

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.04.053>

УДК 546.42'43'654'882

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

² Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Електрофізичні властивості $A_3^{II}LaNb_3O_{12}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) з шаруватою перовськітоподібною структурою

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Термообробкою шихти спільно осаджених гідроксикарбонатів синтезовані високостехіометричні полікристалічні зразки катіондефіцитних ніобатів $A_3^{II}LaNb_3O_{12}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) з тришаровою перовськітоподібною структурою. Методом імпедансної спектроскопії досліджені електрофізичні властивості виготовлених з них керамічних зразків. Для моделювання спектра імпедансу застосовано метод еквівалентних схем, представлених радіотехнічними елементами, який дає змогу виділити у чистому вигляді властивості мікрокристалічних зерен кераміки, тобто власне досліджуваної речовини, без впливу міжкристалічних та електродних ефектів. Встановлені та проаналізовані залежності комплексного імпедансу $Z(\nu)$ цих сполук від частоти ($0,1-10^6$ Гц) зондуючого синусоїдального електричного сигналу та температури (300–700 К). Досліджені температурна залежність електропровідності на постійному струмі, температурні та частотні залежності дійсної компоненти діелектричної проникності ϵ' , а також визначена енергія активації електропровідності зерен кераміки $A_3^{II}LaNb_3O_{12}$ ($A^{II} = Sr, Ba$). Встановлена можливість використання синтезованих матеріалів для виготовлення високочутливих і стійких до агресивних умов експлуатації термісторів із суто нелінійною характеристикою та широким інтервалом робочої температури.

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

Наявність у представників сімейства катіондефіцитних сполук типу $A_nV_{n-1}O_{3n}$ ряду практично важливих електрофізичних властивостей [1–10] обумовлена, зокрема, особливостями їх шаруватої перовськітоподібною структури (ШПС), яка побудована з двовимірних (нескінченних у напрямках осей X і Y) перовськітоподібних блоків завтовшки $n - 1$ шарів з'єднаних вершинами деформованих октаєдрів VO_6 [2, 7, 9–11] (рис. 1, а). Блоки розділені

Цитування: Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Кузьмін Р.М., Чумак В.В. Електрофізичні властивості $A_3^{II}LaNb_3O_{12}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) з шаруватою перовськітоподібною структурою. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2021. № 4. С. 53–60. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.04.053>

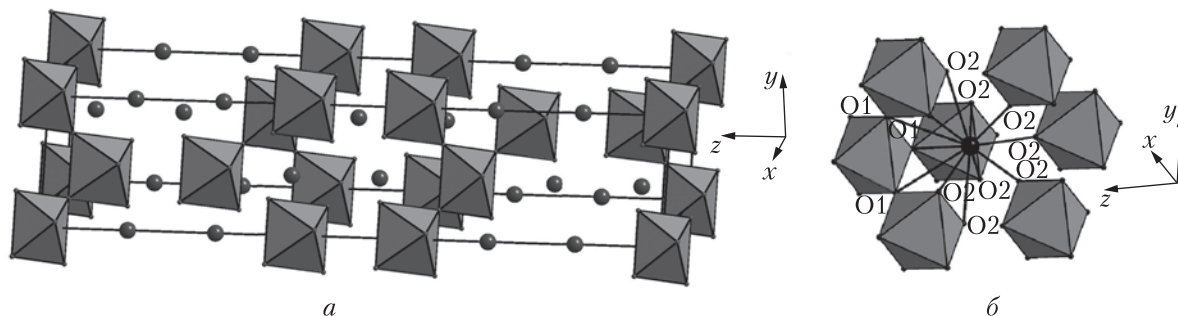


Рис. 1. Кристалічна структура $\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ у вигляді октаедрів NbO_6 та атомів Sr і La (сірі кружечки) (а) та будова міжблокової границі в ШПС $\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ (атоми $(\text{Sr},\text{La})1$ – чорний кружечок) (б)

шаром вакантних октаедрів. Безпосередній зв'язок між октаедрами сусідніх блоків відсутній, а з'єднання блоків здійснюється за допомогою зміщених до країв блока атомів типу A1 через зв'язки $-\text{O}-\text{A1}-\text{O}-$. Координаційне число (КЧ) атомів A1 становить 12. З дванадцяти атомів кисню поліедра A1O_{12} дев'ять (шість O2 і три O1) належать до того ж блока, що і атоми A1, а три атоми кисню O2 – до сусіднього блока (див. рис. 1, б).

Досі дослідження електрофізичних властивостей тришарових представників цього сімейства сполук складу $\text{A}_3^{\text{II}}\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$) проводилось на зразках, синтезованих виключно за високотемпературною керамічною технологією. Її суттєвими недоліками є відносно низька стехіометричність зразків, яка обумовлена низькою швидкістю твердофазних процесів, і можливість втрати кисню при високих температурах синтезу за рахунок часткового відновлення ніобію. Як наслідок, це відобразалося на відтворюваності характеристик зразків і розбіжностями у величинах їх характеристик та значеннях температур фазових переходів [1–10].

Відзначені недоліки відсутні у хімічних методів синтезу оксидних сполук, таких як метод спільного осадження компонентів. Його використання дає можливість одержати із шихти спільно осаджених гідроксикарбонатів високостехіометричні ніобати $\text{A}_3^{\text{II}}\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$) з менш деформованою ШПС, ніж за умов керамічної технології синтезу [11, 12].

Мета даної роботи – дослідження електрофізичних властивостей ніобатів складу $\text{A}_3^{\text{II}}\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$) з тришаровою ШПС, синтезованих термообробкою спільно осаджених гідроксикарбонатів.

Полікристалічні зразки $\text{A}_3^{\text{II}}\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$) синтезовані термообробкою шихти спільно осаджених гідроксикарбонатів як описано в [12]. Як вихідні застосовані водні розчини нітратів стронцію, барію і лантану марок „хч” та метанольний розчин NbCl_5 марки „осч”. Керамічні таблетки $\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ та $\text{Ba}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ ($\varnothing = 10$ мм, $h = 1 \div 2$ мм) були виготовлені із синтезованого полікристалічного порошку 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 75–92 % рентгенографічної густини.

Електрофізичні властивості синтезованих керамік досліджували за методикою імпедансної спектроскопії [13]. Вимірювали $|Z(\nu)|$ – модуль електричного імпедансу і $\varphi(\nu)$ – фазовий зсув, залежно від частоти ν зондуючого синусоїдального електричного сигналу

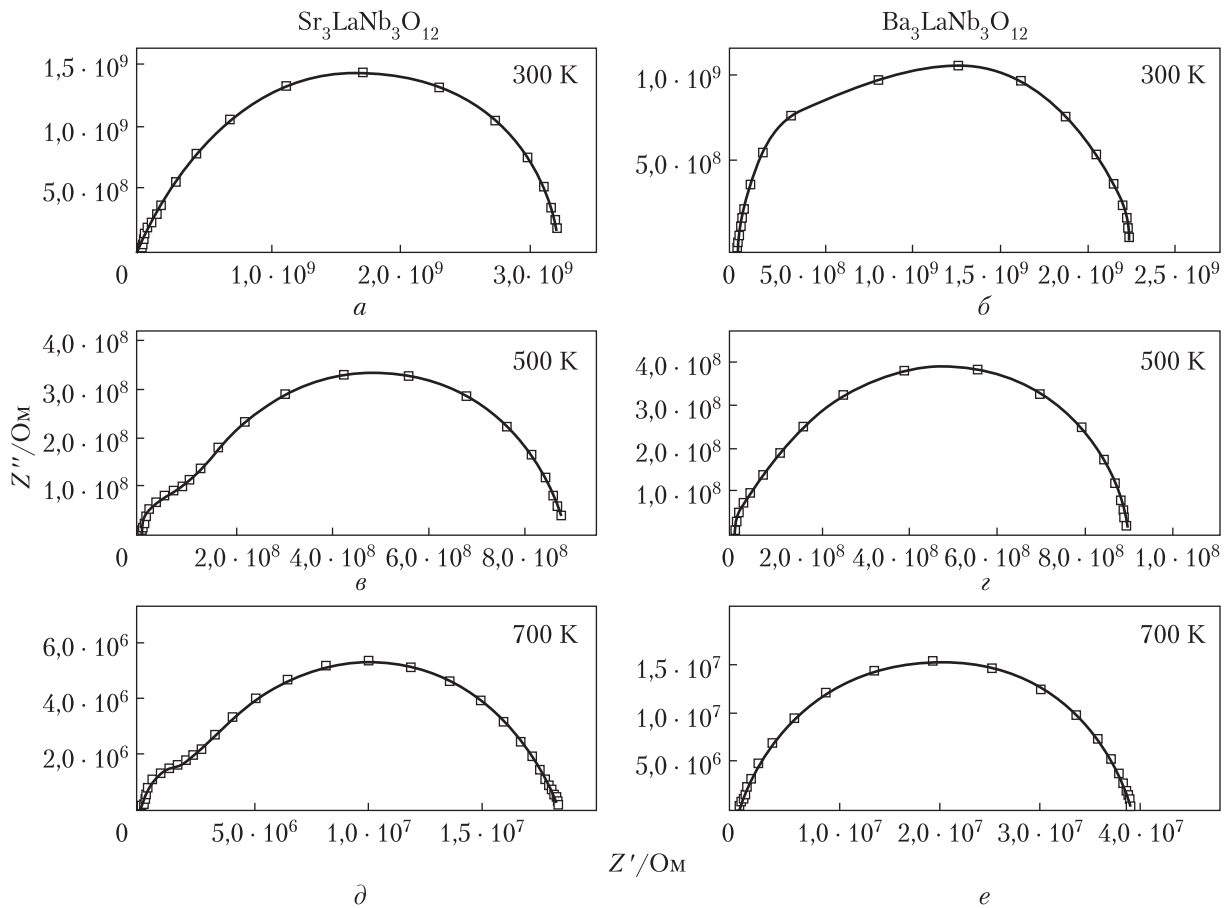


Рис. 2. Діаграми Найквіста керамік $\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ (а, в, д) та $\text{Ba}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ (б, з, е). Експериментальні дані позначені символами \square . Суцільні лінії — результати моделювання даних імпедансного аналізу за методом еквівалентних схем

(0,1–10⁶ Гц) та температури (300–700 К). Виходячи з одержаних даних за формулами $Z'(v) = |Z(v)| \cos(\varphi(v))$ та $Z''(v) = |Z(v)| \sin(\varphi(v))$ вираховували відповідно дійсну та уявну компоненти комплексного імпедансу $Z(v) = Z'(v) - jZ''(v)$, тут j — уявна одиниця. Вимірювання здійснювали за термічним циклом: нагрів — охолодження. Явищ термічного гістерезису не виявлено. За одержаними даними на комплексній площині побудовані графіки, де аргумент представлено дійсною компонентою комплексного імпедансу, а функція — його уявною компонентою.

Параметричні графіки комплексного імпедансу досліджуваних сполук у вигляді залежності експериментальних значень їх уявних компонент $Z''_{\text{exp}}(v)$ від значень їх дійсних компонент $Z'_{\text{exp}}(v)$ (діаграма Найквіста) при температурах 300, 500 та 700 К наведені на рис. 2. Аналіз таких графіків здійснювали із застосуванням методу еквівалентних схем, в яких електрофізичні процеси, які відбуваються у досліджуваному матеріалі, представлені класичними радіотехнічними елементами, з'єднаними у визначеній послідовності. Наведені на рис. 2 експериментальні дані добре апроксимуються двома послідовно з'єднаними парами паралельно включених електричного опору R та елемента постійної фази СРЕ

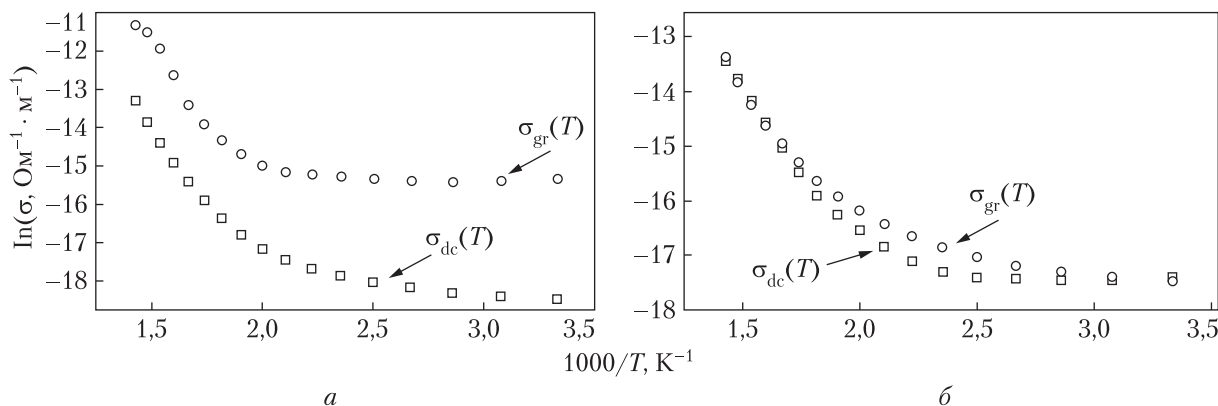


Рис. 3. Залежність електропровідності керамік $\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ (а) і $\text{Ba}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ (б) на постійному струмі від зворотної температури для всього зразка – крива $\sigma_{\text{dc}}(T)$ та зерен кераміки – крива $\sigma_{\text{gr}}(T)$

((constant phase element). Останній характеризується імпедансом $Z_{\text{CPE}} = Q^{-1}(j\nu)^{-\alpha}$, де Q – коефіцієнт пропорційності (цей символ часто застосовується для формального позначення елемента CPE), j – уявна одиниця, α – експоненціальний показник, який визначає фазове відхилення, ν – частота. У публікаціях з імпедансної спектроскопії така схема зазвичай позначається як $(Q1R1)(Q2R2)$ [14]. У нашому випадку її можливо перепозначити як $(Q_{\text{grb}}R_{\text{grb}})(Q_{\text{gr}}R_{\text{gr}})$, де елементи Q_{grb} та R_{grb} описують електричні явища на границях між зернами кераміки, а елементи Q_{gr} та R_{gr} – об’ємні властивості самих зерен, тобто самої досліджуваної речовини. Апроксимацію експериментальних даних $Z'_{\text{exp}}(\nu_i)$ та $Z''_{\text{exp}}(\nu_i)$ на послідовності частот ν_i , на яких відбувалися вимірювання, проводили за допомогою програми EIS Spectrum Analyser 1.0. Результати апроксимації позначені на рис. 2 суцільними лініями.

Те, що для задовільної апроксимації експериментальних даних вистачає тільки двох елементів (QR), вказує на незначний вплив границі розподілу електрод – керамічний зразок на рух носіїв електричного струму в досліджуваному матеріалі.

Тому сума $R_{\text{gr}} + R_{\text{grb}} = R_{\text{dc}}$ відповідає електричному опоріві на постійному струмі керамічного зразка в цілому. Виходячи з цього питома електрична провідність всієї керамічної таблетки вираховується за формулою $\sigma_{\text{dc}} = L/R_{\text{dc}}S$, де L – товщина зразка, S – площа електрода.

Оскільки товщина контактів між окремими зернами кераміки значно менша (більше ніж на два порядки) за товщину самих зерен, то питома електропровідність останніх може бути вирахована за припущенням, що їх ефективна сумарна товщина по зразку приблизно дорівнює товщині самого зразка. Тому чиста питома електропровідність зерен кераміки вираховується з достатньою точністю за формулою $\sigma_{\text{gr}} = L/R_{\text{gr}}S$.

Значення питомої електропровідності зерен кераміки $A_3^{II}\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ ($A^{II} = \text{Sr}, \text{Ba}$), яка виготовлена із синтезованих термообробкою спільно осаджених гідроксикарбонатів порошків ніобатів, відносно високі і становлять при 300 К $9,56 \cdot 10^{-9} \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ для $\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ та $2,68 \cdot 10^{-8} \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ для $\text{Ba}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$. Температурні залежності питомих електропровідностей як для зразків у цілому (σ_{dc}), так і для масиву зерен кераміки (σ_{gr}) у кераміці $\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ та $\text{Ba}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ наведені на рис. 3.

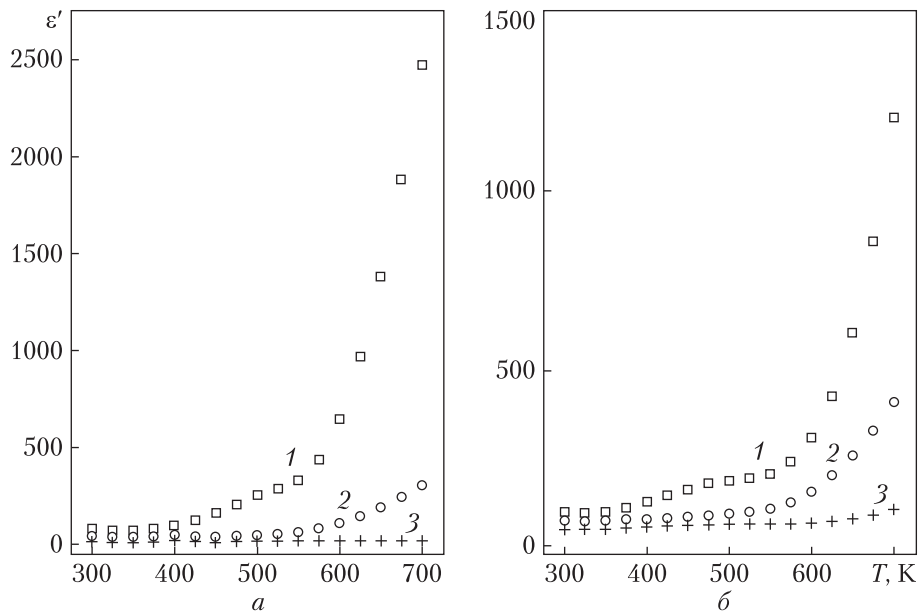


Рис. 4. Залежність дійсної компоненти діелектричної проникності ϵ' від температури в кераміках $\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ (а) та $\text{Ba}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ (б) при частоті 0,1 Гц (крива 1), 100 Гц (крива 2) і 10^6 Гц (крива 3)

Як видно з рис. 3, температурна залежність електропровідності кераміки $A_3^{\text{II}}\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ ($A^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$) має складний вигляд і характеризується наявністю трьох ділянок: низькотемпературної (до ~ 420 К) з незначним температурним коефіцієнтом електропровідності, високотемпературної ($T > \sim 520$ К) з експоненціальною залежністю електропровідності від температури та проміжної області між ними. Низькотемпературна ділянка характерна для багатьох оксидних сполук і має, як правило, домішкову природу.

Однозначне визначення механізму високотемпературної електропровідності синтезованих термообробкою спільно осаджених гідроксикарбонатів ніобатів $A_3^{\text{II}}\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ ($A^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$) потребує комплексу додаткових досліджень. Особливості будови їх тришарової ШПС (зокрема двовимірний характер ШПС, наявність протяжних міжблокових границь та шару вакансій у В-позиціях ШПС на межах блоків [2, 7, 9, 11]) давали підставу для припущення про деякий внесок іонної провідності в механізм транспорту електричного заряду в цих матеріалах. Іншим можливим компонентом загальної електропровідності може бути протонна провідність, яка за даними [9] має місце у синтезованих за керамічною технологією представників сімейства сполук типу $A_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ з гексагональною ШПС та великими катіонами типу А з низькою електронегативністю.

У стронцієвмісній кераміці загальна електропровідність на постійному струмі (σ_{dc}) приблизно на порядок нижча за чисту питому електропровідність речовини, представлену самими зернами. На противагу цьому у барієвмісних матеріалах значення цих двох електропровідностей майже збігаються при низьких та високих температурах. І тільки в інтервалі температур від 375 до 575 К власна електропровідність зерен кераміки перевищує загальну електропровідність усього зразка. Це свідчить про те, що в барієвмісній кераміці граничні (між зернами) властивості кераміки мало відрізняються від об'ємних, на відміну від стронцієвмісної кераміки.

По нахилах експоненціальних високотемпературних ділянок залежностей натуральних логарифмів електропровідностей від зворотної температури розраховані значення енергій активації електропровідності ніобатів $A_3^{\text{II}}\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$: $E_{\text{gr}} = 0,66$ еВ і $E_{\text{dc}} = 0,69$ еВ для $A^{\text{II}} = \text{Sr}$ та $E_{\text{gr}} = 0,51$ еВ та $E_{\text{dc}} = 0,53$ еВ для $A^{\text{II}} = \text{Ba}$.

На рис. 4 наведені температурні залежності дійсної компоненти діелектричної проникності ϵ' у синтезованих матеріалах, виміряні при частотах 0,1, 100 та 10^6 Гц. При частоті 0,1 Гц та температурах нижче 400 К спостерігається слабка залежність ϵ' від температури. Зі збільшенням частоти до 10^6 Гц ця область розширюється до 600 К, де починається різке зростання величини діелектричної проникності. Відносно великі значення ϵ' , особливо в низькочастотному діапазоні, обумовлені внеском поляризації типу Максвелла–Вагнера на неоднорідностях, притаманних керамічним матеріалам, та дифузійним рухом іонів. Показані тенденції температурних і частотних властивостей досліджуваних керамік характерні для багатьох конденсованих речовин, як наприклад у [15].

Згідно з даними дослідження температурних залежностей структурних параметрів синтезованих за керамічною технологією ніобатів $A_3^{\text{II}}\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ ($A^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$) [7], їх нагрівання призводить до поступового зменшення кута нахилу суміжних октаєдрів NbO_6 , що спричинює зміну їх просторової групи $R\bar{3} \rightarrow R\bar{3}m$ при 465 К для $\text{Ba}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ та 720 К для $\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$. Цей перехід є оборотним і супроводжується екстремумом ($\text{Ba}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$) або перегином ($\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$) на кривих $\epsilon = f(T)$. Відсутність аномалій на температурних залежностях ϵ і σ у синтезованих термообробкою спільно осаджених гідроксикарбонатів $A_3^{\text{II}}\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ ($A^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$) обумовлена їх менш деформованою структурою. Зокрема, в синтезованому за цим методом $\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ відсутній взаємний нахил октаєдрів NbO_6 , а його ШПС при кімнатних температурах належить до більш високосиметричної просторової групи $R\bar{3}m$ [11].

Таким чином, нами методом імпедансної спектроскопії встановлені особливості температурної залежності електропровідності на постійному струмі, температурні та частотні залежності дійсної компоненти діелектричної проникності кераміки, виготовленої із синтезованих термообробкою спільно осаджених гідроксикарбонатів ніобатів $A_3^{\text{II}}\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ ($A^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$). Вона може знайти застосування у високочутливих і стійких до агресивних умов експлуатації термісторах з нелінійною характеристикою та широким (щонайменше до 700 К) інтервалом робочої температури.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Sebastian M.T. Dielectric materials for wireless communication. Oxford: Elsevier, 2008. 671 p.
2. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $A_nB_nO_{3n+2}$, $A'A_{k-1}B_kO_{3k+1}$ and $A_mB_{m-1}O_{3m}$. *Prog. Solid State Chem.* 2008. **36**, № 4. P. 253–387. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2008.10.001>
3. Fang L., Zhang H., Yu Q., Su H., Wu B., Cui X. $\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$: A new low loss and temperature stable $A_4B_3O_{12}$ -type microwave dielectric ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. **92**, № 2. P. 556–558. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02917.x>
4. Fang L., Li C., Peng X., Hu C., Wu B. Two novel $A_4B_3O_{12}$ -type microwave ceramics with high-Q and near-zero τ_f . *J. Mater. Res.* 2010. **25**, № 7. P. 1239–1242. <https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0178>

5. Hu C., Fang L., Su H., Liu L., Wu B. Effects of Sr substitution on microwave dielectric properties of $\text{Ba}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Alloys Compd.* 2009. **487**, № 1-2. P. 504–506. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.175>
6. Rawal R., Feteira A.M., Hyatt N.C., Sinclair D.C., Sarma K., N. M. Alford N.McN. Microwave dielectric properties of hexagonal 12R- $\text{Ba}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. **89**, № 1. P. 332–335. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00664.x>
7. Rawal R., McQueen A.J., Gillie L.J., Hyatt N.C., McCabe E.E., Samara K., Alford N.McN., Feteira A., Reaney I.M., Sinclair D.C. Influence of octahedral tilting on the microwave dielectric properties of $A_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ hexagonal perovskites ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$). *Appl. Phys. Lett.* 2009. **94**. 192904. <https://doi.org/10.1063/1.3129867>
8. Антонов В.А., Арсеньев П.А., Багдасаров Х.С., Евдокимов А.А., Копылова Е.К., Таджи-Ашлаев Х.Г. Синтез и некоторые свойства монокристаллов $\text{Ba}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$. *Неорган. матер.* 1986. **22**, № 3. С. 466–470.
9. Tabacaru C., Aguadero A., Sanz J., Chinelatto A.L., Thursfield A., Pérez-Coll D., Metcalfe I.S., Fernandez-Díaz M.T., Mather G.C. Protonic and electronic defects in the 12R-type hexagonal perovskite $\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics*. 2013. **253**. P. 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.031>
10. Chinelatto A.L., Boulahya K., Pérez-Coll D., Amador U., Tabacaru C., Nicholls S., Hoelzel M., Sinclair D.C., Mather G.C. Synthesis of a 12R-type hexagonal perovskite solid solution $\text{Sr}_3\text{NdNb}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12-\delta}$ and the influence of acceptor doping on electrical properties. *Dalton Trans.* 2015. **44**, № 16. P. 7643–7653. <https://doi.org/10.1039/C5DT00170F>
11. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Полубінський В.В. Кристалічна структура $\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2012. № 8. С. 102–108.
12. Titov Y.A., Slobodyanik N.S., Polubinskii V.V., Chumak V.V. Mechanisms for the formation of layered $A_4B_3O_{12}$ compounds from coprecipitated hydroxocarbonate and hydroxide systems. *Theor. Exp. Chem.* 2012. **47**, № 6. P. 394–398. <https://doi.org/10.1007/s11237-012-9233-2>
13. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications: Barsoukov E., Macdonald J.R. (Eds.). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2005. 616 p.
14. Boukamp B.A. A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics*. 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)
15. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G. The effect of isovalent substitution and dopants of 3d-metals on the properties of ferroelectrics-semiconductors. *Condens. Matter Phys.* 2003. **6**, № 2. P. 213–220. <https://doi.org/10.5488/CMP.6.2.213>

Надійшло до редакції 27.12.2020

REFERENCES

1. Sebastian, M. T. (2008). Dielectric materials for wireless communication. Oxford: Elsevier.
2. Lichtenberg, F., Herrnberger, A., Wiedenmann, K. (2008). Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $A_nB_nO_{3n+2}$, $A'A_{k-1}B_kO_{3k+1}$ and $A_mB_{m-1}O_{3m}$. *Prog. Solid State Chem.*, 36, No. 4, pp. 253-387. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2008.10.001>
3. Fang, L., Zhang, H., Yu, Q., Su, H., Wu, B. & Cui, X. (2009). $\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$: A new low loss and temperature stable $A_4B_3O_{12}$ -type microwave dielectric ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, No. 2, pp. 556-558. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02917.x>
4. Fang, L., Li, C., Peng, X., Hu, C. & Wu, B. (2010). Two novel $A_4B_3O_{12}$ -type microwave ceramics with high-Q and near-zero τ_f . *J. Mater. Res.*, 25, No. 7, pp. 1239-1242. <https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0178>
5. Hu, C., Fang, L., Su, H., Liu, L. & Wu, B. (2009). Effects of Sr substitution on microwave dielectric properties of $\text{Ba}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Alloys Compd.*, 487, No. 1-2, pp. 504-506. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.175>
6. Rawal, R., Feteira, A. M., Hyatt, N. C., Sinclair, D. C., Sarma, K. & Alford, N. McN. (2006). Microwave dielectric properties of hexagonal 12R- $\text{Ba}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, No. 1, pp. 332-335. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00664.x>
7. Rawal, R., McQueen, A. J., Gillie, L. J., Hyatt, N. C., McCabe, E. E., Samara, K., Alford, N. McN., Feteira, A., Reaney, I. M. & Sinclair, D. C. (2009). Influence of octahedral tilting on the microwave dielectric properties of $A_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ hexagonal perovskites ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$). *Appl. Phys. Lett.*, 94, 192904. <https://doi.org/10.1063/1.3129867>

8. Antonov, V. A., Arsenev, P. A., Bagdasarov, H. S., Evdokimov, A. A., Kopylova, E. K. & Tadgi-Ashlaev, H. G. (1986). Synthesis and some properties of single crystals $Ba_3LaNb_3O_{12}$. *Inorg. Mater.*, 22, No. 3, pp. 466-470 (in Russian).
9. Tabacaru, C., Aguadero, A., Sanz, J., Chinelatto, A. L., Thursfield, A., Pérez-Coll, D., Metcalfe, I. S., Fernandez-Díaz, M. T. & Mather, G. C. (2013). Protonic and electronic defects in the 12R-type hexagonal perovskite $Sr_3LaNb_3O_{12}$. *Solid State Ionics*, 253, pp. 239-246. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.031>
10. Chinelatto, A. L., Boulahya, K., Pérez-Coll, D., Amador, U., Tabacaru, C., Nicholls, S., Hoelzel, M., Sinclair, D. C., Mather, G. C. (2015). Synthesis of a 12R-type hexagonal perovskite solid solution $Sr_3NdNb_{3-x}Ti_xO_{12-\delta}$ and the influence of acceptor doping on electrical properties. *Dalton Trans.*, 44, No. 16, pp. 7643-7653. <https://doi.org/10.1039/C5DT00170F>
11. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S. & Polubinskii, V. V. (2012). Crystal structure of $Sr_3LaNb_3O_{12}$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 8, pp. 102-108 (in Ukrainian).
12. Titov, Y. A., Slobodyanik, N. S., Polubinskii, V. V. & Chumak, V. V. (2012). Mechanisms for the formation of layered $A_4B_3O_{12}$ compounds from coprecipitated hydroxocarbonate and hydroxide systems. *Theor. Exp. Chem.*, 47, No. 6, pp. 394-398. <https://doi.org/10.1007/s11237-012-9233-2>
13. Barsoukov, E. & Macdonald, J.R. (Eds.). (2005). *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
14. Boukamp, B. A. (1986). A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics*, 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)
15. V'yunov, O. I., Kovalenko, L. L. & Belous, A. G. (2003). The effect of isovalent substitution and dopants of 3d-metals on the properties of ferroelectrics-semiconductors. *Condens. Matter Phys.*, 6, No. 2, pp. 213-220. <https://doi.org/10.5488/CMP.6.2.213>

Received 27.12.2020

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>

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv

² Zhytomyr Ivan Franko State University

E-mail: tit@univ.kiev.ua

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF $A_3^{II}LaNb_3O_{12}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) WITH SLAB PEROVSKITE-LIKE STRUCTURE

High-stoichiometric polycrystalline samples of cation-deficient niobates $A_3^{II}LaNb_3O_{12}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) with a three-slab perovskite-like structure were synthesized by the heat treatment of a charge of co-precipitated hydroxocarbonates. The electrophysical properties of ceramic samples made from them are investigated by the method of impedance spectroscopy. To simulate the impedance spectrum, the method of equivalent circuits represented by radio engineering elements was used. It allows one to isolate, in pure form, the properties of microcrystalline grains of a ceramics, that is, the substance under study itself, without the influence of the intercrystalline and electrode effects. The dependences of the complex impedance $Z(\nu)$ of these compounds on the frequency ($0.1\text{-}10^6$ Hz) of the probing sinusoidal electrical signal and temperature (300-700 K) have been established and analyzed. The temperature dependence of the d. c. electrical conductivity, temperature and frequency dependences of the real component of the dielectric constant ε' , as well as the activation energies of the electrical conductivity of $A_3^{II}LaNb_3O_{12}$ ceramic grains ($A^{II} = Sr, Ba$) were determined. The possibility of using the synthesized materials for the manufacture of thermistors highly sensitive and resistant to aggressive operating conditions with a nonlinear characteristic and a wide range of operating temperature has been established.

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