

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

**ТАТАРИН ТАРАС РОМАНОВИЧ**

УДК 548; 539.26; 539.219.3

**ПОЛІДОМЕННА СЕГНЕТОЕЛАСТИЧНА  
СТРУКТУРА ТА ЇЇ ВЗАЄМОДІЯ З ТОЧКОВИМИ  
ДЕФЕКТАМИ В ТВЕРДОТІЛИХ ОКСИДНИХ  
ЕЛЕКТРОЛІТАХ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Львів – 2011

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі напівпровідникової електроніки Національного університету “Львівська політехніка”

**Науковий керівник** доктор хімічних наук,  
старший науковий співробітник,  
**Василечко Леонід Орестович**,  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
головний науковий співробітник

**Офіційні опоненти** доктор технічних наук,  
старший науковий співробітник,  
**Григорчак Іван Іванович**,  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
завідувач кафедри інженерного матеріалознавства та  
прикладної фізики

доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
**Васильєв Олександр Дмитрович**,  
Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича НАН України,  
провідний науковий співробітник

Захист відбудеться “14” квітня 2011 р. о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.12 у Національному університеті “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1

Автореферат розісланий “10” березня 2011 року

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
професор

**Заячук Д.М.**

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Флюорито- та перовскитоподібні матеріали, до яких належать тверді розчини на основі оксиду цирконію та галату лантану, знаходять широке застосування як електроліти та електроди в твердотілих оксидних паливних елементах, які на даний час є актуальними джерелами енергії, що пов'язано з їхньою високою ефективністю та безпекою для навколишнього середовища. Даному класу матеріалів притаманні цікаві електричні, магнітні, оптичні та каталітичні властивості. Проте малодослідженим залишається вплив характерної для них сегнетоеластичної доменної структури на їхні фізичні властивості, зокрема на високу йонну провідність. Відомо, що транспортні та діелектричні властивості сильнодвійникованих кристалів визначаються як характеристиками самого матеріалу, так і властивостями міжзеренних та двійникових меж. Структура керамічних зерен може складатися з декількох доменних станів, які утворюються у результаті перетину когерентних двійникових стінок, тому густина міждоменних границь у порівнянні з міжзеренними є співрозмірною, а то й більшою. В областях доменних (двійникових) стінок можуть локалізуватися точкові дефекти (вакансії), що приводить до збільшення йонної провідності у напрямку, паралельному до площини стінок. Отже, враховуючи це, можна змінювати властивості твердих електролітів на основі сегнетоеластичних матеріалів, а саме йонну провідність у напрямку катод-анод, впливаючи ззовні на їхню двійникову структуру, або створювати такі конфігурації доменної структури, які будуть забезпечувати потрібні фізичні властивості.

Попередні дослідження впливу двійникової структури на такі фізичні властивості матеріалів, як йонна провідність, пластичність та інші, зводились переважно до комп'ютерного моделювання через складність отримання достовірних експериментальних даних. Нечисленні експериментальні дослідження проводились в основному методом високороздільної електронної мікроскопії, яка дозволяє отримувати дані про двійникову структуру лише для тонких плівок, але не для зразків товщиною кілька мікрон. Ідентифікувати двійникову структуру в об'ємних зразках при одночасній дії різноманітних зовнішніх факторів та одночасно дослідити процеси впорядкування дефектів кристалу дозволяє метод Лауе. Використовуючи цей метод, можна визначати зміну двійникової структури при фазових перетвореннях і дії інших зовнішніх впливів, а також встановити розподіл дифузного розсіювання.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** У дисертації представлені результати досліджень, які проводились автором з 2004 року за час його навчання на кафедрі напівпровідникової електроніки Національного університету "Львівська політехніка" та в аспірантурі під час виконання науково-дослідних та пошукових робіт згідно планів

держбюджетних тем Міністерства освіти і науки України та проектів міжнародного науково-технічного співробітництва, а саме: держбюджетних тем “Роль дефектної підсистеми у формуванні властивостей кристалів складних оксидів” (ДБ-СЕГНЕТ, номер держреєстрації 0107U001108) та “Методи керування функціональними властивостями складних оксидних матеріалів та оптимізація перетворювальних пристроїв на їх основі” (ДБ-ТЕРН, номер держреєстрації 0109U001160); проекту українсько-німецької міжурядової програми науково-технічного співробітництва “Реальна структура кисневих йонних провідників на основі галату лантану” (НДР/М-85/2003, номер держреєстрації 0103U004638).

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є визначення двійникової структури флюорито- та перовскитоподібних оксидних твердих електролітів для паливних елементів та встановлення впливу доменної структури та процесів впорядкування дефектів на йонну провідність цих матеріалів.

Для досягнення цієї мети в роботі вирішувались такі завдання:

– ідентифікація орієнтаційних станів у сегнетоеластичних кристалах зі структурою флюориту та перовскиту, а саме, у твердих розчинах на основі оксиду цирконію та галату лантану;

– встановлення закономірностей та специфіки конфігурацій двійникових структур у різних кристалографічних фазах та їх перебудови при фазових перетвореннях у даних кристалах;

– встановлення взаємного впливу полідоменної сегнетоеластичної структури та точкових дефектів у кристалах зі структурою флюориту та перовскиту;

– аналіз кореляцій між зміною конфігурації сегнетоеластичної доменної структури та йонної провідності кристалів.

**Об’єктом дослідження** є взаємозв’язок сегнетоеластичної доменної структури та йонної провідності флюорито- та перовскитоподібних матеріалів під дією зовнішніх факторів.

**Предметом дослідження** є конфігурації полідоменних сегнетоеластичних структур, дифузне розсіювання, антифазні домени та йонна провідність оксидних матеріалів для твердих електролітів.

**Методи дослідження.** Кристалічна структура досліджувалась методом *in situ* порошкової дифракції синхротронного випромінювання в інтервалі температур 300–1173 К. Конфігурації доменної структури досліджувались методом Лауе з використанням поліхроматичного синхротронного випромінювання в інтервалі температур від кімнатної до 1000 К, а також теоретико-груповим аналізом елементів точкової симетрії пара- та сегнетоеластичних фаз та методом тензорів спонтанних деформацій. Розподіл дифузного розсіювання досліджувався з використанням монохроматичного та поліхроматичного синхротронного випромінювання в інтервалі температур 100–973 К. Електрофізичні властивості кристалів досліджувались методами імпедансної спектроскопії в інтервалі температур

~343–983 K та діапазоні частот змінного струму 20 Гц–1 МГц з амплітудою 80 мВ та 1 В.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У дисертації **вперше**:

1. Експериментально, методом Лауе, встановлено існування чотирьох різних орієнтаційних станів у ромбоєдричній фазі флюоритоподібного кристалу  $ZrO_2:Sc_2O_3$  (10 мол. %), які сформовані доменними стінками *W*-типу, у результаті перетину яких утворюється шевроноподібна конфігурація. Показано невідтворюваність конфігурації цієї доменної структури при циклічному нагріванні / охолодженні зразка через точку фазового переходу.

2. Виявлено локальне розупорядкування у кристалах  $La_{0,95}Sr_{0,05}Ga_{0,9}Mg_{0,1}O_{3-\delta}$  (LSGM-05) та  $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$  (LSGM-10), що проявляється у формі модульованих смуг дифузного розсіювання. Використовуючи монохроматичне синхротронне випромінювання встановлено, що смуги дифузного розсіювання у кристалах LSGM-05 простягаються вздовж напрямку [100] для ліній, сума індексів Міллера *k* та *l* яких є парною. Дифузне розсіювання кристалів обох складів зменшується із підвищенням температури, практично повністю зникаючи вище 598 K у випадку кристалу LSGM-10.

3. Показана можливість практично повної релаксації напружень у кристалічній пластині LSGM-05, що виникають під час механічних обробок, шляхом утворення характерної доменної конфігурації, яка відтворюється при температурному відпалі. Встановлено вплив механічних та температурних обробок на двійникову структуру та можливість керування конфігурацією цієї структури шляхом прикладання тиску.

4. Показана можливість існування антифазних доменів у перовскитах просторових груп *Imma* та *Pbnm* з утворенням 12 та 24 трансляційних станів, відповідно. Встановлено, що кристалічна структура у перехідному шарі між різними трансляційними станами завжди прямує до ідеальної перовскитної структури парафази. При переході від одного орієнтаційного стану до іншого, крім двійникових зміщень усіх йонів, відбуваються додаткові зміщення *A*-катіонів та аніонів кисню.

**Практичне значення одержаних результатів.** Властивість повної релаксації напружень, які виникають під час механічної обробки шляхом формування характерної доменної структури, може бути практично використана для виготовлення електролітичної та електродної керамік для твердотілих оксидних паливних елементів. Використання пресування на стадії синтезу, яке приводить до однонапрявленості механічних напружень, дозволяє керовано створювати бажану конфігурацію доменної структури для підвищення йонної провідності у напрямку проходження струму у паливних елементах.

**Особистий внесок здобувача.** Завдання дисертації визначалися за безпосередньої участі дисертанта спільно із д.ф.-м.н. Д.І. Савицьким, який був науковим керівником до січня 2010 року. Пошук та аналіз літературних

даних, приготування зразків та проведення досліджень кристалічної та двійникової структур, відтворюваності конфігурації двійникової структури та розподілу дифузного розсіювання, математична обробка та аналіз експериментальних даних проведено автором особисто та опубліковано в роботах [4-12,17, 19-25]. Дисертантом проведено дослідження відтворюваності конфігурації двійникової структури, її зміни при механічних та температурних обробках, впливу міждоменних стінок на йонну провідність, а також показано можливість текстурування електролітів для паливних елементів [1, 7, 13, 14, 16]. Математичне моделювання антифазних доменних стінок та аналіз одержаних результатів здійснено автором [2, 3, 15, 18]. Підготовку всіх публікацій до друку автор виконував особисто.

Усі експерименти з використанням синхротронного випромінювання були проведені здобувачем під керівництвом д.ф.-м.н. Д.І. Савицького та д.х.н. Л.О. Василечка відповідно з оригінальними дослідницькими проектами, які були прийняті до виконання на конкурсній основі Науковим комітетом синхротронної лабораторії HASYLAB (м. Гамбург, Німеччина). Інтерпретація дифузного розсіювання проводилась за участі докторів Г. Бойзена (H. Boysen) та К. Паульмана (C. Paulmann). Експерименти з вимірювання електрофізичних властивостей кристалів галату лантану, легуваних Sr та Mg, проводились за пропозицією дисертанта в Мюнхенському університеті доктором Е. Шмідбауером (E. Schmidbauer).

Аналіз та обговорення отриманих результатів проводились автором разом із д.ф.-м.н. Д.І. Савицьким та д.х.н. Л.О. Василечком. Принципові положення, що захищаються, та висновки до роботи сформульовані дисертантом.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати досліджень, що представлені у дисертації, доповідались та обговорювались на 14 наукових форумах: International Conference on “Perovskites – Properties and Potential Applications” (Dübendorf, Switzerland, 2005); International Conference “Crystal Materials’2007” (Kharkiv, Ukraine, 2007); International Conference “Functional Materials” (Partenit, Crimea, Ukraine, 2007); Одинадцята та тринадцята відкриті науково-технічні конференції професорсько-викладацького складу Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету “Львівська політехніка” з проблем електроніки (Львів, Україна, 2008, 2010); XIV<sup>th</sup> and XVI<sup>th</sup> International Seminars on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, Ukraine, 2008, 2010); 9<sup>th</sup> and 10<sup>th</sup> International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science (Ameliówka, Poland, 2008; Szklarska Poreba, Poland, 2010); 16<sup>th</sup> and 17<sup>th</sup> International Conferences on Ternary and Multinary Compounds (Berlin, Germany, 2008; Baku, Azerbaijan, 2010); International Scientific Workshop Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (Lviv, Ukraine, 2009); 25<sup>th</sup> and 26<sup>th</sup> European Crystallographic Meetings (Istanbul, Turkey, 2009; Darmstadt, Germany, 2010).

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковані у 25 роботах, серед яких – 12 наукових статей: 6 статей у фахових виданнях і 6 статей у збірниках наукових праць. 13 робіт опубліковано у збірниках тез доповідей конференцій.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та переліку літературних посилань. Робота викладена на 133 сторінках, містить 14 таблиць та 79 рисунків. Список використаної літератури містить 122 посилання.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі роботи, визначено об'єкт та предмет дослідження, наукову новизну одержаних результатів та їх практичне значення, особистий внесок дисертанта, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації, а також про структуру дисертації.

У **першому розділі** представлено огляд літературних даних щодо кристалічної та сегнетоеластичної доменної структури, відтворюваності конфігурації доменної структури та її взаємодії з точковими дефектами у твердотілих оксидних електролітах на основі оксиду цирконію та галату лантану, а також наведено дані про йонну провідність цих матеріалів. Подано загальну характеристику теоретичних та експериментальних методів дослідження двійникової структури сегнетоеластиків. Показано суперечливість та неповноту деяких даних. Обґрунтовано актуальність дослідження конфігурацій доменної структури та впорядкування кисневих вакансій в усіх сегнетоеластичних фазах, що притаманні флюоритоподібному кристалу оксиду цирконію, легovanого оксидом скандію, та перовскитоподібним кристалам на основі галату лантану, оскільки, впливаючи ззовні на їхню доменну структуру, можна змінювати властивості сегнетоеластичних матеріалів або створювати такі конфігурації доменної структури, які будуть забезпечувати потрібні фізичні властивості.

У **другому розділі** описано методи приготування зразків кристалів на основі оксиду цирконію та галату лантану для дослідження їх кристалічної та доменної структури, йонної провідності. Приведено методики дослідження кристалічної та доменної структури матеріалів методами рентгенівської порошкової дифракції та поліхроматичної Лауе дифракції з використанням синхротронного випромінювання.

У **третьому розділі** подано результати дослідження кристалічної та доменної структури кристалів  $ZrO_2:Sc_2O_3$  (10 мол. %), а також відтворюваності конфігурації цієї доменної структури при циклічному нагріванні / охолодженні через точку фазового переходу.

Показано, що за температури 873 К спостерігається зміна характеру розщеплення основних дифракційних максимумів, чим підтверджуються

літературні дані про існування структурного фазового переходу в  $\text{ZrO}_2:\text{Sc}_2\text{O}_3$  (10 мол. %) з параеластичної фази (просторова група  $Fm\bar{3}m$ ) в сегнетоеластичну фазу з ромбоєдричною структурою (просторова група  $R\bar{3}m$ ). Одночасне співіснування рефлексів низько- та високотемпературної фаз за температури 873 К вказує на стрибкоподібний характер цього переходу.

На рис. 1 представлена температурна залежність параметра  $a$  елементарної комірки  $\text{ZrO}_2:\text{Sc}_2\text{O}_3$  (10 мол. %), отримана повнопрофільним методом Рітвельда з експериментальних дифрактограм, одержаних *in situ*.

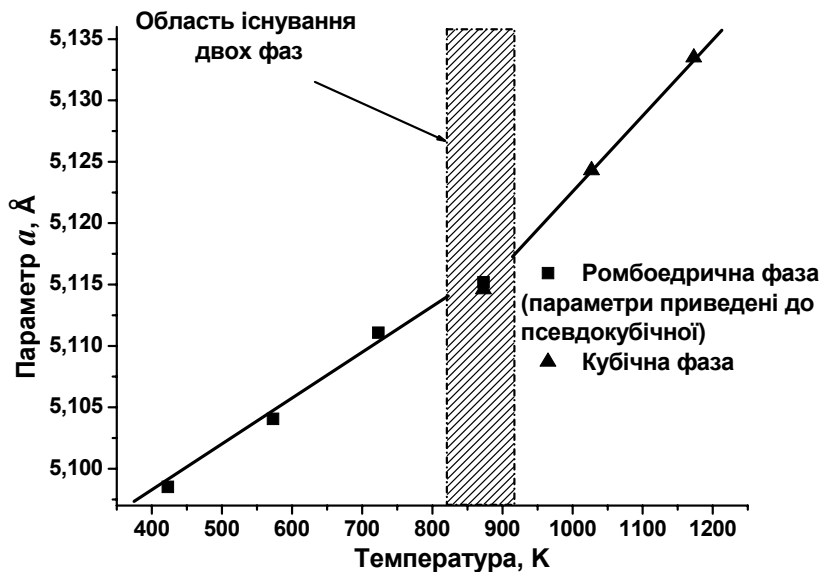


Рис. 1. Температурна залежність параметра елементарної комірки  $\text{ZrO}_2:\text{Sc}_2\text{O}_3$  (10 мол. %). Параметр  $a$  ромбоєдричної комірки приведений до псевдокубічної за формулою:

$$a_c = a_{rh} \sqrt{3 - 2 \cos \alpha_{rh}}$$

Використовуючи теоретико-груповий аналіз та метод тензорів спонтанних деформацій, встановлено, що у кристалі  $\text{ZrO}_2:\text{Sc}_2\text{O}_3$  (10 мол. %), який належить просторовій групі  $R\bar{3}m$ , може виникати чотири орієнтаційних стани. У цьому кристалі слід очікувати доменні стінки  $W$ -типу по кристалографічних площинах  $\{100\}_c$  та  $\{101\}_c$  у кубічному представленні. Використовуючи підходи аналітичної геометрії, були побудовані моделі двійників та встановлені матриці зв'язку  $T_i$  ( $i=1\dots 6$ , кількість можливих міждоменних стінок) між можливими доменними парами.

Ідентифікація доменних стінок у сегнетоеластичній фазі кристалу  $\text{ZrO}_2:\text{Sc}_2\text{O}_3$  (10 мол. %) була проведена за алгоритмом “відносних зміщень”. Спочатку було проіндексовано рефлекси від одного орієнтаційного стану та визначено орієнтаційну матрицю ( $M_A$ ), яка задає орієнтацію базисних векторів елементарної комірки домену відносно системи координат. Використовуючи цю орієнтаційну матрицю, було теоретично знайдено орієнтаційні матриці для сусідніх доменів  $M_{A_i} = T_i \times M_A$  ( $i=1\dots 6$ ) та побудовано теоретичну лауеграму, на якій представлені рефлекси як від домену  $A$ , так і від усіх імовірних його двійників. З цієї лауеграми було знайдено координати найбільш інтенсивного рефлексу від домену  $A$  та його можливих двійників. Далі ці координати були приведені до координатної системи



експериментальної лауеграми таким чином, що теоретично розрахований рефлекс від домену *A* співпадав з експериментальним. Вибраний рефлекс від домену *A* та теоретично розраховані рефлекси від його двійників були накладені на експериментальну лауеграму, після чого за найменшим відхиленням було встановлено з якими доменами він межує (рис. 2).

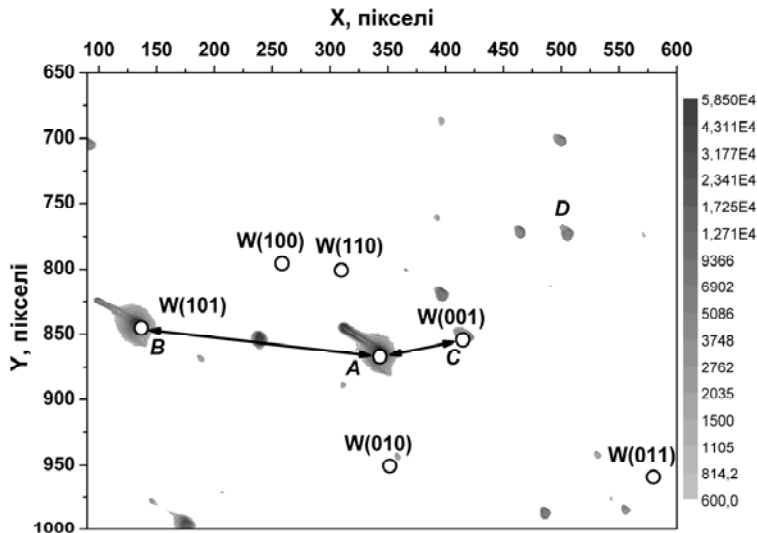


Рис. 2. Порівняння теоретично розрахованих положень рефлексів від усіх імовірних двійників домену *A* із рефлексами експериментальної лауеграми

Проіндексувавши рефлекси від усіх інших доменів, було встановлено, що домен *A* межує по стінках *W*(101) та *W*(001) з доменами *B* та *C*, відповідно, а домен *D* межує з доменами *B* та *C* по стінках *W*(100) та *W*(101), відповідно (рис. 3).

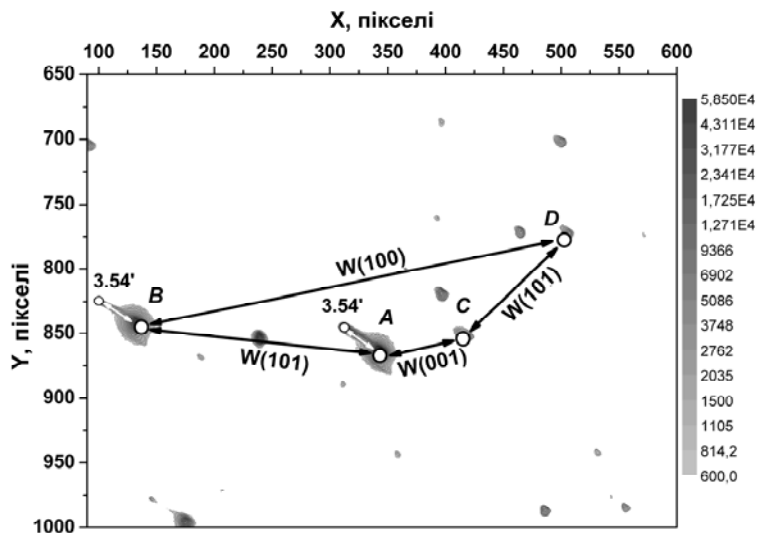


Рис. 3. Порівняння теоретично розрахованих положень рефлексів від усіх двійникових доменів *A*, *B*, *C* та *D* із рефлексами експериментальної лауеграми

Як чітко видно з рис. 2 та 3, від рефлексів від доменів *A* та *B* відгалужуються слабші рефлекси, які не відповідають жодним теоретично розрахованим рефлексам від можливих для них двійників. Оскільки ці рефлекси відгалужуються від основних на однакову відстань та паралельно один до одного, то можна зробити висновок, що таке паралельне зміщення є наслідком малокутової границі, яка розділяє дві розорієнтовані області (у даному випадку на кут  $3,54^\circ$ ) з однаковою двійниковою деформацією структури.

Виходячи з отриманих результатів, була побудована схематична модель шевроноподібної доменної структури кристалу  $ZrO_2:Sc_2O_3$  в ромбодринчній фазі, яка утворюється у результаті перетину стінок  $W(101)$ ,  $W(100)$  та  $W(001)$  (рис. 4).

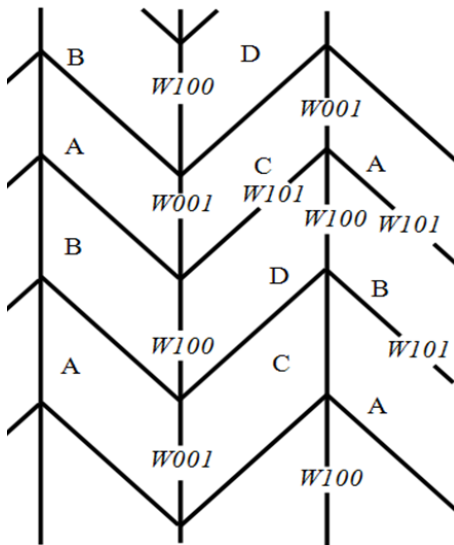


Рис. 4. Модель шевроноподібної двійникової структури у ромбодринчній фазі, яка сформована доменними стінками  $W$ -типу (100), (001) та (101)

У даному кристалі взаємодія доменних границь з кисневими вакансіями не є домінуючою, отже додатковий механізм дифузії кисню вздовж доменних стінок дає менший внесок в йонну провідність твердого оксидного розчину  $ZrO_2:Sc_2O_3$ . Це може бути причиною меншої йонної провідності  $ZrO_2:Sc_2O_3$  (10 мол. %) у порівнянні з твердими розчинами на основі галату лантану.

З метою дослідження взаємодії кисневих вакансій та доменних границь було досліджено поведінку доменної структури при циклічному нагріванні / охолодженні кристалу через точку фазового переходу. Для дослідження можливої відтворюваності конфігурації доменної структури аналізувались лауеграми, які були отримані на однакових віддалях зразок – ПЗЗ-детектор та за однакових температур, але у різних температурних циклах. На рис. 5 представлені фрагменти двох лауеграм, отриманих за температури 743 К ( $d=100$  мм,  $\chi=45^\circ$ ,  $\phi=20^\circ$ ), але у різних температурних циклах.

Невідтворюваність доменної структури кристалу  $ZrO_2:Sc_2O_3$  (10 мол. %) є, імовірно, спричиненою домінуванням напружень, які утворюються у результаті невідповідності фаз під час сегнетоеластичних фазових перетворень.

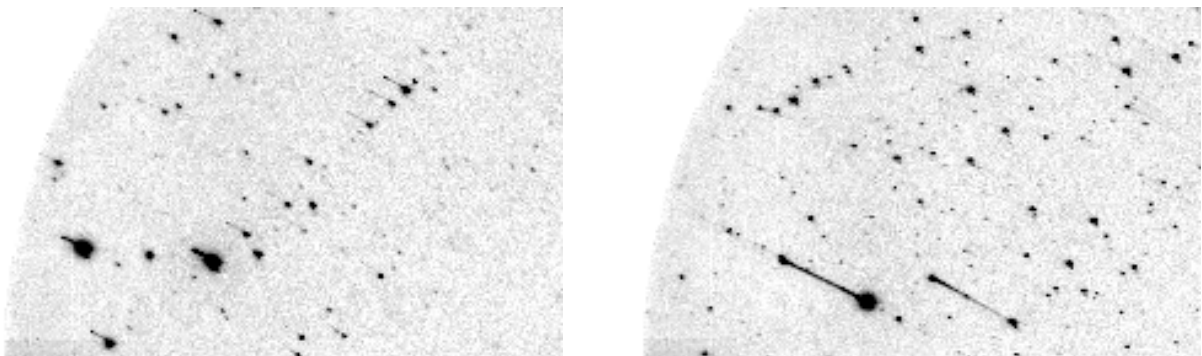


Рис. 5. Фрагменти двох лауеграм, отриманих за температури 743 К ( $d=100$  мм,  $\chi=45^\circ$ ,  $\phi=20^\circ$ ), але у різних температурних циклах

**Четвертий розділ** присвячено дослідженням двійникової структури, локалізації точкових дефектів та їх впливу на йонну провідність у твердих розчинах на основі галату лантану.

Ідентифікація доменних стінок у перовскитному орторомбічному кристалі  $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM-05) проводилась, аналогічно як і у кристалі  $\text{ZrO}_2:\text{Sc}_2\text{O}_3$ , використовуючи алгоритм “відносних зміщень”. Було встановлено, що для кристалів LSGM-05 (просторова група *Imma*) характерною є шевроноподібна конфігурація доменної структури, яка утворюється у результаті перетину стінок  $W(01\bar{1})_o$ ,  $W(21\bar{1})_o$  та  $(2\bar{1}1)_o$ , що узгоджується з літературними даними. Також у досліджуваному кристалі було виявлено малокутову границю, яка розділяє дві розорієнтовані області ( $46^\circ$  у нашому випадку) з однаковою двійниковою структурою (рис. 6).

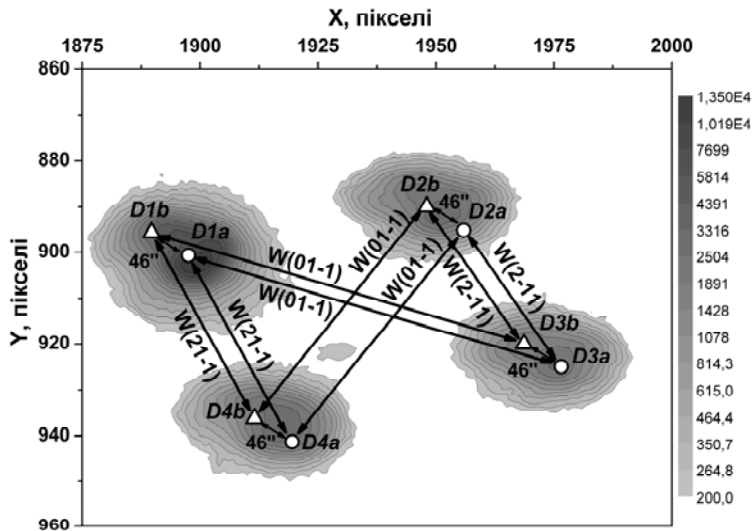


Рис. 6. Порівняння теоретично розрахованих положень рефлексів від усіх двійникових доменів  $D1a$ ,  $D2a$ ,  $D3a$ ,  $D4a$  та  $D1b$ ,  $D2b$ ,  $D3b$ ,  $D4b$  з рефlekсами експериментальної лауєграми кристалу LSGM-05, отриманої на відстані зразок – детектор 300 мм

З метою встановлення областей імовірної локалізації кисневих вакансій, що необхідно для моделювання та проектування йонних провідників, було детальніше досліджено розподіл дифузного розсіювання у кристалах LSGM-05, використовуючи монохроматичне синхротронне випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda=0,56 \text{ \AA}$ .

На рис. 7 представлені два перерізи зони  $[001]$ , отримані для зразка з кутовим положенням  $\varphi=180^\circ$  на відстані від детектора 100 мм. Головними властивостями отриманих картин є сильні, модульовані дифузійні смуги, біжучі вздовж напрямку  $[100]$  для ліній з  $k+l=2n$  ( $k$  та  $l$  – індекси Міллера,  $n$  – натуральне число). Це можна пояснити додатковими синфазними та антифазними поворотами кисневих октаедрів  $(\text{Ga},\text{Mg})\text{O}_6$  навколо осі  $a$ . Звідси випливає, що просторова група *Imma* зі схемою поворотів октаедрів  $a^0b^-b^-$  може розглядатися як суперпозиція шарів локальних структур з поворотними схемами  $a^+b^-b^-$  і  $a^-b^-b^-$ , що відповідають просторовим групам *Pbnm* і *I2/a*, відповідно. Іншою особливістю є чергування дифузних смуг точно по відповідних лініях  $\xi kl$  ( $\xi$  – біжуче значення індекса  $h$ ) (рис. 7). Ця особливість є характеристикою так званого розмірного ефекту і може бути зв'язаною із розмірною невідповідністю йонів  $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$  і/або  $\text{O}^{2-}$ /вакансія.

Дослідження розподілу дифузного розсіювання у кристалах  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM-10) проводилось за лауєграмами, отриманими

за температури 100 К, використовуючи біле синхротронне випромінювання. Дифузне розсіювання спостерігається у зонах  $\langle 02\bar{1} \rangle$ ,  $\langle 0\ 11\ \bar{7} \rangle$ ,  $\langle 0\ 11\ \bar{5} \rangle$ ,  $\langle 03\bar{1} \rangle$ ,  $\langle 0\ 11\ \bar{3} \rangle$ ,  $\langle 05\bar{2} \rangle$ ,  $\langle 03\bar{2} \rangle$  та  $\langle \bar{1}\ \bar{2}0 \rangle$ . Смуги дифузного розсіювання є інтенсивнішими в області рефлексів з малими індексами Міллера. Дифузне розсіювання у зонах  $\langle 02\bar{1} \rangle$ ,  $\langle 03\bar{1} \rangle$  і  $\langle 03\bar{2} \rangle$  спостерігалось також і у кристалах LSGM-05 (літературні дані), тоді як дифузне розсіювання у зоні  $\langle \bar{1}\ \bar{2}0 \rangle$  (рис. 8) є характерним тільки для кристалу LSGM-10, що свідчить про більш складну природу впорядкування кисневих вакансій у ньому. Це може також пояснювати більшу йонну провідність LSGM-10 у порівнянні з LSGM-05.

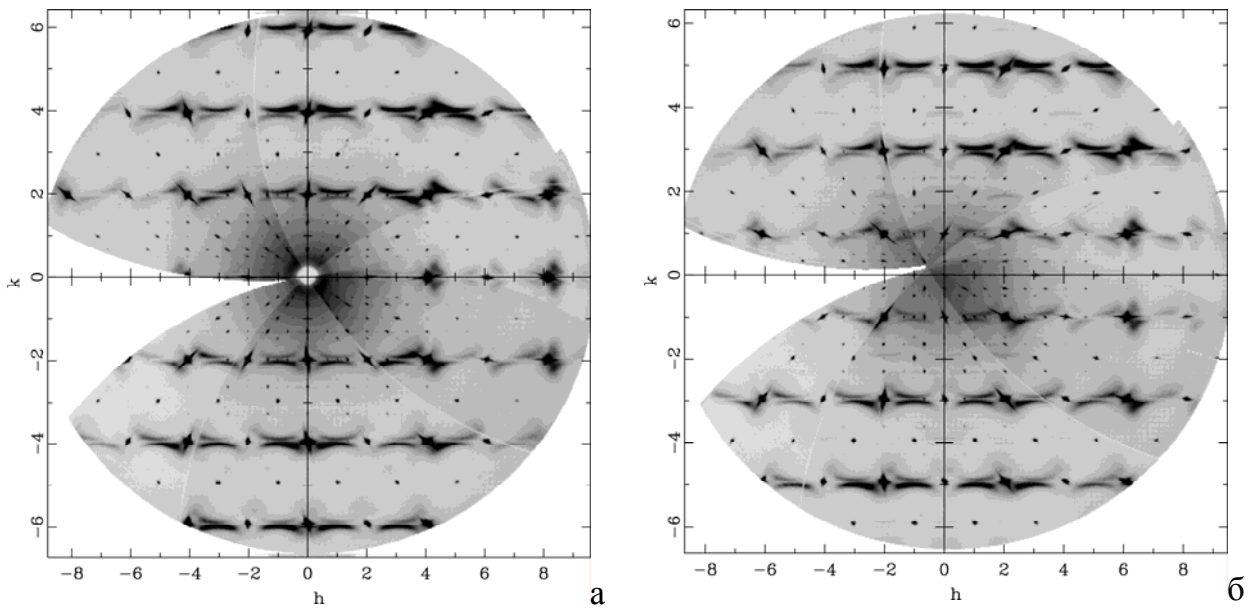


Рис. 7. Нульовий (а) та перший (б) перерізи зони [001]

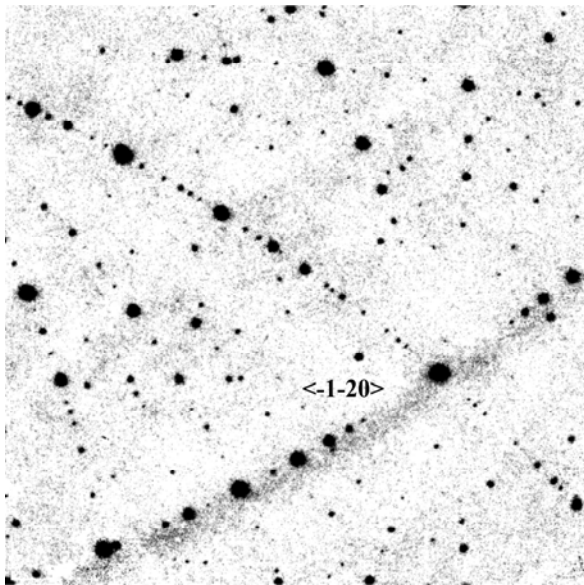


Рис. 8. Лауєграма монокристалу LSGM-10, отримана за температури 100 К ( $d=108$  мм,  $\chi=-45^\circ$ ,  $\phi=20^\circ$ )

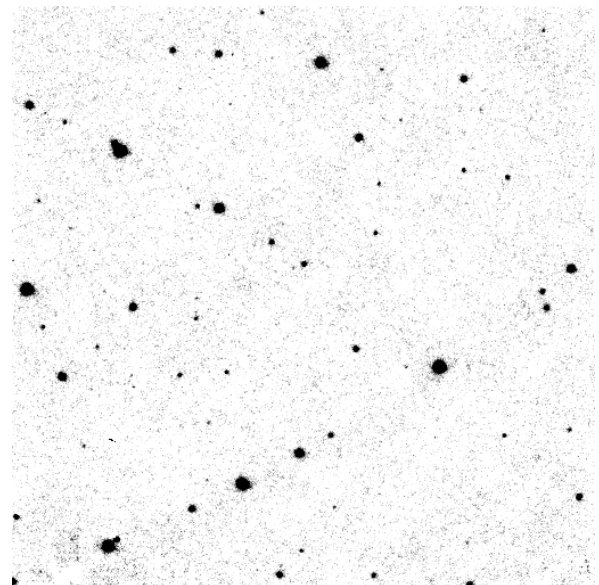


Рис. 9. Лауєграма монокристалу LSGM-10, отримана за температури 598 К ( $d=108$  мм,  $\chi=-55^\circ$ ,  $\phi=20^\circ$ )

Спостережувані смуги дифузного розсіювання змінюють свою інтенсивність під час нагрівання. Після нагрівання до приблизно 598 К (рис. 9), смуги майже повністю зникають, а після охолодження до кімнатної температури вони відновлюються знову. Температурна поведінка дифузного розсіювання у кристалі LSGM-10 є подібною до кристалу LSGM-05 та пов'язана, очевидно, зі швидким рухом йонів кисню в LSGM.

Аналіз лауеграм, отриманих при скануванні кристалічної пластини LSGM-05, показав, що їй притаманна аналогічна конфігурація двійникової структури, як і для зразків розмірами  $\sim 200$  мкм. Дана структура змінюється після механічної та температурної обробок. Як видно з фрагментів мап топології двійникової структури, побудованих з використанням одного мультиплету із кожної лауеграми, при першому скануванні на більшості лауеграм спостерігались сильно розщеплені рефлекси (рис. 10а). Це свідчить про те, що стінки між доменами, рефлекси від яких спостерігаємо, є перпендикулярними або майже перпендикулярними до поверхні пластини. На лауеграмах, отриманих під час другого сканування (після механічної обробки пластини), переважно спостерігалась монодоменна структура, або рефлекси від усіх доменів майже повністю зливалися в один (рис. 10б). Під час третього сканування, яке проводилось після відпалювання пластини, як і у першому випадку, переважали лауеграми, на яких спостерігались сильнорозщеплені рефлекси (рис. 10в), що ілюструє майже повне відтворення структури із нормальними до поверхні пластини стінками.

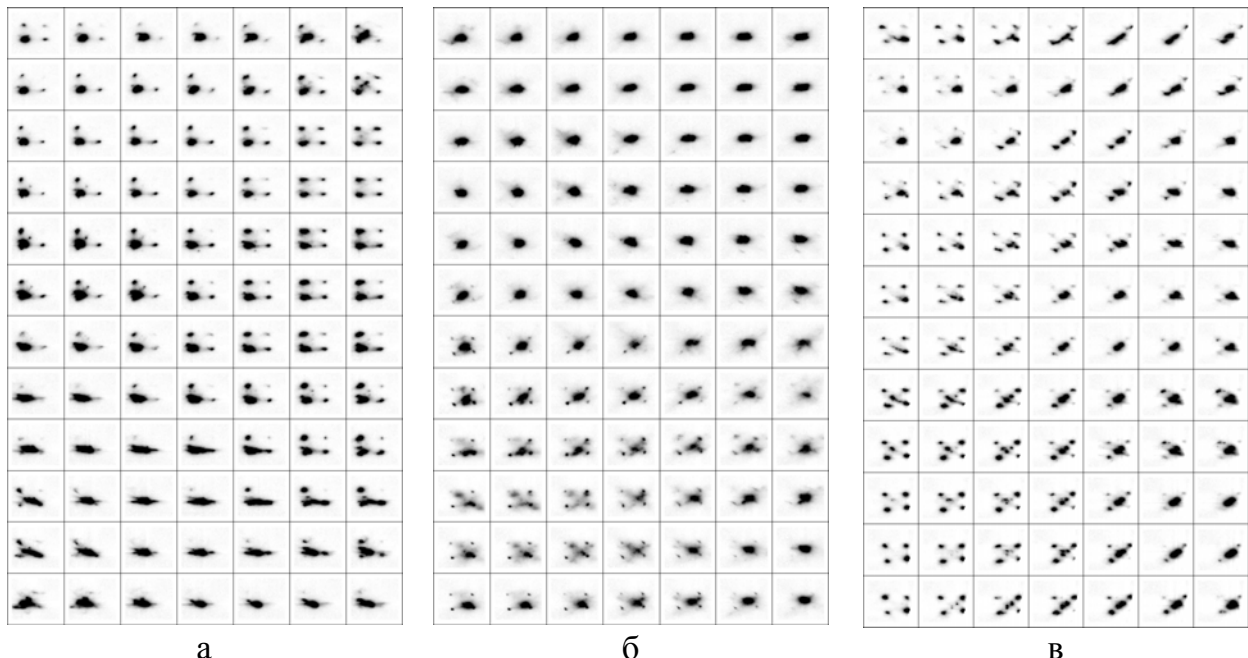


Рис. 10. Фрагменти мап топології двійникової структури пластини LSGM-05, отримані під час першого (а), другого (б) та третього (в) сканування

Аналізуючи отримані результати, було змодельовано механізм двійникування кристалічної пластини LSGM-05, яке відбувалося внаслідок механічної обробки. При шліфуванні та поліруванні пластини, жорстко

приклеєної до сталюого циліндра, появлялися доменні стінки, паралельні або майже паралельні до приклеєної поверхні пластини (рис. 11а), про що свідчить злиття дифракційних рефлексів на лауєграмах в один. При механічній обробці не жорстко закріпленої пластини, а саме фіксованої у руках (початкова пластини) переважно появлялися доменні стінки, нормальні до поверхні пластини (рис. 11б), що підтверджується сильним розщепленням рефлексів на лауєграмах, отриманих при першому скануванні.

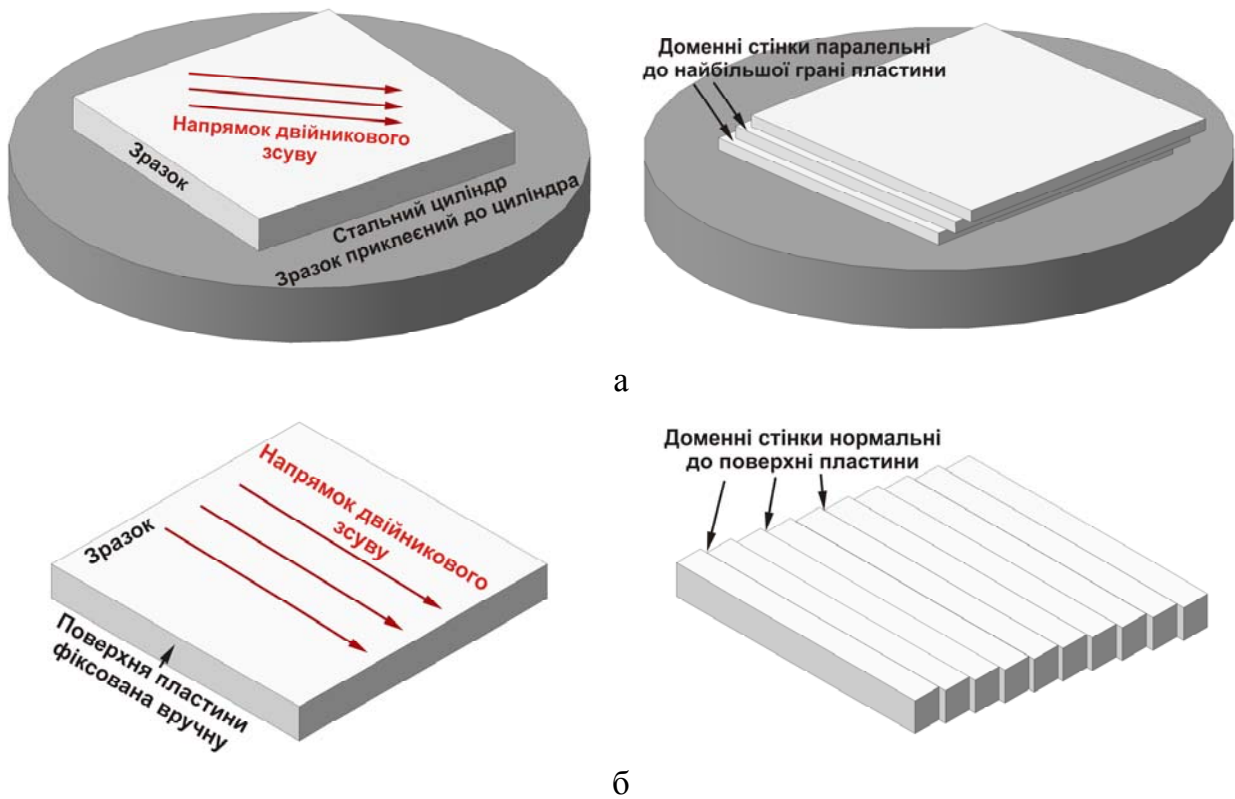


Рис. 11. Механізм двійникування під час механічних обробок пластини: а) приклеєної до сталюого циліндра; б) фіксованої в руках

Властивість міждоменних стінок орієнтуватися у напрямку прикладання тиску може бути практично використана для виготовлення електролітичної та електродної керамік для твердотілих оксидних паливних елементів, використовуючи пресування на стадії синтезу, яке призводить до однонапрявленості механічних напружень. Механічне стискання, прикладене до такої кераміки, спричиняє перебудову конфігурації двійникової структури, у результаті якої доменні стінки орієнтуються паралельно до прикладеного тиску. Таке стискання може спричинити певне текстурування двійникових границь в електролітичних шарах твердотілих оксидних паливних елементів. Враховуючи вплив двійникових стінок на провідність і їх високу густину у твердих розчинах LSGM-05, можна припустити, що таке текстурування підвищить провідність перовскитоподібного електроліту LSGM-05 вздовж напрямку катод-анод. Глибші знання факторів і умов впливу на конфігурацію доменних стінок дозволять моделювати провідність електролітичних матеріалів.

Імпедансні графіки, побудовані в комплексній площині, показують в основному існування двох півкіл за кожної температури, які подекуди сильно відрізняються за розмірами (рис. 12). Високочастотне півколо, що знаходиться біля початку координат, описує провідність по об'єму матеріалу. Друге півколо, низькочастотне, є відображенням іншого механізму провідності. При дослідженні кераміки низькочастотне півколо відображає провідність, пов'язану з міжзерновими границями. Але оскільки пластина LSGM-05 є монокристалічною, то можна вважати, що у даному випадку низькочастотне півколо описує провідність по сегнетоеластичних міждоменних границях. Це припущення підтверджується наявними у літературі даними. Прямолинійна ділянка, що проявляється за вищих температур та низьких частот, свідчить про сповільненість дифузійних процесів і є результатом блокування йонів кисню платиновими електродами.

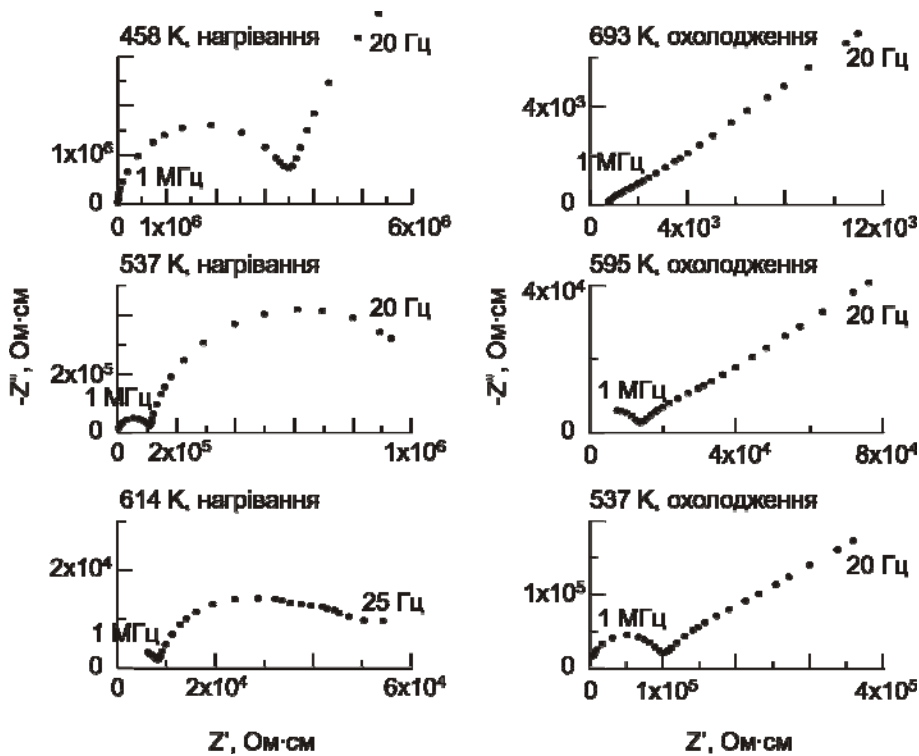


Рис. 15. Діаграми Нейквіста для кристалу LSGM-05, отримані за різних температур під час першого нагрівання та охолодження

Очевидну суттєву відмінність низькочастотних півкіл за однакових температур після першого циклу нагрівання та охолодження можна пояснити не тільки деяким структуруванням провідного шару платинових контактів, але й перебудовою двійникової структури кристалу LSGM-05 до більш вигідної конфігурації. Ця перебудова може виникати у результаті релаксації напружень, які виникають під час механічних обробок, та проходити шляхом формування характерної шевроноподібної доменної конфігурації, яка майже повністю відтворюється під час наступних циклів нагрівання / охолодження. Відтворюваність електричних властивостей підтверджується даними, отриманими під час другого вимірювання (система залишається незмінною), де імпедансні графіки, що спостерігаються при нагріванні та охолодженні співпадають з графіками, отриманими в попередньому циклі охолодження.

Перед четвертим циклом були нанесені нові контакти, і графіки під час четвертого нагрівання та охолодження були такими самими, як і для першого циклу. Отже, впливаючи на конфігурацію доменної структури, як описано у попередньому підрозділі, можна змінювати провідність сегнетоеластичного кристалу LSGM-05.

У **п'ятому розділі** проведено визначення операцій симетрії, що зв'язують різні трансляційні стани у кристалах зі структурою типу  $\text{GdFeO}_3$  (до якої належить чистий  $\text{LaGaO}_3$ ) та кристалах LSGM-05, з метою кращого кристалографічного розуміння доменних стінок на атомарному рівні.

Теоретико-груповий аналіз параеластичної просторової групи  $Pm\bar{3}m$  та сегнетоеластичних груп  $Pbnm$  та  $Imma$  дозволив знайти операції симетрії, які зв'язують різні доменні стани у кристалах типу  $\text{GdFeO}_3$  та кристалах LSGM-05. Такі домени є геометрично зв'язаними операціями симетрії просторової групи  $Pm\bar{3}m$ , які відсутні у сегнетоеластичних просторових групах  $Pbnm$  та  $Imma$ . Кожен із шести можливих орієнтаційних станів може розбиватися на 4 трансляційні стани у кристалах типу  $\text{GdFeO}_3$  та на 2 трансляційні стани у кристалах LSGM-05.

На основі операцій симетрії, які зв'язують різні доменні стани, були побудовані моделі пар симетрично зв'язаних станів. Показано, що у досліджуваних кристалах кристалічна структура у перехідному шарі між доменними станами завжди прямує до параеластичної фази (ідеальної перовскитної структури), проте явними залишаються певні деформації.

Показано, що на додаток до двійникових зміщень усіх йонів, при переходах між орієнтаційними станами у кристалічних структурах типу  $\text{GdFeO}_3$  та LSGM-05 мають місце повороти кисневих октаєдрів однакового типу і відповідні зміщення  $A$ -катіонів, що є достатнім для формування антифазних доменів. Такі області можуть мати границі вздовж трьох взаємно перпендикулярних площин  $(001)_p$ ,  $(110)_p$  та  $(\bar{1}10)_p$ , які є паралельними до граней орторомбічної комірки. Встановлено, що антифазні границі можуть перетинатися без напружень.

## ВИСНОВКИ

У дисертації встановлено конфігурації двійникових структур кристалів  $\text{ZrO}_2\text{:Sc}_2\text{O}_3$  (10 мол. %) та  $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ , проаналізовано їх відтворюваність при циклічному нагріванні / охолодженні через точку фазового переходу та встановлено розподіл дифузного розсіювання у кристалах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{Mg}_{2x}\text{O}_{3-\delta}$ . Показано можливість керування йонною провідністю кристалів твердих електролітів, впливаючи ззовні на конфігурацію їх доменної структури.

1. Теоретично підтверджено, що у кристалах  $\text{ZrO}_2\text{:Sc}_2\text{O}_3$  (10 мол. %) можливе виникнення чотирьох орієнтаційних станів та поява доменних стінок  $W$ -типу у кристалографічних площинах сімейств  $\{100\}_c$  та  $\{101\}_c$ .



Теоретичні розрахунки були підтверджені експериментальними дослідженнями методом Лауе, які виявили структуру із чотирьох різних доменних станів, сформовану доменними стінками  $W$ -типу  $(101)_c$ ,  $(001)_c$  та  $(100)_c$ , у результаті перетину яких утворюється шевроноподібна конфігурація.

2. Підтверджено існування у орторомбічному перовскитоподібному кристалі LSGM-05 чотирьох орієнтаційних станів, які формуються при перетині стінок  $W$ -типу  $(21\bar{1})_o$ ,  $(2\bar{1}1)_o$  та  $(01\bar{1})_o$ . Перетин цих стінок веде до формування шевроноподібної структури, що дозволяє існувати без напружень чотирьом різним орієнтаційним станам. Така конфігурація доменної структури є характерною для твердих оксидних електролітів LSGM-05.

3. Показана можливість існування антифазних доменів у перовскитах просторових груп  $Imma$  та  $Pbnm$  з утворенням 12 та 24 трансляційних станів, відповідно. Знайдено операції симетрії, які зв'язують різні трансляційні стани у кристалах типу  $GdFeO_3$  та кристалах LSGM-05, використовуючи теоретико-груповий аналіз сегнетоеластичних просторових груп  $Pbnm$  та  $Imma$  та параеластичної просторової групи  $Pm\bar{3}m$ . Встановлено, що кристалічна структура в перехідному шарі між різними трансляційними станами завжди прямує до ідеальної перовскитної структури парафази. При переході від одного орієнтаційного стану до іншого, крім двійникових зміщень усіх йонів, відбуваються додаткові зміщення  $A$ -катіонів та аніонів кисню.

4. Виявлено локальне розупорядкування у кристалах  $La_{0,95}Sr_{0,05}Ga_{0,9}Mg_{0,1}O_{3-\delta}$  (LSGM-05) та  $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$  (LSGM-10), що проявляється у формі модульованих смуг дифузного розсіювання. Використовуючи монохроматичне синхротронне випромінювання встановлено, що смуги дифузного розсіювання у кристалах LSGM-05 простягаються вздовж напрямку  $[100]$  для ліній, сума індексів Міллера  $k$  та  $l$  яких є парною. Дифузне розсіювання кристалів обох складів зменшується із підвищенням температури, практично повністю зникаючи вище 598 К у випадку кристалу LSGM-10.

5. Підтверджено існування двох механізмів йонної провідності у кристалічній пластині LSGM-05 – по об'єму матеріалу та вздовж двійникових границь. Значна відмінність провідності по двійникових межах за однакових температур у першому циклі вимірювань у порівнянні з наступними є результатом перебудови двійникової структури кристалу до більш вигідної конфігурації.

6. Показано, що напруження, які виникають під час механічної обробки кристалічної пластини LSGM-05 майже повністю релаксують шляхом формування в ній шевроноподібної доменної конфігурації, а під час циклів нагрівання / охолодження через точку фазового переходу відбувається відновлення цієї конфігурації. Виявлену властивість міждоменних стінок орієнтуватися у напрямку прикладання тиску можна використовувати на

практиці для виготовлення електролітичної кераміки шляхом її пресування на стадії синтезу, яке веде до текстурування двійникових границь внаслідок однонапрявленості механічних напружень. Враховуючи значний вплив двійникових стінок на йонну провідність і їх високу густину в LSGM, передбачається, що таке текстурування підвищить провідність електроліту на його основі вздовж напрямку катод-анод.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Татарин Т.Р. Вплив двійникової структури на провідність в LSGM / Т.Р. Татарин, Д.І. Савицький, Е. Шмідбауер, К. Паульманн, У. Бісмаєр // Вісник нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Серія “Електроніка”. – 2010. – № 681. – С. 35-43.
2. Savytskii D. Theoretical study of the ferroelastic domain structure in  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-x}$  / D. Savytskii, T. Tataryn, N. Martynyuk, U. Bismayer // Acta Phys. Pol. A. – 2010. – V. 117, No.1. – P. 48-61.
3. Savytskii D. Symmetry pattern and domain wall structure in  $\text{GdFeO}_3$  perovskite type / D. Savytskii, T. Tataryn, U. Bismayer // Acta Phys. Pol. A. – 2010. – V. 117, No.1. – P. 78-85.
4. Tataryn T. Twin structure of the  $\text{ZrO}_2:\text{Sc}_2\text{O}_3$  crystal / T. Tataryn, D. Savytskii, C. Paulmann, U. Bismayer // Radiation Physics and Chemistry. – 2009. – V. 78, Iss. 10, Suppl. 1. – P. S101-S104.
5. Tataryn T. Chevron-like twin pattern in crystals of solid oxide electrolytes / T. Tataryn, D. Savytskii, L. Vasylechko, C. Paulmann, U. Bismayer, H. Boysen // Phys. Status Solidi C. – 2009. – V. 6, No. 5. – P. 1178-1181.
6. Савицький Д.І. Кристалічна та сегнетоеластична структури кристалів  $\text{ZrO}_2:\text{Sc}_2\text{O}_3$  / Д.І. Савицький, Т.Р. Татарин, Л.О. Василечко, К. Паульманн, У. Бісмаєр // Вісник нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Серія “Електроніка”. – 2008. – № 619. – С.94-103.
7. Tataryn T. Twin structure configuration change in LSGM [Електронний ресурс] / Т. Tataryn, D. Savytskii, C. Paulmann, U. Bismayer // HASYLAB Annual Report. – 2009. – Режим доступу: [http://hasylab.desy.de/annual\\_report/files/2009/2009859.pdf](http://hasylab.desy.de/annual_report/files/2009/2009859.pdf)
8. Boysen H. Diffuse scattering in  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  [Електронний ресурс] / H. Boysen, C. Paulmann, D. Savytskii, T. Tataryn, M. Berkowski // HASYLAB Annual Report. – 2008. – Режим доступу: [http://hasylab.desy.de/annual\\_report/files/2008/2008195.pdf](http://hasylab.desy.de/annual_report/files/2008/2008195.pdf)
9. Tataryn T. Twin structure of  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-x}$  crystal in orthorhombic phase [Електронний ресурс] / Т. Tataryn, D. Savytskii, H. Boysen, C. Paulmann, U. Bismayer, M. Berkowski. // HASYLAB Annual Report. – 2008. – Режим доступу: [http://hasylab.desy.de/annual\\_report/files/2008/2008191.pdf](http://hasylab.desy.de/annual_report/files/2008/2008191.pdf)

10. Savytskii D. Twin structure of  $ZrO_2:Sc_2O_3$  (10 mol%) crystal in rhombohedral phase / D. Savytskii, T. Tataryn, L. Vasylechko, C. Paulmann, U. Bismayer, M. Kilo // HASYLAB Annual Report. – 2007. – P. 891-892.
11. Tataryn T. High temperature structural behavior of the  $ZrO_2:Sc_2O_3$  (10 mol%) crystals / T. Tataryn, D. Savytskii, L. Vasylechko, D. Trots, U. Bismayer, M. Kilo // HASYLAB Annual Report. – 2007. – P. 587-588.
12. Savytskii D. Diffuse scattering in LSGM crystal / D. Savytskii, T. Tataryn, C. Paulmann, U. Bismayer, M. Berkowski // HASYLAB Annual Report. – 2007. – P. 535-536.
13. Tataryn T. Twin structure and conductivity in LSGM / T. Tataryn, D. Savytskii, E. Schmidbauer, C. Paulmann, U. Bismayer // 26<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting (ECM 26), Darmstadt, Germany, 29 August–2 September, 2010: Acta Cryst. – 2010. – A66. – s168-s169.
14. Tataryn T. Domain configurations and conductivity in LSGM / T. Tataryn, D. Savytskii, E. Schmidbauer, C. Paulmann, U. Bismayer // 10<sup>th</sup> International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science (ISSRNS 2010), Szklarska Poreba, Poland, 6–11 June, 2010: Synchrotron Radiation in Natural Science. – 2010. – V. 9, № 1-2 – P. 122-124.
15. Tataryn T. Antiphase domains in LSGM / T. Tataryn, D. Savytskii, U. Bismayer // XVI<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'10) Lviv, Ukraine, 6–9 June, 2010: Book of Abstr. – Lviv, 2010. – P. 83.
16. Татарин Т. Вплив двійникової структури на провідність в LSGM / Т. Татарин, Д. Савицький, Е. Шмідбауер, К. Паульманн, У. Бісмаєр // Тринадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету “Львівська політехніка” з проблем електроніки, Львів, Україна, 13–15 квітня, 2010: Тези доп. – Львів, 2010. – С. 62.
17. Tataryn T. Twin structure of solid oxide electrolytes / T. Tataryn, D. Savytskii, L. Vasylechko, C. Paulmann, U. Bismayer // 25<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting (ECM 25), Istanbul, Turkey, 16–21 August, 2009: Acta Cryst. – 2009. – A65. – P. s201.
18. Savytskii D. Domain states in perovskite structure of  $GdFeO_3$  type / D. Savytskii, T. Tataryn, U. Bismayer // International Scientific Workshop Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (OMEE-2009), Lviv, Ukraine, 22–26 June, 2009: Book of Abstr. – Lviv, 2009. – P. 66.
19. Tataryn T. Chevron-like twin structures in crystals of solid oxide electrolytes / T. Tataryn, D. Savytskii, L. Vasylechko, C. Paulmann, U. Bismayer, H. Boysen // 16<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC 16), Berlin, Germany, 15–19 September, 2008: Book of Abstr. – Berlin, 2008. – P. 144.
20. Tataryn T. Crystal and twin structures of the  $ZrO_2:Sc_2O_3$  crystals / T. Tataryn, D. Savytskii, L. Vasylechko, D. Trots, U. Bismayer // 9<sup>th</sup> International

School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science (ISSRNS 2008), Ameliówka, Poland, 15–20 June, 2008: Synchrotron Radiation in Natural Science. – 2008. – V. 7, № 1-2 – P. 115.

21. Tataryn T. Crystal and twin structures of the  $ZrO_2:Sc_2O_3$  crystals / T. Tataryn, D. Savytskii, L. Vasylechko, D. Trots, U. Bismayer // XIV<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'08), Lviv, Ukraine, June 1–4, 2008: Book of Abstr. – Lviv, 2008. – P. 77.

22. Татарин Т. Кристалічна та двійникова структури кристалів  $ZrO_2:Sc_2O_3$  / Т. Татарин, Д. Савицький, Л. Василечко, Д. Троць, У. Бісмаєр // Одинадцята відкрита науково-технічна конференція професорсько-викладацького складу Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету “Львівська політехніка” з проблем електроніки, Львів, Україна, 1–3 квітня, 2008: Тези доп. – Львів, 2008. – С. 39.

23. Tataryn T. Space distribution of diffuse scattering in twinned LSGM crystals / T. Tataryn, D. Savytskii, B. Kruk, C. Paulmann, U. Bismayer, M. Berkowski // International Conference “Functional Materials” (ICFM'2007), Partenit, Crimea, Ukraine, 1–6 October, 2007: Book of Abstr. – Partenit, 2007. – P. 144.

24. Savytskii D. Determination of ferroelastic domain patterns by Laue method / D. Savytskii, T. Tataryn, B. Kruk, C. Paulmann, U. Bismayer // International Conference “Crystal Materials'2007”, Kharkiv, Ukraine, 17–19 September, 2007: Book of Abstr. – Kharkiv, 2007. – P. 67.

25. Savytskii D. Real structure of perovskite crystals studied by Laue method / D. Savytskii, T. Tataryn, B. Kruk, C. Paulmann, U. Bismayer, M. Berkowski // International Conference on “Perovskites – Properties and Potential Applications”, Dübendorf, Switzerland, 5–7 September, 2005: Book of Abstr. – Dübendorf, 2005. – P. 134.

## АНОТАЦІЯ

**Татарин Т.Р. Полідоменна сегнетоеластична структура та її взаємодія з точковими дефектами в твердотілих оксидних електролітах.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Національний університет “Львівська Політехніка”, Львів, 2011.

Дисертація присвячена дослідженню впливу сегнетоеластичної доменної структури твердих йонних електролітів для паливних елементів на основі оксиду цирконію та галату лантану та процесів впорядкування у них точкових дефектів на йонну провідність цих матеріалів. У дисертації встановлено існування шевроноподібних конфігурацій доменної структури кристалів  $ZrO_2:Sc_2O_3$  (10 мол. %) та  $La_{0,95}Sr_{0,05}Ga_{0,9}Mg_{0,1}O_{3-\delta}$  (LSGM-05) у

ромбодричній та орторомбічній фазах, відповідно. Встановлено просторовий розподіл інтенсивності дифузного розсіювання у кристалах LSGM-05 та LSGM-10 ( $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ), який свідчить про локалізацію кисневих вакансій у певних кристалографічних зонах. Показано можливість підвищення йонної провідності твердих електролітів у напрямку проходження струму шляхом керування доменною структурою за допомогою прикладання механічного тиску, що спричиняє перенаправлення доменних стінок у потрібному напрямку.

Ключові слова: оксид цирконію, LSGM, сегнетоеластична доменна структура, точкові дефекти, йонна провідність.

## АННОТАЦИЯ

**Татарин Т.Р. Полидоменная сегнетоэластическая структура и ее взаимодействие с точечными дефектами в твердотельных оксидных электролитах.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. Национальный университет “Львовская политехника”, Львов, 2011.

Диссертация посвящена исследованию влияния сегнетоэластической доменной структуры твердых ионных электролитов для топливных элементов на основе оксида циркония и галлата лантана и процессов упорядочения точечных дефектов на ионную проводимость этих материалов. В диссертации установлено существование шевроноподобных конфигураций доменной структуры кристаллов  $\text{ZrO}_2\text{:Sc}_2\text{O}_3$  (10 мол. %) и  $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM-05) в ромбоэдрической и орторомбической фазах, соответственно. Установлено пространственное распределение интенсивности диффузионного рассеивания в кристаллах LSGM-05 и LSGM-10 ( $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ), которое свидетельствует о локализации кислородных вакансий в определённых кристаллографических зонах. Показана возможность повышения ионной проводимости твердых электролитов в направлении протекания электрического тока путем управления доменной структурой с помощью прикладывания механического давления, что приводит к перенаправлению доменных стенок в нужном направлении.

Ключевые слова: оксид циркония, LSGM, сегнетоэластическая доменная структура, точечные дефекты, ионная проводимость.

## SUMMARY

**Tataryn T.R. Polydomain ferroelastic structure and its interaction with point defects in solid oxide electrolytes.** – Manuscript.

The thesis submitted for the scientific degree of Candidate of Technical Science in specialty 01.04.07 – solid state physics. – Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2011.

The thesis is devoted to investigation of the influence of ferroelastic domain structure of solid ionic electrolytes based on zirconia and lanthanum gallate and point defects ordering on the ionic conductivity of these materials.

Twinning in  $\text{ZrO}_2\text{:Sc}_2\text{O}_3$  (10 mol. %) fluorite-type crystals and  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM-05) perovskite-type crystals was studied experimentally using the Laue method. A domain structure of both crystals has been identified. In the rhombohedral phase of  $\text{ZrO}_2\text{:Sc}_2\text{O}_3$  (10 mol. %), four domains formed by  $W$ -type domain walls  $(101)_c$ ,  $(001)_c$  and  $(100)_c$  occur. In orthorhombic LSGM-05, four domains formed by  $W$ -type domain walls  $(21\bar{1})_o$ ,  $(2\bar{1}1)_o$  and  $(01\bar{1})_o$  occur. An intersection of these walls leads to the formation of a chevron-like pattern. This results in a stress-free co-existence of four different orientation states.

A spatial distribution of diffuse scattering intensity in LSGM-05 and LSGM-10 ( $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ) crystals was analysed. This distribution shows that oxygen vacancies in the crystals are localized in certain crystallographic zones. An intensity of observed diffuse scattering is changed with heating. The streaks of diffuse scattering disappear almost completely after heating of the mentioned crystals to 570 and 598 K, respectively, and reappear after cooling down to room temperature. The thermal behaviour of the diffuse scattering is associated with a fast moving of oxygen ions in LSGM.

It is shown that reorientation of the domain wall configuration in the LSGM-05 crystal plate occurs as result of a mechanical pressure. This feature may be used in practice in view of the fact that the preparation of electrolyte and electrode ceramics for solid oxide fuel cells includes a compaction as one of the synthesis stages. The compaction leads to unidirectional mechanical stresses. The mechanical pressure imposed to such an electrolyte pellet causes the rearrangement of the twin structure of “chevron cells” in ceramic grains along the direction parallel to the imposed pressure. Hence, such pressure will cause remembering of the twin “chevrons” texture in electrolyte layers along the direction of oxygen diffusion in the structure of solid oxide fuel cells. Keeping in mind the influence of twin walls on the conductivity and high density of twin walls in LSGM, it is supposed that texturing of the twins (e.g. reorientation of “chevron cells”) increases the conductivity of the LSGM perovskite-type electrolyte along the cathode-anode direction.

Key words: zirconia, LSGM, ferroelastic domain structure, point defects, ionic conductivity.