

Ю.О. Тітов¹, М.С. Слободяник¹, Р.М. Кузьмін¹,
В.В. Полубінський², В.В. Чумак³

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

² Луцька філія Медичного коледжу "Монада"

³ Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Електрофізичні властивості $\text{Sr}_2\text{LaB}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}, \text{B}^{\text{IV}} = \text{Sn}, \text{Ti}$) з шаруватою перовськітоподібною структурою

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Методом імпедансної спектроскопії досліджені електрофізичні властивості керамічних зразків нових сполук $\text{Sr}_2\text{LaB}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}, \text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}$) з двошаровою структурою. Проаналізовані залежності комплексного імпедансу $Z^*(\nu)$ цих сполук від частоти зондуючого синусоїдального електричного сигналу і температури. Аналіз результатів вказує на істотний внесок іонної електропровідності в зразках кераміки $\text{Sr}_2\text{LaB}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_7$. Для моделювання спектра імпедансу застосовано метод еквівалентних схем, представлених радіотехнічними елементами, який дає змогу виділити в чистому вигляді властивості мікрокристалічних зерен кераміки, тобто власне досліджуваної речовини, без впливу міжкристалічних і електродних ефектів. Досліджено температурну залежність електропровідності на постійному струмі, частотні залежності електропровідності, уявних компонент імпедансу та електричного модуля в температурному діапазоні від 300 до 800 К. Встановлено, що енергія активації електропровідності на постійному струмі для всіх зразків кераміки $\text{Sr}_2\text{LaB}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_7$ лежить в інтервалі від 0,285 до 0,301 еВ, а самі значення електропровідності різняться на два порядки величини. Частотна залежність електропровідності описується універсальним степеневим законом, на підставі чого можна припустити кореляцію між прямими і зворотними стрибками іонів. Певний внесок в іонну компоненту електропровідності можуть здійснювати катіони лантану та стронцію, які локалізовані на границях перовськітоподібних блоків. Однією із причин більш високих значень електропровідності в індієвмісних сполуках може бути більша деформованість октаєдрів $\text{In}(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_6$, ніж октаєдрів $\text{Sc}(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_6$.

Ключові слова: сполуки типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ шарувата перовськітоподібна структура, кераміка, імпеданс, електропровідність, енергія активації.

Особливості будови шаруватої перовськітоподібної структури (ШПС) сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (каркас із перовськітоподібних блоків завтовшки в n шарів сполучених вершинами октаєдрів BO_6 , які розділені шаром полієдрів AO_9) обумовлюють наявність у них комплексу практично важливих властивостей (фотокатализ, іонообмінні-, резистивні-, люмінесцентні

Цитування: Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Кузьмін Р.М., Полубінський В.В., Чумак В.В. Електрофізичні властивості $\text{Sr}_2\text{LaB}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}, \text{B}^{\text{IV}} = \text{Sn}, \text{Ti}$) з шаруватою перовськітоподібною структурою. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 6. С. 37–45. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.06.037>

властивості та ін.). Серед сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ підвищений інтерес викликають сполуки, які містять різнотипні катіони типу В в оксигенооктаедричному каркасі ШПС, що може істотно впливати на їх властивості.

Мета даної роботи — дослідження електрофізичних властивостей нещодавно синтезованих нами нових сполук складу $Sr_2LaB^{III}B^{IV}O_7$ ($B^{III} = Sc, In, B^{IV} = Ti, Sn$) [1–3] з двошаровою ШПС.

Електрофізичні параметри досліджуваних сполук визначали методом імпедансної спектроскопії [4] на керамічних таблетках $Sr_2LaB^{III}B^{IV}O_7$ ($\varnothing = 10$ мм, $h = 1\pm 2$ мм), які були виготовлені методом холодного пресування (тиск $3 \cdot 10^8$ Па) з подальшим спіканням на повітрі при температурах 1570–1670 К. Значення гідростатичної густини одержаної кераміки лежало в межах 70–80 % рентгенографічної густини.

Були проаналізовані залежності комплексного імпедансу $Z^*(\nu)$ означених сполук від частоти ν зонduючого синусоїдального електричного сигналу ($10\text{--}10^7$ Гц) та температури (300–800 К).

Одержані значення $Z'_{\text{exp}}(\nu)$ та $Z''_{\text{exp}}(\nu)$ при температурах 300 і 600 К наведені на комплексних площинах (координати Найквіста) (рис. 1) і позначені як \square — експериментальні дані. На вставках у збільшеному масштабі показано високочастотну частину спектра, яка погано помітна на повних графіках. Для всіх чотирьох керамік характерний сильний вплив температури на форму годографа імпедансу (див. рис. 1). Крім того, загальний вигляд одержаних графіків свідчить про значний вплив сторонніх факторів на параметри, які характеризують досліджувану речовину, але замасковані впливом електродів і границями розділу між мікрокристалітами (зернами) цієї речовини. Майже у всіх випадках простежується характерний низькочастотний викид (“spike”). З підвищенням температури нахил викиду зменшується, а сам він розширюється до більш високих частот, витісняючи високочастотне півколо з поля зору, яке тепер спостерігається тільки у разі відсікання низькочастотної складової спектра. Те, що нахил викиду перевищує 60° , вказує на відгук блокуючого електрода і на певний внесок іонної електропровідності [5].

Для моделювання спектра імпедансу застосовано метод еквівалентних схем, в яких окремі складові зразка представлені класичними радіотехнічними елементами, як от: опір R , ємність C та ряд специфічних нелінійних елементів. З останніх найбільш універсальним є так званий СРЕ (constant phase element) елемент з імпедансом $Z_{\text{CPE}} = Q^{-1}(j\nu)^{-\alpha}$, де Q — коефіцієнт пропорційності (цей символ часто застосовується для формального позначення елемента СРЕ), j — уявна одиниця, α — експоненціальний показник, який визначає фазове відхилення, ν — частота. У зразку виділяли три області: приелектродну, яка описується за допомогою паралельно з'єднаних елементів Q_{el} та R_{el} ; границі між зернами кераміки, які описуються аналогічно за допомогою Q_{grb} та R_{grb} ; мікрокристалічні зерна (власне досліджувана речовина), які характеризуються елементами Q_{gr} та R_{gr} . Три вище означені ланцюги з'єднані послідовно $(Q_{\text{el}}R_{\text{el}})(Q_{\text{grb}}R_{\text{grb}})(Q_{\text{gr}}R_{\text{gr}})$ і являють собою еквівалентну схему, яка описує електричну поведінку керамічного зразка разом з електродом [6–9]. Параметри еквівалентної схеми визначали з експериментальних даних $Z'_{\text{exp}}(\omega)$ і $Z''_{\text{exp}}(\omega)$ [4]. Апроксимацію експериментальних даних підбором параметрів еквівалентних схем проводили в програмі ZSimpWin 3.10, а самі дані тестували за програмою Kramers-Kronig Test V 1.01. Результати апроксимації позначені на рис. 1 суцільними лініями.

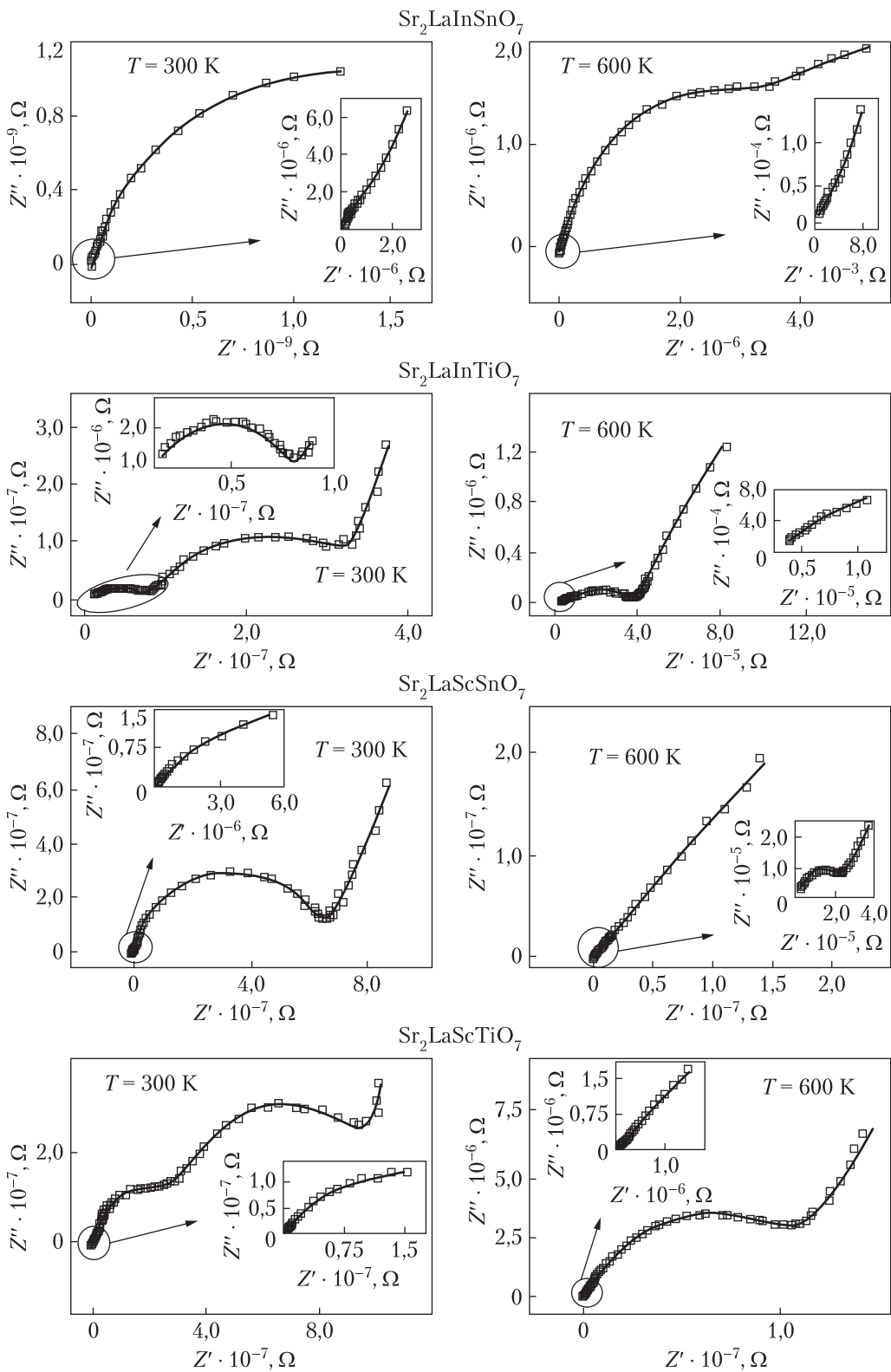


Рис. 1. Графіки комплексного імпедансу (діаграми Найквіста) керамік $\text{Sr}_2\text{LaB}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{In, Sc, B}^{\text{IV}} = \text{Sn, Ti}$) у частотному діапазоні $10 - 10^7$ Гц при температурах 300 і 600 К. На вставці показана височастотна гілка діаграми

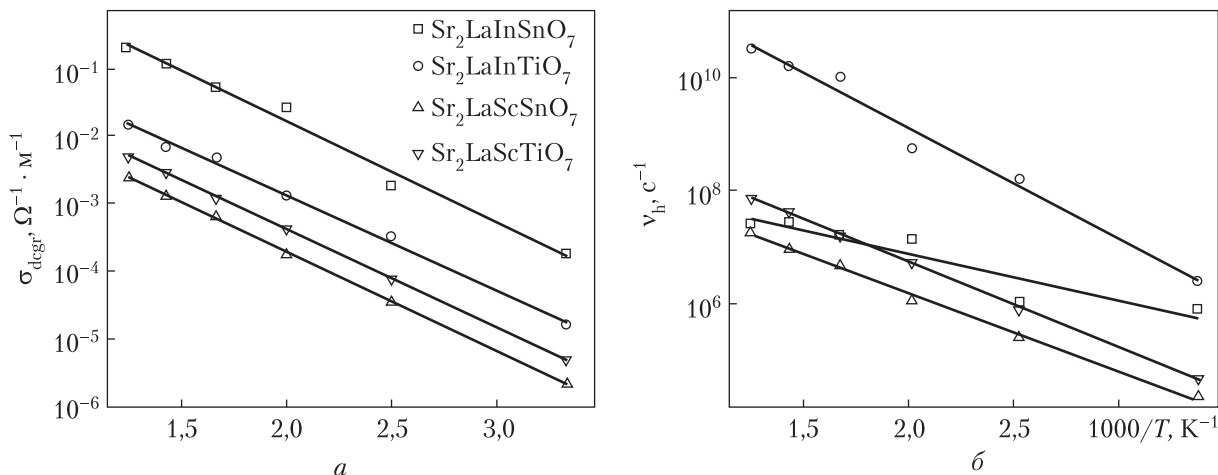


Рис. 2. Температурні залежності питомої електропровідності зерен керамік σ_{dcgr} (а) і температурні залежності частоти стрибків іонів ν_h , отримані за результатами аналізу спектрів електропровідності $\sigma'(v)$ відповідно до формалізму універсального степеневого закону (б)

За параметрами кожного з елементів еквівалентної схеми, які були знайдені через наближення їх до експериментальних значень, можна розрахувати основні іммітансні характеристики окремих ділянок схеми, насамперед, для важливого паралельного ланцюга $R_{gr} - CPE_{gr}$, що характеризує істинні властивості досліджуваної речовини.

Величина активного опору R_{gr} являє собою електричний опір мікрокристаліту на постійному струмі. Це дає змогу визначити власну питому електропровідність зерен кераміки за формулою $\sigma_{dcgr} = L/R_{gr}S$, де L – товщина зразка, S – площа електрода. Температурні залежності цієї величини в синтезованих матеріалах показані на рис. 2, а у зображенні Арреніуса.

У табл. 1 наведені значення питомої електропровідності зерен кераміки порівняно з величинами електропровідності всього зразка. З даних таблиці видно, що власна електропровідність мікрокристалітів на 3–4 порядки вища, ніж у всього зразка. Найбільш високі її значення встановлені в індієвмісних матеріалах. Величини енергії активації питомої електропровідності зерен кераміки у всіх матеріалів близькі і лежать у межах від 0,301 до 0,285 еВ.

Таблиця 1. Значення електропровідності зерен кераміки (σ_{dcgr}) і всього зразка на постійному струмі (σ_{dc}), $Om^{-1} \cdot m^{-1}$

T, K	Sr ₂ LaInSnO ₇		Sr ₂ LaInTiO ₇		Sr ₂ LaScSnO ₇		Sr ₂ LaScTiO ₇	
	σ_{dcgr}	σ_{dc}	σ_{dcgr}	σ_{dc}	σ_{dcgr}	σ_{dc}	σ_{dcgr}	σ_{dc}
300	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$4,86 \cdot 10^{-8}$	$1,57 \cdot 10^{-5}$	$3,71 \cdot 10^{-7}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^{-10}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$4,26 \cdot 10^{-8}$
400	0,00187	$6,66 \cdot 10^{-7}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$3,57 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-8}$	$7,71 \cdot 10^{-5}$	$3,16 \cdot 10^{-7}$
500	0,02718	$5,50 \cdot 10^{-6}$	0,0013	$3,91 \cdot 10^{-6}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-7}$	$4,28 \cdot 10^{-4}$	$8,81 \cdot 10^{-7}$
600	0,05393	$1,61 \cdot 10^{-5}$	0,0049	$8,58 \cdot 10^{-6}$	$6,75 \cdot 10^{-4}$	$3,52 \cdot 10^{-7}$	0,00121	$2,19 \cdot 10^{-6}$
700	0,11713	$3,50 \cdot 10^{-5}$	0,0069	$1,15 \cdot 10^{-5}$	0,0013	$7,31 \cdot 10^{-7}$	0,00298	$3,52 \cdot 10^{-6}$
800	0,18543	$6,06 \cdot 10^{-5}$	0,0149	$1,62 \cdot 10^{-5}$	0,00243	$1,04 \cdot 10^{-6}$	0,00495	$4,84 \cdot 10^{-6}$

Уявну компоненту імпедансу $Z''_{gr}(v)$, дійсну компоненту електропровідності $\sigma'_{gr}(v)$ та уявну компоненту електричного модуля $M''_{gr}(v)$ мікрокристалітів розраховували за відомими формулами [10]. Розраховані таким чином значення $Z''_{gr}(v)$, $\sigma'_{gr}(v)$ та $M''_{gr}(v)$ можна розглядати як властивості ідеального зразка, в якому відсутні контактні і межзеренні опір та ємність, тобто власні характеристики матеріалу. Дані наведені на рис. 3 як частотні спектри електропровідності при змінному струмі $\sigma'_{gr}(v)$, а також уявних компонент імпедансу $Z''_{gr}(v)$ і електричного модуля $M''_{gr}(v)$ при температурах 300 і 600 К. Як видно з рис. 3, 1, електропровідність $\sigma'_{gr}(v)$ у низькочастотній області постійна, а у високочастотній області $\sigma'_{gr}(v) \sim v^\beta$ при $\beta < 1$. На підставі цього можна припустити, що рух іонів визначається кореляцією між прямими і зворотними стрибками [11, 12]. Частотну залежність електропровідності аналізували за універсальним степеневим законом [13, 14]:

$$\sigma'_{gr}(v) = \sigma_{dcgr} [1 + (v/v_h)^\beta],$$

де σ_{dcgr} – електропровідність зерен кераміки на постійному струмі, v_h – частота прямих і зворотних стрибків. Значення параметрів v_h та β визначали шляхом їх апроксимації до значень адмітансу у вищенаведеному рівнянні. Для апроксимації використовували експериментально знайдене з аналізу еквівалентних схем значення σ_{dcgr} .

На рис. 2 зображені температурні залежності частоти прямих і зворотних стрибків в уявленні Арреніуса (*б*) у зіставленні з питомою електропровідністю зерен кераміки на постійному струмі (*а*).

У табл. 2 наведені значення енергії активації питомої електропровідності зерен кераміки σ_{dcgr} і частоти прямих і зворотних стрибків іонів між їх суміжними доступними станами – v_{ah} .

Характерним є відносна незалежність енергії активації питомої електропровідності на постійному струмі σ_{dcgr} від складу досліджуваної речовини. Слід також відзначити, що енергія активації частоти прямих і зворотних стрибків іонів у Ti-вмісних матеріалах помітно більша, ніж у Sn-вмісних речовинах.

На рис. 3, 2 показані віднесені до своїх максимальних значень ($Z''(v)/Z''_{max}$ і $M''(v)/M''_{max}$) криві уявних компонент імпедансу і діелектричного модуля зерен кераміки при температурах 300 і 600 К.

Мікрокристаліти $Sr_2LaInSnO_7$ (див. рис. 3, *а*, 2) мають класичне співвідношення між цими параметрами. Положення максимумів кривих $M''(v)/M''_{max}$ та $Z''(v)/Z''_{max}$ майже збігається. Це свідчить про суто об'ємні процеси. З підвищенням температури цей зсув збільшується. Ширина піків також збільшується.

У матеріалі $Sr_2LaInTiO_7$ (див. рис. 3, *б*, 2) максимум простежується тільки у випадку кривої $Z''(v)/Z''_{max}$ при температурі 300 К. Усі інші максимуми мають значний високочастотний зсув і лежать за межами досліджуваного частотного діапазону – 10^7 Гц,

Таблиця 2. Енергії активації електропровідності зерен кераміки при постійному струмі E_{dcgr} і частота прямих і зворотних стрибків E_{ah} у досліджуваних матеріалах

Склад	Енергія активації E_{dcgr} , eВ	Енергія активації E_{ah} , eВ
$Sr_2LaInSnO_7$	0,301	0,172
$Sr_2LaInTiO_7$	0,278	0,397
$Sr_2LaScSnO_7$	0,291	0,279
$Sr_2LaScTiO_7$	0,285	0,306

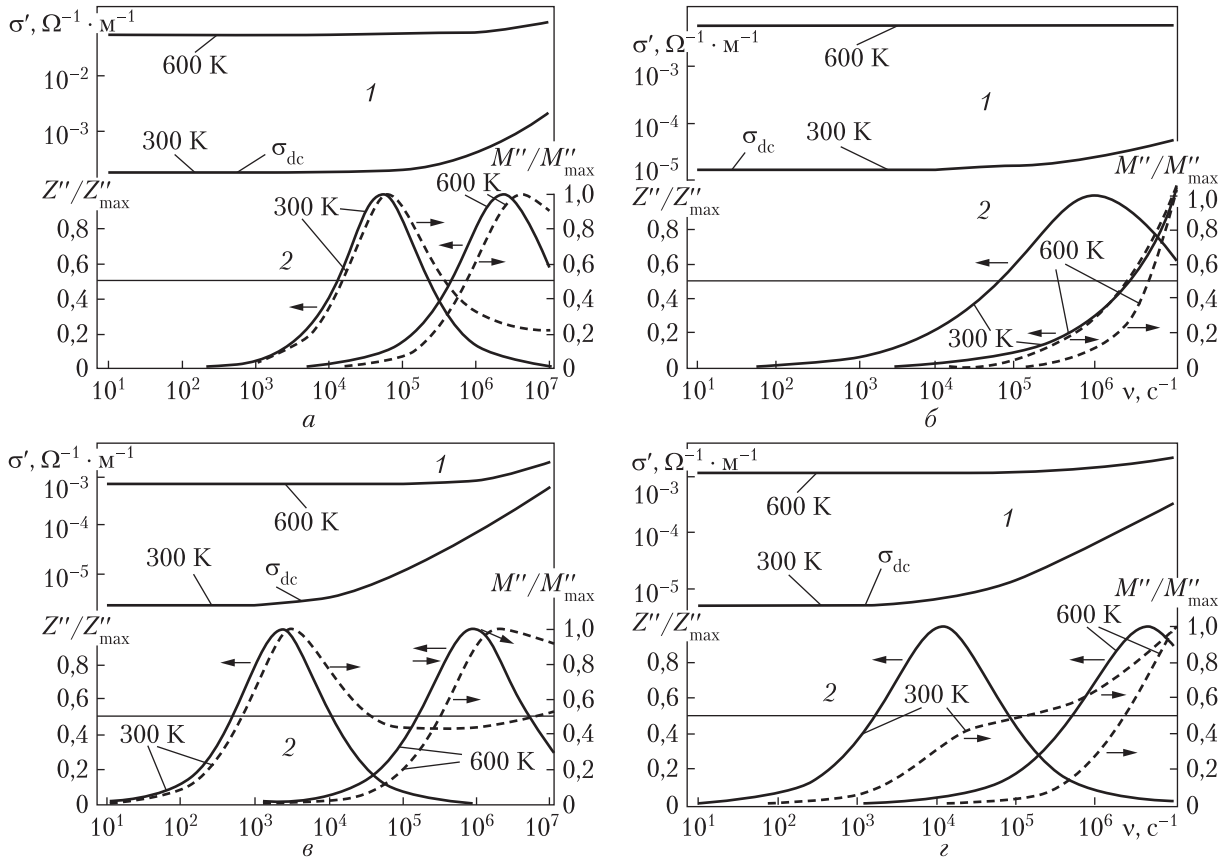


Рис. 3. Розрахована власна об'ємна електропровідність зерен керамік (1) і розраховані частотні залежності уявних компонент імпедансу та електричного модуля (2) при температурах 300 та 600 К; а – $\text{Sr}_2\text{LaInSnO}_7$; б – $\text{Sr}_2\text{LaInTiO}_7$; в – $\text{Sr}_2\text{LaScSnO}_7$; г – $\text{Sr}_2\text{LaScTiO}_7$

що підтверджується даними, наведеними на рис. 2, б: частота стрибків ν_h на два порядки більша, ніж у решти матеріалів.

Характер кривих для мікрочисталітів $\text{Sr}_2\text{LaScSnO}_7$ (див. рис. 3, в, 2) подібний до $\text{Sr}_2\text{LaInSnO}_7$, тільки із зсувом у низькочастотну ділянку спектра.

У разі $\text{Sr}_2\text{LaScTiO}_7$ (рис. 3, г, 2) низькотемпературний максимум кривої $M''(\nu) / M''_{\max}$ має вигляд плеча на її частотній залежності і знаходиться біля максимуму кривої $Z''(\nu) / Z''_{\max}$.

Зміщення максимумів M''_{\max} у високочастотну частину спектра внаслідок зростання температури підтверджує припущення про кореляцію між прямими і зворотними стрибками іонів [14, 15]. Асиметрія кривих частотних залежностей електричного модуля і їх значна ширина свідчать про широкий спектр значень часу релаксації процесів руху носіїв електричного заряду. Причому низькочастотне відгалуження кривої M''_{\max} описує зміщення іонів на великі відстані (long distances displacement), тоді як високочастотне просторово обмежене стрибками між сусідніми позиціями або коливаннями в потенційній ямі.

Можна припустити, що певний внесок в іонну компоненту електропровідності здійснюють катіони лантану та стронцію, які локалізовані на межі перовськітоподібних блоків. Більш високі значення електропровідності при постійному струмі (див. рис. 2, а) в ін-

дієвмісних сполуках можуть бути обумовлені більшою деформованістю октаєдрів $In(Sn,Ti)O_6$ порівняно з октаєдрами $Sc(SnTi)O_6$. Характерним є також те, що значення енергії активації (див. табл. 2) процесів електропровідності при постійному струмі близькі і знаходяться в межах 7 %. При цьому не спостерігається будь-якої систематичної залежності від хімічного складу сполук. Водночас величини енергії активації частоти прямих і зворотних стрибків у індієвмісних зразках значно відрізняються як від скандієвмісних матеріалів, так і один від одного. У разі скандієвмісних матеріалів величини енергії активації стрибків відрізняються мало і близькі до таких для процесів електропровідності при постійному струмі. Даний факт підтверджує припущення про істотний вплив деформації октаєдрів BO_6 в індієвмісних сполуках на процеси руху носіїв заряду.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Тітов Ю.О., Білявина Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Полубінський В.В. Синтез та кристалічна структура двошарових індотитанатів $Sr_2LnInTiO_7$. *Допов. Нац. Акад. наук Укр.* 2014. № 6. С. 120–125. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.06.120>
2. Тітов Ю.О., Білявина Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Полубінський В.В. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатотитанатів $Sr_2LnScTiO_7$. *Допов. Нац. Акад. наук Укр.* 2015. № 2. С. 130–136. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.02.130>
3. Тітов Ю.О., Білявина Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Полубінський В.В. Нові сполуки $Sr_2LnB^{III}SnO_7$ ($B^{III} = Sc, In$) з двошаровою перовскітоподібною структурою. *Допов. Нац. Акад. наук Укр.* 2015. № 4. С. 117–122. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.04.117>
4. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications. Hoboken, NJ: Wiley, 2005. 608 p.
5. Pilar M.M., Miguel A.G., Sebastian B., Jesus S., Enrique R.L. Nominal vs. actual stoichiometries in Al-doped NASICONs: A study of the $Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}(PO_4)_3$ ($M = Ge, Sn, Ti, Hf, Zr$) family. *Solid State Ionics*. 2005. **176**, № 17-18. P. 1613–1625. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.04.009>
6. Derek C.S. Characterization of electro-materials using ac impedance spectroscopy. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*. 1995. **34**, № 2. P. 55–65.
7. Hodge I.M., Ingram M.D., West A.R. Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes. *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 1976. **74**, № 2. P. 125–143.
8. 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>
9. Dev K.M., Sinha T.P. Electrical impedance and electric modulus approach of double perovskite Pr_2ZnZrO_6 ceramics. *J. Mater. Sci. Mater. El.* 2013. **24**, № 11. P. 4399–4405. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1416-7>
10. Berthier F., Diard J.-P., Michel R. Distinguishability of equivalent circuits containing CPEs: Part I. Theoretical part. *J. Electroanal. Chemistry*. 2001. **510**, № 1-2. P. 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00554-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00554-X)
11. Jonscher A.K. Hopping losses in polarisable dielectric media. *Nature*. 1974. **250**, № 5463. P. 191–193. <https://doi.org/10.1038/250191a0>
12. Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes. *Prog. Solid State Chem.* 1993. **22**, № 2. P. 111–195. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(93\)90002-9](https://doi.org/10.1016/0079-6786(93)90002-9)
13. Almond D.P., Duncan G.K., West A.R. The determination of hopping rates and carrier concentrations in ionic conductors by a new analysis of ac conductivity. *Solid State Ionics*. 1983. **8**, № 2. P. 159–164. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90079-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90079-6)
14. Almond D.P., West A.R. Mobile ion concentrations in solid electrolytes from an analysis of a.c. conductivity. *Solid State Ionics*. 1983. **9-10**. Pt. 1. P. 277–282. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90247-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90247-3)
15. Borsa F., Torgeson D.R., Martin S.W., Patel H.K., Relaxation and fluctuations in glassy fast-ion conductors: Wide-frequency-range NMR and conductivity measurements. *Phys. Rev.* 1992. **B 46**, № 2. P. 795–800. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.795>

Надійшло до редакції 29.01.2020

REFERENCES

1. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S. & Polubinskii, V. V. (2014). Synthesis and crystal structure of two-layer indotitanates $Sr_2LnInTiO_7$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 6, pp. 120-125 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.06.120>
2. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S. & Polubinskii, V. V. (2015). Synthesis and crystal structure of layer scandotitanates $Sr_2LnScTiO_7$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 2, pp. 130-136 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.02.130>
3. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S. & Polubinskii, V. V. (2015). New compounds $Sr_2LnB^{III}SnO_7$ ($B^{III} = Sc, In$) with two-layer perovskite-like structure. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 4, pp. 117-122 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.04.117>
4. Barsoukov, E. & Macdonald, J. R. (2005). *Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications*. Hoboken, NJ: Wiley.
5. Pilar, M. M., Miguel, A. G., Sebastian, B., Jesus, S. & Enrique, R. L. (2005). Nominal vs. actual stoichiometries in Al-doped NASICONs: A study of the $Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}(PO_4)_3$ ($M = Ge, Sn, Ti, Hf, Zr$) family. *Solid State Ionics*, 176, No. 17-18, pp. 1613-1625. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.04.009>
6. Derek, C. S. (1995). Characterization of electro-materials using ac impedance spectroscopy. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 34, No. 2, pp. 55-65.
7. Hodge, I. M., Ingram, M. D. & West, A. R. (1976). Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes. *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 74, No. 2, pp. 125-143.
8. 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>
9. Dev, K. M. & Sinha, T. P. (2013). Electrical impedance and electric modulus approach of double perovskite Pr_2ZnZrO_6 ceramics. *J. Mater. Sci. Mater. El.*, 24, No. 11, pp. 4399-4405. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1416-7>
10. Berthier, F., Diard, J.-P. & Michel, R. (2001). Distinguishability of equivalent circuits containing CPEs: Part I. Theoretical part. *J. Electroanal. Chem.*, 510, No. 1-2, pp. 1-11. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00554-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00554-X)
11. Jonscher, A. K. (1974). Hopping losses in polarisable dielectric media. *Nature*, 250, No. 5463, pp. 191-193. <https://doi.org/10.1038/250191a0>
12. Funke, K. (1993). Jump relaxation in solid electrolytes. *Prog. Solid State Chem.*, 22, No. 2, pp. 111-195. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(93\)90002-9](https://doi.org/10.1016/0079-6786(93)90002-9)
13. Almond, D. P., Duncan, G. K. & West, A. R. (1983). The determination of hopping rates and carrier concentrations in ionic conductors by a new analysis of ac conductivity. *Solid State Ionics*, 8, No. 2, pp. 159-164. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90079-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90079-6)
14. Almond, D. P. & West, A. R. (1983). Mobile ion concentrations in solid electrolytes from an analysis of a.c. conductivity. *Solid State Ionics*, 9-10, Pt. 1, pp. 277-282. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90247-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90247-3)
15. Borsa, F., Torgeson, D. R., Martin, S. W. & Patel, H. K. (1992). Relaxation and fluctuations in glassy fast-ion conductors: Wide-frequency-range NMR and conductivity measurements. *Phys. Rev.*, B46, No. 2, pp. 795-800. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.795>

Received 29.01.2020

Ю.А. Титов¹, Н.С. Слободяник¹, Р.Н. Кузьмін¹,
В.В. Полубинский², В.В. Чумак³

¹ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

² Луцкий филиал Медицинского колледжа "Монада"

³ Житомирский государственный университет им. Ивана Франко

E-mail: tit@univ.kiev.ua

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Sr_2LaB^{III}B^{IV}O_7$ ($B^{III} = Sc, In, B^{IV} = Sn, Ti$)
СО СЛОИСТОЙ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Методом импедансной спектроскопии исследованы электрофизические свойства керамических образцов новых соединений $Sr_2LaB^{III}B^{IV}O_7$ ($B^{III} = Sc, In, B^{IV} = Ti, Sn$) с двуслойной структурой. Проанализированы зависимости комплексного импеданса $Z^*(\nu)$ этих соединений от частоты зондирующей

щого синусоїдального електричного сигналу та температури. Аналіз результатів вказує на суттєвий вклад іонної електропровідності в зразках кераміки $Sr_2LaB^{III}B^{IV}O_7$. Для моделювання спектра імпедансу використано метод еквівалентних схем, представлених радіотехнічними елементами, що дозволяє виділити в чистому вигляді властивості мікрокристалічних зерен кераміки, тобто власне досліджуваного речовини, без впливу міжкристалітних та електродних ефектів. Досліджено температурну залежність електропровідності на постійному струмі, частотні залежності електропровідності, мнимих компонентів імпедансу та електричного модуля в температурному діапазоні від 300 до 800 К. Встановлено, що енергія активації електропровідності на постійному струмі для всіх зразків кераміки $Sr_2LaB^{III}B^{IV}O_7$ лежить в інтервалі від 0,285 до 0,301 еВ, а самі значення електропровідності відрізняються на два порядки величини. Частотна залежність електропровідності описується універсальним степенним законом, що дозволяє допустити кореляцію між прямими та зворотними стрибками іонів. Визначений вклад в іонну компоненту електропровідності можуть вносити локалізовані на границях перовскітоподібних блоків катіони лантана та стронція. Однією з причин більш високих значень електропровідності у індійсодержачих сполучень може бути більша деформованість октаєдрів $In(Sn,Ti)O_6$, ніж октаєдрів $Sc(Sn,Ti)O_6$.

Ключові слова: *сполучення типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, шарувата перовскітоподібна структура, кераміка, імпеданс, електропровідність, енергія активації.*

Y.A. Titov¹, M.S. Slobodyanik¹, R.N. Kuzmin¹,
V.V. Polubinskiy², V.V. Chumak³

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv

²Lutsk branch of the Medical College "Monada"

³Zhytomyr Ivan Franko State University

E-mail: tit@univ.kiev.ua

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF $Sr_2LaB^{III}B^{IV}O_7$ ($B^{III} = Sc, In, B^{IV} = Sn, Ti$) WITH SLAB PEROVSKITE-LIKE STRUCTURE

The electrophysical properties of ceramic samples of new compounds $Sr_2LaB^{III}B^{IV}O_7$ ($B^{III} = Sc, In, B^{IV} = Ti, Sn$) with two-slab structure were investigated by the method of impedance spectroscopy. The dependences of the complex impedance $Z^*(\nu)$ of these compounds on the frequency of the probing sinusoidal electric signal and temperature were analyzed. The analysis of results indicates the considerable contribution of the ionic electroconductivity in $Sr_2LaB^{III}B^{IV}O_7$ ceramic samples. To simulate the impedance spectrum, we used the method of equivalent circuits, represented by radio engineering elements, which allows one to see, in the pure form, the properties of microcrystalline grains of ceramics, that is, the investigated material, without the influence of intergranular and electrode effects. The temperature dependence of the direct current electroconductivity, the frequency dependences of electroconductivity, imaginary components of impedance, and electrical module in the temperature range from 300 K to 800 K were investigated. It was found that the activation energy of the direct current electroconductivity for all $Sr_2LaB^{III}B^{IV}O_7$ ceramic samples was over the range 0.285 eV to 0.301 eV, and the conductivity values themselves differed by two orders of values. The frequency dependence of the electroconductivity is described by a universal power law with allowing a correlation between direct and reverse ion jumps. A definite contribution to the ionic component of the electroconductivity can be made by the lanthanum and strontium cations localized at the boundaries of perovskite-like blocks. One of the reasons for the higher electroconductivity values for indium-containing compounds can be the greater deformation of the $In(Sn,Ti)O_6$ octahedra than that of the $Sc(Sn,Ti)O_6$ octahedra.

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