

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**KRISTALOGRAFSKE IN ELEKTRONSKE LASTNOSTI
SESTAV IZ PODROČJA MED LiZnVO_4 in Zn_2SiO_4**

DIPLOMSKO DELO

Nejc CIGOJ

Mentor: prof. dr. Matjaž Valant

Nova Gorica, 2012

IZJAVA

Izjavljam, da je diplomsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela. Rezultati, ki so nastali v okviru skupnega raziskovanja z drugimi raziskovalci, ali so jih prispevali drugi raziskovalci (strokovnjaki), so eksplicitno prikazani oziroma navedeni (citirani) v diplomskem delu.

Nejc Cigoj

Zahvala

Zahvala gre mentorju prof. dr. Matjažu Valantu za vso izkazano pomoč in nasvete. Zahvala gre tudi Mojci Vrčon Mihelj in ostalim sodelavcem, ki so s svojim znanjem in pomočjo bili pripravljeni pomagati in so tako poleg mentorja, pripomogli k nastanku tega diplomskega dela. Zahvala gre tudi moji družini, ki mi je stala ob strani in me podpirala.

POVZETEK

Sintetizirali smo sestave trdnih raztopin s splošno formulo $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_{0,988+x}\text{Si}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ in $x=0$, $x=0,1$ in $x=0,2$ in ugotovili, da v tem območju obstaja trdna topnost. Sinteza je potekala po metodi sinteze v trdnem. Vzorce smo sintrali in jim določili dielektrične lastnosti. Iz izmerjenih vrednosti kapacitivnosti pri različnih temperaturah in frekvencah smo izračunali dielektrično konstanto za vsak vzorec posebej in ugotovili, da ta z višanjem vrednosti x pada. Pri temperaturi 200 K in frekvenci 100 kHz znaša za vzorec $x=0$ 15,0, za vzorec z $x=0,1$ je 13,5 in za vzorec z $x=0,2$ 10,3. Ugotovili smo tudi, da se temperaturna odvisnost dielektričnosti spreminja z vrednostjo x tako da le-ta pada z naraščanjem molarne deleža x . Prav tako pada z večanjem frekvence. Največja je pri $x=0$ in frekvenci 5 kHz, kjer znaša 1063 ppm/K, najnižja pa pri vzorcu $x=0,2$ pri frekvenci 100 kHz, in sicer 99 ppm/K.

Ključne besede: trdna raztopina, sinteza v trdnem, dielektrične lastnosti

SUMMARY

We prepared different series of solid solutions based on a general formula $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_{0,988+x}\text{Si}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ and $x=0$, $x=0.1$ and $x=0.2$. We used the solid state reaction process. The samples were sintered and dielectric properties were measured. We calculated dielectric constant for each sample and we found that by increasing the x value, dielectric constant decreases. At the temperature of 200 K and frequency 100 kHz the dielectric constant for $x=0$ sample is 15.0, for $x=0.1$ sample is 13.5 and for $x=0.2$ is 10.3. The temperature dependence of the dielectric constant decreases by increasing the x value and by increasing the measurement frequencies. The highest is for $x=0$ sample and at frequency of 5 kHz, where it was found to be 1063 ppm/K, the lowest is for $x=0.2$ sample at frequency 100 kHz, i.e. 99 ppm/K.

Key words: solid solutions, solid state synthesis, dielectric properties

KAZALO VSEBINE

1.UVOD	1
1.1 Namen in cilj	1
1.2 Pristop k problemu	1
2. TEORETIČNE OSNOVE	2
2.1 Lastnosti kristalov	2
2.2 Sistema LiZnVO_4 in Zn_2SiO_4	2
2.2.1 Kristalografske lastnosti tovrstnih materialov	2
2.2.2 Funkcionalne lastnosti materialov	3
2.3 Napake-defekti v kristalni strukturi	5
2.4 Fazna ravnotežja	6
2.5 Sinteza v trdnem	8
2.6 Sintranje	9
2.7 Homogenizacija	10
2.8 Postopki in priprave vzorcev za analize	11
2.8.1 Mikrostrukture	11
2.8.2 XRD	11
2.8.3 Meritve dielektričnih lastnosti	13
3. EKSPERIMENTALNI DEL	15
3.1 Postopek priprave vzorcev	15
3.1.1 Uporabljene kemikalije	15
3.1.2 Zatehte in izračuni	15
3.1.3 Homogenizacija	16
3.1.4 Sinteze in sintranja	16
3.2 Priprava vzorcev za analize	17
3.2.1 Mikrostrukture	17
3.2.2 XRD	18
3.2.3 Analiza dielektričnosti	20
4. REZULTATI IN RAZPRAVA	22
4.1 Prehod iz stehiometrično določenega razmerja na eksperimentalno določenega	22
4.2 Analiza rezultatov sinteze	29
4.3 Analiza rezultatovsintranja	29
4.4 Analiza rezultatov dielektričnost v odvisnosti od temperature in frekvence	31
5. ZAKLJUČKI	38
6. VIRI	39

SEZNAM PREGLEDNIC

Preglednica 1: Uporabljeni reaktanti pri sintezi	15
Preglednica 2: Formule, izračunane in zatehtane mase za posamezno serijo	16
Preglednica 3: Temperature sinteze	16
Preglednica 4: Temperature sintranja	17
Preglednica 5: Temperature in časi jedkanja vzorcev	17
Preglednica 6: Pogoji snemanja XRD posnetkov	20
Preglednica 7: Analiza rezultatov sintranja za vzorec B	29
Preglednica 8: Analiza rezultatov sintranja za vzorce z različnim molarnim deležem x	30
Preglednica 9: Izmerjena količina naboja (kapaciteta) in izračunane dielektrične konstante	35
Preglednica 10: Temperaturna odvisnost dielektričnosti	35

SEZNAM SLIK

Slika 1: Osnova celica za trigonalni kristalni sistem (http://wkp.maluke.com/en/Rhombohedral_lattice_system , 28.4.2012)	3
Slika 2: Energijski pasovi v izolatorjih (a), polprevodnikih (b) in kovinah (c in d) (Smole F., 2012; 8)	4
Slika 3: Razlika med substitucijsko (a) in intersticijsko (b) trdno raztopino (Gaberšček in sod., 2008; 75)	7
Slika 4: Idealni talilni diagram za trdno raztopino (Gaberšček in sod., 2008; 77)	9
Slika 5: Časovni in temperaturni postopek sintranja (http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392003000400025 , 5.3.2012)	10
Slika 6: Odboj rentgenskih žarkov na atomih v kristalu (http://cnx.org/content/m43582/latest/?collection=col10699/latest , 26.6.2012)	12
Slika 7: Konstruktivna in destruktivna interferenca (http://cnx.org/content/m38289/latest/?collection=col10699/latest , 27.6.2012)	13
Slika 8: Primerjava nejedkane in jedkane površine	18
Slika 9: Referenčna kartica 00-038-1332	19
Slika 10: Pripravljen vzorec za XRD (a), nosilci za XRD (b), držalo za XRD nosilce in bat za tlačenje vzorcev in XRD difraktometer (d)	20
Slika 11: Kriostat s pripadajočo merilno opremo	21
Slika 12: Primerjava difraktogramov vzorcev A in B z referenčno kartico 00-038-1332	22
Slika 13: Sintetizirani prahovi in peleti vzorcev A in B	23
Slika 14: Difraktogram vzorca $\text{Li}_{0,9}\text{Zn}_{1,088}\text{Si}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$, ter primerjava z difraktogramom vzorca B in referenčno kartico 00-038-1332 (Slika 12)	24
Slika 15: Difraktogram vzorca $\text{Li}_{0,8}\text{Zn}_{1,188}\text{Si}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_4$, ter primerjava z difraktogramom vzorca B in referenčno kartico 00-038-1332 (Slika 12)	25
Slika 16: Difraktogram vzorca $\text{Li}_{0,7}\text{Zn}_{1,288}\text{Si}_{0,3}\text{V}_{0,7}\text{O}_4$, ter primerjava z difraktogramom vzorca B in referenčno kartico 00-038-1332 (Slika 12)	26
Slika 17: Primerjava difraktogramov različnih serij med seboj, ter z difraktogramom vzorca B in referenčno kartico 00-038-1332 (Slika 12)	28
Slika 18: Vzorec B, graf dielektričnosti v odvisnosti od temperature za različne frekvence	31
Slika 19: Vzorec $\text{Li}_{0,9}\text{Zn}_{1,088}\text{Si}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$, graf dielektričnosti v odvisnosti od temperature za različne frekvence	32
Slika 20: Vzorec $\text{Li}_{0,8}\text{Zn}_{1,188}\text{Si}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_4$, graf dielektričnosti v odvisnosti od temperature za različne frekvence	33
Slika 21: Vzorec B, dielektrične izgube v odvisnosti od temperature za različne frekvence	33
Slika 22: Vzorec $\text{Li}_{0,9}\text{Zn}_{1,088}\text{Si}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$ dielektrične izgube v odvisnosti od temperature za različne frekvence	34

Slika 23: Vzorec $\text{Li}_{0,8}\text{Zn}_{1,188}\text{Si}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_4$ dielektrične izgube v odvisnosti od temperature za različne frekvence	34
Slika 24: Primerjava dielektričnosti med posameznimi serijami pri frekvenci 100 kHz	36
Slika 25: Primerjava dielektričnih izgub med posameznimi serijami pri frekvenci 100 kHz	36

SEZNAM SIMBOLOV

n... množina [mol]

μm ... mikro meter [10^{-6}m]

nm... nano meter [10^{-9}m]

m/s... meter na sekundo

J... joule

XRD... x ray diffraction oz. rentgenska uklonska analiza

c... hitrost svetlobe v vakuumu [$3,0 \times 10^8 \text{m/s}$]

λ ... valovna dolžina svetlobe [nm]

h... Planckova konstanta [$6,6260693 \times 10^{-34} \text{Js}$]

eV... elektron volt [$1,6 \times 10^{-19} \text{J}$]

e_0 ... osnovni naboj [$1,6 \times 10^{-19} \text{C}$]

ϵ ... dielektričnost

ϵ_0 ... influenčna konstanta [$8,85 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$]

C... Coulomb [C=As ali C=F*V]

1.UVOD

1.1 Namen in cilj

Sonce predstavlja obnovljiv vir energije (OVE) in ga kot takega lahko izkoriščamo v različne namene. Proizvodnja električne energije, ogrevanje in ostale možnosti uporabe sončne svetlobe predstavljajo izzive za sinteze novih materialov. Visok izkoristek in dolga življenjska doba sta gonilni sili takšnih, novonastalih materialov. Osnova vsem tem materialom je, da absorbirajo čimveč in čim širši spekter svetlobe, katera povzroči prehode elektronov iz osnovnega v vzbujeno stanje. Ti elektroni gredo lahko na električni tokokrog in tako pridobivamo električno energijo, lahko pa pride do relaksacije-elektroni se iz vzbujenega stanja vrnejo v osnovno stanje, pri tem se sprostita toplota, pa tudi svetloba, katera se izkorišča v nadaljnjih procesih. Cilj tega diplomskega dela je sinteza takšnega fotokatalizatorja, katerega namen je bodisi cepitev vode na vodik in kisik, bodisi čiščenje le-te. Poleg sinteze je bil cilj tudi vrednotenje nekaterih njegovih lastnosti, in sicer dielektričnih lastnosti, ki so pomembne za uporabo tudi na drugih področjih, predvsem na področju elektronike.

Namen diplomske naloge je raziskava kristalografskih in elektronskih lastnosti trdne raztopine LiZnVO_4 in Zn_2SiO_4 . Uporabljena metoda priprave je bila sinteza v trdnem. Ta trdna raztopina spada med polprevodne materiale na osnovi kovinskih oksidov, ki so kemijsko stabilni, nekorozivni, imajo dolgo življenjsko dobo, so cenovno ugodni, hkrati pa imajo zelo dobre optične in elektronske lastnosti. Primer uporabe takšnega materiala je cepitev vode na vodik in kisik s sončno svetlobo. Materiali se uporabljajo kot fotokatalizatorji v sončnih celicah, ter v ostali tehnologiji, katere cilj je čim večja absorpcija sončne svetlobe.

1.2 Pristop k problemu

Za osnovo smo vzeli sistem LiZnVO_4 s kationskim stehiometričnim razmerjem 1:1:1. Prve analize so pokazale, da sistem ni enofazen. Odločili smo se, da eksperimentalno določimo stehiometrično razmerje tako, da bo sintetiziran produkt enofazen. Postopoma smo začeli zmanjševati deleže litija in cinka, saj sta ti dve komponenti tvorili dodatne sekundarne faze. Sistemu, ki je bil enofazen smo določili molarne deleže posameznih komponent, ter ga vzeli za izhodišče pri pripravi trdnih raztopin med LiZnVO_4 in Zn_2SiO_4 . Na teh sestavah smo izvedli strukturno analizo z rentgensko difrakcijo (XRD) ter meritve dielektričnih lastnosti.

2. TEORETIČNE OSNOVE

2.1 Lastnosti kristalov

Za kristale je značilna ponavljajoča se urejena struktura, tj. kristalna mreža. Osnovni gradnik kristalne mreže je osnovna celica (Slika 1), v kateri so razporejeni atomi kristala. Osnovna celica je paralelepiped, saj ima 3 pare vzporednih ploskev, ki pri preslikavah zapolnijo ves prostor (Zabukovec Logar N., 2008).

Kristalnih simetrij osnovnih celic je 7, razlike med njimi so v dolžini stranic in v velikosti kotov. Glede na možne razporeditve atomov, tvorijo 14 Braavaisovih mrež. Ena izmed teh sedmih kristalnih simetrij je trigonalna (romboedrična), v kateri kristalizirajo trdne raztopine, ki so predmet te diplomske naloge.

Kristalna snov je lahko monokristal ali polikristal. Razlika med njima je v volumnu urejenosti (reda) kristalne strukture. V polikristaliničnih sistemih je urejenost prisotna na manjšem področju v kristalu, ki ga v polikristaliničnih sistemih imenujemo zrno. Zrna so praviloma različno orientirana, kar povzroča določeno stopnjo strukturne neurejenosti (Gaberšček in sod., 2008).

Z Millerjevimi indeksi opisujemo ravnine v kristalih. Millerjeve indekse določimo po naslednjem postopku:

- opazovani ravnini v kristalu določimo presečišča z osmi x, y in z
- dobljenim vrednostim, ki so lahko ulomki ali cela števila, določimo recipročne vrednosti
- recipročnim vrednostim določimo najmanjši skupni imenovalec in števeci teh ulomkov predstavljajo Millerjeve indekse. Le-te podajamo v oglatih oklepajih.

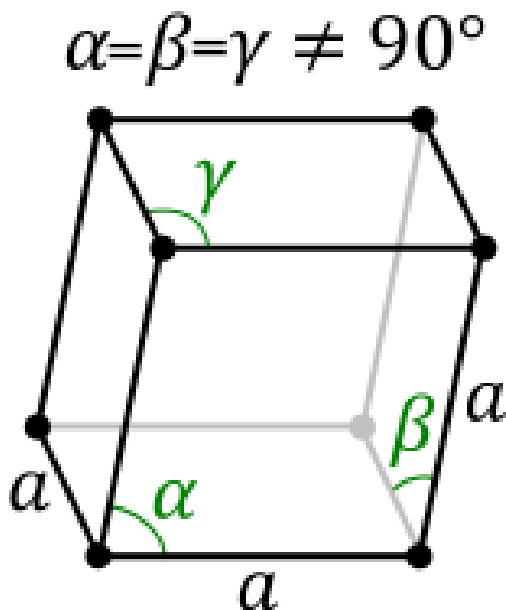
Millerjevi indeksi povedo na koliko delov ravnine h, k, l (to so Millerjevi indeksi) razdeli stranice a, b, c osnovne celice (Zabukovec Logar N., 2008).

2.2 Sistema LiZnVO_4 in Zn_2SiO_4

Tako LiZnVO_4 , kot Zn_2SiO_4 sta že dolgo časa v uporabi, predvsem v elektroniki in optiki. Namesto Zn se v to strukturo lahko vgrajujejo tudi drugi elementi (npr. Cr, Mg in tudi Co), kar pa definira uporabnost materiala za določeno aplikacijo.

2.2.1 Kristalografske lastnosti tovrstnih materialov

Sistem LiZnVO_4 ne kristalizira v razmerju Li:Zn:V=1:1:1, kot bi pričakovali, ampak je natančna kristalografska analiza pokazala na nižjo vsebnost Li in Zn (Capsoni in sod., 2006). LiZnVO_4 in Zn_2SiO_4 kristalizirata v R-3 prostorski skupini. R-3 sodi v skupino trigonalnih oz. romboedričnih kristalnih sistemov. Za romboedrično simetrijo je značilno, da so vse tri stranice enako dolge $a=b=c$ in da oklepajo kote $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$ (Slika 1) (Dobnikar M., 2005; Tilley R., 2005).



Slika 1: Osnova celica za trigonalni kristalni sistem (http://wkp.maluke.com/en/Rhombohedral_lattice_system, 28.4.2012)

2.2.2 Funkcionalne lastnosti materialov

Keramika je produkt med kovinami in nekovinami, v našem primeru je bila nekovina oksid. V osnovi je polprevodnik, saj nima prostih elektronov za prevajanje električnega toka. Z dopiranjem ali s spreminjanjem molarnih deležev posameznih komponent v vzorcu spreminjamo tudi možnost količine prenosa ali shranjevanja naboja, kar omogoča širšo uporabnost.

Da ustvarimo proste elektrone potrebujemo energijo. Energijo lahko materialu dovedemo v različnih oblikah (svetloba, električna energija, toplota). Dovedena energija povzroči vzbujanje elektronov v orbitalah, ki so najdlje od jedra. Tak elektron zaradi dovedene energije preide v višje orbitale oziroma energijske pasove. Elektrone lahko v določenih primerih vodimo tudi na zunanje tokokroge in tako jih izkoriščamo kot vir električne energije. Lahko pa se zgodi tudi relaksacija, tj. da se dovedena energija sprosti v obliki svetlobe in toplote. Če je bila energija dovedena v obliki svetlobe, bo izsevana svetloba višjih valovnih dolžin oz. bo imela nižjo energijo kot absorbirana, saj se je del energije sprostil v obliki toplote. Ko pa elektron preide nazaj v osnovno energijsko stanje, se vrne v začetno orbitalo. Za prehode v višja energijska stanja se lahko izkorišča sončna svetloba, ki pa mora biti energijsko vsaj enakovredna energiji, potrebni za prehode elektrona v vzbujeno stanje (širini prepovedanega pasu). To je mogoče izmeriti na UV-vis spektrometru, kjer lahko ugotovimo, pri katerih valovnih dolžinah pride do absorpcije svetlobe (absorbirana svetloba vzbudi elektron v višjo orbitalo), in katera valovna dolžina se pri tem izseva (Callister W.D., 2004).

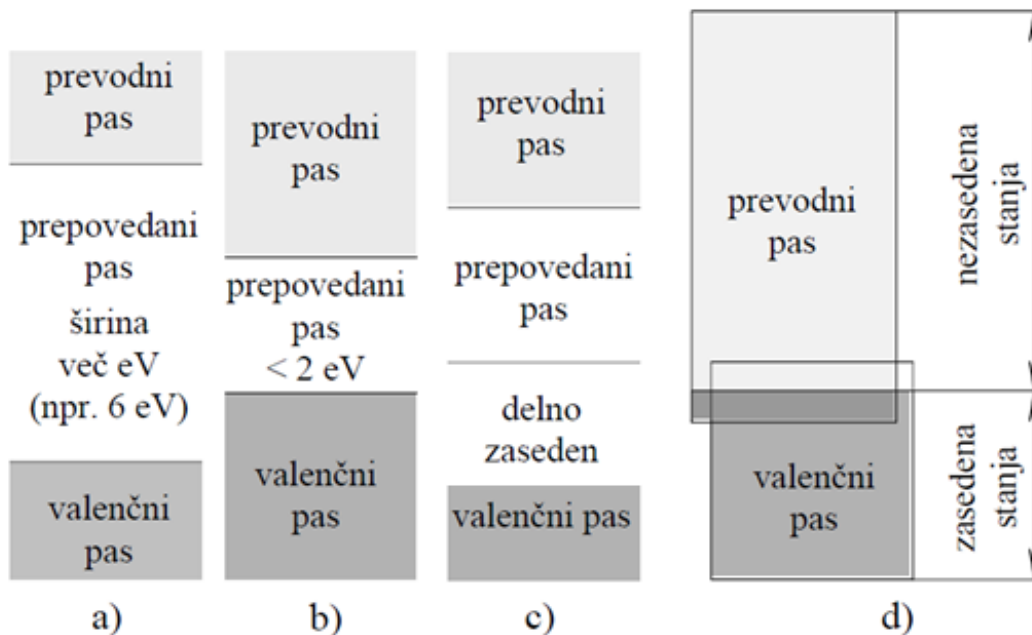
Zgradbo prevodnikov, polprevodnikov in izolatorjev lahko opišemo s energijskimi pasovi (Slika 2), in sicer:

- valenčni pas
- prepovedan pas
- prevodni pas

Valenčni pas je/so tiste zasedene orbitale, ki so najdlje od jedra, oz. najbolj zunanje orbitale. Te orbitale so za različne elemente različne. Ti elektroni so, v primerjavi z elektroni bližje jedru, lažje odstranljivi.

Prepovedan pas je količina energije, katero je potrebno dovesti, da elektrone iz valenčnega pasu vzbudimo v višje orbitale oz. v prevoden pas.

Prevodni pas je pas nad prepovedanim pasom, oz. to so v polprevodnikih nezasedene orbitale, ki jih zasedejo elektroni, ki smo jih vzbudili iz valenčnega pasu. Od tu elektrone lahko vodimo tudi na zunanji tokokrog in jih uporabljamo kot vir električne energije ali kot reaktivno vrst za katalizo kemijske reakcije. Lahko pa pride do relaksacije (tj. vrnitev elektronov v njihovo osnovno stanje) in posledično do sprostitve toplote in svetlobe.



Slika 2: Energijski pasovi v izolatorjih (a), polprevodnikih (b) in kovinah (c in d) (Smole F., 2012; 8)

Za prevodnike velja, da so zunanji elektroni lahko odstranljivi. Najboljši prevodniki so kovine, saj imajo le-te skupno lastnost, in sicer da je vez med jedrom in zunanjimi elektroni dokaj šibka. Ko se ta vez prekine imamo na razpolago proste elektrone, ki nam omogočajo prenos električnega toka.

V primeru, ko je prepovedan pas prevelik in onemogoča, da bi elektrone iz valenčnega pasu vzbudili v prevodni pas, govorimo o izolatorju.

Izolatorji so snovi, ki ne prevajajo oz. zelo slabo prevajajo električni tok. Da vzbudimo zunanje elektrone je potrebna precejšnja energija, kar pa lahko vodi do poškodb materiala. Prevodnost izolatorja je zelo nizka in je odvisna od njegove kemijske sestave, velikosti prepovedanega pasu in dovedene energije.

Polprevodniki so materiali katerim se, če jim dovedemo energijo in s tem omogočimo prehod zunanjih elektronov v prevodni pas, poveča prevodnost. Polprevodnike je možno dopirati in tako vplivati na zmožnost prevajanja. Kot polprevodniki se uporabljajo tudi različni prehodni elementi, saj so njihove energije za prehod elektronov iz valenčnega v prevodni pas dokaj nizke. Najbolj znan primer takega polprevodnika je silicij. Za LiZnVO_4 velja, da ima absorpcijski vrh pri 359 nm, emitira pa svetlobo valovne dolžine 533 nm (Grandhe in sod., 2011), medtem ko za Zn_2SiO_4 velja, da ima absorpcijske vrhove med 285 nm in 382 nm (Hess in sod., 2002). Pri tovrstnih procesih se moramo zavedati, da bo emitirana svetloba istih valovnih dolžin kot absorbirana, oz. višja, saj se bo del energije pretvoril v toploto in se bo tako manj energije sprostilo v obliki svetlobe. Na optične lastnosti pomembno vpliva površina delcev v produktu. Tako absorpcija, kot emisija svetlobe potekata pretežno na površini teh delcev, oz. sta omejeni z absorpcijskim koeficientom snovi. Najboljši rezultati so takrat, ko je teh delcev veliko in imajo veliko specifično površino.

2.3 Napake-defekti v kristalni strukturi

Kristalne strukture brez napak ni. V monokristalih je napak običajno manj, medtem ko jih je v polikristalih večinoma več. Napake lahko povečujejo ali pa omejujejo uporabnost kristalov. Tipi napak so naslednji:

a) točkaste napake

- mrežne napake: te napake so na nivoju atomov. Ioni, tako kationi kot anioni, lahko zamenjajo svoje kristalografske položaje. Poznamo Frenkelov defekt, ki predstavlja zasedanje praznin v kristalni mreži z osnovnimi gradniki mreže in Schottky-jev defekt, kjer se vzajemno pojavijo kationske in anionske vrzeli.

- stehiometrijske napake: v kristal so se vgradile primesi. Te primesi se lahko vgradijo v prazne prostore v kristalni mreži, lahko se vgradijo v intersticijske praznine, lahko pride celo do zamenjave z atomi, ki gradijo kristalno mrežo.

- F center: do tega pride takrat, ko se elektron ujame v strukturno praznino, ki je del kristalne mreže. Dokaz za F center je obarvanost kristala. Vsak kristal, ki ima to napako, ima specifično obarvanost pri obsevanju z vidno svetlobo.

b) linijske napake

- robne dislokacije: preskok kristalnih ravnin, ki tvori linijsko neurejanje in napetostno polje.

- vijačne dislokacije: v kristalu ustvarijo vijačno os simetrije tam, kjer je drugače ni.

c) ploskovne napake

- napake zloga zaporednih ravnin najgostejšega sklada: nastanejo med kristalizacijo ali pri nepopolni dislokaciji oz. cepitvi le-te. To je vidno kot vrinjena ravnina. Poleg teh napak so še malokotne in velikokotne kristalne meje, ter antifazne kristalne meje.

Tako linijske kot ploskovne napake so posledica neravnotežne rasti kristalov v procesu sinteze.

d) prostorske napake

- to so razni vključki, mehurčki, votline in razpoke. Nastanejo pa med procesom kalciniranja, sintranja ali pa ohlajanja. Pomembna je tudi homogenost oz. nehomogenost vzorca (Dobnikar M., Gaberšček M., 2007; Glavič P., 1988;2005; Hosford W.F., 2010; Zupanič F., 2009).

2.4 Fazna ravnotežja

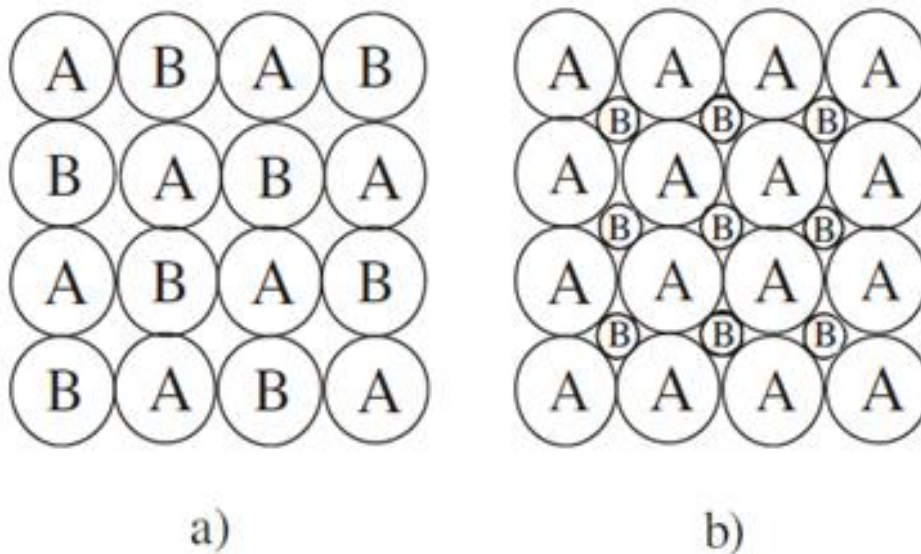
Vsaka kemijska reakcija bo potekala dokler ni doseženo kemijsko ravnotežje in v tistem trenutku se bo ustavila. Na premik kemijskega ravnotežja (premik v smeri produktov ali reaktantov) se lahko vpliva z zunanjimi dejavniki. V tem primeru se govori o faznem ravnotežju. Fazno ravnotežje vključuje naslednje zunanje pogoje.

- temperatura
- tlak
- sestava

Na fazna ravnotežja vplivajo agregatna stanja reaktantov, saj ti v tem primeru določajo kemijsko ravnotežje. Reaktanti so lahko v enakem ali v različnem agregatnem stanju. Pri faznem ravnotežju je pomembno ali je sistem enofazen ali večfazni. Faza v tem primeru lahko zajema tako agregatno stanje, kot kemijsko sestavo. Enofazen sistem ima eno samo agregatno stanje in znano kemijsko sestavo, dvo- in več fazni pa imajo lahko več agregatnih stanj ali pa različno kemijsko sestavo (Kolar D., 1993).

Obstajata dva tipa trdnih raztopin (Slika 3), in sicer:

- substitucijske trdne raztopine: (raz)topljena komponenta zasede kristalografska mesta v kristalni rešetki topila. Prihaja do zamenjave ene izmed komponent topila, ki pa jo nadomesti topljenec.
- intersticijske trdne raztopine: raztopljena komponenta zasede prosta mesta v kristalni mreži, ki jo gradi topilo, pri čemer ne pride do zamenjave z molekulami topila (Lee H.G., 1999; Gaberšček M., 2007).



Slika 3: Razlika med substitucijsko (a) in intersticijsko (b) trdno raztopino (Gaberšček in sod., 2008; 75)

Pri topnosti komponent ločimo:

- a) glede na agregatno stanje
 - topnost v tekočem
 - topnost v trdnem
- b) stopnje topnosti v tekočem in v trdnem
 - popolna netopnost
 - popolna topnost
 - omejena (delna) topnost

Pri topnosti komponent (Gaberšček M., 2007) se bomo v tej diplomski nalogi omejili zgolj na topnost v trdnem.

Topnost v trdnem se pojavlja v sistemih, kjer so vsi reaktanti v trdnem agregatnem stanju. Da med komponentami, ki tvorijo trdno topnost poteče kemijska reakcija, moramo zagotoviti naslednje pogoje:

Fizikalni pogoji:

- vzorec mora biti kompakten, da zagotovimo stične ploskve med reaktanti (stisnjen pod tlakom-to pospeši kinetiko reakcije)
- poiskati moramo ustrezno temperaturo sinteze, da reakcija poteče

- ne smemo prekoračiti najvišje temperature sinteze, saj drugače lahko pride do izgub faz zaradi izparevanja, taljenja ali pa se lahko katera od komponent izloči iz vzorca

Kemijski pogoji:

- komponente morajo tvoriti podobno kristalno strukturo
- radiji atomov komponent se ne smejo razlikovati za več kot približno 15%
- atomi komponent morajo imeti približno enako elektronegativnost

Če te zahteve niso izpolnjene, pride lahko do delne topnosti oz. do popolne netopnosti. Za delno topnost velja, da je kemijsko ravnotežje omejeno s faznim ravnotežjem. Čeprav lahko na fazno ravnotežje vplivamo (spreminjamo temperaturo, tlak), pa na kemijsko ravnotežje ne moremo neposredno vplivati. Kemijsko ravnotežje je namreč določeno s konstanto ravnotežja, ki pa jo z faznim ravnotežjem lahko dosežemo, ne moremo pa je preseči.

Pri popolni netopnosti pa pride do tega, da vsaka komponenta gradi svojo kristalno mrežo, poleg tega pa se ti ioni ne vključujejo v sosednje mreže. Pride zgolj do nastanka različnih kristalnih mrež.

2.5 Sinteza v trdnem

Za sintezo v trdnem (Slika 4) je značilno, da kemijsko reakcijo sprožijo zunanji dejavniki (dovolj visoka temperatura, dovolj visoki tlaki) in da so vsi reaktanti v trdnem agregatnem stanju. Pomembna je predhodna homogenizacija vzorca (mletje, drobljenje reaktantov, oblikovanje v pelete), saj s tem vplivamo na hitrost kemijske reakcije. Pomemben je dovolj dolg čas sinteze, saj so te reakcije v praksi dokaj počasne. Kinetika teh sistemov je odvisna od:

- tvorba stabilnih jeder nove faze ("nukleacija")
- rast novonastalih jeder

Proces, ki je najpočasnejši narekuje hitrost celotne reakcije.

Pri heterogenih reakcijah (reakcije, kjer so udeležene različne faze) pa reakcije potekajo na faznih mejah, in sicer na način:

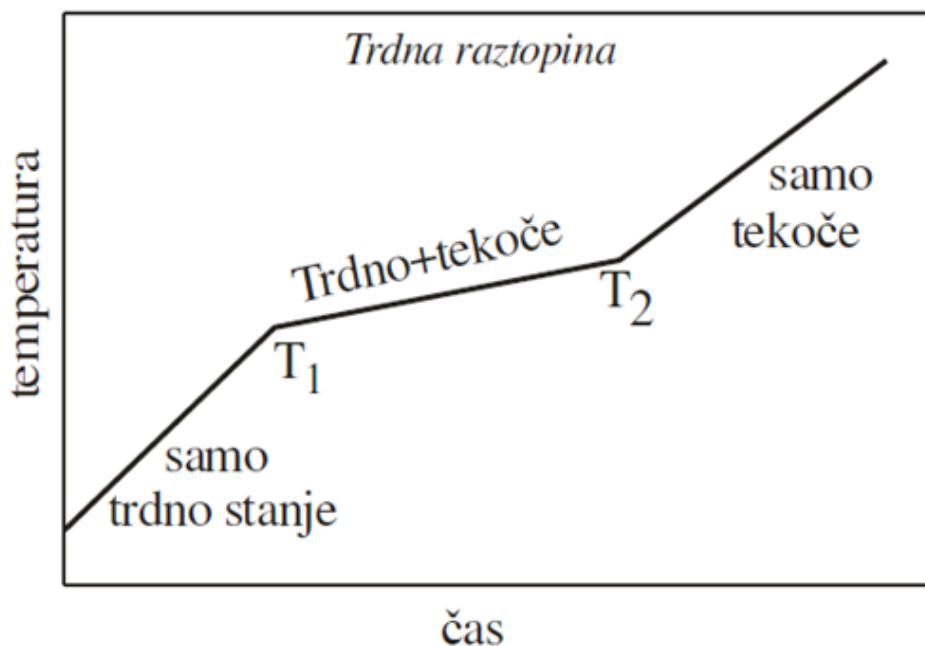
- transport materiala do fazne meje poteka z difuzijo atomov. Le-ta je posledica vibriranja atomov in omogoča atomom, da preskakujejo na sosednja mesta v kristalni strukturi, pri čemer mora le-ta imeti dovolj prostih mest.
- reakcija na fazni meji
- transport produktov stran od fazne meje

Za vse reakcije pa velja, da bodo potekale v primeru, ko bo sprememba proste entalpije negativna ($\Delta G < 0$) (Kolar D., 1993).

V praksi so te reakcije počasne, z zviševanjem temperature pa vplivamo na njihovo hitrost. Kemijsko ravnotežje takega sistema je poleg temperature in časa odvisno

tudi od samih reaktantov, saj se, ko se kemijska ravnotežja vzpostavijo, reakcija ustavi in je za njeno nadaljevanje potrebno spreminjati reakcijske pogoje.

Sinteza je kemijska reakcija, pri čemer iz reaktantov nastanejo produkti. Glede določevanja temperature sinteze si lahko pomagamo tudi z nam sorodnimi sistemi. S spreminjanjem temperature sinteze dobimo različne faze v sistemu (Slika 4). Poleg temperature je pri sintezi pomemben tudi dovolj dolg čas poteka reakcije. V praksi je priporočljivo, da v sklopu študije vse sinteze in sintranja potekajo vedno v isti peči, zaradi različnih grelnih con in zaradi različnih temperaturnih nihanj v pečeh. Če tekom teh procesov uporabljamo različne peči, lahko pride do odstopanj in se posledično lahko pojavijo eksperimentalni problemi in napake.



Slika 4: Idealni talilni diagram za trdno raztopino (Gaberšček in sod., 2008; 77)

2.6 Sintranje

Sintranje (Slika 5) je fizikalni proces, kjer ob dovolj visoki temperaturi (70%-90% talilne temperature zmesi) novonastali produkt utrdimo, mu povečamo gostoto in zmanjšamo poroznost. Med tem procesom lahko potečejo tudi kemijske reakcije, poleg tega pa pride do sintranja. Če temperaturo sintranja še povečujemo se lahko začne sistem delno taliti, kar povzroči deformacijo vzorca. Temperature sintranja niso teoretično določene, ampak praktično. To pomeni, da si lahko pomagamo s podatki iz literature glede temperature tališča nam sorodnega sistema. Kljub vsemu pa moramo vsak produkt posebej obravnavati. Vsak produkt je potrebno posebej analizirati (izračunavanje skrčkov) in tako ugotoviti, ali je bilo sintranje uspešno ali ne. V primeru da ni bilo, vzorec ponovno sintramo, s tem da zviševanje temperature poteka v obsegu nekaj 10°C (Angelo in sod., 2008).

Sintranje lahko poteka na dva načina:

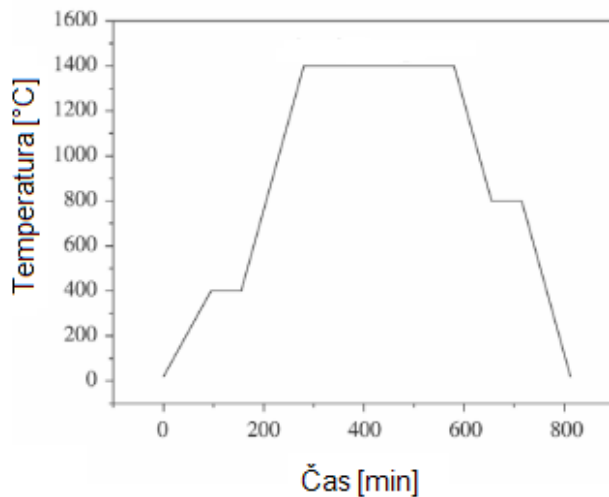
- izotermno sintranje

- sintranje v prisotnosti taline

Sam proces sintranja lahko razdelimo v 3 faze:

1. zglajevanje površine prašnatih delcev
2. zgoščevanje
3. rast zrn in krčenje por

Meje sintranja niso med seboj ostro ločene, hkrati pa je pomemben tudi delež taline, ki pa ne sme biti previsok (max 25 vol %), da se vzorec ne deformira. Prisotnost taline lahko pomembno vpliva na kinetiko sintranja, ker pospeši difuzijske procese (Kolar D., 1993).



Slika 5: Časovni in temperaturni postopek sintranja
(http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392003000400025, 5.3.2012)

2.7 Homogenizacija

V to poglavje vključujemo mletje, drobljenje, sušenje.

Mletje in drobljenje omogočata homogenizacijo tako reaktantov, kot produktov. Vzorec zdrobimo v terlnici in ga prenesemo v mlin. V mlinu lahko dosežemo velikost delcev pod 1 μm . Pri mletju in drobljenju je vedno potrebno v zmes dodati medij (npr. etanol, aceton, voda), ki izboljša lastnosti mletja oz. drobljenja. Pri mletju v mlinu je pomemben način mletja, čas mletja, frekvenca, intervali, velikost in količina mlevnih teles ki drobijo vzorec, vrsta mlina in število ponovitev.

Sušenje poteka v sušilniku. Namen sušenja je odstranitev tekočine iz vzorca po mletju. Pri sušenju moramo poznati temperaturo vrelišča našega medija in sušiti pri nekoliko nižji temperaturi, da nam medij izhlapi in da ne pride do vretja in posledično do izgub vzorca.

2.8 Postopki in priprave vzorcev za analize

V tem poglavju se bomo posvetili trem analizam in pripravam nanje. Te analize so:

- mikrostrukture
- XRD
- meritve dielektričnosti

2.8.1 Mikrostrukture

Za opazovanje mikrostrukture je potrebno površino vzorca predhodno pripraviti, pri čemer se poslužujemo naslednjih procesov:

- brušenje
- poliranje
- jedkanje

Najprej je potrebno vzorec vstaviti v model in ga preliti s polimerno maso, da je pripravljen za nadaljno obdelavo. Pelet je namreč predroben, da bi ga lahko držali v roki med brušenjem in poliranjem.

Vzorec brusimo z brusnimi papirji. Začnemo z grobim (500) in nadaljujemo z vedno bolj finimi (2400). Med brušenjem z vodo odstranjujemo material, ki se nabere na površini brusnega papirja.

Da dosežemo popolnoma gladko površino po brušenju vzorec poliramo. Na plošče iz tkanine nanesimo diamantno pasto in etanol. Uporabljamo dve stopnji poliranja in sicer s 3 μm in 1 μm diamantno pasto.

Po vsaki stopnji brušenja in poliranja vzorec speremo z vodo in etanolom. Površino vzorca opazujemo z optičnim mikroskopom.

Jedkanje je proces, kjer kemijsko ali fizikalno obdelamo površino vzorca. Z jedkanjem dosežemo, da postanejo meje med zrnji v vzorcu bolj vidne. Poznamo več načinov jedkanja, tu bomo opisali le enega-tistega, ki smo ga uporabljali pri praktičnem delu:

- termično jedkanje

Termično jedkanje je jedkanje s pomočjo toplote. Tak način je uporaben, ko ne moremo uporabiti kislin, oz. kislina ne more raztopiti mej med zrnji. Temperature in časi jedkanja so eksperimentalno določeni, čeprav naj bi bila temperatura jedkanja približno 20°-30°C nižja od temperature sintranja. Pri jedkanju moramo sproti opazovati površino, da proces ustavimo ob pravem času, ko se meje med zrnji izrazijo, površina zrn pa še ni poškodovana.

2.8.2 XRD

Rentgenska uklonska analiza (XRD) temelji na Braggovem zakonu

$$n\lambda = 2d \sin\Phi \quad (1)$$

n ... je večkratnik valovne dolžine in je vedno celo število

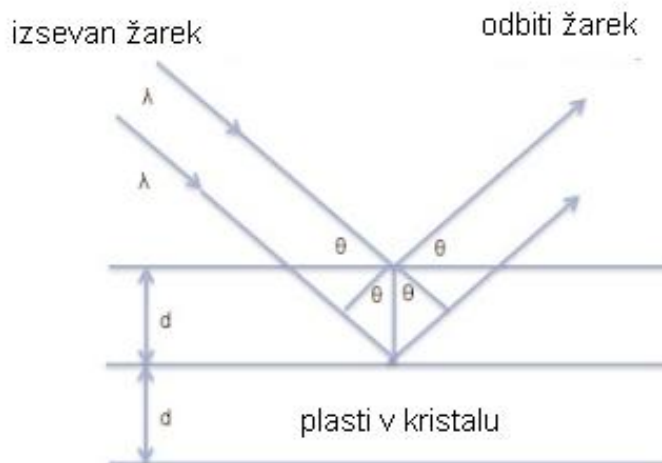
λ ... predstavlja valovno dolžino, s katero analiziramo vzorec

d ... razdalja med vzporednimi ravninami

Φ ... kot pod katerim se odbije žarek, ko zadene v vzorec-zaradi mrežaste strukture se žarki odbivajo pod različnimi koti.

Primarni žarek zadane elektrone v materialu in se, v primeru da gre za elastično sipanje, odbije in širi v vseh smereh. Tako nastane sekundni žarek, katerega se potem tudi detektira. V primeru elastičnega sipanja se energija žarka ohrani (Slika 6). V primeru neelastičnega sipanja do takega odboja ne pride. Ker je v kristalu več točk, v katere zadanejo žarki, prihaja do interferenc (Slika 7). Interferenca je lahko:

- pozitivna; amplitudi žarkov se seštejeta in pride do ojačitve žarka
- negativna; amplitudi žarkov se izničita



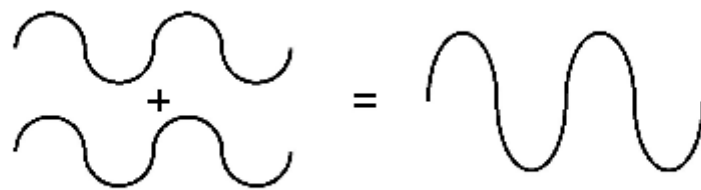
Slika 6: Odboj rentgenskih žarkov na atomih v kristalu

(<http://cnx.org/content/m43582/latest/?collection=col10699/latest>, 26.6.2012)

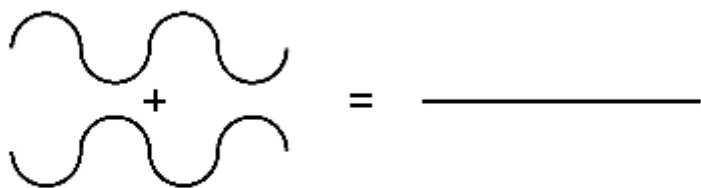
Rentgen lahko deluje na dva načina:

- odbiti žarki ustvarijo »sliko« na filmu (Debye-Scherrerjeva metoda)
- odbiti žarki se beležijo na števcu XRD naprave (difraktometrična metoda)

Slednjo smo uporabljali tudi mi (Kolar D., 1993).



Konstruktivna interferenca



Destruktivna interferenca

Slika 7: Konstruktivna in destruktivna interferenca

(<http://cnx.org/content/m38289/latest/?collection=col10699/latest>, 27.6.2012)

2.8.3 Meritve dielektričnih lastnosti

Dielektričnost je lastnost materiala in nam pove, kako se obnaša v električnem polju. Definirana je kot zmožnost sprejema električnega naboja v primerjavi z vakuumom. Dielektrik je sestavljen iz dipolov, ki se lahko pod vplivom zunanje električne sile uredijo, kar poveča polarnost materiala ter zmožnost hrambe naboja. Pomembno vlogo igra še prebojna trdnost; tj. največja napetost, ki ga lahko tak dielektrik še prenese, ne da bi prišlo do poškodb le-tega.

Za dielektrične materiale je značilno, da se pod vplivom zunanje električne sile pozitivni delci premaknejo v smeri električnega polja, negativni delci pa v nasprotni smeri. V materialu dobimo dipole. Ta proces je tako časovno omejen (10^{-16} do 10^{-6} s), kot tudi z razdaljami, ki jih ti delci prepotujejo ($\times 10^{-10}$ m). Gibanje je omejeno zaradi kohezivnih sil med pozitivnimi in negativnimi naboji.

Načini dielektrične polarizacije:

- atomska
- ionska
- orientacijska

Prispevek posameznih osnovnih mehanizmov polarizacije k celokupni polarizaciji je odvisen od frekvence. Pri nižjih frekvencah bodo aktivni vsi mehanizmi, z višanjem frekvence pa zamrzne najprej orientacijska potem ionska in šele nato atomska polarizacija (Kolar, 1993; J.W. in sod, 2008, Tilley, 2006, Gaberšček in sod., 2008).

Dipoli so vektorji in tako imajo določeno smer in velikost (Tilley, 2006).

Dielektrična konstanta ϵ , ki je specifična za vsak material, je izračunana vrednost. Opravijo se meritve na vzorcu (količina naboja) in iz izmerjenih vrednosti s pomočjo enačbe (enačba 2) izračunamo dielektričnost. Dielektrična konstanta ϵ je merilo za sposobnost sprejetja električnega naboja.

$$\epsilon = (S \cdot d) / \epsilon_0 \quad (2)$$

S...površina ploskve

d...razdalja med ploskvama

ϵ_0 ...influenčna konstanta $8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$

Večina keramike in polimerov imajo dielektrično konstanto med 2 in 100. Seveda na njeno vrednost vplivajo tudi temperaturna območja in frekvence, pri katerih so potekale meritve. Pri feroelektrikih se lahko vrednosti gibljejo tudi do 1000 in preko (Newnham R.E., 2005).

Dielektrične izgube so fazni zamiki med napetostnim in tokovnim signalom ($\text{tg } \Phi$). Zaradi različnih procesov relaksacije se del energije v materialu pretvori v toplotno energijo, kar povzroči zmanjševanje celokupne polarizacije in s tem nižanje kapacitivnosti (Gaberšček in sod., 2008, Kolar D., 1993, Lalena in sod., 2005).

3. EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Postopek priprave vzorcev

Najprej smo uredili kemijske reakcije, izračunali množine, ter mase reaktantov. Reaktante (Preglednica 1) smo zatehtali (na 4 decimalna mesta natančno)(Preglednica 2) in jih dali v mlevno posodo, dodali mlevna telesa, ter medij- v našem primeru etanol. Dodali smo ga toliko, da je pokril celotno vsebino, pri čemer je moralo ostati 2/3 prostega volumna v mlevni posodi. Sledilo je mletje reagentov. Po končanem mletju smo zmes reaktantov prelili v petrijevko, mlevno posodo in kroglice sprali z etanolom in tako pridobili preostanek vzorca. Vse skupaj smo nato posušili v sušilniku. Posušeni vzorec smo zdrobili v terilnici, ter iz njega naredili 3 vzorčke-pelete premera 20 mm in mase približno 3,3 g. Pelete smo nato sintetizirali.

Po sintezi smo pelete zdrobili v terilnici in jih ponovno mleli v mlinu. Vzorec smo prelili v petrijevko, mlevna telesa in mlevno posodo smo izprali z etanolom in vse skupaj posušili v sušilniku.

Iz tako sintetiziranega prahu smo najprej naredili pelete za XRD, nato pa še serijo peletov premera 8 mm mase pa okrog 0,2 g, katere smo sintrali in jih nato uporabili za naslednje analize:

- XRD analiza
- analiza mikrostrukture
- analiza dielektričnih lastnosti

3.1.1 Uporabljene kemikalije

Kemikalije, uporabljene tekom te diplomske naloge so zbrane v Preglednici 1.

Preglednica 1: Uporabljeni reaktanti pri sintezi

Proizvajalec	Ime reagenta	Kemijska formula reagenta	Čistost reagenta [%]
Alfa Aesar, Nemčija	vanadijev (V) oksid	V ₂ O ₅	min99,6
Alfa Aesar, Nemčija	cinkov oksid	ZnO	99,9
Alfa Aesar, Nemčija	silicijev (IV) oksid	SiO ₂	99,9
Alfa Aesar, Nemčija	litijev karbonat	Li ₂ CO ₃	99

Kemikalije so bile v trdnem agregatnem stanju.

3.1.2 Zatehte in izračuni

Za sintezo enofaznega LiZnVO₄ smo uporabili predhodno pridobljene rezultate, (Capsoni in sod., 2006), ki pa so pokazali, da stehiometričen sistem ni enofazen. Nadaljno praktično zmanjševanje vnesenih mas litija in cinka temelji na XRD analizah, katere so pokazale na prisotnost sekundarnih faz, sestavljenih iz teh dveh komponent (Slika 12), katerih na referenčni kartici 00-038-1332 (Slika 9) ni bilo. Empirično smo stehiometrijo ugotavljali s spreminjanjem množine litija in cinka, tako kot je predstavljeno v Preglednici 2.

Preglednica 2: Formule, izračunane in zatehtane mase za posamezno serijo

Molarni delež x	Formula	Uporabljeni reaktanti			
		Izračunane mase reaktantov (masa vzorca znaša 10g). Mase so podane v g.			
Formuli, ki sta eksperimentalno določeni-zmanjšani masi reaktantov, začetnih sistemov Vzorec A ima manj litija Vzorec B ima manj cinka		Li ₂ CO ₃	ZnO	SiO ₂	V ₂ O ₅
Vzorec A, x=0	Li _{0,964} Zn ₁ V ₁ O ₄	1,9074	4,3608	/	4,8712
Vzorec B, x=0	Li ₁ Zn _{0,988} Si _x V ₁ O ₄	1,9820	4,3192	/	4,8793
Nadaljevali smo z vzorcem B in pri tem spreminjali molarne deleže posameznih komponent. Formula sistema Li_{1-x}Zn_{0,988+x}Si_xV_{1-x}O₄					
x=0,1	Li _{0,9} Zn _{1,088} Si _{0,1} V _{0,9} O ₄	1,7490	4,6589	0,3160	4,3051
x=0,2	Li _{0,8} Zn _{1,188} Si _{0,2} V _{0,8} O ₄	1,5251	4,9904	0,6201	3,7540
x=0,3	Li _{0,7} Zn _{1,288} Si _{0,3} V _{0,7} O ₄	1,3115	5,3175	0,9141	3,2283

3.1.3 Homogenizacija

Vsa mletja smo opravili pri istih pogojih. Mleli smo 1 uro, pri frekvenci 350 obratov/minuto, brez vmesnih intervalov. Vse serije vzorcev (Preglednica 2) smo mleli 2 krat (pred in po sintezi). Ravno tako smo vedno uporabljali enak medij za mletje-etanol. Poleg tega smo vedno uporabljali isti mlin (planetarni mlin), isto mlevno posodo, ter ista mlevna telesa (kroglice, premer 3 mm).

3.1.4 Sinteze in sintranja

Preglednica 3: Temperature sinteze

Serija	Temperature sinteze [°C]
LiZnVO ₄ , manjša masa Li	600, 700
LiZnVO ₄ , manjša masa Zn	600, 700
x = 0,1 Li _{0,9} Zn _{1,088} Si _{0,1} V _{0,9} O ₄	650, 800
x = 0,2 Li _{0,8} Zn _{1,188} Si _{0,2} V _{0,8} O ₄	650, 800, 820
x = 0,3 Li _{0,7} Zn _{1,288} Si _{0,3} V _{0,7} O ₄	650, 850, 870

Končno temperaturo sinteze (Preglednica 3) smo določili na osnovi XRD analize (Slike 12,14,15,16). Z višanjem temperature sinteze so sekundarne faze zreagirale

ter izginile, in tako smo prišli do enofaznega sistema. Uporabljali smo referenčno kartico 00-038-1332 (Slika 9).

Preglednica 4: Temperature sintranja

Serijska	Temperature sintranja [°C]
LiZnVO ₄ , manjša masa Li	700
LiZnVO ₄ , manjša masa Zn	700
x = 0,1 Li _{0,9} Zn _{1,088} Si _{0,1} V _{0,9} O ₄	800
x = 0,2 Li _{0,8} Zn _{1,188} Si _{0,2} V _{0,8} O ₄	800* 820
x = 0,3 Li _{0,7} Zn _{1,288} Si _{0,3} V _{0,7} O ₄	850* 870

Temperature sintranja (Preglednica 4) so določene praktično, pri čemer smo si pomagali s skrčki (Preglednica 7). Peletu smo po sintranju izmerili premer, ter ga primerjali z začetnim. Če je bil skrček premajhen, smo sintranje ponovili. Za vsako ponovno sintranje, je bilo potrebno pripraviti nove vzorce, saj sintranih vzorcev ni možno ponovno sintrati zaradi možnosti izparevanja komponent pri povišanih temperaturah.

Vrednost označena z zvezdico označuje prvo sintranje. Ta temperatura je prenizka, da bi sintranje bilo dovolj učinkovito, saj so bili skrčki premera pred in po sintranju prenizki. Zato smo postopek sintranja ponovili pri višji temperaturi.

Vse sinteze in sintranja so potekala vedno v isti peči, čas pa je bil vedno 5 ur. Peletom, ki smo jih sintrali smo predhodno dodali 1 do 2 kapljici kafe zaradi boljše povezanosti delcev med seboj.

3.2 Priprava vzorcev za analize

3.2.1 Mikrostrukture

Vzorci smo brusili, polirali in jedkali. Uporabljali smo samo sintrane vzorce in to v obliki peletov (Slika 13). Pelete smo vstavili v zato namenjen model, jih prelili s polimerom, ki se je strdil in tako pripravljen vzorec brusili in pri tem uporabljali brusne plošče različnih granulacij. Pelet, s pobrušeno površino smo odstranili, ter ga pregledali pod mikroskopom.

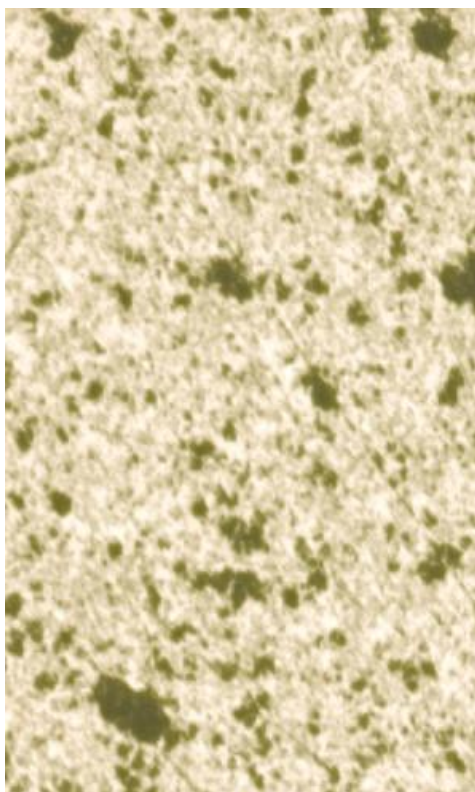
Vzorec smo nato še polirali. Pri poliranju smo uporabljali diamantno pasto.

Za jedkanje smo vzeli vzorec, kateri je imel spolirano površino. Jedkanje je bilo termično, časi jedkanja pa izmerjeni in eksperimentalno določeni na podlagi posnetka, ki smo ga videli pod mikroskopom (Preglednica 5, Slika 8). Vsakokrat, ko smo vzorec vzeli iz peči, smo ga pogledali pod mikroskopom in presodili, ali je bil dovolj časa jedkan ali ne. Če je bil premalo časa, smo ga ponovno dali v peč in ta postopek ponavljali tako dolgo, da smo dobili željen rezultat.

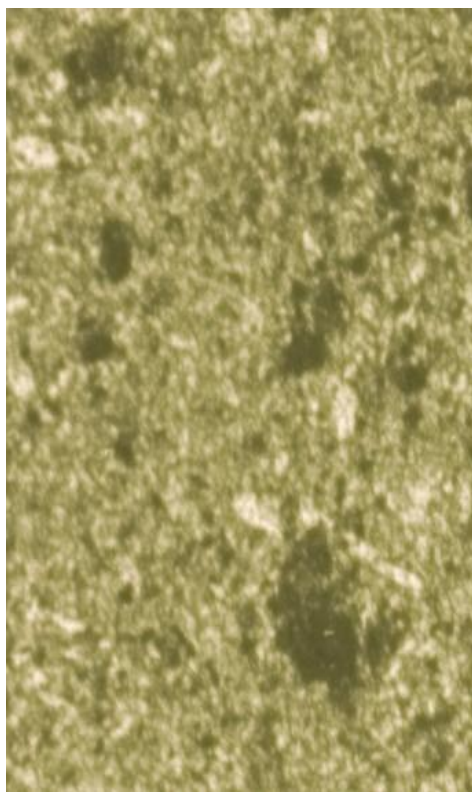
Preglednica 5: Temperature in časi jedkanja vzorcev

Serijska	Temperatura jedkanja [°C]	Čas jedkanja [min]
LiZnVO ₄ , manjša masa Li (vzorec A)	680	2
LiZnVO ₄ , manjša masa Zn (vzorec B)	680	10
x = 0,1 Li _{0,9} Zn _{1,088} Si _{0,1} V _{0,9} O ₄	800	10

x = 0,2	$\text{Li}_{0,8}\text{Zn}_{1,188}\text{Si}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_4$	860	10
x = 0,3	$\text{Li}_{0,7}\text{Zn}_{1,288}\text{Si}_{0,3}\text{V}_{0,7}\text{O}_4$	860	10



$\text{Li}_{0,9}\text{Zn}_{1,088}\text{Si}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$, povečava 10x,
nejedkan



$\text{Li}_{0,9}\text{Zn}_{1,088}\text{Si}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$, povečava 10x,
jedkan

Slika 8: Primerjava nejedkane in jedkane površine

Iz Slike 8 je razvidno, da so zrna zelo majhna in bi za natančnejšo analizo bile potrebne raziskave z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Ocenjujemo, da je velikost zrn okoli 5 μm , kar kaže na to, da je sintranje v celoti potekalo v trdnem agregatnem stanju brez prisotnosti taline. V primeru prisotnosti taline, bi bila zrna veliko večja.

3.2.2 XRD

Pri tej analizi smo uporabljali prahove vzorcev, sintetiziranih pri različnih temperaturah (Preglednica 3, Slika 13). Potrebni količini prahu smo v terilnici dodali še par kapljic etanola in to zdobili v fin prah. Drobili in mešali smo toliko časa, da je še poleg nastanka finega prahu, tudi izhlapel ves alkohol. Tako pripravljen prah smo dali v nosilec za XRD (Slika 10 b) in potem posneli difraktogram. Uporabljali smo difraktometer PANalytical X'PERT PRO MPD PW 3040/60 (Slika 10 d), tip rentgenske cevi je bil pa EMPYREAN XRD Cu LFF PW3373/00. Difrakcijske vrhove smo prepoznavali s pomočjo referenčnih kartic, pri tem pa smo uporabljali program PANalytical HighScore Plus, verzija 2.1. Za sistem LiZnVO_4 smo imeli na razpolago dve referenčni kartici, kateri pa sta se razlikovali v številu pokritih vrhov pri analizi difraktogramov naših vzorcev. Ti dve referenčni kartici sta:

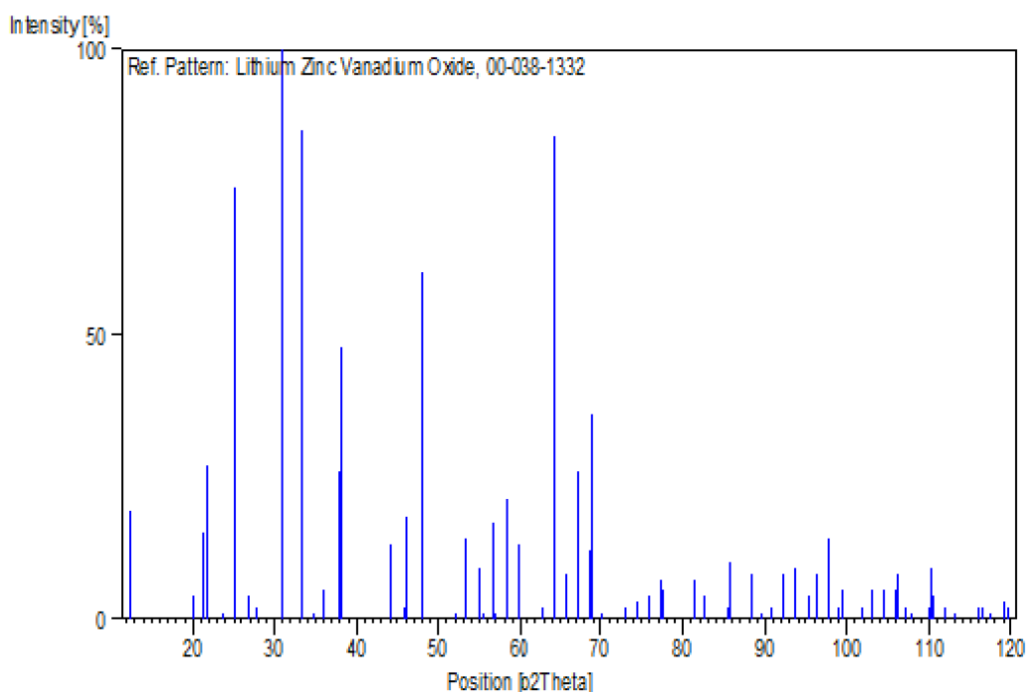
a) 00-038-1332; ujemala se je v 84 vrhovih

b) 00-013-0123; ujemala se je v 69 vrhovih

Ker se je referenčna kartica 00-038-1332 (a) bolje ujemala z našim sistemom, kot referenčna kartica 00-013-0123 (b), saj se je ujemala z več vrhovih, smo zato slednjo uporabljali pri vseh nadaljnjih rentgenskih difrakcijskih analizah.

Uporabljena referenčna kartica je predstavljena na Sliki 9.

Stick Pattern

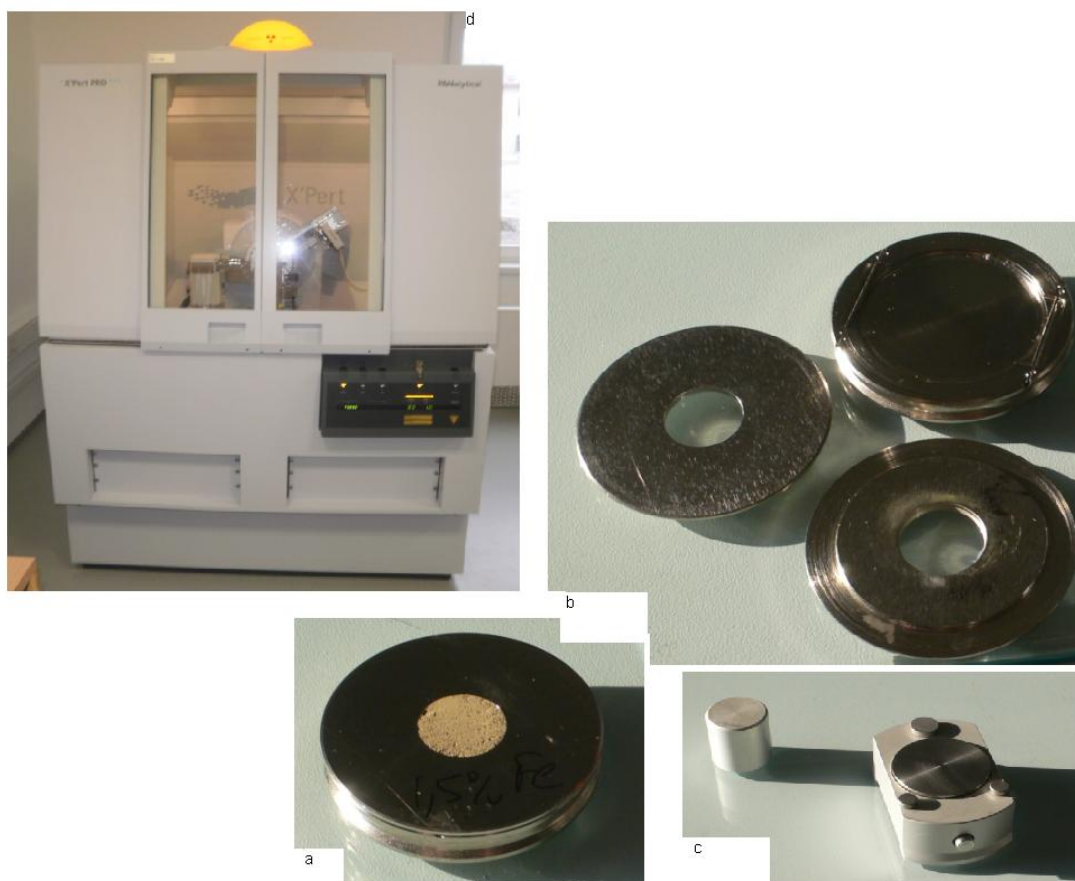


Slika 9: Referenčna kartica 00-038-1332

Pri primerjavi difraktogramov z referenčno kartico moramo biti pozorni na to, da se vrhovi ujemajo. Se pravi, da se morajo vrhovi pojavljati pri enakih uklonskih kotih. Lahko namreč pride do zamika položaja difrakcijskega vrha, kar pomeni da je kot na difraktogramu posnet pod nekoliko večjim ali manjšim uklonskim kotom, kot na referenčni kartici, vendar pa se splošen uklonski vzorec še vedno ujema. Vzrok za zamik uklonskih kotov je običajno sprememba velikosti osnovne celice ali pa napaka pri nastavitvi višine snemanja. Intenziteta uklonskih vrhov pri identifikaciji kristalnih struktur ne igra tako zelo pomembne vloge. Absolutna intenziteta je posledica parametrov snemanja, relativna pa kationskih zasedenosti posameznih kristalografskih mest. Ti difrakcijski vrhovi nastajajo zaradi sipanja Cu K α 1 svetlobe. Poleg tega je pomembno, da znamo prepoznavati satelitske vrhove, kateri nastajajo zaradi nemonokromatske svetlobe. Ti tvorijo t.i. Cu K α 2 vrhove. K α 2 vrhovi se nahajajo poleg K α 1 vrhovi, a na njihovi desni strani z intenziteto 2/3 intenzitete vrhov K α 1.

Preglednica 6: Pogoji snemanja XRD posnetkov

Začetni kot snemanja [°]	10
Končni kot snemanja [°]	80
Korak [°2 Φ]	0,01670
Čas zbiranja pri koraku [s]	25,4
Napetost [kV]	45
Tok [mA]	30



Slika 10: Pripravljen vzorec za XRD (a), nosilci za XRD (b), držalo za XRD nosilce in bat za tlačenje vzorcev in XRD difraktometer (d)

3.2.3 Analiza dielektričnosti

Pri tej analizi se uporabljajo samo sintrane vzorce (Preglednica 4), kateri pa morajo imeti obliko peleta (Slika 13). Pri naših meritvah smo uporabili vzorce s premerom

okoli 7 mm. Uporabljali smo Ag elektrode, meritev pa smo izvajali v temperaturnem razponu od 10 K do 293 K. Merili smo pri 7 različnih frekvencah (1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz in 1 MHz) (Slike 18,19,20,21,22,23). Ker pa pri nekaterih frekvencah prihaja do precejšnjega nihanja zaradi impedance merilnega sistema in so tako izmerjene vrednosti neverodostojne, smo se omejili zgolj na nekaj frekvenc in to tistih, pri katerih ni prihajalo do nihanja.

Premer in debelino vzorcev smo izmerili s kljunastim merilom (Preglednica 9), pri tem pa smo pazili da smo merili tam, kjer ni bila nanešena elektroda, oz. smo le-to odstranili, saj bi drugače dobili napačne vrednosti. Pri meritvi premera smo vzeli povprečno vrednost meritve, saj smo zaradi nazobčenih robov dobivali vrednosti, ki so se med seboj nekoliko razlikovale. To pomeni, da smo vzorcem na različnih točkah oboda izmerili premer, ter povprečno vrednost premera uporabili pri izračunih.

Iz izmerjenih vrednosti ter meritev električnih lastnosti pridobljenih na kriostatu (Slika 11) smo izračunali dielektrično konstanto, ϵ (enačba 2).



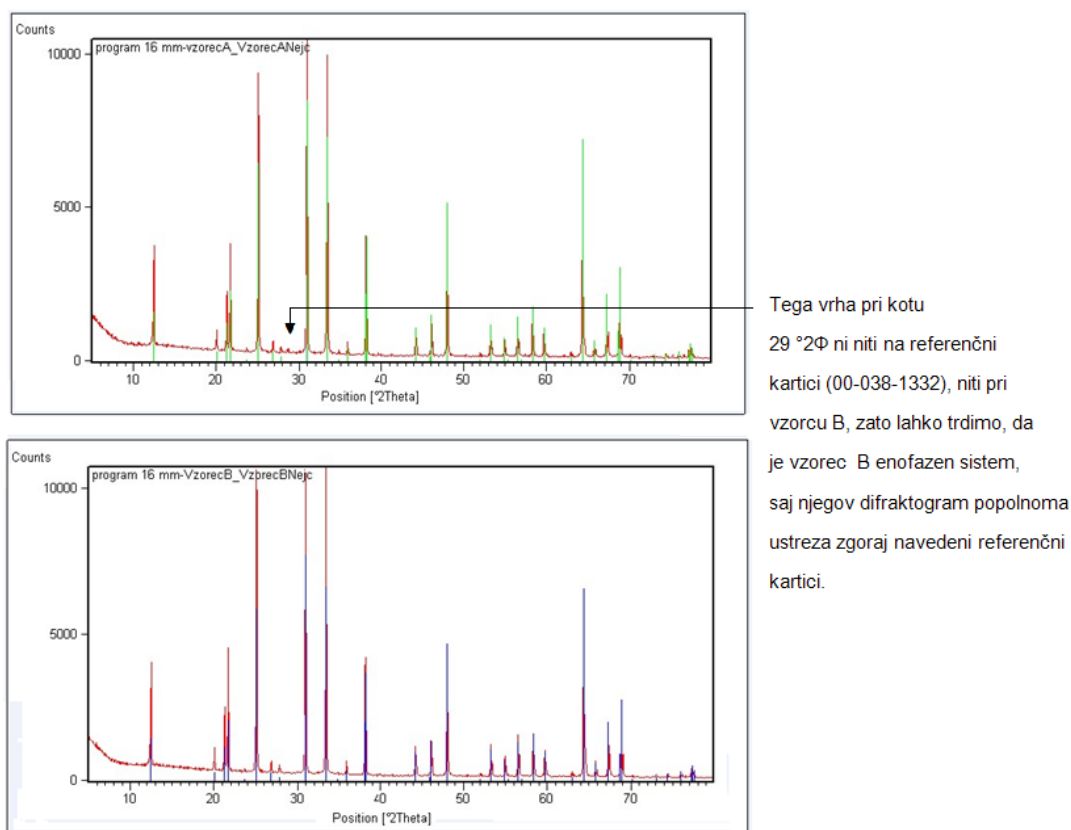
Slika 11: Kriostat s pripadajočo merilno opremo

4. REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 Prehod iz stehiometrično določenega razmerja na eksperimentalno določenega

Z XRD smo izvedli fazno analizo in ugotovili, katera stehiometrijska razmerja kationov zreagirajo v enofazen sistem, katera pa ne in tvorijo dodatne faze. S prilagajanjem stehiometrijskega razmerja, kot je opisano v Preglednici 2, smo uravnali sistem tako, da je produkt sinteze enofazna spojina tipa LiZnVO_4 .

Ti rezultati so bili osnova za celotno serijo z različnimi molarnimi deleži.



Slika 12: Primerjava difraktogramov vzorcev A in B z referenčno kartico 00-038-1332

Difraktograma vzorcev A in B (Slika 12) smo primerjali z referenčno kartico 00-038-1332 (Slika 9) in se na podlagi tega odločili, s katerim bomo nadaljevali. Na podlagi rezultatov smo se odločili, da nadaljujemo z vzorcem B, saj je bil ta vzorec enofazen, vzorec A pa ne. Da vzorec A ni enofazen dokazuje vrh pri $29^\circ 2\theta$. Tega vrha na referenčni kartici ni. Difraktogram vzorca A torej ni isti kot je referenčna kartica. Pri difraktogramu vzorca B pa se vrhovi pokrivajo z referenčno kartico, to pa dokazuje da je sistem enofazen. Ker je vzorec B enofazen smo ga vzeli za izhodišče nadaljnjih raziskav. Zapišemo lahko, da je spojina LiZnVO_4 dejansko podstehiometrična in ima sestavo $\text{LiZn}_{0,988}\text{VO}_4$.



Slika 13: Sintetizirani prahovi in peleti vzorcev A in B

Na Sliki 13 vidimo prahove vzorcev A in B, katere smo uporabljali za XRD analizo. Poleg tega vidimo tudi pelete različni velikosti, in sicer:

- manjši imajo premera 8 mm in so bili uporabljeni za analizo dielektričnosti in analizo mikrostrukture
- večji imajo premer 20 mm in so bili namenjeni XRD analizi, saj je pri tej analizi potrebna zadostna količina prahu, ki pa je 8 mm pelet ne zagotavlja

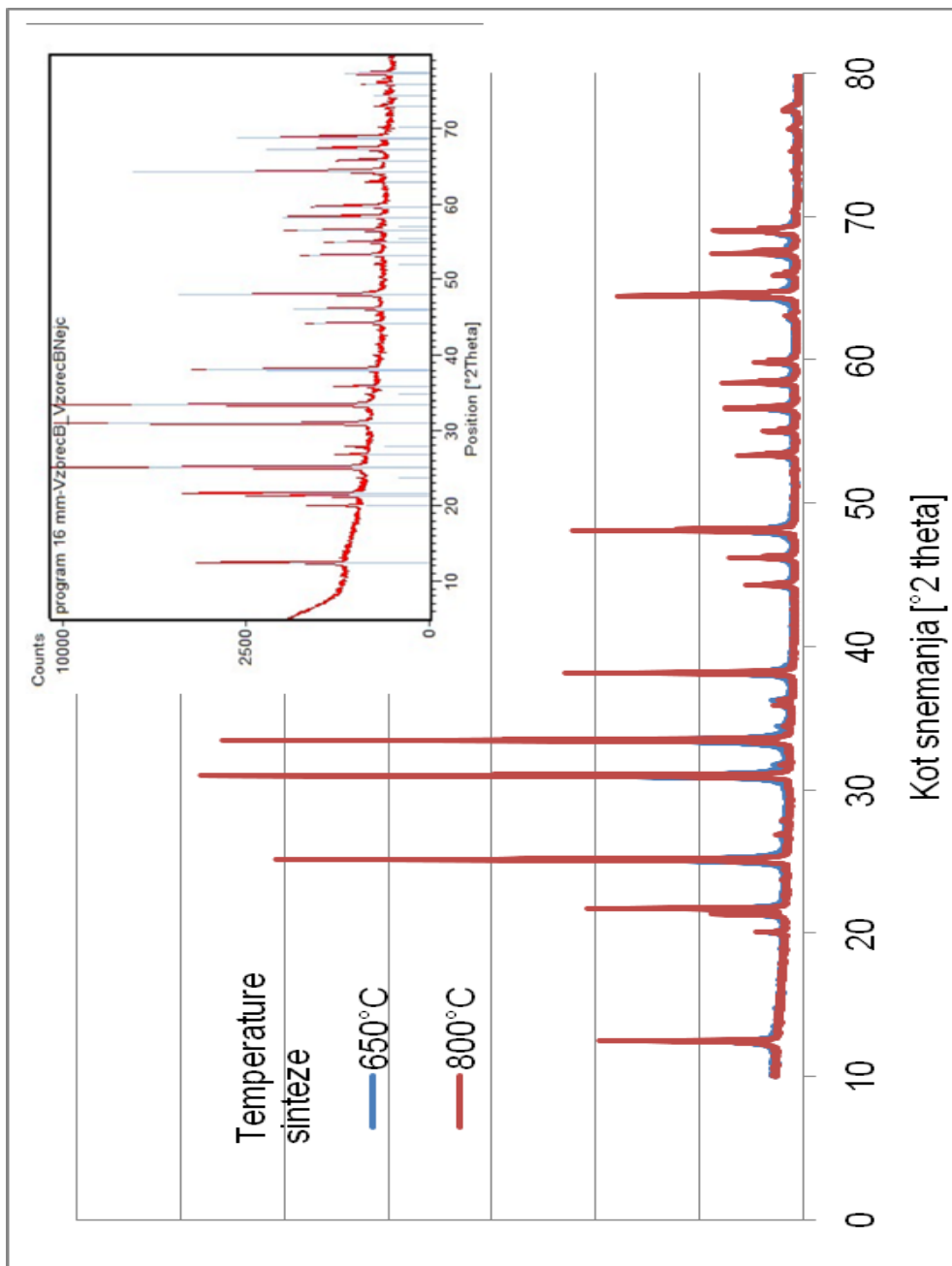
Za začetek smo reaktante oblikovali-stisnili v 20 mm pelete in jih sintetizirali pri začetni sintezni temperaturi (600°C). Iz njih smo naredili sintezne prahove (pelete smo zdrobili v fin prah), ter jih v nadaljevanju uporabili:

- za XRD analizo
- naredili smo serijo 8 mm peletov, ki smo jih sintrali in uporabili za analizo dielektričnosti in za analizo mikrostrukture
- naredili smo nekaj primerkov 20 mm peletov in jih sintetizirali pri višji temperaturi (700°C) za potrebe XRD analize (vzorec se zdrobi v fin prah in ta se uporabi za XRD analizo)

Čeprav Slika 13 predstavlja zgolj vzorca A in B, so bili opisani postopki za vse serije enaki, le temperature procesov se razlikujejo (Preglednici 3 in 4).

4.2 Analiza rezultatov sinteze

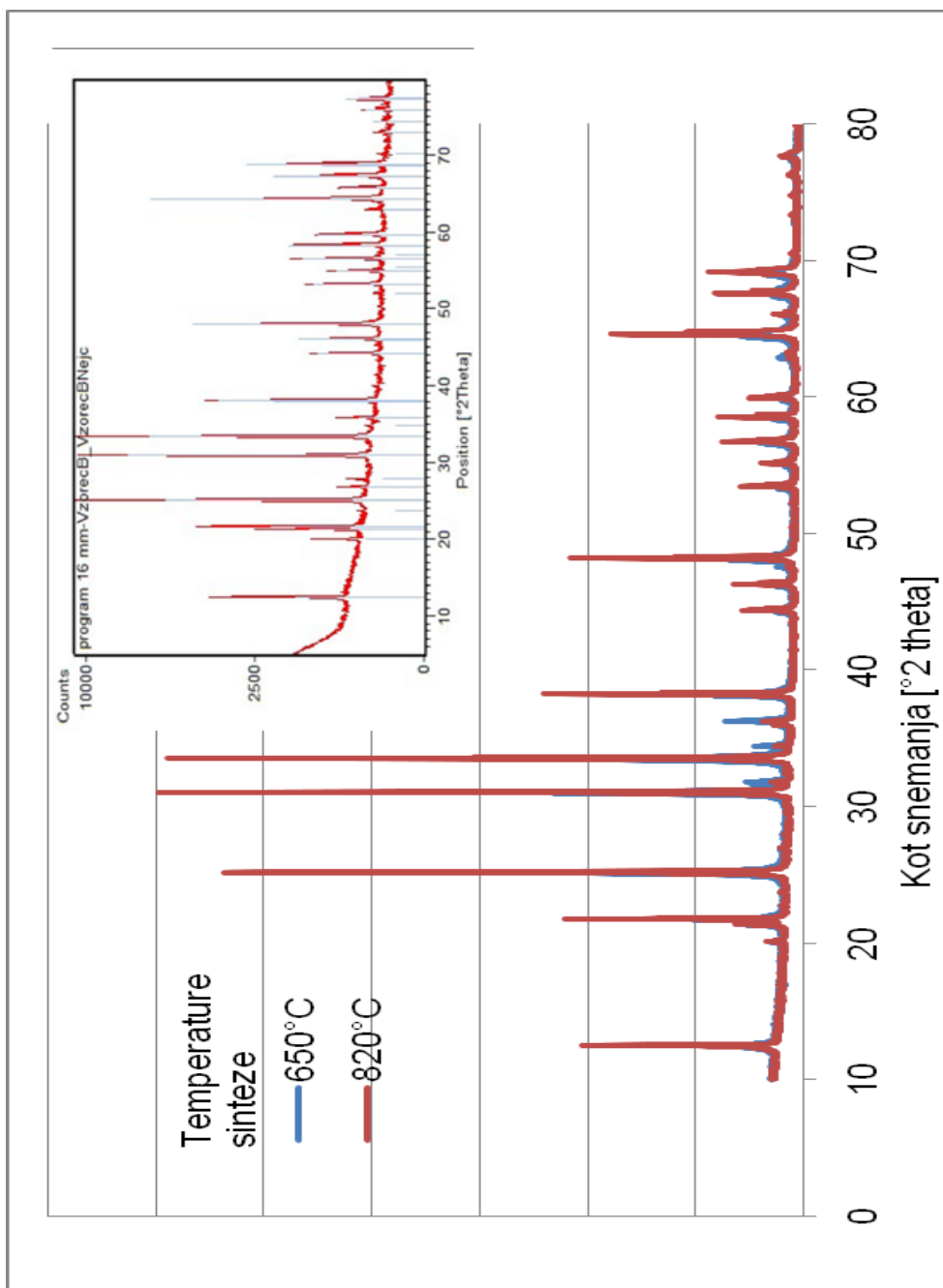
Rezultate smo analizirali tako, da smo difraktograme primerjali z vzorcem B in referenčno kartico 00-038-1332 (Slika 12).



Slika 14: Difraktogram vzorca $\text{Li}_{0,9}\text{Zn}_{1,088}\text{Si}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$, ter primerjava z difraktogramom vzorca B in referenčno kartico 00-038-1332 (Slika 12)

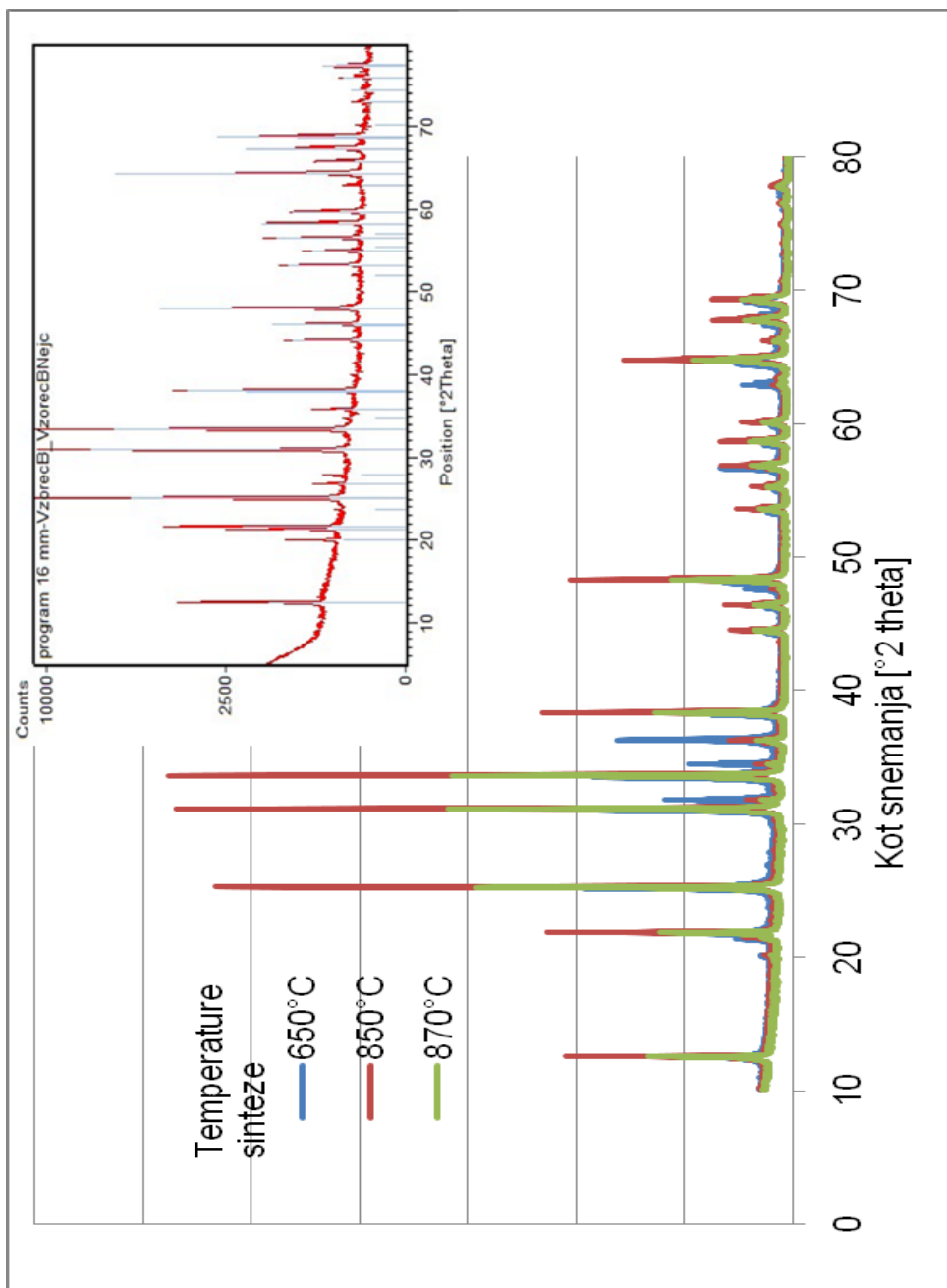
Iz Slike 14 je razvidno da je difraktogram vzorca, sintetiziranega pri 800°C enak tistemu na referenčni kartici. Položaji vrhov na difraktogramu se ujemajo s tistimi na referenčni kartici. Iz difraktograma pa je tudi razvidno, da so se pri višji temperaturi odpravile sekundarne faze, katerih na referenčni kartici ni, vendar pa so prisotne na difraktogramu vzorca sintetiziranega pri 650°C. Tako je sistem postal enofazen.

Sekundarne faze so bile prisotne pri nižji sintezni temperaturi 650°C kjer je kinetika reakcije bila počasnejša in reakcija še ni potekla v celoti.



Slika 15: Difraktogram vzorca $\text{Li}_{0,8}\text{Zn}_{1,188}\text{Si}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_4$, ter primerjava z difraktogramom vzorca B in referenčno kartico 00-038-1332 (Slika 12)

Na Sliki 15 vidimo, da je difraktogram vzorca sintetiziranega pri 820°C enak tistemu na referenčni kartici. Ravno tako vidimo, da ima difraktogram vzorca sintetiziranega pri 650°C precej sekundarnih faz, katere so se z zviševanjem temperature odpravile. Vidimo pa tudi, da je sintezna temperatura sistema $\text{Li}_{0,8}\text{Zn}_{1,188}\text{Si}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_4$ narasla za 20°C v primerjavi z sistemom $\text{Li}_{0,9}\text{Zn}_{1,088}\text{Si}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$.



Slika 16: Difraktogram vzorca $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{1.288}\text{Si}_{0.3}\text{V}_{0.7}\text{O}_4$, ter primerjava z difraktogramom vzorca B in referenčno kartico 00-038-1332 (Slika 12)

Iz Slike 16 je moč razbrati, da je difraktogram vzorca sintetiziranega pri 870°C enak tistemu na referenčni kartici. Torej je ta sistem enofazen. Opazimo pa tudi, da je tu sintezna temperatura v nasprotju s prejšnjima vzorcema znatno višja. Na tem difraktogramu je tudi lepo vidno, kako se z višanjem temperatur sinteze odpravljajo posamezne sekundarne faze. Lepo sta vidna tako obseg zviševanja sintezne temperature, kot reagiranje sekundarnih faz. Odpravljanje sekundarnih faz lahko vidimo pri naslednjih uklonskih kotih:

- pri $10^\circ 2\theta$ je moder vrh, ki z višanjem temperature izgine

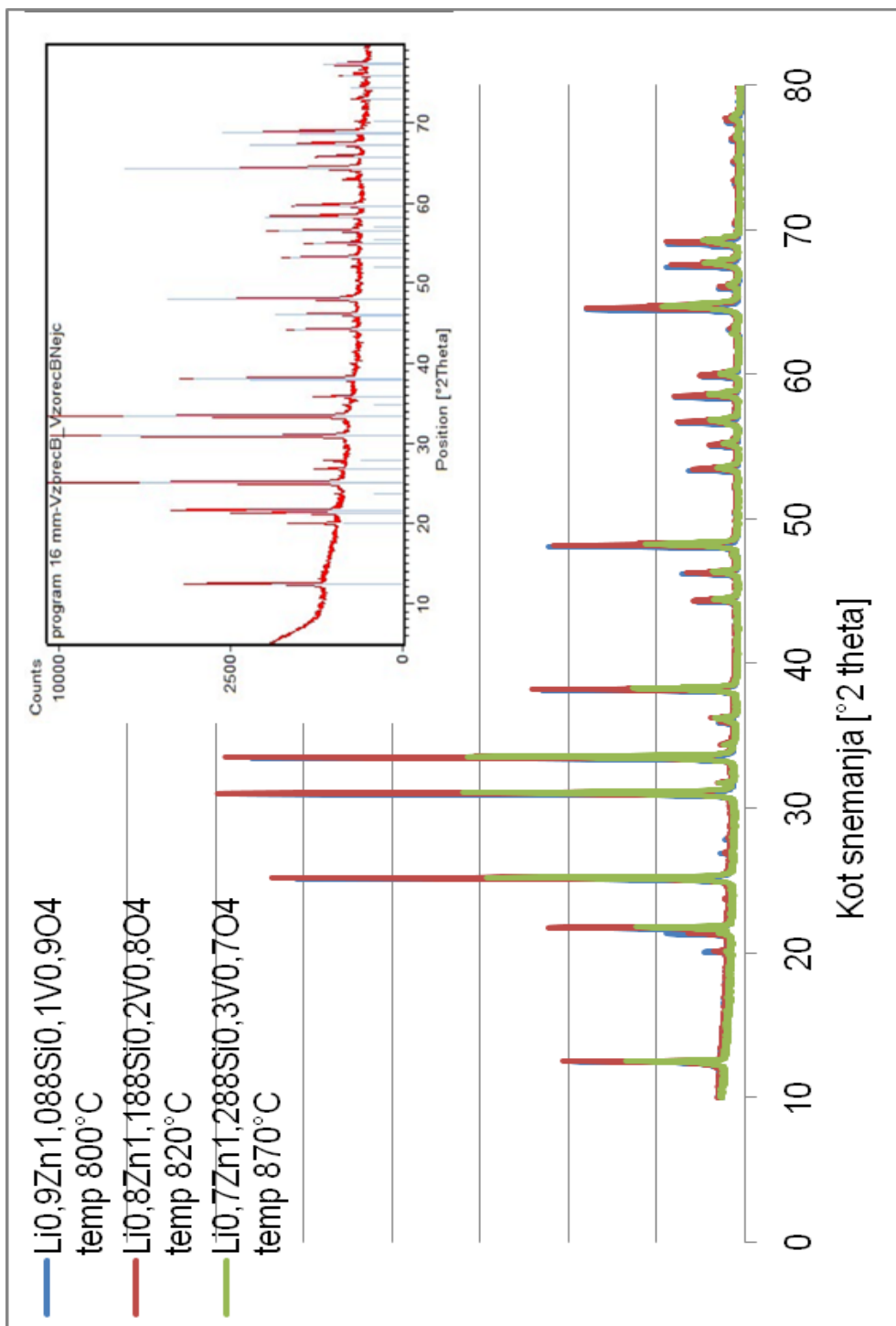
- pri $20\text{ }^{\circ}2\Phi$, kjer lahko vidimo, kako se z višanjem temperature faza odpravlja-izginja (vidimo, da se vrh z višanjem temperature niža)

- Pri približno $25\text{ }^{\circ}2\Phi$ vidimo ravno tako dva vrhova modre barve, ki pa z višanjem temperature izgineta

- pri približno $62\text{ }^{\circ}2\Phi$ vidimo vrh modre barve, ki pa z višanjem temperature izgine

V našem primeru (Slika 16) lahko sekundarne faze najlažje opazujemo tako, da primerjamo difraktograme nižjih sinteznih temperatur s tistimi, ki je imel najvišjo sintezno temperaturo in hkrati opazujemo, kateri vrhovi se prekrivajo in kateri ne oz. kateri izginejo. Ti, ki se ne prekrivajo, oz. izginejo z višanjem sintezne temperature, so sekundarne faze.

V primeru presežene najvišje sintezne temperature, se nam začne izločati posamezne faze iz sistema, če pa je sintezna temperatura prenizka, nastanejo sekundarne faze, katere pa je potrebno, če želimo imeti enofazni sistem, odpraviti. Posledično taka sistema nista več enofazna sistema.



Slika 17: Primerjava difraktogramov različnih serij med seboj, ter z difraktogramom vzorca B in referenčno kartico 00-038-1332 (Slika 12)

Difraktogrami na Sliki 17 dokazujejo da so vsi sintetizirani sistemi enofazni, saj se vrhovi v uklonskem vzorcu ujemajo s tistimi na referenčni kartici. Poleg tega se vrhovi posameznih sistemov prekrivajo tudi med seboj. To dokazuje, da v raziskovanem območju sestav obstaja trdna topnost. Z višanjem vsebnosti Zn_2SiO_4 ,

torej z večanjem spremenljivke x v splošni formuli $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_{0,988+x}\text{Si}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ prihaja do zamika položajev uklonskih maksimumov, kar je povezano z različno kemijsko sestavo in posledično s spremembo velikosti osnovne celice. Velja pa omeniti, da je višina vrhov na difraktogramih odvisna od pogojev snemanja in kot taka nima neke večje vloge.

Pri primerjavi difraktogramov (Slike 14,15,16 in 17) smo si pomagali z difraktogramom, na katerem smo primerjali vzorec B (rdeče barva) z referenčno kartico 00-038-1332 (bela barva, Slika 12). Referenčna kartica (Slika 9) zajema širši kot snemanja, medtem ko so vsi naši difraktogrami posneti pod enakim, a manjšim kotom (Preglednica 6). Kot snemanja pa predstavlja del celotne referenčne kartice. Torej smo primerjali samo del referenčne kartice, katere kot snemanja je bil enak našemu kotu. Ker smo to primerjavo naredili že za vzorca A in B in ker se je vzorec B popolnoma ujemal z referenčno kartico, smo ta difraktogram uporabljali še pri ostalih analizah.

4.3 Analiza rezultatov sintranja

Skrčke smo primerjali tako, da smo vsakemu peletu pred in po sintranju izmerili premer s kljunastim merilom (Preglednica 7). Premer vzorca pred sintranjem je bil za vse enak, saj je bil to premer modela za izdelavo peletov. Referenčna vrednost skrčka za zadostno posintrano keramiko je $>15\%$. Pri nekaterih peletih je bilo to nemogoče, saj je prišlo med sintranjem do določenih deformacij in poškodb, ki so onemogočale pravilno meritev:

- pelet je med sintranjem počil in razpadel na dva dela
- rob peleta spremeni obliko in premera ne moremo pravilno izmeriti

Dobljene rezultate smo primerjali tako znotraj same serije, kot tudi med serijami (Preglednica 8).

Rezultati primerjave kažejo, da temperature sintranja naraščajo z vrednostjo x in to od 700°C ($x=0$) do 870°C ($x=0,3$) (Preglednica 4). Znotraj posamezne serije so skrčki dokaj ponovljivi, kar pomeni, da so lastnosti izhodiščnih prahov in dejanskih pogojev sintranja dokaj konstantni.

Preglednica 7: Analiza rezultatov sintranja za vzorec B

Vzorec	Premer-Sintranje [mm]		Razlika	
	Pred	Po	Mm	%
Vzorec B				
1	16	12,93	3,07	19,1875
2	16	12,96	3,04	19
3	8	6,70	1,3	16,25

4	8	6,71	1,29	16,125
5	8	6,74	1,26	15,75
6	8	6,70	1,3	16,25

Sintranje je potekalo pri 700°C 5h.

Preglednica 8: Analiza rezultatov sintranja za vzorce z različnim molarnim deležem x

Vzorec	Premer-Sintranje [mm]		Razlika	
	Pred	Po	Mm	%
X=0,1 $\text{Li}_{0,9}\text{Zn}_{1,088}\text{Si}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$				
1	16	13,18	2,82	17,625
2	8	6,7	1,3	16,25
3	8	6,59	1,41	17,625
4	8	6,79	1,21	15,125
5	8	6,72	1,28	16
6	8	6,77	1,23	15,375

X=0,2 $\text{Li}_{0,8}\text{Zn}_{1,188}\text{Si}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_4$				
1	8	6,55	1,45	18,125
2	8	6,45	1,55	19,375
3	8	6,62	1,38	17,25

X=0,3 $\text{Li}_{0,7}\text{Zn}_{1,288}\text{Si}_{0,3}\text{V}_{0,7}\text{O}_4$				
1	8	6,80	1,20	15
2	8	6,74	1,26	15,75
3	8	6,42	1,58	19,75
4	8	6,74	1,26	15,75
5	8	6,52	1,48	18,5

Vsa sintranja so trajala 5 ur, le temperature sintranja so bile različne:

X=0,1... 800°C

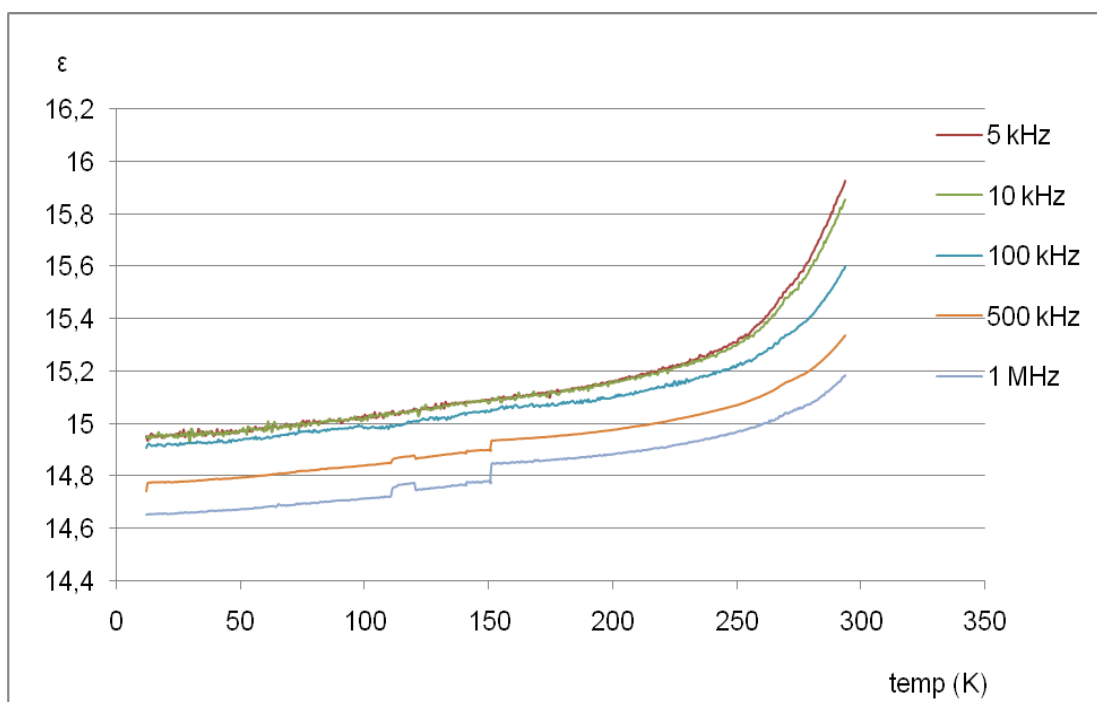
X=0,2... 820°C

X=0,3... 870°C

Pri meritvi skrčkov (Preglednica 8) velja omeniti še to, da se pri veliko vzorcih rob nazobči oz. kakorkoli drugače spremeni in tako lahko dobimo pri enem vzorcu različne rezultate meritve, če ga merimo na različnih točkah. V izogib takim napakam smo vse vzorce premerili večkrat in povprečno vrednost meritve upoštevali pri nadaljnjih izračunih.

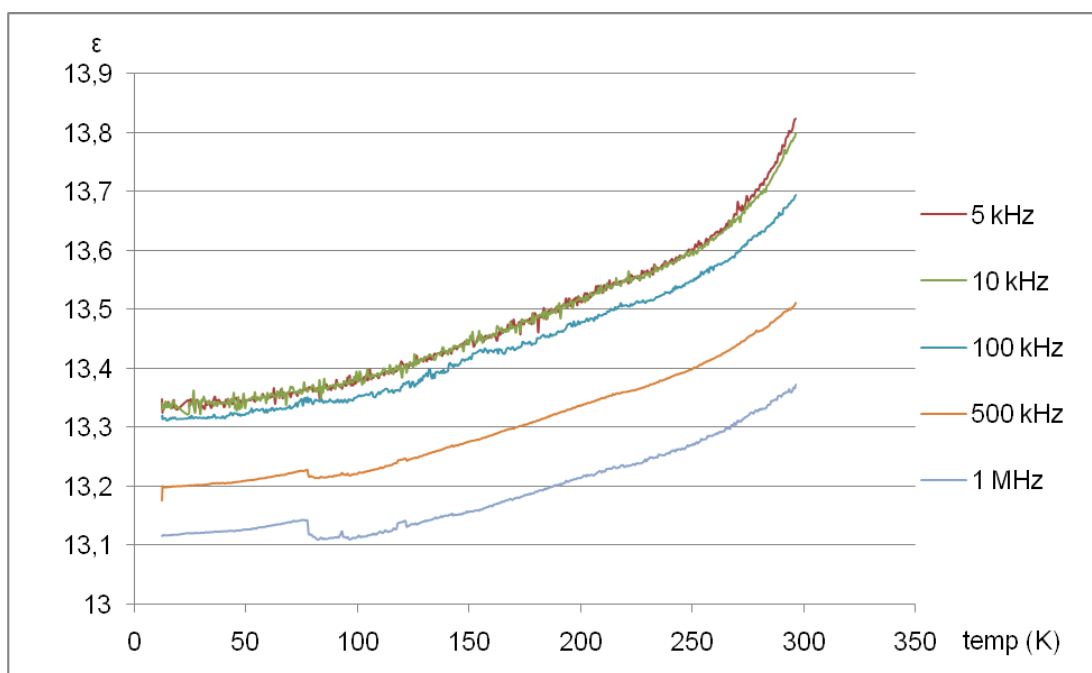
4.4 Analiza rezultatov dielektričnost v odvisnosti od temperature in frekvence

Različni molarni deleži komponent v vzorcu, pa tudi temperatura in frekvenca vplivajo na dielektrične lastnosti materiala. Dokazali smo, da z večanjem molarne deleža x dielektrična konstanta ϵ pada, saj je bila za vzorec z $x=0$ enaka 15,0, za vzorec z molarnim deležem $x=0,2$ pa samo 10,3 (Preglednica 9). Ravno tako se spreminja naklon krivulj dielektričnost v odvisnost od temperature, pri čemer naklon pada tako z višanjem frekvence, kot tudi z večanjem molarne deleža x (Preglednica 10). Naklon premic za vzorec B se giblje med 1063 (5 kHz) ppm/K in 984 ppm/K (1 MHz), za vzorec z molarnim deležem $x=0,2$ pa med 137 ppm/K (5 kHz) in 246 ppm/K (1 MHz). Naklon je bil izmerjen v temperaturnem intervalu, kjer je odvisnost linearna, to je od 10 K pa do 150 K. Pri temperaturah nad približno 250 K se temperaturna odvisnost bistveno poveča, bolj pri nižjih frekvencah in manj pri višjih. To je posledica prevodnosti v vzorcu in je ne obravnavamo kot karakteristično dielektričnost materiala.



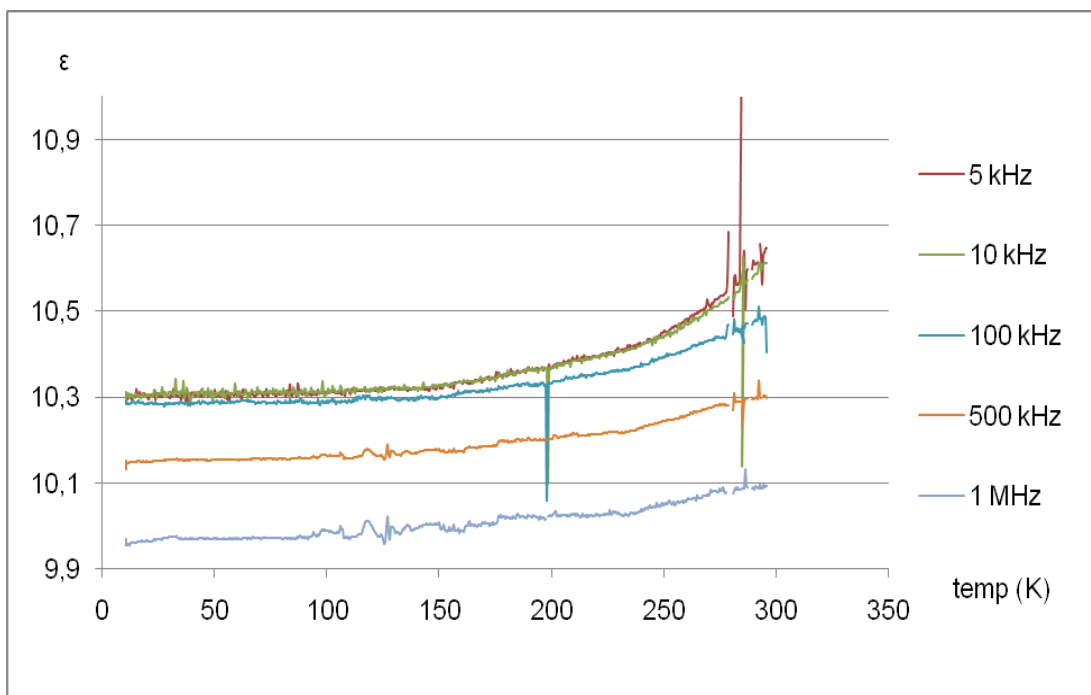
Slika 18: Vzorec B, graf dielektričnosti v odvisnosti od temperature za različne frekvence

Na Sliki 18 je lepo razvidno, da krivulje dielektričnosti do temperature 200 K linearno naraščajo za vse frekvence. Pri frekvencah 500 kHz in 1 MHz so opazni hipna naraščanja in nižanja izmerjenih vrednosti, kar je posledica napake merilnega sistema. Vidno pa je tudi, da se nad temperaturo 200 K začno krivulje bistveno bolj strmo naraščati. Krivulji frekvenc 5 kHz in 10 kHz pa se dobršen del meritve praktično prekrivata in se šele nad 200 K ločita. Opazno je tudi, da so razmaki med krivuljami dokaj majhni, kar dokazuje na majhne razlike dielektričnosti med različnimi frekvencami v posameznem temperaturnem območju.



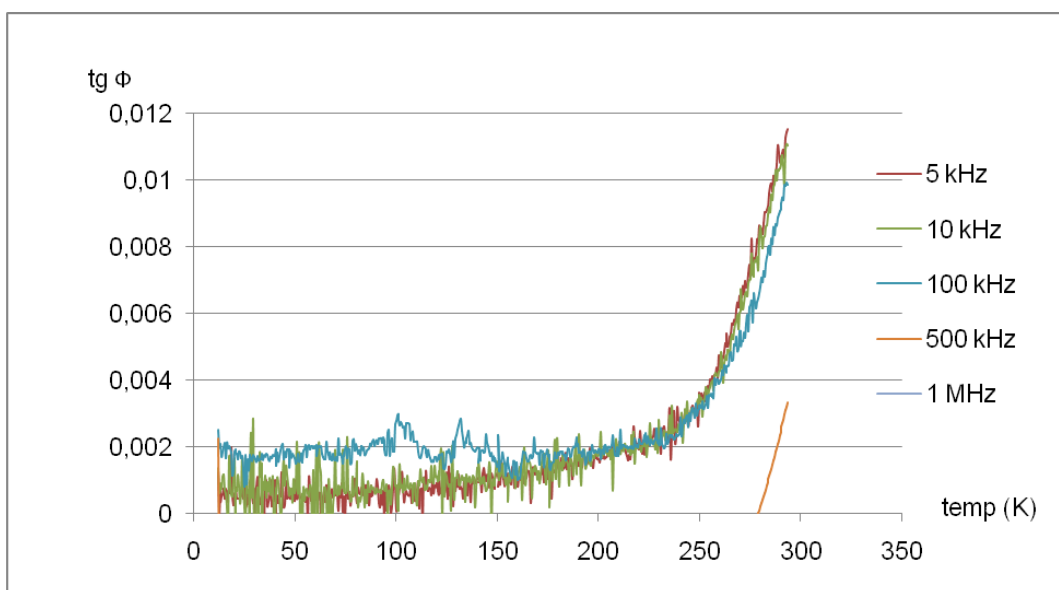
Slika 19: Vzorec $Li_{0,9}Zn_{1,088}Si_{0,1}V_{0,9}O_4$, graf dielektričnosti v odvisnosti od temperature za različne frekvence

Na Sliki 19 vidimo, da krivulje linearno naraščajo že od 120 K navzgor. Hkrati pa ni takih odstopanj, kot sta bili frekvenci 5 kHz in 10 kHz pri prejšnjem vzorcu (Slika 18). Krivulje so med seboj vzporedne. Krivulji za 5 kHz in 10 kHz se ravno tako prekrivata (Slika 18) in se ločita šele pri temperaturi 250 K. Dielektričnost je v primerjavi s prejšnjim vzorcem (Slika 18) nižja, saj se giblje med 13,1 in 13,8.



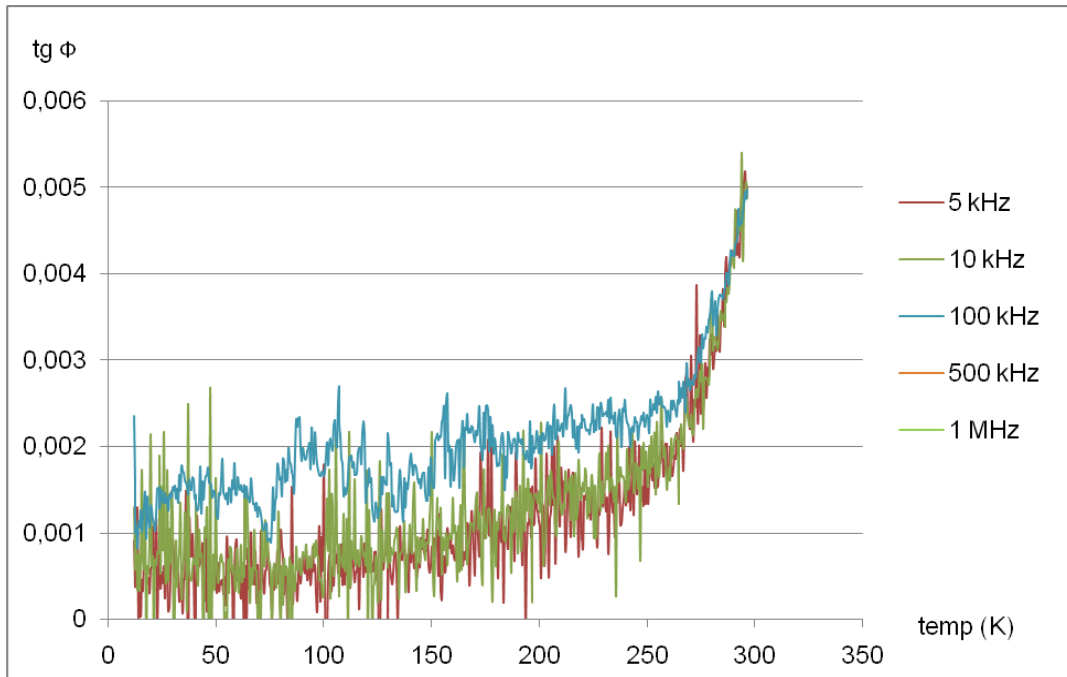
Slika 20: Vzorec $Li_{0,8}Zn_{1,188}Si_{0,2}V_{0,8}O_4$, graf dielektričnosti v odvisnosti od temperature za različne frekvence

Na Sliki 20 vidimo, da so vse krivulje dokaj linearne in med seboj vzporedne, ne naraščajo pa tako strmo kot pri prvih dveh vzorcih (Sliki 18 in 19). Prekrivata se frekvenci 5 kHz in 10 kHz. Poleg tega, da se krivulji ne ločita, pa prihaja tudi do precejšnjih šumov pri temperaturi okrog 270 K. Šum se pojavi tudi pri frekvenci 100 kHz pri temperaturi 200 K in je posledica neidealnosti merilnega sistema. Ravno tako kot pri prejšnjem vzorcu (Slika 19) je tudi tu obseg gibanja dielektrične konstante dokaj majhen. Dielektričnost pa je tu v primerjavi s prejšnjima vzorcema najnižja.



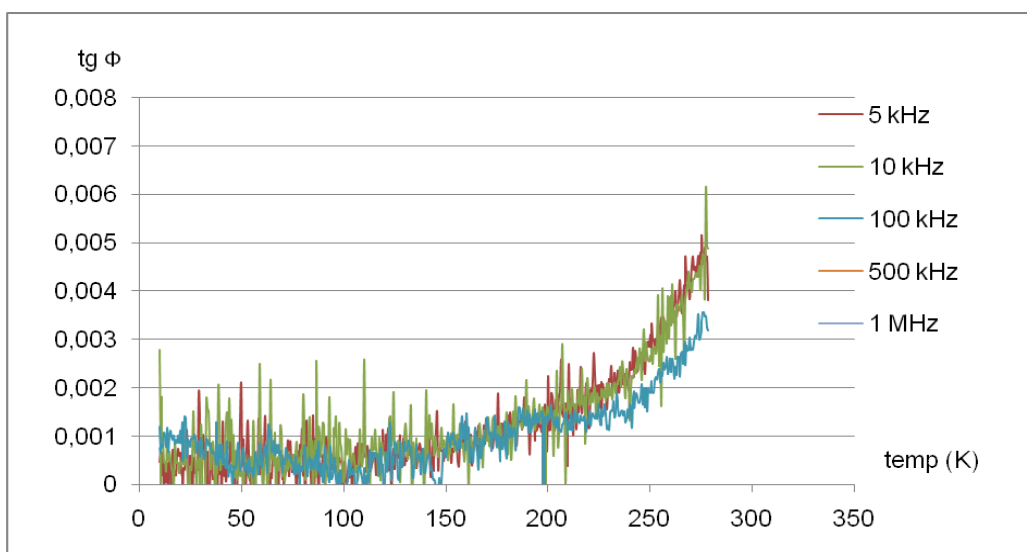
Slika 21: Vzorec B, dielektrične izgube v odvisnosti od temperature za različne frekvence

Na Sliki 21 je predvsem opazen strm naklon krivulj dielektričnih izgub, kateri se začne pri temperaturi 200 K. Do te temperature pa so premice bolj kot ne linearne. Naraščanje dielektričnih izgub pri višjih temperaturah je posledica povišane prevodnosti materiala. Prisoten je precejšen šum meritve. Za nekatere frekvence meritev v celotnem temperaturnem intervalu nismo mogli izvesti zaradi težav z induktivnostjo merilnega sistema.



Slika 22: Vzorec $Li_{0,9}Zn_{1,088}Si_{0,1}V_{0,9}O_4$ dielektrične izgube v odvisnosti od temperature za različne frekvence

Na Sliki 22 vidimo, da začnejo krivulje naraščati šele pri 250 K, kar kaže na manjšo prevodnost materiala. Vrednosti za $tg \Phi$ so znatno nižje kot za vzorec B (Slika 21), znatno večje pa je tudi nihanje frekvenc v temperaturnem območju od 0 K do 250 K.



Slika 23: Vzorec $Li_{0,8}Zn_{1,188}Si_{0,2}V_{0,8}O_4$ dielektrične izgube v odvisnosti od temperature za različne frekvence

Iz Slike 23 razberemo, da krivulje začno linearno naraščati že pri 150 K. Ravno tako tu ni prisotnih frekvenc 500 kHz in 1 MHz, vrednosti za $\tan \Phi$ pa so tu nekoliko višje kot pri vzorcu $\text{Li}_{0,9}\text{Zn}_{1,088}\text{Si}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$ (Slika 22).

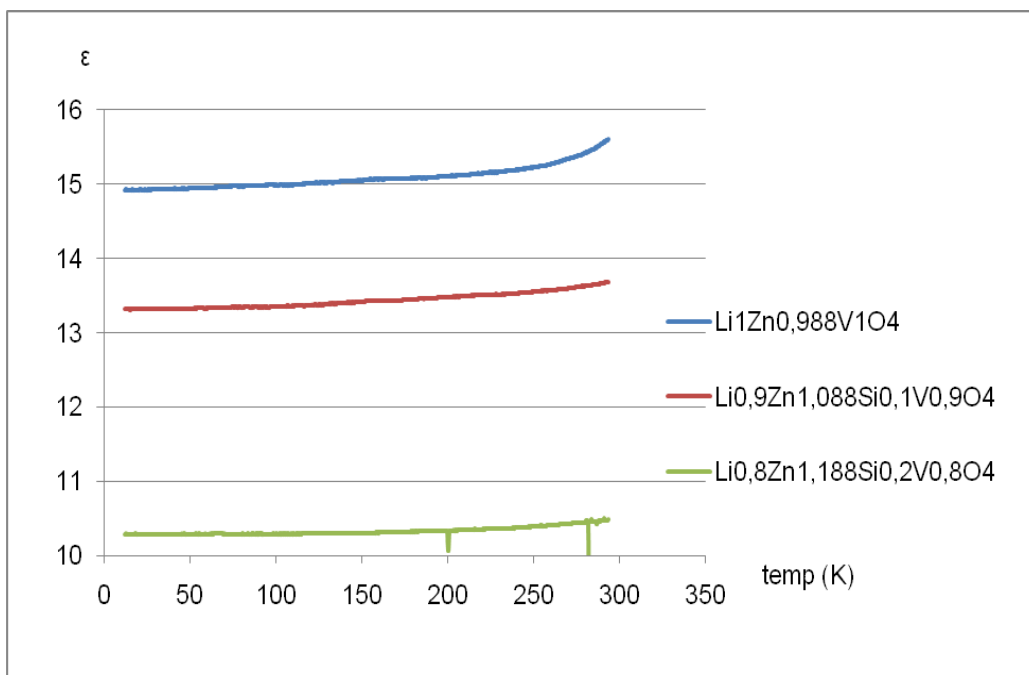
Preglednica 9: Izmerjena količina naboja (kapaciteta) in izračunane dielektrične konstante

Podatki o vzorcih	Vzorec B	Vzorec, x=0,1	Vzorec, x=0,2
Kapaciteta vzorca C [F]	$2,4 \times 10^{-12}$	$2,55 \times 10^{-12}$	$2,39 \times 10^{-12}$
Izračuni			
$\epsilon[(C \cdot d)/(\epsilon_0 \cdot A)]$	15,0	13,5	10,3
Podatki o vzorcu			
Debelina (d) [m]	0,00198	0,0016	0,00161
Površina (A) [m ²]	$3,58 \times 10^{-5}$	$3,42 \times 10^{-5}$	$4,21 \times 10^{-5}$

Vrednost C je količina naboja, ki je bila izmerjena. Za izračun ϵ (enačba 2) smo vzeli vrednost dobljeno pri 200 K, frekvenca pa je bila 100 kHz.

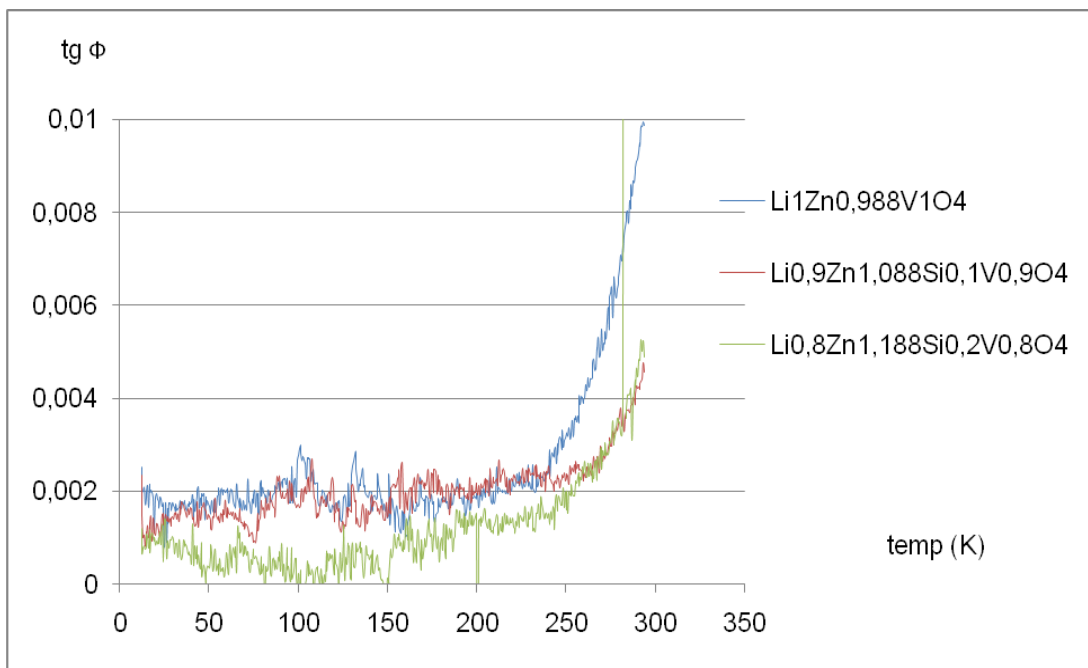
Preglednica 10: Temperaturna odvisnost dielektričnosti

Frekvenca	Vzorec		
	Vzorec B	x=0,1 $\text{Li}_{0,9}\text{Zn}_{1,088}\text{Si}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$	x=0,2 $\text{Li}_{0,8}\text{Zn}_{1,188}\text{Si}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_4$
	Naklon krivulj (dielektričnost v odvisnost od temperature) za različne frekvence [ppm/K]		
5 kHz	1063	781	137
10 kHz	1047	785	131
100 kHz	963	694	99
500 kHz	980	510	180
1 MHz	984	169	246



Slika 24: Primerjava dielektričnosti med posameznimi serijami pri frekvenci 100 kHz

Na Sliki 24 vidimo da so krivulje med seboj vzporedne, kar kaže na približno enak temperaurni koeficient dielektričnosti. Najbolj strmo narašča krivulja vzorca B ($\text{Li}_1\text{Zn}_{0,988}\text{V}_1\text{O}_4$), vendar pa šele pri temperaturi nad 250 K. Do tu pa narašča linearno, prav tako kot krivulja za vzorec $\text{Li}_{0,9}\text{Zn}_{1,088}\text{Si}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$. Krivulja za $\text{Li}_{0,8}\text{Zn}_{1,188}\text{Si}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_4$ pa je od 0 K do 200 K skoraj linearna, šele pri tej temperaturi začne rahlo naraščati. Z večanjem spremenljivke x, pada tudi dielektričnost. Največjo ima tako vzorec B, potem pa le-ta pada z večanjem spremenljivke x.



Slika 25: Primerjava dielektričnih izgub med posameznimi serijami pri frekvenci 100 kHz

Na Sliki 25 vidimo, da imajo vse tri krivulje zelo strm naklon nad 220K. Najbolj strm je naklon pri vzorcu B ($\text{LiZn}_{0,988}\text{VO}_4$), ki ima hkrati tudi najvišje dielektrične izgub, medtem ko sta preostala dva vzorca pri izgubah v temperaturnem območju nad 250 K skoraj identična, saj se tu krivulji prekrivata. Do te temperature pa njune izgube nihajo in se gibljejo okrog vrednosti $\text{tg } \Phi \approx 0,002$. Zaključimo lahko, da ima vzorec B najvišjo prevodnost, ki se z višanjem vrednosti x manjša.

5. ZAKLJUČKI

Izvedli smo sinteze trdne spojine s splošno formulo $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_{0,988+x}\text{Si}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ in vrednostmi $x=0, 0,1$ in $0,2$. XRD analize so pokazale, da smo v vseh primerih dobili enofazen produkt, s čemer smo potrdili trdno topnost v tem območju sestav. Opazili smo, da se temperature sinteze z večanjem vrednosti x zvišajo od 600°C ($x=0$) do 870°C ($x=0,3$).

Temperature sintranja so ravno tako naraščale z večanjem molarne deleža x . Za $x=0$ je temperatura sintranja bila 700°C , za $x=0,3$ pa že 870°C . Časi sintranja pa so bili vedno enaki, in sicer 5h.

Analiza dielektričnih lastnosti je pokazala, da z naraščanjem molarne deleža x , dielektričnost pada. Pri temperaturi 200 K in frekvenci 100 kHz so vrednosti za $x=0$ $\epsilon=15,0$, za $x=0,1$ $\epsilon=13,5$ in za $x=0,2$ $\epsilon=10,3$.

Temperaturna odvisnost dielektričnosti pada tako z višanjem frekvence, kot tudi z večanjem molarne deleža. Največja je pri vzorcu $x=0$ in frekvenci 5 kHz in znaša 1063 ppm/K. Najnižja pa je pri $x=0,2$ in frekvenci 100 kHz, saj znaša 99 ppm/K.

Dielektrične izgube se zmanjšujejo z večanjem molarne deleža x . Za vzorec $x=0$ se gibljejo med $\text{tg } \Phi=0,002$ in $\text{tg } \Phi=0,014$. Za $x=0,1$ in $x=0,2$ pa med vrednostima $\text{tg } \Phi=0,001$ in $\text{tg } \Phi=0,006$.

Če bi ta material hoteli uporabiti kot fotokatalizator, bi morali predhodno opraviti še meritve na UV-vis sprektrometru, hkrati pa narediti natančnejšo analizo mikrostrukture, saj tako absorbcija, kot emisija svetlobe potekata na površini materiala, kjer pa igra pomembno vlogo specifična površina delcev. Večja kot je ta, večji je izkoristek fotokatalizatorja. Specifična površina delcev pa je posledica tako homogenizacije, kot tudi sintranja. S temi procesi bi lahko izboljšali njegove absorpcijsko-emisijske lastnosti.

6. VIRI

Angelo P.C, Subramanian R., Powder Metallurgy Science, Technology and Applications, 2008, ISBN 978-81-203-3281-2, Prentice-Hall of India Private Limited: str. 117, 126-176,

Brady James E., Senese Fred, Chemistry Matter And Its Changes, 2004, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-44891-5: str. 556, 561-563

Callister William D. Jr., Fundamentals of Materials Science and Engineering, An Integrated Approach, 2nd edition, 2008, ISBN 0-471-66081-7, John Wiley & Sons, Inc.: str. 5-6, 57-84, 124-142, 358-366

Capsoni D., Bini M., Mustarelli P., Belotti F., Galinetto Mustarelli P., Belloti F., Galinetto P., Cation Distribution in LiMgVO_4 and LiZnVO_4 : Structural and Spectroscopic Study, 2006, American Chemical Society

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp057088t> (2.2.2012)

Dobnikar Meta, Kristalografija, 2005

<http://www.geo.ntf.uni-lj.si/mdobnikar/Kristalografija/> (30.1.2012)

Ellis Arthur B., Geselbracht Margret J., Johnson Brian J., Lisensky George C., Robinson William R., Teaching General Chemistry, A Materials Science Companion, 1993, American Chemical Society, Washington DC, ISBN 0-8412-2725-X: str. 79, 156-186

Gaberšček Miran, Tehnologija kovin in keramike, 2007

http://www.ki.si/fileadmin/user_upload/datotekeL10/Tehnologija_kovin_in_keramike_ALU.pdf (30.1.2012)

Gaberšček Miran, Jamnik Janko, Pejovnik Stane, Uvod v znanost o materialih za inženirje, 2008, ISBN 978-961-6104-11-1: str. 34-61, 74-77, 78-85, 118-136

http://www.ki.si/fileadmin/user_upload/datoteke-L10/Uvod_v_znanost_o_materialih_za_inzenirje.pdf (26.4.2012)

Glavič Peter, Gradiva, Tehniška fakulteta Maribor, 1988: str. 17-24, 29, 73-99, 159, 171-190

Grandhe Bhaskar Kumar, Ramaprabhu S., Buddhudu S., Sivaiah K., Bandi Vengalo Rao, Jang Kiwan, Spectral characterization of novel LiZnVO_4 phosphor, 2012,

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401811010923> (24.2.2012)

Hae-Geon Lee, Chemical Thermodynamics For Metals And materials, 1999, Imperial College Press, ISBN 978-1-86094-177-1: str. 166-186

Hess H., Krautz E., Photoluminescence and photoconductivity of undoped and doped zinc silicate, 2002,

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022231381902829> (25.1.2012)

Hosford William F., Mechanical behavior of materials, 2nd edition, 2010, ISBN 978-0-521-19569-0, Cambridge University Press: str. 137-150

Jewett John W. Jr., Serway Raymond A., Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics, 7th edition, 2001, ISBN-13 978-0-495-11240-2: str. 731-744

Kolar Drago, Tehnična keramika 1, 1993, ISBN 86-7759-161-3, Dragica Posega, Zavod Republike Slovenije za šolstvo in šport, Ljubljana

Kolar Drago, Tehnična keramika 2, 1993, ISBN 86-7759-161-3, Dragica Posega, Zavod Republike Slovenije za šolstvo in šport, Ljubljana

Lalena John N., Cleary David A., Principles of inorganic materials, 2005, ISBN 0-471-43418-3: str. 263-269

Materials Research, http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392003000400025, (5.3.2012)

Neutron diffraction, Braggs Law,
<http://cnx.org/content/m43582/latest/?collection=col10699/latest> (28.6.2012)

Newnham Robert E., Properties of Materials Anisotropy, Symetry, Structure, 2005, ISBN 0-19-852075-1, Oxford University Press: str. 58

Požar Tomaž, Teorija gradiv seminar za podiplmski predmet Teorija gradiv, 2005, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo
http://lab.fs.uni-lj.si/kolt/datoteke/osebje/tomaz_pozar/Teorija.gradiv.v11.10.pdf
(24.2.2012)

Principles of X-ray diffraction (XRD),
<http://cnx.org/content/m38289/latest/?collection=col10699/latest> (29.6.2012)

Smole Franc, Lastnosti polprevodnikov,
http://lpvo.fe.uni-lj.si/fileadmin/files/lzobrazevanje/PE/Lastnosti_polprevodnikov.pdf
(28.6.2012)

Tilley Richard, Crystals and Crystal structures, 2006, ISBN 0-470-01821-6, John Wily & Sons, LTD: str. 80-82, 113-117, 166, 188-190

Trigonal crystal sistem, http://wkp.maluke.com/en/Rhombohedral_lattice_system
(27.6.2012)

Zabukovec Logar Nataša, Kristalografija, študijsko gradivo, 2008
http://www.ki.si/fileadmin/user_upload/datoteke-L09/nzl/Kristalografija-NZL-UVOD.pdf
http://www.ki.si/fileadmin/user_upload/datoteke-L09/nzl/Kristalografija-NZL-POGL1.pdf
http://www.ki.si/fileadmin/user_upload/datoteke-L09/nzl/Kristalografija-NZL-POGL2.pdf
http://www.ki.si/fileadmin/user_upload/datoteke-L09/nzl/Kristalografija-NZL-POGL3.pdf
http://www.ki.si/fileadmin/user_upload/datoteke-L09/nzl/Kristalografija-NZL-POGL4.pdf
(26.4.2012)

Zupanič Franc, E-Učbenik Gradiva, 2009,
http://fs-server.uni-mb.si/si/inst/itm/lm/GRADIVA_UC/Realna_zgradba/4_4_ploskovne_napake.html
(27.4.2012)

