi  $[O_i''] \propto p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$ , o  $[V_O] \propto p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$ . Kai  $[V_O] = [O_i'']$ , pasiekama stochiometrinė kompozicija.

Taip pat svarbu paminėti, kad elektronų koncentracija yra daug mažesnė už elektronų skylių koncentraciją ir yra pastovi.

*iv sritis*

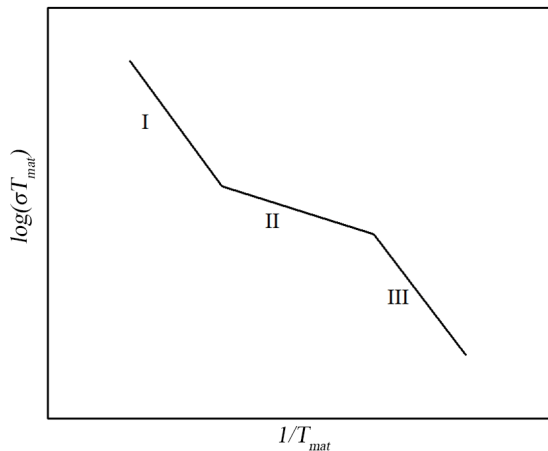
Šioje slėgio srityje  $2[O_i''] \approx [h\cdot] \gg [RE'_{Ce}]$ . Todėl galima teigti, kad koncentracijų priklausomybės yra identiškos esamoms gryno CeO<sub>2</sub> atveju ((1.28) formulė).

#### 1.4. Savitasis deguonies jonų laidis monokristalinėje medžiagoje

Vienas pagrindinių dydžių, apibūdinančių joninį laidininką, yra jo savitasis joninis laidis. Jį galima išreikšti Arenijaus formule [97, 98]:

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{-\frac{E_A}{kT}} = \frac{A}{T} e^{-\frac{(E_a + E_m)}{kT}}; \quad (1.38)$$

čia  $A = \frac{nv a^2 e^2}{k}$  – priešeksponentinis faktorius,  $n$  – vakansijų koncentracija,  $v$  – šuolių dažnis,  $a$  – šuolio nuotolis,  $e$  – elementarusis krūvis,  $T$  – temperatūra,  $E_A$  – deguonies vakansijų aktyvacijos energija, susidedanti iš asociacijos energijos  $E_a$  bei migracijos energijos  $E_m$ ,  $k = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot K^{-1}$  – Bolcmano konstanta.



1.18 pav. Arenijaus grafiko pavyzdys: I – aukštos temperatūros intervalas, II – vidutinės temperatūros intervalas, III – žemos temperatūros intervalas [99]

Nubrėžus  $\ln(\sigma T)$  priklausomybę nuo  $\frac{1}{T}$  gaunamas Arenijaus grafikas (1.18 pav.). Jį galima padalyti į tris temperatūros intervalus. I intervalas yra aukštos temperatūros intervalas. Šiame temperatūros intervale vyrauja savųjų defektų (Frenkelio antiporų arba Šotkio defekto) laidumas. Šiuo atveju Arenijaus lygtyje turėtų atsirasti papildomas narys, aprašantis minėtų defektų asociacijos energiją:  $e^{-\frac{E_f}{2kT}}$ . II intervalas atitinka vidutinę temperatūrą. Šiame intervale vyrauja „laisvųjų“ deguonies vakansijų laidumas. Laidumo vertė priklauso tik nuo migracijos barjero aukščio. III temperatūros intervalas yra žemos temperatūros intervalas. Jame vakansijos ir  $RE^{3+}$  katijonai sudaro poras:

$$RE' + V_O \rightleftharpoons (REV_O); \quad (1.39)$$

čia RE atitinka retųjų žemės elementų (lantanoidų) priemaišų jonus,  $V_O$  – vakansija, o  $(REV_O)$  – teigiamąjį krūvį turinti priemaišos ir vakansijos pora.

Šiuo atveju laidumas priklauso ir nuo migracijos barjero aukščio, ir nuo  $(REV_O)$  asociacijos energijos. Taigi, pasinaudojus tokiu grafiku, galima lengvai apskaičiuoti aktyvacijos energijos dedamąsias [100]. Arenijaus grafike  $\ln(\sigma T)$  priklausomybės nuo  $\frac{1}{T}$  yra tiesinės kiekviename intervale. Taip pat yra žinoma, kad Arenijaus lygtyje esančios eksponentės laipsnio rodiklis atitinka Arenijaus grafike esančios tiesės krypties koeficientą:

$$m = -\frac{(E_a + E_m)}{kT}; \quad (1.40)$$

čia  $m$  – tiesės krypties koeficientas,  $E_a$  – asociacijos energija,  $E_m$  – migracijos energija,  $k = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$  – Bolcmano konstanta,  $T$  – temperatūra.

Iš lygties lengvai galima išsireikšti skaitiklyje esantį narį. III intervale

$$E_{A3} = E_a + E_m; \quad (1.41)$$

čia  $E_{A3}$  – aktyvacijos energija III intervale.

II intervale

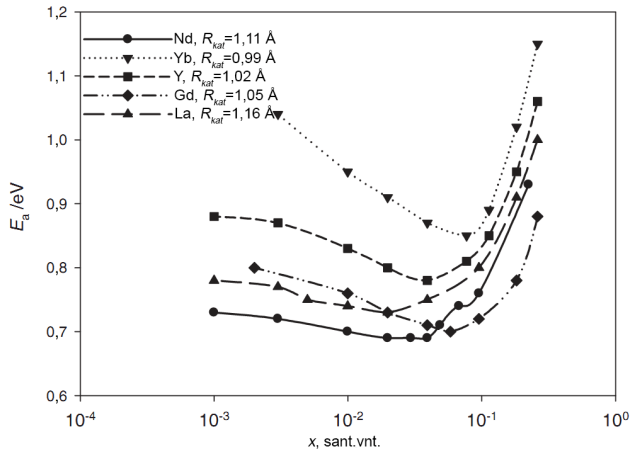
$$E_{A2} = E_m; \quad (1.42)$$

čia  $E_{A2}$  – aktyvacijos energija II intervale.

Todėl

$$E_A = E_{A3} - E_{A2}. \quad (1.43)$$

Kaip matyti 1.19 pav., aktyvacijos energija priklauso nuo legiruojančiųjų priemaišų koncentracijos ir jų jonų spindulio. Esant tam tikrai  $RE^{3+}$  koncentracijai, aktyvacijos energija įgyja mažiausias vertes. Tačiau reikia paminėti, kad savitojo deguonies jonų laidžio maksimumas ne visada atitinka aktyvacijos energijos minimumą [97]. To priežastis yra priešeksponentinio faktoriaus priklausomybė nuo priemaišų koncentracijos [101]. Didėjant priemaišų koncentracijai, kyla ir priešeksponentinio faktoriaus vertė. Nepaisant to, aktyvacijos energijos įtaka savitajam deguonies jonų laidumui yra didelė ir jos koreliacija su priemaišų koncentracija ir jonų spinduliu yra itin svarbi siekiant pagerinti savitąjį joninį laidį cerio okside.

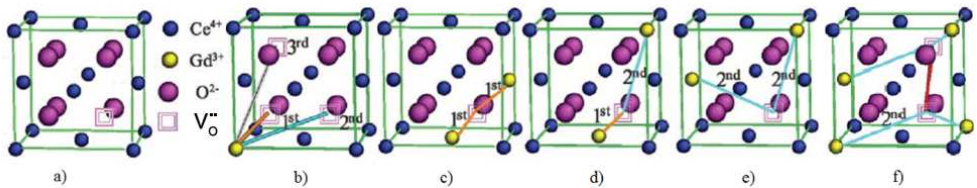


**1.19 pav.** Aktyvacijos energijos ( $E_A$ ) priklausomybė nuo legiruojančiųjų priemaišų ( $Ln$ ) santykinės koncentracijos ( $x$ )  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$  ( $R_{kat}$  – katjonų spindulys) [102]

Formuojant medžiagą, pavyzdžiui, nusodinant plonuosius legiruoto cerio oksido sluoksnius, Ce, priemaišų ir O atomai kondensuojasi ant padėklo atsitiktine tvarka. Žinant, kad  $CeO_2$  turi fluorito struktūrą, kuri atitinka  $Fm3m$  erdvinę grupę, ir atsižvelgiant į katjonų ir anijonų išsidėstymą, galima išskirti keturis deguonies vakansijos susidarymo būdus (**1.20 pav.**) [103, 104]. Gryname  $CeO_2$  visi artimiausi deguonies vakansijos kaimynai yra  $Ce^{4+}$  katijonai (**1.20 pav., a**). Cerio oksidą legiravus trivalentėmis priemaišomis vienas iš artimiausių deguonies vakansijos kaimynų yra  $RE^{3+}$  katijonas (**1.20 pav., b**). Tokiu atveju deguonies vakansija ir legiruojančiosios priemaišos katijonas sudaro porą (kompleksą), turinčią teigiamąjį krūvį:



čia RE atitinka retųjų žemės elementų (lantanoidų) priemaišų jonus,  $V_O''$  – vakansijas.

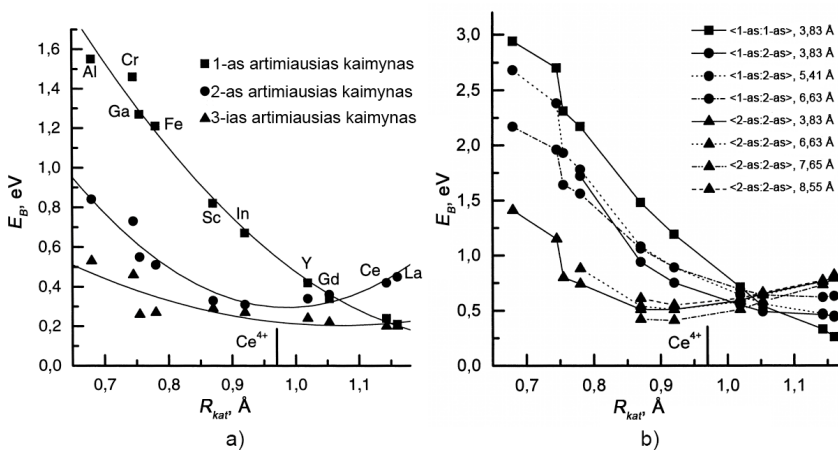


**1.20 pav.** Modeliai, vaizduojantys vakansijų ir priemaišinių atomų pasiskirstymą Ce gardelėje: a) deguonies vakansija  $CeO_2$ , b) vienas iš artimiausių vakansijos kaimynų  $Gd^{3+}$  jonas, c) du artimiausi deguonies vakansijos kaimynai  $Gd^{3+}$  jonai, d) pirmas artimiausias ir antras artimiausias deguonies vakansijos kaimynai  $Gd^{3+}$  jonai, e) antri artimiausi deguonies vakansijos kaimynai  $Gd^{3+}$  jonai, f) deguonies vakansijos ir jų antri artimiausi kaimynai  $Gd^{3+}$  jonai [103]

Pusė katjonų yra sudarę poras su deguonies vakansijomis, o kita pusė yra laikomi laisvaisiais katijonais. Augant priemaišų koncentracijai, didėja tikimybė dviem  $RE^{3+}$  katijonams atsidurti šalia vakansijos formuojantis medžiagai (**1.20 pav., c, d, e**). Tokiu būdu esant didelei priemaišų koncentracijai susidaro neutralūs  $RE^{3+}$

katijonų ir deguonies vakansijos kompleksai,  $2RE' + V_O^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons (RE_2V_O)^x$ . Panašus efektas gali būti gaunamas pakaitinus medžiagą iki aukštos temperatūros ( $>1000$  °C). Šiuo atveju nejudrūs katijonai pradeda migruoti medžiagoje ir tikimybiškai du priemaišų katijonai gali atsidurti šalia vienos vakansijos [97]. Tačiau, esant aukštai temperatūrai ( $\sim 800$  °C), dėl šiluminių gardelės virpesių vakansijos ir priemaišinių katijonų kompleksai išyra ir vakansijos tampa laisvos [105]. Taip pat reikėtų paminėti, kad esant labai didelei priemaišų koncentracijai gali susidaryti priemaišinių katijonų ir vakansijų klasteriai, kur trys ar daugiau  $RE^{3+}$  katijonų ir kelios vakansijos yra šalia vieni kitų (**1.20 pav., f**).

Minėti vakansijų ir katijonų kompleksai dėl kuloninės sąveikos „įkalina“ vakansijas. Norint, kad vakansijos vėl būtų judrios, joms reikia suteikti tam tikrą energijos kiekį, kuris yra lygus asociacijos energijai. Didėjant  $RE^{3+}$  koncentracijai cerio okside didėja  $[(REV_O)']$  kompleksų koncentracija. Atrodytų, asociacijos energija turėtų didėti. Tačiau pasireiškia elektrostatinė sąveika tarp  $(REV_O)'$  kompleksų ir laisvųjų  $RE'_{Ce}$  katijonų. To pasekmė – asociacijos energijos sumažėjimas. Tačiau, pasiekus tam tikrą priemaišų koncentraciją, pradeda formuotis  $(RE_2V_O)^x$  kompleksai ir asociacijos energija ima didėti.

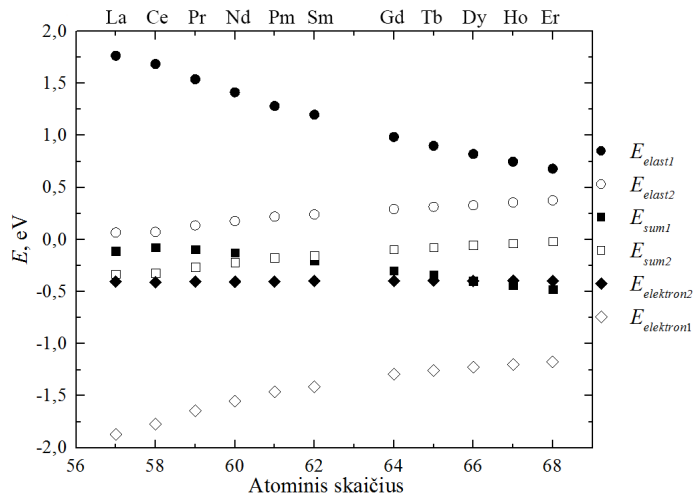


**1.21 pav.** a) Ryšio energijos ( $E_B$ ) priklausomybė nuo  $RE^{3+}$  katijono spindulio esant  $RE' + V_O^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons (REV_O)'$  porai ir b) ryšio energijos ( $E_B$ ) priklausomybė nuo  $RE^{3+}$  katijonų spindulio ( $R_{kat}$ ) esant  $2RE' + V_O^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons (RE_2V_O)^x$  kompleksui [103]

Kaip jau minėta, deguonies vakansijų asociacijos energija koreliuoja su legiruojančiųjų priemaišų spinduliu. Ryšio energijos tarp deguonies vakansijos ir  $RE^{3+}$  katijono skaičiavimai rodo, kad didėjant  $RE^{3+}$  spinduliui ryšio energija mažėja (**1.21 pav., a**). Tai vyksta tol, kol spindulys tampa  $1,05$  Å ( $\sim Gd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ). Legiruojant priemaišomis, kurių spindulys didesnis, ryšio energija vėl pradeda augti. Taip pat ryšio energija tarp vakansijos ir  $RE^{3+}$  katijono keičiasi priklausomai nuo tarpusavio atstumo. Jei  $RE^{3+}$  katijonas yra pirmasis kaimynas, tada ryšio energija yra didžiausia, o jei trečias – mažiausia. Tačiau jei  $RE^{3+}$  jonų spindulys yra  $r_{RE} > r_{Gd}$ , tada ryšio energija tarp vakansijos ir priemaišinio katijono yra didžiausia katijonui esant antruoju kaimynu. Be to,  $(REV_O)'$  kompleksų ryšio energija yra mažesnė nei  $(RE_2V_O)^x$  kompleksų (**1.21 pav., b**). Cerio okside deguonies vakansijų supa cerio



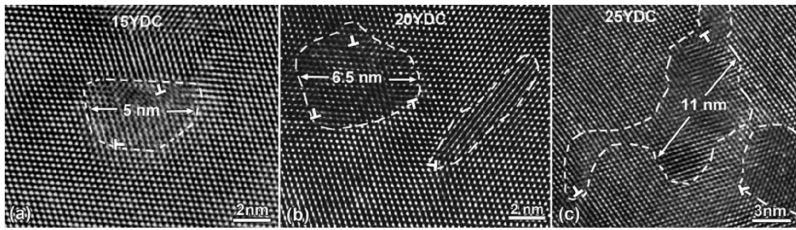
katijonų tetraedras ir deguonies anijonų oktaedras. Deguonies vakansijos buvimas lemia gardelės relaksaciją aplink save. Relaksacijos metu pirmojo tetraedro katijonai pasislenka tolyn ( $\sim 0,13\text{--}0,19 \text{ \AA}$ ) nuo deguonies vakansijos, o oktaedro deguonis pasislenka artyn ( $0,20\text{--}0,40 \text{ \AA}$ ) link vakansijos. Po persitvarkymų erdvės dalis, tenkanti katijonams, sumažėja. Tačiau katijonams, kurie yra antri artimiausi kaimynai, erdvės dalis padidėja. Taigi, jei  $\text{Ce}^{4+}$  katijonas būtų pakeistas  $\text{RE}^{3+}$  katijonu, jis priklausomai nuo savo dydžio užimtų arba pirmojo, arba antrojo artimiausio vakansijos kaimyno padėtį. Teoriniai modeliavimai rodo, kad  $\text{RE}^{3+}$  katijonai, turintys mažesnę spindulį nei prometis (Pm), yra linkę užimti pirmojo vakansijos kaimyno poziciją, o turintys didesnę spindulį – antrojo kaimyno poziciją gardelėje [106].



**1.22 pav.** Suminės, elastinės ir elektrostatinės sąveikos energijos tarp vakansijos ir legiruojančiosios priemaišos jono [106]

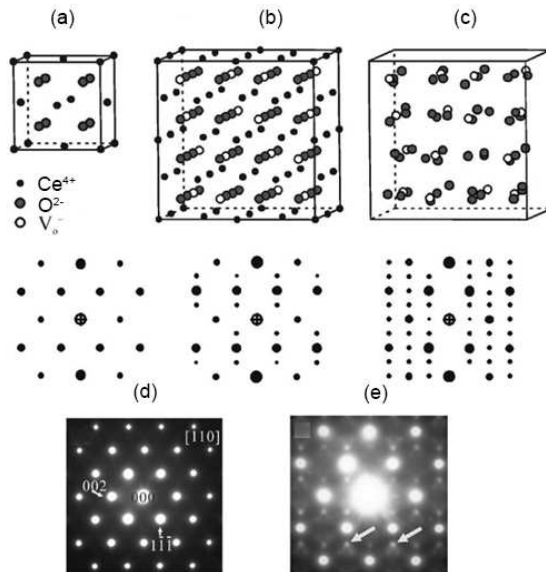
Matematinio modeliavimo rezultatai taip pat leidžia paaiškinti aktyvacijos energijos padidėjimą legiruojant  $\text{RE}^{3+}$  katijonais, kurių spindulys didesnis nei Pm arba Gd (skirtingų autorių gauti rezultatai skiriasi) [106, 107]. Skaičiavimai rodo, kad asociacijos energija yra suminis elektrostatinės sąveikos ir elastinės sąveikos rezultatas (**1.22 pav.**). Kitaip tariant, asociacijos energijos dydžiui įtakos turi vakansijų ir legiruojančiųjų priemaišų kompleksų bei klasterių su didele  $\text{RE}^{3+}$  jonų koncentracija susidarymas bei kristalinės gardelės deformacijos ir įtempiai, atsirandantys dėl legiravimo ir vakansijų susidarymo. Todėl mažiausią asociacijos energiją turi  $\text{RE}^{3+}$  jonai ( $\text{Gd}^{3+}$  arba  $\text{Sm}^{3+}$ ), kurių spindulys yra artimas  $\text{Ce}^{4+}$  spinduliui.

Atlikti  $\text{Y}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$  struktūros tyrimai su didelės skiriamosios gebos peršviečiamuoju elektroniniu mikroskopu parodė, kad didėjant  $\text{Y}^{3+}$  koncentracijai (10–25 mol%) susidaro vis daugiau sričių, turinčių iškraipytą kristalinę struktūrą. Įterpus 10 mol% priemaišų, matyti tik tam tikrose kristalo vietose atsirandančios dislokacijos ar gardelės iškraipymai kelių atomų atstumu [108]. Didinant koncentraciją, struktūros netolygumai didėja, susidaro jų klasteriai (**1.23 pav.**) [108, 109]. Šių klasterių kiekis taip pat didėja kartu su koncentracija. Esant 25 mol%  $\text{Y}^{3+}$  minėtų klasterių matmenys pasiekia  $\sim 11 \text{ nm}$ .



**1.23 pav.**  $Y_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$  klasterių dydžiai (nuotraukos padarytos didelės skiriamosios gebos peršviečiamuoju elektroniniu mikroskopu): a)  $x = 15$  mol%, b)  $x = 20$  mol% ir c)  $x = 25$  mol% [109]

Rentgeno struktūrinės analizės tyrimai su  $Y_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$  keramikomis parodė, kad viršijus  $Y^{3+}$  tirpumo ribą (~45 mol%) cerio okside pradeda formuotis  $YO_{1.5}$ . Dar padidėjus itrio koncentracijai (~50 mol%), pradeda formuotis  $CeO_2-YO_{1.5}$ , intermetalinis junginys, turintis dviejų tipų grūdelius, kurių kristalinė struktūra atitinka fluorito ir kubinę struktūras [110]. D. R. Ou ir kt. mano, kad, augant  $RE^{3+}$  priemaišų koncentracijai, didėja tikimybė susidaryti sritims, kuriose priemaišų koncentracija viršys tirpumo ribą. Tai yra anksčiau paminėti struktūros netolygumų turintys klasteriai rodo perėjimą iš fluorito ( $CeO_2$ ) struktūros į kubinę ( $RE_2O_3$ ) struktūrą. Tų pačių tyrėjų gauti struktūros modeliavimo rezultatai yra panašūs į eksperimentinius. 25 mol% legiruoto cerio oksido atveju gautas pasirinktos vietos elektronų difrakcijos (SAED) vaizdas (**1.24 pav., e**) yra tarpinis variantas sumodeliuotiems atvejams, pateiktiems **1.24 pav. a** ir **b** dalyse [111]. Manoma, kad didelė vakansijų koncentracija padeda išlaikyti stabilią klasterių struktūrą [112].

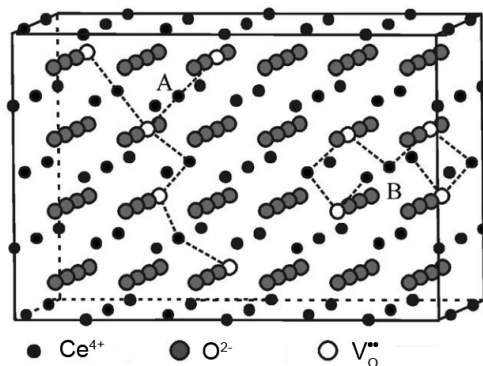


**1.24 pav.** a) Fluorito struktūra ir sumodeliuotas elektronų difrakcijos vaizdas, b) supergardelė, suformuota iš 8 fluorito tipo gardelių pašalinant 25 % deguonies atomų, ir sumodeliuotas elektronų difrakcijos vaizdas, c) kubinės struktūros supergardelė po jonų pėsitvarkymo ir jos elektronų difrakcijos vaizdas, d) gryno  $CeO_2$  elektronų difrakcijos vaizdas atlikus eksperimentinį matavimą ir e) 25 mol%  $Y^{3+}$  legiruoto  $CeO_2$  elektronų difrakcijos vaizdas atlikus eksperimentinį matavimą [111]

Kadangi klasteriuose vakansijų koncentracija yra didelė, gali susidaryti vakansijų poros. Fluorito struktūroje deguonies vakansija gali turėti 26 kaimyninius deguonies atomus: 6 artimiausius kaimynus ( $\frac{1}{2}\langle 100 \rangle$  kryptimis), 12 antrųjų artimiausių kaimynų ( $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$  kryptimis) ir 6 trečiuosius artimiausius kaimynus ( $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$  kryptimis). Taigi yra 26 galimos pozicijos, kurias gali užimti vakansija. Galimą kaimyninių vakansijų skaičių galima apskaičiuoti:

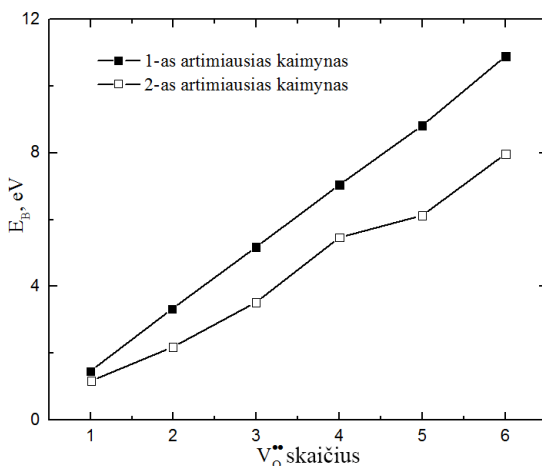
$$P_{VO} = 27n_v - 1; \quad (1.45)$$

čia  $n_v = \frac{x}{4}$  vakansijų koncentracija,  $x$  – priemaišų koncentracija.



1.25 pav. Galimos deguonies vakansijų grandinėles [113]

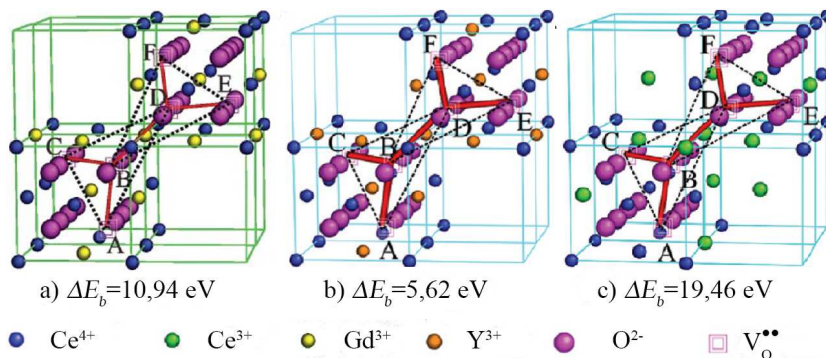
Taigi, kai priemaišų koncentracija yra 25 mol%, galimas kaimyninių vakansijų skaičius – 0,7. Tokiu atveju gali susidaryti vakansijų poros arba tripletai, bet negali susidaryti vakansijų grandinėles. Tačiau klasteriuose priemaišų koncentracija gali būti didelė (~40 mol%), o galimas kaimyninių vakansijų skaičius gali būti 2 ir daugiau. Todėl vakansijos gali lengvai sąveikauti ir jungtis į grandinėles (1.25 pav.) [113].



1.26 pav. Defektų klasterių ryšio energija ( $E_B$ ) priklausomai nuo vakansijų skaičiaus klasteryje

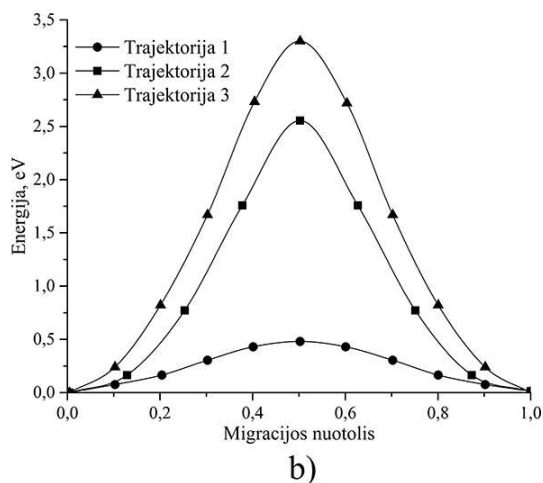
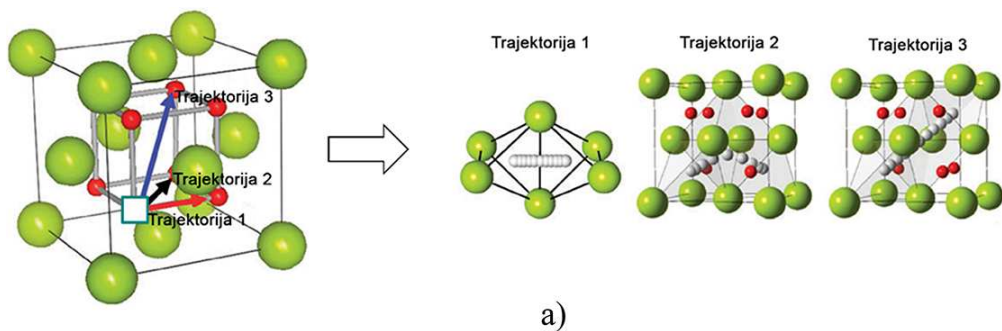
Vakansijų jungimosi į grandinės būdai prieštarauja M. Burbano, Z.-P. Li ir kt. [107, 114, 115]. Jų nuomone, vakansijos yra linkusios išsidėstyti  $\langle 111 \rangle$  kryptimi, nes kitomis kryptimis jos viena kitą stumia [115]. Taip pat sąveikaudamos tarpusavyje ne jungiasi į grandinės, o sudaro svarmens (angl. *dumbbell*) formos struktūrą [107, 114]. Atlikti matematinio modeliavimo darbai parodė, kad klasterio ryšio energija yra gerokai didesnė už vakansijos ir priemaišinio katijono komplekso ryšio energiją ir didėja priklausomai nuo vakansijų skaičiaus klasteryje (**1.26 pav.**).

Skaičiavimai taip pat parodė, kad klasterio ryšio energija yra skirtinga naudojant skirtingas priemaišas (**1.27 pav.**). Ji yra 10,94 eV (6 vakansijos klasteryje), kai CeO<sub>2</sub> legiruojamas Gd<sup>3+</sup>. Jei legiruojama itriu, tada klasterio (6 vakansijos klasteryje) ryšio energija yra 5,62 eV. Defektų klasteriai gali susiformuoti ne tik legiruojant cerio oksidą, bet ir esant mažam deguonies slėgiui ar aukštai temperatūrai. Tokiomis sąlygomis susidaro vakansijos ir Ce<sup>3+</sup> jonai, kurie gali sudaryti kompleksus tarpusavyje, o šie – defektų klasterius. Situacija analogiška legiruoto cerio oksido atvejui. Skirtumas tik tas, kad defektų klasterio asociacijos energija (19,46 eV) yra gerokai didesnė nei legiravimo atveju.



**1.27 pav.** Defektų klasteriai, jų dydis ir ryšio energija vakansijoms sudarant svarmens formos struktūrą: a) Gd<sup>3+</sup> priemaišos, 6V<sub>O</sub><sup>••</sup>12Gd<sub>Ce</sub>, b) Y<sup>3+</sup> priemaišos 6V<sub>O</sub><sup>••</sup>12Y<sub>Ce</sub>, c) Ce<sup>3+</sup> jonai, 6V<sub>O</sub><sup>••</sup>12Ce<sub>Ce</sub> [107, 114]

Vakansijos arba deguonies jonai fluorito tipo gardelėje gali migruoti trimis kryptimis:  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  (**1.28 pav., a**). Deguonies jonui judant pirmąja kryptimi, vyrauja stiprios kuloninės stūmos ir traukos jėgos, trajektorija tiesi, o šulio nuotolis yra  $\sim 1,95 \text{ \AA}$ . Deguonies jonui judant antrąja kryptimi, veikia elektrostatinės stūmos jėgos tarp deguonies anijonų ir migruojančio deguonies jono bei elektrostatinės traukos jėgos tarp cerio katijono ir migruojančio deguonies jono. Šiuo atveju migracijos trajektorija išlenkta. Deguonies jonui, judančiam trečiaja kryptimi, reikia peršokti didelę tarpmazginę erdvę (šulio nuotolis  $\sim 2,38 \text{ \AA}$ ). Šiuo atveju deguonies joną veikia stipri elektrostatinė stūmos jėga dėl aplinkui esančių deguonies anijonų. Atlikti matematinio modeliavimo skaičiavimai rodo, kad pati palankiausia migracijos trajektorija yra pirmoji, nes aktyvacijos energija yra mažiausia deguonies jonui judant  $\langle 100 \rangle$  kryptimi (**1.28 pav., b**) [116]. Todėl toliau nagrinėjama deguonies jono migracija tik šia kryptimi.



**1.28 pav.** a) Galimos vakansijos migracijos kryptys kristalinėje gardelėje ir b) aktyvacijos energijos priklausomybė nuo migracijos kelio [116]

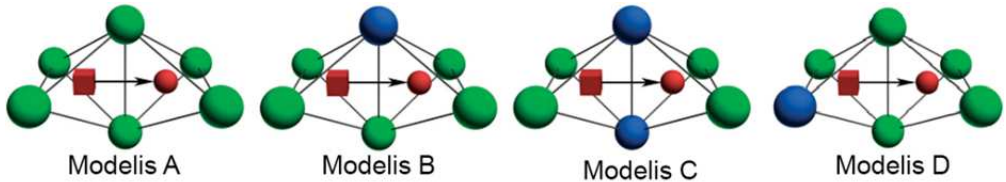
Cerio okside deguonies vakansijas ir deguonies jonus supa koordinacinis katijonų tetraedras (**1.29 pav., a**). Deguonies jonui atliekant šuolį  $\langle 100 \rangle$  kryptimi yra peršokama iš vieno koordinacinio tetraedro į kitą. Šuolis vyksta kertant bendrą tetraedrų briauną [116, 117]. Kai briaunos galuose yra Ce-Ce, RE-Ce arba RE-RE, aktyvacijos energijos priklausomybė nuo migracijos kelio yra simetriška ir atitinka migracijos energiją (**1.29 pav., b**). Iš grafiko matyti, kad, didėjant  $RE^{3+}$  katijonų skaičiui, briaunos galuose migracijos energija išauga. Taip pat reiktų paminėti, kad migracijos energija priklauso ir nuo  $RE^{3+}$  katijonų spindulio. Spinduliui didėjant, didėja ir migracijos energija [116].

Kai  $RE^{3+}$  yra ne bendros briaunos galuose, tada aktyvacijos energijos priklausomybė nuo migracijos atstumo tampa nesimetriška (**1.29 pav., b**). Tai reiškia, kad išryškėja defektų asociacijos energijos dedamoji.

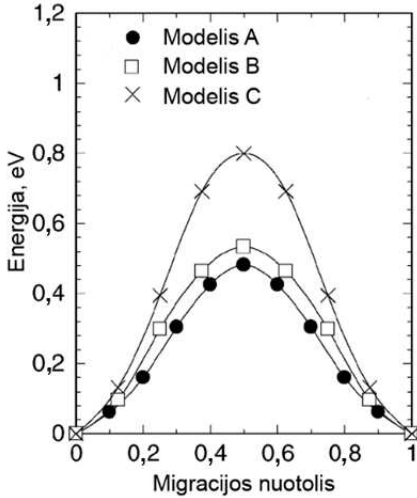
Taigi aktyvacijos energiją galima išreikšti taip:

$$E_A = E_m + \frac{E_a}{2}; \quad (1.46)$$

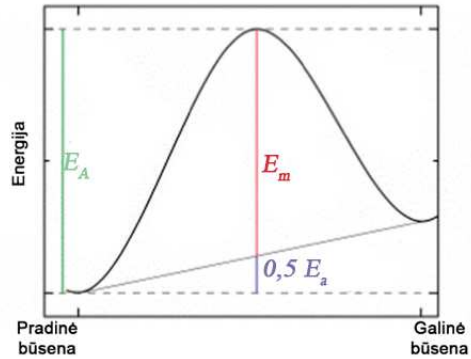
čia  $E_m$  – migracijos energija, o  $E_a$  – asociacijos energijos dedamoji.



a)



b)



c)

**1.29 pav.** a) Deguonies jono šuoliai esant skirtingam priemaišinių katijonų skaičiui, b) aktyvacijos energijos priklausomybė nuo migracijos kelio deguonies jonams migruojant pirmais trimis atvejais, c) aktyvacijos energijos priklausomybė nuo migracijos kelio deguonies jonui migruojant ketvirtuoju atveju (*modelis D*); čia  $E_m$  – migracijos energija,  $E_a$  – asociacijos energija,  $E_A$  – aktyvacijos energija [116, 117]

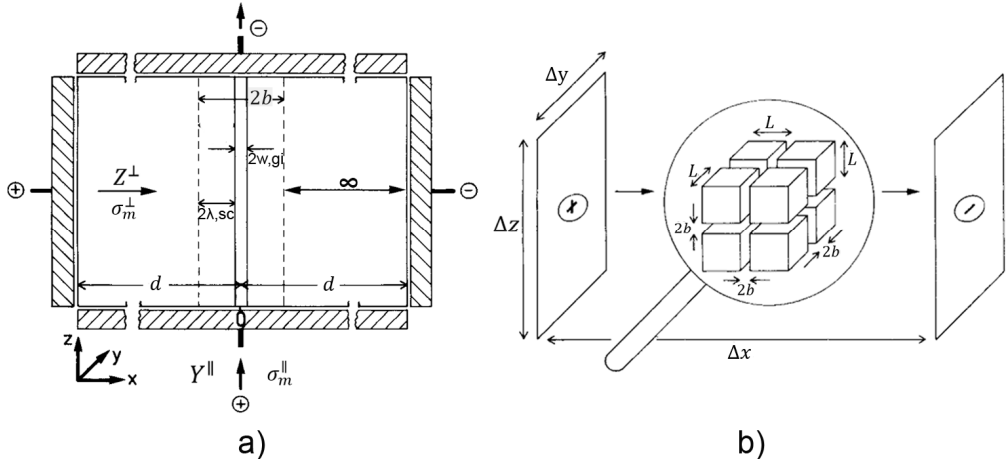
### 1.5. Savitasis deguonies jonų laidis polikristalinėje medžiagoje

Polikristalinės medžiagos yra sudarytos iš įvairios formos ir dydžio grūdelių, atskirtų grūdelių ribomis. Nagrinėjant savitąjį joninį laidumą polikristalinėse medžiagose, reikia įvertinti laidumą ne tik grūdelio viduje, bet ir grūdelių sandūroje. Šiuo tikslu sukurtas „Brick layer“ modelis.

Siekiant suprasti „Brick layer“ modelį, pirmiausia reikėtų nagrinėti dviejų grūdelių junginį (**1.30 pav.**). Grūdelių junginį galima padalyti į tris sritis: grūdėlį ( $\infty$ ), erdvinio krūvio sritį ( $sc$ ) ir grūdelių sandūrą ( $gi$ ). Grūdelių riba kristalografiniu ir elektriniu požiūriu yra traktuojama skirtingai. Kristalografiniu požiūriu grūdelių riba yra fizinė riba ( $\sim 1$  nm) tarp grūdelių, o elektriniu požiūriu grūdelių riba priimta laikyti sritį, pažymėtą  $2b$ . Taigi grūdelių ribą sudaro grūdelių sandūra ir erdvinio krūvio zona. Erdvinio krūvio zona yra vadinama grūdelio tūrinė dalis, esanti šalia grūdelių sandūros. Erdvinio krūvio zonos plotis yra  $2\lambda$  (čia  $\lambda$  yra Debajaus nuotolis):

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon k_b T}{2z^2 e^2 c_\infty}}; \quad (1.47)$$

čia  $\varepsilon$  – dielektrinė konstanta,  $k_b$  – Bolcmano konstanta,  $T$  – temperatūra,  $e$  – elementarusis krūvis,  $z$  – atominis skaičius,  $c_\infty$  – krūvininkų koncentracija grūdėlio tūryje ( $d - (2\lambda + w)$ ).



**1.30 pav.** a) Dviejų grūdėlių sandūros brėžinys ir b) „Brick layer“ modelis; čia  $Z^\perp$  – impedansas statmenai elektrodams,  $Y^\parallel$  – impedansas lygiagrečiai su elektrodais,  $2\lambda, sc$  – erdvinio krūvio zonos plotis,  $\lambda$  – Debajaus nuotolis,  $2b$  – grūdėlio riba,  $L$  – grūdėlio kraštinės ilgis,  $\sigma_m^\perp$  – savitasis laidis statmenai elektrodams,  $\sigma_m^\parallel$  – savitasis laidis lygiagrečiai su elektrodais,  $2w, gi$  – grūdėlių sandūra,  $\infty$  – grūdėlis [118]

Išmatavus varžą  $R^\perp$  tarp elektrodų, kurie yra statmeni  $x$  kryptčiai, ir gautąją vertę padauginus iš elektrodų ploto, būtų gautas dydis  $Z^\perp$  [118]:

$$Z^\perp = R^\perp \Delta y \Delta z = \int_0^d \rho^\perp(x) dx = \left[ \frac{w}{\sigma_{gi}^\perp} + \frac{1}{|z|Fu} \int_w^d \frac{dx}{c(x)} \right] \quad (1.48)$$

arba

$$Z^\perp = Z_{gi}^\perp + Z_\infty^\perp + \Delta Z^\perp; \quad (1.49)$$

čia  $Z_\infty^\perp \simeq \frac{d}{|z|Fu_\infty c_\infty} = \frac{d}{\sigma_\infty}$  – grūdėlio impedansas statmenai elektrodams, nevertinant erdvinio krūvio įtakos,  $\Delta Z^\perp = -\frac{2\lambda}{|z|Fuc_\infty} \frac{2\theta}{1+\theta} = -\frac{2\lambda}{\sigma_{sc}} \frac{2\theta}{1+\theta}$  – erdvinio krūvio srities impedansas statmenai elektrodams,  $Z_{gi}^\perp$  – grūdėlių sandūros impedansas statmenai elektrodams,  $R^\perp$  – išmatuota varža statmenai elektrodams,  $F$  – Faradėjaus konstanta,  $z = +1$ ,  $u$  – krūvininkų judris,  $\theta = \tanh\left(\frac{ze_0 \Delta \Phi}{4k_b T}\right)$ ,  $k_b$  – Bolcmano konstanta,  $\Delta \Phi$  – potencialų skirtumas skersai erdvinio krūvio zonos.

Jeigu būtų išmatuota varža tarp elektrodų, kurie yra lygiagretūs su  $x$  krypttimi, gautąją vertę būtų galima aprašyti taip:

$$Y^\parallel = Y_{gi}^\parallel + Y_\infty^\parallel + \Delta Y^\parallel; \quad (1.50)$$

čia  $Y_{\infty}^{\parallel} \simeq d|z|Fuc_{\infty} = d\sigma_{\infty}$  – grūdelio impedansas lygiagrečiai su elektrodais, nevertinant erdvinio krūvio įtakos,  $\Delta Y^{\parallel} = 2\lambda F|z|u \left( 2c_{\infty} \frac{\theta}{1-\theta} \right) = 2\lambda\sigma_{sc} \frac{2\theta}{1-\theta}$  – erdvinio krūvio srities impedansas lygiagrečiai su elektrodais,  $Y_{gi}^{\parallel}$  – grūdelių sandūros impedansas lygiagrečiai su elektrodais.

CeO<sub>2</sub> atveju išraiškos pasikeistų, nes šiuo atveju  $z = +2$  [32]:

$$Z_{\infty}^{\perp} = \frac{d - \frac{8}{3}\lambda}{\sigma_{\infty}}, \quad (1.51)$$

$$\Delta Z^{\perp} = -\frac{\frac{8}{3}\lambda}{\sigma_{sc}} \frac{2\theta}{1+\theta}, \quad (1.52)$$

$$Y_{\infty}^{\parallel} = \left( d - \frac{8}{3}\lambda \right) \sigma_{\infty}, \quad (1.53)$$

$$\Delta Y^{\parallel} = \frac{8}{3}\lambda\sigma_{sc} \frac{2\theta}{1-\theta}. \quad (1.54)$$

Norint gauti savitojo laidžio vertes reikia:

$$\sigma_m^{\perp} = \frac{d}{Z^{\perp}} = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} \sigma_{\alpha}^{\perp} \text{ ir } \sigma_m^{\parallel} = \frac{d}{Z^{\parallel}} \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} \sigma_{\alpha}^{\parallel}; \quad (1.55)$$

čia  $\alpha = \infty, gb, gi, sc$ , o  $\varphi_{\infty} = 1$ ,  $\varphi_{gi} = \frac{w}{d-(2\lambda+w)}$ ,  $\varphi_{sc} = \frac{2\lambda}{d-(2\lambda+w)}$  ir  $\varphi_{gb} = \frac{w+2\lambda}{d-(2\lambda+w)}$ .

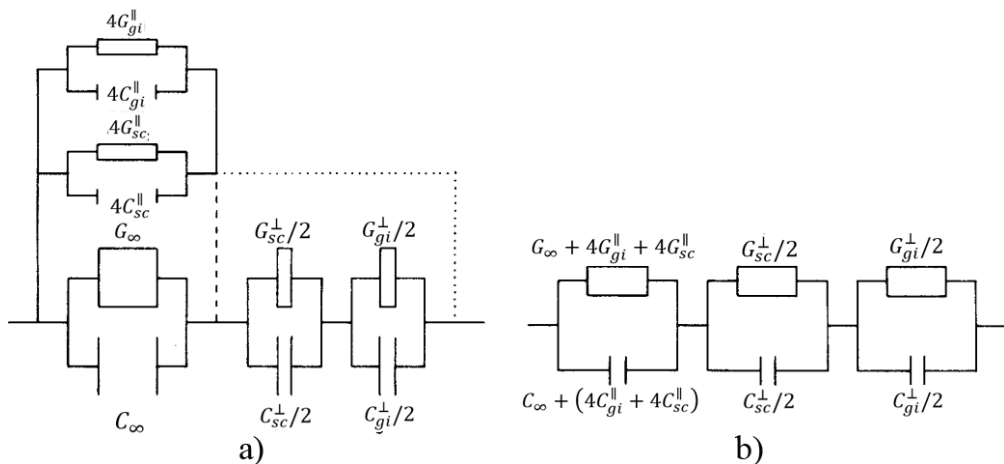
Polikristalinėse medžiagose yra ne du, o daugiau grūdelių, kurie vienas su kitu ribojasi grūdelių ribomis. J. Maieris pasiūlė polikristalinės medžiagos grūdelius atvaizduoti vienodo dydžio kubais, kurių kraštinių ilgis yra  $L$ , o grūdelių ribas – tarpais tarp kubų, kurių plotis  $2b$  (**1.30 pav., b**) [118, 119]. Grūdelių ribų, lygiagrečių su elektrodais, tūrio koeficientas yra  $\beta^{\parallel} = 2/3$ , o grūdelių ribų, statmenų elektrodų paviršiui, tūrio koeficientas yra  $\beta^{\perp} = 1/3$ . Taigi pilnutinį savitąjį laidį galima užrašyti taip:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{\infty} \sigma_{gb}^{\perp} + (2/3) \varphi_{gb} \sigma_{gb}^{\parallel} \sigma_{gb}^{\perp}}{\sigma_{gb}^{\perp} + (1/3) \varphi_{gb} \sigma_{\infty}}; \quad (1.56)$$

čia  $\varphi_{gb} = \varphi_{sc} + \varphi_{gi} = \left( 6 \frac{2\lambda}{L} \right) + \left( 6 \frac{w}{L} \right)$ ,  $\sigma_{gb}^{\parallel} = \sigma_{gi}^{\parallel} + \sigma_{sc}^{\parallel}$ ,  $\sigma_{gb}^{\perp} = \sigma_{gi}^{\perp} + \sigma_{sc}^{\perp}$ .

Įvertinus talpuminius efektus, galima nubrėžti ekvivalentinę grandinę „Brick layer“ modeliui ((**1.31 formulė**)). Matuojant elektrocheminį impedansą (EIS) negalima išskirti  $\sigma_{sc}^{\parallel}$ ,  $\sigma_{gi}^{\parallel}$  ir  $\sigma_{\infty}^{\parallel}$  dedamųjų. Tačiau galima išskirti  $\sigma_{gi}^{\perp}$ ,  $\sigma_{sc}^{\perp}$  ir  $\sigma_{\infty}^{\perp}$  dedamąsias. Tam tereikia, kad judriųjų krūvininkų relaksacijos laikas  $\tau_{\infty}$ ,  $\tau_{sc}$ ,  $\tau_{gi}$  labai skirtingi. Todėl ekvivalentinę schemą, pavaizduotą **1.31 pav. a** dalyje, galima pabraižyti, kaip pavaizduota **1.31 pav. b** dalyje. Taigi teoriškai Naikvisto grafike turėtų būti matomi trys pusapskritimiai. Tačiau praktikoje yra matoma iki dviejų. Žemųjų dažnių srityje – pusapskritimis, atitinkantis  $\sigma_{\infty} + \sigma_{gb}^{\perp}$ , o aukštųjų dažnių srityje – pusapskritimis, atitinkantis  $\sigma_{\infty}$ .





**1.31 pav.** a) Ekvivalentinė grandinė „Brick layer“ modeliui ir b) jos atstojamoji; čia  $G_{\infty}$ ,  $G_{gi}^{\parallel}$ ,  $G_{sc}^{\parallel}$ ,  $G_{gi}^{\perp}$ ,  $G_{sc}^{\perp}$  – grūdelių sandūrą, erdvinio krūvio zoną, grūdelius atitinkantys konduktansai statmenai elektrodams ir lygiagrečiai su jais,  $C_{\infty}$ ,  $C_{gi}^{\parallel}$ ,  $C_{sc}^{\parallel}$ ,  $C_{gi}^{\perp}$ ,  $C_{sc}^{\perp}$  – grūdelių sandūrą, erdvinio krūvio zoną, grūdelius atitinkančio kondensatoriaus talpos statmenai elektrodams ir lygiagrečiai su jais [118]

Anksčiau aptartame modelyje yra kalbama apie bendrąjį savitąjį laidį, nėra išskiriamos savitojo joninio laidžio bei savitojo elektroninio laidžio dedamosios. Išskirti dedamąsias yra svarbu, nes, pavyzdžiui, legiruotas  $\text{CeO}_2$  yra mišrusis laidininkas, pasižymi ir joniniu, ir elektroniniu laidumu. Kuri dedamoji vyrauja ir koks jos indėlis į bendrąjį laidumą grūdelio tūryje, priklauso nuo aplinkos slėgio. Tačiau tai, kuri dedamoji vyrauja ir koks jos indėlis į bendrąjį laidumą grūdelio riboje, nėra lengva nustatyti, nes artėjant prie grūdelių sandūros judriųjų krūvininkų koncentracija kinta, t. y. didėja arba mažėja (priklauso nuo krūvio ženklo). Paprasčiausiam atveju tinka ši lygtis [28]:

$$c_i = c_{i,\infty} e^{-\frac{z_i e}{k_b T} \Delta \phi}; \quad (1.57)$$

čia  $\Delta \phi$  – potencialų grūdelio tūryje ir erdvinio krūvio zonoje skirtumas,  $k_b$  – Bolcmano konstanta,  $e$  – elementarusis krūvis,  $c_{i,\infty}$  – krūvininkų koncentracija grūdelio tūryje.

Potencialų skirtumo ieškoma taikant analitinius arba skaitmeninius metodus. Metodai yra paremti Puasono ir Bolcmano lygties sprendimu [29]:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) = -\frac{\sum_i z_i e c_{i,\infty}}{\varepsilon} e^{-\frac{z_i e}{k_b T} \Delta \phi(x)}. \quad (1.58)$$

Koncentracijų profiliams aprašyti yra naudojami Guji ir Čapmano (Gouy-Chapman) arba Moto ir Šotkio (Mott-Schottky) sprendiniai. Moto ir Šotkio atveju laikoma, kad vienas iš dviejų krūvininkų yra nejudrus. Taip pat nekreipiama dėmesio į krūvininką, turintį mažą koncentraciją, o elektrinis potencialas aprašomas:

$$\phi(x) = -\frac{z_{\pm} e c_{\pm\infty}}{\varepsilon} (x - \lambda^*)^2 + \phi_{\infty} \quad (1.59)$$

Čia  $\lambda^* = \lambda \sqrt{\frac{4z_{\pm}e}{\varepsilon k_b T} (\phi_{\infty} - \phi(0))}$  – erdvinio krūvio zonos plotis,  $e$  – elementarusis krūvis,  $z_{\pm}$  – nejudriojo defekto krūvio ženklą nusakantis dydis,  $\varepsilon$  – dielektrinė konstanta,  $k_b$  – Bolcmano konstanta,  $c_{\pm\infty}$  – nejudriųjų defektų koncentracija,  $\phi_{\infty}$  – elektrinio lauko potencialas grūdelio tūryje.

Guji ir Čapmano atveju apribojimai netaikomi, o potencialas aprašomas taip:

$$\phi(x) = -\frac{2k_b T}{z_i e} \ln \left( \frac{1 + \vartheta_i e^{-\frac{x}{\lambda}}}{1 - \vartheta_i e^{-\frac{x}{\lambda}}} \right); \quad (1.60)$$

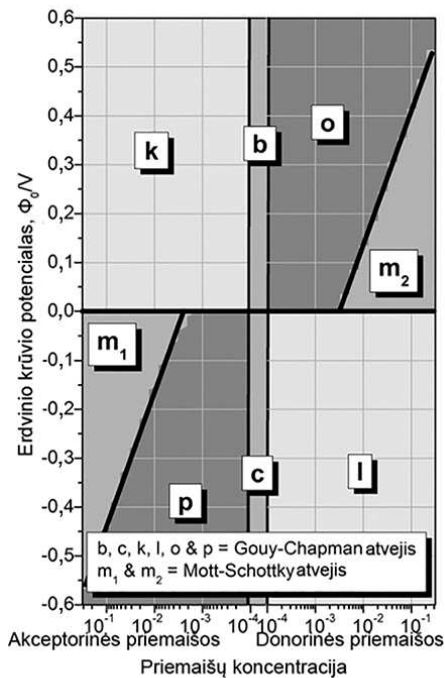
čia  $\vartheta_i = \frac{e^{-\frac{z_i e}{2k_b T} \phi_0} - 1}{e^{-\frac{z_i e}{2k_b T} \phi_0} + 1}$ ,  $e$  – elementarusis krūvis,  $z_i$  – krūvininko krūvio ženklą nusakantis dydis,  $\varepsilon$  – dielektrinė konstanta,  $k_b$  – Bolcmano konstanta,  $\phi_0$  – potencialas grūdelių sandūroje.

Prieš tai aprašyta lygtis tinkama naudoti tik simetriniu atveju, kai  $z_1 = +1$ , o  $z_2 = -1$ . Tačiau kai  $z_1 = +2$ , o  $z_2 = -1$  (pvz.,  $\text{CeO}_2$  atveju, kai  $z_{e'} = -1$ , o  $z_{V''} = +2$ ), potencialas aprašomas taip:

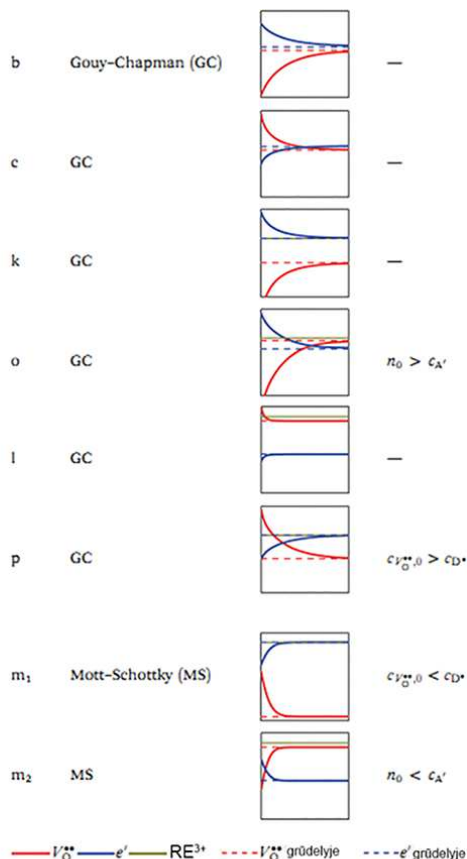
$$\phi(x) = \phi_0 + \frac{2k_b T}{z_{maj} e} \ln \left( 1 + \frac{x}{2\lambda} e^{-\frac{z_{maj} e}{2k_b T} \phi_0} \right); \quad (1.61)$$

čia  $\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon k_b T}{2z_{maj}^2 e^2 c_{maj, \infty}}}$ ,  $z_{maj}$  – vyraujančių krūvininkų ženklą nusakantis dydis,  $e$  – elementarusis krūvis,  $\varepsilon$  – dielektrinė konstanta,  $\varepsilon_r$  – santykinė dielektrinė skvarba,  $k_b$  – Bolcmano konstanta,  $\phi_0$  – potencialas grūdelių sandūroje,  $c_{maj, \infty}$  – vyraujančių krūvininkų koncentracija grūdelio tūryje.

Atsižvelgiant į priemaišų koncentraciją ir potencialo vertę grūdelių sandūroje galima išskirti keletą skirtingų koncentracijos profilių (**1.32 pav.**). Yra žinoma, kad gryno ir  $\text{RE}^{3+}$  legiruoto  $\text{CeO}_2$  potencialas grūdelių sandūroje svyruoja nuo 0,19 iki 0,34 V [120]. Taigi cerio oksidui galima pritaikyti koncentracijų profilius, pažymėtus raidėmis  $b$ ,  $o$  ir  $m_2$ . Iš profilių matyti, kad vakansijų koncentracija mažėja, o elektronų koncentracija didėja judant erdvinio krūvio zona link grūdelių sandūros.



a)



b)

**1.32 pav.** a) Koncentracijos profilių žemėlapis, esant skirtingai akceptorinių arba donorinių priemaišų koncentracijai ir skirtingoms potencialo vėrtėms grūdelių riboje, b) vakansijų ir elektronų koncentracijų profiliai ( $c_{i,\infty}/c_i$ ) erdvinio krūvio zonoje; čia *k, b, o, m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, p, c, l* atitinka Guji ir Čapmano bei Moto ir Šotkio analitinius modelius esant atitinkamai priemaišų koncentracijai,  $\text{RE}^{3+}$ ,  $V_{\text{O}}^{\bullet}$ ,  $e^-$  – atitinkamai priemaišinių jonų, deguonies vakansijų ir elektronų koncentracijų profiliai [28]

Ieškant sprendinių skaitiniu metodu, yra taikoma Teiloro aproksimacija:

$$\phi_{x_k} \approx \phi_{x_{k-1}} + \Delta x_k \frac{d\phi}{dx} + \frac{\Delta x_k^2}{2} \frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{\Delta x_k^3}{6} \frac{d^3\phi}{dx^3} \quad (1.62)$$

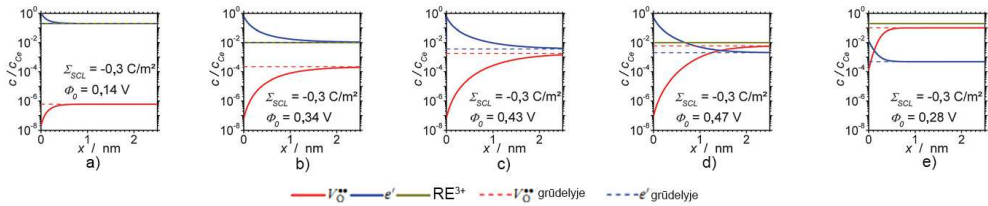
arba

$$\phi_{x_k} \approx \phi_{x_{k-1}} - \Delta x_k E_{x_{k-1}} - \frac{\Delta x_k^2}{2\varepsilon_r \varepsilon} \left( \rho_{x_{k-1}} + \frac{\Delta \rho}{3} \right); \quad (1.63)$$

čia  $E_{x_{k-1}} = \text{sgn}(\phi_{x_k}) \cdot \sqrt{\frac{2k_b T}{\varepsilon_r \varepsilon} \left( \sum_{i=1}^{N_M} (c_{i,x_k} - c_{i,\infty}) - \frac{\rho_{1M}}{k_b T} \phi_{x_k} \right)}$ ,  $\rho = e \cdot \sum_{i=1}^{N_M} (z_i c_i) + \rho_{1M}$ , o  $\rho_{1M} = \sum_{i=1}^{N_M} (z_{1M,j} c_{1M,j})$ ,  $e$  – elementarusis krūvis,  $\varepsilon$  – dielektrinė konstanta,  $\varepsilon_r$  – santykinė dielektrinė skvarba,  $k_b$  – Bolcmano konstanta,  $c_{i,\infty}$  – krūvininkų koncentracija grūdelyje,  $c_{i,x_k}$  – krūvininkų koncentracija grūdelyje atitinkamame

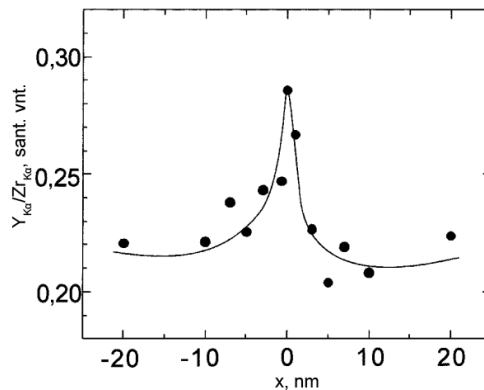
skaičiavimų intervalo taške,  $\phi_{x_k}$  – elektrinio lauko potencialas atitinkamame taške,  $\Delta x_k$  – skaičiavimų intervalas su žingsniu  $k$ ,  $N_M$  – judriųjų krūvininkų skaičius.

Skaitmeniškai išsprendus lygtį galima rasti krūvininkų koncentracijas erdvinio krūvio zonoje ir nubrėžti jų koncentracijų profilius. **1.33 pav.** pateikti vakansijų ir elektronų koncentracijų profiliai esant akceptorinėmis priemaišomis legiruotam cerio oksidui. Kaip ir analitinių sprendinių atveju, deguonies vakansijų koncentracija mažėja, o elektronų koncentracija didėja judant erdvinio krūvio zona link grūdelių ribos.



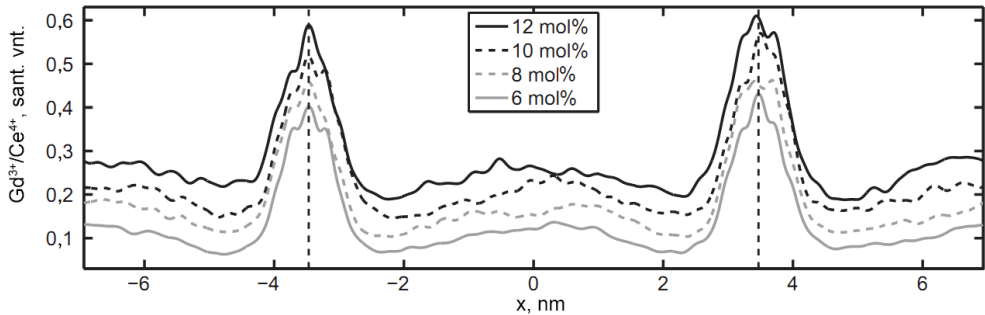
**1.33 pav.** Krūvininkų koncentracijų profiliai esant akceptorinėmis priemaišomis legiruotam CeO<sub>2</sub>: a) 20 mol% donorinėmis priemaišomis legiruotas CeO<sub>2</sub>, b) 1 mol% donorinėmis priemaišomis legiruotas CeO<sub>2</sub>, c) grynas CeO<sub>2</sub>, d) 1 mol% akceptorinėmis priemaišomis legiruotas CeO<sub>2</sub> ir e) 20 mol% akceptorinėmis priemaišomis legiruotas CeO<sub>2</sub>; čia  $RE^{3+}$ ,  $V_O^*$ ,  $e^-$  – atitinkamai priemaišinių jonų, deguonies vakansijų ir elektronų koncentracijų profiliai [30]

Pažymėtina, kad pateiktieji profiliai taip pat nėra tikslūs. Atliekant skaičiavimus buvo laikomasi prielaidos, kad akceptorinių priemaišų koncentracija visame grūdelio tūryje yra vienoda. Neįvertinta liko ir sąveika tarp defektų, vakansijų bei akceptorinių priemaišų. Yra įrodyta, kad grūdelio tūryje priemaišų koncentracija nėra vienoda. Ištyrus YSZ bikristalą didelės skiriamosios gebos peršviečiamuoju mikroskopu ir atlikus TEM-EDS matavimus itin mažame plote, paaiškėjo, kad itrio koncentracija artėjant prie grūdelio ribos išauga (**1.34 pav.**) [121]. Įvyksta priemaišų segregacija link grūdelio ribos. Reikėtų paminėti, kad bikristalas buvo pagamintas sujungus du YSZ kristalus aukštoje 1873 K temperatūroje. Buvo kaitinama 15 valandų. Dėl aukštos temperatūros itrio katijonai pasidarė judrūs ir įvyko difuzija link grūdelių ribos.



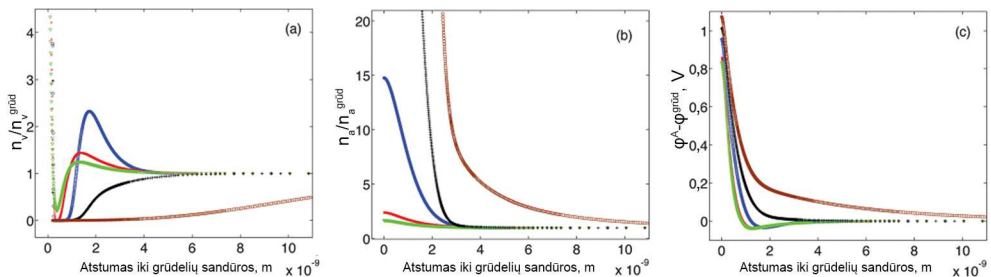
**1.34 pav.** Itrio koncentracijos profilis skersai grūdelio ribos ( $x$ ), YSZ keramika [121]

Taikant hibridinį Monte Karlo ir molekulinės dinamikos algoritmą atlikti GDC (gadoliniu legiruoto cerio oksido) struktūros ir koncentracijos profilių modeliavimai parodė, kad priemaišų koncentracija grūdelyje kinta [122]. Ji mažėja tolstant nuo grūdelio vidurio ( $x = 0$ ) ir labai padidėja prie pat grūdelių ribos ( $x = [3;4]$  nm) (**1.35 pav.**). Modeliavimai atlikti priėmus, kad medžiaga yra 2000 K temperatūroje.



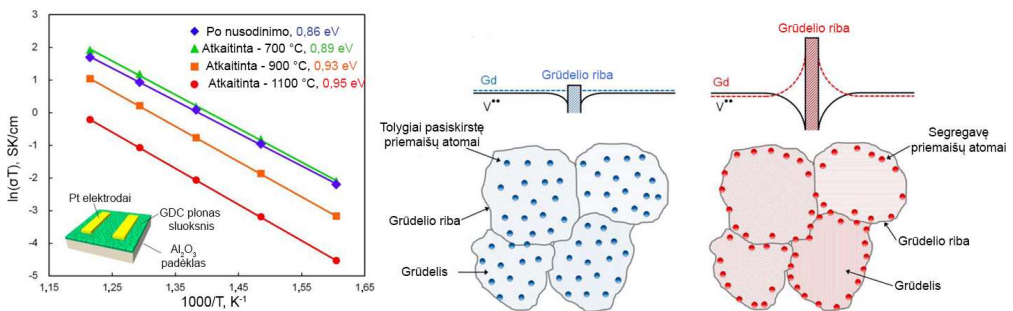
**1.35 pav.** Priemaišų koncentracijos grūdelių ribose profilis (GDC keramikos) [122]

Remdamasis gautais rezultatais, D. S. Mebane pasiūlė patobulinti erdvinio krūvio modelį [123]. Jo nuomone, sprendžiant Puasono ir Bolcmano lygtį laikoma, kad defektų judris yra pastovus visoje erdvinio krūvio zonoje. Taip pat nėra įvertinama defektų tarpusavio sąveika ir aliovalentinių priemaišų segregacija link grūdelių ribų. Todėl siūloma erdvinio krūvio zoną aprašyti Puasono ir Kano (Puason-Cahn) modeliu, kuriame šie efektai įvertinti. Aiškiai matomas skirtumas tarp vakansijų koncentracijų ir aliovalentinių priemaišų koncentracijų profilių, sprendžiant Puasono ir Bolcmano arba Puasono ir Kano lygtį. Skirtumas išryškėja, kai aliovalentinių priemaišų koncentracija yra didesnė nei 1 % (**1.33 pav.** ir **1.36 pav.**).



**1.36 pav.** a) Vakansijų koncentracijų profiliai, b) aliovalentinių priemaišų koncentracijų profiliai ir c) elektrostatinio potencialo priklausomybės nuo atstumo iki grūdelių sandūros funkcija 440 °C temperatūroje; čia aliovalentinių priemaišų koncentracija grūdelio tūryje 0,01 %  $\square$ , 0,1 %  $+$ , 1 %  $\circ$ , 10 %  $\times$ , 20 %  $\nabla$ ,  $n_v$ ,  $n_a$  – vakansijų ir aliovalentinių priemaišų koncentracija tam tikru atstumu nuo grūdelių sandūros,  $n_v^{grūd}$ ,  $n_a^{grūd}$  – vakansijų ir aliovalentinių priemaišų koncentracija grūdelyje,  $\varphi^A$  ir  $\varphi^{grūd}$  – elektrostatinis potencialas tam tikru atstumu nuo grūdelių sandūros ir elektrostatinis potencialas grūdelyje [123]

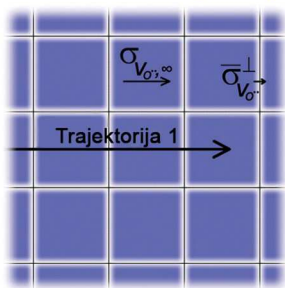
Modeliavimo rezultatai leidžia patvirtinti, kad vakansijų koncentracija mažėja, o aliovalentinių priemaišų koncentracija išauga artėjant prie grūdelių sandūros. Fizikinės segregacijos priežastys yra dvi: akceptorinių priemaišų katijonų ir gardelės katijonų spindulių skirtumas ir kuloninė sąveika erdvinio krūvio zonoje [124]. Žinoma, kad grūdelių sandūroje potencialas yra apytiksliai +0,3 V, taigi atsiranda galimybė  $Gd'$  migruoti link grūdelių sandūros. Taip pat reikėtų paminėti, kad akceptorinių priemaišų migracija link grūdelių sandūros gali vykti tik aukštoje temperatūroje (~1000 °C). Iš atkaitintų GDC keramikų Arenijaus grafiko matyti, kad aktyvacijos energija didėja didinant atkaitinimo temperatūrą (**1.37 pav., a**). Šis aktyvacijos energijos kitimas yra susijęs su  $Gd'$  segregacija link grūdelių ribų (**1.37 pav., b, c**). Todėl dirbant su  $CeO_2$  keramikomis reikia atkreipti dėmesį į darbinę temperatūrą ir keramikų formavimo parametrus (tablečių atkaitinimo temperatūrą, laiką bei plonųjų sluoksnių nusodinimo temperatūrą).



**1.37 pav.** a) GDC keramikų, atkaitintų skirtingoje temperatūroje, Arenijaus grafikai: b) priemaišų pasiskirstymas grūdėlio tūryje, suformuotuose sluoksniuose, c) priemaišų pasiskirstymas atkaitintuose sluoksniuose [125]

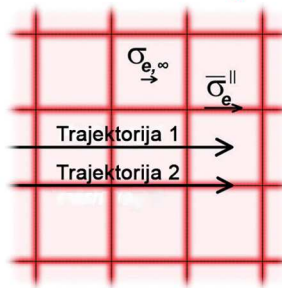
Interpretuojant koncentracijų profilius kokybiniu požiūriu, galima daryti išvadą, kad erdvinio krūvio zonoje, ypač netoli grūdelių sandūros, deguonies vakansijų koncentracija gerokai sumažėja, o elektronų koncentracija išauga (**1.37 pav.**). Todėl grūdelių ribos yra nepalanki terpė deguonies jonų migracijai, bet palanki elektronų migracijai. Atsižvelgiant į tai, galima išskirti krūvininkų migracijos trajektorijas (**1.38 pav., a**). Matyti, kad deguonies anijonų migracija vyksta grūdeliais statmena grūdelių riboms kryptimi (*trajektorija 1*), o elektronų migracija vyksta grūdelių ribomis (*trajektorija 2*) ir grūdeliais statmena grūdelių riboms kryptimi (*trajektorija 1*). Atitinkamai skiriasi ir savitojo laidžio vertės. Matyti, kad savitasis deguonies jonų laidis grūdėlio tūryje yra didesnis nei statmenai per grūdelių ribą. Taip pat matyti, kad elektronų savitasis laidis grūdelių ribose yra didesnis nei grūdėlio tūryje.

joninio laidumo trajektorijos

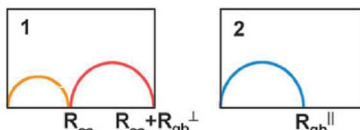
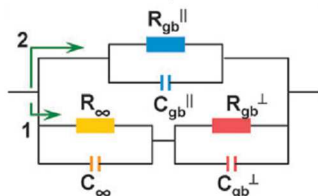


a)

elektroninio laidumo trajektorijos



b)



c)

**1.38 pav.** Scheminis „Brick layer“ modelis polikristalinėms medžiagoms: a) joninio ir elektroninio laidumo trajektorijos, b) ekvivalentinės grandinės ir c) Naikvisto grafikai; čia  $\sigma_{V_{O^{\cdot-},\infty}}^{\perp}$  – deguonies vakansijų savitasis laidis grūdelio tūryje,  $\sigma_{V_{O^{\cdot-}}^{\perp}}^{\perp}$  – deguonies vakansijų savitasis laidis statmenai grūdelių ribai,  $\sigma_{e,\infty}$  – savitasis elektroninis laidis grūdelio tūryje,  $\sigma_e^{\parallel}$  – savitasis elektroninis laidis,  $R_{gb}^{\parallel}$ ,  $R_{gb}^{\perp}$ ,  $R_{\infty}$  – grūdelių ribų ir grūdelių varžos lygiagrečiai su elektrodais (||) ir statmenai (⊥) elektrodams,  $C_{\infty}$ ,  $C_{gb}^{\perp}$ ,  $C_{gb}^{\parallel}$  – grūdelių riboms ir grūdeliams priskirtos talpos lygiagrečiai su elektrodais (||) ir statmenai (⊥) elektrodams [31, 126]

Pasinaudojus „Brick layer“ modeliu ir krūvininkų koncentracijų pasiskirstymu grūdelio tūryje bei erdvinio krūvio zonoje, savitąjį laidį galima užrašyti šia išraiška [31, 120]:

$$\sigma = \frac{\sigma_{V_{O^{\cdot-},\infty}}^{\perp} \sigma_{V_{O^{\cdot-},gb}^{\perp}}^{\perp}}{\sigma_{V_{O^{\cdot-},\infty}}^{\perp} + \sigma_{V_{O^{\cdot-},gb}^{\perp}}^{\perp}} + \sigma_{e,\infty} + \sigma_{e,gb}^{\parallel}; \quad (1.64)$$

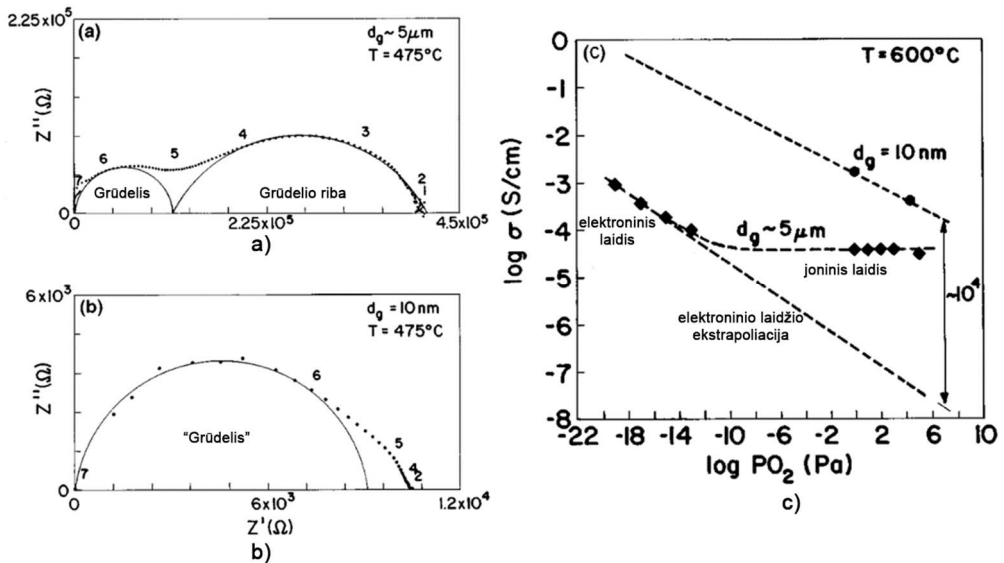
čia  $\sigma_{V_{O^{\cdot-},\infty}}^{\perp}$  – deguonies vakansijų savitasis laidis grūdelio tūryje,  $\sigma_{V_{O^{\cdot-},gb}^{\perp}}^{\perp}$  – deguonies vakansijų savitasis laidis statmenai grūdelių ribai,  $\sigma_{e,\infty}$  – savitasis elektroninis laidis grūdelio tūryje,  $\sigma_{e,gb}^{\parallel}$  – savitasis elektroninis laidis grūdelių riboje.

Šiai išraiškai galima nubrėžti ekvivalentinę grandinę (**1.38 pav., b**). Priklausomai nuo to, kokia kryptimi vyksta krūvininkų migracija, galima gauti vieną arba du pusapskritimus Naikvisto grafike (**1.38 pav., c**). Jei vyrauja  $\sigma_{V_{O^{\cdot-},\infty}}^{\perp} + \sigma_{V_{O^{\cdot-},gb}^{\perp}}^{\perp}$ , bus matomi du pusapskritimiai, jei vyrauja  $\sigma_{e,gb}^{\parallel}$ , – vienas pusapskritimis.

Pasinaudojant elektrocheminio impedanso matavimais galima lengvai paaiškinti laidumo mechanizmus, kai  $\text{CeO}_2$  yra polikristalinis. Tačiau kai  $\text{CeO}_2$  yra nanokristalinis, pasireiškia grūdelių dydžio įtaka savitajam elektriniam laidumui (**1.39 pav.**) [127]. Esant polikristaliniam cerio oksidui, aiškiai matomi du pusapskritimiai, atitinkantys grūdelių ir grūdelių ribų varžas. Nanokristaliniame cerio

oksido aiškiai matomas vienas pusapskritimis, atitinkantis grūdelių varžą. Grūdelių ribų varžą atitinkančio pusapskritimio matomi tik likučiai. Taip pat matyti, kad nanokristalinio CeO<sub>2</sub> varža yra daug mažesnė nei polikristalinio CeO<sub>2</sub>.

Atlikus EIS matavimus esant skirtingam deguonies slėgiui, buvo pastebėta, kad  $2[V_{O^{\cdot-}}] = [e'] \propto p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$  priklausomybė būdinga polikristaliniam cerio oksidui mažo O<sub>2</sub> slėgio atkarpoje ir nanokristaliniam cerio oksidui visame matavimo intervale (**1.39 pav., c**). Taigi polikristalinis CeO<sub>2</sub> pasižymi elektroniniu laidumu mažo slėgio srityje ir joniniu laidumu didelio slėgio srityje. Nanokristalinis cerio oksidas pasižymi tik elektroniniu laidumu. Todėl grūdelių dydis gali turėti įtakos laidumo pobūdžiui.

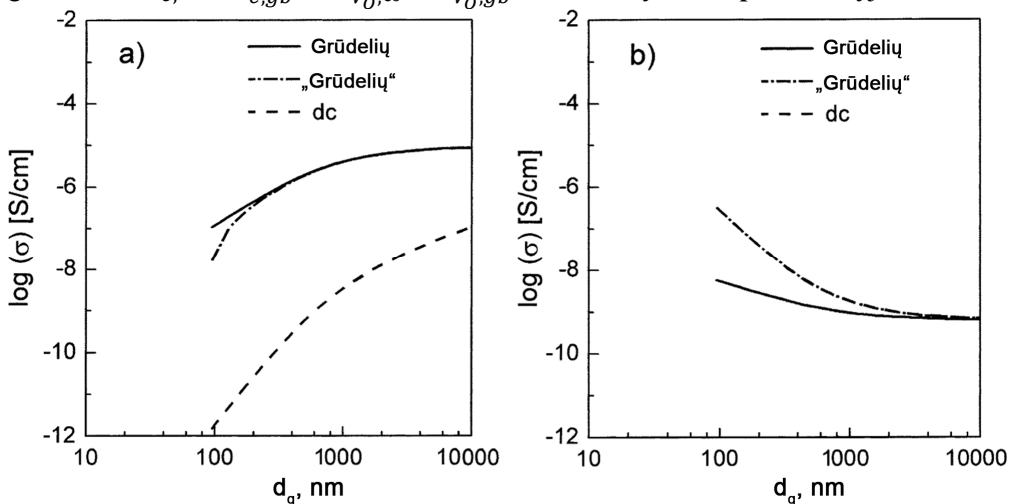


**1.39 pav.** a) Naikvisto grafikas esant polikristalinei medžiagai (grūdelių dydis  $d_g = 5 \mu\text{m}$ ), b) Naikvisto grafikas esant nanokristalinei medžiagai (grūdelių dydis  $d_g = 10 \text{nm}$ ) ir c) Brauerio diagrama [127]

Šiuos rezultatus galima paaiškinti pasinaudojant A. Tschope modeliavimo rezultatais [32]. Remiantis jais galima teigti, kad mažėjant grūdeliams mažėja savitasis joninis laidis ir didėja savitasis elektroninis laidis (**1.40 pav.**). Savitojo joninio laidžio mažėjimui įtakos turi išaugęs santykis tarp grūdelių pločio ( $L$ ) ir grūdelių ribų pločio ( $2b$ ):  $2b/L$ . Kaip jau minėta anksčiau, grūdelių ribos, išsidėsčiusios lygiagrečiai su deguonies jonų migracijos kryptimi (statmenai elektrodams), turi įtakos joniniam laidumui. Tačiau išmatuoto grūdelio tūrio savitojo laidžio išskaidyti į atskiras komponentes negalima, nes ekvivalentinėje grandinėje lygiagrečiai sujungtų komponentų varžų išskirti neįmanoma atlikus EIS matavimus (**1.31 pav.**). Todėl yra laikoma, kad aukštųjų dažnių srityje esantis pusapskritimis atitinka grūdelių tūrio laidumą. Tačiau, grūdeliams mažėjant, lygiagrečiai išsidėsčiusių grūdelių ribų įtaka savitajam joniniam ir elektroniniam laidžiui didėja, nes didėja grūdelių ribų užimamas tūris ir mažėja grūdelių tūris. Vadinasi, suminis

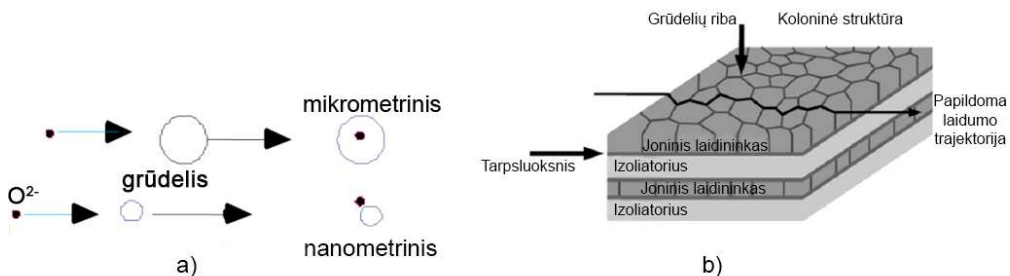


savitasis joninis laidis ( $\sigma_{V_{O,\infty}}^{\parallel} + \sigma_{V_{O,gb}}^{\parallel}$ ) mažėja (**1.40 pav., a**), o suminis savitasis elektroninis laidis ( $\sigma_{e,\infty}^{\parallel} + \sigma_{e,gb}^{\parallel}$ ) didėja (**1.40 pav., b**). Taigi esant itin mažiems grūdeliams  $\sigma_{e,\infty}^{\parallel} + \sigma_{e,gb}^{\parallel} \gg \sigma_{V_{O,\infty}}^{\parallel} + \sigma_{V_{O,gb}}^{\parallel}$ . Tai ir matyti **1.39 pav. c** dalyje.



**1.40 pav.** Laidžio priklausomybė nuo kristalitų dydžio: a) savitasis joninis laidis grūdelio tūryje ir b) savitasis elektroninis laidis grūdelio tūryje [32]

Yra prieštaraujančiųjų „Brick layer“ modelio taikymui laidumo mechanizmomams nanokristalinėse medžiagose aiškinti [59, 128]. Pasak B. Zhu, polikristalinėse medžiagose  $O^{2-}$  anijonai migruoja per grūdelius, o nanokristalinėse medžiagose deguonies anijonai migruoja aplink grūdelius jų ribomis (**1.41 pav.**). Taigi, grūdeliams mažėjant ir didėjant grūdelių ribų skaičiui, joninis laidumas turėtų didėti. Panašius samprotavimus iškėlė A. Petersas ir kt. Jų manymu, esant koloninei plonųjų sluoksnių struktūrai, grūdelių ribos tarp kolonų veikia kaip papildomos didelio joninio laidumo trajektorijos (**1.41 pav.**).



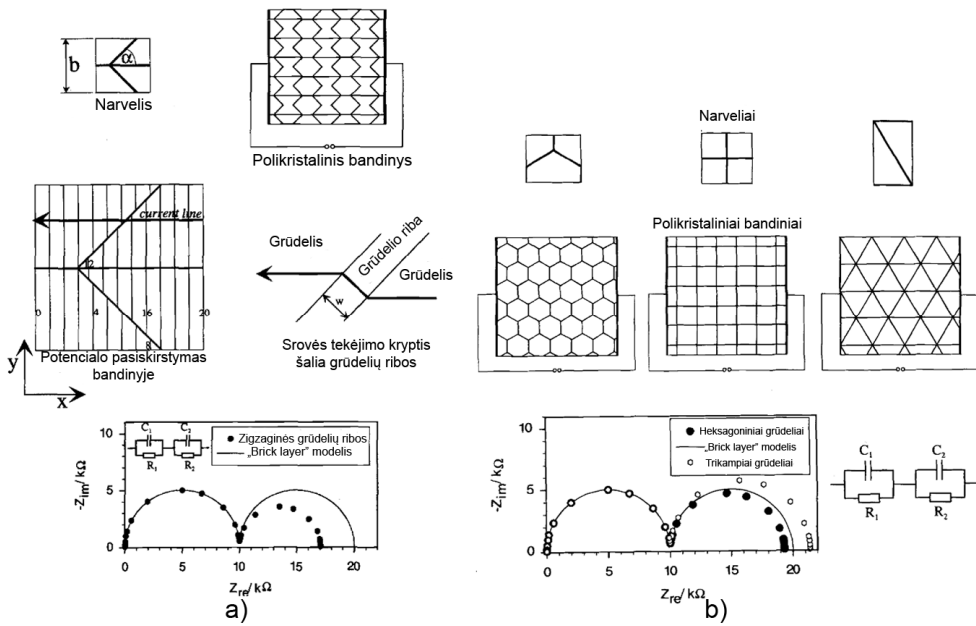
**1.41 pav.** a) Jonų migracijos polikristalinėse ir nanokristalinėse medžiagose atvaizdavimas ir b) didelio joninio laidumo trajektorija esant koloniniam dangos augimui [59, 128]

Vis dėlto atlikus nuodugnesnę analizę matyti, kad minėti modeliai puikiai atitinka „Brick layer“ modelį. „Brick layer“ modelyje yra minima krūvininkų migracija išilgai grūdelių sandūros, o tai sutampa su B. Zhu ir A. Peterso samprotavimais. Šie autoriai nevertino erdvinio krūvio zonos įtakos deguonies jonų

migracijai, o tai atitiktų deguonies jonų migraciją išilgai fizinės grūdelių ribos, arba, kitaip tariant, išilgai grūdelių sandūros. Dar daugiau, įvertinus krūvininkų segregaciją link grūdelių sandūros ir deguonies vakansijų koncentracijos išaugimą grūdelių sandūroje, galima teigti, kad B. Zhu ir A. Peterso samprotavimai puikiai sutampa su prieš tai aptartu „Brick layer“ modeliu. Tačiau taikant EIS metodą neįmanoma išskirti  $Y_{\infty}^{\parallel}$ ,  $Y_{gb}^{\parallel}$  ir  $Y_{gi}^{\parallel}$  dedamųjų.

Nors „Brick layer“ modelis yra idealizuotas laidumo modelis, tačiau neblogai priartėta prie realių medžiagų. Nepaisant to, jis nėra idealus. Realiose medžiagose grūdeliai būna įvairių formų. Kubinė forma yra greičiau išimtis realiose medžiagose. Todėl J. Fleigas modifikavo „Brick layer“ modelį realioms struktūroms [129]. Užduočiai palengvinti buvo įvesta keletas supaprastinimų:

- i. modelis dvimatis;
- ii. grūdelių ribos turi izotropines savybes, t. y. nekreipiamas dėmesys į krūvininkų koncentracijos kitimą erdvinio krūvio zonoje;
- iii. grūdeliai yra vienodo dydžio;
- iv. grūdelių ribų savitasis laidis daug didesnis nei grūdelių savitasis laidis;
- v. nekreipiamas dėmesys į grūdelių ribas, statmenas elektrodams.



**1.42 pav.** „Brick layer“ modelio atvejai esant polikristalinėms medžiagoms, kurių grūdeliai nėra kubo formos: a) polikristalinė medžiaga su zigzago formos grūdelių ribomis ir jos Naikvisto grafikas, b) polikristalinės medžiagos su heksagoninės formos, kvadrato bei trikampio formų grūdeliais ir jų Naikvisto grafikai [129]

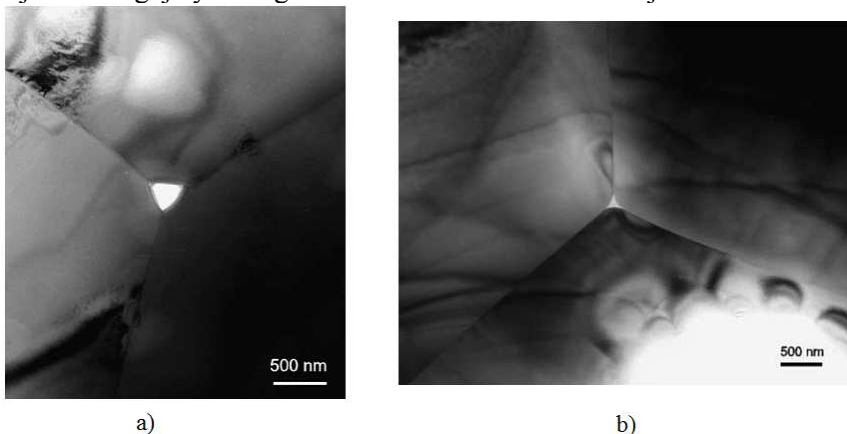
Pačiu paprasčiausiu priartėjimu galima laikyti zigzaginių grūdelių ribų išsidėstymą (1.42 pav., a). Šiuo būdu išsidėsčius grūdelių riboms, pusapskritimis, atitinkantis grūdelių ribų varžą, turi mažesnę spindulį nei „Brick layer“ atveju. Tai paaiškinti galima tuo, kad skirtinguose grūdeliuose potencialo vertės skiriasi

(1.42 pav., a). Todėl potencialo gradientas skersai grūdelių ir srovė, tekanti per grūdelių ribas, bus statmena grūdelių riboms. Kaip matyti 1.42 pav. a dalyje, srovės tekėjimo kelias yra lygus grūdelių ribos pločiui ( $w$ ). Sulyginus „Brick layer“ modelio grūdelių ribų išsidėstymą ir šį atvejį, matyti, kad skiriasi grūdelių ribų plotas. Taigi skiriasi ir srovės tankis, kertantis grūdelių ribas. Pasinaudojus minėtais samprotavimais, grūdelių ribų varžą šiuo atveju galima užrašyti taip:

$$R_{gb} = \frac{1}{\sigma_{gb}} \frac{w_p}{b/\sin\alpha}; \quad (1.65)$$

čia  $\sigma_{gb}$  – grūdelių ribų savitasis laidis,  $w_p$  – grūdelių ribų plotis,  $b/\sin\alpha$  – grūdelių ribos elemento ilgis. Iš to matyti, kad skersai grūdelio matuojama varža yra mažesnė nei „Brick layer“ modelio atveju.

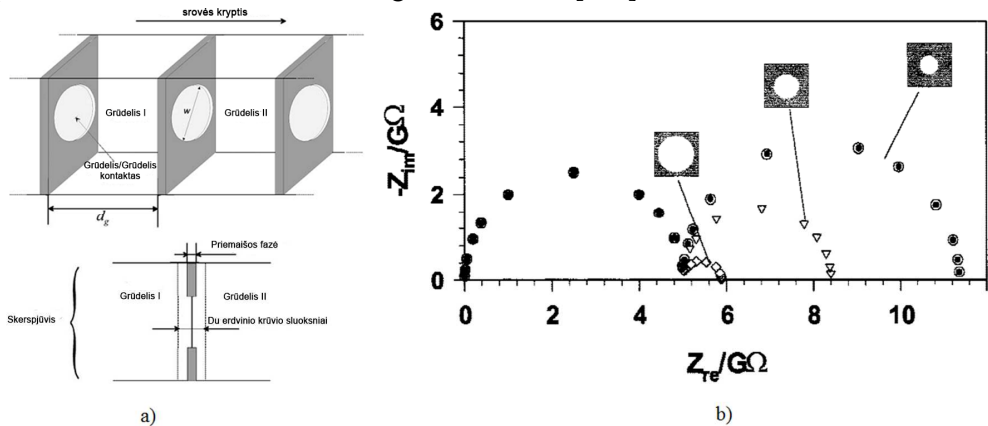
Lyginant zigzaginių, šešiakampių, kvadratinių arba trikampių grūdelių ribas, būtų gautos skirtingos priklausomybės Naikvisto grafike (1.42 pav., b). Pavyzdžiui, gerai išsižiūrėjus į medžiagą, sudarytą iš trikampių grūdelių, matyti, kad grūdelių ribų išsidėstymas yra panašus į išsidėstymą 1.42 pav. a dalyje. Tačiau palyginus Naikvisto grafikus matyti, kad esant trikampiems grūdeliams pusapskritimis turi didesnę spindulį (didesnė varža) nei idealaus „Brick layer“ modelio atveju ar 1.42 pav. a dalyje pavaizduotu atveju. Taip yra dėl to, kad grūdelių ribų tankis trikampę struktūrą turinčioje medžiagoje yra dvigubai didesnis nei minėtais atvejais.



1.43 pav. TEM nuotraukos: a) YSZ paviršius ir b) YDC paviršius [130]

Realūs joniniai laidininkai, tokie kaip legiruotas  $ZrO_2$  ir legiruotas  $CeO_2$ , gali būti užteršti  $SiO_2$  priemaisomis, kurios gali atsirasti dėl nepakankamo pradinių miltelių grynumo (1.43 pav.) [130, 131]. 1.43 pav. matyti  $SiO_2$  fazė trijų grūdelių sandūroje (YSZ ir YDC tabletės). Priklausomai nuo  $SiO_2$  koncentracijos ir grūdelių dydžio, skiriasi grūdelių padengimo silicio dioksidu laipsnis. Tyrimai rodo, kad didėjant grūdeliams YSZ keramikose jų padengimo silicio dioksidu laipsnis mažėja, o didėjant GDC grūdeliams jų padengimo  $SiO_2$  laipsnis didėja. Tai galima paaiškinti palyginus  $Si^{4+}$  (0,54 Å),  $Zr^{4+}$  (0,86 Å) ir  $Ce^{4+}$  (1,01 Å) spindulius. Kadangi  $Zr^{4+}$  spindulys yra mažesnis nei  $Ce^{4+}$ ,  $Si^{4+}$  gali lengviau įsiterpti į cirkonio gardelę. Todėl formuojant medžiagą Si yra linkęs įsiterpti į cirkonio gardelę arba drėkinti GDC grūdelio paviršių. Tačiau tyrimai yra atlikti su supresuotais (~100 MPa) ir atkaitintais

(1600 °C) YSZ ir GDC milteliais (tabletėmis), bet ne su plonaisiais sluoksniais. Esant plonesiems sluoksniais, efektas gali būti kitoks [132].



**1.44 pav.** a) Grūdėlių ribų su priemaišomis scheminis vaizdas ir b) Naikvisto grafikai esant skirtingam grūdėlio padengimo SiO<sub>2</sub> laipsniui [130, 133]

Siekiant aprašyti SiO<sub>2</sub> priemaišų įtaką savitajam joniniam laidžiui, reikia papildyti „Brick layer“ modelį. J. Fleigas ir J. Maieris pasiūlė grūdėlio ribas atvaizduoti, kaip parodyta **1.44 pav.** [130, 133]. Matyti, kad laidžiosios zonos atvaizduotos skrituliais. Taigi grūdėlių ribų varžą galima aprašyti taip:

$$R_{gb} = \frac{f_{geo} d_g R_g}{w}, \quad (1.66)$$

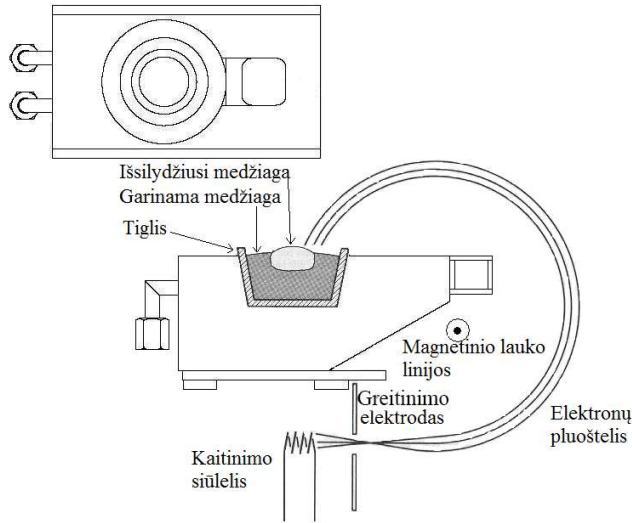
čia  $f_{geo} = \frac{1-w/d_g}{1+w/2d_g}$ ,  $d_g$  – grūdėlio dydis,  $R_g$  – grūdėlio varža,  $w_d$  – laidžiosios zonos skersmuo.

Iš **(1.66) formulės** matyti, kad mažėjant laidžiosios zonos skersmeniui didėja grūdėlių ribų varža. Tai leidžia patvirtinti modeliavimai, atlikti taikant baigtinių elementų metodą (**1.44 pav.**).

## 1.6. Plonųjų sluoksnių formavimas taikant garinimą elektronų pluošteliu

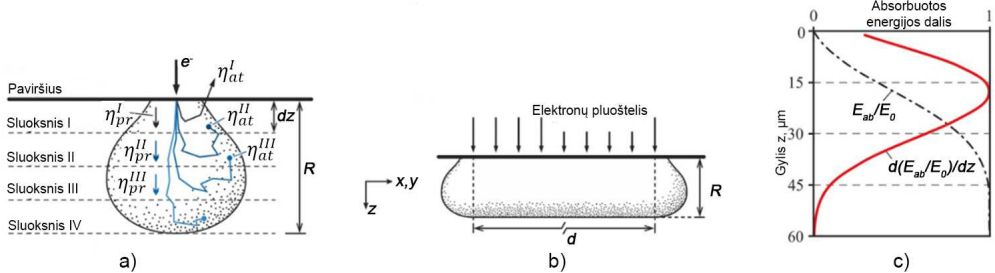
Medžiagas galima garinti terminio garinimo (varžinis kaitintuvas), garinimo panaudojant elektronų pluoštelį arba garinimo panaudojant impulsinį lazerį metodais [134-136]. Garinimas panaudojant elektronų pluoštelį turi pranašumų prieš kitus metodus, kurie išryškėja garinant aukštą lydymosi temperatūrą turinčias medžiagas [136]. Panaudojant elektronų pluoštelį medžiaga gali įkaisti iki aukštos ~3000–4000 K temperatūros. Todėl galima garinti beveik visas medžiagas. Šis metodas suteikia galimybę kontroliuoti augimo greitį plačiame 0,02–10 nm/s intervale ir kontroliuoti grūdėlių dydį. Taip pat plonieji sluoksniai, suformuoti šiuo metodu, yra švarūs ir vienalyčiai (be porų).

Garintuvo, naudojančio elektronų pluoštelį, schema pavaizduota **1.45 pav.** Garintuvą sudaro volframinis kaitinimo siūlelis, greitinimo elektrodas, elektromagnetai bei tiglis.



1.45 pav. Garintuvo schema

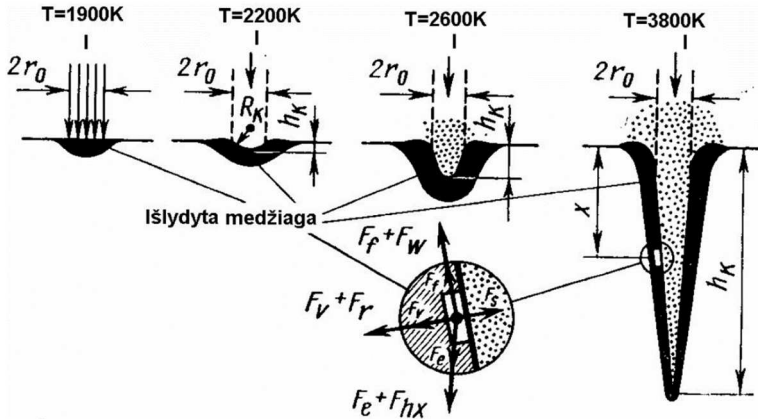
Greitinimo elektrodo įgreitinti ir elektromagnetais nukreipti elektronai sąveikauja su medžiaga tiglyje. Elektronai prasiskverbia į tam tikrą medžiagos gylį  $R$  (1.46 pav., a, b). Prasiskverbimo metu jie patiria begalę tamprų ir netamprų susidūrimų su medžiagos atomais [137]. Dėl daugybės tamprų susidūrimų su atomų branduoliais elektronai keičia judėjimo kryptį, įvyksta elektronų sklaida (1.46 pav., a). Vykstant netampriajai sąveikai su atomo elektronais ir branduolio kuloniniu lauku, prasiskverbę elektronai netenka didelės dalies kinetinės energijos (1.46 pav., c), o tai lemia fotonų, antrinių elektronų, Ožė elektronų, būdingosios spinduliuotės, stabdomosios spinduliuotės bei šilumos (fononų sužadinimas) emisiją. Didžiosios dalies elektronų kinetinės energijos yra netenkama vykstant fononų sužadinimui.



1.46 pav. a) Pavienių elektronų sąveikos tūris (Monte Karlo simuliacija), b) elektronų pluoštelio sąveikos tūris, c) absorbuotos elektronų kinetinės energijos dalis tam tikrame gylyje; čia  $\eta_{at}^I, \eta_{at}^{II}, \eta_{at}^{III}$  – atsispindėję elektronai,  $\eta_{pr}^I, \eta_{pr}^{II}, \eta_{pr}^{III}$  – pirminiai elektronai,  $R$  – elektronų sąveikos spindulys,  $d$  – elektronų sąveikos plotis,  $E_0$  – pradinė elektronų kinetinė energija,  $E_{ab}$  – absorbuota elektronų kinetinė energija [137]

Todėl, net ir esant nedidelei spindulio galiai, medžiaga gali būti įkaitinama iki labai aukštos temperatūros (1.47 pav.), nes panaudojant elektronų spindulį yra pasiekiamas didelis šiluminės energijos tankis mažame medžiagos tūryje. 1.47 pav.

matyti, kad garinant medžiagą susidaro krateris. Jo forma ir dydis priklauso nuo elektronų pluoštelio galios ir švitinimo laiko. Esant mažai galiai, paviršius įkaista mažiau nei esant didelei. Esant žemai temperatūrai ir trumpam švitinimo laikui, sąveikos zona yra sferinės formos. Kylant temperatūrai ir ilgėjant spinduliavimo laikui, pradeda susidaryti kūgio formos krateris. Esant labai didelei temperatūrai, susidaro siauras ir gilus krateris.



**1.47 pav.** Kraterio susidarymas medžiagai garinti panaudojant elektronų pluoštelį; čia  $F_e$  – kraterio sienelę veikiantis elektronų pluoštelio slėgis,  $F_r$  – reaktyvusis slėgis,  $F_s$  – paviršiaus įtempies slėgis,  $F_h$  – hidrostatinis slėgis,  $R_k$  – kraterio menisko spindulys,  $2r_0$  – elektronų pluoštelio spindulys,  $h_k$  – kraterio gylis [138]

Įvertinus kraterio sienelę veikiančius elektronų pluoštelio ( $F_e$ ), reaktyvųjį ( $F_r$ ), paviršiaus įtempies ( $F_s$ ) ir hidrostatinį ( $F_h$ ) slėgius, galima apskaičiuoti kraterio gylį:

$$h_k = \frac{1}{\rho_m} \left( \frac{2p_s}{\pi} + 1,06 \cdot 10^{-3} \frac{P_e}{\sqrt{E}} - \frac{2\gamma}{R_k} \right); \quad (1.67)$$

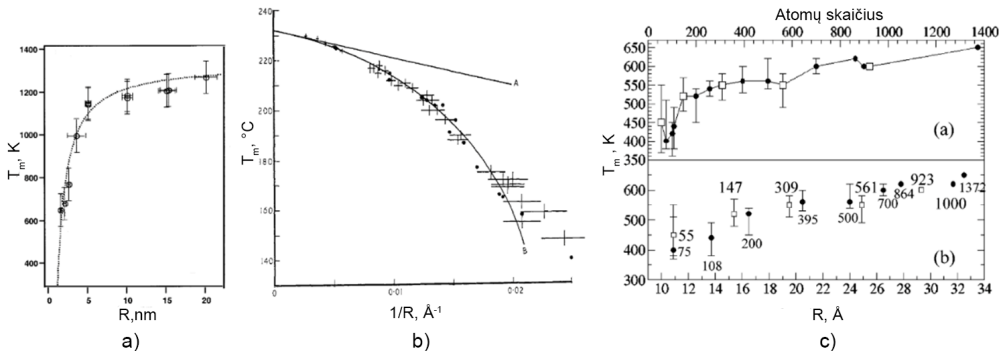
čia  $\rho_m$  – savitasis medžiagos svoris,  $p_s = K_1 e^{-\frac{K_2}{T}}$  – medžiagos garų slėgis lydymosi temperatūroje,  $P_e$  – elektronų savitoji galia,  $\gamma$  – paviršiaus įtempis,  $R_k$  – kraterio menisko spindulys,  $E$  – krintančių elektronų energija,  $K_1$  ir  $K_2$  – koeficientai, priklausantys nuo medžiagos rūšies.

Garų srautą galima išreikšti šia formule:

$$F = \frac{p_s}{\sqrt{2\pi m_a k_b T}}, \left[ \frac{1}{cm^2 s} \right]; \quad (1.68)$$

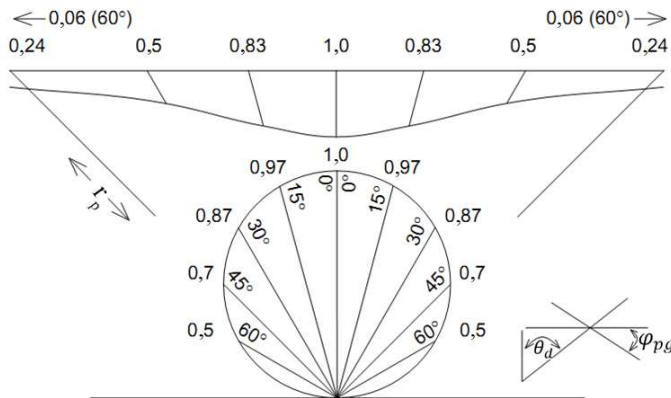
čia  $m_a$  – medžiagos atomų masė,  $T$  – temperatūra,  $k_b$  – Bolcmano konstanta.

Garų srautas, kaip ir augimo greitis, yra proporcingas medžiagos garų slėgiui lydymosi temperatūroje, o šis yra proporcingas kraterio gyliui ir elektronų savitajai galiai. Vadinas, norint palaikyti tą patį augimo greitį gilėjant krateriui, reikia didesnės elektronų pluoštelio galios. Todėl nusodinimo proceso metu turi būti kontroliuojamas augimo greitis, o ne pluoštelio galia. Palaikant tą pačią pluoštelio galią po kurio laiko augimo greitis sumažės ir pasikeis medžiagos savybės per sluoksnio storį.



**1.48 pav.** Nanodalelių lydymosi temperatūros priklausomybė nuo jų dydžio ( $R$ ): a) aukso nanodalelės, b) alavo nanodalelės ir c) aliuminio nanodalelės [139-141]

Medžiagos perėjimui iš kondensuotosios fazės į dujinę įtakos turi ir garinamos medžiagos struktūra. Atlikti tyrimai su aliuminio, alavo, aukso ir kt. nanodalelėmis parodė (**1.48 pav.**), kad mažėjant nanodalelių (<50 nm) dydžiui jų lydymosi temperatūra mažėja [139-141]. Dalelės paviršiuje esantys atomai turi silpnesnę ryšio energiją nei atomai dalelės tūryje, nes paviršiniai atomai turi mažiau gretimų kaimynų. Taigi mažėjant dalelės spinduliui didėja paviršiaus ploto ir tūrio santykis, pvz., sferinės formos dalelių paviršiaus ploto ( $S_d$ ) ir tūrio ( $V_d$ ) santykis yra atvirkščiai proporcingas dalelės spinduliui ( $S_{ds}/V_d = 3/r_d$ ). Dėl to mažėja lydymosi temperatūra [142, 143].

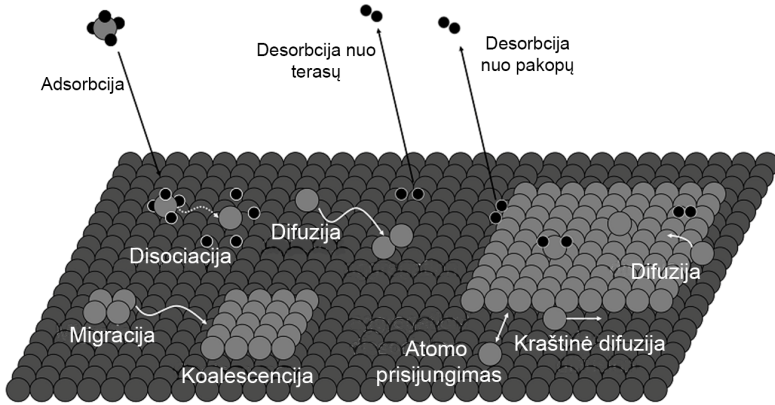


**1.49 pav.** Išgaravusios medžiagos masės pasiskirstymas padėklo paviršiaus ploto vienetė; čia  $\theta_d$  – kampas tarp garuojančio paviršiaus normalės ir garų kondensacijos vietos padėklo paviršiuje,  $\varphi_{pg}$  – kampas tarp padėklo paviršiaus ir garų srauto krypties,  $r_p$  – atstumas iki padėklo paviršiaus [144]

Medžiagai garuojant, garų srautas erdvėje pasiskirsto netolygiai. Dideliais kampais ( $\theta_d > 45^\circ$ ) garų srauto dedamoji yra daug mažesnė, palyginti su garų srautu, kuris juda garuojančio paviršiaus normalės kryptimi (**1.49 pav.**). Todėl išgaravusios medžiagos masės pasiskirstymas padėklo paviršiaus ploto vienetė aprašomas:

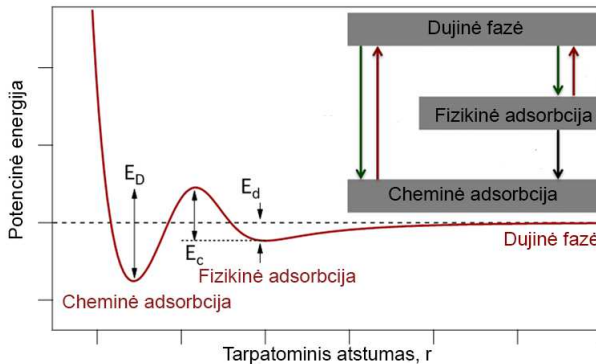
$$\frac{dm}{dS} = (M/\pi r_p^2) \cos \varphi_{pg} \cos \theta; \quad (1.69)$$

čia  $M$  – išgaravusios medžiagos masė,  $\theta_d$  – kampas tarp garuojančio paviršiaus normalės ir garų kondensacijos vietos padėklo paviršiuje,  $\varphi_{pg}$  – kampas tarp padėklo paviršiaus ir garų srauto krypties,  $r_p$  – atstumas iki padėklo paviršiaus.



**1.50 pav.** Procesai, vykstantys dangos augimo metu [145]

Garų sraute esantiems atomams ar molekulėms pasiekus padėklo paviršių, gali įvykti šie fizikiniai procesai: atomų arba molekulių adsorbicija, molekulių disociacija, paviršinė difuzija, desorbicija, nukleacija ir dangos augimas (**1.50 pav.**).



**1.51 pav.** Molekulės potencialinės energijos priklausomybė nuo atstumo vykstant disociatyviajai cheminei adsorbicijai; čia  $E_D$  – cheminės adsorbicijos energija,  $E_d$  – fizikinės adsorbicijos energija,  $E_c$  – disociacijos energija [146-148]

Po susidūrimo su paviršiumi molekulė gali adsorbuotis arba būti atspindėta atgal į dujinę fazę. Paprasčiausiu atveju gali įvykti fizikinė adsorbicija, t. y. tarp molekulės ir padėklo paviršiaus pasireikšti van der Valso jėgos. Dėl mažo potencialinio barjero aukščio molekulė išlieka judri padėklo paviršiuje ir turi tam tikrą kiekį translacinės energijos  $E_t$ . Kai translacinė energija pasidaro mažesnė už potencialinio barjero aukštį, molekulė tampa įkalinta padėklo paviršiuje (3–10 Å tarpatominis atstumas).

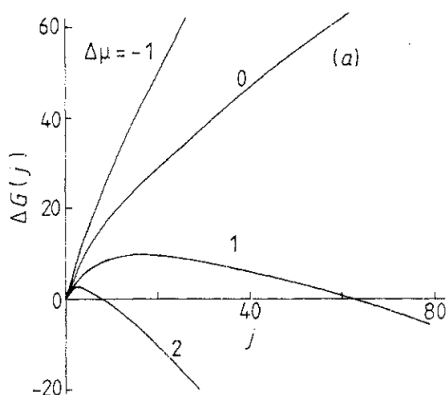
Kita adsorbicijos rūšis yra cheminė adsorbicija. Cheminė adsorbicija gali vykti tiesiogiai iš dujinės fazės arba po fizikinės adsorbicijos. Tiesioginės adsorbicijos metu



molekulė iš karto adsorbuojasi ant padėklo paviršiaus. Netiesioginės cheminės adsorbcijos metu pirmiausia įvyksta fizikinė adsorbcija. Tada molekulė migruoja padėklo paviršiuje, kol suranda kristalinės gardelės vakansiją ir, jei turi pakankamai energijos įveikti aktyvacijos barjerą, adsorbuojasi padėklo paviršiuje (1–3 Å tarpatominis atstumas). Be to, cheminė adsorbcija yra skirstoma į molekulinę ir disociatyviąją adsorbciją [149]. Molekulei priartėjus prie padėklo paviršiaus, padėklo ir molekulės elektronų orbitalės persiskirsto, susidaro cheminis ryšys. Kartais molekulės orbitalių persiskirstymas gali lemti molekulės disociaciją ir disociacijos produktų adsorbciją ant padėklo paviršiaus [150]. Pirmuoju atveju įvyksta molekulinė cheminė adsorbcija, o antruoju atveju – disociatyvioji cheminė adsorbcija (**1.51 pav.**). Disociacijai yra reikalinga energija  $E_c$ , todėl disociatyvioji cheminė adsorbcija yra aktyvuotas procesas.

Adsorbcijai atvirkščias procesas yra desorbcija. Desorbcija įvyksta tada, kai molekulė turi ar įgyja energiją, didesnę už potencialinės duobės gylį, įvykus cheminei ar fizikinei adsorbcijai. Taip pat yra manoma, kad potencialinės duobės gylis įvykus molekulinei cheminei adsorbcijai yra mažesnis nei įvykus disociatyviajai adsorbcijai [151].

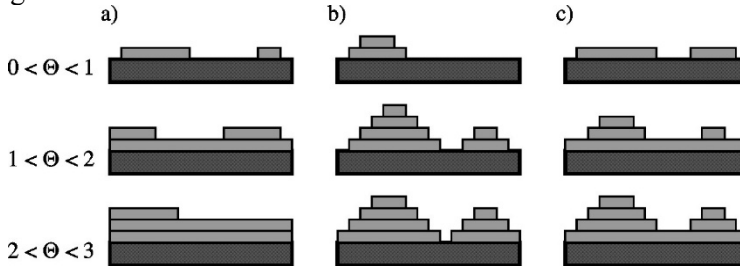
Iš garų fazės nusėdus atomams arba molekulėms, gali vykti paviršinė jų difuzija. Taigi šie atomai ar molekulės gali sąveikauti tarpusavyje ir jungtis į didesnius darinius, užuomazgas. Ne visos užuomazgos yra stabilios. Nestabilios užuomazgos po tam tikro laiko išyra į struktūrinius elementus, atomus arba molekules. Užuomazgos tampa stabilios pasiekusios tam tikrą dydį (atomų arba molekulių skaičių). Tuo momentu, kai užuomazgos tampa stabilios, Gibso energijos pokytis tampa maksimalus (**1.52 pav.**).



**1.52 pav.** Laisvosios Gibso energijos pokyčio ( $\Delta G(j)$ ) priklausomybė nuo užuomazgoje esančių atomų skaičiaus ( $j$ ) esant skirtingoms cheminio potencialo pokyčio vertėms ( $\Delta\mu$ ) susidarant naujos fazės užuomazgoms [152]

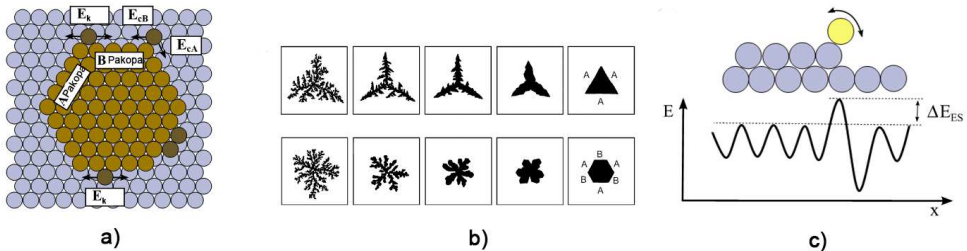
Stabilios užuomazgos auga prisijungdamos atomus arba molekules, adsorbuotas padėklo paviršiuje arba atlekiančias iš garų fazės. Naujos fazės užuomazgų susidarymas aprašomas kaip trys mechanizmai: sluoksnis po sluoksnio (Frank-van der Merwe), sluoksnis po sluoksnio + salelinis (Stranski-Krastanov) ir salelinis (Volmer-Weber) (**1.53 pav.**). Vykstant sluoksnis po sluoksnio augimui sąveika tarp padėklo ir naujos fazės atomų yra stipresnė nei tarp naujos fazės atomų. Šiuo būdu

susidaro ištisinis monosluoksnis padėklo paviršiuje. Antras monosluoksnis auga tik visiškai susidarius pirmajam. Vykstant saleliniam augimui sąveika tarp naujos fazės atomų yra stipresnė nei tarp padėklo ir naujos fazės atomų. Nauja fazė padėklo paviršiuje formuojasi salelėmis. Vykstant Stranskio ir Krastanovo (Stranski-Krastanov) augimui iš pradžių susidaro ištisinis monosluoksnis, o po to vyksta salelinis augimas.



**1.53 pav.** Naujos fazės užuomazgų susidarymo mechanizmai: a) sluoksnis po sluoksnio (Frank-van der Merwe), b) sluoksnis po sluoksnio + salelinis (Stranski-Krastanov) ir c) salelinis (Volmer-Weber) [153]

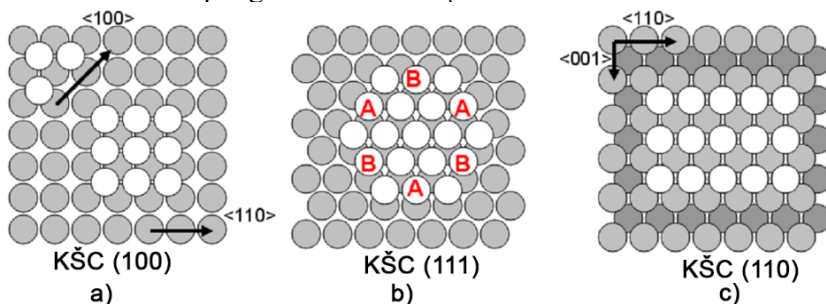
Vykstant saleliniam augimui, salelės gali įgauti įvairias formas. Pavyzdžiui, salelės, augančios ant (111) paviršiaus, gali įgauti heksagoninę formą (**1.54 pav., a**). Salelė tokią formą išlaiko tik būdama nedidelių matmenų. Augančios salelės forma keičiasi į trikampę. Siekiant suprasti grūdelio formos kitimą, reikėtų dvi gretimas grūdelio pakopas pažymėti raidėmis *A* ir *B* (**1.54 pav., a**) [154]. Kai difuzija šių dviejų pakopų atžvilgiu yra vienoda, salelė auga turėdama heksagoninę formą. Tačiau kai difuzijos mechanizmas yra skirtingas, salelė įgyja trikampio formą. Difuzija gali skirtis dėl kelių priežasčių. Pavyzdžiui, ryšio energija tarp adatomo ir *A* pakopos yra didesnė už ryšio energiją tarp adatomo ir *B* pakopos. Adatomų difuzijos greitis šalia *A* pakopos gali būti didesnis nei šalia *B* pakopos, kai ryšio energija tarp adatomo ir pakopų yra vienoda. Taip pat gali vykti asimetrinė kampinių atomų difuzija. Tokiu atveju skiriasi difuzijos link *A* ir *B* pakopų aktyvacijos energija ( $E_c$ ). Jei  $E_{cA} > E_{cB}$ , susidaro trikampė salelė, o jei  $E_{cA} = E_{cB}$ , susidaro heksagoninė salelė (**1.54 pav., b**). Žinoma, galimas ir atvirkštinis variantas, kai salelė bus linkusi augti šalia *B* pakopos.



**1.54 pav.** a) Salelės modelis, b) salelių augimas esant skirtingai kampinių atomų difuzijos link *A* (viršutinė eilutė) ir *B* (apatinė eilutė) pakopų aktyvacijos energijai, c) Erlichio ir Šviobelio (Ehrlich-Schwoebel) energijos barjeras vykstant adatomo šuoliui nuo salelės plokštumos arba ant jos; čia  $E_{cA}$  – difuzijos link *A* pakopos aktyvacijos energija,  $E_{cB}$  – difuzijos link *B* pakopos aktyvacijos energija,  $E_k$  – adatomų difuzijos energija šalia pakopos,  $\Delta E_{ES}$  – energija, kurios reikia atlikti šuoliui ant pakopos arba nuo jos [154]

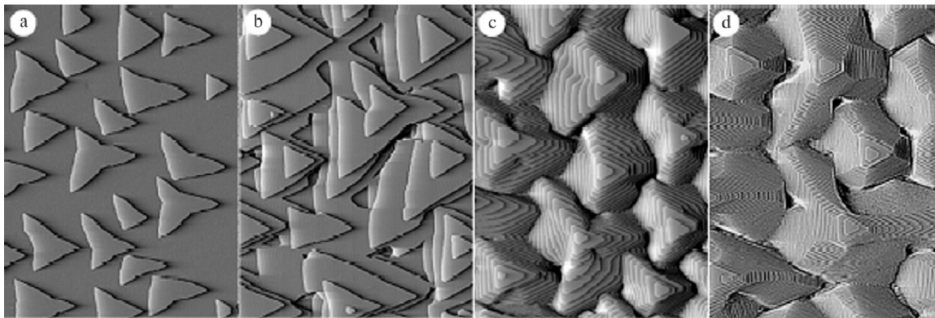
Salelės forma gali kisti, net jei difuzijos greitis šalia salelės kraštų vienodas. Esant mažam difuzijos greičiui šalia salelės kraštų (didelė aktyvacijos energija  $E_{edge}$ ), formuojasi dendritinės struktūros (**1.54 pav., b**). Kai difuzijos greitis šalia salelės kraštų didelis, adatomai gali nueiti ilgesnį kelią, užimti energijos požiūriu palankesnes pozicijas ir suformuoti heksagonines arba trikampes struktūras.

Salelių formą lemia ir paviršiuje esanti kristalografinės plokštumos orientacija (**1.55 pav.**) [155]. Pavyzdžiui, padėklams, turintiems kubinę šonuose centruotą gardelę (KŠC), energijos požiūriu pačios palankiausios plokštumos yra (111), (100) ir (110). Šių plokštumų paviršinė energija yra mažiausia ( $\gamma_{(111)} < \gamma_{(100)} < \gamma_{(110)}$ ), todėl salelės stengiasi atkartoti jų kristalografinę orientaciją [156]. Dėl to salelės įgyja tam tikrą formą. Idealiu atveju salelės, augančios ant (100) plokštumos, turėtų įgyti kvadrato formą, augančios ant (111) plokštumos – heksagoninę, o augančios ant (110) plokštumos – stačiakampio gretasienio formą.



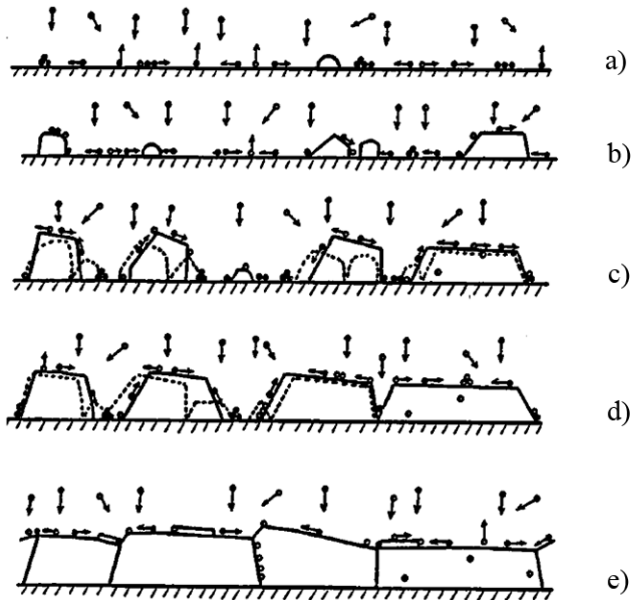
**1.55 pav.** Salelių formos ant padėklų, turinčių kubinę šonuose centruotą gardelę (KŠC): a) (100) plokštuma, b) (111) plokštuma ir c) (110) plokštuma [155]

Vykstant nusodinimo procesui salelės auga ne tik plokštumoje, bet ir jos normalės kryptimi. Adatomas, patekęs ant salelės ar padėklo paviršiaus, gali juo migruoti. Tačiau, pasiekus salelės kraštą, adatomui reikia įveikti energijos barjerą ( $\Delta E_{ES}$ ), norint atlikti šuolį ant salelės arba nuo jos (**1.54 pav., c**). Jei adatomas neturi pakankamai energijos šuoliui atlikti, jis pasilieka padėklo arba salelės paviršiuje. Salelę pasiekę daugiau adatomų jungiasi į dimerus, trimerus ir t. t., kol susiformuoja naujos salelės užuomazga. Vykstant tokiam (salelė ant salelės) augimui, formuojasi pylimo (angl. *mound*) formos grūdėliai (**1.56 pav.**).



**1.56 pav.** Pt salelių augimas ant 440 K temperatūros Pt(111) padėklo: a) 0,3 monosluoksniai (ML), b) 3 ML, c) 12 ML ir d) 90 ML [157]

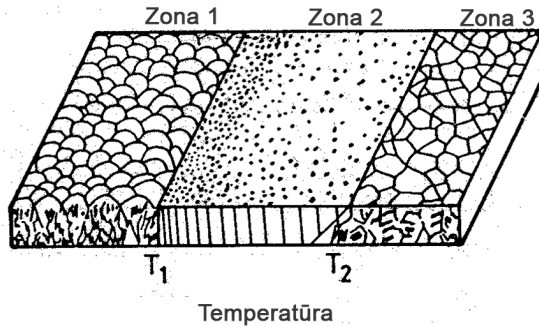
Apibendrintai galima pasakyti, kad sluokšnių augimas vyksta keliais etapais (1.57 pav.) [158]. Pirmiausia atomai arba molekulės, pasiekę padėklo paviršių, adsorbuojasi ant jo, t. y. įvyksta fizikinė arba cheminė adsorbicija. Įvykus fizikinei adsorbicijai atomai arba molekulės gali migruoti padėklo paviršiuje (1.57 pav., a). Susidūrus dviem atomams formuojasi dimerai, trims – trimerai ir t. t. Šie junginiai yra nestabilūs. Tik pasiekusios tam tikrą dydį (atomų skaičių), kai laisvoji Gibso energija pasiekia maksimumą, salelių užuomazgos pasidaro stabilios (1.57 pav., b). Toliau salelės auga ir sąveikauja tarpusavyje, vyksta jų koalescencija (1.57 pav., c, d). Koalescencija gali vykti keliais būdais: vykstant staigiai paviršinei difuzijai, lydantis arba vykstant grūdelių ribų migracijai. Pirmieji du būdai pasireiškia esant aukštai temperatūrai, o trečiasis – esant žemai temperatūrai arba dideliems grūdelio matmenims. Koalescencijos proceso metu salelės, kurias sudaro plokštumos su mažesne paviršine energija, nustelbia saleles, kurias sudaro plokštumos su didesne paviršine energija. Taigi susidaro nauja salelė, turinti energijos požiūriu palankiausias plokštumas. KSC gardelės atveju tokia plokštuma yra (111). Toliau vyksta ištisinio sluoksnio augimo ir rekristalizacijos procesai (1.57 pav., e).



1.57 pav. Sluoksnio augimo proceso etapai: a) adsorbicija, b) užuomazgų susidarymas, c) salelių augimas, d) salelių koalescencija, e) ištisinio sluoksnio augimas [158]

Per pastaruosius 50 metų buvo atlikta daug tyrimų siekiant nustatyti nusodinimo parametrų įtaką sluoksnio augimo kinetikai. Apibendrinus rezultatus, 1969 metais buvo sukurtas pirmasis struktūrinis zonis modelis (Movčano ir Demčišino struktūrinis zonis modelis) (1.58 pav.) [159]. Šiame struktūriniame modelyje dangos augimo pobūdis yra suskirstytas į tris zonas pagal padėklo temperatūros ir sluoksnio lydymosi temperatūros santykį ( $T_s/T_m$ ). Sluoksnis auga *zonoje 1*, kai  $\frac{T_s}{T_m} < 0,3$  (metalams) ir  $\frac{T_s}{T_m} < 0,26$  (oksidams). Esant tokiai padėklo temperatūrai, adatomų

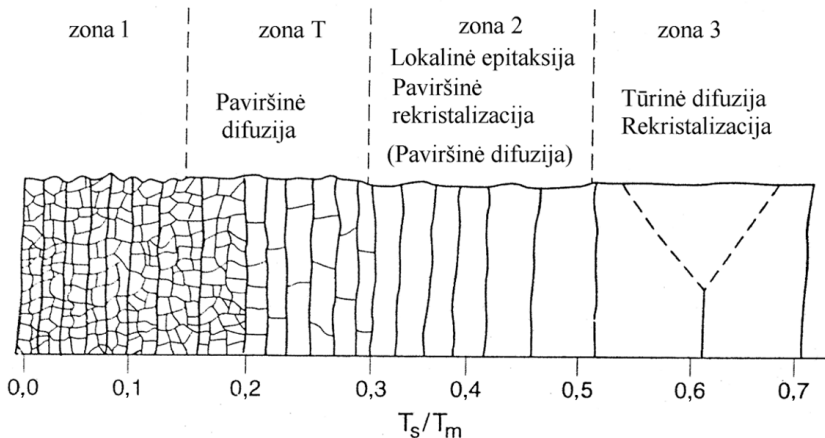
judris yra labai mažas. Todėl sluoksniai turi mažus kūgiškus, į gijas panašios formos grūdelius, daug porų ir dislokacijų. Sluoksnų tankis mažas. Sluoksnis auga *zonoje 2*, kai  $0,3 < \frac{T_s}{T_m} < 0,45$  (metalams) ir  $0,26 < \frac{T_s}{T_m} < 0,45$  (oksidams). Šiuo atveju sluoksniai turi koloninės formos grūdelius, kurie auga didėjant temperatūrai. Sluoksnų tankis didesnis nei *zonoje 1*.



	Zona 1	Zona 2	Zona 3
Metalai	$< 0,3 T_m$	$0,3-0,5 T_m$	$> 0,45 T_m$
Oksidai	$< 0,26 T_m$	$0,26-0,45 T_m$	$> 0,45 T_m$

**1.58 pav.** Movčano ir Demčišino struktūrinis zonis modelis [159]

Sluoksnis auga *zonoje 3*, kai  $\frac{T_s}{T_m} > 0,45$  (metalams ir oksidams). Šioje zonoje adatomų paviršinė ir tūrinė difuzijos yra aukštos. Vyksta sluoksnų rekristalizacija. Todėl sluoksnis auga turėdamas lygiaašius grūdelius.



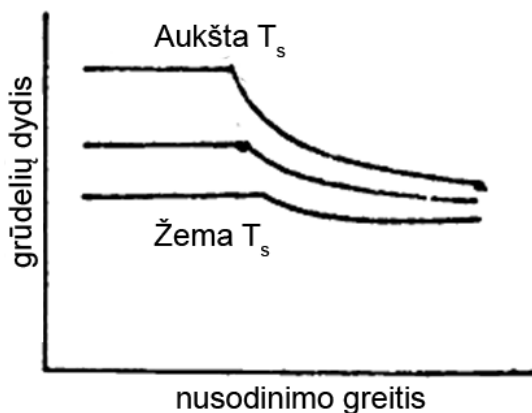
**1.59 pav.** Grovenoro struktūrinis zonis modelis [160]

Vėliau buvo pasiūlytas polikristalinių sluoksnų struktūrinis zonis modelis (Grovenoro struktūrinis zonis modelis) (**1.59 pav.**) [160]. Šis modelis papildė Movčano ir Demčišino struktūrinį zonis modelį. *Zona 1* ( $\frac{T_s}{T_m} < 0,3$ ) buvo išskaidyta į *zoną 1* ir *zoną T*. Taip pat pasitelkus naujesnę tyrimų įrangą buvo nustatyta, kad

sluoksnis yra sudarytas ne iš gijų, o iš lygiaašių, tokią pačią kristalografinę orientaciją turinčių 5–20 nm grūdelių. Grūdeliai linkę susiburti į pluoštus (kolonas). Sluoksniai yra tekstūruoti, turintys daug porų. Tokia struktūra aiškinama tuo, kad adatomų judris yra labai mažas ir jie „prilimpa“ ten, kur nusileidžia. Kitos trys zonos yra apibūdinamos taip pat, kaip Movčano ir Demčišino modelyje.

Dar vėliau P. B. Barna papildė struktūrinį zoninį modelį sluoksniams, turintiems atitinkamą priemaišų kiekį [158, 161]. Pagal šį modelį, didinant priemaišų koncentraciją sluoksnyje, yra slopinamas grūdelių augimas, t. y. didėjant priemaišų koncentracijai mažėja grūdelių matmenys.

Struktūrinuose zoniniuose modeliuose nėra paminėta nusodinimo greičio įtaka grūdelių dydžiui (**1.60 pav.**). Vis dėlto grūdelių dydžiui jis turi didelį poveikį [162]. Esant mažam nusodinimo greičiui, grūdeliai išlieka pastovaus dydžio. Tačiau, perkopus ribinę nusodinimo greičio vertę, grūdeliai pradeda mažėti didinant nusodinimo greitį. Poveikis ypač ryškus naudojant aukštos temperatūros padėklus.



**1.60 pav.** Grūdelių dydžio priklausomybė nuo nusodinimo greičio [162]

### 1.7. Plonųjų cerio oksido sluoksnių formavimas taikant garinimą elektronų pluošteliais

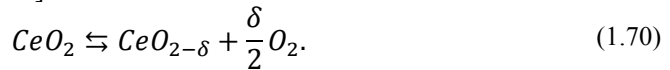
Cheminių junginių perėjimas iš kondensuotosios fazės į dujinę yra sudėtingas procesas. Medžiaga virsti garais gali sublimacijos bei garavimo proceso metu. Vykstant sublimacijai kietoji fazė iš karto pereina į dujinę fazę, o garavimo proceso metu į dujinę fazę pereinama iš skystosios fazės. Todėl dalis medžiagų gali būti linkusios pereiti į garų fazę sublimacijos būdu, o dalis – garavimo būdu. Cerio oksidas į garų fazę pereina vykstant sublimacijai [163]. CeO<sub>2</sub> miltelių gamintoja „Phelley Materials Inc.“ nurodo, kad pasiekus 1950 °C temperatūrą prasideda CeO<sub>2</sub> perėjimas į garų fazę (sublimacija), o 2600 °C temperatūroje – lydymasis [164]. Panašiai yra su Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2100 °C temperatūroje prasideda perėjimas į garų fazę, o 2350 °C temperatūroje – lydymasis.

Priklausomai nuo medžiagos, garų fazinė sudėtis gali skirtis. Iš kietosios ar skystosios fazės medžiaga gali pereiti [165]:

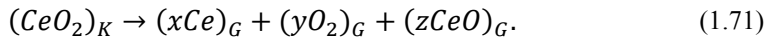
- 1) molekūlėmis be jų disociacijos  $(AB)_K \rightarrow (AB)_G$ ;
- 2) vykstant dalinei disociacijai  $(AB)_K \rightarrow (xA_n)_G + (yB_n)_G + (zA_xB_y)_G$  arba  $(AB_2)_K \rightarrow (AB)_G + \frac{1}{2}(B_2)_G$ ;
- 3) vykstant molekulių irimui kondensuotojoje fazėje  $(AB)_K \rightarrow A_G + B_G$ ;

čia  $A$  ir  $B$  yra medžiagos atomai,  $K$  ir  $G$  atitinka kondensuotąją ir dujinę fazes,  $x, y, z$  yra sveikieji skaičiai.

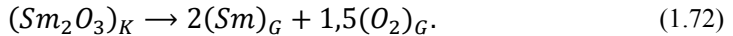
Cerio oksidas pereina iš kondensuotosios fazės antruoju būdu, vykstant dalinei disociacijai. Kylant temperatūrai ir krintant deguonies slėgiui kameroje vyksta vis spartesnė  $CeO_2$  redukcija [166]:



Be to, tuo pačiu metu garinant  $CeO_2$  iš Knudseno efuzijos garintuvo ir atliekant masių spektrometrijos matavimus buvo nustatyta, kad garinant monolitinį  $CeO_2$  garų fazę sudarė  $CeO_2$ ,  $CeO$  ir  $Ce$ , kur  $CeO$  ir  $Ce$  buvo atitinkamai 4 ir 5 kartus mažiau nei  $CeO_2$  [167]. Tačiau, garinant  $Ce-CeO_2$  mišinį, garus sudarė  $CeO_2$ ,  $CeO$  ir  $Ce$ , kur daugiausia buvo  $CeO$ , o  $Ce$  ir  $CeO_2$  buvo atitinkamai 5 ir 100 kartų mažiau. Taigi, įvertinus  $CeO_2$  redukciją ir disociaciją, kietosios fazės pasikeitimą į dujinę galima užrašyti taip:



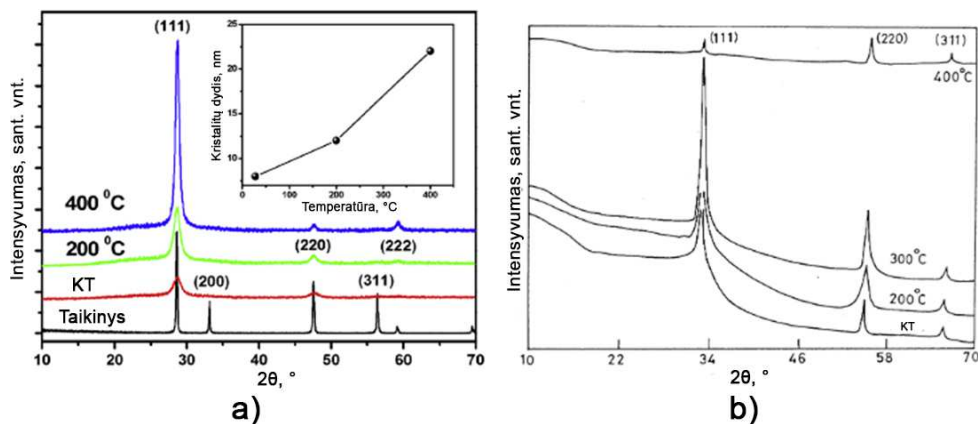
Samaro oksidas į dujinę fazę pereina vykstant molekulių irimui kondensuotojoje fazėje [168]:



Todėl dėl skirtingų garavimo mechanizmų ir nevienodo sublimacijos greičio gali skirtis garinamos medžiagos ( $Sm_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ ) ir suformuotos dangos sudėtis.

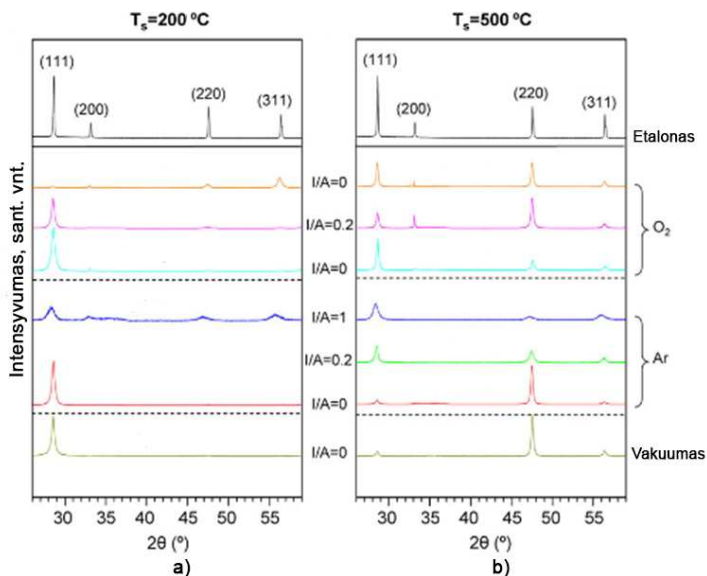
Formuojant  $CeO_2$  sluoksnius, garinama medžiaga įprastai būna 99,99 % grynumo  $CeO_2$  milteliai. Milteliai prieš dedant į tiglį gali būti supresuoti į tabletes ir atkaitinti [169-176]. Nusodinimo procesas vykdomas ant  $SiO_2$ ,  $Si(111)$ ,  $Si(001)$ ,  $Si(100)$ ,  $Al_2O_3$ ,  $NaCl$ , nanokristalinio stiklo, nerūdijančio plieno ir  $Ni(100)$  bei kt. padėklų, keičiant padėklo temperatūrą, augimo greitį, slėgį ar reaktyviųjų dujų rūšį. Prieš nusodinimo procesą padėklai yra nuvalomi cheminiais (valymas ultragarsinėje vonelėje, acetone) ir fizikiniais metodais ( $Ar^+$  plazminis pavalymas, atkaitinimas) [169-176]. Priklausomai nuo nusodinimo parametrų ir pasiruošimo eksperimentams, skiriasi plonųjų sluoksnių mikrostruktūra, paviršiaus morfologija ir kitos savybės.

Plonieji  $CeO_2$  sluoksniai turi kubinę fluorito struktūrą, atitinkančią  $Fm3m$  erdvinę grupę. Šio tipo struktūroje dažnai aptinkamos (111), (200), (220), (311) ir (222) kristalografinės orientacijos [169, 173]. Tačiau vyraujanti orientacija dažniausiai būna (111), ypač sluoksniuose, suformuotuose ant amorfinių padėklų, pvz.,  $SiO_2$ . Yra žinoma, kad (111) orientacijos plokštuma turi mažiausią paviršinę energiją [177]. Todėl sluoksniai yra linkę augti vyraujant (111) kristalografinėi orientacijai. Kylant temperatūrai (nuo kambario iki 400 °C temperatūros) mažėja paviršinė energija ir didėja adatomų difuzijos laikas ir judrumas. Todėl susidaro vis daugiau ir didesnių kristalitų, turinčių (111) orientaciją. Tai leidžia patvirtinti M. S. Anwaro ir kt. eksperimentai (**1.61 pav., a**), smailė (111) darosi vis siauresnė ir intensyvesnė [169].



**1.61 pav.** CeO<sub>2</sub> sluoksnių, suformuotų ant SiO<sub>2</sub> padėklų, XRD grafikai: a) M. S. Anwaro ir kt. eksperimentai [169] ir b) K. Narasimhos Rao ir kt. eksperimentai [175]

Šie rezultatai iš dalies sutampa su K. Narasimhos Rao ir kt. rezultatais (**1.61 pav., b**) [175]. Plonieji sluoksniai, suformuoti kambario temperatūroje, turi ryškias (111), (220) ir (311) orientacijas. Kai padėklo temperatūra kyla, (111) ir (220) smailių intensyvumas auga. Tačiau pasiekus 400 °C minėtos smailės sumažėja. Galima spėti, kad 400 °C padėklo temperatūra yra ribinė temperatūra, kurioje keičiasi sluoksnių augimo pobūdis. Tai leidžia patvirtinti C. Mansillos eksperimentai [173]. Esant žemai temperatūrai (200 °C) vyrauja (111) orientacija, o padėklo temperatūrai pakilus iki 500 °C vyraujanti orientacija pasikeičia į (220) (**1.62 pav., I/A = 0**, vakuumas).

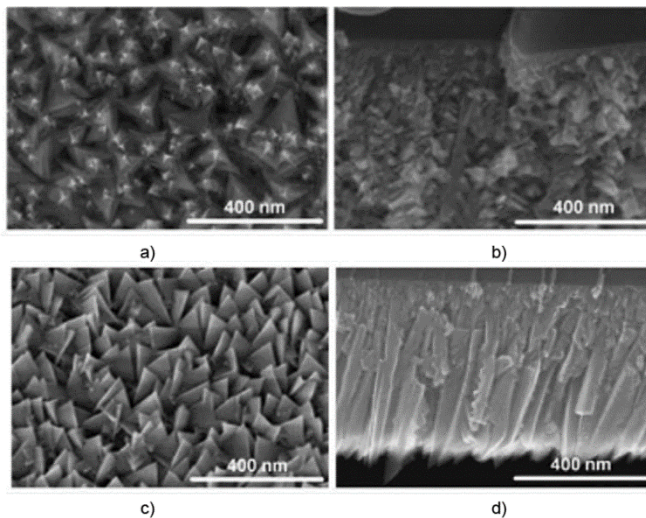


**1.62 pav.** CeO<sub>2</sub> sluoksnių, suformuotų ant a) 200 °C ir b) 500 °C temperatūros SiO<sub>2</sub> padėklų, XRD grafikai, netaikant O<sub>2</sub> arba Ar jonų apšaudymo ( $I/A = 0$ ) ir jį taikant ( $I/A = 0,2$ ,  $I/A = 1$ ); čia  $I/A$  – apšaudančių jonų skaičiaus ir padėklą pasiekiančių garinamos medžiagos atomų santykis [173]



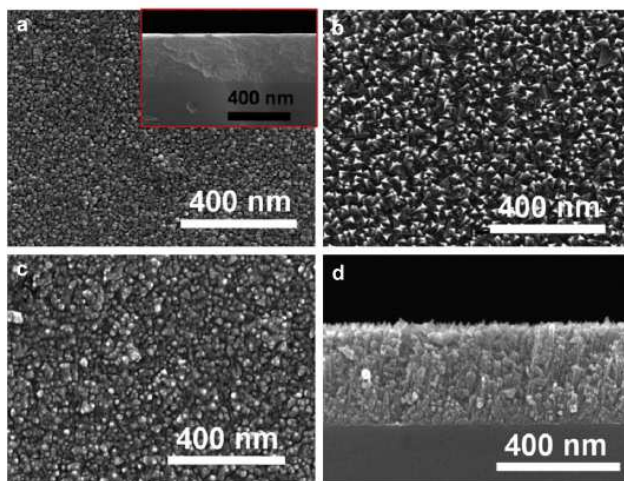
Su XRD rezultatais gerai sutampa paviršiaus nuotraukos (**1.63 pav., a ir c**)[173]. Paveiksluose matyti trikampio formos grūdėliai, kurių orientacija atitinka plonųjų sluoksnių tekstūrą. Skerspjūvio nuotraukose (**1.63 pav., b, d**) aiškiai matyti dvejopo pobūdžio augimas [173]. Žemoje temperatūroje (200 °C) sluoksniai auga grūdėliams išsidėstant netvarkingai. O aukštoje temperatūroje (500 °C) matomas koloninis augimas. Toks augimo pobūdis atitinka Movchano ir Demchishino, Thorntono ir kt. pristatytus augimo modelius [159-161, 178]. Atsižvelgiant į CeO<sub>2</sub> lydymosi temperatūrą (2600 °C), sluoksniai, auginti esant 200 °C, priklauso *zonai I*, o auginti esant 500 °C – *zonai T*.

Be to (**1.63 pav.**), esami rezultatai gana gerai sutampa su M. S. Anwaro ir kt. eksperimentų rezultatais (**1.64 pav.**) [169]. Plonieji sluoksniai kambario temperatūroje formuoja smulkius kupolo formos grūdėlius, o pasiekus 400 °C padėklo temperatūrą grūdėliai turi trikampio formą. Augimas – koloninis. Skirtumas tik tas, kad šiuo atveju grūdėliai yra mažesni.



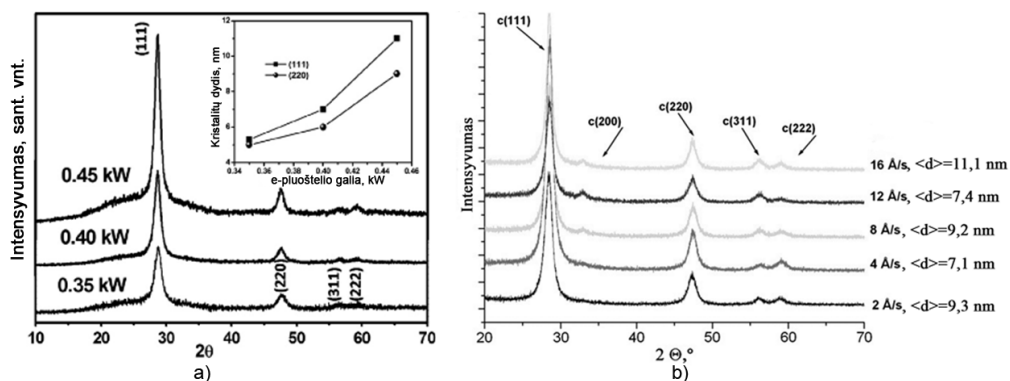
**1.63 pav.** Plonųjų CeO<sub>2</sub> sluoksnių SEM nuotraukos: a) ir c) topografiniai vaizdai, o b) ir d) skerspjūvis [173]

Tai galėjo lemti skirtingas augimo greitis nusodinimo metu. C. Mansilla eksperimentų metu naudojo 1 Å/s augimo greitį, o M. S. Anwaro ir kt. eksperimentuose augimo greitis buvo apie 2 Å/s (**1.64 pav.**) [169, 173]. Esant didesniau augimo greičiui, garuojančių dalelių srautas link padėklo yra didesnis. Todėl tame pačiame ploto vienetu per tą patį laiką susidaro daugiau nukleacijos centrų, o tai leidžia manyti, kad formuojasi mažesni grūdėliai.



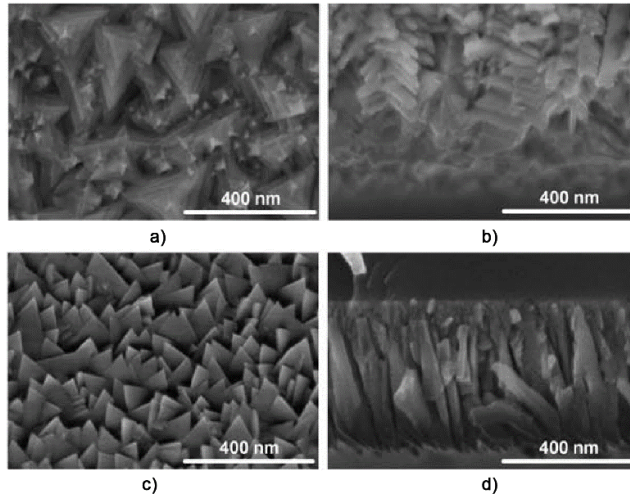
**1.64 pav.** Plonųjų CeO<sub>2</sub> sluoksnių SEM nuotraukos, M. S. Anwaro ir kt. eksperimentai: a) kambario temperatūros padėklas, b) ir d) 400 °C padėklo temperatūra, c) atkaitintas 300 °C temperatūroje [169]

Tam prieštarauja M. S. Anwaro ir D. Virbuko gauti rezultatai. M. S. Anwaras naudojo skirtingą elektronų pluoštelio galią (**1.65 pav. a**), o D. Virbukas – skirtingą augimo greitį (**1.65 pav., b**) [34, 169, 179]. Jie gavo, kad didėjant elektronų pluoštelio galiai ir augimo greičiui formuojasi didesni grūdėliai, nors, pasak D. Virbuko, augimo greitis turi minimalią įtaką kristalitų dydžiui. Tačiau abu sutinka, kad esant didesnei elektronų pluoštelio galiai temperatūra tiglyje yra didesnė. Aukštesnė temperatūra suteikia daugiau energijos garuojančioms dalelėms (atomams ar jų klasteriams). Todėl didinant elektronų pluoštelio galią ir augimo greitį formuojasi didesni kristalitai (**1.65 pav.**) [169].



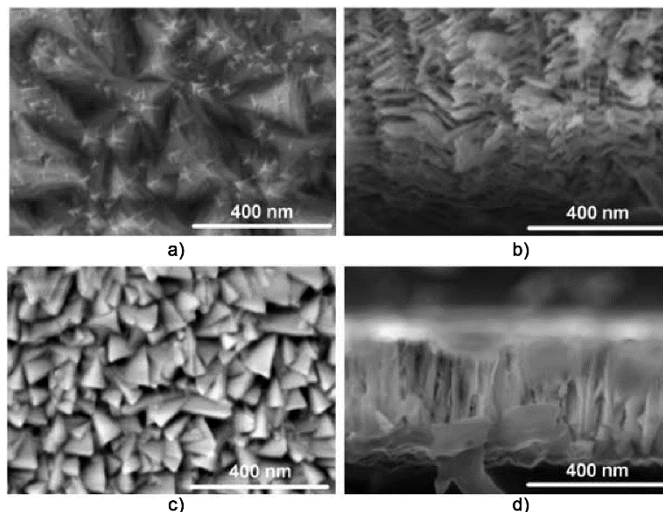
**1.65 pav.** a) CeO<sub>2</sub> sluoksnių, suformuotų ant SiO<sub>2</sub> padėklų, XRD grafikai esant skirtingai elektronų pluoštelio galiai ir kristalitų dydžio priklausomybės nuo elektronų pluoštelio galios, b) Gd<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2-δ</sub> sluoksnių, suformuotų ant kambario temperatūros SiO<sub>2</sub> padėklų, XRD grafikai esant skirtingam nusodinimo greičiui [34, 169]

Labai panašūs rezultatai į prieš tai apžvelgtus gaunami plonuosius  $\text{CeO}_2$  sluoksnius auginant Ar aplinkoje [173]. Vyraujanti kristalografinė orientacija esant  $200\text{ }^\circ\text{C}$  padėklo temperatūrai yra (111), o kai padėklo temperatūra yra  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , ji pasikeičia į (220) (**1.62 pav.**,  $I/A = 0$ , Ar). SEM topografinės ir skerspjūvio nuotraukos rodo tą patį augimo pobūdį (**1.66 pav.**).



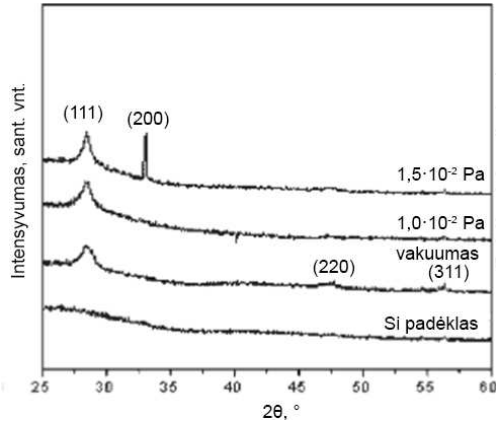
**1.66 pav.** Plonųjų  $\text{CeO}_2$  sluoksnių, formuotų Ar aplinkoje, topografinės bei skerspjūvio nuotraukos: a) ir b)  $200\text{ }^\circ\text{C}$  padėklai, o c) ir d)  $500\text{ }^\circ\text{C}$  padėklai [173]

Sluoksnius nusodinant  $\text{O}_2$  aplinkoje, jų augimo pobūdis šiek tiek pasikeičia [173]. Vyraujanti orientacija išlieka ta pati (111), esant tiek  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , tiek  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (**1.62 pav.**,  $I/A = 0$ ,  $\text{O}_2$ ). SEM topografinės ir skerspjūvio nuotraukos yra labai panašios į prieš tai buvusias, grūdėliai turi trikampio formą, augimas koloninis (**1.67 pav.**).



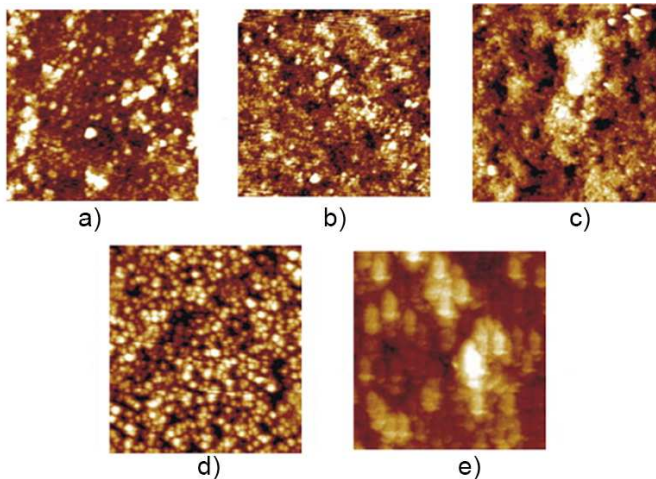
**1.67 pav.** Plonųjų  $\text{CeO}_2$  sluoksnių, formuotų  $\text{O}_2$  aplinkoje, topografinės bei skerspjūvio nuotraukos: a) ir b)  $200\text{ }^\circ\text{C}$  padėklai, o c) ir d)  $500\text{ }^\circ\text{C}$  padėklai [173]

Daugiau informacijos apie deguonies dujų įtaką plonųjų  $\text{CeO}_2$  sluoksnių augimui suteikia G. Djanovskio ir kt. eksperimentai (**1.68 pav.**) [171]. Dalinį deguonies slėgį didinant nuo vakuumo iki  $1,5 \cdot 10^{-2}$  Pa, išryškėja (200) orientacija. Tai galima paaiškinti tuo, kad (111) plokštuma sluoksnio paviršiuje turi Ce ir O atomus, o (200) plokštumos turi tik Ce atomus paviršiuje. Be to, didinant deguonies slėgį padėklas yra lengviau oksiduojamas. Tai leidžia (200) plokštumai, turinčiai tik Ce atomus, lengviau formuotis padėklo paviršiuje, nes Ce yra linkęs lengvai jungtis su deguonies atomais.



**1.68 pav.**  $\text{CeO}_2$  sluoksnių, suformuotų panaudojant skirtingą  $\text{O}_2$  slėgį, XRD grafikai [171]

Kitas autorius negavo tokios paviršiaus morfologijos, kaip anksčiau minėti tyrėjai (**1.69 pav.**) [180]. Jo suformuotos dangos (kvarco padėklas) žemoje temperatūroje ( $27\text{ °C} < t < 110\text{ °C}$ ) yra porėtos ir turi smulkius grūdelius. Temperatūrai kylant ( $200\text{ °C}$ ) smulkūs grūdeliai formuoja didesnius kompleksus. Temperatūrai esant  $>300\text{ °C}$  struktūra labai pasikeičia. Aiškiai matomi grūdeliai, bet jie neturi trikampio formos.

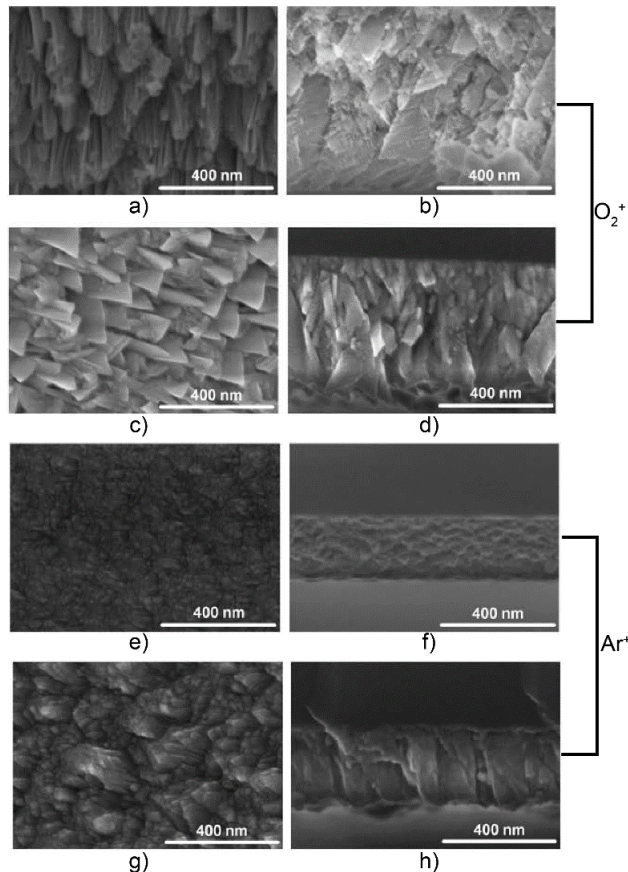


**1.69 pav.**  $\text{CeO}_2$  sluoksnių, suformuotų ant skirtingos temperatūros padėklų, paviršiaus topografinės nuotraukos (AFM): a)  $27\text{ °C}$ , b)  $110\text{ °C}$ , c)  $200\text{ °C}$ , d)  $300\text{ °C}$ , e)  $400\text{ °C}$  [180]



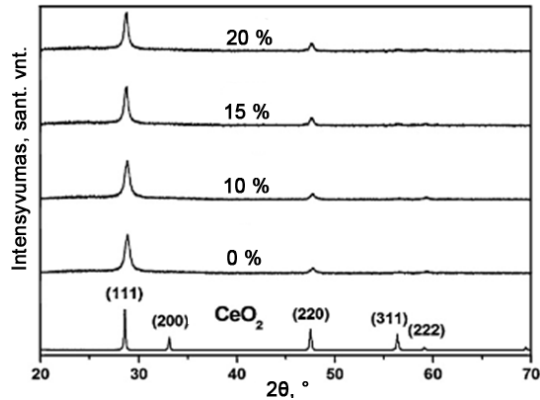
Plonusius sluoksnius apšaudant  $O_2^+$  ir  $Ar^+$  jonais augimo metu mikrostruktūra ir paviršiaus morfologija pasikeičia [173]. Sluoksniai, suformuoti ant 200 °C temperatūros padėklų, deguonies atmosferoje turi aiškų (111) orientacijos pirmenybinį augimą, o esant didelei  $O_2^+$  apšaudančių jonų dozei ( $I/A = 1$ ) vyrauja (311) orientacijos augimas (**1.62 pav.**). Naudojant 500 °C temperatūros padėklus sluoksniai turi aiškų (111) orientacijos pirmenybinį augimą, o esant didelei  $O_2^+$  apšaudančių jonų dozei ( $I/A = 1$ ) vyrauja (220) orientacijos augimas. Naudojant  $Ar^+$  jonus vyksta atvirkščias procesas, vyraujanti orientacija pereina iš (220) į (111).

Apšaudant  $O_2^+$  jonais sluoksnių, augantį ant 200 °C padėklo, susiformuoja skaidulų formos grūdėliai (**1.70 pav.**). Padėklo temperatūrą pakėlus iki 500 °C, grūdėliai įgyja trikampio formą, tarp jų susidaro atsitiktinės formos ir orientacijos grūdėliai.  $Ar^+$  atveju apšaudomi sluoksniai turi apvalius grūdėlius. Šiuo atveju padėklo temperatūra lemia tik šių grūdėlių dydį. Esant 500 °C grūdėliai yra didesni nei esant 200 °C padėklo temperatūrai. Taip pat skerspjūvio nuotraukose nematyti koloninio augimo, kai yra taikomas apšaudymas jonais. Taigi galima daryti išvadą, kad apšaudymas jonais trukdo formuotis trikampio formos grūdeliams ir skatina tankios struktūros augimą.



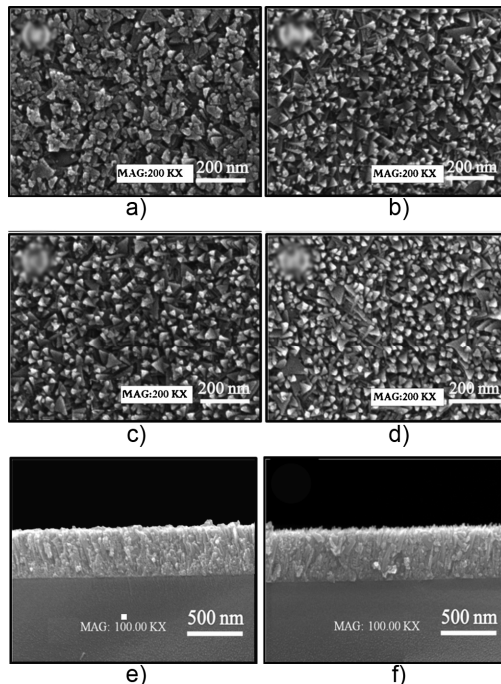
**1.70 pav.** Plonųjų  $CeO_2$  sluoksnių, nusodinimo metu apšaudytų  $O_2^+$  ir  $Ar^+$  jonais, topografinės bei skerspjūvio SEM nuotraukos: a), b), e), f) padėklų temperatūra 200 °C, o c), d), g), h) padėklų temperatūra 500 °C [173]

Dar vienas veiksnys, darantis įtaką plonųjų CeO<sub>2</sub> sluoksnių augimui, yra priemaišų koncentracija. Tyrimai, atlikti su samariu legiruotu cerio oksidu (SDC), parodė, kad sluoksniai atkartoja gryno CeO<sub>2</sub> struktūrą ir vyraujanti orientacija išlieka ta pati (111) (**1.71 pav.**) [170]. Tačiau kristalitų dydis sumažėja nuo 18 nm iki 13 nm didinant priemaišų koncentraciją.



**1.71 pav.** SDC sluoksnių XRD grafikai esant skirtingai samario koncentracijai [170]

SEM analizė taip pat parodė, kad priemaišų pridėjimas daro įtaką grūdelių dydžiui ir formai. Didinant priemaišų koncentraciją išryškėja trikampė grūdelių forma, koloninis augimo pobūdis (**1.72 pav.**) ir sumažėja kristalitų dydis [170].



**1.72 pav.** Plonųjų CeO<sub>2</sub> sluoksnių, nusodintų ant 300 °C temperatūros padėklų, topografinės bei skerspjūvio nuotraukos, esant skirtingai Sm priemaišų koncentracijai: a) 0 mol%, b) 10 mol%, c) 15 mol%, d) 20 mol%, e) 10 mol% ir f) 20 mol% [170]

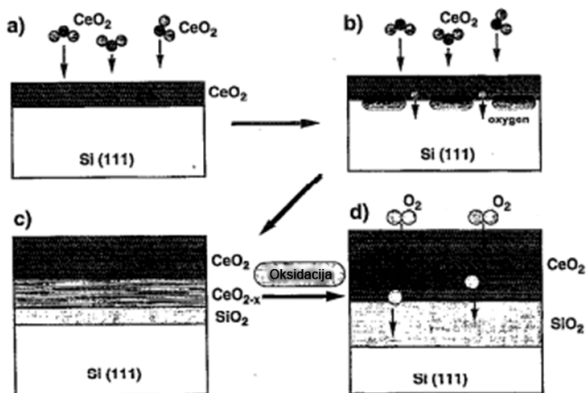
Dar vienas veiksnys, turintis įtakos sluoksnių struktūrai ir morfologijai, yra padėklo rūšis. Pavyzdžiui, silicio padėklai puikiai tinka epitaksiniamis cerio oksido sluoksniams auginti. Viena priežasčių yra  $\text{CeO}_2$  ir Si gardelės parametrų panašumas. Cerio oksido gardelės parametras yra  $a_0 = 5,411 \text{ \AA}$ , o silicio gardelės parametras –  $a_0 = 5,430 \text{ \AA}$ , skirtumas tik 0,35 % [181, 182]. Todėl naudojant Si(111), Si(100) padėklus galima suformuoti epitaksinius  $\text{CeO}_2(111)$ ,  $\text{CeO}_2(100)$ ,  $\text{CeO}_2(110)$  orientacijos sluoksnius.

1990 metais T. Inoue ir kt. formavo epitaksinius  $\text{CeO}_2$  sluoksnius ant Si padėklų taikydami garinimą elektronų pluošteliais. Jiems pavyko suformuoti epitaksinius sluoksnius ant Si(111). Tačiau ant Si(100) nepavyko gauti epitaksinio augimo [183]. Viena iš priežasčių galėjo būti ant padėklo paviršiaus pačioje garinimo proceso pradžioje susiformavęs oksido sluoksnis. Tyrimais įrodyta, kad epitaksinių  $\text{CeO}_2$  sluoksnių formavimasis priklauso nuo to, ar oksido sluoksnis yra pašalintas nuo Si paviršiaus. Jei jis nėra pašalintas, tada epitaksiniai sluoksniai neaugs. Formuosius  $\text{CeO}_2$  sluoksniai, turintys pirmenybinę (111) orientaciją, nes Si beveik neturės įtakos augimui [184]. T. Inoue ir kt. eksperimente pradinis slėgis kameroje buvo  $5 \cdot 10^{-9}$  Torr. Tačiau prasidėjus garavimo procesui slėgis pakilo iki  $5 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-6}$  Torr, priklausomai nuo pluoštelio srovės. Autoriai tokį slėgio kitimą siejo su pradines medžiagos lydymusi ir (ar) deguonies desorbcija iš tablečių [183].

Dar viena priežastis yra tai, kad suformuoti (111) orientacijos  $\text{CeO}_2$  sluoksnius ant Si(111) padėklų yra lengva net ir žemoje, pvz., kambario, temperatūroje. Tačiau epitaksinių (100) ar (110) orientacijos  $\text{CeO}_2$  sluoksnių formavimas ant Si(100) padėklų reikalauja aukštos temperatūros [185, 186]. Norint užauginti epitaksinius  $\text{CeO}_2(110)$  sluoksnius ant Si(100) žemesnėje temperatūroje, reikia padėklą garinimo metu apšaudyti jonais, elektronais, fotonais arba padėklui suteikti tam tikrą potencialą [176]. Kitaip tariant, reikia padidinti adsorbuotų atomų energiją (pailginti migracijos kelią).

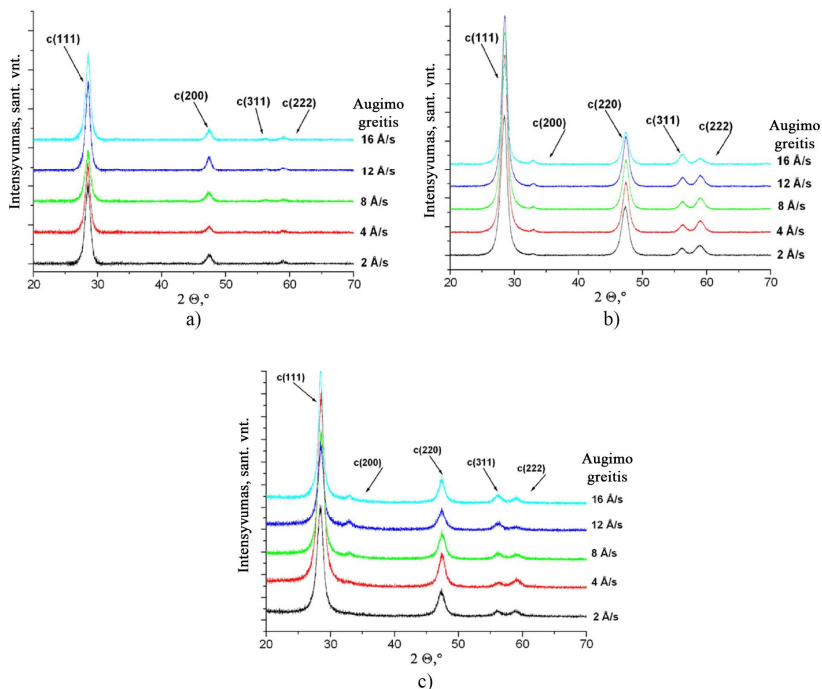
Dar viena problema, susijusi su epitaksinių  $\text{CeO}_2$  sluoksnių auginimu ant Si padėklų, yra ta, kad susidaro ne  $\text{CeO}_2/\text{Si}$  struktūra, o  $\text{CeO}_2/\text{CeO}_{2-x}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  struktūra. Šie pasluoksniai yra nepageidaujami, ir vienas iš jų gali būti pašalintas. Tai atliekama atkaitinant deguonies atmosferoje naudojant aukštą temperatūrą (900 °C). Po atkaitinimo lieka  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  struktūra [181].

$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  struktūros formavimo procesą galima išskaidyti į keturis etapus (**1.73 pav.**) [181]. Prasidėjus nusodinimo procesui auga epitaksinis  $\text{CeO}_2$  sluoksnis, kuris atkartoja Si struktūrą.  $\text{CeO}_2$  sluoksniui storėjant prasideda deguonies difuzija į silicį  $\text{CeO}_2/\text{Si}$  riboje. Todėl susidaro  $\text{CeO}_2/\text{CeO}_{2-x}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  struktūra. Suformuotą sluoksnį atkaitinant deguonies atmosferoje prasideda deguonies difuzija iš aplinkos per  $\text{CeO}_2$  link  $\text{CeO}_{2-x}/\text{SiO}_2$  ribos. Galiausiai lieka  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  struktūra.



**1.73 pav.**  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  struktūros formavimo procesas: a) epitaksinio sluoksnio formavimasis, b) deguonies difuzija į Si, c)  $\text{CeO}_2/\text{CeO}_{2-x}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  struktūros formavimasis, d) atkaitinimas  $\text{O}_2$  atmosferoje [181, 187]

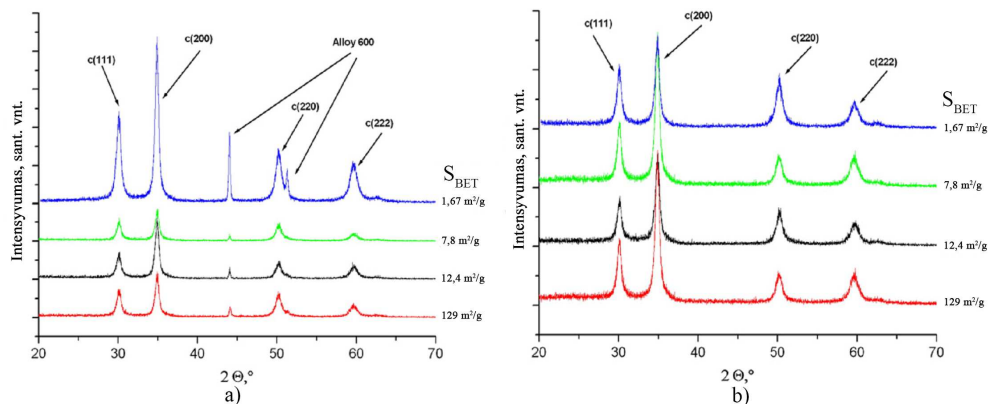
Mikrostruktūrai poveikį gali daryti ir garinamų miltelių savitasis paviršiaus plotas. Tačiau mikrostruktūros pokyčių nebuvo pastebėta plonuosiuose  $\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$  sluoksniuose, suformuotuose ant kambario temperatūros  $\text{SiO}_2$  padėklų garinant miltelius, turinčius  $6,44 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $36,4 \text{ m}^2/\text{g}$  ir  $201 \text{ m}^2/\text{g}$  savitąjį paviršiaus plotą (**1.74 pav.**) [34].



**1.74 pav.** Plonųjų  $\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$  sluoksnių, suformuotų ant kambario temperatūros  $\text{SiO}_2$  padėklų garinant miltelius, turinčius a)  $6,44 \text{ m}^2/\text{g}$ , b)  $36,4 \text{ m}^2/\text{g}$  ir c)  $201 \text{ m}^2/\text{g}$  savitąjį paviršiaus plotą, rentgenogramos [34]



Eksperimentai, atlikti su YSZ keramikomis, taip pat parodė, kad miltelių savitojo paviršiaus ploto įtaka nepastebima naudojant skirtingas padėklų rūšis [188]. Smalių intensyvumas keičiasi labai mažai, o vyraujanti kristalografinė orientacija nesikeičia. Panašūs rezultatai gauti eksperimentuose su  $Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$  ir  $Sm_{0,15}Ce_{0,85}O_{2-\delta}$  keramikomis [35]. Tik  $Sm_{0,15}Ce_{0,85}O_{2-\delta}$  sluoksniuose, kurie buvo formuojami garinant  $39,2 \text{ m}^2/\text{g}$  savitojo paviršiaus ploto miltelius, buvo pastebėti labai maži mikrostruktūros pokyčiai. (200) orientacija išnyko palaikant  $0,8\text{--}1,6 \text{ nm/s}$  augimo greitį.



**1.75 pav.** Plonieji YSZ sluoksniai, suformuoti garinant skirtingo savitojo paviršiaus ploto ( $S_{BET}$ ) miltelius kambario temperatūroje ir palaikant  $0,8 \text{ nm/s}$  augimo greitį: a) Alloy600 padėklas ir b)  $SiO_2$  padėklas [188]

## 1.8. Apibendrinimas

Joniniai laidininkai yra pagrindinis deguonies siurblių,  $O_2$ ,  $CO_x$ ,  $NO_x$  dujų jutiklių, elektrolizerių ir kietakūnio oksido kuro elementų komponentas. Šie įrenginiai naudojami automobilių, plieno, stiklo, popieriaus, maisto pramonėje. Taip pat jie gali būti naudojami žemės ūkyje bei energetikoje [1]. Atsižvelgiant į joninių laidininkų naudojimo svarbą, jie turi atitikti aukštus reikalavimus, t. y. privalo turėti didelį savitąjį joninį laidį ( $\geq 0,05 \text{ S/cm}$ ), mažą savitąjį elektroninį laidį, panašius elektrolito ir elektrodų terminio plėtimosi koeficientus, išlaikyti stabilią kristalinę bei elektroninę struktūrą plačiame temperatūros ir slėgio intervale, būti mechaniškai tvirti ir pigūs. Be to, neturi būti cheminių reakcijų su elektrodų medžiagomis [12]. Todėl straipsnių apžvalgoje buvo palygintos joninių laidininkų savybės.

Deguonies joninius laidininkus galima suskirstyti į 7 pagrindines rūšis. Tai cirkonio,  $LaGaO_3$ , cerio,  $\delta\text{-Bi}_2O_3$  ir  $Bi_4V_2O_{11}$ ,  $La_2Mo_2O_9$ ,  $LnBO_3$  ( $B=Al, In, Sc, Y$ ) pagrindo ir apatito struktūros elektrolitai. Kiekvienos rūšies elektrolitai turi ir privalumų, ir trūkumų. LSGM keramikos pasižymi dideliu savituoju joniniu laidžiu, turi mažą temperatūrinį plėtimosi koeficientą, bet jų formavimas yra brangus, nes LSGM sintezė sudėtinga ir galio oksido gavybos sąnaudos didelės. Dar vienas trūkumas – cheminės reakcijos su perovskito tipo elektrodais [13, 14]. BIMEVOX ir kiti  $Bi_2O_3$  pagrindo elektrolitai neturi stabilios fazės, yra linkę reaguoti su elektrodų medžiagomis ir pasižymi labai mažu mechaniniu tvirtumu [13, 87]. 8YSZ yra laikomas vienu geriausių joninių laidininkų, tačiau, nepaisant didelio joninio laidžio aukštoje temperatūroje, vidutinėje temperatūroje ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) jo laidis ( $0,0064 \text{ S/cm}$ ) yra

mažesnis nei 10GDC (0,013 S/cm) ir 15SDC (0,018 S/cm) keramikų [13, 18-22]. Be to, 8YSZ reaguoja su  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}$  katodais, to nepastebėta SDC keramikose [17]. Kiti joniniai laidininkai pasižymi mažesniu savituoju laidžiu nei 10GDC, 15SDC ir 8YSZ. Pavyzdžiui,  $\text{La}_{1,8}\text{Gd}_{0,2}\text{Mo}_2\text{O}_9$  ir  $\text{La}_{1,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Mo}_2\text{O}_9$  savitieji joniniai laidžiai yra atitinkamai 0,0071 S/cm (600 °C) ir 0,0069 S/cm (600 °C) [81, 88]. Visa tai įvertinus galima manyti, kad vidutinėje temperatūroje optimalus joninis laidininkas yra SDC.

SDC savitasis laidis priklauso nuo Sm koncentracijos, deguonies jonų migracijos krypties, temperatūros ir deguonies slėgio. Buvo nustatyta, kad didžiausias joninis laidis gaunamas esant 15 mol% samario priemaišų [19]. Esant šiai koncentracijai gaunama vakansijų aktyvacijos energija yra mažiausia. Tačiau aktyvacijos energijai įtakos turi ne tik priemaišų koncentracija, bet ir deguonies jonų migracijos trajektorija [116]. Yra žinoma, kad mažiausiai energijos reikalauja migracija  $\langle 100 \rangle$  kryptimi. Be to, krintant  $\text{O}_2$  slėgiui ir kylant temperatūrai, deguonis difunduoja iš elektrolito [23]. Dėl to įvyksta  $\text{Ce}^{4+}$  redukcija į  $\text{Ce}^{3+}$ , o tai lemia n tipo laidumo atsiradimą [24-27]. Taigi tokiu atveju SDC tampa joniniu-elektroniniu laidininku.

Polikristalinėse ir nanokristalinėse medžiagose savitajam laidžiui didelės įtakos turi kristalitų dydis. Nagrinėjant savitąjį joninį laidumą polikristalinėse ir nanokristalinėse medžiagose reikia įvertinti laidumą ne tik grūdėlio viduje, bet ir grūdėlių ribose. Interpretuojant koncentracijų profilius galima daryti išvadą, kad erdvinio krūvio zonoje, ypač netoli grūdėlių sandūros, deguonies vakansijų koncentracija gerokai sumažėja, o elektronų koncentracija išauga [28-30]. Todėl grūdėlių ribos yra nepalanki terpė deguonies jonų migracijai, bet palanki elektronų migracijai. Atsižvelgiant į tai, galima išskirti krūvininkų migracijos trajektorijas. Deguonies anijonų migracija vyksta grūdėliais statmena grūdėlių riboms kryptimi (lygiagrečiai su elektrodais grūdėlių ribos), o elektronų migracija vyksta išilgai grūdėlių ribų (statmenos elektrodams) ir grūdėliais statmena grūdėlių riboms kryptimi [31]. Atitinkamai skiriasi ir savitojo laidžio vertės. Savitasis deguonies jonų laidis grūdėlio tūryje yra didesnis nei statmenai per grūdėlių ribą, o elektronų savitasis laidis yra didesnis grūdėlių ribose nei grūdėlio tūryje. Be to, mažėjant grūdėliams mažėja savitasis joninis laidis ir didėja savitasis elektroninis laidis. Savitojo joninio laidžio mažėjimui įtakos turi išaugęs santykis tarp grūdėlių pločio ( $L$ ) ir grūdėlių ribų pločio ( $2b$ ):  $2b/L$  [32]. Grūdėlių ribos, išsidėsčiusios lygiagrečiai su deguonies jonų migracijos kryptimi (statmenai elektrodams), turi įtakos joniniam laidumui. Tačiau išmatuoto grūdėlio tūrio savitojo laidumo išskaidyti į atskiras komponentes negalima, nes ekvivalentinėje grandinėje lygiagrečiai sujungtų komponentų varžų išskirti neįmanoma atlikus EIS matavimus. Todėl yra laikoma, kad aukštųjų dažnių srityje esantis pusapskritimis atitinka „grūdėlių“ laidumą [127]. Savitajam laidžiui įtakos turi ne tik grūdėlių dydis, bet ir forma [129]. Remiantis modeliavimo rezultatais, trikampių grūdėlių impedansas yra didžiausias, o heksagoninių grūdėlių – mažiausias. „Brick layer“ atveju (kvadratiniai grūdėliai) impedanso vertės yra tarpinės [129].

Savitajam laidžiui didelės įtakos turi mikrostruktūra. Todėl labai svarbu pasirinkti tinkamą joninių laidininkų formavimo metodą ir parametrus. Plonųjų sluoksnių formavimo technologijos turi keletą pranašumų prieš joninių laidininkų gamybą presuojant miltelius į tabletes. Panaudojant nusodinimo iš garų fazės technologijas galima suformuoti itin plonas keramikas, pasižyminčias gera adhezija su elektrodų paviršiumi. Joms formuoti sunaudojama mažiau medžiagų, priemaišos išsidėsto tolygiai visame plonajame sluoksnyje. Be to, išvengiama keramikų užteršimo.

Medžiagas galima garinti terminio garinimo (varžinis kaitintuvas), garinimo panaudojant elektronų pluoštelį arba garinimo panaudojant impulsinį lazerį metodais [134-136]. Garinimas panaudojant elektronų pluoštelį turi pranašumų prieš kitus metodus, kurie išryškėja garinant aukštą lydymosi temperatūrą turinčias medžiagas [136]. Panaudojant elektronų pluoštelį medžiaga gali įkaisti iki aukštos ~3000–4000 K temperatūros. Todėl galima garinti beveik visas medžiagas, tarp jų ir CeO<sub>2</sub>. Šis metodas suteikia galimybę kontroliuoti augimo greitį plačiame 0,02–10 nm/s intervale ir kontroliuoti grūdelių dydį.

Cerio oksidas garuoja vykstant dalinei disociacijai kondensuotojoje fazėje  $(CeO_2)_K \rightarrow (xCe)_G + (yO_2)_G + (zCeO)_G$ . Garus sudaro CeO<sub>2</sub>, CeO, Ce, O<sub>2</sub>. SDC atveju Sm medžiagoje yra pakeitęs tam tikrą dalį Ce atomų. Todėl SDC garų srautą gali sudaryti Sm, CeO<sub>2</sub>, CeO, Ce, O<sub>2</sub>. Garuose esančių junginių ir atomų koncentracijų santykis gali skirtis priklausomai nuo miltelių paviršiuje esančių Ce ir CeO<sub>2</sub> santykio. Garinant monolitinį CeO<sub>2</sub>, garų fazę sudaro CeO<sub>2</sub>, CeO ir Ce, kur CeO ir Ce yra atitinkamai 4 ir 6 kartus mažiau nei CeO<sub>2</sub>. Tačiau, garinant Ce-CeO<sub>2</sub> mišinį, garus sudaro CeO<sub>2</sub>, CeO ir Ce, kur daugiausia yra CeO, o Ce ir CeO<sub>2</sub> yra atitinkamai 5 ir 100 kartų mažiau [167]. Be to, yra žinoma, kad CeO<sub>2</sub> redukcija vyksta paviršiniame sluoksnyje (iki ~7 nm), didėjant slėgiui ir temperatūrai [26, 27]. Todėl, naudojant didesnio savitojo paviršiaus ploto miltelius, didesnis SDC miltelių paviršiaus plotas yra redukuotas, t. y. bus atsiradęs deguonies trūkumas. Šį teiginį leidžia patvirtinti A. F. Orliuko atlikti eksperimentai su keraminėmis tabletėmis, supresuotomis panaudojant 8 m<sup>2</sup>/g (Ce<sup>3+</sup> = 14,16 %) ir 203 m<sup>2</sup>/g (Ce<sup>3+</sup> = 19,47 %) SDC15 miltelius [189]. Todėl didėjant savitajam paviršiaus plotui į garų fazę pereina daugiau Sm, Ce atomų bei CeO ir mažiau CeO<sub>2</sub>.

Padėklo temperatūra ir elektronų pluoštelio galia taip pat turi didelę įtaką mikrostruktūrai. Kylant padėklo temperatūrai ir elektronų pluoštelio galiai susidaro vis didesni kristalaitai [169]. Dar vienas veiksnys, turintis įtakos sluoksnių struktūrai ir morfologijai, yra padėklo rūšis. Pavyzdžiui, silicio padėklai puikiai tinka epitaksiniam cerio oksido sluoksniams auginti. T. Inoue ir kt. formavo epitaksinius CeO<sub>2</sub> sluoksnius ant Si padėklų taikydami garinimą elektronų pluoštelio. Jiems pavyko suformuoti epitaksinius sluoksnius ant Si(111). Tačiau ant Si(100) nepavyko gauti epitaksinio augimo [183]. Problema, susijusi su epitaksinių CeO<sub>2</sub> sluoksnių auginimu ant Si padėklų, yra ta, kad susidaro ne CeO<sub>2</sub>/Si struktūra, o CeO<sub>2</sub>/CeO<sub>2-x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si struktūra [181].

Pagrindiniai formavimo parametrai, lemiantys medžiagų savybes, yra augimo greitis, padėklo temperatūra ir garinamų miltelių savitasis paviršiaus plotas. Temperatūros ir augimo greičio įtaka yra gana gerai ištirta. Tačiau labai mažai tyrinėta miltelių savitojo paviršiaus ploto įtaka plonųjų sluoksnių savybėms. Yra keletas D. Virbuko darbų, kuriuose nagrinėjama garinamų cerio oksido miltelių savitojo paviršiaus ploto įtaka plonųjų sluoksnių savybėms. Jis nagrinėjo Gd<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2-δ</sub> ( $S_{BET}$ : 6,44; 36,2; 201 m<sup>2</sup>/g), Gd<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub> ( $S_{BET}$ : 5,8; 32,8; 220 m<sup>2</sup>/g) ir Sm<sub>0,15</sub>Ce<sub>0,85</sub>O<sub>2-δ</sub> ( $S_{BET}$ : 8; 39,3; 195 m<sup>2</sup>/g) plonuosius sluoksnius, suformuotus ant kambario temperatūros padėklų palaikant 0,2–1,6 nm/s augimo greitį [33-35]. Jo darbuose nebuvo tyrinėjama padėklo temperatūros įtaka plonųjų sluoksnių savybėms. Taip pat nebuvo tyrinėjama miltelių savitojo paviršiaus ploto, padėklo rūšies ir augimo greičio įtaka plonųjų sluoksnių savybėms, kai padėklo temperatūra yra aukštesnė nei kambario temperatūra.

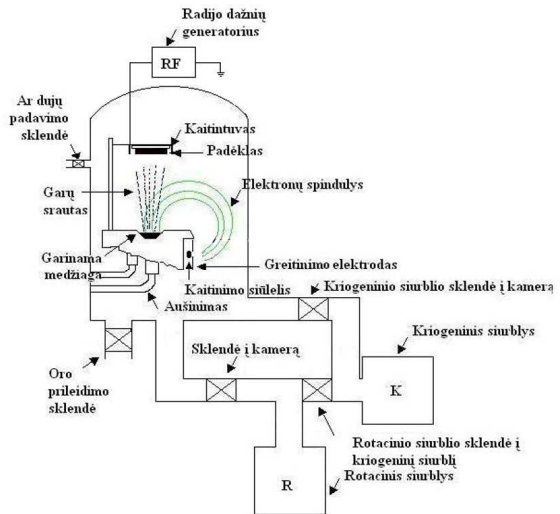
## 2. EKSPERIMENTINĖ ĮRANGA IR TYRIMŲ METODIKA

### 2.1. Garinimas panaudojant elektronų pluoštelį

Sluoksnių formavimo procesą galima padalyti į keturis etapus: garinamų tablečių paruošimą, padėklų paruošimą, sistemos paruošimą darbui ir sluoksnių nusodinimą. Sluoksniams formuoti buvo nuspręsta naudoti  $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$  (SDC) miltelius, turinčius skirtingą paviršiaus plotą: 6,2 m<sup>2</sup>/g, 11,3 m<sup>2</sup>/g, 38,8 m<sup>2</sup>/g ir 201,3 m<sup>2</sup>/g. Gamintojas „Nexceris“, LLC, „Fuelcellmaterials“, JAV. Milteliai buvo supresuoti į tabletes panaudojant mechaninį presą. Vėliau buvo ruošiami SiO<sub>2</sub>, Si(111), Si(100), Alloy600 ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklai. Siekiant nuvalyti nešvarumus ir riebalus nuo padėklų paviršiaus, jie buvo plaunami ultragarsinėje vonelėje, gryname acetone. Plovimo laikas – 15 min. Acetono likučiai nuo padėklo nupūsti suslėgtu oru.



a)



b)

**2.1 pav.** Garinimo elektronų pluošteliu sistema „Kurt J. Lesker EB-PVD 75“: a) sistemos nuotrauka ir b) principinė schema

Nuplauti padėklai ir supresuotos tabletės buvo dedami į garinimo elektronų pluošteliu sistemos („Kurt J. Lesker EB-PVD 75“) vakuuminę kamerą (**2.1 pav.**). Kameros viduje rotaciniu ir kriogeniniu siurbliu pasiekus  $6,9 \cdot 10^{-4}$  Pa slėgį, į kamerą buvo paleidžiamas 130 sccm (standartinių kubinių centimetrų) argono srautas. Tada nustačius 100 W galią radijo dažnių (RF) generatoriuje buvo sukuriama Ar<sup>+</sup> jonų plazma, atliekamas padėklų plazminis pavalymas. Plazminio pavalymo trukmė – 10 min. Atlikus pavalymą buvo išjungiamas RF generatorius, nutraukiamas argono tiekimas į kamerą ir vykdomas atsiurbimas iki  $6,9 \cdot 10^{-4}$  Pa slėgio. Pasiekus minėtą slėgį įjungtas padėklų kaitinimas. Plonųjų sluoksnių formavimo metu padėklai buvo atkaitinami 50 °C, 150 °C, 300 °C, 450 °C ir 600 °C temperatūroje. Pasiekus reikiamą temperatūrą ir slėgį buvo pradedamas dangos formavimas. Dangos užnešimo metu pasiektas  $2,6 \cdot 10^{-2}$  Pa darbinis slėgis. Formuojant plonuosius SDC sluoksnius buvo kontroliuojamas jų augimo greitis. Sluoksniams formuoti palaikant 0,2 nm/s, 0,4 nm/s,

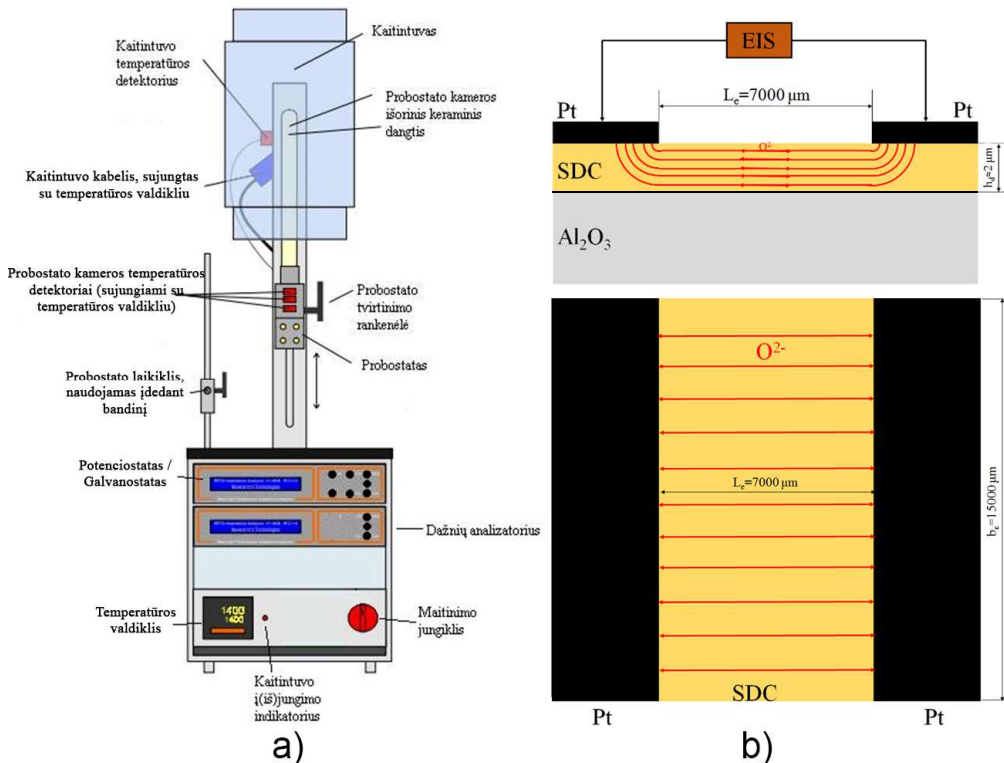
0,8 nm/s, 1,2 nm/s arba 1,6 nm/s augimo greitį. Greitis buvo kontroliuojamas panaudojant INFICON kristalinį jutiklį, kuris pagal kristalo virpesių dažnio pokytį nustato dangos storį ir augimo greitį. Pluoštelio greitinimo įtampa – 7,8 kV, o srovė – 30–80 mA. Pagrindiniai nusodinimo parametrai pateikti 2.1 lent.

**2.1 lentelė.** Pagrindiniai nusodinimo parametrai: plonųjų sluoksnių augimo greitis ( $v_g$ ), elektronų pluoštelio galia ( $P_e$ ) ir savitasis miltelių paviršiaus plotas ( $S_{BET}$ )

$S_{BET}$ , m <sup>2</sup> /g	$v_g$ , nm/s				
	0,2	0,4	0,8	1,2	1,6
	$\langle P_e \rangle$ , W				
6,2	485	601	711	737	745
11,3	410	451	530	554	616
38,8	320	344	491	548	615
201,3	301	367	498	593	639

## 2.2. Elektrocheminio impedanso spektrometrija (EIS)

Joninio laidumo matavimai buvo atliekami su elektrocheminio impedanso spektrometru (2.2 pav., a). Įrenginį sudaro keletas pagrindinių elementų: kaitintuvas, temperatūros valdiklis, probostatas, potenciostatas / galvanostatas ir dažnių analizatorius. Potenciostatas / galvanostatas, dažnių analizatorius ir temperatūros valdiklis yra sujungti su kompiuteriu.

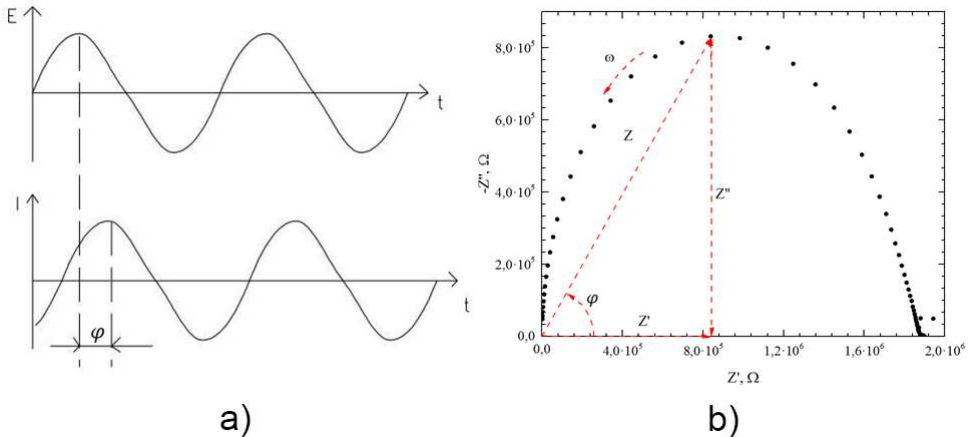


2.2 pav. a) Elektrocheminio impedanso matavimo sistema ir b) matuojamo bandinio vaizdas iš šono ir viršaus [190]

Prieš plonųjų SDC sluoksnių matavimus ant dangos paviršiaus buvo suformuoti Pt elektrodai. Elektrodų ilgis ( $b_e$ ) ir tarpas ( $L_e$ ) tarp jų yra atitinkamai 15 mm ir 7 mm. Paruoštas bandinys buvo dedamas į probostatą, o probostatas į kaitintuvą. Probostate esančio sluoksnio elektrodai buvo prijungti prie potencio stato / galvanostato bei dažnių analizatoriaus.

Impedanso matavimai buvo atlikti 200–1000 °C temperatūros intervale kas 20 °C laipsnių. Matavimo aplinka – oras. Vienoje temperatūroje buvo išmatuota 90 eksperimentinių taškų, esančių 1 Hz–1 MHz dažnių intervale.

Matavimų metu tarp elektrodų buvo sudaroma tam tikro dažnio sinusinė įtampa ir matuojama pratekanti srovė (**2.3 pav., a**). Išmatuota srovė lenkia įtampą fazę  $\varphi$ .



**2.3 pav.** a) Suteiktos kintamosios įtampos ir kintamosios atsako srovės fazių skirtumas ir b) Naikvisto grafikas [191]

Tada, naudojantis Omo dėsniumi, impedansą galima užrašyti:

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}; \quad (2.1)$$

čia  $U(t)$  ir  $I(t)$  – momentinės įtampos ir srovės vertės,  $U_0$  ir  $I_0$  – įtampos ir srovės stiprio amplitudės,  $\omega$  – kampinis dažnis ( $\omega = 2\pi\nu f$ , kur  $f$  – dažnis),  $\varphi$  – fazių skirtumas.

Pritaikius Oilerio formulę impedansą galima užrašyti:

$$Z(i\theta) = Z_0 e^{i\theta} = Z_0 \cos \theta - i Z_0 \sin \theta = Z' + i Z'' \quad (2.2)$$

Gauta išraiška aprašomas kompleksinis impedansas.  $Z'$  yra realioji impedanso dalis (rezistansas), atitinkanti  $R$ .  $iZ''$  yra menamoji impedanso dalis (reaktansas) ir atitinka kondensatoriaus varžą  $\frac{-i}{\omega C}$ , nes srovės stiprio kitimo fazė lenkia įtampos kitimo fazę. Atidėjus  $Z'$  ir  $-Z''$  vertes koordinačių ašyse, gaunamas Naikvisto grafikas (**2.3 pav., b**). Šiame grafike ciklinis dažnis didėja iš dešinės į kairę. Be to, impedansą galima atvaizduoti vektoriumi  $\overline{OZ}$ , kurio ilgis ir kampas su abscisių ašimi (fazinis kampas) yra atitinkamai lygūs šioms išraiškoms:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.3)$$

ir

$$\varphi = \arctan \frac{Z''}{Z'}. \quad (2.4)$$

Remiantis „Brick layer“ modeliu, elektrinius procesus medžiagoje galima atvaizduoti ekvivalentine grandine (**1.31 pav.**), kurios dalys sujungtos nuosekliai ir yra sudarytos iš lygiagrečiai sujungtos varžos ir kondensatoriaus (R|C, simbolis | atitinka lygiagretųjį jungimą). Srovė, tekanti per R|C elementą, yra

$$\begin{aligned} I(t) &= \frac{U(t)}{Z} = \frac{U(t)}{R} - \frac{\omega C U(t)}{i} = U(t) \left[ \frac{1}{R} - \frac{\omega C}{i} \right] \\ &= U(t) \frac{1 + (\omega R C)^2}{R - i \omega R^2 C}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

o impedansas

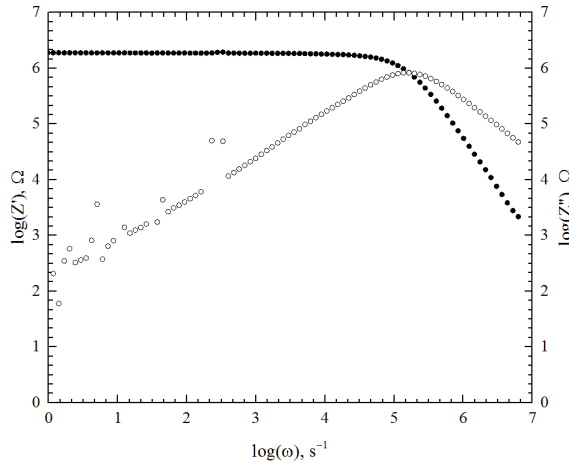
$$Z = \frac{R}{1 + (\omega R C)^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega R C)^2}. \quad (2.6)$$

Realiais atvejais yra nukrypstama nuo idealaus modelio. Todėl dažnai kondensatorius yra pakeičiamas pastoviosios fazės elementu (CPE), kurio impedansas yra

$$Z = \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha}; \quad (2.7)$$

čia  $Q$  – dydis, atitinkantis kondensatoriaus talpą, o  $\alpha$  – koeficientas, kurio vertės yra tarp 0 ir 1. Paprastai jos randamos nubrėžus  $\log(Z') = f(\log(\omega))$  ir  $\log(Z'') = f(\log(\omega))$  grafikus (**2.4 pav.**) [192]:

$$\alpha = \arctan \left( \frac{\Delta Z''}{\Delta \log(\omega)} \right). \quad (2.8)$$



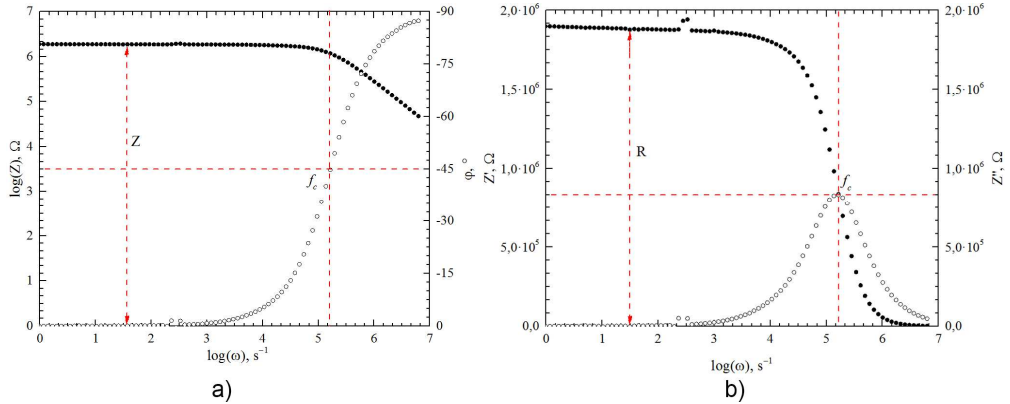
**2.4 pav.**  $\log(Z') = f(\log(\omega))$  ir  $\log(Z'') = f(\log(\omega))$  priklausomybės

R|Q grandinės dalies impedansas gali būti aprašomas taip:

$$Z = \frac{R(1 + RQ\omega^\alpha c_\alpha)}{1 + R^2Q^2\omega^{2\alpha} + 2RQ\omega^\alpha c_\alpha} - i \frac{R^2Q\omega^\alpha s_\alpha}{1 + R^2Q^2\omega^{2\alpha} + 2RQ\omega^\alpha c_\alpha}; \quad (2.9)$$

čia  $c_\alpha = \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)$ , o  $s_\alpha = \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)$ .

Dar sudėtingesniems atvejams lygtys gali būti randamos elektrocheminio impedanso vadove [193].



**2.5 pav.** a) Bodė grafikas ir b)  $Z'$  ir  $-Z''$  priklausomybės nuo  $\log(\omega)$

Kritinis dažnis ir impedanso vertė gali būti rasti pasinaudojant Bodė grafiku arba realiosios ir menamosios impedanso dalies priklausomybėmis nuo  $\log(\omega)$  (**2.5 pav.**). Dažnis, atitinkantis  $-45^\circ$  kampą arba menamosios impedanso dalies maksimumą, yra relaksacijos dažnis ( $f_c$ ), o impedanso vertė yra lygi didžiausiai  $|Z|$  vertei. Žinant relaksacijos dažnį galima apskaičiuoti relaksacijos laiką [192]:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_c}. \quad (2.10)$$

Relaksacijos laiką taip pat galima surasti sudauginant varžą ir kondensatoriaus talpą, rastas teorinio skaičiavimo priartėjant prie eksperimentinių rezultatų sutapdinimo procedūros metu:

$$\tau = RC. \quad (2.11)$$

Be to, žinant impedanso vertę galima apskaičiuoti savitąjį joninį deguonies laidį. Skaičiavimai atliekami pasinaudojant šia formule:

$$\sigma = \frac{L_e}{ZA} = \frac{L_e}{Zh_d b_e}; \quad (2.12)$$

čia  $L_e$  – atstumas tarp elektrodų,  $Z$  – impedanso vertė,  $h_d$  – dangos storis ir  $b_e$  – elektrodų ilgis. Reikėtų paminėti, kad joninio laidžio matavimai buvo atliekami išilgai dangos.

Deguonies jonų migracijos kelias pavaizduotas **2.2 pav. b** dalyje. Vadinasi, išmatuota varža turės dvi dedamąsias. Pirmoji – kai  $O^{2-}$  jonai migruoja išilgai dangos, o antroji – kai  $O^{2-}$  jonai migruoja skersai dangos. Kadangi migracijos kelias yra daug didesnis išilgai dangos nei skersai jos,  $L_e \gg h_d$ , tai ir varža išilgai dangos yra daug didesnė.



Žinant savitojo laidžio vertes iš Nernsto ir Einšteino lygties, galima apskaičiuoti deguonies jonų difuzijos koeficientą [194]:

$$D = \frac{\sigma kT}{[V_{O^{\cdot\cdot}}]z^2 e^2}, \quad (2.13)$$

čia  $k$  – Bolcmano konstanta,  $T$  – temperatūra,  $[V_{O^{\cdot\cdot}}]$  – deguonies vakansijų koncentracija,  $z = 2$ ,  $e$  – elementarusis krūvis.

Be to, galima rasti deguonies jonų judrio vertes iš formulės:

$$\sigma = ze\mu[V_{O^{\cdot\cdot}}] \quad (2.14)$$

arba apskaičiuoti teoriškai [124]:

$$\mu_{j0} = \frac{\mu_{j0}}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{k_b T}\right); \quad (2.15)$$

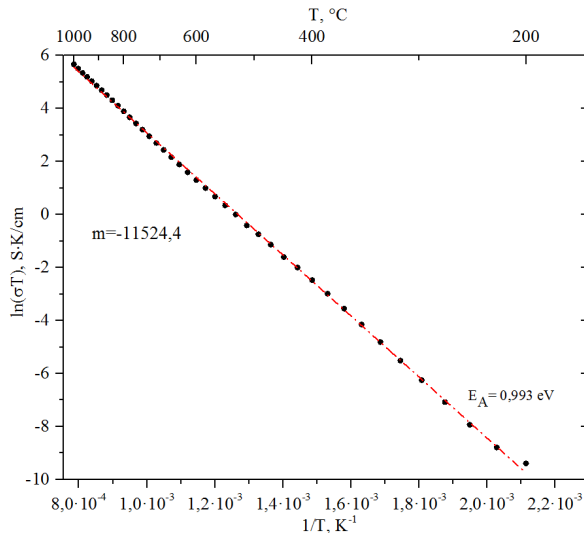
čia  $\mu_{j0} = 1,5 \cdot 10^2 \text{ cm}^2\text{K}/\text{Vs}$ ,  $k_b = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV}/\text{K}$ .

Analogiškai galima suskaičiuoti teorinį elektronų judrį [124]:

$$\mu_e = \frac{\mu_{e0}}{T} \exp\left(-\frac{0,4}{k_b T}\right); \quad (2.16)$$

$\mu_{e0} = 3,9 \cdot 10^2 \text{ cm}^2\text{K}/\text{Vs}$ ,  $k_b = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV}/\text{K}$ .

Pasinaudojant Arenijaus grafiku (2.6 pav.) ir lygtimi, galima surasti migracijos bei asociacijos energiją.



2.6 pav. Arenijaus grafikas

Aktyvacijos energija randama grafiškai sprendžiant Arenijaus lygtį:

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{-\frac{E_A}{kT}}. \quad (2.17)$$

Logaritmavus abi lygties puses gaunama išraiška:

$$\ln(\sigma T) = -\frac{E_A}{k} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A), \quad (2.18)$$

kuri atitinka tiesės lygtį:

$$y = mx + b. \quad (2.19)$$

Tiesės krypties koeficientą atitinka aktyvacijos energijos ir Bolcmano konstantos ( $8,6173303 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ) santykis:

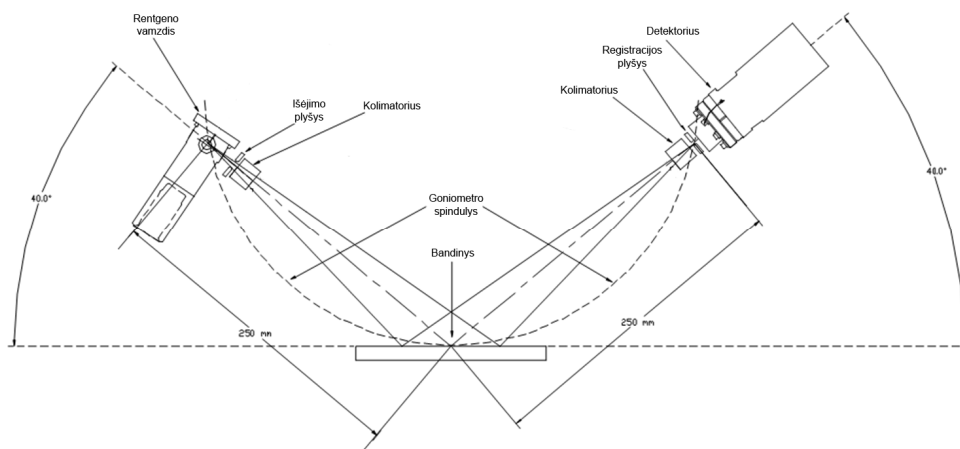
$$m = -\frac{E_A}{k}. \quad (2.20)$$

Vadinasi, aktyvacijos energiją galima apskaičiuoti radus tiesės krypties koeficiento reikšmę iš Arenijaus grafiko (**2.6 pav.**):

$$E_A = -m \cdot k. \quad (2.21)$$

### 2.3. Rentgeno difrakcija (XRD)

Rentgeno struktūrinė analizė buvo atliekama pasinaudojant rentgeno difraktometru „Bruker D8 Discover“. Matavimams buvo naudojama standartinė Brego ir Brentano (Bragg-Brentano)  $\theta/\theta$  goniometro geometrija (**2.7 pav.**). Naudojant šią geometriją rentgeno spindulių šaltinis ir detektorius juda vienodu kampu tiriamosios medžiagos, kuri yra įtvirtinta stacionariai, atžvilgiu. Goniometrą sudaro rentgeno vamzdis su Cu anodu, rentgeno spindulius fokusuojanti optinė sistema, detektorius, 9 bandinių laikikliai ir mechaninė dalis, skirta rentgeno spindulių šaltinio bei detektoriaus kampui keisti. Pagrindiniai techniniai parametrai, naudoti matavimo metu, yra pateikti **2.2 lent.**



**2.7 pav.** „Bruker D8 Discover“ Brego ir Brentano goniometro  $\theta/\theta$  geometrija [195]

Atlikus matavimus buvo apdorojami duomenys. Pirmiausia, pasinaudojant gautomis rentgenogramomis ir programų paketu „EVA Search-Mach“, buvo identifikuojama medžiaga. Rentgenogramose esančių smailių padėtys buvo lyginamos su žinomų medžiagų smailių padėtimis PDF-2 duomenų bazėje. Geriausias sutapimas atitiko ieškomą medžiagą ( $\text{Sm}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ ). Taip pat iš PDF-2 duomenų bazės buvo gauta informacija apie medžiagą: vyraujančių kristalografinių plokštumų orientacijos, gardelės tipas, erdvinė grupė ir gardelės parametras.

## 2.2 lentelė. Pagrindiniai techniniai parametrai

Goniometro spindulys	250 mm
Matuojamas kampas, $2\theta$	20–70°
Matuojamo kampo kitimo žingsnis	0,01°
Rentgeno vamzdis	2,2 kW galia, 0,04 mm katodo plotis
Rentgeno spinduliuotė	Cu $K_{\alpha}$ ( $\lambda = 0,154059$ nm)
Rentgeno pluoštelio plotis	12 mm
Rentgeno pluoštelio kampinė divergencija už išėjimo plyšio (angl. <i>fixed divergence slit angle</i> )	0,3°
Rentgeno pluoštelio apšviestas bandinio ilgis	15 mm
Rentgeno spindulių kampinė divergencija už kolimatorių (angl. <i>primary and secondary soller slits</i> )	2,5°
Registracijos plyšio plotis	12 mm
Detektorius	1D „LynxEye“ tiesinis pozicijai jautrus detektorius (LPSD)
Detektoriumi matuojamas rentgeno pluoštelio kampas	3°

Pasinaudojant iš duomenų bazės gautais duomenimis, buvo atliekami suformuotų sluoksnių kristalitų dydžio ir gardelės parametro skaičiavimai. Skaičiavimai atlikti su programų paketu „TOPAS“. Rentgenogramos sutapdinimas buvo atliekamas pasinaudojant Pawley metodu [196]:

$$Y(i) = b(i) + \sum_{k=1}^m I_k [y_k(x_k) + 0,5y_k(x_k + \Delta x_k)]; \quad (2.22)$$

čia  $Y(i)$  – rentgeno spinduliuotės intensyvumas taške  $i$ ,  $b(i)$  – foninius triukšmus atitinkančios funkcijos vertė taške  $i$ ,  $I_k$  – rentgeno spinduliuotės intensyvumas  $k$ -toje smailėje,  $y_k(x_k)$  –  $k$ -tosios smailės formos funkcija,  $x_k = 2\theta_i - 2\theta_k$ ,  $\Delta x_k = 2\theta$  kampo skirtumas tarp  $K_{\alpha_2}$  ir  $K_{\alpha_1}$  smailių.

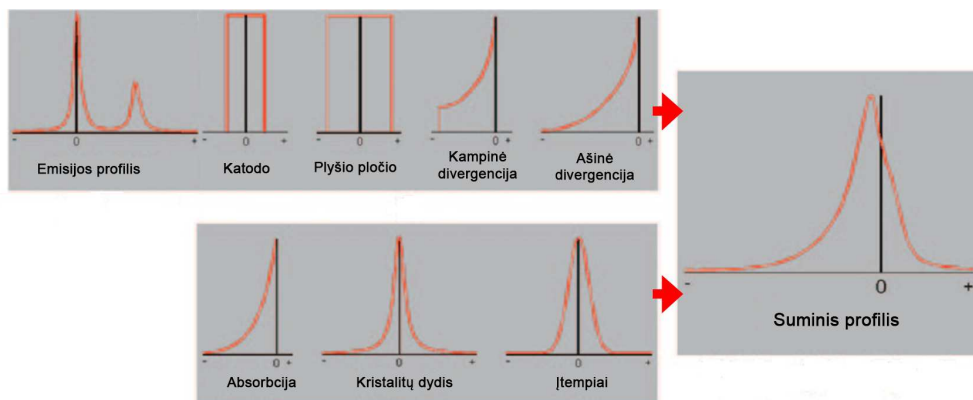
Smailės formos funkcija gali būti aprašoma empiriškai arba panaudojant pagrindinius techninius bei medžiagos charakteristikas aprašančius parametrus. Antruoju atveju atliekama funkcijų, aprašančių technines charakteristikas ir medžiagos savybes, konvoliucija [197, 198]:

$$y(2\theta) = L_s * D_1 * D_2 * D_3 * \dots * D_n; \quad (2.23)$$

čia  $L_s$  – Cu  $K_{\alpha}$  spinduliuotės profilį atitinkanti funkcija,  $D_1$  – registracijos plyšio pločio įtaką atitinkanti funkcija,  $D_2$  – kolimatoriaus plyšio pločio įtaką aprašanti funkcija,  $D_3$  – rentgeno pluoštelio kampinės divergencijos įtaką aprašanti funkcija,  $D_n$  –  $n$ -tojo parametro įtaką aprašanti funkcija. **2.8 pav.** matyti funkcijos, nuo kurių priklauso rentgenogramos profilis. Žinant skenavimo parametrus galima įvertinti funkcijų poveikį rentgenogramos profiliui ir jį išskaidyti į atskiras dedamąsias (atlikti dekonvoliuciją). Lieka tik su medžiagos savybėmis susijusios funkcijos, kurių kintamieji nėra žinomi, t. y. kristalitų dydis, įtempiai. Kristalitų dydžiai gali būti apskaičiuojami pasinaudojant formule [199]:

$$\langle d \rangle = \frac{K \lambda_R}{\beta \cos \theta}; \quad (2.24)$$

čia  $\langle d \rangle$  – kristalitų dydis,  $\lambda_R$  – rentgeno spindulių bangos ilgis,  $\theta$  – difrakcijos kampas,  $\beta$  – difrakcinės smailės plotis pusiniame jos aukštyje, kai kristalitų dydį aprašanti funkcija turi Gauso arba Lorencio funkcijų formą,  $K$  – pataisos koeficientas.



2.8 pav. Rentgenogramos profilio dedamosios [200]

Pasinaudojant Brego (Bragg) lygtimi ir tarpplokštuminio atstumo sąryšiu su Milerio indeksais, galima užrašyti šią formulę:

$$\lambda_R^2 = \frac{4a_0^2}{(h^2 + k^2 + l^2)} \sin^2 \theta_m ; \quad (2.25)$$

čia  $\lambda_R$  – rentgeno spindulių bangos ilgis,  $a_0$  – gardelės konstanta,  $\theta_m$  – difrakcinio maksimumo kampas,  $h, k, l$  – Milerio indeksai.

Iš (2.25) formulės galima apskaičiuoti kristalinės gardelės konstantą kubinei kristalinei gardelei. Kadangi dėl atsiradusių įtempių difrakcinių maksimumų padėtys yra šiek tiek pasislinkusios, gardelės konstanta skiriasi nuo PDF-2 duomenų bazėje pateiktos. Taigi atlikus Pawley dekonvoliuciją gardelės konstantos vertė yra patikslinama.

Tekstūros koeficientas gali būti apskaičiuojamas pasinaudojant šia formule [201]:

$$T_{(hkl)} = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left[ \frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1} ; \quad (2.26)$$

čia  $I_0(hkl)$  – tam tikrą plokštumą atitinkančios smailės intensyvumo vertė iš PDF-2 duomenų bazės,  $I(hkl)$  – tam tikros smailės intensyvumas iš rentgenogramos.

Kai  $T_{(hkl)} = 1$ , nėra vyraujančios kristalografinės orientacijos. Tačiau kai  $T_{(hkl)}$  vertė yra didesnė, tam tikra orientacija yra ryškesnė, tampa vyraujanti.

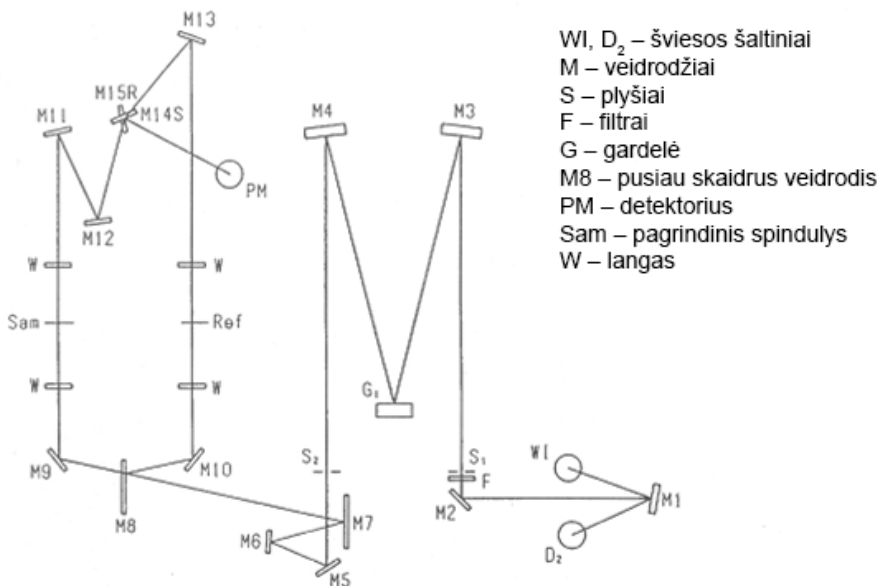
## 2.4. UV-VIS spektrofotometrija

Spektrometras „UV-VIS 650“ skirtas optinio pralaidumo spektrams matuoti. Jo pagrindinės charakteristikos pateiktos 2.3 lent.

2.3 lentelė. Spektrometro „UV-VIS 650“ techninės charakteristikos

Šviesos šaltiniai	Deuterio lempa: 190–350 nm Halogeninė lempa: 330–900 nm
Jutiklis	Fotodaugintuvo vamzdis
Matavimo ruožas	190–900 nm
Skenavimo žingsnis	0,1 nm
Skenavimo greitis	10–4000 nm/min
Fotometrinis tikslumas	±0,003 sant. vnt.

Spektrofotometro „UV-VIS 650“ optinė sistema pavaizduota **2.9 pav.** [12]. Įrenginys dirba 190–900 nm bangų ilgio intervale. Galimybę dirbti šiame bangų ilgio intervale užtikrina du šviesos šaltiniai. Pirmasis yra halogeninė lempa (*WI*), kuri dirba 350–900 nm intervale. Antrasis – deuterio lempa (*D*), dirbanti 190–350 nm bangų ilgio intervale. Išspinduliuotas elektromagnetinių bangų pluoštas kreipiamųjų veidrodžių (*M*) yra nukreipiamas į filtrą (*F*), o po to į monochromatoriaus gardelę (*G*). Iš ten monochromatinis spindulys patenka į pusiau pralaidų, pusiau atspindintį veidrodį (*M8*). Čia jis padalijamas į du pluoštelius. Vienas spindulys yra atraminis (*Ref*), o kitas pagrindinis (*Sam*). Paprastai atraminio spindulio kelyje yra pastatomas padėklas (jei tiriamas plonasis sluoksnis) arba kiuvetė (jei tiriamas tirpalas). Pagrindinio spindulio kelyje statomas tiriamasis bandinys, pvz., SiO<sub>2</sub> padėklas su suformuotu sluoksniu. Spinduliai, prasklidę pro minėtas aplinkas, kreipiamųjų veidrodžių (*M*) nukreipiami link veidrodžio *M15R*. Čia spinduliai nukreipiami į detektorių (*PM*). Atraminio spindulio intensyvumas prilyginamas 100 %, o pagrindinio spindulio intensyvumas yra normuojamas pagal atraminio spindulio intensyvumą. Detektoriaus užfiksuotas signalas patenka į kompiuterį ir yra apdorojamas programiškai.



**2.9 pav.** Spektrometro „UV-VIS 650“ optinė schema [202]

Išmatavus pralaidumą (**2.10 pav., a**) buvo apskaičiuotos absorbcijos koeficiento vertės:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{h_d} \ln(T); \quad (2.27)$$

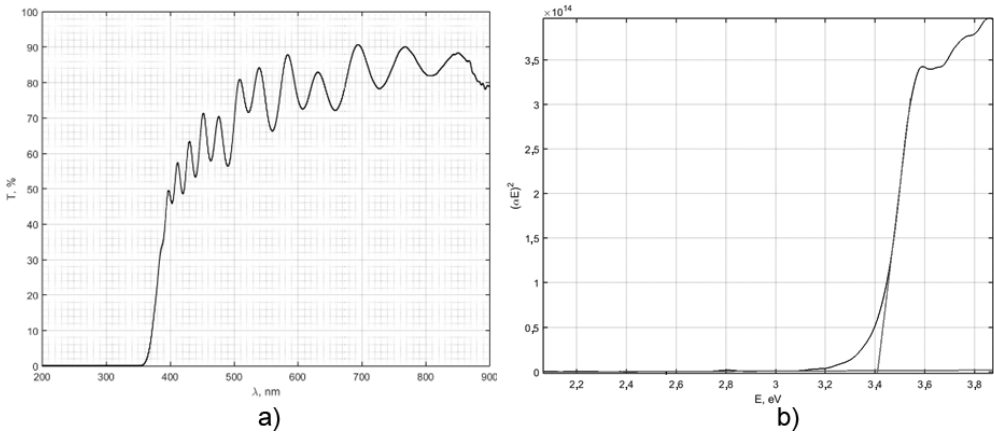
čia  $h_d$  – dangos storis,  $T$  – optinis pralaidumas.

Po to pasinaudojant Taucio sąryšiu ir **2.10 pav. b** dalimi buvo apskaičiuotas draustinės juostos plotis. Liestinių susikirtimo taškas atitinka draustinės juostos plotį. Taucio formulė [203]:

$$(h\nu_f \alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g); \quad (2.28)$$

čia  $h$  – Planko konstanta,  $\nu_f$  – fotonų dažnis,  $\alpha$  – absorbcijos koeficientas,  $E_g$  – draustinės juostos plotis,  $A$  – proporcingumo konstanta,  $n$  – 1/2; 3/2; 2; 3.  $n$  vertė priklauso nuo šuolio tipo:

- 1) tiesioginiams leidžiamiesiems šuoliams  $n = 1/2$ ;
- 2) tiesioginiams draudžiamiesiems šuoliams  $n = 3/2$ ;
- 3) netiesioginiams leidžiamiesiems šuoliams  $n = 2$ ;
- 4) netiesioginiams draudžiamiesiems šuoliams  $n = 3$ .



**2.10 pav.** a) Optinio pralaidumo priklausomybė nuo šviesos bangos ilgio ir b)  $(h\nu\alpha)^{1/n}$  priklausomybė nuo  $h\nu$

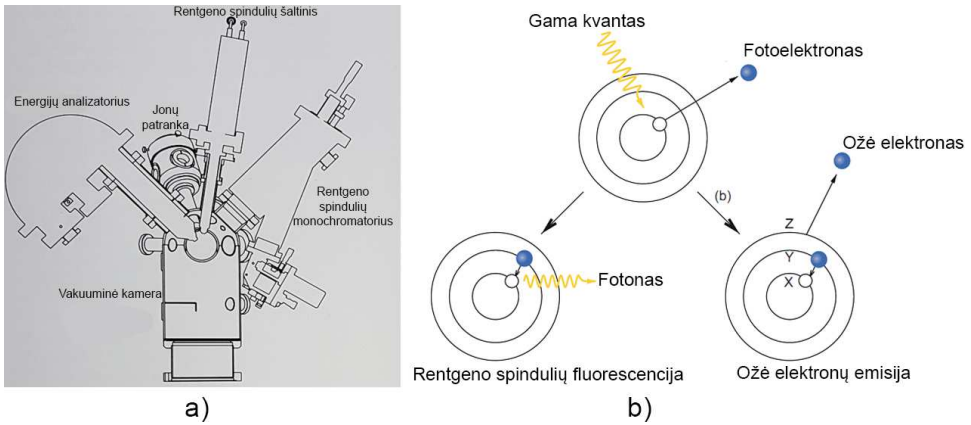
## 2.5. Rentgeno spindulių fotoelektroninė spektrometrija (XPS)

XPS įrenginį („PHI 5000 Versaprobe“) sudarė vakuuminė kamera, rentgeno spindulių šaltinis, rentgeno spindulių monochromatorius, energijų analizatorius ir jonų patranka (**2.11 pav.**). Eksperimentų metu į vakuuminę kamerą buvo dedami plonieji SDC sluoksniai. Po to buvo sudaromas aukštas vakuumas. Darbo metu bandinio paviršius buvo apšaudomas monochromatiniais rentgeno spinduliais ( $AlK_{\alpha}$ , 1486,6 eV). Rentgeno spindulio galia buvo 23,2 W, skersmuo 100 mm, o kritimo kampas  $45^{\circ}$ . Plonojo sluoksnio įsikrovimo efektas buvo kompensuotas bandinio paviršių apšaudant mažos energijos elektronais. Rentgeno spinduliams sąveikaujant su bandinio paviršiuje esančių atomų vidiniais elektronais, įvyko atomų fotojonizacija. Jos metu buvo išspinduliuojami fotoelektronai. Kartu su fotojonizacija vyko dar du procesai: rentgeno spindulių fluorescencija ir Ožė elektronų emisija.

Išmuštų elektronų skaičių ir kinetinę energiją matavo energijų analizatorius. Išmuštų elektronų kinetinė energija su elektronų ryšio energija susiejama šia išraiška:

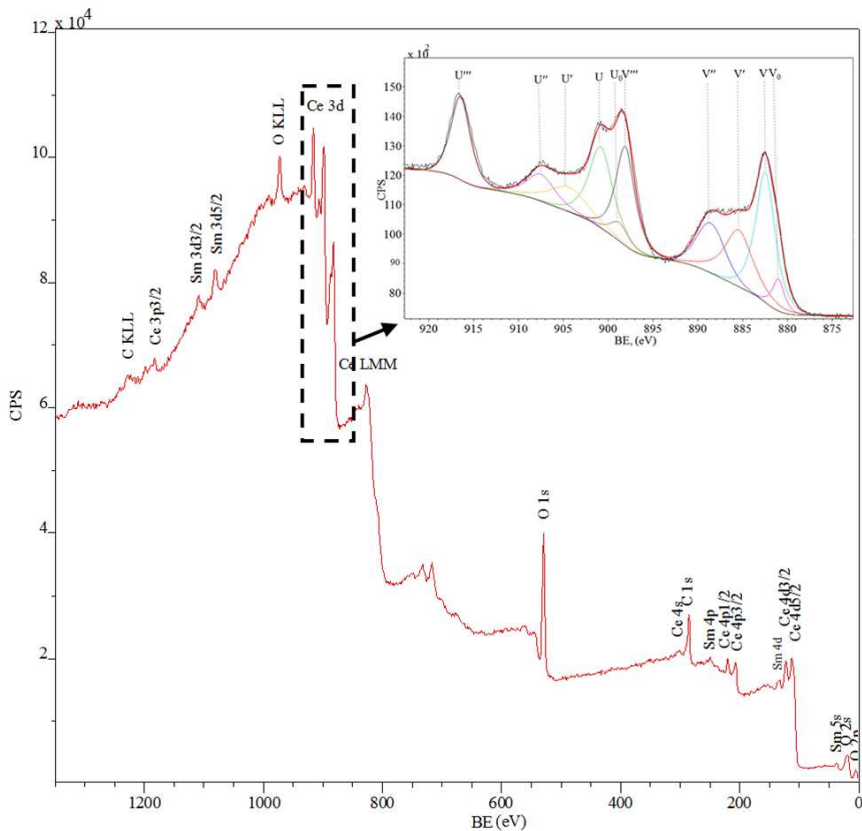
$$BE = h\nu - KE - \phi_s; \quad (2.29)$$

čia  $KE$  – elektronų kinetinė energija,  $BE$  – išspinduliuotų elektronų ir branduolio ryšio energija,  $\phi_s$  – spektrometro išlaisvinimo darbo funkcija, kuri yra eliminuojama kalibruojant spektrometrą.



**2.11 pav.** a) XPS („PHI 5000 Versaprobe“) principinė schema ir b) fotojonizacijos procesas [204, 205]

Pasinaudojant detektoriaus rodmenimis buvo nubrėžtas apžvalginis XPS spektras (**2.12 pav.**). Siekiant sužinoti santykį tarp  $Ce^{3+}$  ir  $Ce^{4+}$  jonų plonuosiuose SDC sluoksniuose buvo nagrinėjamas Ce 3d orbitos spektras (**2.12 pav.**).



**2.12 pav.** Plonojo SDC sluoksnio XPS spektrai: apžvalginis ir Ce 3d orbitos

Prieš analizę apžvalginis spektras buvo paslenkamas tam tikra kryptimi, kad anglies C 1s smailės padėtis sutaptų su žinynuose esančia (284,6 eV) [206, 207]. Po to buvo eliminuojama foninę spinduliuotę atitinkanti spektro dalis. Tam buvo taikomas Taugardo (Taugard) metodas. Eliminavus foninę spinduliuotę, buvo pažymimos teorinės smailių padėties, priklausančios  $Ce^{3+}$  ir  $Ce^{4+}$  jonams Ce 3d orbitos spektre [208]. Jų vertės pateiktos **2.4 lent.**

**2.4 lentelė.** Ce 3d orbitos spektre esančių  $Ce^{3+}$  ir  $Ce^{4+}$  smailių ryšio energijos vertės ir žymenys [208]

Jonas	Žymuo	Elektronų būsenos	Energija, eV
$Ce^{3+}$	$V_0$	$3d_{5/2}$	880,60
	$U_0$	$3d_{3/2}$	898,90
	$V'$	$3d_{5/2}$	885,45
	$U'$	$3d_{3/2}$	904,05
$Ce^{4+}$	$V$	$3d_{5/2}$	882,60
	$U$	$3d_{3/2}$	901,05
	$V''$	$3d_{5/2}$	888,85
	$U''$	$3d_{3/2}$	907,45
	$V'''$	$3d_{5/2}$	898,40
	$U'''$	$3d_{3/2}$	916,70

Sužymėjus smailių padėtis buvo apibrėžiamas intervalas, kuriame jų padėtys galėjo pasislinkti atliekant sutapdinimą. Po to buvo apibrėžiamas sukinio orbitinius dubletus atitinkančių smailių ploto santykis. Esant  $3d_{3/2}$ – $3d_{5/2}$  dubletui, smailių plotų santykis turi būti 2:3. Tada atliktas sutapdinimas, panaudojant Gauso ir Lorencio funkcijas. Po sutapdinimo pagal smailių plotų santykį buvo apskaičiuota  $Ce^{3+}$  koncentracija:

$$C_{Ce^{3+}} = \frac{A_{V_0} + A_{U_0} + A_{V'} + A_{U'}}{A_V + A_U + A_{V''} + A_{U''} + A_{V'''} + A_{U'''} + A_{V_0} + A_{U_0} + A_{V'} + A_{U'}}; \quad (2.30)$$

čia  $C_{Ce^{3+}}$  yra  $Ce^{3+}$  koncentracija,  $A$  – smailės plotas.

XPS spektrų analizė atlikta naudojant „CasaXPS“ programų paketą. Pagrindiniai XPS darbiniai parametrai pateikti **2.5 lent.**

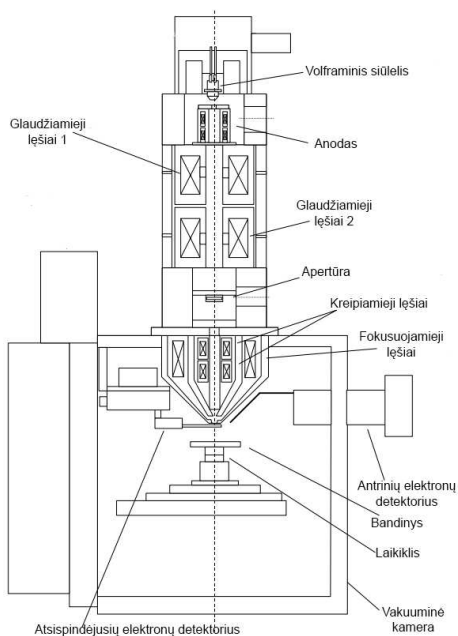
**2.5 lentelė.** Pagrindiniai XPS spektrometro darbiniai parametrai

Rentgeno spinduliuotė	AlK $\alpha$ 1486,6 eV
Rentgeno spindulio galia	23,2 W
Rentgeno spindulio skersmuo	100 mm
Rentgeno spindulių kritimo kampas	45°
Bandinio krovimosi kompensacija	Apšaudymas mažos energijos elektronais
Paviršiaus pavalymas	Nedarytas, siekiant išvengti pokyčių paviršiaus struktūroje

## 2.6. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM) ir rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras (EDS)

Plonųjų sluoksnių topografinėms nuotraukoms skenuoti ir elementinei sudėčiai nustatyti buvo naudojami skenuojamasis elektroninis mikroskopas „Hitachi S-3400N“ (**2.13 pav.**) ir rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras „Bruker X Flash QUAD 5040“.





**2.13 pav.** SEM kolonėlės („Hitachi S-3400N“) konstrukcija [209]

Pagrindinis SEM komponentas yra kolonėlė (**2.13 pav.**) [209]. Ją sudaro kaitinimo siūlelis, elektrostatiniai lęšiai, elektromagnetiniai glaudžiamieji lęšiai, apertūra, kreipiamieji lęšiai, fokusuojamieji lęšiai, antrinių elektronų detektorius, atsispindėjusių elektronų detektorius, bandinio laikiklis ir vakuuminė kamera. Darbo metu wolframinis siūlelis įkaista iki aukštos temperatūros, įvyksta termoelektroninė emisija. Sugeneruoti elektronai yra įgreitinami anodu. Toliau stengiamasi kuo daugiau įgreitintų elektronų nukreipti link tiriamojo paviršiaus. Todėl įgreitintų elektronų trajektorija yra keičiama su elektromagnetiniais glaudžiamaisiais lęšiais. Siekiant panaudoti tik tuos elektronus, kurie juda vertikaliąja kryptimi, ir sumažinti elektronų pluoštelio skersmenį, yra naudojama apertūra. Tokiu būdu apdorotas elektronų pluoštelis yra dar papildomai fokusuojamas į tašką su glaudžiamaisiais elektromagnetiniais lęšiais. Sufokusuoto elektronų pluoštelio trajektorija keičiama (atliekamas paviršiaus skenavimas) pasinaudojant kreipiamaisiais elektromagnetiniais lęšiais. Priklausomai nuo sudaromo kampo tarp elektronų pluoštelio ir paviršiaus, yra išmušamas skirtingas kiekis antrinių elektronų [210]. Tada antrinių elektronų detektorius fiksuoja signalą. Šis yra sustiprinamas ir apdorojamas kompiuteryje. Vietos, iš kurių buvo išmušta daugiau antrinių elektronų, yra atvaizduojamos šviesesniu atspalviu, o kur buvo išmušta mažiau – tamsesniu.

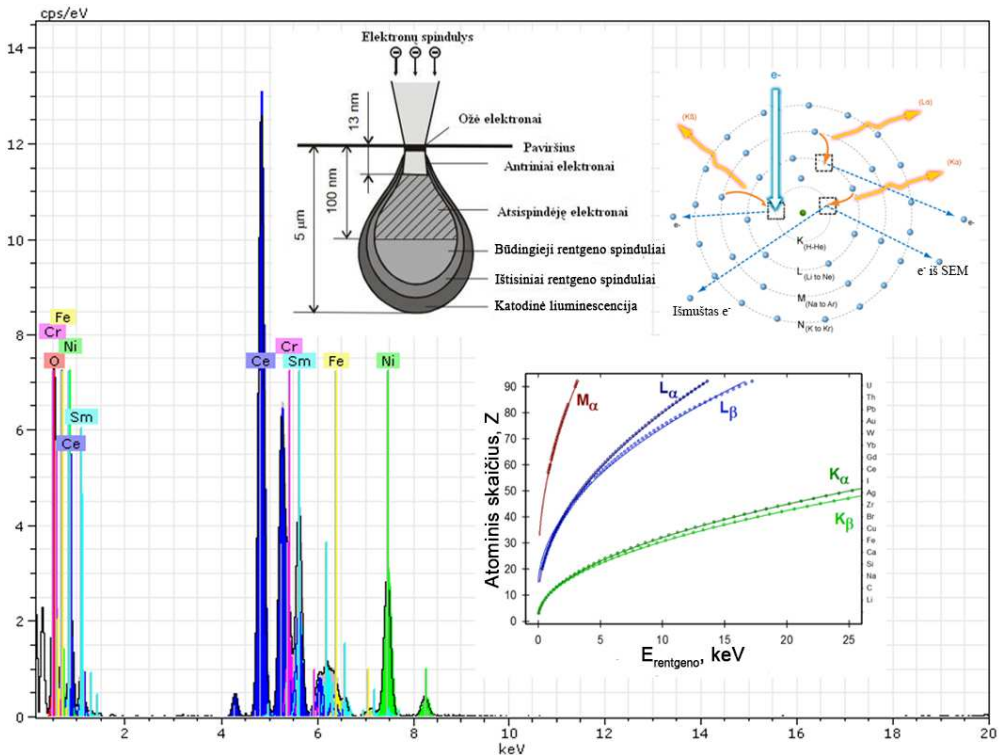
Topografinės nuotraukos kokybė labai priklauso nuo įvairių technologinių parametrų, t. y. elektronų pluoštelio greitinimo įtampos, elektronų pluoštelio srovės tankio, darbinio atstumo, tinkamo fokusavimo, apertūros pločio ir t. t.

Be to, esant skirtingoms medžiagoms šie parametrai skiriasi dėl nevienodos elektronų ir medžiagos sąveikos. Todėl pagrindiniai SDC dangų skenavimo parametrai pateikti **2.6 lent.**

**2.6 lentelė.** Skenuojamojo elektroninio mikroskopo „Hitachi S-3400N“ darbiniai parametrai

Raiška	~9 nm naudojant 5 kV greitinimo įtampą
Didinimas	1000x, 20000x, 40000x ir 60000x
Katodas	Volframinis siūlelis
Greitinimo įtampa	5 kV
Apertūra	30 μm
Darbinis atstumas	5 mm
Vakuumas	1,5·10 <sup>-3</sup> Pa, rotacinis ir turbomolekulinis siurbliai

Dažnai į skenuojamojo elektroninio mikroskopo konstrukciją yra įmontuojamas rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometras (EDS; EDX), skirtas medžiagos elementinės sudėties analizei atlikti. EDS dirba kartu su SEM, nes elektronų pluošteliai pasiekus tiriamosios medžiagos paviršių vyksta ne tik antrinių elektronų emisija ar pirminių elektronų atbulinė sklaida, bet ir daug kitų procesų. Elektronų sąveikos tūrį galima padalyti į kelis sluoksnius (**2.14 pav.**). Skirtinguose sluoksniuose vyksta skirtingi procesai. Pačiame paviršiniame sluoksnyje vyksta Ožė elektronų susidarymas. Giliau (13 nm) vyksta antrinių elektronų emisija, 100 nm gylyje – elektronų atbulinė sklaida, dar giliau (iki 5 μm) – būdingosios rentgeno spinduliuotės susidarymas, stabdomosios spinduliuotės susidarymas ir katodinė liuminescencija.



**2.14 pav.** EDS spektras ir jo susidarymas [211-213]

EDS fiksuoja būdingą rentgeno ir stabdomąją spinduliuotes. Kai atlėkęs elektronas iš tam tikro elektronų sluoksnio (*K, L, M* arba *N*) išmuša elektroną, tame sluoksnyje lieka skylė ir elektronas iš aukštesnio sluoksnio gali peršokti į ją. Šuolio metu energijos perteklius išspinduliuojamas rentgeno spindulių pavidalu. Skirtinguose atomuose išspinduliuojama skirtinga energija. Ji priklauso nuo elektronų sluoksnių išsidėstymo atome. Tokiu būdu susidaro būdingoji rentgeno spinduliuotė, pagal kurios energiją galima identifikuoti atomus.

Žinant kiekvieno atomo būdingosios spinduliuotės energiją, belieka išmatuoti spinduliuotės intensyvumą. Tai atlikus gaunamas EDS spektras. Spektro analizę sudaro 4 žingsniai [214]:

- 1) elementų priskyrimas gautoms smailėms;
- 2) stabdomosios spinduliuotės spektro eliminavimas;
- 3) iš dalies viena kitą uždengiančių smailių dekonvoliucija taikant Bajeso metodą;
- 4) smailių intensyvumo palyginimas – sudėties nustatymas.

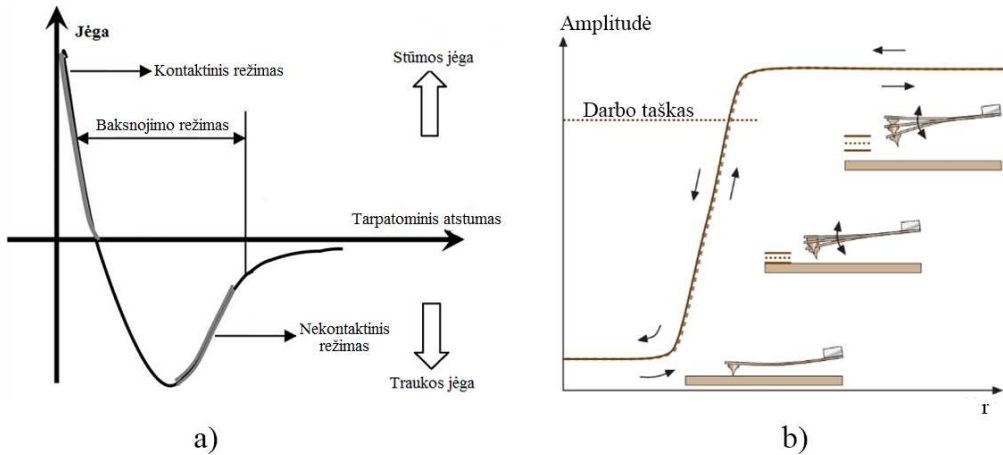
Jeigu išmatuotas spektras sutampa su apskaičiuotu, vadinasi, skaičiavimai yra tikslūs. Santykinė EDS matavimo paklaida yra apie 5 %, o mažiausia išmatuojama masinė koncentracija yra 0,1 %. Tačiau realiai tokias koncentracijas užfiksuoti sunku dėl stabdomosios spinduliuotės dedamosios. Pagrindiniai EDS („Bruker XFlash QUAD 5040“) darbiniai parametrai pateikti **2.7 lent.**

**2.7 lentelė.** Pagrindiniai EDS („Bruker XFlash QUAD 5040“) darbiniai parametrai

Detektorius	Dreifinis silicio detektorius (SSD – <i>silicon drift detector</i> )
Darbinė detektoriaus temperatūra	-20 °C
SEM darbinis atstumas	10 mm
Darbinė įtampa	15 kV
Apertūra	150 μm
Didinimas	1000x
Santykinė matavimo paklaida	5 %
Matavimo laikas	10 min

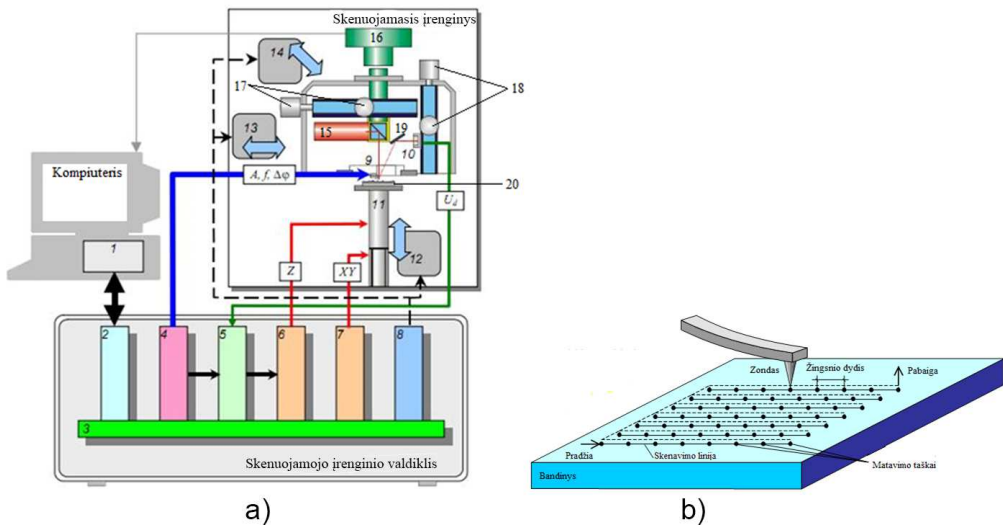
**2.7. Atominių jėgų mikroskopija (AFM)**

Atominių jėgų mikroskopo veikimas pagrįstas sąveikos jėgų stiprumo priklausomybe nuo atstumo tarp zondo viršūnėlėje esančių atomų ir padėklo paviršiaus atomų. Šias sąveikos jėgas galima suskirstyti į stūmos ir traukos jėgas (**2.15 pav., a**) [215]. Kai zondo viršūnėlė yra nutolusi dideliu atstumu nuo padėklo, vyrauja traukos jėgos. Jos didėja mažėjant atstumui tarp zondo viršūnės ir paviršiaus atomų. Kai elektronų lygmenys pradeda sutapti, atsiranda Paulio stūma. Toliau artinant zondą prie paviršiaus, stūmos jėga stiprėja. Pagal jėgos veikimo kryptį yra skiriami trys pagrindiniai skenavimo režimai: nekontaktinis, kontaktinis bei baksnojimo (**2.15 pav., a**).



2.15 pav. a) Tarpatominių traukos ir stūmos jėgų ir b) amplitudės priklausomybė nuo tarpatominio atstumo ( $r$ ) esant baksnojimo režimui [215, 216]

Atominės jėgos mikroskopą (*AFM NT-206*) sudaro trijų komponentų sistema (2.16 pav., a) [217]. Pirmasis komponentas yra skenuojamasis įrenginys. Antrasis komponentas – skenuojamojo įrenginio valdiklis. Trečiasis – kompiuteris ( $I$ ). Visi šie komponentai yra susieti tarpusavyje.



2.16 pav. a) Atominių jėgų mikroskopo principinė schema, b) skenavimo taškų matrica; čia  $I$  – kompiuteris, 2 – kompiuteris, 3 – pagrindinė plokštė, 4 – zondo virpesių generatorius, 5 – grįžtamojo ryšio registravimo sistema, 6 – pjekoceraminio vamzdelio judėjimą vertikaliajia kryptimi valdanti sistema, 7 – pjekoceraminio vamzdelio judėjimą  $x$  ir  $y$  kryptimis valdanti sistema, 8 – padėklo su bandiniu priartinimo valdiklis, 9 – zondas, 10 – fotodetektorius, 11 – pjekoceraminis vamzdelis, 12 – varikliukas, 13, 14 – padėklo pozicionavimo varikliukai, 15 – lazeris, 16 – vaizdo kamera, 17 – lazerio spindulį pozicionuojančios veržlės, 18 – fotodetektorių pozicionuojančios veržlės, 19 – veidrodis, 20 – padėklas [217]

Atominių jėgų mikroskopas „AFM NT-206“ gali dirbti kontaktiniu arba baksnojimo režimu. Tyrimams buvo pasirinktas baksnojimo režimas. Mikroskopui dirbant šiuo režimu, zondas, pritvirtintas prie pjzokeraminės gembės, virpa dažniu, artimu jo rezonansiniam dažniui. Virpesius sukelia pjzokeraminė gembė, kuri gauna atitinkamo dydžio elektrinį signalą iš generatoriaus (4).

Paviršiaus topografinis paveikslas sudaromas formuojant matavimo taškų matricą (2.16 pav., b), kur kiekvienas taškas atitinka poziciją ir aukščio nuokrypį. Skenuojamas paviršiaus plotas parenkamas nustatant atitinkamą matavimo taškų skaičių  $x$  ir  $y$  kryptimis ir žingsnio dydį (atstumą tarp taškų). Skenavimo metu, priklausomai nuo atstumo tarp paviršiaus ir zondo viršūnės, keičiasi virpesių amplitudė (2.16 pav., b) [216]. Amplitudės nuokrypius nuo nustatytos vertės fiksuoja fotodetektorius (10). Pagal nuokrypių didumą kompiuteriu (1) apskaičiuojamas grįžtamojo signalo koeficientas. Pagal šį koeficientą grįžtamojo ryšio sistema (5) pasiunčia signalą į pjzokeraminį vamzdelį (11). Jis, gavęs signalą, pakelia arba nuleidžia bandinį, kad virpesių amplitudė atitiktų nustatytą vertę. Tada pagal pjzovamzdelio pailgėjimą arba sutrumpėjimą kompiuteriu (1) apskaičiuojamas aukščio pokytis. Iš gautojo topografinio paveikslo galima apskaičiuoti paviršiaus šiurkštumą:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}; \quad (2.31)$$

čia  $y_i$  – aukščio nuokrypis nuo vidutinės vertės  $i$ -tajame taške,  $n$  – matavimo taškų skaičius. Pagrindiniai matavimo parametrai pateikti 2.8 lent.

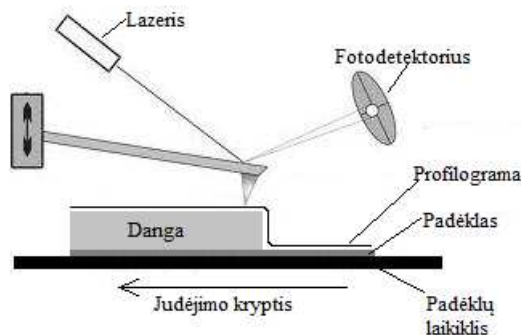
### 2.8 lentelė. Pagrindiniai matavimo parametrai

Darbo režimas	Baksnojimo
Virpesių dažnis	45 kHz
Aukščio pokyčio vertė	16 matavimų vidurkis tame pačiame taške
Skenavimo plotas	1×1 μm ir 3×3 μm
Žingsnio dydis	8 nm ir 24 nm
Matavimo taškų skaičius	128×128
Vertikaliąji skiriamoji geba	0,1 nm

### 2.8. Profilometrija ir tankio skaičiavimas

Profilometras „XP-200“ – įrenginys, skirtas paviršiaus reljefui matuoti. Su juo taip pat galima matuoti dangos storį. Įrenginio veikimo principas yra nesudėtingas. Profilometrą sudaro (2.17 pav.):

- padėklas, slankiojantis  $x$  ir  $y$  kryptimis,
- lazeris,
- lazerio spindulio pozicijai jautrus fotodetektorius,
- gembė su šviesą atspindinčiu paviršiumi,
- adatėlė.



2.17 pav. Profilometro principinė schema

Matavimo pradžioje adatėlė su tam tikra jėga yra prispaudžiama prie paviršiaus. Kai nuo gembės galo atsispindėjęs lazerio spindulys pasislenka tam tikrą atstumą pozicijai jautriame fotodetektoriuje, prispaudimas baigiamas, prasideda skenavimas. Skenavimo metu padėklas, ant kurio yra bandinys, juda  $y$  koordinatės kryptimi. Vadinasi, stacionariai įtaisyta adatėlė juda paviršiumi. Gembės padėtis keičiasi  $z$  koordinatės kryptimi. Tuo pačiu metu keičiasi ir lazerio spindulio padėtis fotodetektoriuje. Pokyčio dydis fiksuojamas kompiuteriu ir perskaičiuojamas į aukščio pokytį. Tokiu būdu gaunama profilograma.

## 2.9 lentelė. Profilometro „XP-200“ techninės charakteristikos

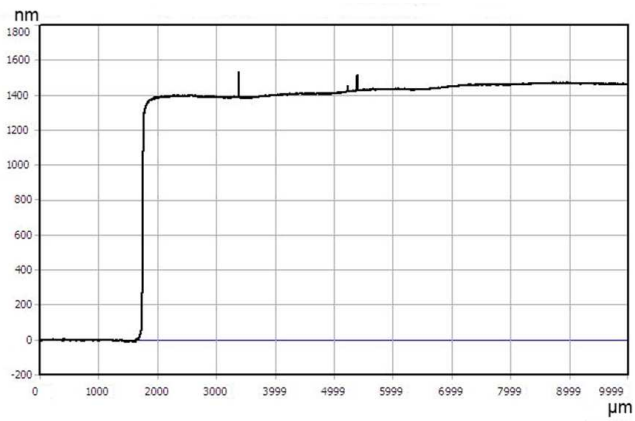
Profilometro padėklo skersmuo	200 mm
Didžiausias skenavimo ilgis	55 mm
Padėklo judėjimo X–Y kryptimis galimybės	150 mm×178 mm
Didžiausias matuojamo objekto storis	30 mm
Vertikaloji raiška	0,38 Å
Horizontalioji raiška	iki 100 nm (priklausomai nuo adatėlės)
Didžiausias išmatuojamas aukštis	1200 μm
Skenuojamo objekto stebėjimas	Spalvota vaizdo kamera, didinimas 40–160x
Adatėlės spindulys	2 μm
Adatėlės prispaudimo jėga	0,3–100 μN
Skenavimo greitis	0,01–2,00 mm/s

Užuoat atlikus paviršiaus reljefo matavimus, galima matuoti dangos storį. Tam tereikia atlikti skenavimą dangos ir padėklo riboje (2.17 pav.). Po skenavimo yra gaunamas laiptelis (2.18 pav.). Laiptelio aukštis atitinka dangos storį. Dangos storį galima išmatuoti gana tiksliai, nes vertikaloji raiška siekia 0,38 Å (2.9 lent.).

Siekiant nustatyti plonųjų sluoksnių tankį, prieš jų formavimą ir po jo buvo sveriami padėklai. Gautas masės skirtumas atitiko plonojo sluoksnio masę. Taip pat buvo išmatuotas plonojo sluoksnio plotas ant padėklo paviršiaus. Žinant masę, paviršiaus plotą ir aukštį, buvo apskaičiuotas tankis:

$$\rho = \frac{(m_1 - m_2)}{h_d \cdot S_d}, [g/cm^3]; \quad (2.32)$$

čia  $m_1$  – padėklo masė be dangos,  $m_2$  – padėklo masė su danga,  $h_d$  – dangos storis,  $S_d$  – dangos paviršiaus plotas.

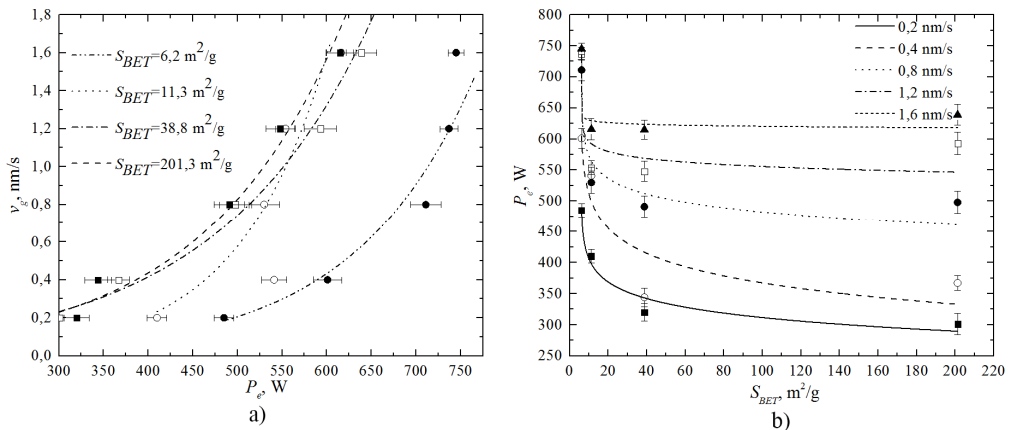


**2.18 pav.** SDC sluoksnio, auginto  $2 \text{ \AA/s}$  greičiu  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje ant  $\text{SiO}_2$  padėklo, profilograma

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. Keraminių miltelių savitojo paviršiaus ploto įtaka elektronų pluoštelio galios parinkimui

Formuojant SDC dangas buvo pastebėta, kad jų augimo greitis priklauso nuo naudojamos elektronų pluoštelio galios, o galia, kurios reikia tam pačiam augimo greičiui palaikyti, priklauso nuo pradinių miltelių savitojo paviršiaus ploto  $S_{BET}$  (3.1 pav.). Augimo greičio priklausomybė nuo elektronų pluoštelio galios yra eksponentinė. Didėjant elektronų pluoštelio galiai, didėja elektronų kinetinė energija. Vadinasi, didėja energijos dalis, perduodama fononams sužadinti, medžiaga įkaista iki aukštesnės temperatūros. Kylant temperatūrai didėja sočiųjų garų slėgis, o kartu ir garų srautas link padėklo ((1.68) formulė) [165].



3.1 pav. a) Elektronų pluoštelio galios ( $P_e$ ) įtaka augimo greičiui ( $v_g$ ) ir b) elektronų pluoštelio galia, kurios reikia pastoviam augimo greičiui palaikyti garinant skirtingo savitojo paviršiaus ploto ( $S_{BET}$ ) miltelius

Kur kas įdomiau yra tai, kad elektronų pluoštelio galia, kurios reikia tam pačiam augimo greičiui pasiekti, yra mažesnė naudojant miltelius, turinčius didesnę savitąją paviršiaus plotą (3.1 pav., b). Pavyzdžiui, norint pasiekti 0,2 nm/s augimo greitį reikia 485 W galios naudojant 6,2 m<sup>2</sup>/g miltelius, o naudojant 201,3 m<sup>2</sup>/g miltelius reikalinga 301 W galia.

Didėjant dalelės savitajam paviršiaus plotui  $S_{BET}$ , didėja paviršiaus ploto ir tūrio santykis. Be to, yra žinoma, kad dalelės paviršiuje esantys atomai turi silpnesnę ryšio energiją nei atomai dalelės tūryje, nes paviršiniai atomai turi mažiau gretimų kaimynų. Vadinasi, didėjant miltelių savitajam paviršiaus plotui mažėja lydymosi temperatūra, o tai leidžia naudoti mažesnės galios elektronų pluoštelį [142, 143]. Tai lemia ir skirtingą garų fazės sudėtį, t. y. garų fazę gali sudaryti skirtinga atominių dalelių ir atomų klasterių dedamoji [218].

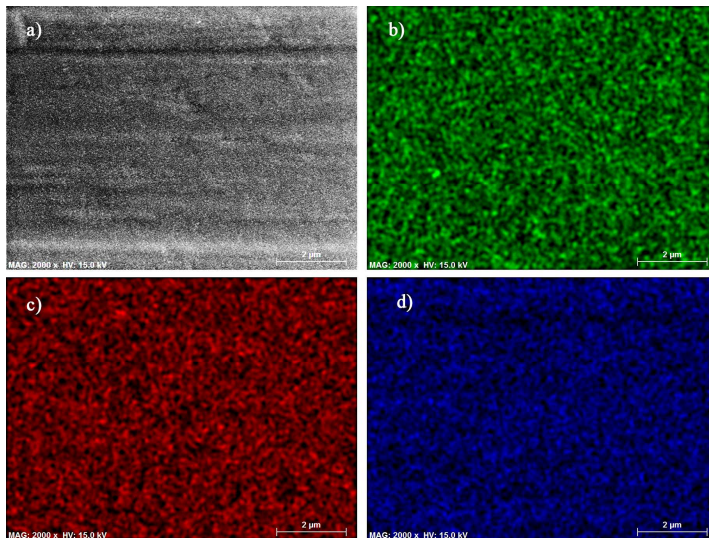
**Išvados.** Formuojant plonuosius SDC sluoksnius pastebėta, kad augimo greičio priklausomybė nuo elektronų pluoštelio galios yra eksponentinė. Elektronų pluoštelio galia kinta nuo 301 W iki 745 W augimo greitį keičiant nuo 0,2 nm/s iki 1,6 nm/s. Be



to,  $6,2 \text{ m}^2/\text{g}$  savitojo paviršiaus ploto miltelius pakeitus į  $201,3 \text{ m}^2/\text{g}$  savitojo paviršiaus ploto miltelius, galia, kurios reikia tam pačiam augimo greičiui palaikyti, sumažėja apie 1,5 karto (nuo 485 W iki 301 W), nes didėjant savitajam paviršiaus plotui mažėja lydymosi temperatūra.

### 3.2. Plonųjų SDC sluoksnių elementinės sudėties nustatymas ir įtaka mikrostruktūrai

Atlikti cheminių elementų pasiskirstymo matavimai rodo, kad Sm, Ce ir O yra tolygiai pasiskirstę plonuosiuose SDC sluoksniuose (**3.2 pav.**). Apskaičiavus dangų, suformuotų ant Alloy600 padėklų, ir miltelių elementinę sudėtį, paaiškėjo, kad suformuotose dangose Sm priemaišų koncentracija yra mažesnė nei pradiniuose milteliuose (**3.1 lent.**). Taip pat buvo pastebėta, kad deguonies koncentracija plonuosiuose SDC sluoksniuose skiriasi nuo stochiometrinės (**3.2 lent.**). Pradinių miltelių dydžio įtakos SDC sluoksnių elementinei sudėčiai nepastebėta.



**3.2 pav.** Cheminių elementų pasiskirstymas plonųjų SDC sluoksnių paviršiuje ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$  padėklo temperatūra ir  $1,6 \text{ nm/s}$  augimo greitis,  $S_{BET} = 38,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ): a) topografinė nuotrauka, b) samario pasiskirstymas, c) Ce pasiskirstymas ir d) deguonies pasiskirstymas

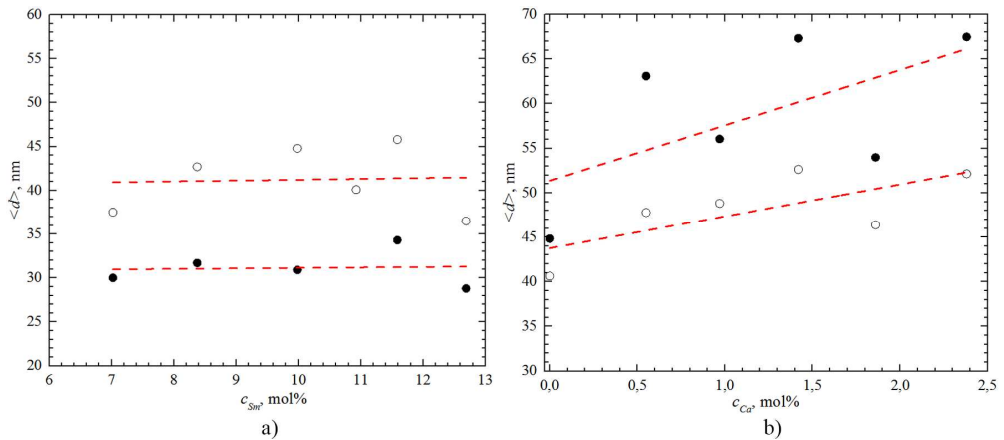
Samario koncentracija plonuosiuose sluoksniuose kinta nuo  $5,7 \text{ mol}\%$  iki  $21 \text{ mol}\%$ . Tačiau daugumos SDC sluoksnių Sm koncentracija yra apie  $11\text{--}12 \text{ mol}\%$ , o tai yra gerokai mažiau nei pradiniuose milteliuose ( $\sim 20 \text{ mol}\%$ ).

Toks koncentracijos skirtumas yra nulemtas garavimo mechanizmo. Yra žinoma, kad cerio oksidas ir samario oksidas į garų fazę pereina sublimacijos procesu metu [163].  $\text{CeO}_2$  perėjimas į garų fazę (sublimacija) prasideda pasiekus  $1950 \text{ }^\circ\text{C}$ , o  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  atveju –  $2100 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrą [164]. Matyti, kad sublimacijos temperatūra skiriasi  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Iš to kyla, kad ir sublimacijos greitis turėtų skirtis. Dėl skirtingo sublimacijos greičio garų fazėje esančio Sm koncentracija yra mažesnė nei Ce. Todėl suformuotose dangose Sm koncentracija gerokai skiriasi nuo buvusios pradiniuose milteliuose.

**3.1 lentelė.** Samario koncentracijos ( $c_{Sm}$ ) plonuosiuose sluoksniuose ir pradiniuose milteliuose vertės, jų standartiniai nuokrypiai ( $S_n$ ), plonųjų sluoksnių augimo greitis ( $v_g$ ) ir miltelių, naudotų garinimo metu, savitasis paviršiaus plotas ( $S_{BET}$ ) <sup>[D1, D2]</sup>

$v_g$ , nm/s	$T_s$ , °C	$S_{BET} = 6,2 \text{ m}^2/\text{g}$		$S_{BET} = 11,3 \text{ m}^2/\text{g}$		$S_{BET} = 38,8 \text{ m}^2/\text{g}$		$S_{BET} = 201,3 \text{ m}^2/\text{g}$	
		$c_{Sm}$ , mol%	$S_n$ , mol%	$c_{Sm}$ , mol%	$S_n$ , mol%	$c_{Sm}$ , mol%	$S_n$ , mol%	$c_{Sm}$ , mol%	$S_n$ , mol%
0,2	50	13,4	1,9	13,5	1,5	13,6	1,1	11,9	1,2
	150	11,1	0,4	8,8	1,2	16,4	1,8	15,2	1,4
	300	11,5	0,0	10,0	1,1	12,0	0,5	8,4	1,3
	450	9,7	1,8	13,0	1,0	10,0	1,5	9,3	1,5
	600	11,7	0,2	9,9	1,1	10,7	1,9	8,9	1,8
0,4	50	7,0	2,1	10,9	0,9	12,8	0,4	10,4	1,6
	150	12,5	0,4	12,5	0,7	10,0	1,1	8,9	0,7
	300	16,4	2,8	12,7	0,9	14,2	1,1	10,2	0,6
	450	8,6	1,9	11,6	0,2	13,0	0,2	10,9	1,3
	600	14,7	2,2	11,4	0,4	15,8	1,6	11,0	1,4
0,8	50	8,2	1,5	8,4	0,9	14,7	1,1	7,8	1,2
	150	10,3	1,4	12,8	1,5	13,8	1,2	9,9	0,1
	300	12,1	0,4	6,3	1,0	6,9	1,7	9,9	0,1
	450	13,3	1,6	8,4	0,9	12,9	1,3	6,3	1,7
	600	14,5	1,9	10,5	1,2	9,9	1,8	16,1	1,1
1,2	50	10,9	1,3	9,6	2,1	6,7	1,8	8,3	0,2
	150	11,4	1,2	6,0	1,5	11,5	1,0	6,9	1,3
	300	11,2	2,0	6,6	0,8	11,0	1,6	6,1	2,0
	450	8,5	1,6	7,0	0,4	7,4	1,1	12,5	1,4
	600	13,8	1,6	8,0	0,6	5,7	1,8	6,8	1,3
1,6	50	11,8	2,3	8,3	2,5	10,5	1,1	15,8	2,8
	150	10,1	2,0	15,1	1,3	11,1	0,5	17,5	1,5
	300	21,0	1,9	9,7	1,1	11,2	0,4	10,7	1,3
	450	15,6	1,5	10,9	0,2	14,3	1,8	19,0	1,0
	600	14,0	0,1	8,2	1,6	10,7	0,8	20,1	0,1
Pradiniai milteliai		19,8	0,5	19,6	0,6	20,2	0,4	21,0	0,5

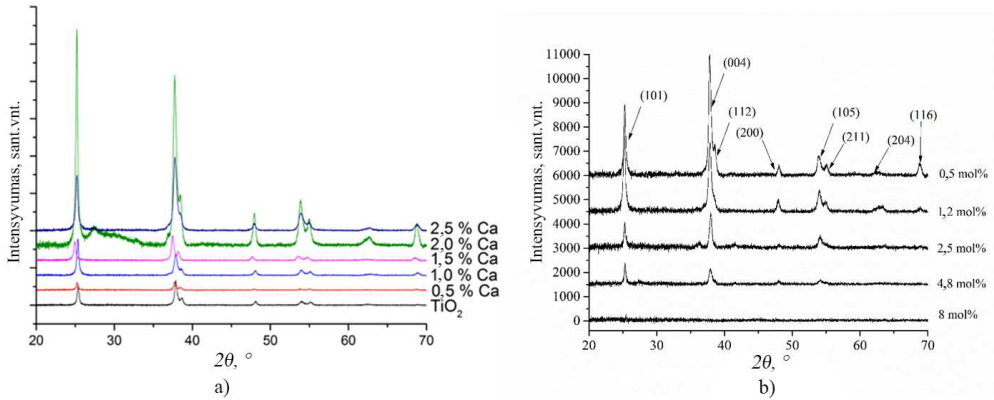
Didelio priemaišų koncentracijos svyravimo priežastys nėra aiškios. Tačiau 21 mol% samario neviršija tirpumo ribos (~45 %)  $\text{CeO}_2$  [110]. Todėl priemaišos neturėtų daryti įtakos sluoksnių mikrostruktūrai ir paviršiaus morfologijai. Tai leidžia patvirtinti kristalitų dydžio priklausomybės nuo priemaišų koncentracijos grafikas (**3.3 pav., a**). Didinant Sm koncentraciją kristalitų dydis išlieka panašus:  $\text{SiO}_2$  padėklų atveju – apie 30 nm, o Alloy600 – apie 41 nm. Palyginimui panagrinėjus Ca priemaišomis legiruotą  $\text{TiO}_2$  matyti, kad kristalitų dydis kinta priklausomai nuo Ca priemaišų koncentracijos (**3.3 pav., b**) [D4, D5]. Didėjimą gali lemti tai, kad viršijus tirpumo ribą kristalitų dydis gali kisti priklausomai nuo priemaišų koncentracijos [161, 219]. Ca tirpumo  $\text{TiO}_2$  riba yra diskusijų klausimas, tačiau neturėtų būti didesnė nei 2 % [220, 221].



**3.3 pav.** Kristalitų dydžio priklausomybė nuo priemaišų koncentracijos: a) plonieji SDC sluoksniai ir b)  $\text{TiO}_2$ , legiruotas Ca priemaišomis [D4, D5]

Ca ir Mg įtaka sluoksnių mikrostruktūrai aiškiai matoma ir rentgeno difrakcijos spektruose (**3.4 pav.**). Didėjant priemaišų koncentracijai Ca priemaišomis legiruoto  $\text{TiO}_2$  kristališkumas didėja, o Mg priemaišomis legiruoto  $\text{TiO}_2$  kristališkumas mažėja. Kristališkumo didėjimas yra susijęs su tuo, kad vienos priemaišos skatina kristalitų augimą, o kitos jį slopina [161].

Toliau, aptariant EIS (elektrocheminio impedanso spektrometrija) matavimo rezultatus, analizuojami tik tie sluoksniai, kuriuose priemaišų koncentracijos kitimas nėra didesnis nei 2 mol%.



**3.4 pav.** Plonųjų  $\text{TiO}_2$  sluoksnių rentgeno difrakcijos spektrai esant a) Ca priemaišoms ir b) Mg priemaišoms [D<sup>4</sup>, D<sup>5</sup>]

Apskaičiavus deguonies koncentraciją plonuosiuose SDC sluoksniuose paaikškėjo, kad ji (70,2–72,5 mol%) yra 4–5 mol% didesnė nei stochiometrinis atveju (66,6 mol%). Be to, yra žinoma, kad cerio oksidas yra nestochiometrinis oksidas, kuris įprastai turi deguonies trūkumą ( $\text{CeO}_{2-\delta}$ ).

Tokį deguonies pertekliaus atsiradimą galima paaikškinti panagrinęjus perėjimo iš kondensuotosios fazės į garų fazę mechanizmą. Yra žinoma, kad kylant temperatūrai ir krintant deguonies slėgiui kameroje vyksta vis spartesnė  $\text{CeO}_2$  redukcija, kitaip tariant, deguonies desorbcija ((**1.70**) formulė) [166]. Deguonies desorbcija gali vykti ne tik iš medžiagos, bet ir iš supresuotos tabletės porų. Be to,  $\text{CeO}_2$  ir  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  sublimacijos procesus galima užrašyti (**1.71**) ir (**1.72**) formulėmis. Iš to galima matyti, kad garų fazė susideda iš  $\text{CeO}$ ,  $\text{O}_2$  ir  $\text{Sm}$  dalelių. Vadinasi, garuose esantis deguonis kondensuojasi ant padėklo ir difunduoja į padėklą. Taip pat deguonis gali difunduoti į padėklą iš dangos (**1.73** pav.) [181, 187]. Dėl deguonies difuzijos padėkle susidaro plonas oksido sluoksnis.

EDS matavimas pagrįstas būdingosios rentgeno spinduliuotės fiksavimu. Gylis, iš kurio EDS detektorius fiksuoja būdingąją rentgeno spinduliuotę, gali siekti kelis mikrometrus. Vadinasi, matuojant užfiksuotas signalas susideda iš dangos ir padėklo dedamųjų.

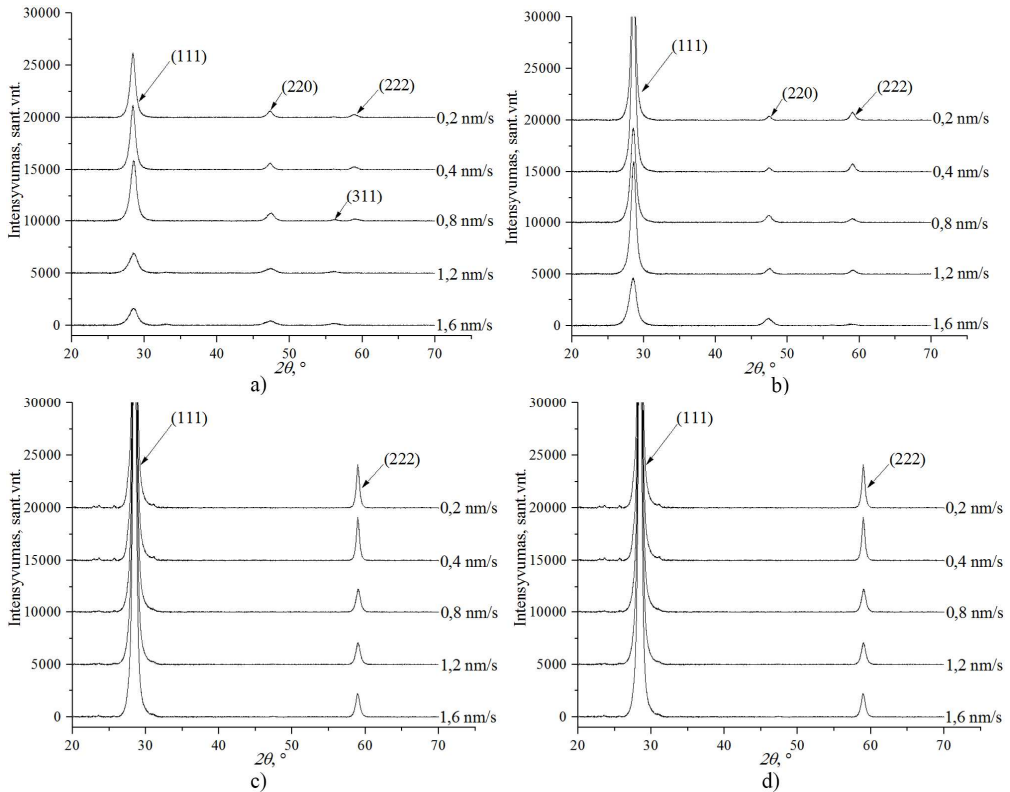
**3.2 lentelė.** Deguonies koncentracijos ( $c_{Sm}$ ) plonuosiuose sluoksniuose ir pradiniuose milteliuose vertės, jų standartiniai nuokrypiai ( $S_n$ ), plonųjų sluoksnių augimo greitis ( $v_g$ ) ir miltelių, naudotų garinimo metu, savitasis paviršiaus plotas ( $S_{BET}$ )<sup>[D1, D2]</sup>

$v_g$ , nm/s	$T_s$ , °C	$S_{BET}= 6,2 \text{ m}^2/\text{g}$		$S_{BET}= 11,3 \text{ m}^2/\text{g}$		$S_{BET}= 38,8 \text{ m}^2/\text{g}$		$S_{BET}= 201,3 \text{ m}^2/\text{g}$	
		$c_{O_2}$ , mol%	$S_n$ , mol%	$c_{O_2}$ , mol%	$S_n$ , mol%	$c_{O_2}$ , mol%	$S_n$ , mol%	$c_{O_2}$ , mol%	$S_n$ , mol%
0,2	50	73,3	1,4	70,4	0,2	72,5	0,0	74,2	2,2
	150	72,8	0,9	70,6	0,0	74,0	1,6	72,5	0,5
	300	71,1	0,8	71,8	1,2	72,6	0,1	70,4	1,6
	450	71,2	0,6	70,6	0,0	73,2	0,7	72,2	0,2
	600	71,0	0,9	69,5	1,1	70,0	1,4	70,7	1,3
0,4	50	71,8	0,2	71,2	1,0	70,1	1,3	69,7	1,5
	150	72,2	0,1	69,6	0,7	70,6	0,8	72,2	0,9
	300	71,5	0,6	71,0	0,8	71,8	0,4	71,8	0,6
	450	72,7	0,6	69,6	0,7	71,8	0,4	70,5	0,7
	600	72,2	0,1	69,8	0,5	72,8	1,4	71,9	0,7
0,8	50	73,0	0,6	70,8	0,4	69,9	0,6	68,8	1,4
	150	72,1	0,3	70,1	0,4	69,9	0,6	71,7	1,4
	300	72,9	0,6	71,7	1,3	70,1	0,4	69,5	0,8
	450	71,9	0,5	70,1	0,4	70,6	0,1	70,7	0,4
	600	71,9	0,4	69,5	1,0	72,0	1,5	70,7	0,4
1,2	50	73,5	1,4	71,9	1,0	72,1	0,3	67,0	1,7
	150	73,9	1,8	70,8	0,1	72,1	0,3	72,1	1,4
	300	70,2	1,9	72,3	1,4	70,7	1,1	72,4	1,7
	450	71,1	1,0	70,0	0,9	72,8	1,0	71,9	1,2
	600	71,8	0,3	69,4	1,5	71,4	0,4	70,0	0,7
1,6	50	73,4	0,0	74,7	1,3	69,4	1,1	75,9	1,8
	150	74,9	1,5	71,2	0,2	69,4	1,1	75,4	1,3
	300	73,0	0,5	68,9	1,5	71,4	1,0	71,0	1,1
	450	73,1	0,3	70,9	0,5	71,0	0,5	71,3	1,8
	600	72,7	0,7	71,4	0,0	71,2	0,7	71,8	1,3

**Išvados.** Atlikta elementinės sudėties analizė rodo, kad samario koncentracijos plonuosiuose SDC sluoksniuose vertės yra pasiskirsčiusios 5,7–21 mol% intervale. Tačiau daugumos SDC sluoksnių Sm koncentracijos vertės svyruoja apie 11–12 mol% ir yra mažesnės nei pradiniuose milteliuose (~20 mol%), nes CeO<sub>2</sub> sublimacijos temperatūra yra 150 °C mažesnė nei Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Priemaišų koncentracijos svyravimo priežastys nėra aiškios, bet didžiausia Sm koncentracijos vertė (21 mol%) neviršija tirpumo ribos cerio okside. Vadinasi, priemaišos neturėtų daryti įtakos sluoksnių mikrostruktūrai ir paviršiaus morfologijai.

### 3.3. Plonųjų SDC sluoksnių kristalinės struktūros tyrimas

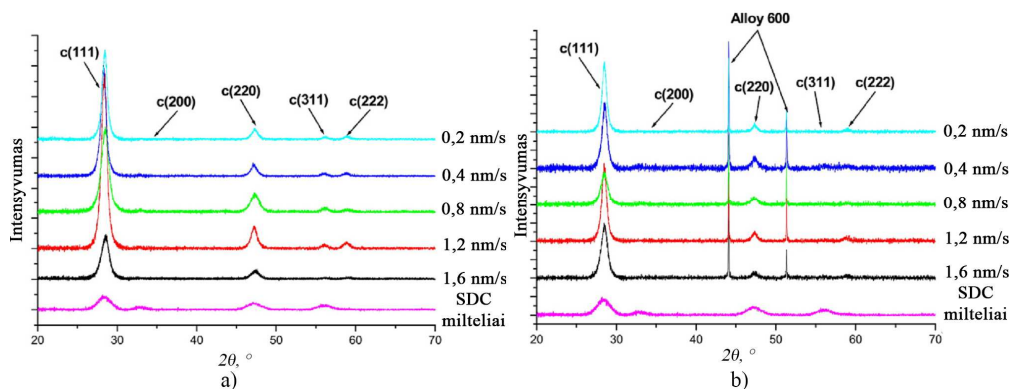
Atlikus rentgeno struktūrinę analizę buvo nustatyta, kad plonieji SDC sluoksniai turi (111), (200), (220), (311), (222) ir (400) kristalografines orientacijas atitinkančias smailes. Smalių padėtys atitinka fluorito tipo struktūrą, Fm3m erdvinę grupę. Tačiau suformuoti sluoksniai nebūtinai turi visas minėtas smailes. Keičiant formavimo parametrus, smailės gali išnykti arba jų intensyvumas gali išaugti.



**3.5 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų ant SiO<sub>2</sub> padėklų panaudojant  $S_{BET} = 11,3 \text{ m}^2/\text{g}$  miltelius, rentgeno difrakcijos spektrai: a) padėklo temperatūra 50 °C, b) padėklo temperatūra 150 °C, c) padėklo temperatūra 300 °C ir d) padėklo temperatūra 450 °C

Sluoksniai, suformuoti ant 50 °C temperatūros padėklų, turi 4 smailes, atitinkančias (111), (220), (311) ir (222) kristalografines orientacijas. Sluoksniai, suformuoti ant 150 °C temperatūros padėklų, turi 3 smailes, atitinkančias (111), (220), ir (222) kristalografines orientacijas, o sluoksniai, suformuoti ant 300 °C ir 450 °C temperatūros padėklų, turi jau tik 2 smailes, atitinkančias (111) ir (222) orientacijas (**3.5 pav.**). Be to, smalių intensyvumas išauga didėjant padėklo temperatūrai ir sumažėja didėjant augimo greičiui. Labai panašūs rezultatai gauti M. S. Anwaro ir K. Narasimhos Rao eksperimentuose [169, 175].

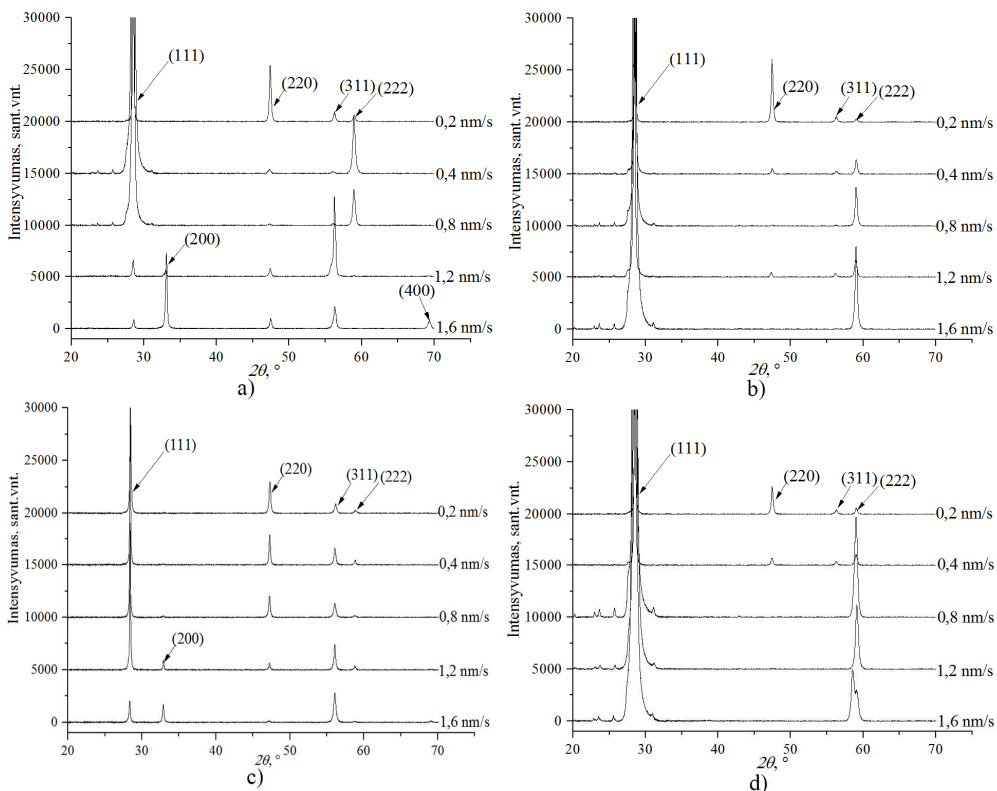
Garinimui naudojant SDC15 miltelius gautų plonųjų sluoksnių ( $\text{Sm}_{0,15}\text{Ce}_{0,85}\text{O}_{2-\delta}$ ) mikrostruktūra atitinka pradinių miltelių mikrostruktūrą (**3.6 pav.**) [D3]. Be to, sluoksniai turi analogiškas smailes, kaip ir  $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$  atveju.



**3.6 pav.** Plonųjų SDC15 sluoksnių, suformuotų garinant  $S_{BET} = 195 \text{ m}^2/\text{g}$  miltelius ant  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros padėklų, rentgenogramos: a)  $\text{SiO}_2$  padėklai ir b) Alloy600 padėklai [D3]

Visi SDC sluoksniai, suformuoti ant  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  ir  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros padėklų, turi panašią mikrostruktūrą (**3.5 pav.**). Padėklo rūšies, garinamų miltelių savitojo paviršiaus ploto ir pradinių miltelių koncentracijos įtakos nepastebėta. Situacija keičiasi pasiekus  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrą. Esminių pokyčių nepastebėta tik naudojant  $\text{SiO}_2$  padėklus (**3.5 pav., d**). Visais kitais atvejais buvo pastebėta ne tik augimo greičio bei padėklų temperatūros, bet ir padėklų rūšies bei garinamų miltelių savitojo paviršiaus ploto įtaka mikrostruktūrai (**3.7 pav., 3.8 pav., 3.9 pav.**).

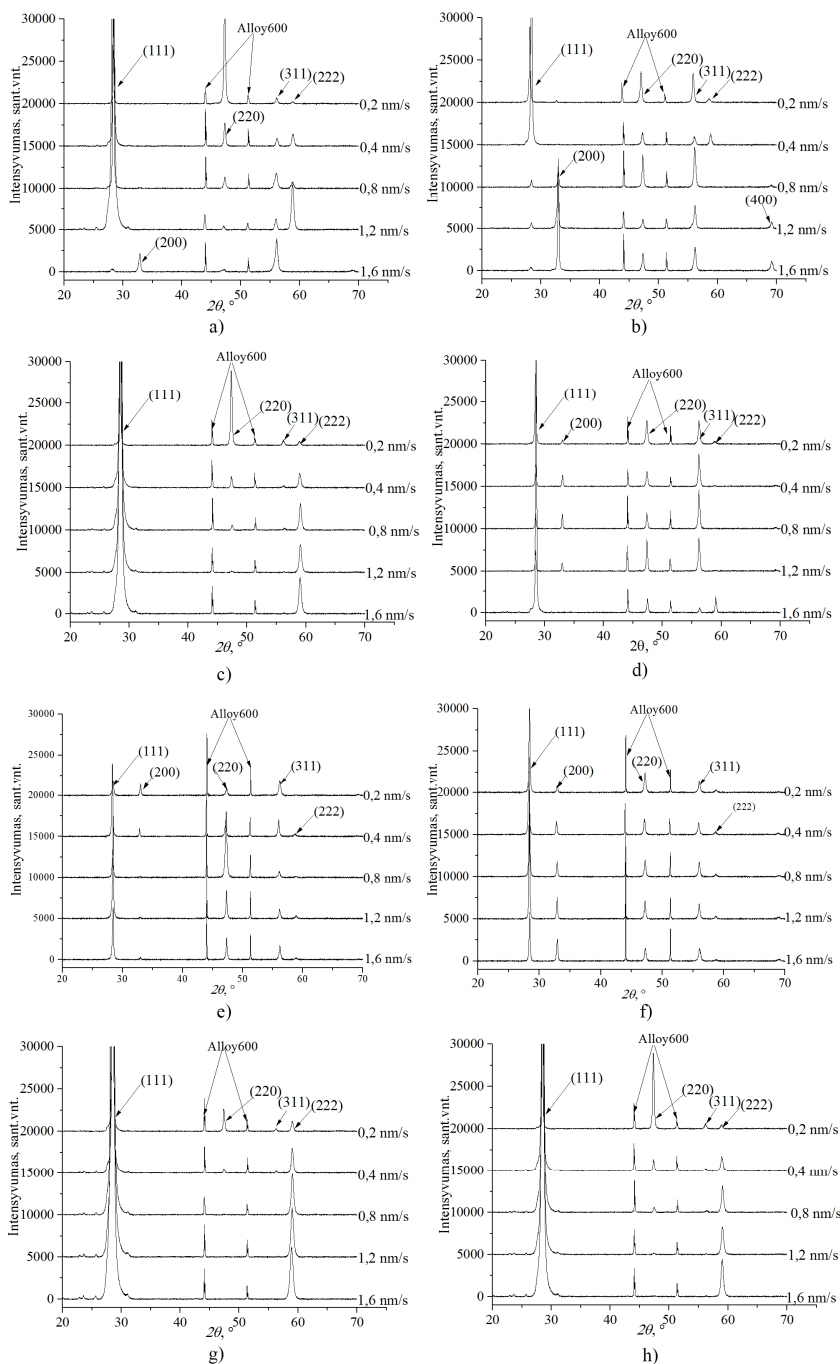
Sluoksniai, suformuoti garinant skirtingo savitojo paviršiaus ploto miltelius ant  $\text{SiO}_2$  padėklų, turi skirtingą mikrostruktūrą (**3.7 pav.**). Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant  $6,2 \text{ m}^2/\text{g}$  miltelius, rentgeno difrakcijos spektrai turi smailes, atitinkančias (111), (200), (220), (311), (222) ir (400) orientacijas [D2]. Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant  $38,8 \text{ m}^2/\text{g}$  miltelius, rentgenogramos turi smailes, atitinkančias (111), (200), (220), (311) ir (222) orientacijas [D1]. Rentgeno difrakcijos spektruose išnyksta (400) orientacijos smailė, gerokai sumažėja (200) ir (222) orientacijų smailės ir atsiranda daugiau rentgeno difrakcijos spektrų, turinčių mažesnio intensyvumo (220) ir (311) orientacijų smailes. Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant  $11,3 \text{ m}^2/\text{g}$  miltelius, rentgeno difrakcijos spektrai turi smailes, atitinkančias (111), (220), (311) ir (222) orientacijas. Šiuo atveju išnyko (200) orientacija. Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant  $201,3 \text{ m}^2/\text{g}$  miltelius, smailių išsidėstymas labai panašus, kaip ir naudojant  $11,3 \text{ m}^2/\text{g}$  miltelius (**3.7 pav.**).



**3.7 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant skirtingo paviršiaus ploto miltelius ( $\text{SiO}_2$  padėklai,  $600^\circ\text{C}$  temperatūra), rentgeno difrakcijos spektrai: a)  $S_{BET} = 6,2 \text{ m}^2/\text{g}$  [D2], b)  $S_{BET} = 11,3 \text{ m}^2/\text{g}$ , c)  $S_{BET} = 38,8 \text{ m}^2/\text{g}$  [D1] ir d)  $S_{BET} = 201,3 \text{ m}^2/\text{g}$

Apibendrinant galima teigti, kad didėjant garinamų miltelių savitajam paviršiaus plotui išryškėja (111) bei (222) orientacijų smailės ir išnyksta arba sumažėja (200), (220), (311) ir (400) orientacijų smailių intensyvumas. Be to, palaikant  $0,2 \text{ nm/s}$  augimo greitį išryškėja (220) orientacijos smailė, o palaikant  $1,2\text{--}1,6 \text{ nm/s}$  augimo greitį išryškėja (200) ir (311) orientacijų smailės. Išimtis yra garinant  $38,8 \text{ m}^2/\text{g}$  savitojo paviršiaus ploto miltelius. Atrodytų, kad jie iškrinta iš bendrosios tendencijos. Gauti rezultatai iš dalies sutampa su C. Mansillos eksperimentų rezultatais [173].



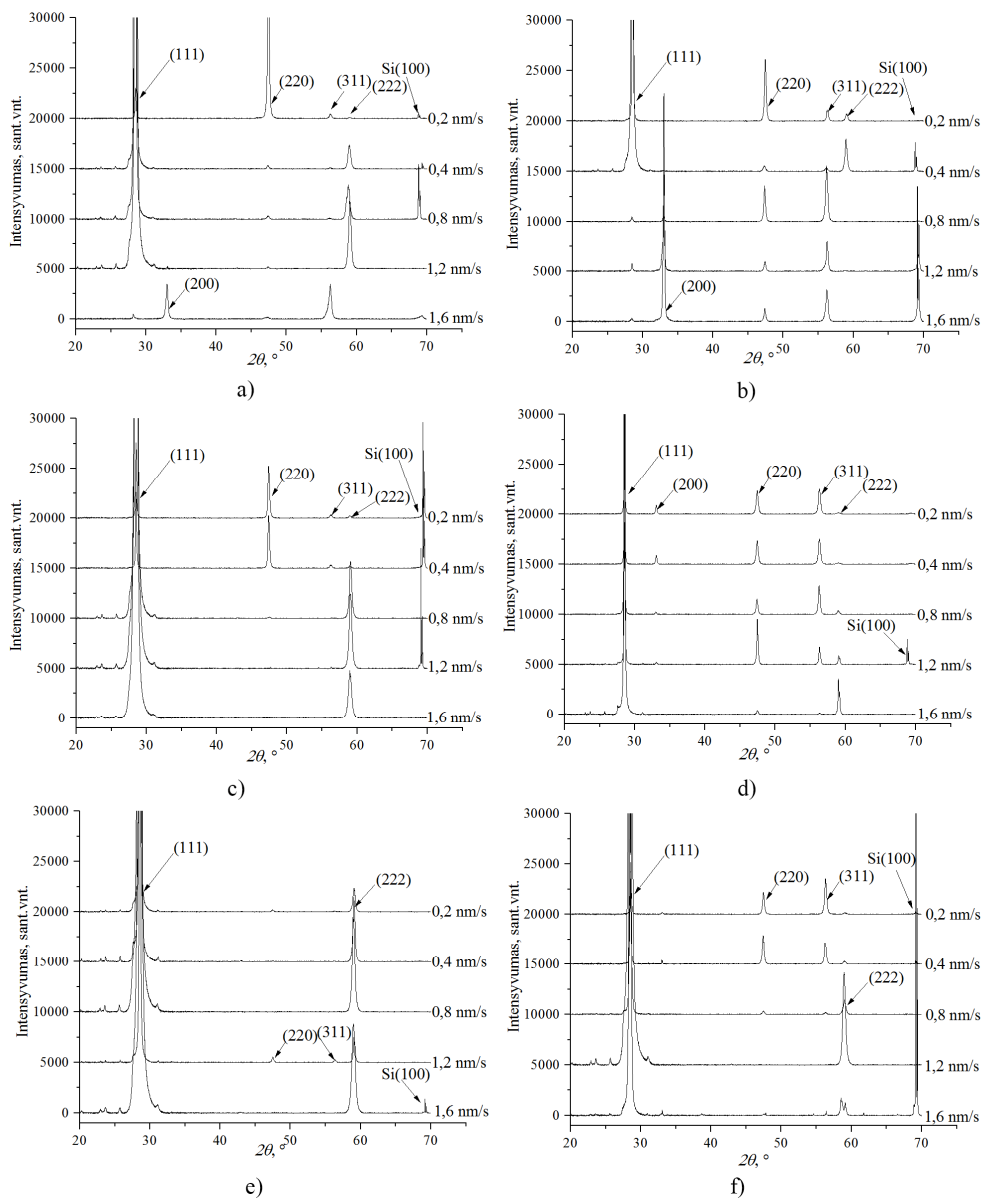


**3.8 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant skirtingo paviršiaus ploto miltelius (Alloy600 padėklai), rentgeno difrakcijos spektrai: a)  $S_{BET} = 6,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  [D2], b)  $S_{BET} = 6,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  [D2], c)  $S_{BET} = 11,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , d)  $S_{BET} = 11,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , e)  $S_{BET} = 38,82 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  [D1], f)  $S_{BET} = 38,82 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  [D1], g)  $S_{BET} = 201,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , h)  $S_{BET} = 201,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$

Plonųjų sluoksnių kristalografinė struktūra, gauta juos formuojant ant Alloy600 padėklų (**3.8 pav.**), šiek tiek skiriasi nuo prieš tai buvusio atvejo. (200) orientacijos smailės išryškėja garinant 6,2 m<sup>2</sup>/g ir 38,8 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius, kai padėklo temperatūra yra 450 °C, o augimo greitis 0,2 nm/s, 0,4 nm/s ir 1,6 nm/s. (200) orientacijos smailės yra dar ryškesnės garinant 6,2 m<sup>2</sup>/g, 11,3 m<sup>2</sup>/g ir 38,8 m<sup>2</sup>/g miltelius, kai padėklo temperatūra yra 600 °C [D1, D2]. Smailės matomos naudojant beveik visus augimo greičius. (220) ir (311) orientacijos smailių intensyvumas mažėja didėjant garinamų miltelių savitajam paviršiaus plotui ir didinant augimo greitį. (111) ir (222) orientacijų smailių intensyvumas didėja didėjant garinamų miltelių paviršiaus plotui.

Sluoksnių, suformuotų ant Si(100) padėklų (**3.9 pav.**), kristalografinė struktūra yra panaši į sluoksnių, suformuotų ant SiO<sub>2</sub> padėklų. Sluoksnių, suformuotų ant 450 °C temperatūros padėklų, (200) orientacijos smailė matoma garinant 6,2 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius ir palaikant 1,6 nm/s augimo greitį, o sluoksnių, suformuotų ant 600 °C temperatūros padėklų, atveju šios orientacijos smailė išryškėja esant 1,2–1,6 nm/s arba 0,2–0,4 nm/s augimo greičiui ir naudojant atitinkamai 6,2 m<sup>2</sup>/g, 11,3 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius. (220) ir (311) orientacijų smailių intensyvumas ar buvimas priklauso nuo garinamų miltelių savitojo paviršiaus ploto ir augimo greičio. Didėjant abiem parametrams smailių intensyvumas mažėja. (111) ir (222) smailėms priklausomybės yra atvirkščios.

Tikslesnę mikrostruktūros analizę galima atlikti apskaičiavus tekstūros koeficientą (**3.3 lent.**), (**3.4 lent.**), (**3.5 lent.**), (**3.6 lent.**). Iš duomenų (vyraujančios orientacijos pažymėtos žaliai) matyti, kad vyraujanti kristalografinė orientacija keičiasi tik aukštoje temperatūroje (450–600 °C) ir palaikant didelį augimo greitį (1,2–1,6 nm/s). Visais kitais atvejais vyraujanti orientacija išlieka (111). (111) orientacija keičiasi į (200), (220), (311) arba (222). Naudojant 6,2 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius (111) orientacija yra linkusi keistis į (200), (220) ir (311). Pavyzdžiui, sluoksnio, suformuoto ant 600 °C temperatūros SiO<sub>2</sub> padėklų palaikant 1,6 nm/s augimo greitį, (111) orientacija ( $T_{hkl} = 0,1$ ) keičiasi į (200) orientaciją ( $T_{hkl} = 3$ ) (**3.3 lent.**). Naudojant 11,3 m<sup>2</sup>/g ir 38,8 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius (111) orientacija yra linkusi keistis į (220) arba (311) orientaciją. Pavyzdžiui, sluoksnio, suformuoto garinant 11,3 m<sup>2</sup>/g savitojo paviršiaus ploto miltelius ant 600 °C temperatūros Alloy600 padėklų ir palaikant 1,2 nm/s augimo greitį, (111) orientacija ( $T_{hkl} = 0,4$ ) keičiasi į (311) orientaciją ( $T_{hkl} = 1,9$ ) (**3.4 lent.**). Naudojant 201,3 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius (111) orientacija yra linkusi keistis į (311) arba (222) orientaciją. Pavyzdžiui, sluoksnio, suformuoto ant 150 °C temperatūros Alloy600 padėklų palaikant 1,6 nm/s augimo greitį, (111) orientacija ( $T_{hkl} = 1,2$ ) keičiasi į (311) orientaciją ( $T_{hkl} = 1,6$ ) (**3.6 lent.**). Be to, didėjant garinamų miltelių savitajam paviršiaus plotui vis mažiau sluoksnių keičia vyraujančią orientaciją. Padėklo rūšis taip pat turi įtakos kristalografinėi orientacijai. Vyraujančią kristalografinę orientaciją labiausiai linkę keisti plonieji SDC sluoksniai, suformuoti ant Alloy600 padėklų, o mažiausiai – sluoksniai, suformuoti ant SiO<sub>2</sub> padėklų. Si(100) padėklo atveju yra tarpinis variantas.



**3.9 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant skirtingo paviršiaus ploto miltelius (Si(100) padėklai), rentgeno difrakcijos spektrai: a)  $S_{BET} = 6,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , b)  $S_{BET} = 6,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , c)  $S_{BET} = 11,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , d)  $S_{BET} = 11,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , e)  $S_{BET} = 201,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , f)  $S_{BET} = 201,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$

Garinamų miltelių savitojo paviršiaus ploto įtaką galima paaiškinti panagrinėjus garų fazės sudėties priklausomybę nuo pradinių miltelių dydžio. Yra žinoma, kad cerio oksidas garuoja vykstant dalinei disociacijai kondensuotojoje fazėje  $(CeO_2)_K \rightarrow (xCe)_G + (yO_2)_G + (zCeO)_G$ . (1.7 sk., p. 67). Kitaip tariant, garus sudaro  $CeO_2$ ,  $CeO$ ,  $Ce$ ,  $O_2$ . SDC atveju  $Sm$  yra pakeitęs tam tikrą dalį  $Ce$  atomų medžiagoje. Todėl SDC garų srautą sudaro  $Sm$ ,  $CeO_2$ ,  $CeO$ ,  $Ce$ ,  $O_2$ . Garuose esančių junginių ir atomų koncentracijų santykis gali skirtis priklausomai nuo miltelių paviršiuje esančių  $Ce$  ir  $CeO_2$  santykio. Garinant monolitinį  $CeO_2$ , garų fazę sudaro  $CeO_2$ ,  $CeO$  ir  $Ce$ , kur  $CeO$  ir  $Ce$  yra atitinkamai 4 ir 6 kartus mažiau nei  $CeO_2$ . Tačiau, garinant  $Ce-CeO_2$  mišinį, garus sudaro  $CeO_2$ ,  $CeO$  ir  $Ce$ , kur daugiausia yra  $CeO$ , o  $Ce$  ir  $CeO_2$  yra atitinkamai 5 ir 100 kartų mažiau [167]. Be to, yra žinoma, kad  $CeO_2$  redukcija vyksta paviršiniame sluoksnyje (iki  $\sim 7$  nm), didėjant slėgiui ir temperatūrai [26, 27]. Vadinasi, esant dideliame savitajam paviršiaus plotui, didesnis SDC miltelių paviršiaus plotas yra redukuotas, t. y. bus atsiradęs deguonies trūkumas. Šį teiginį leidžia patvirtinti A. F. Orliuko atlikti eksperimentai su keraminėmis tabletėmis, supresuotomis panaudojant  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $Ce^{3+} = 14,16 \%$ ) ir  $203 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $Ce^{3+} = 19,47 \%$ ) SDC15 miltelius [189]. Iš to kyla, kad, didėjant savitajam paviršiaus plotui, į garų fazę pereina daugiau  $Sm$ ,  $Ce$  atomų bei  $CeO$  ir mažiau  $CeO_2$ . Garų srautui pasiekus padėklo paviršių, gali vykti molekulių disociacija arba jų difuzija padėklo paviršiuje. Bet kuriuo atveju  $CeO_2$  disociacijos laikas yra ilgesnis, o difuzijos nuotolis ir laikas yra trumpesni nei vykstant  $CeO$  disociacijai ar adatomų difuzijai. Vadinasi, kuo daugiau garų sraute yra  $CeO_2$ , tuo didesnė tikimybė sudaryti plokštumą su didesne paviršiaus energija ( $\gamma_{(111)} < \gamma_{(200)} < \gamma_{(220)} < \gamma_{(311)}$ ). Panašus efektas gaunamas didinant sluoksnių augimo greitį. Adatomai neturi pakankamai laiko mažiausios energijos būsenai užimti. Kylant padėklo temperatūrai, paviršinė energija mažėja ir didėja adatomų bei molekulių difuzijos nuotolis. Todėl susidaro vis daugiau mažą paviršinę energiją turinčių paviršių ((111) ir (222)). Aukštoje temperatūroje gali atsitikti taip, kad dėl labai sumažėjusios paviršinės energijos tikimybė susidaryti paviršiams, turintiems (111) ir (222) orientaciją, gerokai sumažėja. Tokiu atveju susidaro vis daugiau paviršių, turinčių didesnę paviršinę energiją, t. y. (200), (220), (311) ar (400) orientaciją turintys paviršiai. Vadinasi, didėja vyraujančios orientacijos pasikeitimo tikimybė.

Padėklo poveikis mikrostruktūrai yra susijęs su padėklo paviršiaus oksidacijos procesais. EDS matavimai parodė, kad deguonies koncentracija plonuosiuose SDC sluoksniuose yra didesnė nei stochiometrinu atveju. Iš to galima daryti išvadą, kad EDS fiksuojamas deguonį atitinkančios būdingosios spinduliuotės signalas yra gaunamas ne tik iš dangos, bet ir iš padėklo. Vadinasi, padėklo paviršiuje yra susidaręs oksido sluoksnis. Priklausomai nuo padėklo rūšies, oksidacijos procesas skiriasi. Greičiausiai Alloy600 yra linkęs mažiau oksiduotis nei Si(100). Todėl Alloy600 padėklo įtaka suformuotų sluoksnių mikrostruktūrai yra didesnė. Deguonis, reikalingas oksidacijos procesui, atsiranda dėl dviejų priežasčių. Pirmoji – deguonies yra supresuotos tabletės porose. Antroji – vyksta deguonies difuzija ( $CeO_2$  redukcija) iš paviršinio miltelius sudarančių dalelių sluoksnio. Vadinasi, didesnis miltelių paviršiaus plotas lemia didesnę porų skaičių ir didesnę redukuojamą paviršiaus plotą.

**3.3 lentelė.** Plonųjų SDC sluoksnių, kurie buvo formuojami garinant  $S_{BET} = 6,2 \text{ m}^2/\text{g}$  paviršiaus ploto miltelius, tekstūros koeficientai [D2]

$v_g$ , mm/s	$T_s$ , °C	$T_{(hkl)} \text{ SiO}_2$				$T_{(hkl)} \text{ Al(OH)600}$				$T_{(hkl)} \text{ Si(100)}$													
		<111>	<200>	<220>	<311>	<200>	<220>	<311>	<400>	<111>	<200>	<220>	<311>	<400>									
0,2	50	1,9	-	0,6	0,1	1,4	-	1,2	-	1,6	-	0,2	-	1,2	-	1,9	-	0,6	0,1	1,4	-		
	150	1,9	-	-	-	1,1	-	1,1	-	1,9	-	0,1	-	1,1	-	2,1	-	-	-	-	0,9	-	
	300	1,2	-	-	-	0,8	-	0,7	-	1,3	-	-	-	0,7	-	1,3	-	-	-	-	-	0,7	-
	450	1,3	-	-	-	0,7	-	0,5	-	0,6	-	2,7	0,2	0,5	-	0,3	-	3,4	0,1	0,2	-	-	-
0,4	600	1,9	-	1,0	0,2	0,9	-	1,0	-	1,0	-	0,9	1,2	0,9	-	1,9	-	1,1	0,2	0,8	-	-	-
	50	1,9	-	0,9	0,2	1,1	-	1,7	-	1,7	-	0,1	-	1,2	-	2,1	-	0,6	0,1	1,2	-	-	-
	150	1,7	-	0,1	-	1,2	-	1,2	-	1,2	-	-	-	0,8	-	1,2	-	-	-	0,8	-	-	-
	300	1,8	-	-	-	1,2	-	1,3	-	1,3	-	-	-	0,7	-	1,4	-	-	-	0,6	-	-	-
0,8	450	1,4	-	-	-	0,6	-	2,4	-	2,4	-	0,3	0,1	1,1	-	1,4	-	-	-	0,6	-	-	-
	600	2,6	-	-	-	1,4	-	2,4	-	2,4	-	0,2	0,2	1,2	-	1,5	-	-	-	0,5	-	-	-
	50	1,9	-	0,8	0,2	1,1	-	1,6	-	1,6	-	0,3	-	1,2	-	2,0	-	0,8	0,2	1,1	-	-	-
	150	1,7	-	0,3	-	1,0	-	1,2	-	1,2	-	-	-	0,8	-	1,8	-	0,1	-	1,0	-	-	-
1,2	300	1,2	-	-	-	0,8	-	1,1	-	1,1	-	-	-	0,9	-	1,4	-	-	-	0,6	-	-	-
	450	1,4	-	-	-	0,6	-	2,1	-	2,1	-	0,3	0,5	1,2	-	1,5	-	-	-	0,5	-	-	-
	600	1,4	-	-	-	0,6	-	0,1	1,1	1,1	1,2	1,9	-	0,7	-	0,1	0,3	1,2	2,5	-	-	-	-
	50	2,3	0,4	0,8	0,4	1,1	-	1,9	-	1,9	-	0,6	0,2	1,3	-	2,6	0,2	0,9	0,3	1,0	-	-	-
1,6	150	1,1	2,9	0,3	0,5	0,9	1,2	1,9	2,0	2,0	0,2	0,3	1,5	0,9	1,2	2,4	0,3	0,3	0,8	-	-	-	-
	300	1,2	-	-	-	0,8	-	1,2	-	1,2	-	-	-	0,8	-	1,2	-	-	-	0,8	-	-	-
	450	1,2	-	-	-	0,8	-	1,3	-	1,3	-	-	-	0,7	-	1,4	-	-	-	0,6	-	-	-
	600	0,2	0,3	0,2	3,2	-	-	0,1	2,4	0,2	0,8	-	1,5	0,8	-	0,1	2,9	0,2	0,8	-	-	-	-
1,6	50	1,5	0,7	1,0	0,7	-	-	1,6	-	1,6	-	1,0	0,5	-	-	1,4	-	0,9	0,7	-	-	-	-
	150	1,9	-	0,9	0,2	1,1	-	1,6	-	1,6	-	0,4	-	1,1	-	1,6	-	0,5	-	0,9	-	-	-
	300	1,9	-	-	-	1,1	-	1,3	-	1,3	-	-	-	0,7	-	1,3	-	0,5	-	0,9	-	-	-
	450	1,2	-	-	-	1,2	0,6	0,1	1,5	0,2	2,3	-	1,0	0,6	-	0,1	2,0	0,1	1,7	-	1,1	-	-
Mittelai	600	0,1	3,0	0,3	0,8	1,5	-	-	2,8	0,3	0,5	-	1,4	-	-	3,4	0,1	0,4	-	-	-	-	-
		1,1	1,2	1,0	1,0	1,3	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**3.4 lentelė.** Plomijų SDC sluoksnių, kurie buvo formuojami garinant  $S_{BET} = 11,3 \text{ m}^2/\text{g}$  paviršiaus ploto miltelius, tekstūros koeficientai

$v_E$ mm/s	$T_s$ °C	$T_{(nkl)} SO_2$			$T_{(nkl)} Al(OH)_3$			$T_{(nkl)} Si(100)$						
		<111>	<200>	<311>	<111>	<200>	<311>	<111>	<200>	<311>				
0,2	50	1,6	-	0,4	1,8	-	-	1,2	-	1,8	-	0,3	-	0,9
	150	1,9	-	0,1	1,8	-	-	1,2	-	1,2	-	-	-	0,8
	300	1,3	-	-	1,3	-	-	0,7	-	1,3	-	-	-	0,7
	450	1,5	-	-	1,5	-	1,7	0,1	0,7	1,2	-	2,0	0,1	0,6
	600	1,3	-	1,7	0,2	0,7	1,1	1,3	0,7	0,8	0,7	1,2	1,7	0,6
0,4	50	1,8	-	0,8	1,8	-	0,2	-	0,9	1,5	-	0,5	-	-
	150	1,8	-	0,2	1,2	-	-	0,8	-	1,8	-	-	-	1,2
	300	1,2	-	-	1,2	-	-	0,8	-	1,2	-	-	-	0,8
	450	1,3	-	-	1,8	-	0,1	-	1,1	1,3	-	-	-	0,7
	600	2,2	-	-	0,6	1,0	0,9	2,5	0,4	0,7	3,5	0,4	0,3	0,7
0,8	50	2,3	-	0,6	1,9	-	0,2	-	0,9	2,1	-	0,7	0,1	1,1
	150	1,7	-	0,3	1,2	-	-	0,8	-	1,3	-	-	-	0,7
	300	1,2	-	-	1,2	-	-	0,7	-	1,2	-	-	-	0,8
	450	1,2	-	-	1,4	-	-	0,6	-	1,3	-	-	-	0,7
	600	1,4	-	-	0,3	1,0	0,7	2,3	-	0,8	1,7	0,1	0,6	1,5
1,2	50	1,8	-	0,9	1,7	-	0,6	0,2	1,5	2,0	0,5	1,1	0,5	-
	150	1,8	-	0,2	1,3	-	-	0,7	-	1,8	-	0,1	-	1,1
	300	1,2	-	-	1,2	-	-	0,8	-	1,2	-	-	-	0,8
	450	1,3	-	-	1,2	-	-	0,8	-	1,3	-	-	-	0,7
	600	2,6	-	-	0,4	0,6	1,3	1,9	-	0,8	1,5	-	-	0,5
1,6	50	1,6	-	0,9	1,4	-	0,6	-	-	1,8	0,6	1,0	0,6	-
	150	1,7	-	0,6	1,3	-	-	0,7	-	2,0	-	0,3	-	0,7
	300	1,2	-	-	1,2	-	-	0,8	-	1,2	-	-	-	0,8
	450	1,2	-	-	1,3	-	-	0,7	-	1,2	-	-	-	0,8
	600	1,4	-	-	2,6	-	0,2	-	1,2	1,4	-	-	-	0,6
Milteliai		0,9	1,0	0,9	0,9	1,2	1,2	-	-	-	-	-	-	-

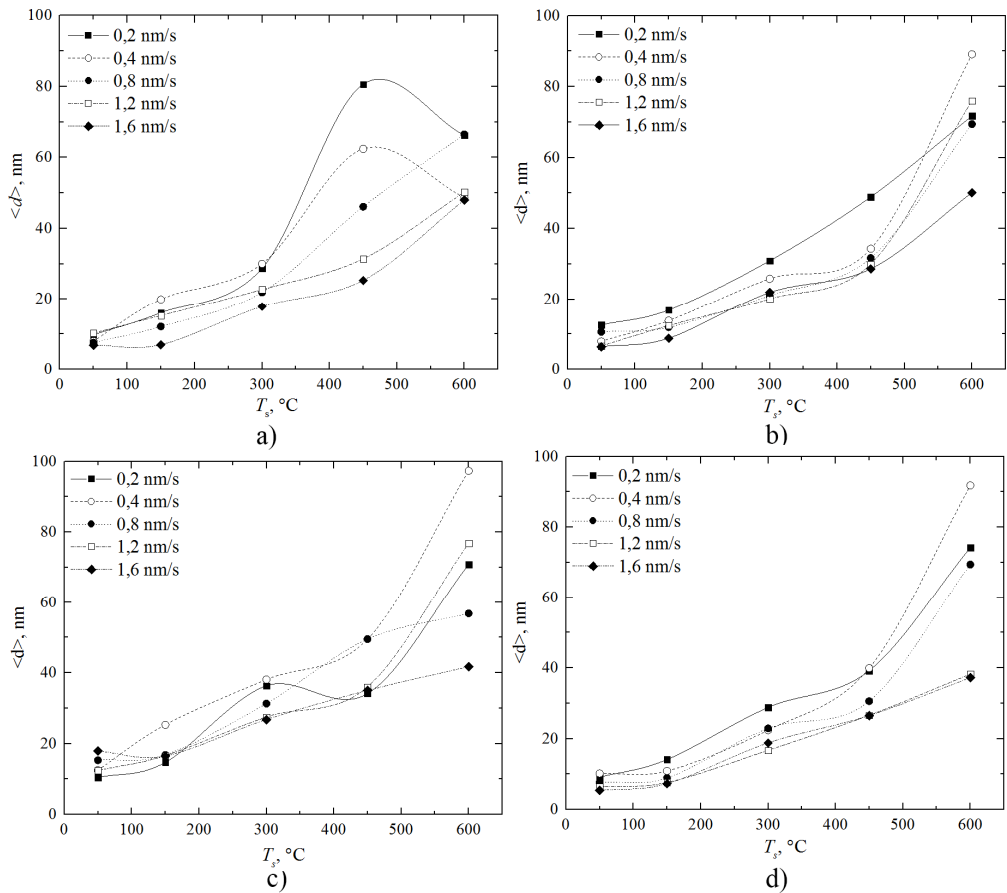
**3.5 lentelė.** Ploųjų SDC sluoksnių, kurie buvo formuojami garinant  $S_{BET} = 38,8 \text{ m}^2/g$  paviršiaus ploto miltelius, tekstūros koeficientai [D3]

$v_g$ , mm/s	$T_s$ , °C	$T_{(inkl.) SiO_2}$					$T_{(inkl.) Al_2O_3}$				
		<111>	<200>	<220>	<311>	<400>	<111>	<200>	<220>	<311>	<400>
0.2	50	2,0	-	0,6	0,1	1,2	1,4	-	0,4	-	1,2
	150	1,6	-	0,3	-	1,1	1,9	-	-	1,1	
	300	2,6	-	-	-	1,3	0,1	1,6	1,8	-	
	450	2,5	-	-	-	1,4	0,5	1,4	0,6	1,5	
	600	1,7	-	1,1	0,4	0,8	1,9	0,5	0,9	0,7	
0.4	50	2,1	0,4	0,9	0,4	1,3	1,6	-	0,6	0,3	
	150	1,9	-	0,1	-	1,0	1,9	-	-	1,1	
	300	2,0	-	-	-	1,0	2,5	-	0,4	0,1	
	450	2,5	-	-	-	1,5	1,5	0,6	0,7	1,0	
	600	1,9	-	0,7	0,5	0,9	1,6	0,9	0,7	0,7	
0.8	50	2,0	-	0,5	0,2	1,3	2,2	-	0,4	0,1	
	150	1,9	-	0,4	0,1	1,5	2,4	-	0,1	0,1	
	300	1,8	-	-	-	1,2	2,4	-	0,2	0,1	
	450	2,1	-	-	-	0,9	0,5	-	2,8	0,4	
	600	1,4	-	1,0	0,9	0,7	1,6	1,0	0,7	0,8	
1.2	50	1,9	-	0,7	0,2	1,2	2,0	-	0,6	0,1	
	150	1,7	-	0,3	-	1,0	1,8	-	-	1,1	
	300	1,8	-	-	-	1,2	2,6	-	0,1	0,1	
	450	2,4	-	0,1	0,1	1,5	2,0	0,1	1,2	0,5	
	600	2,2	0,5	0,2	1,1	0,9	1,6	1,2	0,6	0,7	
1.6	50	2,6	0,4	0,3	0,3	1,4	2,8	0,1	0,3	0,2	
	150	2,2	-	0,3	0,1	1,3	1,8	-	0,1	-	
	300	1,8	-	0,1	-	1,2	2,6	0,1	0,3	0,3	
	450	2,4	-	-	-	1,5	1,4	0,3	1,3	1,2	
	600	0,6	1,6	0,1	2,3	0,3	1,1	1,7	0,6	0,9	
Milteliai	0,7	0,9	0,8	0,9	1,4	-	-	-	-	-	





Kristalitų dydžio skaičiavimai parodė, kad kristalitų dydis auga didėjant padėklo temperatūrai (3.10 pav.). Tačiau, naudojant aukštą padėklų temperatūrą (450–600 °C), kristalitų dydis nebūtinai yra didesnis didesnėje temperatūroje (3.3 lent., 3.4 lent., 3.5 lent., 3.6 lent., didžiausios kristalitų dydžio vertės pažymėtos žaliai). Toks nuokrypis nuo priklausomybės yra nulemtas vyraujančios orientacijos plokštumos pasikeitimo ir papildomų orientacijų plokštumų ((200), (220), (311), (400)) kiekio. Pasikeitus vyraujančiai plokštumų orientacijai, kristalitų dydis sumažėja. Be to, panašus kristalitų dydžio sumažėjimas gaunamas, kai yra susiformavę įvairių kristalografinių orientacijų grūdėliai. Kylant temperatūrai išauga adatomų difuzijos greitis, o kartu ir nuotolis. Vadinasi, formuojasi vis didesni kristalitai. Tačiau, vyraujančiai kristalografinėi orientacijai pasikeitus iš (111) į (200), (220), (311) arba (222), adatomų difuzija ant didesnę paviršinę energiją turinčio paviršiaus ( $\gamma_{(111)} < \gamma_{(200)} < \gamma_{(220)} < \gamma_{(311)}$ ) sulėtėja. Tai lemia kristalitų dydžio sumažėjimą.



3.10 pav. Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant skirtingo paviršiaus ploto miltelius ant SiO<sub>2</sub> padėklų, kristalitų dydžio priklausomybė nuo padėklo temperatūros: a)  $S_{BET} = 6,2 \text{ m}^2/\text{g}$  [D2], b)  $S_{BET} = 11,3 \text{ m}^2/\text{g}$ , c)  $S_{BET} = 38,82 \text{ m}^2/\text{g}$ , [D1], d)  $S_{BET} = 201,3 \text{ m}^2/\text{g}$

Augimo greitis riboja kristalitų augimą. Didėjant augimo greičiui formuojasi mažesni kristalitai. Palyginimui galima panagrinėti plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų ant 450 °C temperatūros SiO<sub>2</sub> padėklų palaikant skirtingą augimo greitį, kristalitų augimą. Sluoksnių, suformuotų garinant 6,2 m<sup>2</sup>/g savitojo paviršiaus ploto miltelius, kristalitų dydis kinta nuo 80,6 nm iki 48 nm, augimo greitį keičiant nuo 0,2 nm/s iki 1,6 nm/s [D2]. Sluoksnių, suformuotų garinant 11,3 m<sup>2</sup>/g savitojo paviršiaus ploto miltelius, kristalitų dydis kinta nuo 48,9 nm iki 28,6 nm, augimo greitį keičiant nuo 0,2 nm/s iki 1,6 nm/s. Sluoksnių, suformuotų garinant 38,8 m<sup>2</sup>/g savitojo paviršiaus ploto miltelius, kristalitų dydis kinta nuo 49,5 nm iki 35 nm, augimo greitį keičiant nuo 0,2 nm/s iki 1,6 nm/s [D1]. Sluoksnių, suformuotų garinant 201,3 m<sup>2</sup>/g savitojo paviršiaus ploto miltelius, kristalitų dydis kinta nuo 39,2 nm iki 26,5 nm, augimo greitį keičiant nuo 0,2 nm/s iki 1,6 nm/s. Didėjant augimo greičiui, susidaro vis daugiau nukleacijos centrų. Toks nukleacijos centrų tankio padidėjimas apriboja kristalitų augimą, o tai lemia mažesnę kristalitų dydį.

Buvo pastebėta, kad garinamų miltelių savitasis paviršiaus plotas įtakos kristalitų dydžiui turėjo tik formuojant sluoksnius aukštoje temperatūroje. Sluoksnių, suformuotų garinant 6,2 m<sup>2</sup>/g savitojo paviršiaus ploto miltelius ant SiO<sub>2</sub> padėklų, kristalitų dydis kinta nuo 6,8 nm (50 °C) iki 66,5 nm (600 °C) [D2]. Sluoksnių, suformuotų garinant 11,3 m<sup>2</sup>/g savitojo paviršiaus ploto miltelius ant SiO<sub>2</sub> padėklų, kristalitų dydis kinta nuo 6,4 nm (50 °C) iki 89,1 nm (600 °C). Sluoksnių, suformuotų garinant 38,8 m<sup>2</sup>/g savitojo paviršiaus ploto miltelius ant SiO<sub>2</sub> padėklų, kristalitų dydis kinta nuo 10,4 nm (50 °C) iki 97,3 nm (600 °C) [D1]. Sluoksnių, suformuotų garinant 201,3 m<sup>2</sup>/g savitojo paviršiaus ploto miltelius ant SiO<sub>2</sub> padėklų, kristalitų dydis kinta nuo 5,4 nm (50 °C) iki 91,8 nm (600 °C). Toks kristalitų dydžio kitimas iš dalies leidžia patvirtinti teiginį, kad garų fazėje susidaro didesnė CeO ir Ce atomų koncentracija, didėjant garinamų miltelių paviršiaus plotui. CeO disociacijos produktų ir Ce atomų difuzijos padėklo paviršiuje greitis ir laikas yra didesni nei CeO<sub>2</sub> molekulių ar jų disociacijos produktų. Vadinasi, didėjant garinamų miltelių savitajam paviršiaus plotui, turi susidaryti didesni kristalitai.

**3.3 lentelė.** Plonųjų SDC sluoksnių, kurie buvo formuojami garinant  $S_{BET} = 6,2 \text{ m}^2/\text{g}$  paviršiaus ploto miltelius, kristalitų dydžiai ( $\langle d \rangle$ ) ir jų standartiniai nuokrypiai ( $S_n$ ) [D2]

$v_g, \text{ nm/s}$	$T_s, \text{ K}$	$\langle d \rangle_{\text{SiO}_2}, \text{ nm}$	$S_n, \text{ nm}$	$\langle d \rangle_{\text{Alloy}}, \text{ nm}$	$S_n, \text{ nm}$	$\langle d \rangle_{\text{Si}(100)}, \text{ nm}$	$S_n, \text{ nm}$
0,2	50	9,7	0,1	16,3	0,1	19,3	0,1
	150	16,0	0,1	25,1	0,1	21,7	0,1
	300	28,7	0,1	39,3	0,1	34,3	0,1
	450	80,6	0,4	57,0	0,3	31,7	0,3
	600	66,2	0,6	54,8	0,3	83,6	0,4
0,4	50	7,9	0,1	13,6	0,1	9,1	0,1
	150	19,9	0,1	30,4	0,1	24,2	0,1
	300	30,0	0,1	50,7	0,2	41,9	0,2
	450	62,4	0,3	55,3	0,3	65,9	0,3
	600	48,7	0,2	67,8	0,2	64,9	0,2
0,8	50	7,5	0,1	11,3	0,1	7,8	0,1
	150	12,1	0,1	19,0	0,1	14,5	0,1
	300	21,9	0,1	27,3	0,1	29,3	0,1
	450	46,1	0,3	58,0	0,4	59,0	0,2
	600	66,5	0,3	48,8	0,3	52,3	0,4
1,2	50	10,2	0,1	11,0	0,1	10,4	0,1
	150	15,2	0,1	19,7	0,1	17,5	0,1
	300	22,7	0,1	31,3	0,1	29,3	0,1
	450	31,4	0,1	43,7	0,2	60,6	0,1
	600	50,2	0,5	45,7	0,4	54,7	0,3
1,6	50	6,8	0,1	7,5	0,1	6,8	0,1
	150	6,9	0,1	9,6	0,1	8,2	0,1
	300	17,8	0,1	26,8	0,1	24,7	0,1
	450	25,3	0,2	25,8	0,2	29,5	0,2
	600	48,0	0,3	62,2	0,4	68,9	0,3

**3.4 lentelė.** Plonųjų SDC sluoksnių, kurie buvo formuojami garinant  $S_{BET} = 11,3 \text{ m}^2/\text{g}$  paviršiaus ploto miltelių, kristalinių dydžiai ( $\langle d \rangle$ ) ir jų standartiniai nuokrypiai ( $S_n$ )

$v_g$ , nm/s	$T_s$ , K	$\langle d \rangle_{SiO_2}$ , nm	$S_n$ , nm	$\langle d \rangle_{Alloy}$ , nm	$S_n$ , nm	$\langle d \rangle_{Si(100)}$ , nm	$S_n$ , nm
0,2	50	12,60	0,1	22,0	0,1	15,8	0,4
	150	16,80	0,1	24,0	0,1	21,4	0,1
	300	30,90	0,2	44,8	0,2	41,1	0,2
	450	48,90	1,1	76,5	0,4	79,4	0,8
	600	71,70	1,2	61,8	0,8	56,6	0,7
0,4	50	7,90	0,1	13,1	0,1	9,2	0,1
	150	13,80	0,1	22,3	0,1	19,3	0,1
	300	28,80	0,1	36,5	0,2	35,6	0,2
	450	34,30	0,2	45,8	0,8	59,9	0,5
	600	89,10	0,6	62,8	1	74,0	1,1
0,8	50	10,60	0,1	14,3	0,1	11,4	0,1
	150	11,90	0,1	19,6	0,1	16,3	0,2
	300	21,00	0,1	27,1	0,1	27,7	0,1
	450	31,70	0,2	42,7	0,8	51,9	0,2
	600	69,40	1,2	64,1	0,7	90,1	1,2
1,2	50	6,60	0,1	7,7	0,1	7	0,1
	150	12,40	0,1	18,8	0,1	15,8	0,1
	300	20,10	0,1	26,7	0,1	26,7	0,1
	450	30,00	0,2	37,5	0,2	40,2	0,2
	600	76,00	0,5	73,5	1,1	139,5	1,5
1,6	50	6,40	0,1	7,3	0,1	6,8	0,1
	150	8,80	0,1	14,6	0,1	11,4	0,3
	300	21,90	0,1	32	0,2	30	0,1
	450	28,60	0,2	40,1	0,2	34,4	0,2
	600	50,10	1,2	119	1,1	149,3	2,8

**3.5 lentelė.** Plonųjų SDC sluoksnių, kurie buvo formuojami garinant  $S_{BET} = 38,8 \text{ m}^2/\text{g}$  paviršiaus ploto miltelius, kristalitų dydžiai ( $\langle d \rangle$ ) ir jų standartiniai nuokrypiai ( $S_n$ ) [D1]

$v_g$ , nm/s	$T_s$ , K	$\langle d \rangle_{\text{SiO}_2}$ , nm	$S_n$ , nm	$\langle d \rangle_{\text{Alloy}}$ , nm	$S_n$ , nm
0,2	50	10,4	0,1	13,60	0,1
	150	14,7	0,1	25,4	0,1
	300	36,3	0,2	30,6	0,3
	450	34,1	0,1	41,4	0,5
	600	70,8	0,7	76,3	0,7
0,4	50	12,5	0,1	15,4	0,1
	150	25,3	0,2	17,3	0,1
	300	38,1	0,2	38,4	0,3
	450	49,5	0,3	67,2	0,4
	600	97,3	0,7	83	0,6
0,8	50	15,3	0,1	16	0,1
	150	16,8	0,1	16,8	0,2
	300	31,3	0,1	31,2	0,2
	450	49,5	0,3	59,5	0,8
	600	56,8	1,5	79	0,9
1,2	50	12,4	0,1	14,5	0,1
	150	16,6	0,1	19,1	0,1
	300	27,5	0,1	33,7	0,3
	450	36	0,2	58,4	0,3
	600	76,8	1,5	89,3	0,4
1,6	50	17,9	0,1	20	0,1
	150	16,5	0,1	15,8	0,2
	300	26,8	0,1	37,1	0,2
	450	35	0,9	51,6	0,5
	600	41,7	0,6	65	0,4

**3.6 lentelė.** Plonųjų SDC sluoksnių, kurie buvo formuojami garinant  $S_{BET} = 201,3 \text{ m}^2/\text{g}$  paviršiaus ploto miltelius, kristalitų dydžiai ( $\langle d \rangle$ ) ir jų standartiniai nuokrypiai ( $S_n$ )

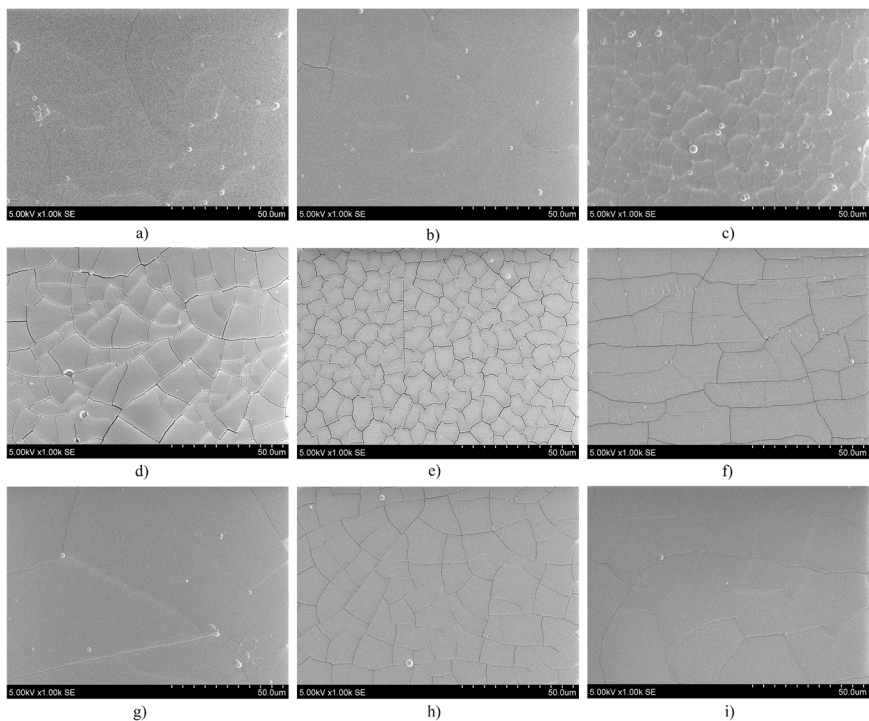
$v_g, \text{ nm/s}$	$T_s, \text{ K}$	$\langle d \rangle_{\text{SiO}_2}, \text{ nm}$	$S_n, \text{ nm}$	$\langle d \rangle_{\text{Alloy}}, \text{ nm}$	$S_n, \text{ nm}$	$\langle d \rangle_{\text{Si100}}, \text{ nm}$	$S_n, \text{ nm}$
0,2	50	9,10	0,1	12,2	0,1	8,8	0,1
	150	14,10	0,1	20,6	0,1	17,4	0,1
	300	28,80	0,1	32,2	0,1	33,1	0,1
	450	39,20	0,2	58,1	0,3	67,6	0,4
	600	74,20	1,7	66,8	0,6	58,4	0,4
0,4	50	10,20	0,1	13,5	0,1	11,2	0,1
	150	10,90	0,1	15,5	0,1	12,3	0,1
	300	22,40	0,1	29,3	1	30,6	0,1
	450	39,90	0,3	64,6	0,4	107,7	0,9
	600	91,80	0,8	68,1	0,8	77,8	1
0,8	50	7,70	0,1	10,2	0,1	8,4	0,1
	150	8,90	0,1	13,2	0,1	11,5	0,1
	300	22,90	0,1	29,5	0,2	29	0,1
	450	30,60	0,2	36,5	0,2	47,1	0,2
	600	69,40	0,7	95,6	0,8	106,5	1,1
1,2	50	6,40	0,1	7,7	0,2	6,2	0,1
	150	7,60	0,1	10,7	0,1	10,2	0,1
	300	16,70	0,1	23,4	0,1	23,8	0,1
	450	26,60	0,2	35,8	0,2	90,9	1,3
	600	38,20	0,2	55,0	0,3	48,1	0,2
1,6	50	5,40	0,1	7,1	0,1	6,1	0,1
	150	7,30	0,1	10,7	0,1	8,4	0,1
	300	18,80	0,1	27,3	0,1	28	0,1
	450	26,50	0,2	36,7	0,3	41,8	0,2
	600	37,20	0,5	52,1	1	58,1	0,7

**Išvados.** Visi SDC sluoksniai, suformuoti ant 50 °C, 150 °C ir 300 °C temperatūros padėklų, turi panašią mikrostruktūrą. Padėklo rūšies, garinamų miltelių savitojo paviršiaus ploto ir pradinių miltelių koncentracijos įtakos nepastebėta. Situacija keičiasi naudojant 450–600 °C temperatūros padėklus ir (arba) palaikant 1,2–1,6 nm/s augimo greitį. Vyraujanti (111) kristalografinė orientacija keičiasi į (200), (220) arba (311), naudojant 6,2 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius, į (220) arba (311), naudojant 11,3 m<sup>2</sup>/g ir 38,8 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius, ir į (311) arba (222), naudojant 201,3 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius. Be to, didėjant garinamų miltelių savitajam paviršiaus plotui, vis mažiau sluoksnių keičia vyraujančią orientaciją. Padėklo rūšis taip pat turi įtakos kristalografinėi orientacijai. Vyraujančią kristalografinę orientaciją labiausiai linkę keisti plonieji SDC sluoksniai, suformuoti ant Alloy600 padėklų, o mažiausiai – sluoksniai, suformuoti ant SiO<sub>2</sub> padėklų. Si(100) padėklo atveju yra tarpinis variantas.

Kristalitų dydžio skaičiavimai parodė, kad suformuotuose SDC sluoksniuose kristalitų dydis kinta nuo 5,4 nm iki 149,3 nm. Kristalitų dydis auga didėjant padėklo temperatūrai ir mažėja didėjant augimo greičiui. Be to, esant aukštai padėklų temperatūrai (450–600 °C), kristalitų dydis nebūtinai yra didesnis didesnėje temperatūroje dėl vyraujančios orientacijos plokštumos pasikeitimo ir papildomų orientacijų plokštumų ((200), (220), (311), (400)) kiekio. Buvo pastebėta, kad garinamų miltelių savitasis paviršiaus plotas įtakos kristalitų dydžiui turėjo tik formuojant sluoksnius aukštoje temperatūroje.

### 3.4. Plonųjų SDC sluoksnių paviršiaus morfologijos tyrimas

Atlikti paviršiaus morfologijos tyrimai parodė, kad sluoksniai, suformuoti ant 50 °C temperatūros padėklų, turi įtrūkių (**3.11 pav.**). Taip pat buvo pastebėta, kad, palaikant didesnę sluoksnių augimo greitį, įtrūkių pagausėjo (**3.11 pav., a, b, c, d, e**). Be to, įtrūkių atsiradimas priklauso nuo padėklo rūšies. Sluoksniai, suformuoti ant SiO<sub>2</sub>, Si(100) ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklų, turi įtrūkių palaikant visus augimo greičius. Tačiau sluoksniai, suformuoti ant Alloy600 padėklų, turi įtrūkių tik palaikant 1,6 nm/s augimo greitį ir 50 °C padėklo temperatūrą (**3.11 pav., f**). Padėklų rūšies įtaka dar labiau išryškėja 150 °C temperatūroje. Sluoksniai, suformuoti ant SiO<sub>2</sub> ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, turi įtrūkių, kai palaikomas 1,2 nm/s ir 1,6 nm/s augimo greitis (**3.11 pav., g, h**). Sluoksniai, auginti ant Si(100) padėklų, turi įtrūkių tik palaikant 1,6 nm/s augimo greitį (**3.11 pav., i**), o sluoksniai, formuoti ant Alloy600 padėklų, įtrūkių neturi. Rezultatai nesutampa su G. Laukaičio ir kt. atliktų eksperimentų rezultatais, t. y. plonieji GDC10 ir 8YSZ sluoksniai, suformuoti kambario temperatūroje, neturi įtrūkių [34, 188]. Reikėtų paminėti, kad naudojamos kitos medžiagos ir priemaišų koncentracijos. GDC10 ir 8YSZ atvejais priemaišų koncentracija yra mažesnė nei SDC20 atveju, o esant mažesnei priemaišų koncentracijai plonajame sluoksnyje susidaro mažesni įtempiai. Vadinas, to užteko, kad nesusidarytų įtrūkių.



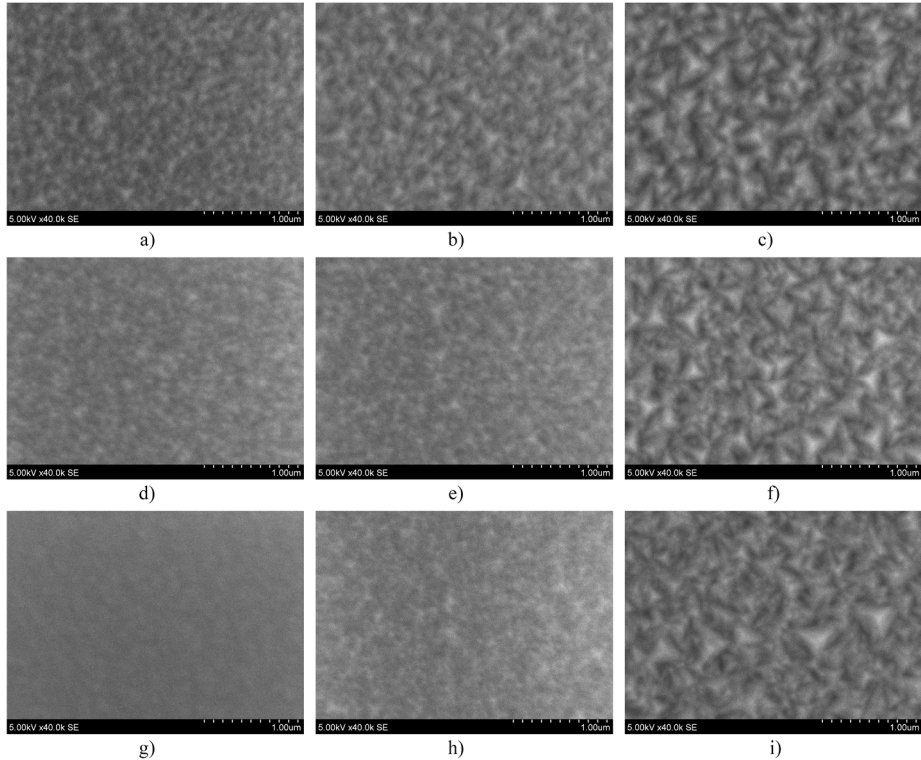
**3.11 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant 201,3 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius, topografinės nuotraukos: a)  $v_g = 0,2$  nm/s,  $T_s = 50$  °C, SiO<sub>2</sub> padėklas, b)  $v_g = 0,4$  nm/s,  $T_s = 50$  °C, SiO<sub>2</sub> padėklas, c)  $v_g = 0,8$  nm/s,  $T_s = 50$  °C, SiO<sub>2</sub> padėklas, d)  $v_g = 1,2$  nm/s,  $T_s = 50$  °C, SiO<sub>2</sub> padėklas, e)  $v_g = 1,6$  nm/s,  $T_s = 50$  °C, SiO<sub>2</sub> padėklas, f)  $v_g = 1,6$  nm/s,  $T_s = 50$  °C, Alloy600 padėklas, g)  $v_g = 1,2$  nm/s,  $T_s = 150$  °C, SiO<sub>2</sub> padėklas, h)  $v_g = 1,6$  nm/s,  $T_s = 150$  °C, SiO<sub>2</sub> padėklas, i)  $v_g = 1,6$  nm/s,  $T_s = 150$  °C, Si(100) padėklas

Įtrūkių susidarymą galima paaiškinti nagrinėjant salelių koalescenciją. Salelėms suartėjus tam tikru atstumu  $d$ , įvyksta staigus jų šoninių plokštumų susijungimas (koalescencija), t. y. salelės šone esantys atomai pasislenka iš savo pusiausvyros padėčių link sąveikos ribos (grūdelių ribos), nes salelių šoninių plokštumų paviršinė energija yra didesnė nei grūdelio ribos energija [222-224]. Toks struktūros persiskirstymas lemia tampriųjų įtempių atsiradimą. Be to, įtempių dydis priklauso nuo atomų paviršinės difuzijos greičio. Kuo didesnis paviršinės difuzijos greitis, tuo mažesni įtempiai susidaro. Esant sparčiai paviršinei difuzijai, adatomai geba numigruoti į grūdelių ribas ir tokiu būdu sumažinti įtempius. Kai padėklo temperatūra yra aukšta, o augimo greitis mažas, adatomai turi daugiau galimybių pasiekti grūdelių ribas. Esant žemai temperatūrai ir dideliame augimo greičiui, atomų difuzijos greitis ir nuotolis yra maži. Be to, esant dideliame augimo greičiui, susidaro didesnis kiekis grūdelių ir jų ribų. Tai lemia didesnių įtempių atsiradimą. Dėl atsiradusių įtempių susidaro įtrūkių plonuosiuose sluoksniuose.

Padėklo įtaką įtrūkių susidarymui galima paaiškinti tuo, kad skirtingi padėklai turi skirtingą paviršinę energiją ir skirtingą terminį plėtimosi koeficientą. Be to, vieni yra labiau linkę oksiduotis nei kiti. Alloy600 padėklo paviršinė energija yra galimai didesnė nei kitų padėklų. Todėl salelės ir padėklo sąveika yra stipresnė. Tokiu atveju

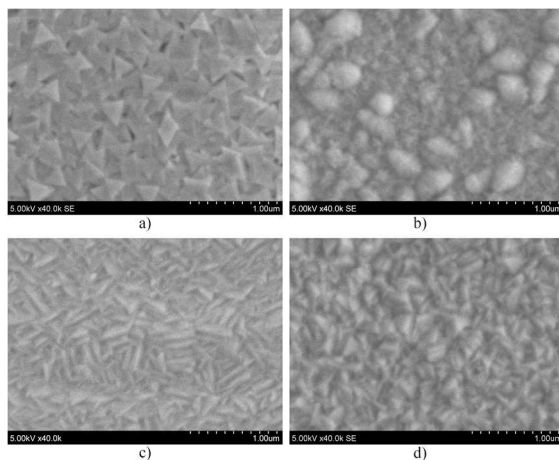


salelėms reikia suartėti mažesniu atstumu, kad įvyktų jų susijungimas, o tai lemia mažesnę salelių šoninėse kraštinėse esančių atomų poslinkį. Vadinasi, ir mažesnius įtempius.



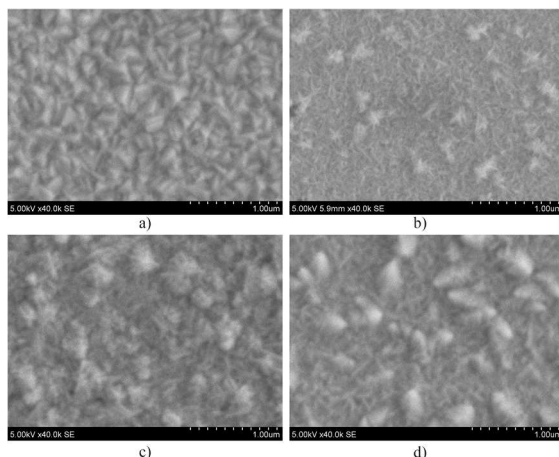
**3.12 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant  $11,3 \text{ m}^2/\text{g}$  paviršiaus ploto miltelius ant  $\text{SiO}_2$  padėklų, topografinės nuotraukos: a)  $T_s = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_g = 0,2 \text{ nm/s}$ , b)  $T_s = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_g = 0,2 \text{ nm/s}$ , c)  $T_s = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_g = 0,2 \text{ nm/s}$ , d)  $T_s = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_g = 0,8 \text{ nm/s}$ , e)  $T_s = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_g = 0,8 \text{ nm/s}$ , f)  $T_s = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_g = 0,8 \text{ nm/s}$ , g)  $T_s = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_g = 1,6 \text{ nm/s}$ , h)  $T_s = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_g = 1,6 \text{ nm/s}$ , i)  $T_s = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_g = 1,6 \text{ nm/s}$

Augimo greitis ir padėklo temperatūra turi įtakos ne tik įtrūkių susidarymui, bet ir grūdelių dydžiui, formai ir išsidėstymui (**3.12 pav.** ir **3.13 pav.**). Kylant temperatūrai didėja difuzijos nuotolis, o didėjant augimo greičiui auga grūdelių skaičius ploto vienetu. Vadinasi, didinant padėklo temperatūrą formuojasi didesni grūdeliai, o didinant augimo greitį – mažesni grūdeliai (**3.12 pav.**).



**3.13 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių topografinės nuotraukos esant skirtingai vyraujančiai orientacijai: a)  $v_g = 1,6$  nm/s,  $T_s = 600$  °C, SiO<sub>2</sub> padėklas,  $S_{BET} = 201,3$  m<sup>2</sup>/g, (111) vyraujanti orientacija, b)  $v_g = 1,6$ ,  $T_s = 600$  °C, Si(100) padėklas,  $S_{BET} = 6,2$  m<sup>2</sup>/g, (200) vyraujanti orientacija, c) Alloy600,  $v_g = 0,2$ ,  $T_s = 450$  °C,  $S_{BET} = 6,2$  m<sup>2</sup>/g, (220) vyraujanti orientacija [D2], d) Alloy600,  $v_g = 1,2$ ,  $T_s = 600$  °C,  $S_{BET} = 11,3$  m<sup>2</sup>/g, (311) vyraujanti orientacija

Be to, keičiant nusodinimo parametrus, formuojasi skirtingą paviršiaus morfologiją turintys sluoksniai. Tačiau toks kitimas pastebimas tik naudojant aukštą padėklų temperatūrą ir didelį augimo greitį (**3.13 pav.**). Panašius rezultatus yra gavęs C. Mansilla ir G. Laukaitis [173, 225]. Augimas gerai sutampa su tekstūros koeficiento kitimu. Sluoksnių, kurių vyraujanti orientacija yra (111), paviršiaus morfologija atrodo kaip **3.13 pav. a** dalyje. Sluoksniai, kurių vyraujanti orientacija yra (200), atitinka pavaizduotąją **3.13 pav. b** dalyje. (220) orientaciją atitinka **3.13 pav. c** dalyje, o (311) orientaciją – **3.13 pav. d** dalyje pavaizduota morfologija.



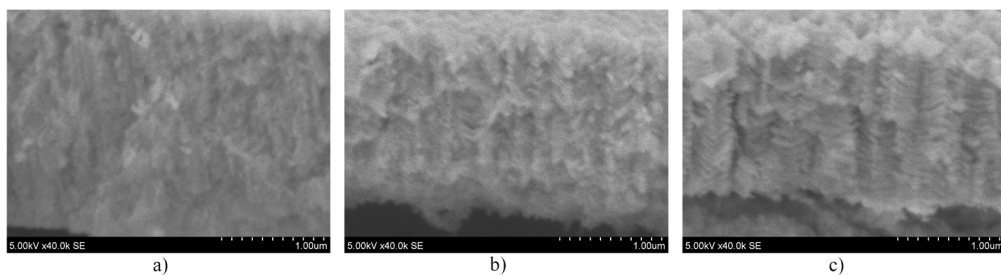
**3.14 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių topografinės nuotraukos esant (311) vyraujančiai orientacijai: a) Alloy600,  $v_g = 1,2$  nm/s,  $T_s = 600$  °C, 11,3 m<sup>2</sup>/g, b) SiO<sub>2</sub>,  $v_g = 1,6$  nm/s,  $T_s = 600$  °C, 38,8 m<sup>2</sup>/g [D1], c) Alloy600,  $v_g = 0,8$  nm/s,  $T_s = 600$  °C, 11,3 m<sup>2</sup>/g, d) Alloy600,  $v_g = 0,4$  nm/s,  $T_s = 600$  °C, 11,3 m<sup>2</sup>/g

Didėjant kristalografinių orientacijų skaičiui sluoksnyje ir jų tekstūros koeficientams, grūdeliai sudaro vis didesnius klasterius (**3.14 pav.** ir **3.7 lent.**). **3.14 pav. a** dalyje vyraujanti orientacija yra (311). Be šios orientacijos, sluoksnis auga ir (111), (200), (220) orientacijų kryptimis. Tačiau šių orientacijų tekstūros koeficientai yra daug mažesni, palyginti su (311) orientacijos (**3.7 lent.**). **3.14 pav. d** dalyje SDC sluoksnis auga (111), (200), (220), (311), (222) ir (400) kryptimis, o šalutinių orientacijų tekstūros koeficientai (**3.7 lent.**) yra artimesni vyraujančios orientacijos tekstūros koeficientams.

### 3.7 lentelė. Plonųjų SDC sluoksnių tekstūros koeficientai

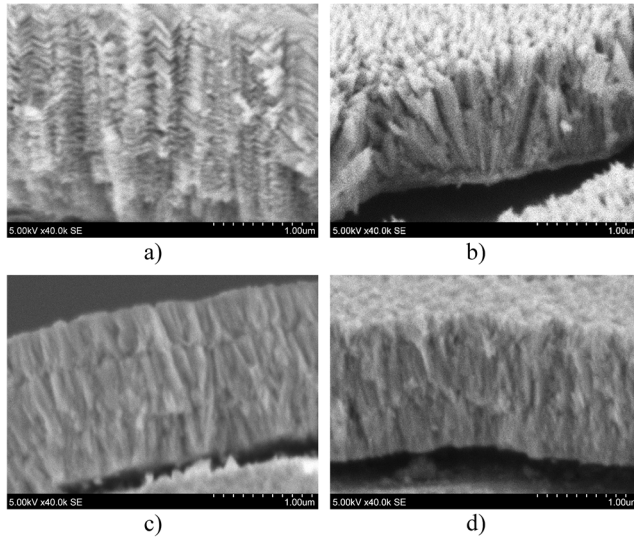
$v_g$ , nm/s	$T_s$ , °C	Padėklas	$S_{BET}$ , m <sup>2</sup> /g	$T_{(hkl)}$					
				<111>	<200>	<220>	<311>	<222>	<400>
1,2	600	SiO <sub>2</sub>	11,3	0,2	0,3	0,2	3,2	-	-
1,6	600	SiO <sub>2</sub>	38,8	0,6	1,6	0,1	2,3	0,3	-
0,8	600	Alloy600	11,3	0,3	1,0	0,7	2,3	-	0,8
0,4	600	Alloy600	11,3	0,6	1,0	0,9	2,5	0,4	0,7

SDC sluoksnių skerspjūvių nuotraukose matyti, kad augimas atitinka Movčano ir Demčišino bei Grovenoro struktūriniais zoniniais modeliais aprašytą augimą *zonoje I* ir *zonoje T* [159, 160]. Žemoje temperatūroje (50–150 °C) sluoksniai auga formuodami smulkius grūdelius (**3.15 pav., a, b**). Grūdeliai didėja kylant temperatūrai. Naudojant 300 °C temperatūros padėklus, grūdeliai pradeda formuoti kolonas augdami vienas ant kito (**3.15 pav., c**). Dar aukštesnėje temperatūroje išryškėja koloninė struktūra (**3.16 pav., a**).



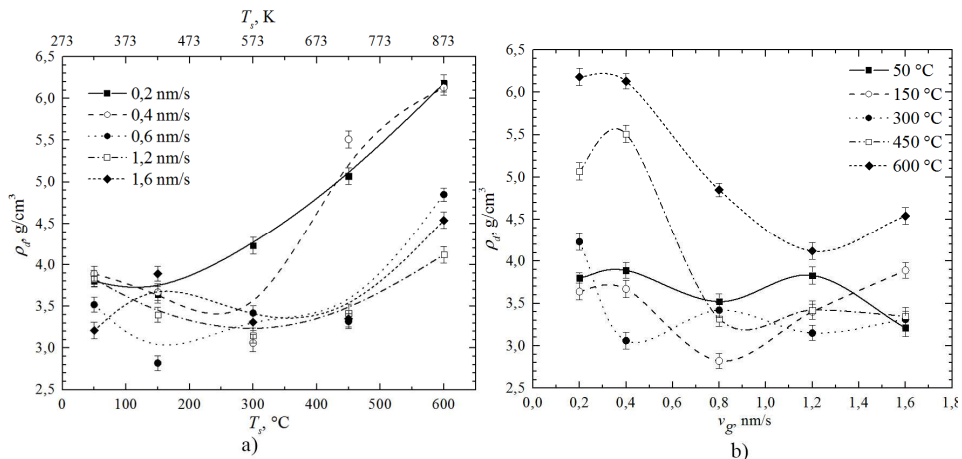
**3.15 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant 11,3 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius ant Alloy600 padėklų ir palaikant 0,8 nm/s augimo greitį, skerspjūvio nuotraukos: a)  $T_s = 50$  °C, b)  $T_s = 150$  °C, c)  $T_s = 300$  °C

Aukštoje temperatūroje sluoksnių augimo pobūdis kinta priklausomai nuo vyraujančios orientacijos (**3.16 pav.**). Sluoksniai, turintys (111) vyraujančią orientaciją, auga kolonomis – grūdeliai yra išsidėstę vienas ant kito. Sluoksniai, turintys (200), (220) ir (311) vyraujančias orientacijas, auga kolonomis, sudarytomis iš pailgų grūdelių.



**3.16 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų ant Alloy600 padėklų, skerspjūvio nuotraukos: a)  $v_g = 0,2$  nm/s,  $T_s = 600$  °C,  $11,3$  m<sup>2</sup>/g (111), b)  $v_g = 1,6$  nm/s,  $T_s = 450$  °C,  $6,2$  m<sup>2</sup>/g (200), c)  $v_g = 0,2$  nm/s,  $T_s = 450$  °C,  $6,2$  m<sup>2</sup>/g (220), d)  $v_g = 1,2$  nm/s,  $T_s = 600$  °C,  $11,3$  m<sup>2</sup>/g (311)

Tankio skaičiavimai (**3.17 pav.**) leidžia patvirtinti, kad sluoksniai auga *zonoje I* ir *zonoje T*. Abiejose zonose augantys sluoksniai pasižymi mažu tankiu dėl didelio grūdelių ribų ir nanometrinių dydžio porų skaičiaus [159, 160]. Esant žemai temperatūrai plonųjų SDC sluoksnių tankis yra  $\sim 3,50$  g/cm<sup>3</sup> (**3.17 pav., a**) (teorinis tankis 7,15 g/cm<sup>3</sup>). Be to, didelę įtaką tankiui daro mikroįtrūkiai. Kylant padėklo temperatūrai plonųjų SDC sluoksnių tankis didėja. Naudojant 600 °C temperatūros padėklus tankis siekia 6,18 g/cm<sup>3</sup>. Didelę įtaką plonųjų sluoksnių tankiui daro augimo greitis (**3.17 pav., b**). Didėjant augimo greičiui tankis mažėja, nes esant dideliame augimo greičiui susidaro didesnis porų, grūdelių ir grūdelių ribų tankis ploto vienetu.

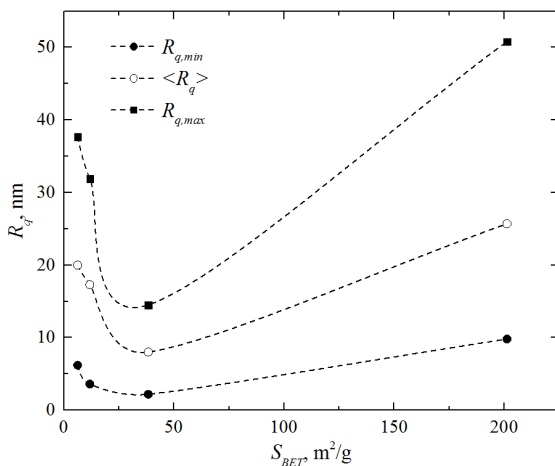


**3.17 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant 201,3 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius, tankio ( $\rho_d$ ) priklausomybės nuo a) padėklo temperatūros ( $T_s$ ) ir b) augimo greičio ( $v_g$ )

**Išvados.** SDC sluoksnių augimas atitinka Movčano ir Demčišino bei Grovenoro struktūriniais zoniniais modeliais aprašytą augimą *zonoje 1* ir *zonoje T*. Žemoje temperatūroje (50–150 °C) sluoksniai auga formuodami smulkius grūdelius, turi porų ir įtrūkių, o tankis yra ~3,50 g/cm<sup>3</sup> (teorinis tankis 7,15 g/cm<sup>3</sup>). Grūdeliai didėja didėjant temperatūrai. Naudojant 300 °C temperatūros padėklus, grūdeliai pradeda formuoti kolonas augdami vienas ant kito. Dar aukštesnėje temperatūroje išryškėja koloninė struktūra. Sluoksniai, turintys (111) vyraujančią orientaciją, auga kolonomis, kai grūdeliai yra išsidėstę vienas ant kito. Sluoksniai, turintys (200), (220) ir (311) vyraujančias orientacijas, auga kolonomis, sudarytomis iš pailgų grūdelių. Be to, plonieji SDC sluoksniai, suformuoti ant 300 °C ir aukštesnės temperatūros padėklų, yra homogeniški, neturintys įtrūkių ir didesnio tankio. Naudojant 600 °C temperatūros padėklus tankis siekia 6,18 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.5. Plonųjų SDC sluoksnių paviršiaus šiurkštumo tyrimas

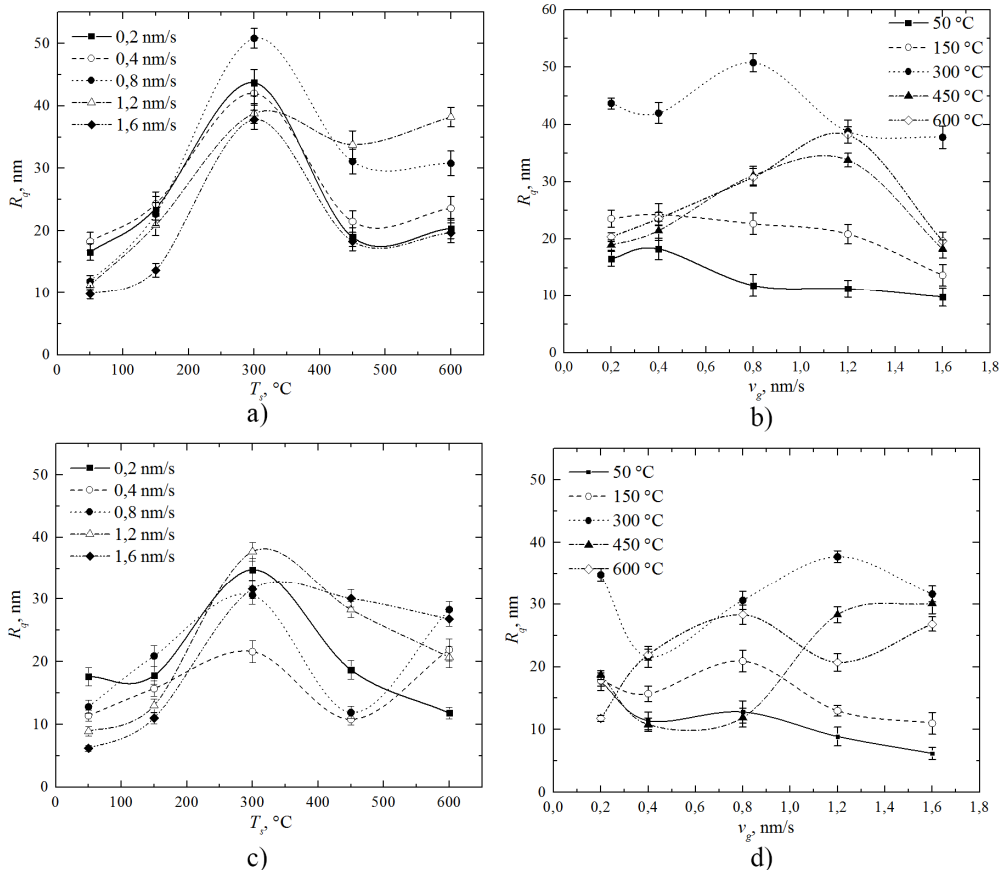
Kietakūnio oksido kuro elementų našumui ir jutiklių tikslumui daro įtaką jų komponentų ominė varža, sandūros tarp elektrolito ir anodo varža bei dvigubi elektriniai sluoksniai tarp elektrodų bei elektrolito [226]. Dvigubi elektriniai sluoksniai lėtina deguonies jonų difuziją. Tačiau tyrimais įrodyta, kad dvigubo elektrinio sluoksnio įtaka sumažėja esant didesniam elektrolito šiurkštumui [227]. Be to, atlikus tyrimus su kietakūnio oksido kuro elementais, kur elektrolitas yra YSZ, o anodas yra Ni/YSZ keramika, paaiškėjo, kad, padidinus Ni kontakto su YSZ elektrolitu plotą, sandūros varža tarp elektrolito ir anodo sumažėjo [228]. Vadinasi, esant didesniam paviršiaus šiurkštumui, t. y. paviršiaus plotui, turėtų sumažėti sandūros varža.



**3.18 pav.** SDC sluoksnių paviršiaus šiurkštumo ( $R_q$ ) priklausomybė nuo garinamų miltelių savitojo paviršiaus ploto  $S_{BET}$ , čia  $R_{q,min}$  – mažiausios paviršiaus šiurkštumo vertės naudojant tam tikro  $S_{BET}$  miltelius,  $R_{q,max}$  – didžiausios paviršiaus šiurkštumo vertės naudojant tam tikro  $S_{BET}$  miltelius ir  $\langle R_q \rangle$  – paviršiaus šiurkštumo verčių vidurkis naudojant tam tikro  $S_{BET}$  miltelius

Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų ant SiO<sub>2</sub> padėklų, paviršiaus šiurkštumo skaičiavimai parodė, kad jis kinta nuo 2,2 nm iki 50,8 nm (**3.8 lent.**), priklausomai

nuo nusodinimo parametru. Naudojant 6,2 m<sup>2</sup>/g, 11,3 m<sup>2</sup>/g ir 38,8 m<sup>2</sup>/g savitojo paviršiaus ploto miltelius, SDC sluoksnių paviršiaus šiurkštumas ( $\langle R_q \rangle$ , nuo 20 nm iki 8 nm) mažėja naudojant didesnio  $S_{BET}$  miltelius (**3.18 pav.**). Tačiau, garinant 201,3 m<sup>2</sup>/g savitojo paviršiaus ploto miltelius, SDC sluoksnių šiurkštumas padidėja ( $\langle R_q \rangle = 25,7$  nm). Toks pat kitimo pobūdis pastebimas atidedant mažiausių ir didžiausių šiurkštumo verčių priklausomybes nuo miltelių  $S_{BET}$  (**3.18 pav.**).



**3.19 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių paviršiaus šiurkštumo ( $R_q$ ) priklausomybė nuo padėklo (SiO<sub>2</sub>) temperatūros ( $T_s$ ) ir sluoksnių augimo greičio ( $v_g$ ): a) ir b)  $S_{BET} = 201,3$  m<sup>2</sup>/g, c) ir d)  $S_{BET} = 6,2$  m<sup>2</sup>/g

Plonųjų SDC sluoksnių paviršiaus šiurkštumo priklausomybė nuo padėklo temperatūros yra netiesinė. Paviršiaus šiurkštumas yra didesnis naudojant aukštesnės, t. y. 50–300 °C, temperatūros padėklus (**3.19 pav., a**). Tačiau kai naudojama padėklo temperatūra yra 300–600 °C, sluoksnių paviršiaus šiurkštumas yra mažesnis esant didesnei padėklo temperatūrai. 300 °C yra ribinė temperatūra. Augimo greitis taip pat turi įtakos paviršiaus šiurkštumui. Palaikant didesnę SDC sluoksnių augimo greitį, jų paviršiaus šiurkštumas yra mažesnis. Tačiau toks kitimas pastebimas tik naudojant žemą padėklo temperatūrą (**3.19 pav., b**), garinant 201,3 m<sup>2</sup>/g miltelius. Taip yra, nes

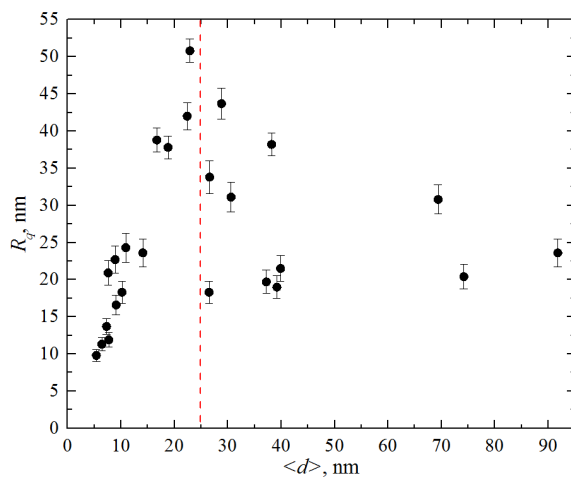
didėjant augimo greičiui formuojasi mažesnės salelės, o CeO ir CeO<sub>2</sub> molekulių šuoliai nuo salelių link padėklo intensyvėja. Panašius rezultatus gavo ir kiti autoriai, t. y. A. Galdikas ir kt., nagrinėdami plonųjų YSZ sluoksnių paviršiaus šiurkščio priklausomybes nuo elektronų pluoštelio galios [229], ir D. Virbukas, tyrinėdamas plonųjų SDC sluoksnių paviršiaus šiurkščio ir grūdelių išilginių matmenų priklausomybes nuo augimo greičio [230]. Aukštoje temperatūroje (450–600 °C) sluoksnių paviršiaus šiurkštumas padidėja palaikant 0,8–1,2 nm/s augimo greitį. Šiurkščio didėjimą galima aiškinti tuo, kad aukštoje temperatūroje galėjo prasidėti CeO<sub>2</sub> ir CeO disociacija. Dėl to galėjo sumažėti atomų šuolių nuo salelių intensyvumas, o augimas tapo chaotiškesnis. Sluoksnių, suformuotų garinant mažesnio paviršiaus ploto miltelius, paviršiaus šiurkštumo vertės yra labiau išsibarsčiusios: 6,2 m<sup>2</sup>/g (**3.19 pav., c, d**) ir 201,3 m<sup>2</sup>/g (**3.19 pav., a, b**). Tai ypač gerai matoma palyginus sluoksnių paviršiaus šiurkštumo priklausomybes nuo augimo greičio (**3.19 pav., b, d**). Tokį kitimą galėjo nulemti (111) vyraujančios orientacijos plokštumų pasikeitimas, kitų orientacijų kristalografinių plokštumų atsiradimas ir jų kiekis (**3.3–3.6 lent.**) bei intensyvesnė CeO<sub>2</sub> ir CeO disociacija.

Be to, yra žinoma, kad paviršiaus šiurkštumas didėja augant kristalitų dydžiui [231]. Nubrėžus visų SDC sluoksnių, suformuotų ant SiO<sub>2</sub> padėklų garinant 201,3 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius, paviršiaus šiurkštumo priklausomybę nuo kristalitų dydžio, matomas paviršiaus šiurkštumo didėjimas augant kristalitų dydžiui (**3.20 pav.**). Tačiau paviršiaus šiurkštumas didėja tik iki tol, kol kristalitai pasiekia ~25 nm dydį. Vėliau pastebimas paviršiaus šiurkštumo mažėjimas didėjant kristalitų dydžiui. Vadinasi, yra dar vienas veiksnys, darantis įtaką paviršiaus šiurkštumo kitimui. Pasak J. Zhang, plonųjų Cu sluoksnių paviršiaus šiurkštumas mažėja naudojant aukštesnės temperatūros padėklus, nes kylant padėklo temperatūrai didėja paviršinis adatomų difuzijos greitis ir nuotolis [232]. Dar tiksliau paviršiaus šiurkštumo priklausomybę nuo adatomų difuzijos nuotolio aprašo A. Galdikas [233]. Remiantis jo teorija galima paaiškinti gautas paviršiaus šiurkščio priklausomybes nuo temperatūros ir kristalitų dydžio.

**3.8 lentelė.** SDC sluoksnių paviršiaus šiurkštumo ( $R_q$ ) vertės esant skirtingiems formavimo parametrams: augimo greičiui ( $v_g$ ), padėklo temperatūrai ( $T_s$ ) ir garinamų miltelių savitajam paviršiaus plotui ( $S_{BET}$ )

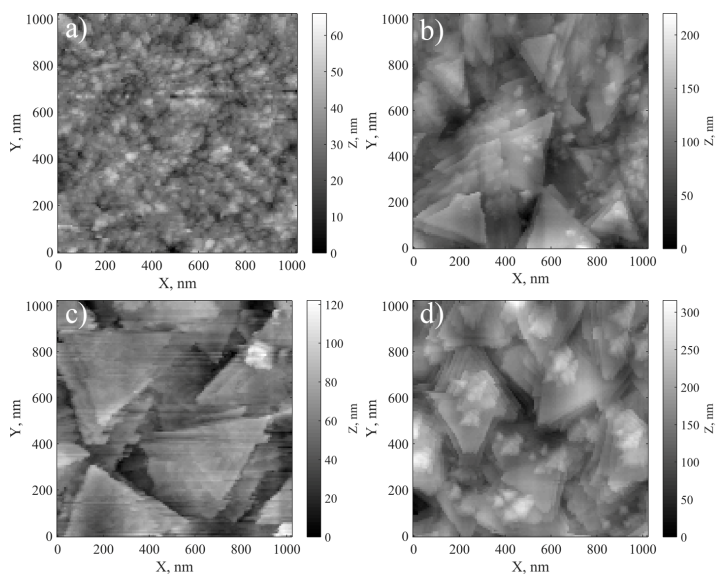
$v_g$ , nm/s	$T_s$ , °C	$R_q$ , nm							
		$S_{BET}=6,2$ m <sup>2</sup> /g	$S_n$ , nm	$S_{BET}=11,3$ m <sup>2</sup> /g	$S_n$ , nm	$S_{BET}=38,8$ m <sup>2</sup> /g	$S_n$ , nm	$S_{BET}=201,3$ m <sup>2</sup> /g	$S_n$ , nm
0,2	50	17,6	1,4	16,5	1,2	7,2	0,5	16,6	1,4
	150	17,8	1,4	14,2	1,0	8,8	0,6	23,6	1,9
	300	34,8	1,8	23,5	1,6	7,1	0,5	43,7	2
	450	18,7	1,5	19,6	1,4	10,1	0,7	19,0	1,5
	600	11,8	0,9	31,0	1,2	4,8	0,4	20,4	1,6
0,4	50	11,4	0,9	3,6	0,3	2,2	0,2	18,3	1,4
	150	15,7	1,3	14,1	0,9	7,9	0,6	24,3	1,9
	300	21,6	1,7	21,9	1,5	9,3	0,7	42,0	1,9
	450	10,8	0,9	14,3	1,0	6,8	0,5	21,5	1,7
	600	21,9	1,8	9,3	0,7	7,7	0,5	23,6	1,9
0,8	50	12,8	1,0	14,3	1,0	6,0	0,4	11,9	0,9
	150	20,9	1,7	17,2	1,2	7,1	0,5	22,7	1,8
	300	30,6	1,5	27,1	1,9	14,5	1,0	50,8	1,6
	450	11,9	1,0	19,2	1,3	6,8	0,5	31,1	1,9
	600	28,3	1,3	20,4	1,4	6,3	0,4	30,8	1,9
1,2	50	8,9	0,7	10,8	0,8	5,4	0,4	11,3	0,9
	150	13,0	1,0	17,1	1,2	8,4	0,6	20,9	1,7
	300	37,7	1,5	29,3	1,6	11,2	0,8	38,8	1,6
	450	28,3	1,3	23,2	1,6	11,3	0,8	33,8	1,2
	600	20,7	1,7	3,6	0,3	8,5	0,6	38,2	1,6
1,6	50	6,2	0,5	5,0	0,4	4,6	0,3	9,8	0,8
	150	11,0	0,9	14,1	1,0	4,7	0,3	13,7	1,0
	300	31,6	1,5	31,9	1,2	12,3	0,9	37,8	1,5
	450	30,1	1,4	19,2	1,3	11,9	0,8	18,3	1,5
	600	26,8	1,1	12,4	0,9	8,7	0,6	19,7	1,6





**3.20 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų ant  $\text{SiO}_2$  padėklų garinant  $201,3 \text{ m}^2/\text{g}$  paviršiaus ploto miltelius, paviršiaus šiurkštumo priklausomybė ( $R_q$ ) nuo kristalitų dydžio ( $\langle d \rangle$ )

Yra žinoma, kad taikant rentgeno difrakcijos metodą galima apskaičiuoti kristalitų matmenis tik skersai plonojo sluoksnio. Apskaičiuavus yra primama, kad kristalitai yra sferinės formos, t. y. jų skersiniai ir išilginiai matmenys vienodi. Realybėje yra kitaip – skersiniai ir išilginiai matmenys skiriasi. Naudojant žemą padėklų temperatūrą, kai adatomų paviršinės difuzijos greitis yra mažas, atomai, pasiekę salelės paviršių, pasilieka ant jo. Adatomai neatlieka šuolių nuo salelių paviršiaus. Todėl galima manyti, kad kristalitai auga sparčiau vertikaliaja kryptimi nei horizontaliaja. Didėjant temperatūrai, formuojasi vis didesnių skersinių matmenų kristalitai. Todėl šiurkštumas didėja. Tačiau kylant temperatūrai didėja adatomų difuzijos nuotolis, salelės auga platesnės, mažėja santykis tarp kristalitų skersinių ir išilginių matmenų. Galiausiai, difuzijos nuotoliui viršijus skersinius kristalitų matmenis (~25 nm), adatomai geba nušokti nuo salelės viršaus į gilesnius sluoksnius, paviršius pasidaro lygesnis, plonųjų sluoksnių tankis – didesnis, o išilginiai matmenys tampa gerokai didesni už skersinius. Todėl sluoksnių paviršiaus šiurkštumas sumažėja.



**3.21 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų ant  $\text{SiO}_2$  padėklų garinant  $201,3 \text{ m}^2/\text{g}$  paviršiaus ploto miltelius (augimo greitis  $1,6 \text{ nm/s}$ ), AFM paveikslai: a)  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , b)  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , c)  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  ir d)  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros padėklai

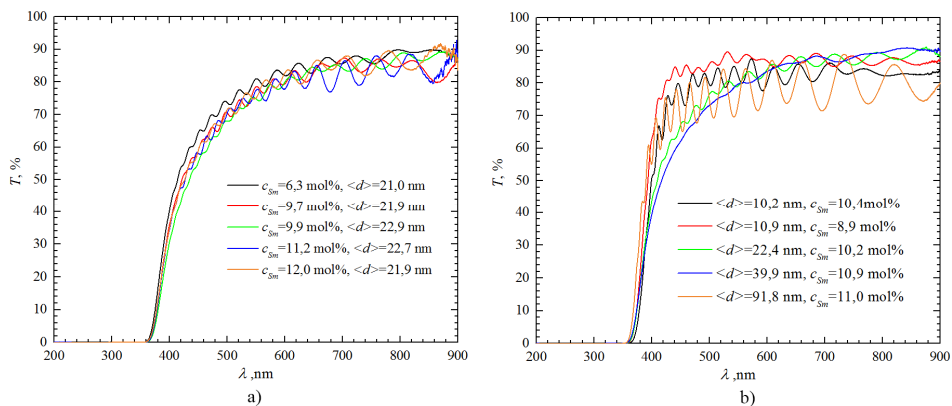
Aprašytas augimo pobūdis gerai matomas AFM nuotraukose (**3.21 pav.**). Esant palyginti nedideliam kristalitų dydžio (skersinių matmenų) pokyčiui ( $18,8\text{--}26,5 \text{ nm}$ ), naudojant  $300\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros padėklus, išilginiai matmenys išauga apie  $200 \text{ nm}$  (**3.21 pav., b, c**).

**Išvados.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų ant  $\text{SiO}_2$  padėklų, paviršiaus šiurkštumo skaičiavimai parodė, kad paviršiaus šiurkštumas mažėja naudojant didesnio – tarp  $6,2 \text{ m}^2/\text{g}$  ir  $38,8 \text{ m}^2/\text{g}$  –  $S_{BET}$  miltelius. Garinant  $201,3 \text{ m}^2/\text{g}$  savitojo paviršiaus ploto miltelius, SDC sluoksnių šiurkštumas padidėja.

Plonųjų SDC sluoksnių paviršiaus šiurkštumo priklausomybė nuo padėklo temperatūros yra netiesinė. Paviršiaus šiurkštumas yra didesnis naudojant aukštesnės –  $50\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$  – temperatūros padėklus. Tačiau kai naudojami  $300\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros padėklai, sluoksnių paviršiaus šiurkštumas yra mažesnis esant didesnei padėklo temperatūrai. Tokį kitimą galima sieti su kristalitų augimo pobūdžiu kylant padėklo temperatūrai. Šiurkštumas didėja tik iki tol, kol kristalitai pasiekia  $\sim 25 \text{ nm}$  dydį. Vėliau pastebimas paviršiaus šiurkštumo mažėjimas didėjant kristalitų dydžiui, nes kylant padėklo temperatūrai didėja paviršinis adatomų difuzijos greitis ir nuotolis. Vadinasi, žemoje temperatūroje kristalitai sparčiau auga vertikaliąja kryptimi, o aukštoje temperatūroje – horizontaliąja kryptimi. Kristalitų matmenims pasiekus  $\sim 25 \text{ nm}$ , išilginiai matmenys yra gerokai didesni už skersinius.

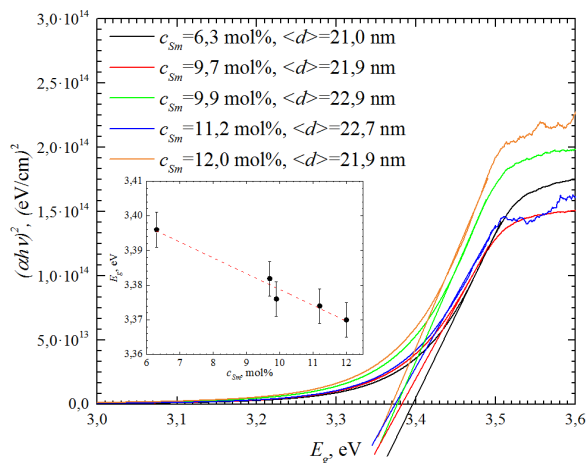
### 3.6. Plonųjų SDC sluoksnių draustinės juostos nustatymas

Plonieji SDC sluoksniai yra optiškai skaidrūs, praleidžia regimąją spinduliuotę. Tai leidžia patvirtinti ir optinio pralaidumo matavimai (3.22 pav.). Sluoksnių optinis pralaidumas yra apie 80 %. Jis mažėja trumpėjant šviesos bangos ilgiui, t. y. didėja absorbcija. Ties 360 nm pralaidumas yra lygus 0 %. Optinio pralaidumo grafikų forma šiek tiek skiriasi priklausomai nuo kristalitų dydžio ir priemaišų koncentracijos. Remiantis tuo galima manyti, kad skiriasi plonųjų SDC sluoksnių draustinės juostos plotis.



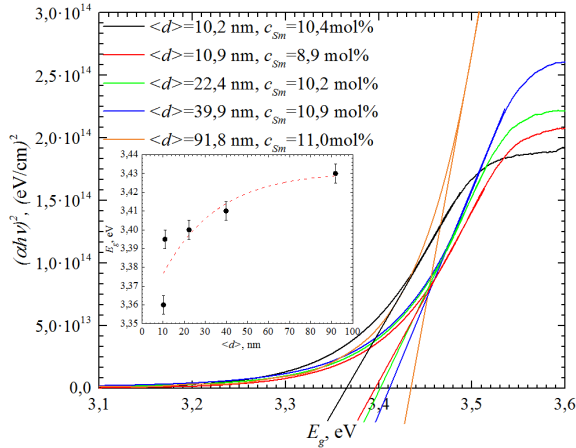
3.22 pav. Optinio pralaidumo ( $T$ ) spektrai: a) kintant Sm priemaišų koncentracijai ( $c_{Sm}$ ) ir b) kintant kristalitų dydžiui ( $\langle d \rangle$ )

Siekiant išsiaiškinti priemaišų įtaką draustinės juostos pločiui, buvo pasirinkti sluoksniai, turintys panašaus dydžio kristalitus. Kristalitų dydis varijavo apie  $22 \pm 1 \text{ nm}$ . Tokiu atveju galima nevertinti kristalitų dydžio įtakos atliekant draustinės juostos skaičiavimus (3.9 lent.). Atlikti draustinės juostos pločio skaičiavimai leido patvirtinti prieš tai buvusį samprotavimą. Kai priemaišų koncentracija didėja nuo 6,3 mol% iki 12 mol%, draustinės juostos plotis mažėja nuo 3,4 eV iki 3,37 eV (3.23 pav.).



3.23 pav.  $(h\nu\alpha)^2$  priklausomybė nuo  $E_g$  fotonų energijos ir draustinės juostos pločio ( $E_g$ ) priklausomybė nuo priemaišų koncentracijos ( $c_{Sm}$ )

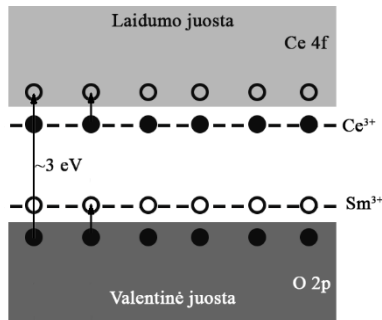
Siekiant išsiaiškinti kristalitų dydžio įtaką draustinės juostos pločiui, buvo atlikti skaičiavimai su plonaisiais SDC sluoksniais, kuriuose priemaišų koncentracija yra panaši. Šiuo atveju priemaišų koncentracija varijavo apie  $10,6 \pm 1,5$  mol%. Atlikus skaičiavimus buvo nustatyta, kad draustinės juostos plotis didėja augant kristalitų dydžiui (3.24 pav.).



3.24 pav.  $(h\nu)^2$  priklausomybė nuo  $E_g$  fotonų energijos ir draustinės juostos pločio ( $E_g$ ) priklausomybė nuo kristalitų dydžio ( $\langle d \rangle$ )

Draustinės juostos pločio mažėjimą kylant priemaišų koncentracijai galima paaiškinti akceptorinių lygmenų susidarymu virš valentinės juostos. Dėl to sumažėja elektrono šuoliui reikiama energija (3.25 pav.).

Kristalitų dydis keičia draustinės juostos plotį dėl to, kad mažėjant kristalitų dydžiui didėja deguonies vakansijų skaičius, nes auga paviršiaus plotas, kuriame gali vykti redukcija [234]. Didėjant vakansijų skaičiui, auga ir redukuoto  $Ce^{3+}$  koncentracija. Tokiu būdu susidaro donorinis  $Ce^{3+}$  lygmuo po laidumo juosta. Vadinasi, draustinės juostos plotis turėtų mažėti.



3.25 pav. Elektronų energijos lygmenys Sm priemaišomis legiruotuose nanokristaliniuose  $CeO_{2-\delta}$  sluoksniuose [235, 236]

Draustinės juostos pločio skaičiavimai (3.9 lent.) esant kitiems plonesiems sluoksniams neparodė konkrečios priklausomybės nuo nusodinimo parametru,

kristalitų dydžio ar priemaišų koncentracijos. Taip nutiko dėl suminės kristalitų dydžio, Sm priemaišų ir kintančios vyraujančios kristalografinės orientacijos įtakos.

**3.9 lentelė.** Draustinės juostos pločio vertės esant skirtingiems formavimo parametrams: augimo greičiui ( $v_g$ ), padėklo temperatūrai ( $T_s$ ) ir garinamų miltelių savitajam paviršiaus plotui ( $S_{BET}$ )

$v_g$ , nm/s	$T_s$ , °C	$E_g$ , eV			
		$S_{BET} = 6,2$ m <sup>2</sup> /g	$S_{BET} = 11,3$ m <sup>2</sup> /g	$S_{BET} = 38,8$ m <sup>2</sup> /g	$S_{BET} = 203,3$ m <sup>2</sup> /g
0,2	50	3,34	3,38	3,38	3,40
	150	3,47	3,39	3,39	3,38
	300	3,34	3,35	3,37	3,36
	450	3,39	3,40	3,39	3,40
	600	3,42	3,42	3,40	3,42
0,4	50	3,37	3,36	3,41	3,36
	150	3,38	3,39	3,37	3,40
	300	3,37	3,36	3,39	3,40
	450	3,41	3,39	3,40	3,41
	600	3,38	3,41	3,41	3,43
0,8	50	3,32	3,36	3,42	3,33
	150	3,39	3,37	3,42	3,36
	300	3,37	3,40	3,41	3,38
	450	3,40	3,37	3,41	3,36
	600	3,39	3,42	3,42	3,40
1,2	50	3,33	3,33	3,43	3,32
	150	3,34	3,38	3,45	3,39
	300	3,37	3,38	3,44	3,40
	450	3,36	3,37	3,46	3,40
	600	3,42	3,41	3,42	3,41
1,6	50	3,29	3,32	3,46	3,34
	150	3,31	3,37	3,46	3,37
	300	3,29	3,38	3,46	3,36
	450	3,36	3,37	3,46	3,35
	600	3,40	3,42	3,47	3,44

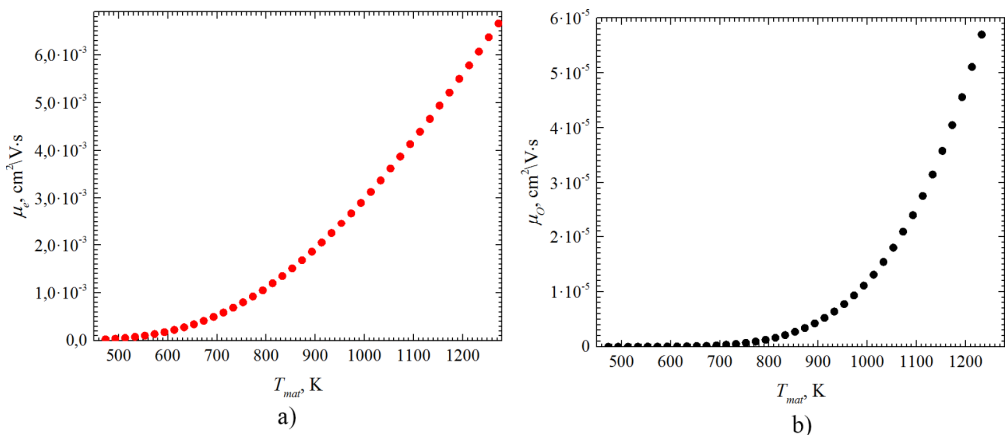
**Išvados.** Plonieji SDC sluoksniai yra optiškai skaidrūs ir praleidžia regimąją spinduliuotę. Kai priemaišų koncentracija didėja nuo 6,3 mol% iki 12 mol%, draustinės juostos plotis mažėja nuo 3,4 eV iki 3,37 eV, nes susidaro daugiau akceptorinių lygmenų virš valentinės juostos. Kristalitų dydžiui augant nuo 10,2 nm

iki 91,8 nm, draustinės juostos plotis didėja nuo 3,36 eV iki 3,43 eV, nes didėjant kristalitų dydžiui mažėja deguonies vakansijų skaičius, o kartu ir redukuoto  $Ce^{3+}$  koncentracija, t. y. susidaro mažiau donorinių  $Ce^{3+}$  lygmenų po laidumo juosta.

### 3.7. Plonųjų SDC sluoksnių elektrinių savybių tyrimas

Savitajo laidžio matavimai (danga suformuota ant  $Al_2O_3$  padėklų) ir skaičiavimai parodė, kad plonųjų SDC sluoksnių savitasis laidis kinta nuo  $3,4 \cdot 10^{-8}$  S/cm iki 0,011 S/cm (**3.10 lent.**). Vertės paimtos esant 600 °C matavimo temperatūrai. Didžiausia SDC savitajo laidžio vertė yra panaši į kitų autorių gautąją vertę: 15SCD – 0,013 S/cm (**1.9 pav.**). Plonųjų SDC sluoksnių laidis yra mažesnis nei  $Bi_2V_{1,9}Cu_{0,1}O_{5,535}$  (0,33 S/cm) (**1.12 pav.**),  $La_{0,85}Sr_{0,15}Ga_{0,2}Mg_{0,2}O_{2,825}$  (0,0301 S/cm) (**1.10 pav.**), bet didesnis už 8YSZ (0,0064 S/cm) (**1.8 pav.**),  $La_{1,8}Gd_{0,2}Mo_2O_9$  (0,0071 S/cm) (**1.13 pav.**),  $La_{9,75}Sr_{0,25}Si_6O_{26,875}$  (0,010 S/cm) (**1.14 pav.**) ir daugelį kitų [13-15, 18-21, 55, 57-62, 64-69, 72, 75-86, 88, 91, 92]. Tokį didelį suformuotų sluoksnių SDC savitąjį laidį gali lemti kristalitų dydis, grūdelių forma, grūdelių orientacija, priemaišų koncentracija,  $Ce^{3+}$  koncentracija.

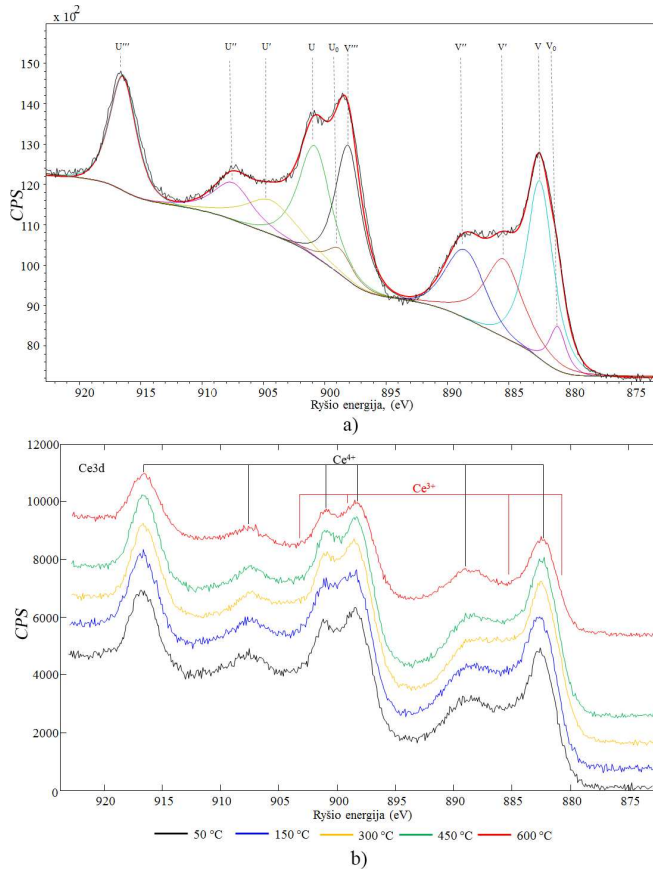
Cerio oksidą legiravus mažesnio valentingumo priemaišomis (Sm, Gd) sukuriama deguonies vakansijos ( $2[V_{O}^{\bullet}] \approx [RE'_{Ce}]$ ), medžiaga pasidaro laidus deguonies jonams [23]. Taip pat yra žinoma, kad mažėjant deguonies slėgiui ir kylant temperatūrai cerio oksidas netenka deguonies. Dėl to susidaro deguonies vakansijos ir elektronai  $2[V_{O}^{\bullet}] \approx [e']$ , įvyksta  $Ce^{4+}$  redukcija į  $Ce^{3+}$  [24-27]. Elektronų koncentracija yra du kartus didesnė nei sukurtų deguonies vakansijų ir daug kartų didesnė už priemaišinių atomų koncentraciją  $2[V_{O}^{\bullet}] \approx [e'] \gg [RE'_{Ce}]$ . Be to, elektronų judris yra 100 kartų didesnis nei deguonies jonų judris (**3.26 pav.**). Judriai apskaičiuoti pasinaudojant (**2.15**) ir (**2.16**) formulėmis. Atsižvelgiant į judrių skirtumą, galima teigti, kad išivyrėja elektroninis laidumas. SDC yra joninis-elektroninis laidininkas, kuriame vienos ar kitos laidžio komponentės dominavimas priklauso nuo deguonies slėgio.



**3.26 pav.** Teoriškai apskaičiuoti judriai: a) elektronų ir b) deguonies jonų

**3.10 lentelė.** Vakansijų aktyvacijos energijos ( $E_A$ ) ir savitojo deguonies jonų laidžio ( $\sigma$ ) vertės (matavimo temperatūra 600 °C) plonuosiuose SDC sluoksniuose, esant skirtingam augimo greičiui ( $v_g$ ), padėklo temperatūrai ( $T_s$ ) formavimo metu ir garinamų miltelių savitajam paviršiaus plotui ( $S_{BET}$ )<sup>[D1, D2]</sup>

$v_g$ , nm/s	$T_s$ , K	$S_{BET} = 6,2 \text{ m}^2/\text{g}$		$S_{BET} = 11,3 \text{ m}^2/\text{g}$		$S_{BET} = 38,8 \text{ m}^2/\text{g}$		$S_{BET} = 203,3 \text{ m}^2/\text{g}$	
		$E_A$ , eV	$\sigma$ , S/cm	$E_A$ , eV	$\sigma$ , S/cm	$E_A$ , eV	$\sigma$ , S/cm	$E_A$ , eV	$\sigma$ , S/cm
0,2	50	0,954	2,7E-03	0,889	1,5E-03	0,950	5,8E-03	0,905	1,2E-06
	150	0,965	2,6E-03	0,930	1,2E-03	0,925	4,5E-03	0,856	2,5E-03
	300	0,973	1,2E-03	0,854	2,2E-03	0,921	5,6E-03	0,921	1,6E-03
	450	0,770	1,1E-02	0,855	7,7E-03	0,929	6,2E-03	0,902	2,6E-03
	600	0,993	4,2E-03	0,959	7,3E-03	0,951	6,6E-03	0,944	6,5E-03
0,4	50	0,898	3,0E-07	0,895	1,3E-06	0,917	5,7E-06	0,896	4,4E-07
	150	0,928	1,5E-03	0,857	1,6E-03	0,913	1,7E-03	0,970	9,0E-04
	300	0,883	3,0E-03	0,806	2,3E-03	0,931	4,7E-03	0,835	1,5E-03
	450	0,959	4,2E-03	0,876	2,2E-03	0,922	6,5E-03	0,895	3,3E-03
	600	0,901	4,5E-03	0,941	1,1E-02	0,963	6,3E-03	0,988	7,3E-03
0,8	50	0,916	1,4E-06	0,928	5,3E-06	0,950	2,6E-06	0,881	4,6E-07
	150	0,976	8,2E-04	0,868	8,3E-04	0,989	3,0E-04	0,999	3,3E-04
	300	0,876	2,5E-03	0,912	6,3E-04	0,927	5,4E-03	0,806	2,0E-03
	450	0,954	4,9E-03	0,910	8,8E-04	0,930	7,5E-03	0,879	1,0E-03
	600	0,929	4,4E-03	0,930	3,9E-03	0,958	6,0E-03	0,872	5,7E-03
1,2	50	0,950	1,7E-06	0,993	6,3E-07	0,950	3,9E-06	0,867	2,7E-07
	150	1,042	5,8E-06	1,008	2,1E-04	0,921	6,9E-04	0,982	6,1E-06
	300	0,862	1,3E-03	0,922	6,3E-04	0,929	6,7E-03	0,956	3,2E-04
	450	0,904	1,9E-03	0,970	4,6E-04	0,924	8,7E-03	0,873	1,2E-03
	600	0,921	4,6E-03	1,007	3,0E-03	0,959	6,2E-03	0,961	7,6E-04
1,6	50	0,882	4,6E-07	0,879	3,4E-08	0,923	8,3E-07	0,878	8,3E-07
	150	0,970	8,4E-06	0,954	5,4E-04	0,932	5,4E-04	0,854	9,2E-07
	300	0,912	1,8E-03	0,874	6,3E-07	0,925	5,5E-03	0,809	1,6E-03
	450	0,902	2,4E-03	0,853	8,0E-04	0,923	5,8E-03	0,915	6,8E-04
	600	0,902	4,6E-03	1,003	1,2E-03	0,923	6,3E-03	0,814	2,0E-03



**3.27 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant 6,2 m<sup>2</sup>/g miltelius ant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklų, XPS spektrai (Ce 3d orbitu): a) 300 °C padėklo temperatūra ir 0,2 nm/s augimo greitis [ $V_0$  – Ce<sup>3+</sup>3d<sub>5/2</sub>,  $V$  – Ce<sup>4+</sup>3d<sub>5/2</sub>,  $V'$  – Ce<sup>3+</sup>3d<sub>5/2</sub>,  $V''$  – Ce<sup>4+</sup>3d<sub>5/2</sub>,  $V'''$  – Ce<sup>4+</sup>3d<sub>5/2</sub>,  $U_0$  – Ce<sup>3+</sup>3d<sub>3/2</sub>,  $U$  – Ce<sup>4+</sup>3d<sub>3/2</sub>,  $U'$  – Ce<sup>3+</sup>3d<sub>3/2</sub>,  $U''$  – Ce<sup>4+</sup>3d<sub>3/2</sub>,  $U'''$  – Ce<sup>4+</sup>3d<sub>3/2</sub>] ir b) 0,2 nm/s augimo greitis [D<sup>2</sup>]

**3.11 lentelė.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant 6,2 m<sup>2</sup>/g miltelius ant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklų ir palaikant 0,2 nm/s augimo greitį, deguonies savitojo laidžio vertės ir Ce<sup>3+</sup> procentinė dedamoji [D<sup>2</sup>]

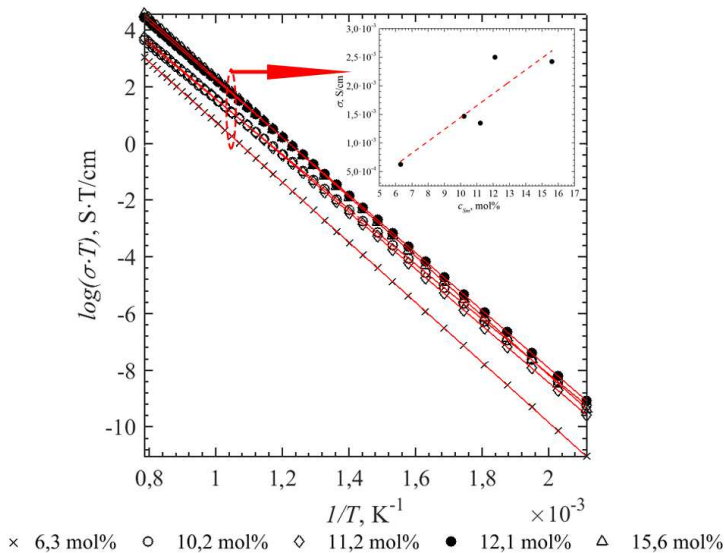
$\sigma$ , S/cm	2,7E-03	2,1E-04	1,2E-03	1,1E-02	4,2E-03
C <sub>Ce<sup>3+</sup></sub> , %	25,6	24,5	29,1	26,8	28,1

Samprotavimus leidžia patvirtinti plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant 6,2 m<sup>2</sup>/g miltelius ant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklų, XPS matavimai (**3.27 pav.**, **a**; **3.11 lent.**) [D<sup>2</sup>]. Sugretinti Ce 3d orbitų spektrai atrodo labai panašiai, aiškių Ce<sup>3+</sup> smailių nematyti. Tačiau, atlikus Ce 3d orbitų spektrų sutapdinimo procedūrą, apskaičiuota Ce<sup>3+</sup> koncentracija buvo gana didelė. Ce<sup>3+</sup> koncentracija plonuosiuose sluoksniuose kinta nuo 24,5 % iki 29,1 %. Aiškios sąsajos su savitojo laidžio kitimu nepastebėta (**3.11 lent.**). Galima manyti, kad savitasis laidis kinta dėl joninio laidžio dedamosios,



nes  $Ce^{3+}$  koncentracijos kitimas yra tik 5 % ribose. Tačiau  $Ce^{3+}$  koncentracija yra didelė. Be to, elektronų judris yra daug didesnis nei deguonies jonų (**3.26 pav.**). Elektroninio laidžio dedamoji turėtų būti didelė, galbūt netgi didesnė nei joninio laidžio dedamoji. Tačiau atliekant EIS matavimus atskirti joninio ir elektroninio laidžio komponentių neįmanoma naudojant dviejų Pt elektrodų konfigūraciją. Joninio laidžio ir elektroninio laidžio komponentes būtų galima atskirti vieną nuo kitos matavimams naudojant elektroninį arba joninį laidumą blokuojančius elektrodus arba pasinaudojant laidumo relaksacijos kreivėmis deguonies difuzijos koeficientui apskaičiuoti [237, 238]. Minėti metodai reikalauja specifinės įrangos ir brangių medžiagų. Pavyzdžiui, joninį laidumą blokuojantiems elektrodams formuoti yra naudojamas auksas [238]. Todėl toliau kalbama tik apie savitąjį laidį neišskiriant joninės ir elektroninės dedamosios.

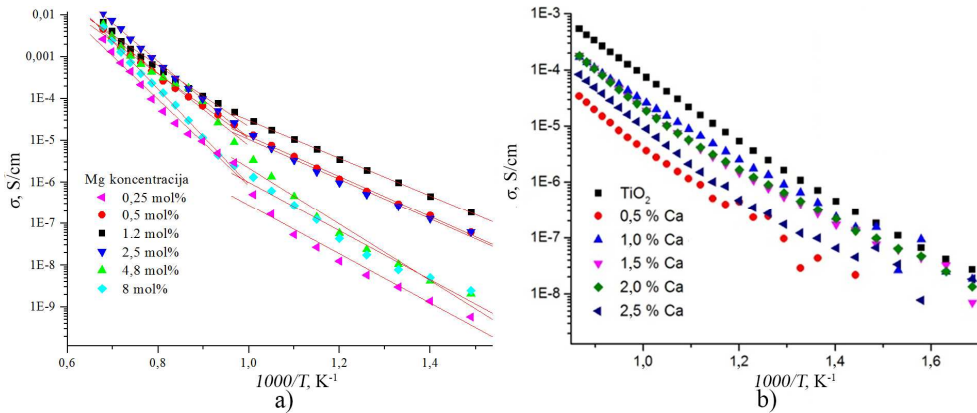
Pasinaudojant Arenijaus grafikai buvo atlikti deguonies vakansijų aktyvacijos energijos skaičiavimai (**3.10 lent.**). Nustatyta, kad aktyvacijos energija kinta nuo 0,77 eV iki 1,042 eV. Sugretinus aktyvacijos energijos vertes su savitojo laidžio vertėmis nebuvo pastebėta tendencingo savitojo laidžio kitimo priklausomai nuo aktyvacijos energijos. Todėl galima manyti, kad savitojo laidžio kitimui didžiausią įtaką daro plonųjų sluoksnių mikrostruktūra ir augimo pobūdis. Tačiau vis vien reikia įvertinti priemaišų koncentracijos įtaką savitajam laidumui. Arenijaus grafikai ir savitojo laidumo priklausomybės nuo Sm koncentracijos grafikai parodo, kad savitasis laidis didėja augant Sm priemaišų koncentracijai (**3.28 pav.**). Koncentracijos pasirinktos sluoksniams, kurių kristalitų dydis panašus (~22,7 nm). Todėl, siekiant įvertinti mikrostruktūros įtaką savitajam laidžiui, tolesnėje analizėje lyginami sluoksniai, turintys panašią priemaišų koncentraciją.



**3.28 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, turinčių skirtingą priemaišų koncentraciją, Arenijaus grafikai

Savitojo laidžio palyginimui galima pateikti kito mišraus protoninio-elektroninio laidininko (Mg ir Ca priemaišomis legiruoto  $TiO_2$ ) savitojo laidžio vertes (**3.29 pav.** ir

**3.12 lent.**) Legiruojuojant Ca priemaišomis savitasis laidis gaunamas mažesnis už gryno TiO<sub>2</sub> savitąjį laidį. Be to, legiruoto TiO<sub>2</sub> laidžio vertės yra 2–3 eilėmis mažesnės nei SDC. Todėl SDC yra geresnis joninis-elektroninis laidininkas. Mg legiruoto TiO<sub>2</sub> Arenijaus grafikai turi lūžį esant 780 °C matavimo temperatūrai. Lūžį lemia elektroninio laidumo atsiradimas aukštoje temperatūroje, o tai įrodo, kad legiruotas TiO<sub>2</sub> yra mišrusis laidininkas.



**3.29 pav.** Legiruotų plonųjų TiO<sub>2</sub> sluoksnių Arenijaus grafikai: a) Mg <sup>[D5]</sup> ir b) Ca <sup>[D4]</sup>

**3.12 lentelė.** Plonųjų Mg ir Ca priemaišomis legiruotų TiO<sub>2</sub> sluoksnių savitėji laidžiai esant skirtingai priemaišų koncentracijai <sup>[D4, D5]</sup>

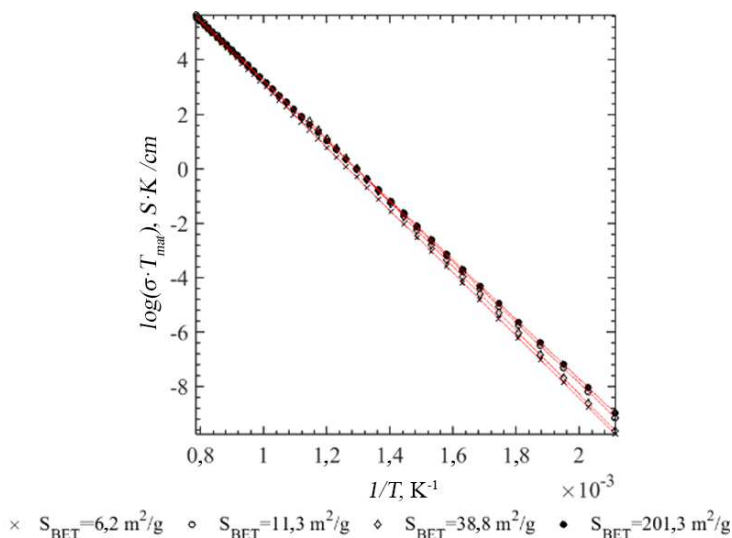
$c_{Mg_s}$ , mol%	0,25	0,50	1,20	2,50	4,80	8,0
$\sigma$ , S/cm	$2,68 \cdot 10^{-8}$	$2,18 \cdot 10^{-6}$	$6,17 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-7}$
$c_{Ca_s}$ , mol%	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50
$\sigma$ , S/cm	$2,12 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$9,24 \cdot 10^{-6}$	$5,51 \cdot 10^{-6}$	$5,48 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$

Siekiant išsiaiškinti, ar garinamų miltelių savitasis paviršiaus plotas daro įtaką plonųjų sluoksnių savitajam laidžiui, buvo nubrėžti Arenijaus grafikai (**3.30 pav.**). Grafikai brėžti sluoksniams, suformuotiems ant 600 °C temperatūros padėklų palaikant 0,2 nm/s augimo greitį. Šie sluoksniai pasirinkti, nes priemaišų koncentracija juose varijuoja apie 10,1 mol%, o koncentracijos nuokrypiai  $\pm 1,7$  mol% (**3.13 lent.**). Kituose sluoksniuose koncentracijos svyravimai didesni. Todėl galima nekreipti dėmesio į koncentracijos kitimo įtaką savitajam laidžiui.

**3.13 lentelė.** Samario koncentracijos ( $c_{Sm}$ ) plonuosiuose sluoksniuose vertės ir jų standartiniai nuokrypiai ( $S_n$ ) garinant skirtingo savitojo paviršiaus ploto ( $S_{BET}$ ) miltelius ( $v_g$  – augimo greitis,  $T_s$  – padėklo temperatūra)

$v_g$ , nm/s	$T_s$ , °C	$S_{BET} = 6,2 \text{ m}^2/\text{g}$		$S_{BET} = 11,3 \text{ m}^2/\text{g}$		$S_{BET} = 38,8 \text{ m}^2/\text{g}$		$S_{BET} = 201,3 \text{ m}^2/\text{g}$	
		$c_{Sm}$ , mol%	$S_n$ , mol%	$c_{Sm}$ , mol%	$S_n$ , mol%	$c_{Sm}$ , mol%	$S_n$ , mol%	$c_{Sm}$ , mol%	$S_n$ , mol%
0,2	600	11,7	0,2	9,9	1,1	10,7	1,9	8,9	1,8

SDC milteliai garuoja vykstant dalinei disociacijai kondensuotojoje fazėje. Garų srautą sudaro Sm, CeO<sub>2</sub>, CeO, Ce, O<sub>2</sub>. Esant mažam miltelių savitajam paviršiaus plotui, garų fazėje vyrauja CeO<sub>2</sub> junginys. Tačiau, miltelių savitajam paviršiaus plotui mažėjant, garų fazėje yra vis daugiau CeO ir Ce. Todėl galima manyti, kad sluoksnių formavimo metu gali susidaryti vis didesnis kiekis deguonies vakansijų, kurios lemia cerio redukciją iš Ce<sup>4+</sup> į Ce<sup>3+</sup>. Be to, garinamų miltelių paviršiaus plotas turi įtakos plonųjų SDC sluoksnių mikrostruktūrai ir paviršiaus morfologijai. Vadinasi, tokiu būdu gali pasikeisti plonųjų SDC sluoksnių savitasis laidis. Tačiau eksperimentai šių samprotavimų nepatvirtino. Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant skirtingo savitojo paviršiaus ploto miltelius ( $S_{BET}$ ) ant 600 °C temperatūros padėklų ir palaikant 0,2 nm/s augimo greitį, Arenijaus grafikai iš dalies sutampa (**3.30 pav.**). Todėl garinamų miltelių savitojo paviršiaus ploto įtaką galima atmesti.



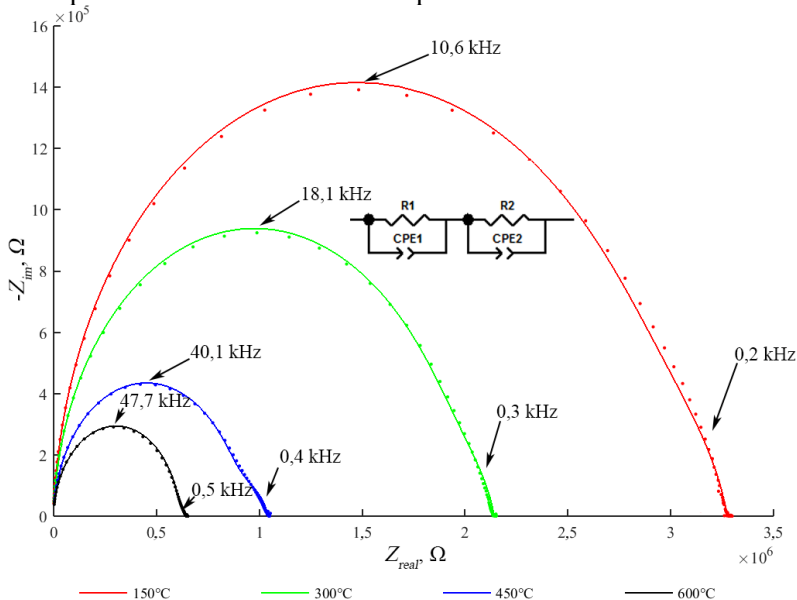
**3.30 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant skirtingo savitojo paviršiaus ploto miltelius ant 600 °C temperatūros Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklų ir palaikant 0,2 nm/s augimo greitį, Arenijaus grafikai

Pasinaudojant elektrocheminio impedanso matavimų rezultatais, buvo nubrėžti plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant 201,3 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius ir palaikant 0,4 nm/s augimo greitį, Naikvisto grafikai (**3.31 pav.**). Šie sluoksniai pasirinkti, nes priemaišų koncentracija juose varijuoja apie 10,3 mol%, o koncentracijos nuokrypiai ±1,1 mol% (**3.14 lent.**).

**3.14 lentelė.** Samario koncentracijos ( $c_{Sm}$ ) plonuosiuose sluoksniuose vertės ir jų standartiniai nuokrypiai ( $S_n$ ) garinant 201,3 m<sup>2</sup>/g savitojo paviršiaus ploto miltelius ant skirtingos temperatūros padėklų ( $T_s$ ) ir palaikant 0,4 nm/s augimo greitį ( $v_g$ )

$v_g$ , nm/s	$T_s = 50 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_s = 150 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_s = 300 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_s = 450 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_s = 600 \text{ }^\circ\text{C}$	
	$c_{Sm}$ , mol%	$S_n$ , mol%	$c_{Sm}$ , mol%	$S_n$ , mol%	$c_{Sm}$ , mol%	$S_n$ , mol%	$c_{Sm}$ , mol%	$S_n$ , mol%	$c_{Sm}$ , mol%	$S_n$ , mol%
0,4	10,4	1,6	8,9	0,7	10,2	0,6	10,9	1,3	11,0	1,4

Grafikuose yra matomi du pusapskritimai, kurie atitinka grūdelių ribų ir grūdelių impedanso vertes. Todėl sutapdinimas buvo atliekamas pasinaudojant lygtimi, kuri aprašo  $R_g|Q_g-R_{gr}|Q_{gr}$  grandinę ((2.9) formulė). Sutapdinimo kokybės kontrolė ir pirminių sutapdinimo verčių pasirinkimas buvo atliekamas pasinaudojant  $Z_{re}$  ir  $-Z_{im}$  priklausomybės nuo  $\log(\omega)$  grafikais (3.32 pav., a, b). Visuose trijuose grafikuose eksperimentinės kreivės turi sutapti su teorinėmis.

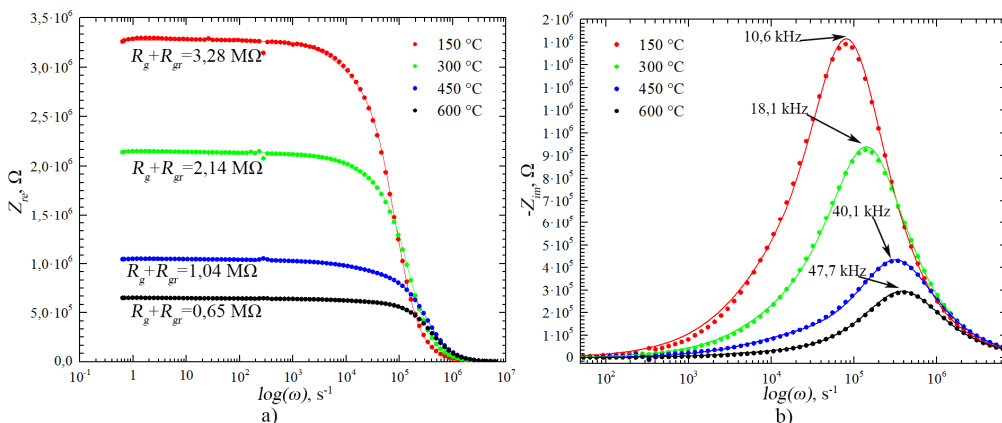


**3.31 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant 203,3 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius ir palaikant 0,4 nm/s augimo greitį, Naikvisto grafikai („—“ yra grafikai, gauti po sutapdinimo procedūros, „•“ yra eksperimentiniai grafikai)

Grūdelių ribų impedansą atitinkantis pusapskritimis yra daug mažesnis nei grūdelių impedansą atitinkantis pusapskritimis (3.31 pav.). Tokia Naikvisto grafiko forma yra dėl grūdelių (kristalitų) dydžio įtakos. Mažėjant grūdelių dydžiui, mažėja savitasis joninis laidis ir didėja savitasis elektroninis laidis (1.40 pav.). Savitojo joninio laidžio mažėjimą lemia išaugęs santykis tarp grūdelių pločio ( $L$ ) ir grūdelių ribų pločio ( $2b$ ):  $2b/L$  [127]. Kaip jau minėta anksčiau, grūdelių ribos, išsidėsčiusios lygiagrečiai su deguonies jonų migracijos kryptimi (statmenai elektrodams), turi įtakos joniniam laidumui (mažina joninį laidį) [31, 120]. Tačiau išmatuoto grūdelio tūrio savitojo laidžio išskaidyti į atskiras komponentes negalima, nes ekvivalentinėje grandinėje lygiagrečiai sujungtų komponentų varžų išskirti neįmanoma atlikus EIS matavimus (1.31 pav.) [118]. Todėl yra laikoma, kad aukštųjų dažnių srityje esantis pusapskritimis atitinka grūdelių tūrio laidį. Tačiau, grūdeliams mažėjant, lygiagrečiai išsidėsčiusių grūdelių ribų įtaka savitajam joniniam ir elektroniniam laidžiams didėja, nes didėja grūdelių ribų užimamas tūris ir mažėja grūdelių tūris. Dėl šių priežasčių grūdelių impedansą atitinkantis pusapskritimis užgožia grūdelių ribas atitinkantį pusapskritimą.

Todėl  $Z_{re}$  priklausomybės nuo  $\log(\omega)$  grafikuose vizualiai matoma tik suminė  $R_g + R_{gb}$  varža. Ji mažėja (nuo 3,28 MΩ iki 0,65 MΩ) plonuosiuose SDC

sluoksniuose, kurie buvo formuojami ant aukštesnės temperatūros padėklų. Atlikus sutapdinimo procedūrą (3.15 lent.) buvo išskirtos grūdelių ir grūdelių ribų varžos. Rezultatai parodė, kad grūdelių varža ( $R_g$ ) yra apie 10 kartų didesnė nei grūdelių ribų varža ( $R_{gr}$ ).



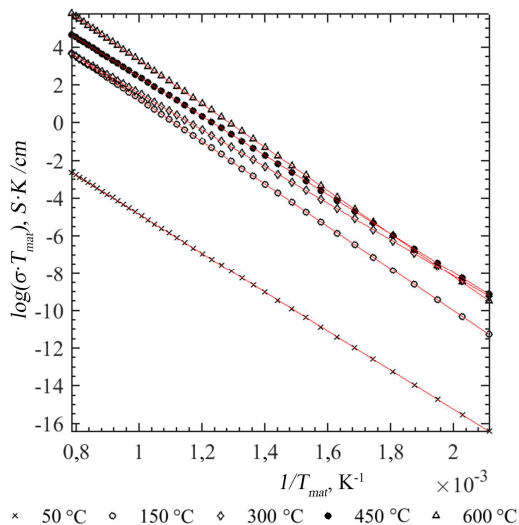
**3.32 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant 203,3 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius ir palaikant 0,4 nm/s augimo greitį, a)  $Z_{re}$  ir b)  $-Z_{im}$  priklausomybės nuo  $\log(\omega)$  („—“ yra grafikai, gauti po sutapdinimo procedūros, „•“ yra eksperimentiniai grafikai)

$-Z_{im}$  priklausomybės nuo  $\log(\omega)$  grafikuose vizualiai matoma tik viena smailė, atitinkanti grūdeliuose esančio deguonies relaksacijos dažnį, nors turėtų būti dvi. Jis didėja (nuo 10,6 kHz iki 47,7 kHz) plonuosiuose SDC sluoksniuose, kurie buvo formuojami ant aukštesnės temperatūros padėklų. Tačiau atlikus sutapdinimo procedūrą buvo išskirti du deguonies relaksacijos dažniai grūdeliuose ir grūdelių ribose. Relaksacijos dažniai skyrėsi apie 10 kartų. Deguonies relaksacijos dažnis grūdeliuose yra didesnis, o deguonies jonų relaksacijos laikas grūdeliuose ( $\tau_g$ ) yra iki 100 kartų trumpesnis nei grūdelių ribose ( $\tau_{gr}$ ) (3.15 lent.). Toks šių verčių kitimas rodo, kad savitasis laidis turėtų didėti naudojant aukštesnės temperatūros padėklus sluoksnių formavimo metu. Be to, atliekant analizę buvo pastebėta, kad tinkamą EIS matavimų rezultatų interpretaciją galima pateikti tik atlikus Naikvisto,  $Z_{re}$  ir  $-Z_{im}$  priklausomybes nuo  $\log(\omega)$  atitinkančių kreivių sutapdinimo procedūrą.

**3.15 lentelė.** Naikvisto grafikų sutapdinimo parametrai ( $R$  – varža,  $Q$  – pastoviosios fazės elemento talpa,  $\alpha$  – konstanta) ir gautos kritinio dažnio ( $f_c$ ) bei relaksacijos laiko ( $\tau$ ) vertės

$v_g$ , nm/s	$T_s$ , K	$R_g$ , $\Omega$	$R_{gr}$ , $\Omega$	$Q_g$ , F	$Q_{gr}$ , F	$\alpha_g$	$\alpha_{gr}$	$f_{cg}$ , Hz	$\tau_g$ , s	$f_{cgr}$ , Hz	$\tau_{gr}$ , s
0,4	50	9,80E+08	5,06E+07	5,60E-11	1,86E-09	0,69	0,70	2,90E+00	5,49E-02	1,69E+00	9,41E-02
	150	2,77E+06	5,05E+05	5,40E-12	1,33E-09	0,98	0,80	1,06E+04	1,50E-05	2,37E+02	6,72E-04
	300	1,86E+06	2,82E+05	4,72E-12	1,70E-09	0,98	0,80	1,81E+04	8,78E-06	3,32E+02	4,79E-04
	450	8,66E+05	1,76E+05	4,58E-12	2,35E-09	0,98	0,80	4,01E+04	3,97E-06	3,85E+02	4,14E-04
	600	6,02E+05	4,49E+04	5,54E-12	1,04E-08	0,98	0,80	4,77E+04	3,34E-06	3,41E+02	4,67E-04

Kiekybiniai savitojo laidžio skaičiavimai leidžia tai patvirtinti (**3.33 pav.** ir **3.10 lent.**). Pavyzdžiui, sluoksnių, suformuotų garinant 201,3 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius ir palaikant 0,4 nm/s augimo greitį (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), savitasis laidis yra 4,4·10<sup>-7</sup> S/cm, 9·10<sup>-4</sup> S/cm, 1,5·10<sup>-3</sup> S/cm, 3,3·10<sup>-3</sup> S/cm, 7,3·10<sup>-3</sup> S/cm naudojant atitinkamai 50 °C, 150 °C, 300 °C, 450 °C ir 600 °C temperatūros padėklus. Vertės paimtos esant 500 °C matavimo temperatūrai. Iš gautų rezultatų aišku, kad savitasis laidis tolydžiai didėja formavimo metu naudojant aukštesnės temperatūros padėklus. Vizualiai savitąjį laidį galima palyginti Arenijaus grafike (**3.33 pav.**). Jame matyti, kad visame matavimo temperatūros intervale savitasis laidis yra didesnis sluoksnių, suformuotų ant aukštesnės temperatūros padėklų. Be to, sluoksnio, suformuoto ant 50 °C temperatūros padėklo, savitasis laidis gerokai išsiskiria. Jis yra daug mažesnis nei kitų sluoksnių.



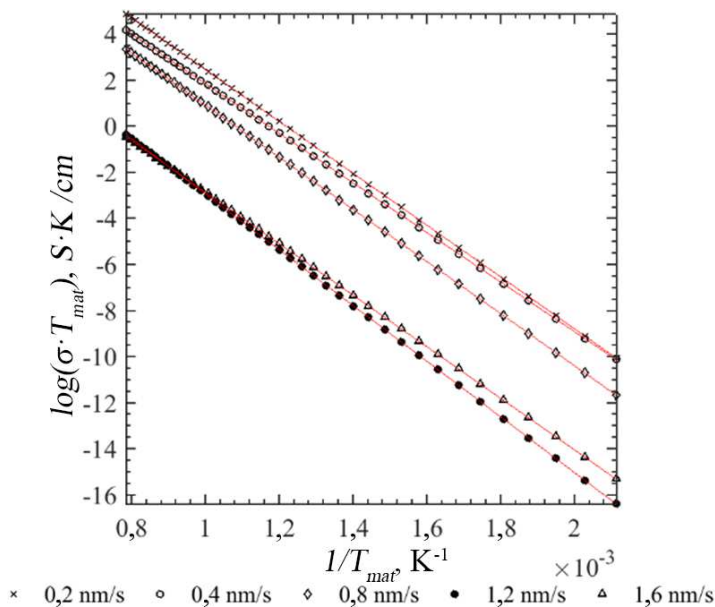
**3.33 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant 201,3 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius ir palaikant 0,4 nm/s augimo greitį, Arenijaus grafikai

Savitajam laidžiui įtakos turi ne tik padėklo temperatūra formavimo metu, bet ir sluoksnių augimo greitis (**3.34 pav.**). Pavyzdžiui, sluoksnių, suformuotų garinant 6,2 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius ant 150 °C Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklų (priemaišų koncentracija varijuoja apie 11,1 mol% (**3.16 lent.**)), savitasis laidis yra 2,6·10<sup>-3</sup> S/cm, 1,5·10<sup>-3</sup> S/cm, 8,2·10<sup>-4</sup> S/cm, 5,8·10<sup>-6</sup> S/cm, 8,4·10<sup>-6</sup> S/cm palaikant atitinkamai 0,2 nm/s, 0,4 nm/s, 0,8 nm/s, 1,2 nm/s, 1,6 nm/s augimo greitį.

**3.16 lentelė.** Samario koncentracijos ( $c_{Sm}$ ) plonuosiuose sluoksniuose vertės ir jų standartiniai nuokrypiai ( $S_n$ ) garinant 6,2 m<sup>2</sup>/g savitojo paviršiaus ploto miltelius ant 600 °C temperatūros padėklų ( $T_s$ ) ir palaikant skirtingą augimo greitį ( $v_g$ )

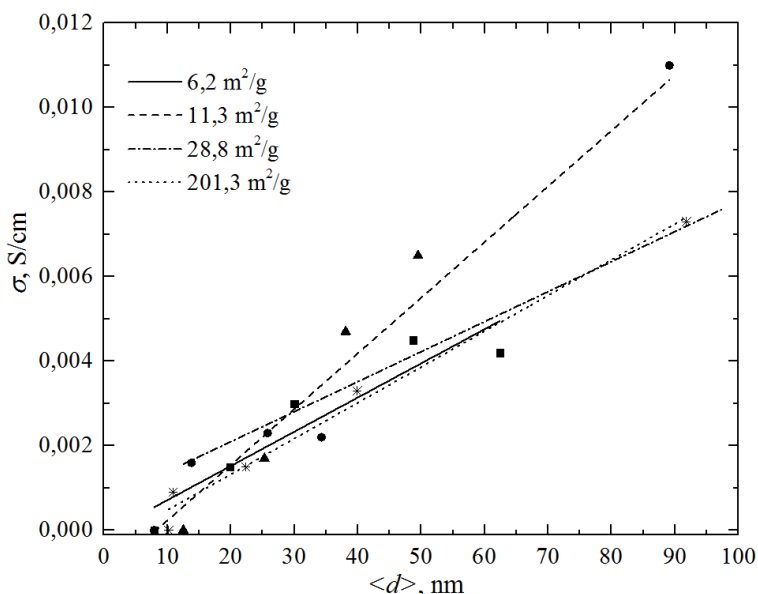
$T_s, ^\circ\text{C}$	$v_g = 0,2 \text{ nm/s}$		$v_g = 0,4 \text{ nm/s}$		$v_g = 0,8 \text{ nm/s}$		$v_g = 1,2 \text{ nm/s}$		$v_g = 1,6 \text{ nm/s}$	
	$c_{Sm}, \text{mol}\%$	$S_n, \text{mol}\%$	$c_{Sm}, \text{mol}\%$	$S_n, \text{mol}\%$	$c_{Sm}, \text{mol}\%$	$S_n, \text{mol}\%$	$c_{Sm}, \text{mol}\%$	$S_n, \text{mol}\%$	$c_{Sm}, \text{mol}\%$	$S_n, \text{mol}\%$
150	11,1	0,4	12,5	0,4	10,3	1,4	11,4	1,2	10,1	2,0

Galima pastebėti, kad sluoksnių, kurių formavimo metu buvo palaikomas didesnis augimo greitis, savitasis laidis yra mažesnis. Be to, sluoksniai, suformuoti palaikant didelį augimo greitį (1,2 nm/s ir 1,6 nm/s), išsiskiria itin mažu savituoju laidžiu (3.34 pav.).



**3.34 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant 6,2 m<sup>2</sup>/g paviršiaus ploto miltelius ant 150 °C temperatūros padėklų, Arenijaus grafikai [D2]

Savitojo laidumo priklausomybę nuo nusodinimo parametru galima sieti su plonųjų sluoksnių mikrostruktūros pokyčiais. Sluoksniai, suformuoti naudojant žemos temperatūros padėklus (50–150 °C) ir palaikant didelį augimo greitį (1,2–1,6 nm/s), turi įtrūkių (3.5 pav.), kurie lemia itin mažą savitąjį laidį (3,4E-08 S/cm–3,9E-06 S/cm). Be to, kristalitų dydžio kitimas priklausomai nuo nusodinimo parametru gerai koreliuoja su savitojo laidumo kitimu. Vadinasi, kristalitų dydžio augimą galima sieti su savitojo laidumo augimu (3.35 pav.). Kristalitų dydžiui esant apie 10–25 nm, savitojo laidžio vertės yra mažesnės nei 0,002 S/cm, o kai kristalitų dydis – apie 90 nm, savitojo laidžio vertės yra daugiau nei 0,006 S/cm.



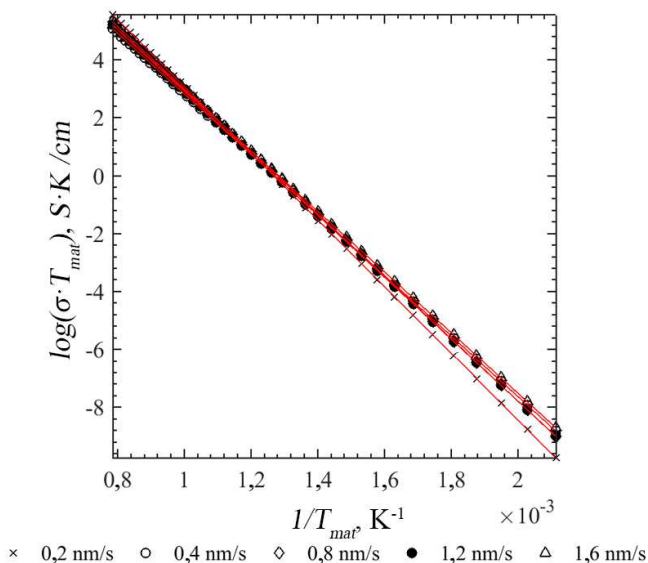
**3.35 pav.** Savitojo laidumo ( $\sigma$ ) priklausomybė nuo kristalitų dydžio ( $\langle d \rangle$ )

Yra manoma, kad savitąjį deguonies jonų laidį lemia grūdelių forma ir migracijos trajektorija ( $\{100\}$  mažiausia aktyvacijos energija) [116, 129]. Todėl buvo bandoma ieškoti sąsajos su grūdelių forma ir vyraujančia kristalitų orientacija. Tačiau koreliacijos nebuvo pastebėta. Pavyzdžiui, plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant  $6,2 \text{ m}^2/\text{g}$  paviršiaus ploto miltelius ant  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros padėklų, Arenijaus grafikai yra beveik identiški (**3.36 pav.**). Vyraujanti orientacija šiuose sluoksniuose kinta priklausomai nuo augimo greičio ( $0,2 \text{ nm/s}$ ,  $0,4 \text{ nm/s}$  ir  $0,8 \text{ nm/s}$  –  $\{111\}$  orientacija,  $1,2 \text{ nm/s}$  –  $\{311\}$  orientacija ir  $1,6 \text{ nm/s}$  –  $\{220\}$  orientacija). Taip galėjo nutikti dėl to, kad, be vyraujančios orientacijos grūdelių, dar yra ir kitas orientacijas turinčių grūdelių. Be to, kristalitų dydis daro didžiulę įtaką savitajam laidžiui (**3.35 pav.**). Dėl to gali būti užgožiamas grūdelių formos efektas. Priemaišų koncentracijos kitimo įtakos galima nepaisyti. Koncentracija varijuoja apie  $13,7 \text{ mol\%}$ , nuokrypiai  $\pm 2 \text{ mol\%}$  (**3.17 lent.**).

**3.17 lentelė.** Samario koncentracijos ( $c_{Sm}$ ) plonuosiuose sluoksniuose vertės ir jų standartiniai nuokrypiai ( $S_n$ ) garinant  $6,2 \text{ m}^2/\text{g}$  savitojo paviršiaus ploto miltelius ant  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros padėklų ( $T_s$ ) ir palaikant skirtingą augimo greitį ( $v_g$ )

$T_s, \text{ }^\circ\text{C}$	$v_g = 0,2 \text{ nm/s}$		$v_g = 0,4 \text{ nm/s}$		$v_g = 0,8 \text{ nm/s}$		$v_g = 1,2 \text{ nm/s}$		$v_g = 1,6 \text{ nm/s}$	
	$c_{Sm}, \text{ mol\%}$	$S_n, \text{ mol\%}$	$c_{Sm}, \text{ mol\%}$	$S_n, \text{ mol\%}$	$c_{Sm}, \text{ mol\%}$	$S_n, \text{ mol\%}$	$c_{Sm}, \text{ mol\%}$	$S_n, \text{ mol\%}$	$c_{Sm}, \text{ mol\%}$	$S_n, \text{ mol\%}$
600	11,7	0,2	14,7	2,2	14,5	1,9	13,8	1,6	14,0	0,1





**3.36 pav.** Plonųjų SDC sluoksnių, suformuotų garinant  $6,2 \text{ m}^2/\text{g}$  paviršiaus ploto miltelius ant  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros padėklų, Arenijaus grafikai

**Išvados.** Apskaičiuotas teorinis elektronų judris yra apie 100 kartų didesnis nei deguonies jonų judris plonuosiuose SDC sluoksniuose. Be to, išmatuota  $\text{Ce}^{3+}$  koncentracija yra  $24,5\text{--}29,1 \%$ . Vadinas, SDC yra joninis-elektroninis laidininkas, kuriame vienos ar kitos laidžio komponentės dominavimas priklauso nuo deguonies slėgio. Koreliacijos tarp vakansijų aktyvacijos energijos ir savitojo laidumo nebuvo pastebėta. Todėl galima manyti, kad savitojo laidžio kitimui didesnę įtaką daro plonųjų SDC sluoksnių mikrostruktūros pokyčiai. Buvo nustatyta, kad savitasis laidis didėja augant kristalitų dydžiui dėl sumažėjusio santykio tarp grūdelių ribų ( $2b$ ) ir grūdelių ( $L$ ): ( $2b/L$ ). Didžiausia savitojo laidžio vertė yra  $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ , kristalitų dydžiui esant  $80,6 \text{ nm}$  ir  $89,1 \text{ nm}$ .

### 3.8. Apibendrinimas

Formuojant SDC dangas buvo pastebėta, kad jų augimo greitis priklauso nuo naudojamos elektronų pluoštelio galios, o galia, kurios reikia tam pačiam augimo greičiui palaikyti, priklauso nuo pradinių miltelių savitojo paviršiaus ploto. Didesnis augimo greitis reikalauja didesnės elektronų pluoštelio galios. Tačiau naudojant mažesnio paviršiaus ploto miltelius galios poreikis mažėja. Pavyzdžiui, naudojant  $6,2 \text{ m}^2/\text{g}$  miltelius ir norint pasiekti  $0,2 \text{ nm/s}$  augimo greitį, reikia  $485 \text{ W}$  galios, o naudojant  $201,3 \text{ m}^2/\text{g}$  miltelius tam pačiam greičiui pasiekti reikalinga  $301 \text{ W}$  galia.

Atlikus EDS analizę paaiškėjo, kad cheminių elementų (Sm, Ce ir O) pasiskirstymas plonuosiuose SDC sluoksniuose yra tolygus. Tačiau Sm priemaišų koncentracija plonuosiuose sluoksniuose ( $11\text{--}12 \text{ mol}\%$ ) skiriasi nuo koncentracijos pradiniuose milteliuose ( $\sim 20 \text{ mol}\%$ ).

Atlikus XRD matavimus buvo nustatyta, kad plonieji SDC sluoksniai, suformuoti ant žemos temperatūros padėklų ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  ir  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ), turi (111),

(200), (220), (311), (222) ir (400) kristalografinės orientacijos atitinkančias smailes, t. y. fluorito tipo struktūrą, Fm3m erdvinę grupę. Be to, vyraujanti kristalografinė orientacija yra (111). Padėklo rūšies, garinamų miltelių savitojo paviršiaus ploto ir pradinių miltelių koncentracijos įtakos nepastebėta. Įtakos turi tik 450 °C ir aukštesnė padėklų temperatūra. Vyraujanti kristalografinė orientacija keičiasi aukštoje temperatūroje (450–600 °C) ir naudojant didelį augimo greitį (1,2–1,6 nm/s). Visais kitais atvejais vyraujanti orientacija išlieka (111). (111) orientacija keičiasi į (200), (220), (311) arba (222) priklausomai nuo miltelių savitojo paviršiaus ploto. Be to, didėjant garinamų miltelių savitajam paviršiaus plotui, vis mažiau sluoksnių keičia vyraujančią orientaciją. Dar daugiau, vyraujančią kristalografinę orientaciją labiausiai yra linkę keisti plonieji SDC sluoksniai, suformuoti ant Alloy600 padėklų, o mažiausiai – sluoksniai, suformuoti ant SiO<sub>2</sub> padėklų. Si(100) yra tarpinis variantas.

Kristalitų dydis auga, kylant padėklo temperatūrai. Tačiau ne visada. Naudojant aukštos temperatūros (450–600 °C) padėklus, kristalitų dydis gali sumažėti didesnėje temperatūroje dėl vyraujančios orientacijos plokštumos pasikeitimo ir papildomų orientacijų plokštumų ((200), (220), (311), (400)) kiekio. Be to, augimo greitis riboja kristalitų augimą. Didėjant augimo greičiui, formuojasi mažesni kristalitai.

Paviršiaus morfologijos tyrimai parodė, kad sluoksniai, suformuoti ant 50 °C temperatūros SiO<sub>2</sub>, Si(100) ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklų, turi įtrūkių. Tačiau sluoksniai, suformuoti ant Alloy600 padėklų, turi įtrūkių tik palaikant 1,6 nm/s augimo greitį. Padėklų rūšies įtaka dar labiau išryškėja 150 °C temperatūroje. Sluoksniai, suformuoti ant SiO<sub>2</sub> ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklų, turi įtrūkių, kai palaikomas 1,2 nm/s ir 1,6 nm/s augimo greitis. Sluoksniai, auginti ant Si(100) padėklų, turi įtrūkių tik palaikant 1,6 nm/s augimo greitį, o sluoksniai, formuoti ant Alloy600 padėklų, įtrūkių neturi. Be to, keičiant nusodinimo parametrus, formuojasi skirtingą paviršiaus morfologiją turintys sluoksniai. Didinant padėklo temperatūrą, formuojasi didesni grūdėliai, o didinant augimo greitį – mažesni grūdėliai. Grūdelių forma trikampė. Jų forma kinta naudojant aukštą padėklų temperatūrą ir didelį augimo greitį. Toks grūdelių augimas sutampa su tekstūros koeficiento kitimu. Pavyzdžiui, sluoksnių, kurių vyraujanti orientacija yra (111), grūdėliai turi trikampę formą.

Pasinaudojant SDC sluoksnių skerspjūvių nuotraukomis nustatyta, kad augimas atitinka Movčano ir Demčišino bei Grovenoro struktūriniais zoniniais modeliais aprašytą augimą *zonoje I* ir *zonoje T*. Žemoje temperatūroje (50–150 °C) sluoksniai auga formuodami smulkius grūdėlius, o aukštoje temperatūroje išryškėja koloninė struktūra. Sluoksnių augimo pobūdis kinta priklausomai nuo vyraujančios orientacijos. Sluoksniai, turintys (111) vyraujančią orientaciją, auga kolonomis – grūdėliai yra išsidėstę vienas ant kito. Sluoksniai, turintys (200), (220) ir (311) vyraujančias orientacijas, auga kolonomis, sudarytomis iš pailgų grūdelių.

SDC sluoksnių tankis yra 3,5 g/cm<sup>3</sup>, kai padėklo temperatūra žema, o naudojant 600 °C temperatūros padėklus tankis siekia 6,18 g/cm<sup>3</sup>.

Sluoksnių paviršiaus šiurkštumo skaičiavimai suteikė informaciją, kad garinant 6,2–38,8 m<sup>2</sup>/g savitojo paviršiaus ploto miltelius SDC sluoksnių paviršiaus šiurkštumas mažėja (<  $R_q$  >, nuo 20 nm iki 8 nm), o garinant 201,3 m<sup>2</sup>/g savitojo paviršiaus ploto miltelius šiurkštumas padidėja iki 25,7 nm. Be to, paviršiaus šiurkštumas didėja augant kristalitų dydžiui. Tačiau kristalitų dydžiui viršijus ~25 nm

paviršiaus šiurkštumas pradeda mažėti didėjant kristalitų dydžiui dėl skirtingo kristalitų augimo greičio statmenai padėklui ir lygiagrečiai su juo.

Plonieji SDC sluoksniai yra optiškai skaidrūs (optinis pralaidumas ~80 %), o draustinės juostos plotis kinta priklausomai nuo priemaišų koncentracijos ir kristalitų dydžio. Kai priemaišų koncentracija didėja nuo 6,3 mol% iki 12 mol%, draustinės juostos plotis mažėja nuo 3,4 eV iki 3,37 eV. Tačiau augant kristalitų dydžiui draustinės juostos plotis didėja.

XPS matavimai suteikė informacijos apie  $Ce^{3+}$  koncentraciją plonuosiuose sluoksniuose. Ji kinta nuo 24,5 % iki 29,1 %. Todėl plonieji SDC sluoksniai yra mišrūs joniniai-elektroniniai laidininkai.

Atlikus EIS matavimus buvo apskaičiuotas plonųjų SDC sluoksnių savitasis laidis. Laidžio skaičiavimai (600 °C) parodė, kad jis kinta nuo  $3,4 \cdot 10^{-8}$  S/cm iki 0,011 S/cm. Didžiausia savitojo laidžio vertė gauta esant sluoksniui, suformuotam garinant 6,2 m<sup>2</sup>/g savitojo paviršiaus ploto miltelius ant 450 °C temperatūros padėklo ir palaikant 0,2 nm/s augimo greitį. Be to, didžiausia SDC savitojo laidžio vertė yra panaši į gautąją kitų autorių: 15SCD – 0,013 S/cm [21]. Arenijaus ir savitojo laidumo priklausomybės nuo Sm koncentracijos grafikai rodo, kad savitasis laidis didėja augant Sm priemaišų koncentracijai. Be to, nustatyta, kad aktyvacijos energija kinta nuo 0,77 eV iki 1,042 eV. Savitajam laidžiui didelės įtakos turi plonųjų SDC sluoksnių mikrostruktūra ir paviršiaus morfologija. Sluoksniai, turintys įtrūkių, išsiskiria itin mažu savituoju laidžiu ( $3,4 \cdot 10^{-8}$ – $3,9 \cdot 10^{-6}$  S/cm). Be to, augant kristalitų dydžiui, didėja savitasis laidis. Kristalitų dydžiui esant apie 10–25 nm, savitojo laidžio vertės yra mažesnės nei  $2 \cdot 10^{-3}$  S/cm, o kai kristalitų dydis – apie 90 nm, savitojo laidžio vertės yra daugiau nei  $6 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Kristalografinės orientacijos kitimo įtakos nepastebėta.

## IŠVADOS

1. Pakeitus  $6,2 \text{ m}^2/\text{g}$  savitojo paviršiaus ploto SDC miltelius į  $201,3 \text{ m}^2/\text{g}$  savitojo paviršiaus ploto SDC miltelius, galia, kurios reikia tam pačiam augimo greičiui palaikyti, sumažėja apie 1,5 karto (nuo 485 W iki 301 W), nes dalelių paviršiuje esantys atomai turi silpnesnę ryšio energiją nei atomai dalelių tūryje. Vadinas, didėjant savitajam paviršiaus plotui žemėja lydymosi temperatūra.
2. Naudojant  $450\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros padėklus ir (arba) palaikant  $1,2\text{--}1,6 \text{ nm/s}$  augimo greitį, vyraujanti (111) kristalografinė orientacija keičiasi į (200), (220), (311) arba (222). Vyraujančią orientaciją labiausiai linkę keisti SDC sluoksniai, suformuoti ant Alloy600 padėklų, o mažiausiai – sluoksniai, suformuoti ant  $\text{SiO}_2$  padėklų.
3. Vyraujanti (111) kristalografinė orientacija yra linkusi keistis į (200), (220) arba (311), naudojant  $6,2 \text{ m}^2/\text{g}$  paviršiaus ploto SDC miltelius, į (220) arba (311), naudojant  $11,3 \text{ m}^2/\text{g}$  ir  $38,8 \text{ m}^2/\text{g}$  paviršiaus ploto SDC miltelius, ir į (311) arba (222), naudojant  $201,3 \text{ m}^2/\text{g}$  paviršiaus ploto SDC miltelius. Be to, didėjant SDC miltelių savitajam paviršiaus plotui vis mažiau sluoksnių keičia vyraujančią orientaciją.
4. Suformuotuose SDC sluoksniuose kristalitų dydis kinta nuo  $5,4 \text{ nm}$  iki  $149,3 \text{ nm}$ . Naudojamą padėklų temperatūrą keičiant nuo  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  iki  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  kristalitų dydis vidutiniškai išauga apie 8 kartus, o augimo greitį keičiant nuo  $0,2 \text{ nm/s}$  iki  $1,6 \text{ nm/s}$  kristalitų dydis sumažėja vidutiniškai apie 2 kartus.
5. Sluoksniai, suformuoti ant  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros  $\text{SiO}_2$ , Si(100) ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, yra homogeniški palaikant  $0,2\text{--}0,8 \text{ nm/s}$  augimo greitį, o sluoksniai, suformuoti ant Alloy600 padėklų, yra homogeniški naudojant  $0,2\text{--}1,6 \text{ nm/s}$  augimo greitį. SDC sluoksniai, suformuoti ant  $300\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros  $\text{SiO}_2$ , Si(100),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir Alloy600 padėklų, yra homogeniški palaikant  $0,2\text{--}1,6 \text{ nm/s}$  augimo greitį.
6. Keičiant naudojamą padėklų temperatūrą nuo  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  iki  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , trikampiai grūdeliai auga vienas ant kito sudarydami kolonas. Naudojant aukštą padėklų temperatūrą ( $450 \text{ }^\circ\text{C}$  ir  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ir didelį augimo greitį ( $1,2\text{--}1,6 \text{ nm/s}$ ), sluoksniai auga sudarydami kolonas iš pailgų grūdelių. Grūdeliai praranda trikampę formą dėl (111) vyraujančios orientacijos pasikeitimo į (200), (220), (311) arba (222).
7. Plonųjų SDC sluoksnių paviršiaus šiurkštumas kinta priklausomai nuo grūdelių išilginių bei skersinių matmenų. Šiurkštumas didėja kristalitų dydžiui augant iki  $25 \text{ nm}$ . Po to paviršiaus šiurkštumas pradeda mažėti dėl skirtingo kristalitų augimo greičio statmenai padėklui ir lygiagrečiai su juo.
8. Kristalitų dydžiui augant nuo  $10,2 \text{ nm}$  iki  $91,8 \text{ nm}$ , plonųjų SDC sluoksnių draustinės juostos plotis didėja nuo  $3,36 \text{ eV}$  iki  $3,43 \text{ eV}$ .
9. Augant kristalitų dydžiui, didėja savitasis laidis. Kristalitų dydžiui esant apie  $10\text{--}25 \text{ nm}$  savitojo laidžio vertės yra apie  $2 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ , o kai kristalitų dydis – daugiau nei  $80 \text{ nm}$ , savitojo laidžio vertės yra didesnės nei  $6 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ . Didžiausia savitojo laidžio vertė yra  $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ , kristalitų dydžiui esant  $80,6 \text{ nm}$  ir  $89,1 \text{ nm}$ .

## LITERATŪRA

1. AHMED, O. *Future Building Gas Sensing Applications*, in *Solid State Gas Sensors - Industrial Application*. 2012, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 3-12.
2. HARYANTO, A., et al. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy & Fuels*. 2005, 19(5), 2098-2106.
3. BOUDGHENE STAMBOULI, A. and E. TRAVERSA. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2002, 6(3), 295-304.
4. RAMAMOORTHY, R., et al. Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications. *Journal of Materials Science*. 2003, 38(21), 4271-4282.
5. GARZON, F., et al. Dense diffusion barrier limiting current oxygen sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1998, 50(2), 125-130.
6. MÉNIL, F., et al. Critical review of nitrogen monoxide sensors for exhaust gases of lean burn engines. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2000, 67(1-2), 1-23.
7. SHIMAMOTO, Y., et al. Performance and stability of potentiometric CO<sub>2</sub> gas sensor based on the Pt, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4SiO<sub>2</sub>/YSZ/Pt electrochemical cell. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2004, 99(1), 113-117.
8. PASIERB, P. and M. REKAS. Solid-state potentiometric gas sensors—current status and future trends. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2009, 13(1), 3-25.
9. BASTUCK, M., et al. A new approach to self-monitoring of amperometric oxygen sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015, 214, 218-224.
10. HUIJSMANS, J. P. P., et al. Intermediate temperature SOFC – a promise for the 21st century. *Journal of Power Sources*. 1998, 71(1-2), 107-110.
11. GE, B., et al. Sr<sub>2</sub>FeNbO<sub>6</sub> Applied in Solid Oxide Electrolysis Cell as the Hydrogen Electrode: Kinetic Studies by Comparison with Ni-YSZ. *Electrochimica Acta*. 2015, 151, 437-446.
12. BASU, R. N. *Materials for Solid Oxide Fuel Cells*, in *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*. 2007, Springer New York: New York, NY. 286-331.
13. KHARTON, V. V., et al. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ionics*. 2004, 174(1-4), 135-149.
14. SKINNER, S. J. and J. A. KILNER. Oxygen ion conductors. *Materials Today*. 2003, 6(3), 30-37.
15. SAMMES, N. M., et al. Bismuth based oxide electrolytes— structure and ionic conductivity. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999, 19(10), 1801-1826.
16. SCHRÖDER, F., et al. Temperature dependence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structural parameters close to the  $\alpha$ - $\delta$  phase transition. *Phase Transitions*. 2010, 83(5), 311-325.
17. BEVILACQUA, M., et al. Preparation, Characterization, and Electrochemical Properties of Pure and Composite LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>-Based Cathodes for IT-SOFC. *Chemistry of Materials*. 2007, 19(24), 5926-5936.
18. GUO, X., et al. Ionic conduction in zirconia films of nanometer thickness. *Acta Materialia*. 2005, 53(19), 5161-5166.
19. DANIELE, P., et al. Probing the bulk ionic conductivity by thin film hetero-epitaxial engineering. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2015, 16(1), 015001.

20. YANG, S. M., et al. Strongly enhanced oxygen ion transport through samarium-doped CeO<sub>2</sub> nanopillars in nanocomposite films. *Nature Communications*. 2015, 6, 8588.
21. ACHARYA, S. A., et al. Gd/Sm dopant-modified oxidation state and defect generation in nano-ceria. *Solid State Ionics*. 2014, 260, 21-29.
22. FUENTES, R. O. and R. T. BAKER. Synthesis and properties of Gadolinium-doped ceria solid solutions for IT-SOFC electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008, 33(13), 3480-3484.
23. TULLER, H. L. and S. R. BISHOP. Point Defects in Oxides: Tailoring Materials Through Defect Engineering. *Annual Review of Materials Research*. 2011, 41(1), 369-398.
24. MIGANI, A., et al. Greatly facilitated oxygen vacancy formation in ceria nanocrystallites. *Chemical Communications*. 2010, 46(32), 5936-5938.
25. WANG, H.-F., et al. A Model to Understand the Oxygen Vacancy Formation in Zr-Doped CeO<sub>2</sub>: Electrostatic Interaction and Structural Relaxation. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009, 113(23), 10229-10232.
26. KATO, S., et al. Quantitative depth profiling of Ce<sup>3+</sup> in Pt/CeO<sub>2</sub> by in situ high-energy XPS in a hydrogen atmosphere. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, 17(7), 5078-5083.
27. HAYLES, J. and H. BAO. The reduction and oxidation of ceria: A natural abundance triple oxygen isotope perspective. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015, 159, 220-230.
28. GOBEL, M. C., et al. Numerical calculations of space charge layer effects in nanocrystalline ceria. Part I: comparison with the analytical models and derivation of improved analytical solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, 16(21), 10214-10231.
29. KIM, S., et al. Space charge conduction: Simple analytical solutions for ionic and mixed conductors and application to nanocrystalline ceria. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2003, 5(11), 2268-2273.
30. GOBEL, M. C., et al. Numerical calculations of space charge layer effects in nanocrystalline ceria. Part II: detailed analysis of the space charge layer properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, 16(21), 10175-10186.
31. GOBEL, M. C., et al. Mixed conductivity in nanocrystalline highly acceptor doped cerium oxide thin films under oxidizing conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011, 13(23), 10940-10945.
32. TSCHÖPE, A. Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide II: Space charge model. *Solid State Ionics*. 2001, 139(3-4), 267-280.
33. VIRBUKAS, D. and G. LAUKAITIS. The structural and electrical properties of samarium doped ceria films formed by e-beam deposition technique. *Solid State Ionics*. 2017, 302, 107-112.
34. LAUKAITIS, G. and D. VIRBUKAS. The structural and electrical properties of GDC10 thin films formed by e-beam technique. *Solid State Ionics*. 2013, 247, 41-47.
35. VIRBUKAS, D. *Cerio oksido elektrolitų formavimas garinant elektronų spinduliu*. In *Fizikos katedra*. 2011, Kauno technologijos universitetas: Kaunas.
36. HASHIM, S. M., et al. Current status of ceramic-based membranes for oxygen separation from air. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010, 160(1-2), 88-100.

37. ALLAM, R. J. Improved oxygen production technologies. *Energy Procedia*. 2009, 1(1), 461-470.
38. SMITH, A. R. and J. KLOSEK. A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes. *Fuel Processing Technology*. 2001, 70(2), 115-134.
39. SUNARSO, J., et al. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *Journal of Membrane Science*. 2008, 320(1–2), 13-41.
40. LOBERA, M. P., et al. On the use of supported ceria membranes for oxyfuel process/syngas production. *Journal of Membrane Science*. 2011, 385–386, 154-161.
41. KAISER, A., et al. Design and optimization of porous ceramic supports for asymmetric ceria-based oxygen transport membranes. *Journal of Membrane Science*. 2016, 513, 85-94.
42. SAMSON, A. J., et al. (Ce,Gd)O<sub>2</sub>– $\delta$ -based dual phase membranes for oxygen separation. *Journal of Membrane Science*. 2014, 470, 178-188.
43. ZHANG, K., et al. Novel CO<sub>2</sub>-tolerant ion-transporting ceramic membranes with an external short circuit for oxygen separation at intermediate temperatures. *Energy & Environmental Science*. 2012, 5(1), 5257-5264.
44. ORLIUKAS, A. F. *Superjoniniai laidininkai*. 2004, Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla.
45. NI, M., et al. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008, 33(9), 2337-2354.
46. LAGUNA-BERCERO, M. A. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources*. 2012, 203, 4-16.
47. EGUCHI, K., et al. Power generation and steam electrolysis characteristics of an electrochemical cell with a zirconia- or ceria-based electrolyte. *Solid State Ionics*. 1996, 86, 1245-1249.
48. CHOI, H.-J., et al. Densification of gadolinia-doped ceria diffusion barriers for SOECs and IT-SOFCs by a sol–gel process. *Ceramics International*. 2016, 42(1, Part A), 545-550.
49. STAMBOULI, A. B. and E. TRAVERSA. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2002, 6(5), 433-455.
50. WEBER, A. and E. IVERS-TIFFÉE. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. *Journal of Power Sources*. 2004, 127(1–2), 273-283.
51. YU, S., et al. Development of a silicon-based yttria-stabilized-zirconia (YSZ), amperometric oxygen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2002, 85(3), 212-218.
52. XIN, G. and D. YONG. Grain Boundary Space Charge Effect in Zirconia: Experimental Evidence. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004, 151(1), J1-J7.
53. KARIMA, A., et al. Electrical conductivity of zirconia and yttrium-doped zirconia from Indonesian local zircon as prospective material for fuel cells. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016, 107(1), 012023.

54. MINH, N. Q. Ceramic Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society*. 1993, 76(3), 563-588.
55. MAHATO, N., et al. Doped zirconia and ceria-based electrolytes for solid oxide fuel cells: a review. *Nanomaterials and Energy*. 2012, 1(1), 27-45.
56. LIU, T., et al. A review of zirconia-based solid electrolytes. *Ionics*. 2016, 22(12), 2249-2262.
57. ANITHAKUMARI, P., et al. Utilizing non-stoichiometry in Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore: exploring superior ionic conductors. *RSC Advances*. 2016, 6(100), 97566-97579.
58. JIANG, J., et al. Improved ionic conductivity in strained yttria-stabilized zirconia thin films. *Applied Physics Letters*. 2013, 102(14), 143901.
59. PETERS, A., et al. Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices — The multilayer system CSZ (ZrO<sub>2</sub> + CaO) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Solid State Ionics*. 2007, 178(1-2), 67-76.
60. PIVA, R. H., et al. Improving physical properties of cubic InO<sub>1.5</sub>-stabilized zirconia by alloying with MoO<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, 685, 593-603.
61. YAO, L., et al. Enhanced conductivity of (110)-textured ScSZ films tuned by an amorphous alumina interlayer. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, 17(35), 23034-23040.
62. VALOV, I., et al. Ionic and electronic conductivity of nitrogen-doped YSZ single crystals. *Solid State Ionics*. 2009, 180(28-31), 1463-1470.
63. LOGOTHETIDIS, S., et al. Dielectric properties and electronic transitions of porous and nanostructured cerium oxide films. *Materials Science and Engineering: B*. 2004, 109(1-3), 69-73.
64. WACHSMAN, E. D. and K. T. LEE. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. *Science*. 2011, 334(6058), 935-939.
65. JUNG, D. W., et al. Effect of total dopant concentration and dopant ratio on conductivity of (DyO<sub>1.5</sub>)<sub>x</sub>-(WO<sub>3</sub>)<sub>y</sub>-(BiO<sub>1.5</sub>)<sub>1-x-y</sub>. *Acta Materialia*. 2010, 58(2), 355-363.
66. PEARCE, M. C. and V. THANGADURAI. Electrical transport properties of aliovalent cation-doped CeO<sub>2</sub>. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2009, 4(1), 33-44.
67. LI, S., et al. Sinterability and electrical properties of ZnO-doped Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> electrolytes prepared by an EDTA-citrate complexing method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, 509(1), 94-98.
68. KUHARUANGRONG, S. Ionic conductivity of Sm, Gd, Dy and Er-doped ceria. *Journal of Power Sources*. 2007, 171(2), 506-510.
69. FEI, Y., et al. Ionic Conductivities and Microstructures of Ytterbium-Doped Ceria. *Journal of the Electrochemical Society*. 2007, 154(2), B180-B185.
70. OTAKE, T., et al. Nonstoichiometry of Ce<sub>1-XY</sub>XO<sub>2-0.5X-δ</sub> (X=0.1, 0.2). *Solid State Ionics*. 2003, 161(1-2), 181-186.
71. BISHOP, S. R., et al. Defect equilibria and chemical expansion in non-stoichiometric undoped and gadolinium-doped cerium oxide. *Electrochimica Acta*. 2009, 54(5), 1436-1443.
72. TSUJI, T., et al. Effect of ionic radius on electrical conductivity of doped SmAlO<sub>3</sub> perovskite oxide. *Solid State Ionics*. 2002, 154-155, 541-546.



73. KIM, S., et al. Phase relationship of barium and magnesium doped LaGaO<sub>3</sub> perovskite oxides. *Materials Letters*. 2002, 52(4–5), 342-349.
74. CHOI, S. M., et al. Oxygen ion conductivity and cell performance of La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ga<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte. *Solid State Ionics*. 2000, 131(3–4), 221-228.
75. STEVENSON, J. W., et al. Influence of Cobalt and Iron Additions on the Electrical and Thermal Properties of (La, Sr)(Ga, Mg)O<sub>3-δ</sub>. *Journal of the Electrochemical Society*. 2000, 147(9), 3213-3218
76. HARIHARAN, R. and P. GOPALAN. Effect of A-site substitution on electrical conductivity and microstructure of YAlO<sub>3</sub>. *Journal of Materials Research*. 2012, 27(15), 2017-2023.
77. ISHIHARA, T., et al. Improved oxygen ion conductivity of NdAlO<sub>3</sub> perovskite-type oxide by doping with Ga. *Solid State Ionics*. 1994, 70, 234-238.
78. LYBYE, D. and N. BONANOS. Proton and oxide ion conductivity of doped LaScO<sub>3</sub>. *Solid State Ionics*. 1999, 125(1–4), 339-344.
79. NGUYEN, T. L., et al. The effect of oxygen vacancy on the oxide ion mobility in LaAlO<sub>3</sub>-based oxides. *Solid State Ionics*. 2000, 130(3–4), 229-241.
80. SOOD, K., et al. Preferential occupancy of Ca<sup>2+</sup> dopant in La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>InO<sub>3-δ</sub> (x = 0–0.20) perovskite: structural and electrical properties. *Ionics*. 2015, 21(10), 2839-2850.
81. SOOD, K., et al. Structural, Conductivity, and Dielectric Relaxation Studies of La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>GaO<sub>3-δ</sub> System. *Particulate Science and Technology*. 2015, 33(2), 113-118.
82. WEI, T., et al. Sr<sub>3-3x</sub>Na<sub>3x</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9-1.5x</sub> (x = 0.45) as a superior solid oxide-ion electrolyte for intermediate temperature-solid oxide fuel cells. *Energy & Environmental Science*. 2014, 7(5), 1680-1684.
83. BELOUSOV, V. V. Oxygen-permeable membrane materials based on solid or liquid Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *MRS Communications*. 2013, 3(4), 225-233.
84. VERKERK, M. J. and A. J. BURGGRAAF. High Oxygen Ion Conduction in Sintered Oxides of the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System *Journal of the Electrochemical Society*. 1981, 128(1), 75-82.
85. TAKAHASHI, T., et al. High oxide ion conduction in the sintered oxides of the system Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1975, 5(3), 197-202.
86. XUEFENG, Z. and Y. WEISHEN. *Mixed Conducting Ceramic Membranes*. 1 ed. 2017, Springer-Verlag GmbH Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. XI, 367.
87. FRUTH, V., et al. Deposition and characterisation of bismuth oxide thin films. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005, 25(12), 2171-2174.
88. TSAI, D.-S., et al. Ionic conductivities and phase transitions of lanthanide rare-earth substituted La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005, 25(4), 481-487.
89. TOLCHARD, J. R., et al. Structural studies of apatite-type oxide ion conductors doped with cobalt. *Dalton Transactions*. 2005(7), 1273-1280.
90. SLATER, P. R., et al. Development of apatite-type oxide ion conductors. *The Chemical Record*. 2004, 4(6), 373-384.
91. ABBASSI, M., et al. Ionic conductivity of apatite-type solid electrolyte ceramics Ca<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>La<sub>4</sub>Bi<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 2). *Ceramics International*. 2013, 39(8), 9215-9221.

92. ABRAM, E. J., et al. A novel enhancement of ionic conductivity in the cation-deficient apatite  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . *Journal of Materials Chemistry*. 2001, 11(8), 1978-1979.
93. MAIER, J. *Equilibrium Thermodynamics of the Real Solid*, in *Physical Chemistry of Ionic Materials*. 2005, John Wiley & Sons, Ltd. 108-267.
94. KOFSTAD, P. and T. NORBY. *Defects and Transport in Crystalline Solids*. 2007, University of Oslo: Oslo. 209.
95. TILLEY, R. J. D. *Nonstoichiometry and Intrinsic Electronic Conductivity*, in *Defects in Solids*. 2008, John Wiley & Sons, Inc. 297-350.
96. TILLEY, R. J. D. *Nonstoichiometry and Extrinsic Electronic Conductivity*, in *Defects in Solids*. 2008, John Wiley & Sons, Inc. 351-398.
97. WANG, D. Y., et al. Oxygen-ion conductivity and defect interactions in yttria-doped ceria. *Solid State Ionics*. 1981, 2(2), 95-105.
98. TILLEY, R. J. D. *Diffusion*, in *Understanding Solids*. 2005, John Wiley & Sons, Ltd. 201-223.
99. KILNER, J. A. and C. D. WATERS. The effects of dopant cation-oxygen vacancy complexes on the anion transport properties of non-stoichiometric fluorite oxides. *Solid State Ionics*. 1982, 6(3), 253-259.
100. ÖKSÜZÖMER, M. A. F., et al. Microstructure and ionic conductivity properties of gadolinia doped ceria ( $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ) electrolytes for intermediate temperature SOFCs prepared by the polyol method. *Ceramics International*. 2013, 39(7), 7305-7315.
101. FABER, J., et al. A Systematic investigation of the dc electrical conductivity of rare-earth doped ceria. *Applied Physics A*. 1989, 49(3), 225-232.
102. KILNER, J. A. Defects and Conductivity in Ceria-based Oxides. *Chemistry Letters*. 2008, 37(10), 1012-1015.
103. MINERVINI, L., et al. Defect cluster formation in  $\text{M}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{CeO}_2$ . *Solid State Ionics*. 1999, 116(3-4), 339-349.
104. YAMAZAKI, S., et al. Defect structures in doped  $\text{CeO}_2$  studied by using XAFS spectrometry. *Solid State Ionics*. 2000, 136-137, 913-920.
105. KILNER, J. A. and B. C. H. STEELE. 5 - Mass Transport in Anion-Deficient Fluorite Oxides A2 - Sørensen, O. Toft, in *Nonstoichiometric Oxides*. 1981, Academic Press. 233-269.
106. ANDERSSON, D. A., et al. Optimization of ionic conductivity in doped ceria. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2006, 103(10), 3518-3521.
107. LI, Z.-P., et al. Ordered structures of defect clusters in gadolinium-doped ceria. *The Journal of Chemical Physics*. 2011, 134(22), 224708.
108. OU, D. R., et al. Microstructures and electrolytic properties of yttrium-doped ceria electrolytes: Dopant concentration and grain size dependences. *Acta Materialia*. 2006, 54(14), 3737-3746.
109. YAN, P., et al. Microstructural and Chemical Characterization of Ordered Structure in Yttrium Doped Ceria. *Microscopy and Microanalysis*. 2013, 19(1), 102-110.
110. CHAVAN, S. V., et al. Phase Relations and Thermal Expansion Studies in the Ceria-Yttria System. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004, 87(10), 1977-1980.

111. OU, D. R., et al. Oxygen vacancy ordering in heavily rare-earth-doped ceria. *Applied Physics Letters*. 2006, 89(17), 171911.
112. OU, D. R., et al. Evidence of Intragranular Segregation of Dopant Cations in Heavily Yttrium-Doped Ceria. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2007, 10(1), P1-P3.
113. OU, D. R., et al. Oxygen-vacancy ordering in lanthanide-doped ceria: Dopant-type dependence and structure model. *Physical Review B*. 2008, 77(2), 024108.
114. LI, Z.-P., et al. Cerium-Reduction-Induced Defects Clustering, Ordering, and Associated Microstructure Evolution in Yttrium-Doped Ceria. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012, 116(9), 5435-5443.
115. BURBANO, M., et al. Oxygen Vacancy Ordering and the Conductivity Maximum in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped CeO<sub>2</sub>. *Chemistry of Materials*. 2012, 24(1), 222-229.
116. NAKAYAMA, M. and M. MARTIN. First-principles study on defect chemistry and migration of oxide ions in ceria doped with rare-earth cations. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009, 11(17), 3241-3249.
117. GRIESHAMMER, S., et al. A combined DFT + U and Monte Carlo study on rare earth doped ceria. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, 16(21), 9974-9986.
118. MAIER, J. On the Conductivity of Polycrystalline Materials. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1986, 90(1), 26-33.
119. RODEWALD, S., et al. Microcontact Impedance Spectroscopy at Single Grain Boundaries in Fe-Doped SrTiO<sub>3</sub> Polycrystals. *Journal of the American Ceramic Society*. 2001, 84(3), 521-530.
120. KIM, S. and J. MAIER. On the Conductivity Mechanism of Nanocrystalline Ceria. *Journal of the Electrochemical Society*. 2002, 149(10), J73-J83.
121. SHIBATA, N., et al. Atomic structure and solute segregation of a  $\Sigma = 3$ , [110]/{111} grain boundary in an yttria-stabilized cubic zirconia bicrystal. *Philosophical Magazine Letters*. 2002, 82(7), 393-400.
122. LEE, H. B., et al. Atomistic simulations of grain boundary segregation in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia and gadolinia-doped ceria solid oxide electrolytes. *Acta Materialia*. 2013, 61(10), 3872-3887.
123. MEBANE, D. S. and R. A. DE SOUZA. A generalised space-charge theory for extended defects in oxygen-ion conducting electrolytes: from dilute to concentrated solid solutions. *Energy & Environmental Science*. 2015, 8(10), 2935-2940.
124. TSCHÖPE, A., et al. Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide: I. Experiments. *Solid State Ionics*. 2001, 139(3-4), 255-265.
125. BAE, J., et al. Thermally-Induced Dopant Segregation Effects on the Space Charge Layer and Ionic Conductivity of Nanocrystalline Gadolinia-Doped Ceria. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016, 163(8), F919-F926.
126. KIM, S., et al. On the conduction pathway for protons in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009, 11(17), 3035-3038.
127. CHIANG, Y. M., et al. Defect and transport properties of nanocrystalline CeO<sub>2-x</sub>. *Applied Physics Letters*. 1996, 69(2), 185-187.
128. ZHU, B. Solid oxide fuel cell (SOFC) technical challenges and solutions from nano-aspects. *International Journal of Energy Research*. 2009, 33(13), 1126-1137.

129. FLEIG, J. and J. MAIER. A Finite Element Study on the Grain Boundary Impedance of Different Microstructures. *Journal of The Electrochemical Society*. 1998, 145(6), 2081-2089.
130. GUO, X. and R. WASER. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria. *Progress in Materials Science*. 2006, 51(2), 151-210.
131. CIACCHI, F. T., et al. Evaluation of commercial zirconia powders for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 1994, 73(1), 49-61.
132. ZHANG, T. S., et al. Different conduction behaviors of grain boundaries in SiO<sub>2</sub>-containing 8YSZ and CGO20 electrolytes. *Solid State Ionics*. 2006, 177(13-14), 1227-1235.
133. FLEIG, J. and J. MAIER. Finite-Element Calculations on the Impedance of Electroceramics with Highly Resistive Grain Boundaries: I, Laterally Inhomogeneous Grain Boundaries. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999, 82(12), 3485-3493.
134. KUZMICHEV, A. and L. TSYBULSKY. *Evaporators with Induction Heating and Their Applications*, in *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*. 2016, InTech.
135. BÂRCĂ, E. S., et al. Pyramidal growth of ceria nanostructures by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*. 2016, 363, 245-251.
136. ROCKETT, A. *Physical Vapor Deposition*, in *The Materials Science of Semiconductors*. 2008, Springer US: Boston, MA. 505-572.
137. ALEXANDER, K., et al. Modelling of electron beam absorption in complex geometries. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014, 47(6), 065307.
138. GALDIKAS, A. *Spinduliuotės sąveika su medžiaga nanotechnologijose*. 2008: Šiaulių universiteto leidykla. 226.
139. ALAVI, S. and D. L. THOMPSON. Molecular Dynamics Simulations of the Melting of Aluminum Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2006, 110(4), 1518-1523.
140. WRONSKI, C. R. M. The size dependence of the melting point of small particles of tin. *British Journal of Applied Physics*. 1967, 18(12), 1731.
141. DICK, K., et al. Size-Dependent Melting of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. 2002, 124(10), 2312-2317.
142. NANDA, K. K., et al. Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems. *Physical Review A*. 2002, 66(1), 013208.
143. NANDA, K. K. Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model. *Pramana*. 2009, 72(4), 617-628.
144. MATTOX, D. M. *Chapter 6 - Vacuum Evaporation and Vacuum Deposition*, in *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)*. 2010, William Andrew Publishing: Boston. 195-235.
145. KAJIKAWA, Y. *4 - Analysing surface roughness evolution in thin films A2 - Cao, Zexian*, in *Thin Film Growth*. 2011, Woodhead Publishing. 60-82.
146. TOTH, M., et al. Continuum models of focused electron beam induced processing. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2007, 6, 1518-1540.
147. BISHOP, J., et al. Role of Activated Chemisorption in Gas-Mediated Electron Beam Induced Deposition. *Physical Review Letters*. 2012, 109(14), 146103.

148. BRASS, S. G. and G. EHRLICH. Activated Chemisorption: Internal Degrees of Freedom and Measured Activation Energies. *Physical Review Letters*. 1986, 57(20), 2532-2535.
149. CHADWICK, H. and R. D. BECK. Quantum state resolved gas-surface reaction dynamics experiments: a tutorial review. *Chemical Society Reviews*. 2016, 45(13), 3576-3594.
150. LÜTH, H. *Adsorption on Solid Surfaces*, in *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. 2015, Springer International Publishing: Berlin Heidelberg. 527-571.
151. ROCKETT, A. *Thin Film Growth Processes*, in *The Materials Science of Semiconductors*. 2008, Springer US: Boston, MA. 455-503.
152. VENABLES, J. A., et al. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*. 1984, 47(4), 399.
153. Technische Universität Kaiserslautern. *Molecular beam epitaxy*. [žiūrėta 2017-04-24]. Prieiga per: <https://www.physik.uni-kl.de/hillebrands/research/methods/molecular-beam-epitaxy/>.
154. EINAX, M., et al. Colloquium. *Reviews of Modern Physics*. 2013, 85(3), 921-939.
155. EVANS, J. W., et al. From Initial to Late Stages of Epitaxial Thin Film Growth: STM Analysis and Atomistic or Coarse - Grained Modeling. *AIP Conference Proceedings*. 2010, 1270(1), 26-44.
156. WANG, S. G., et al. Surface energy of arbitrary crystal plane of bcc and fcc metals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2000, 61(8), 1295-1300.
157. KRUG, J. Four lectures on the physics of crystal growth. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2002, 313(1-2), 47-82.
158. PETROV, I., et al. Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2003, 21(5), S117-S128.
159. MOVCHAN, B. A. Study of the Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminium Oxide and Zirconium Oxide. *Fiz Met Metalloved*. 1969, 28.
160. GROVENOR, C. R. M., et al. The development of grain structure during growth of metallic films. *Acta Metallurgica*. 1984, 32(5), 773-781.
161. BARNA, P. B. and M. ADAMIK. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films*. 1998, 317(1-2), 27-33.
162. GUENTHER, K. H. Revisiting structure-zone models for thin-film growth. 1990.
163. WATANABE, K., et al. *Method for vapor depositing a cerium oxide film*. 1980, Google Patents.
164. Phelly Materials. *Cerium Oxide*. 2017. [žiūrėta 2017-04-23]. Prieiga per: <http://www.phelly.com/cerium-oxide/>.
165. DUDONIS, J. *Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos*. 2007: Šiaulių universiteto leidykla. 226.
166. BULFIN, B., et al. Analytical Model of CeO<sub>2</sub> Oxidation and Reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013, 117(46), 24129-24137.
167. PIACENTE, V., et al. Dissociation energy of CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molecules. *The Journal of Chemical Physics*. 1973, 59(1), 31-36.

168. BHOSALE, R., et al. Solar Hydrogen Production via a Samarium Oxide-Based Thermochemical Water Splitting Cycle. *Energies*. 2016, 9(5), 316.
169. ANWAR, M. S., et al. Study of nanocrystalline ceria thin films deposited by e-beam technique. *Current Applied Physics*. 2011, 11(1, Supplement), S301-S304.
170. ANWAR, M. S., et al. Structural and optical study of samarium doped cerium oxide thin films prepared by electron beam evaporation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, 509(13), 4525-4529.
171. DJANOVSKI, G., et al. Deposition of CeO<sub>2</sub> Films on Si(100) Substrates by Electron Beam Evaporation. *Plasma Processes and Polymers*. 2006, 3(2), 197-200.
172. HUANG, H.-H., et al. Influence of annealing temperature on the grain growth of samarium-doped ceria. *Journal of Crystal Growth*. 2006, 287(2), 458-462.
173. MANSILLA, C. Structure, microstructure and optical properties of cerium oxide thin films prepared by electron beam evaporation assisted with ion beams. *Solid State Sciences*. 2009, 11(8), 1456-1464.
174. MANSILLA, C., et al. Microstructure and transport properties of ceria and samaria doped ceria thin films prepared by EBE-IBAD. *Surface and Coatings Technology*. 2007, 202(4-7), 1256-1261.
175. NARASIMHA RAO, K., et al. Studies on single layer CeO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> films deposited by rotating crucible electron beam evaporation. *Materials Science and Engineering: B*. 2003, 98(1), 38-44.
176. TOMOYASU, I., et al. Electron-beam-assisted evaporation of epitaxial CeO<sub>2</sub> thin films on Si substrates. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2001, 19(275).
177. BECHSTEDT, F. *Principles of Surface Physics*. 1 ed. 2003, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. XII, 342.
178. THORNTON, J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology*. 1974, 11(4), 666-670.
179. LAUKAITIS, G., et al. Samarium doped cerium oxide thin films deposited by e-beam technique. *Surface and Coatings Technology*. 2010, 204(12), 2028-2031.
180. WIKTORCZYK, T., et al. Preparation and optical characterization of e-beam deposited cerium oxide films. *Optical Materials*. 2012, 34(12), 2101-2107.
181. CHIKYOW, T., et al. Reaction and regrowth control of CeO<sub>2</sub> on Si(111) surface for the silicon-on-insulator structure. *Applied Physics Letters*. 1994, 65(8), 1030.
182. KANG, J. F., et al. Epitaxial growth of CeO<sub>2</sub>(1 0 0) films on Si(1 0 0) substrates by dual ion beams reactive sputtering. *Solid State Communications*. 1998, 108(4), 225-227.
183. INOUE, T., et al. Epitaxial growth of CeO<sub>2</sub> layers on silicon. *Applied Physics Letters*. 1990, 56(14), 1332.
184. YOSHIMOTO, M., et al. In Situ RHEED Observation of CeO<sub>2</sub> Film Growth on Si by Laser Ablation Deposition in Ultrahigh-Vacuum. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1990, 29(7), 1199-1202.
185. TOLOSHNIAK, T., et al. Impact of microwave annealing on CeO<sub>2</sub> thin films sputtered on (1 1 1) Si. *Materials Research Bulletin*. 2015, 70, 712-718.

186. GUEL, Y., et al. In situ Raman characterization of CeO<sub>2</sub> thin films sputtered on (1 1 1) Si in order to optimize the post growth annealing parameters. *Microelectronic Engineering*. 2014, 118, 29-34.
187. CHONG GEOL, K., et al. Growth of Si Thin Films on CeO<sub>2</sub>/Si(111) Substrate Using Electron-Beam Evaporation. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2001, 40(8R), 4769.
188. LAUKAITIS, G., et al. Influence of initial powder particle size on yttrium stabilized zirconium thin films formed by e-beam technique. *Solid State Ionics*. 2011, 188(1), 41-45.
189. ORLIUKAS, A. F., et al. XPS and impedance spectroscopy of some oxygen vacancy conducting solid electrolyte ceramics. *Solid State Ionics*. 2011, 188(1), 36-40.
190. TECHNOLOGIES, N. *Novotherm-HT High Temperature Control Systems: User Manual*. 2005, Obererbacher Strasse 9, Hundsangen, Germany: Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG.
191. Gamry Instruments. *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2010. [žiūrėta 2017-05-13]. Prieiga per: [www.gamry.com/assets/Application-Notes/Basics-of-EIS.pdf](http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Basics-of-EIS.pdf).
192. LVOVICH, V. F. *Graphical Representation of Impedance Spectroscopy Data, in Impedance Spectroscopy*. 2012, John Wiley & Sons, Inc. 23-35.
193. DIARD, J.-P., et al. *Electrical Circuits containing CPEs, in Handbook of Electrochemical Impedance Spectroscopy* 2013, BoiLogic.
194. HABASAKI, J., et al. *Theories and Models of Ion Diffusion, in Dynamics of Glassy, Crystalline and Liquid Ionic Conductors: Experiments, Theories, Simulations*. 2017, Springer International Publishing: Cham. 9-60.
195. SCINTAG. *Basics of X-ray Diffraction*. 1999, Bubb Road Cupertino, CA 95014 U.S.A.
196. PECHARSKY, V. and P. ZAVALIJ. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2 ed. 2009: Springer US.
197. CHEARY, R. W. and A. COELHO. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *Journal of Applied Crystallography*. 1992, 25(2), 109-121.
198. CHEARY, R. W., et al. Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 2004, 109(1), 1-25.
199. BAIL, A. L. *Chapter 5 The Profile of a Bragg Reflection for Extracting Intensities, in Powder Diffraction: Theory and Practice*. 2008, The Royal Society of Chemistry. 134-165.
200. BRUKER. *TOPAS - Total Pattern Analysis Solution*. Bruker AXS GmbH: Karlsruhe, Germany. 12.
201. NAGARAJU, P., et al. Optical and microstructural studies on laser ablated nanocrystalline CeO<sub>2</sub> thin films. *Glass Physics and Chemistry*. 2015, 41(5), 484-488.
202. CORPORATION, J. *Model V-630/650/660/670 Spectrophotometer Hardware/Function*. 2010: Jasco Corporation.
203. VIEZBICKE, B. D., et al. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *physica status solidi (b)*. 2015, 252(8), 1700-1710.

204. ELECTRONICS, P. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 2011: Physical Electronics.
205. WILLMOTT, P. *The Interaction of X-rays with Matter*, in *An Introduction to Synchrotron Radiation*. 2011, John Wiley & Sons, Ltd. 15-37.
206. WANG, B., et al. Structural, luminescent properties and chemical state analysis of YAG:Ce nanoparticle-based films. *Optical Materials Express*. 2016, 6(1), 155-165.
207. National Institute of Standards and Technology (NIST). *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. 2012. [žiūrėta 2017-05-11]. Prieiga per: <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.
208. ROMEO, M., et al. XPS Study of the reduction of cerium dioxide. *Surface and Interface Analysis*. 1993, 20(6), 508-512.
209. HITACHI SCIENCE SYSTEMS, L. *Instruction manual for model S-3400N scanning electron microscope*. 2004, Japan.
210. JEOL, L. *Scanning Electron Microscope A to Z: Basic Knowledge For Using The SEM*. Akishima, Tokyo, Japan: JEOL, Ltd.
211. The McCrone Group. SCHWANDT, C. *Low Voltage Microanalysis*. 2017. [žiūrėta 2015-05-05]. Prieiga per: <https://www.mccrone.com/mm/low-voltage-microanalysis/>.
212. Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility. *Characteristic X-rays*. 2014. [žiūrėta 2015-05-05]. Prieiga per: <http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/xraygeneration/characteristic/>.
213. PRANEVIČIUS, L. *Characterization of thin films materials used for hydrogen storage*. 2005: Vytautas Magnus University, Lithuanian Energy Institute.
214. ERIKSSON, M. *Quantification of EDS spectra* Spectral Solutions AB.
215. LEITE, F. L. and P. S. P. HERRMANN. Application of atomic force spectroscopy (AFS) to studies of adhesion phenomena: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2005, 19(3-5), 365-405.
216. ANDRÉ SCHIRMEISEN, et al. *Dynamic Modes of Atomic Force Microscopy in Springer Handbook of Nanotechnology*. 2007, Springer: Berlin Heidelberg. 737-766.
217. SUSLOV, A. A. *Atomic Force Microscope NT-206: Opreatig Manual*. 2008, Telman St. 44 of. 6, Gomel, 246050, Belarus: Microtestmachines Co. Ltd.
218. GALDIKAS, A., et al. Real-time kinetic modeling of YSZ thin film roughness deposited by e-beam evaporation technique. *Applied Surface Science*. 2008, 255(5), 1929-1933.
219. SARAIVA, M. *Sputter Deposition of MgO Thin Films: The Effect of Cation Substitution In Faculteit Wetenschappen* 2012, Universiteit Gent Gent.
220. SIMKOVICH, G. *Transport in Nonstoichiometric Compounds*. 2012: Springer.
221. CHINARRO, E., et al. Bulk and grain boundary conductivity of Ca<sub>0.97</sub>Ti<sub>1-x</sub>FexO<sub>3-δ</sub> materials. *Solid State Ionics*. 2003, 160(1), 161-168.
222. NIX, W. D. and B. M. CLEMENS. Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films. *Journal of Materials Research*. 2011, 14(8), 3467-3473.
223. FREUND, L. B. and E. CHASON. Model for stress generated upon contact of neighboring islands on the surface of a substrate. *Journal of Applied Physics*. 2001, 89(9), 4866-4873.
224. GOH, G. K. L., et al. Cracking of low temperature solution deposited CeO<sub>2</sub> thin films. *Journal of Electroceramics*. 2006, 16(4), 575-579.



225. LAUKAITIS, G., et al. Gadolinium doped ceria thin films deposited by e-beam technique. *Solid State Ionics*. 2008, 179(1), 66-71.
226. WHISTON, M. M., et al. SOFC Stack Model for Integration Into a Hybrid System: Stack Response to Control Variables. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*. 2015, 12(3), 031006-031006-11.
227. LILIYA, D. and A. STUART. Influence of Electrolyte Surface Planarization on the Performance of the Porous SOFC Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 2005, 152(10), A2040-A2045
228. KOIDE, H., et al. Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC. *Solid State Ionics*. 2000, 132(3), 253-260.
229. GALDIKAS, A., et al. Real-time kinetic modeling of YSZ thin film roughness deposited by e-beam evaporation technique. *Applied Surface Science*. 2008, 255(5, Part 1), 1929-1933.
230. VIRBUKAS, D. and G. LAUKAITIS. The structural and electrical properties of samarium doped ceria films formed by e-beam deposition technique. *Solid State Ionics*. 2017, 302(Supplement C), 107-112.
231. ZHANG, X., et al. Thickness dependence of grain size and surface roughness for dc magnetron sputtered Au films. *Chinese Physics B*. 2010, 19(8), 086802.
232. ZHANG, J., et al. Comparison of Cu thin films deposited on Si substrates with different surfaces and temperatures. *Applied Surface Science*. 2013, 276, 417-423.
233. GALDIKAS, A. Non-monotonous dependence of surface roughness on factors influencing energy of adatoms during thin island film growth. *Surface Science*. 2006, 600(13), 2705-2710.
234. DUTTA, P., et al. Concentration of Ce<sup>3+</sup> and Oxygen Vacancies in Cerium Oxide Nanoparticles. *Chemistry of Materials*. 2006, 18(21), 5144-5146.
235. AMANO, F., et al. Effect of Ti<sup>3+</sup> Ions and Conduction Band Electrons on Photocatalytic and Photoelectrochemical Activity of Rutile Titania for Water Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016, 120(12), 6467-6474.
236. BHARTI, B., et al. Formation of oxygen vacancies and Ti(3+) state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. *Scientific Reports*. 2016, 6, 32355.
237. MAUVY, F., et al. Chemical oxygen diffusion coefficient measurement by conductivity relaxation—correlation between tracer diffusion coefficient and chemical diffusion coefficient. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004, 24(6), 1265-1269.
238. BOUKAMP, B. A., et al. Ionic and electronic conductivity in lead–zirconate–titanate (PZT). *Solid State Ionics*. 2004, 170(3), 239-254.

## MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

**Straipsniai, publikuoti į „Web of Science Core Collection (Clarivate Analytics)“ duomenų bazę įtrauktuose moksliniuose žurnaluose**

1. [D1] Sriubas, M., Laukaitis, G. *The influence of the technological parameters on the ionic conductivity of samarium doped ceria thin films*. Material Science (Medžiagotyra), 2015. **21**(1).
2. [D2] Sriubas, M., Pamakštys, K., Laukaitis, G. *Investigation of microstructure and electrical properties of Sm doped ceria thin films*. Solid State Ionics, 2017. **302**, 165–172.
3. [D3] Virbukas, D., Sriubas, M., Laukaitis, G. *Structural and electrical study of samarium doped cerium oxide thin films prepared by e-beam evaporation*. Solid State Ionics, 2015. **271**, 98–102.
4. [D4] Sriubas, M., Bočkutė, K., Virbukas, D., Laukaitis, G. *Dynamics of electrical charge carriers in Mg-doped TiO<sub>2</sub> thin films under reducing conditions*. Journal of Vibroengineering, 2015. **17**(6), 2743–3391.

**Straipsnis, publikotas „Web of Science Core Collection (Clarivate Analytics)“ duomenų bazėje referuojamame leidinyje**

1. [D5] Sriubas, M., et al. *Investigation of the Properties of Ca-doped TiO<sub>2</sub> Thin Films Formed by e-beam Evaporation*. Procedia Engineering, 2014. **98**, 133–138.

SL344. 2018-01-12, 20,75 leidyb. apsk. I. Tiražas 12 egz. Užsakymas 19.  
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas  
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas