

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.03.060>

УДК 546.43'654'682

Ю.О. Тітов¹, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

М.С. Слободяник¹, <https://orcid.org/0000-0003-2684-9806>

Р.М. Кузьмін¹, <https://orcid.org/0000-0003-4499-4468>

В.В. Чумак², <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна

² Житомирський державний університет ім. Івана Франка, Житомир, Україна

E-mail: titov1952@ukr.net

Електрофізичні властивості $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з шаруватою перовськітоподібною структурою

Представлено членом-кореспондентом НАН України І.О. Фрицьким

Методом імпедансної спектроскопії досліджено електрофізичні властивості керамічних зразків твердих розчинів $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0,5, 1,0, 1,5$ та $1,8$) з двошаровою перовськітоподібною структурою. Для моделювання спектра імпедансу застосовано метод еквівалентних схем, представлених радіотехнічними елементами, який дає можливість виділити властивості мікрокристалічних зерен кераміки, тобто власне досліджуваної речовини, без впливу міжкристалічних та електродних ефектів. Визначено і проаналізовано залежності комплексного імпедансу $Z(\nu)$ кераміки $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ від частоти ($\nu = 1 \div 10^7$ Гц) зондувального синусоїдального електричного сигналу та температури (300–800 К). Вивчено температурну залежність електропровідності на постійному струмі і встановлено енергію активації електропровідності зерен кераміки $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$. Аналіз взаємозв'язків склад—будова—властивості $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ виявив істотний вплив розмірів і деформованості міжблокового простору на параметри електропровідності цієї кераміки.

Ключові слова: сполуки типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, шарувата перовськітоподібна структура, кераміка, імпеданс, електропровідність.

Вступ. Серед гомологічних рядів сполук з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) виділяється сімейство сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($A = \text{Sr, Ba, Ca, Ln, Na, K}$; $B = \text{Al, Ga, Fe, Ni, Cr, Sc, In, Ti, Sn, Zr, Hf, Pb, Mn}$; число шарів октаедрів BO_6 у блоці: $n = 1 \div 3$), представником якого притаманний комплекс електрофізичних, оптичних та каталітичних властивостей [1–5].

Цитування: Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Кузьмін Р.М., Чумак В.В. Електрофізичні властивості $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з шаруватою перовськітоподібною структурою. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2024. № 3. С. 60–68. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.03.060>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

До числа факторів, які істотно впливають на властивості оксидних функціональних матеріалів належить, зокрема, деформованість їх кристалічної структури. Серед сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ з ШПС найбільша розмірна невідповідність А- і В-підґраток ШПС має місце у двошарових індатів $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$), яка зростає в ряду $\text{La} - \text{Nd}$ [6].

Одним із шляхів регулювання деформованості ШПС і, відповідно, властивостей сполук та фаз типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ є ізоморфні заміщення атомів у їх структурі. Зокрема, в роботі [7] визначено особливості впливу ізовалентного заміщення атомів Ва в $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ на будову двошарової ШПС та електрофізичні властивості індатів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$. У роботі [8] встановлено особливості будови ШПС ізоморфно заміщених фаз $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$, яка складається з двовимірних (нескінченних у напрямках осей X і Y) перовськітоподібних блоків завтовшки в два шари з'єднаних вершинами деформованих октаєдрів InO_6 (рис. 1). Блоки розділені шаром полієдрів $(\text{Nd}, \text{Sm})\text{O}_9$, а з'єднуються за допомогою зміщених до країв блока атомів Nd та Sm через зв'язки $-\text{O}-(\text{Nd}, \text{Sm})-\text{O}-$. Проте до останнього часу характер впливу ізовалентного заміщення атомів Nd на властивості фаз $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ залишався не визначеним.

Мета даної роботи — дослідження електрофізичних властивостей ізоморфно заміщених індатів складу $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з двошаровою ШПС, синтезованих термообробкою спільно закристалізованих солей.

Методи. Полікристалічні зразки індатів $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ синтезовані шляхом спільної кристалізації (випаровування в процесі інтенсивного перемішування) суміші водних розчинів солей Ва, Nd, Sm та In зі співвідношенням Ва : Nd : Sm : In = 1 : 2 - x : x : 2 з подальшою термообробкою одержаного продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів нітрогену. Отриману таким способом шихту перетирали, пресували і піддавали термообробці за температури 1570 К до досягнення незмінного фазового складу. Як вихідні використано нітрати Nd, Sm, In та ацетат Ва марок "хч". Виходячи з даних [8] про розміри області фаз із ШПС у системі $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1,8$) за об'єкти дослідження вибрано фази з $x = 0, 0,5, 1,0, 1,5$ та 1,8.

Керамічні таблетки для електрофізичних досліджень (діаметр 10 мм, товщина 1—2 мм) виготовлено з полідисперсного $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ методом холодного пресування (тиск $3 \cdot 10^8$ Па) з подальшим спіканням на повітрі за температур 1570—1670 К. Значення гідростатичної густини одержаної кераміки лежало в межах 80—90 % рентгенографічної густини зразків. На таблетки наносили платинові електроди діаметром 6 мм. По торцях диска наносили захисний електрод.

Електрофізичні властивості синтезованих індатів досліджували методом імпедансної спектроскопії [9]. При цьому зразок збуджували сигналом синусоїдальної форми і спостерігали його реакцію на це збудження. За невеликої амплітуди збуджувального сигналу (не більше кількох десятків мілівольт) відгук системи був стійким у часі, що дало можливість виконати високоточні вимірювання в широкому радіочастотному діапазоні шляхом усереднення експериментальних значень за великий проміжок часу.

Вимірювання проводили за фіксованих температур у діапазоні від 300 до 800 К (температуру підтримували з точністю до 0,5 К). Значення модуля електричного імпедансу $|Z|$ і фазового зсуву φ між зондувальним синусоїдальним сигналом (амплітудою 50 мВ) та струмом у вимірювальному ланцюзі визначали, застосовуючи дискретне сканування частоти ν в діапазоні від 1 до 10^7 Гц. З урахуванням експериментально визначених величин $|Z(\nu)|$

та $\varphi(\nu)$ за відомими формулами [9] розраховували частотні залежності дійсних компонент імпедансу $Z'(\nu)$, питомої електропровідності $\sigma'(\nu)$, діелектричної проникності $\epsilon'(\nu)$ та уявних компонент імпедансу $Z''(\nu)$ і діелектричного модуля $M''(\nu)$.

Методи застосування імпедансних залежностей для аналізу електричних властивостей керамічних матеріалів базуються на моделюванні поведінки їх окремих складових класичними і деякими спеціальними радіотехнічними елементами [10—14]. Як правило, використовують послідовність з трьох ланцюгів із з'єднаними паралельно активним електричним опором і так званим CPE (constant phase element) з імпедансом $Z_{\text{CPE}} = Q^{-1}(j\omega)^{-\alpha}$, де Q — коефіцієнт пропорційності (цей символ часто застосовується для формального позначення CPE), j — уявна одиниця, α — експоненційний показник, який визначає фазове відхилення, $\omega = 2\pi\nu$ — кругова частота. При цьому в кераміці виділяються приелектродна область, яка описується паралельно з'єднаними елементами — Q_{el} та R_{el} , область границь між окремими зернами кераміки — Q_{grb} та R_{grb} , а самі мікрокристалічні зерна характеризуються елементами Q_{gr} та R_{gr} . Такі послідовно з'єднані ланцюги в позначках Боукампа [10] мають вигляд $(Q_{\text{el}}R_{\text{el}})(Q_{\text{grb}}R_{\text{grb}})(Q_{\text{gr}}R_{\text{gr}})$ і описують електричні властивості досліджуваної кераміки. Апроксимацію експериментальних даних параметрами еквівалентних схем здійснювали за допомогою програми ZSimpWin 3.10, самі дані тестували за програмою LIN-KK Test Tool Version 1.3.

Результати. Значення R_{gr} одержані шляхом апроксимації експериментальних даних, визначають чистий активний опір зерен кераміки. Цю величину використовували для розрахунку питомої електропровідності $\sigma_{\text{dc gr}}$ досліджуваних матеріалів на постійному струмі за формулою

$$\sigma_{\text{dc gr}} = L/R_{\text{gr}}S, \quad (1)$$

де L — товщина зразка, S — площа електрода. Ця величина описує основну електричну характеристику речовини без урахування сторонніх внесків, притаманних керамічному зразку та застосованих електродів.

На рис. 2 зображено імпедансні залежності (криві Найквіста) деяких із синтезованих матеріалів за крайніх значень застосованого температурного діапазону вимірювань. Видно, що експериментальні точки, позначені квадратами, добре узгоджуються з результатами апроксимації за прийнятою еквівалентною схемою, яка придатна для адекватного відображення електричних процесів, що відбуваються в досліджуваних зразках. Форма кривих імпедансних залежностей, а саме наявність кількох яскраво виражених компонент у формі тією чи іншою мірою деформованих півкіл із центрами нижче осі абсцис, які перетинаються, свідчить про електричну гетерогенність синтезованих керамік та недебаївський тип релаксаційних процесів у них. Це доводить необхідність застосування розглянутої вище еквівалентної схеми для виділення та аналізу найбільш цікавої для нас ділянки спектра імпедансних залежностей, яка пов'язана з мікрокристалічною складовою кераміки. Звісно, що ця ділянка знаходиться у високочастотній частині спектра [11, 12, 14]. У спектрах деяких зразків (див. рис. 2, б, г, д) такі ділянки добре виділяються у вигляді відрізків деформованих дуг напівкіл, які простежуються у лівій нижній частині графіків. У випадку матеріалу $\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7$ за кімнатної температури (графік в) ця ділянка явно не простежується через її змішування з більш широким напівколом, пов'язаним із процесами на границях між мікрокристалічними зернами, які описуються ланцюгом $Q_{\text{grb}}R_{\text{grb}}$ на еквівалентній схемі. Для графіка а додано вставку а', на якій у збільшеному масштабі показано високо-

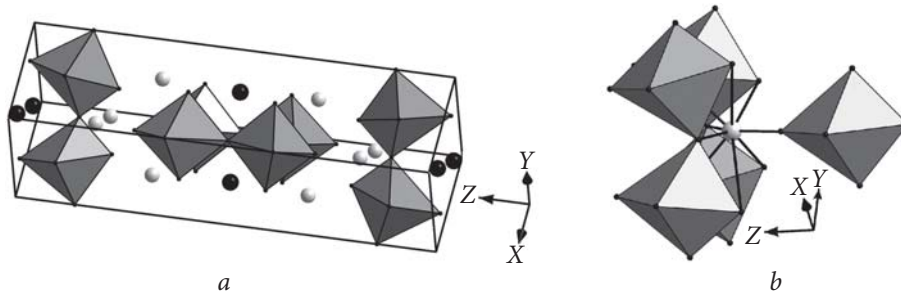


Рис. 1. Кристалічна структура $\text{BaNd}_{1,5}\text{Sm}_{0,5}\text{In}_2\text{O}_7$ у вигляді октаєдрів InO_6 та атомів (Nd,Sm) (світлі кружечки) і Ba (темні кружечки) (а) і будова міжблокової границі в ШПС $\text{BaNd}_{0,5}\text{Sm}_{1,5}\text{In}_2\text{O}_7$ у вигляді октаєдрів InO_6 та атомів (Nd,Sm) (сірий кружечок) (б)

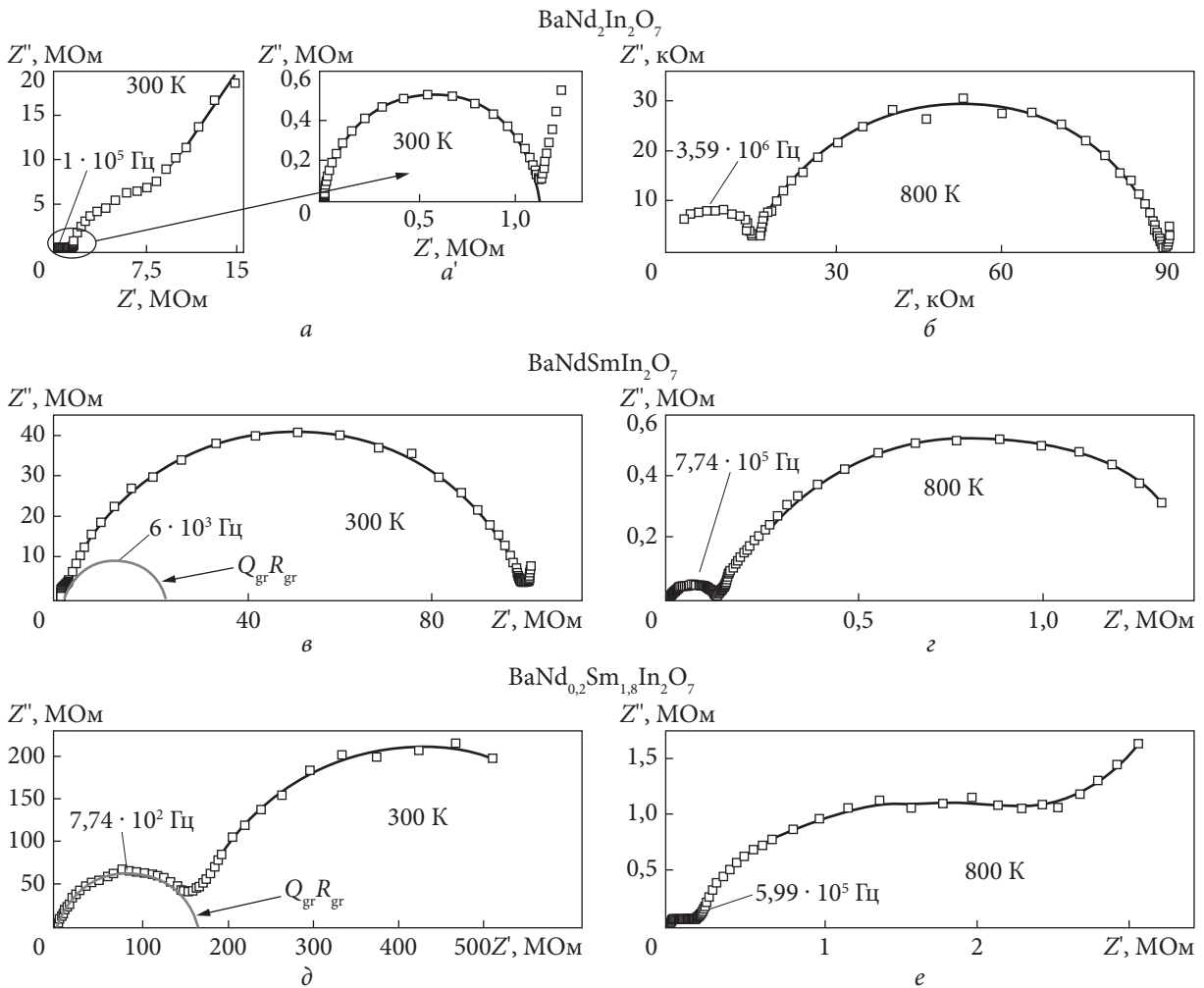


Рис. 2. Імпедансні залежності (криві Найквіста) для керамік $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (а, б), $\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7$ (в, г), $\text{BaNd}_{0,2}\text{Sm}_{1,8}\text{In}_2\text{O}_7$ (д, е) за температур 300 та 800 К (а' — високочастотна компонента графіка а). Експериментальні дані зображено квадратами, а результати апроксимації — суцільними лініями

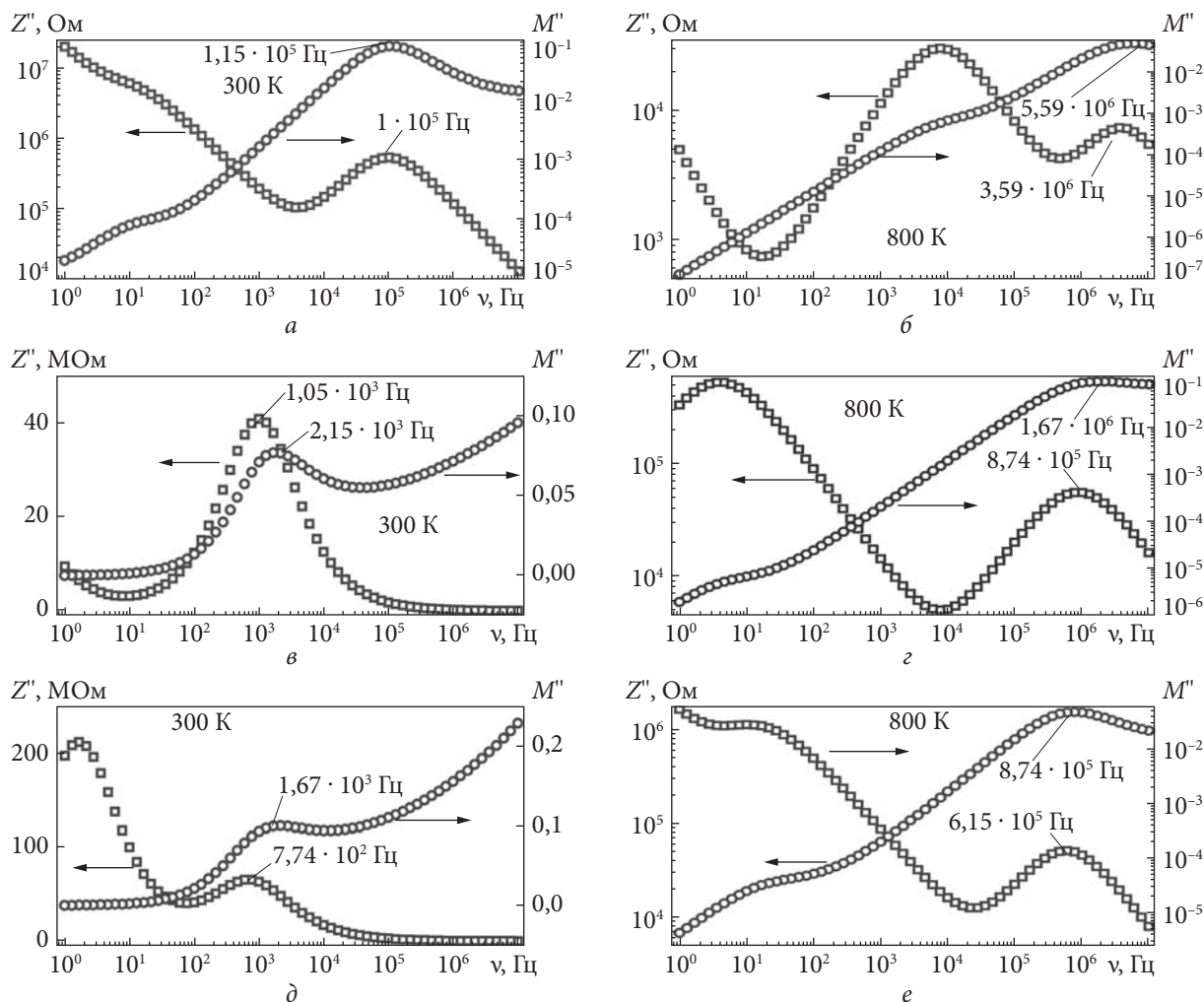


Рис. 3. Частотні спектри уявних компонент імпедансу $Z''(\nu)$ і діелектричного модуля $M''(\nu)$ для керамік $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (*a*, *б*), $\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7$ (*в*, *г*), $\text{BaNd}_{0,2}\text{Sm}_{1,8}\text{In}_2\text{O}_7$ (*д*, *е*) за температур 300 та 800 К

Енергія активації електропровідності у зернах кераміки $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ за постійного струму

| Кераміка | T, К | Енергія активації, еВ |
|---|------|-----------------------|
| $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ | >415 | 0,235 |
| | <415 | 0,103 |
| $\text{BaNd}_{1,5}\text{Sm}_{0,5}\text{In}_2\text{O}_7$ | >415 | 0,344 |
| | <415 | 0,087 |
| $\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7$ | >415 | 0,35 |
| | <415 | 0,11 |
| $\text{BaNd}_{0,5}\text{Sm}_{1,5}\text{In}_2\text{O}_7$ | >390 | 0,37 |
| | <390 | 0,13 |
| $\text{BaNd}_{0,2}\text{Sm}_{1,8}\text{In}_2\text{O}_7$ | >390 | 0,44 |
| | <390 | 0,06 |

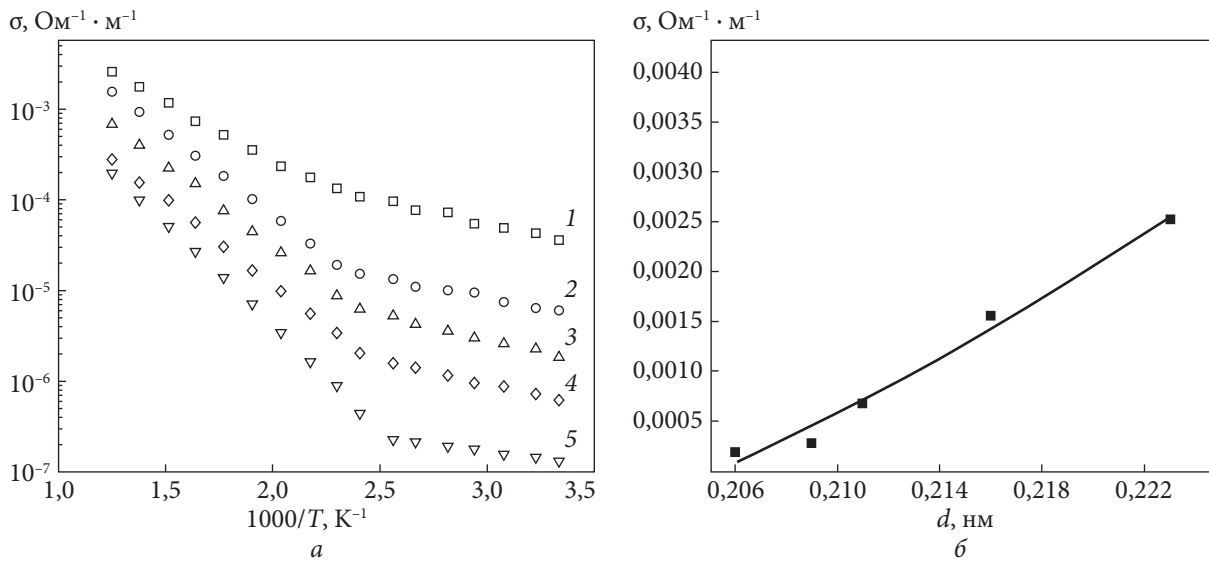


Рис. 4. Температурні залежності питомих електропровідностей зерен кераміки синтезованих матеріалів у координатах Арреніуса (*a*: 1 — $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$, 2 — $\text{BaNd}_{1,5}\text{Sm}_{0,5}\text{In}_2\text{O}_7$, 3 — $\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7$, 4 — $\text{BaNd}_{0,5}\text{Sm}_{1,5}\text{In}_2\text{O}_7$, 5 — $\text{BaNd}_{0,2}\text{Sm}_{1,8}\text{In}_2\text{O}_7$) і залежність питомої електропровідності зерен кераміки $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ від довшини міжблокової відстані Ln—O2 за температури 800 К (*б*)

частотну ділянку імпедансного спектра (на графіку *a* обведено еліпсом). Також на графіку *a'* зображено напівколо (позначено суцільною лінією), побудоване на основі розрахунку індивідуального ланцюга ($Q_{\text{gr}}R_{\text{gr}}$).

На рис. 3 наведено частотні спектри уявних компонент імпедансу $Z''(\nu)$ і діелектричного модуля $M''(\nu)$ за температур 300 та 800 К, одержані на кераміках $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (графіки *a*, *б*), $\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7$ (графіки *в*, *г*), $\text{BaNd}_{0,2}\text{Sm}_{1,8}\text{In}_2\text{O}_7$ (графіки *д*, *е*). Спектри уявних компонент як імпедансу, так і діелектричного модуля добре корелюють одне з одним щодо положень максимумів та перегинів. Загалом у їх структурах явно виявляються компоненти $Q_{\text{gr}}R_{\text{gr}}$ та $Q_{\text{grb}}R_{\text{grb}}$ ланцюгів еквівалентної схеми, обумовлені мікрористалічною та міжкристалічною складовими кераміки. В усіх випадках, за винятком зразка $\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7$, за температури 300 К положення високочастотних максимумів уявних компонент імпедансу узгоджуються з частотами, що відповідають максимумам на ділянках імпедансних кривих (див. рис. 2), які пов'язані з мікрористалічною структурою кераміки. Значення частот максимумів уявних компонент діелектричного модуля незначною мірою перевищують значення частот максимумів уявних компонент імпедансу. Близькість частот цих максимумів обумовлює внутрішній щодо мікрористалічної компоненти механізм транспорту носіїв електричного заряду та правомірність застосування величини R_{gr} для визначення питомої електропровідності досліджуваної речовини.

На рис. 4, *a* наведено графіки температурних залежностей питомих електропровідностей у мікрористалічних зернах синтезованих матеріалів, визначених за формулою (1) і представлених у координатах Арреніуса. Для всіх матеріалів зі зростанням температури спостерігається перехід від відносно пологого нахилу залежностей до значно крутішого. Цей перехід найбільш яскраво виражений у максимально заміщеного $\text{BaNd}_{0,2}\text{Sm}_{1,8}\text{In}_2\text{O}_7$. Причому температура переходу не змінюється зі зростанням ступеня заміщення атомів Nd

атомами Sm у керамік $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$, $\text{BaNd}_{1,5}\text{Sm}_{0,5}\text{In}_2\text{O}_7$, $\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7$ і тільки за подальшого зменшення вмісту неодиму спостерігається незначне зниження температури переходу. Обидві ділянки графіків добре апроксимуються лінійними залежностями, а значить, і відповідними енергіями активації електропровідності (E_a). Величини енергії активації, визначені за даними рис. 4, наведено в таблиці. Низькі значення E_a на низькотемпературних ділянках графіків вказують на домішковий механізм електропровідності. За умов зростання температури відбувається перехід до власної електропровідності. Енергія активації електропровідності у високотемпературній області зростає зі збільшенням вмісту самарію.

Висновки. На підставі аналізу одержаних результатів встановлено наявність певних зв'язків між особливостями будови ШПС фаз $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ [8] і їх електропровідними властивостями. Зокрема, зменшення відстані між перовськітоподібними блоками і збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів $(\text{Nd,Sm})\text{O}_9$, що має місце в разі збільшення ступеня заміщення атомів Nd (наближення будови двовимірної ШПС до будови тривимірного перовськіту), супроводжується підвищенням значень енергії активації власної електропровідності $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ та поступовим зменшенням питомої електропровідності зерен кераміки (див. рис. 4, б). Слід відзначити, що величина питомої електропровідності кераміки тривимірного ромбічного перовськіту SmInO_4 (близько $3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) значно менша за таку в мікрочастинках зерен $\text{BaNd}_{0,2}\text{Sm}_{1,8}\text{In}_2\text{O}_7$ із ШПС з максимальним ступенем заміщення атомів Nd (див. рис. 4). Виявлені кореляції свідчать про істотний вплив розмірів і деформованості міжблокового простору на параметри електропровідності ізовалентнозаміщених фаз $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС.

Особливості електропровідних властивостей $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ обумовлюють можливість їх використання для виготовлення стійких до агресивних умов експлуатації термісторів з нелінійними характеристиками та широким інтервалом робочої температури.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chem. Mater.* 2002. **14**, № 4. P. 1455—1471. <https://doi.org/10.1021/cm010689m>
2. Ding P., Li W., Zhao H., Wu C., Zhao L., Dong B., Wang S. Review on Ruddlesden—Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells. *J. Phys.: Mater.* 2021. **4**, № 2. 022002. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abe392>
3. Xiao H., Liu P., Wang W., Ran R., Zhou W., Shao Z. Ruddlesden—Popper perovskite oxides for photocatalysis-based water splitting and wastewater treatment. *Energy Fuels.* 2020. **34**, № 8. P. 9208—9221. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02301>
4. Nirala G., Yadav D., Upadhyay S. Ruddlesden—Popper phase A_2BO_4 oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric and optical properties. *J. Adv. Ceram.* 2020. **9**, № 2. P. 129—148. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0365-x>
5. Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$. *Solid State Ion.* 2002. **149**, № 1-2. P. 53—57. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00138-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00138-8)
6. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Ящук В.П. Синтез та кристалічна структура $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2010. № 1. С. 148—154.
7. Titov Y.A., Belyavina N.N., Slobodyanik M.S., Nakonechna O.I., Strutynska N.Yu., Kuzmin R.N. Sr substitution impact on the crystal structure and electrophysical properties of the phases on the base of $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$. *Chem. Pap.* 2022. **76**, № 11. P. 6931—6939. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02380-0>
8. Titov Y.A., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S., Nakonechna O.I., Strutynska N.Yu., Chumak V.V. Isovalent substitution impact on the structure of two-slab $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ indates. *Phys. Chem. Solid State.* 2022. **23**, № 4. P. 801—808. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.801-808>

9. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications: Barsoukov E., Macdonald J.R. (Eds.). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 595 p.
10. Boukamp B.A. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid State Ion.* 1986. **20**, № 1. P. 31—44. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90031-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90031-7)
11. Sinclair D.C. Characterization of electro-materials using ac impedance spectroscopy. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio.* 1995. **34**, № 2. P. 55—65.
12. Sinclair D.C., West A.R. Electrical properties of a LiTaO_3 single crystal. *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* 1989. **39**, № 18. P. 13486—13492. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.13486>
13. Mančić D., Paunović V., Vijatović M., Stojanović B., Živković Lj. Electrical characterization and impedance response of lanthanum doped barium titanate ceramics. *Sci. Sinter.* 2008. **40**, № 3. P. 283—294. <https://doi.org/10.2298/SOS0803283M>
14. West A.R. Solid state chemistry and its applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 1984. 734 p.

Надійшло до редакції 21.12.2023

REFERENCES

1. Schaak, R. E. & Mallouk, T. E. (2002). Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chem. Mater.*, 14, No. 4, pp. 1455-1471. <https://doi.org/10.1021/cm010689m>
2. Ding, P., Li, W., Zhao, H., Wu, C., Zhao, L., Dong, B. & Wang, S. (2021). Review on Ruddlesden—Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells. *J. Phys. Mater.*, 4, No. 2, 022002. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abe392>
3. Xiao, H., Liu, P., Wang, W., Ran, R., Zhou, W. & Shao, Z. (2020). Ruddlesden—Popper perovskite oxides for photocatalysis-based water splitting and wastewater treatment. *Energy Fuels*, 34, No. 8, pp. 9208-9221. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02301>
4. Nirala, G., Yadav, D. & Upadhyay, S. (2020). Ruddlesden—Popper phase A_2BO_4 oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric and optical properties. *J. Adv. Ceram.*, 9, No. 2, pp. 129-148. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0365-x>
5. Kato, S., Ogasawara, M., Sugai, M. & Nakata, S. (2002). Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$. *Solid State Ion.*, 149, No. 1-2, pp. 53-57. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00138-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00138-8)
6. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S., Krayevska, Ya. A. & Yaschuk, V. P. (2010). Synthesis and crystal structure of $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 1, pp. 148-154 (in Ukrainian).
7. Titov, Y. A., Belyavina, N. N., Slobodyanik, M. S., Nakonechna, O. I., Strutynska, N. Yu. & Kuzmin, R. N. (2022). Sr substitution impact on the crystal structure and electrophysical properties of the phases on the base of $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$. *Chem. Pap.*, 76, No. 11, pp. 6931-6939. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02380-0>
8. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Nakonechna, O. I., Strutynska, N. Yu. & Chumak, V. V. (2022). Isovalent substitution impact on the structure of two-slab $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ indates. *Phys. Chem. Solid State*, 23, No. 4, pp. 801-808. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.801-808>
9. Barsoukov, E. & Macdonald, J. R. (Eds.). (2005). Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons.
10. Boukamp, B. A. (1986). A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid State Ion.*, 20, No. 1, pp. 31-44. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90031-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90031-7)
11. Sinclair, D. C. (1995). Characterization of electro-materials using ac impedance spectroscopy. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 34, No. 2, pp. 55-65.
12. Sinclair, D. C. & West, A. R. (1986). Electrical properties of a LiTaO_3 single crystal. *Phys. Rev. B. Condens. Matter.*, 39, No. 18, pp. 13486-13492. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.13486>
13. Mančić, D., Paunović, V., Vijatović, M., Stojanović, B. & Živković, Lj. (2008). Electrical characterization and impedance response of lanthanum doped barium titanate ceramics. *Sci. Sinter.*, 40, No. 3, pp. 283-294. <https://doi.org/10.2298/SOS0803283M>
14. West, A. R. (1984). Solid state chemistry and its applications. Hoboken: John Wiley & Sons.

Received 21.12.2023

Y.A. Titov¹, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

M.S. Slobodyanik¹, <https://orcid.org/0000-0003-2684-9806>

R.N. Kuzmin¹, <https://orcid.org/0000-0003-4499-4468>

V.V. Chumak², <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

²Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, Ukraine

E-mail: titov1952@ukr.net

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ WITH SLAB PEROVSKITE-LIKE STRUCTURE

The electrophysical properties of ceramic samples of $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ solid solutions ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5,$ and 1.8) with a two-slab perovskite-like structure have been investigated by impedance spectroscopy. For modeling the impedance spectrum, the method of equivalent circuits represented by radio elements is used. It allows to isolate the properties of microcrystalline grains of ceramics, i. e. the substance under study, without the influence of intercrystalline and electrode effects. The dependences of the complex impedance $Z(\nu)$ of $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ceramics on the frequency ($\nu = 1 \div 10^7$ Hz) of the probing sinusoidal electrical signal and temperature (300—800 K) have been established and analyzed. The temperature dependence of electrical conductivity constant current has been investigated, the activation energies of electrical conductivity of $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ceramic grains have been determined. The analysis of the composition-structure-properties relationship of $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ showed a significant effect of the size and strain of the interblock space on the parameters of $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ electrical conductivity.

Keywords: $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ type compounds, slab perovskite-like structure, ceramics, impedance, electroconductivity.