

# ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СО СТРУКТУРНЫМИ И МОРФОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ОБРАЗЦОВ В КВАЗИБИНАРНОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$

© 2024 г. Е. С. Матвеев<sup>a,\*</sup>, Н. А. Кочетова<sup>a</sup>, И. В. Алябышева<sup>a</sup>, И. Е. Анимица<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: Egor.Matveev@urfu.ru

Поступила в редакцию 12.06.2024 г.

После доработки 02.09.2024 г.

Принята к публикации 02.09.2024 г.

Изучены структурные и морфологические особенности образцов в эвтектической системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  при обработке ниже и выше температуры эвтектики. Установлено наличие узкой области гомогенности твердого раствора  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$  ( $x \leq 0.05$ ) и формирование композитов состава  $(1 - y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ . В композитах с  $y \geq 0.15$  в качестве основной фазы стабилизируется структура с разупорядоченным расположением вакансий кислорода. Общая электропроводность в атмосфере сухого воздуха определяется преимущественно кислородно-ионным переносом и возрастает как для твердого раствора, так и для композитов; максимальный ее рост на ~2 порядка наблюдается для композиционных образцов с  $y = 0.15, 0.25$ , обработанных выше температуры эвтектики. Увеличение электропроводности обусловлено совокупным влиянием структурных и морфологических факторов. Композиты, обработанные выше эвтектической температуры, характеризуются особой морфологией. На поверхности зерен основной фазы в ходе кристаллизации эвтектики формируется слой кристаллитов субмикронного размера, что определяет появление композиционного эффекта электропроводности.

**Ключевые слова:** сложные оксиды, кислородно-ионная проводимость, композиционные эвтектические электролиты

**DOI:** 10.31857/S0044457X24120215, **EDN:** IUFXUA

## ВВЕДЕНИЕ

В рамках постепенного перераспределения вкладов традиционных и возобновляемых источников энергии в Российской Федерации принята концепция развития водородной энергетики с планированием до 2035 года. Одним из предполагаемых результатов развития этой концепции является разработка и промышленное производство топливных элементов (ТЭ) – устройств преобразования химической энергии в электрическую. Среди разнообразных типов ТЭ твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются наиболее перспективными источниками энергии [1], поскольку они могут работать на многих видах топлива и не нуждаются в дорогих Pt-содержащих катализаторах.

К настоящему времени наиболее подготовленными для практического применения являются ТОТЭ, в которых в качестве электролитической мембранны используется допированный  $\text{ZrO}_2$ . Однако реализация высоких значений кислородно-ионного переноса достигается в высокотемпературном интервале 900–1000°C [2], что может приводить к ускоренным процессам химической деградации и, соответственно, к снижению срока службы мембранны ТОТЭ. Поэтому интерес представляет поиск соединений, проявляющих высокие значения  $\text{O}^{2-}$ -ионной электропроводности в среднем интервале температур, для создания среднетемпературных ТОТЭ. В качестве перспективных материалов интенсивно изучаются сложнооксидные соединения с перовскитной или перовскитоподобной

структурой [2–4], характеризующейся наличием вакансий кислорода, что обеспечивает доминирующую электропроводность по ионам кислорода.

Перспективным перовскитоподобным сложным оксидом является индат бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  [5], у которого количество структурных вакансий кислорода составляет 1 моль на формульную единицу. Поэтому потенциально он может проявлять высокую кислородно-ионную проводимость, однако структурные особенности индата бария предполагают упорядоченное расположение вакансий кислорода при температурах  $<925^\circ\text{C}$  (ромбическая сингония, пр. гр. *Ibm* [6]), что определяет низкие значения электропроводности. Выше  $925^\circ\text{C}$  структура индата бария претерпевает переход типа порядок–беспорядок, происходит разупорядочение вакансий кислорода (тетрагональная сингония, пр. гр. *I4cm* [6]), что обеспечивает появление преимущественно кислородно-ионного переноса [5] и значительный рост электропроводности.

Для возможных электрохимических приложений необходима стабилизация разупорядоченной модификации  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  до среднетемпературного интервала ( $400$ – $700^\circ\text{C}$ ) с сохранением высоких значений кислородно-ионного транспорта. Для модифицирования индата бария применяют метод гомогенного допирования: изо- [7, 8] и гетеровалентного [9–12] по Ba- и In-подрешеткам и анионного [13, 14], что приводит к повышению симметрии структуры и улучшению электрических свойств. Принципиально другим подходом является метод гетерогенного допирования – введение химически инертного донанта, т.е. получение композиционных образцов. Этот метод успешно применяется для различных оксидных и солевых систем [15–18], в том числе для эвтектических систем на основе индата бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  [19–21] с добавками  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  [19],  $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$  [20] и  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  [21], где наблюдается увеличение ионной проводимости на 2–3 порядка. Для систем  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$  [20] и  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  [21] раскрыта природа композиционного эффекта, которая заключается в формировании особой микроструктуры керамики на основе композитов вследствие обработки при температуре выше эвтектической. При исследовании фазовых равновесий в системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$

[8, 21] было установлено формирование композиционной области между граничным твердым раствором и фазой гетерогенного донанта  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ , т.е. улучшение электрических свойств происходило как в результате гомогенного допирования с образованием твердых растворов  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ , так и вследствие гетерогенного допирования. Композиционные образцы в эвтектической системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  [19] представляют интерес, поскольку проявляют высокие значения электропроводности. Однако исследования ограниченного количества составов не позволили доказать существование твердого раствора; была измерена только общая электропроводность без однозначного подтверждения ее ионной природы и не были установлены причины повышения электропроводности.

Настоящая работа посвящена исследованию фазового состава, морфологии образцов, формирующихся в квазибинарной эвтектической системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ , и их электрических свойств в атмосфере сухого воздуха для установления причин возникновения композиционного эффекта.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы состава  $(1 - x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ , где  $x = 0.00, 0.02, 0.05, 0.07, 0.08, 0.20, 0.30, 0.90, 1.00$ , получали твердофазным методом. Шихту, полученную смешением  $\text{BaCO}_3$  (ос. ч. 7–4),  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ос. ч. 12–3) и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ос. ч. 8–2) в стехиометрическом соотношении, подвергали изотермической выдержке в интервале температур  $800$ – $1300^\circ\text{C}$  (стадии с шагом  $100^\circ\text{C}$  и обработкой в течение 24 ч). До начала синтеза и между изотермическими выдержками шихту подвергали гомогенизации в среде этанола в течение 1 ч в агатовой ступке. Полученные порошки формировали в брикеты с помощью ручного пресса ПЛГ-12 (LabTools, Россия) и обрабатывали при температурах выше и ниже температуры эвтектики системы (при  $1300$  и  $1400^\circ\text{C}$  соответственно) в течение 24 ч. Относительную плотность керамических образцов оценивали методом гидростатического взвешивания.

Перед аттестацией фазового состава образцы подвергали предварительной обработке (осушали) с целью исключить влияние процесса гидратации на структуру фазы  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  [22]. Предва-

рительную обработку образцов в атмосфере сухого воздуха ( $p\text{H}_2\text{O} = 3.5 \times 10^{-5}$  атм) выполняли по схеме: нагрев до 900°C, охлаждение до 400°C со скоростью 2 град/мин, выдержка в течение 2 ч, извлечение при температуре 400°C и герметизация. Рентгенограммы, полученные методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Advance D8 (Bruker, Германия), обрабатывали с помощью программного обеспечения FullProf по бесструктурной модели методом Ле Бейла.

Для уточнения температуры эвтектики и определения эвтектического состава в квазибинарной системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5-\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  были получены кривые охлаждения для образцов с 20–50 мол. % фазы  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ . Съемку проводили в одинаковых условиях: начальная температура съемки 1380°C, скорость охлаждения 2 град/мин, масса образца (порошка) 3.5 г.

Исследование морфологии порошков и керамических сколов образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega3 (Tescan, Чехия) с системой AztecLive Standard Ultim Max 40 (Oxford Instruments Analytical, Великобритания) для проведения микроанализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Съемку вели при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 15 мм, используя вторичное электронное излучение.

Электрические свойства изучали методом импедансной спектроскопии с использованием импедансметра Elins Z-1000P (ООО “Элинс”, Россия) в частотном диапазоне 0.1–10<sup>6</sup> Гц при изменении температуры (200–900°C) и парциального давления кислорода (10<sup>-20</sup>–0.21 атм). Обработку годографов проводили с помощью программы ZView 2 (Scribner Associates, Inc.). Для установления сухой атмосферы ( $p\text{H}_2\text{O} = 3.5 \times 10^{-5}$  атм) использовали систему последовательного пропускания воздуха через реагент Аскарит, содержащий твердую щелочь для предотвращения карбонизации образцов, и  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Парциальное давление паров воды определяли с помощью датчика влажности НИН-4000 (Honeywell, США). Парциальное давление кислорода задавали и контролировали с помощью выносных кислородного насоса и датчика, изготовленных на основе додиренного иттриевого  $\text{ZrO}_2$ , оснащенных регулятором

Zirconia-M (ООО “Исследовательские технологии”, Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Изучение фазовых равновесий*

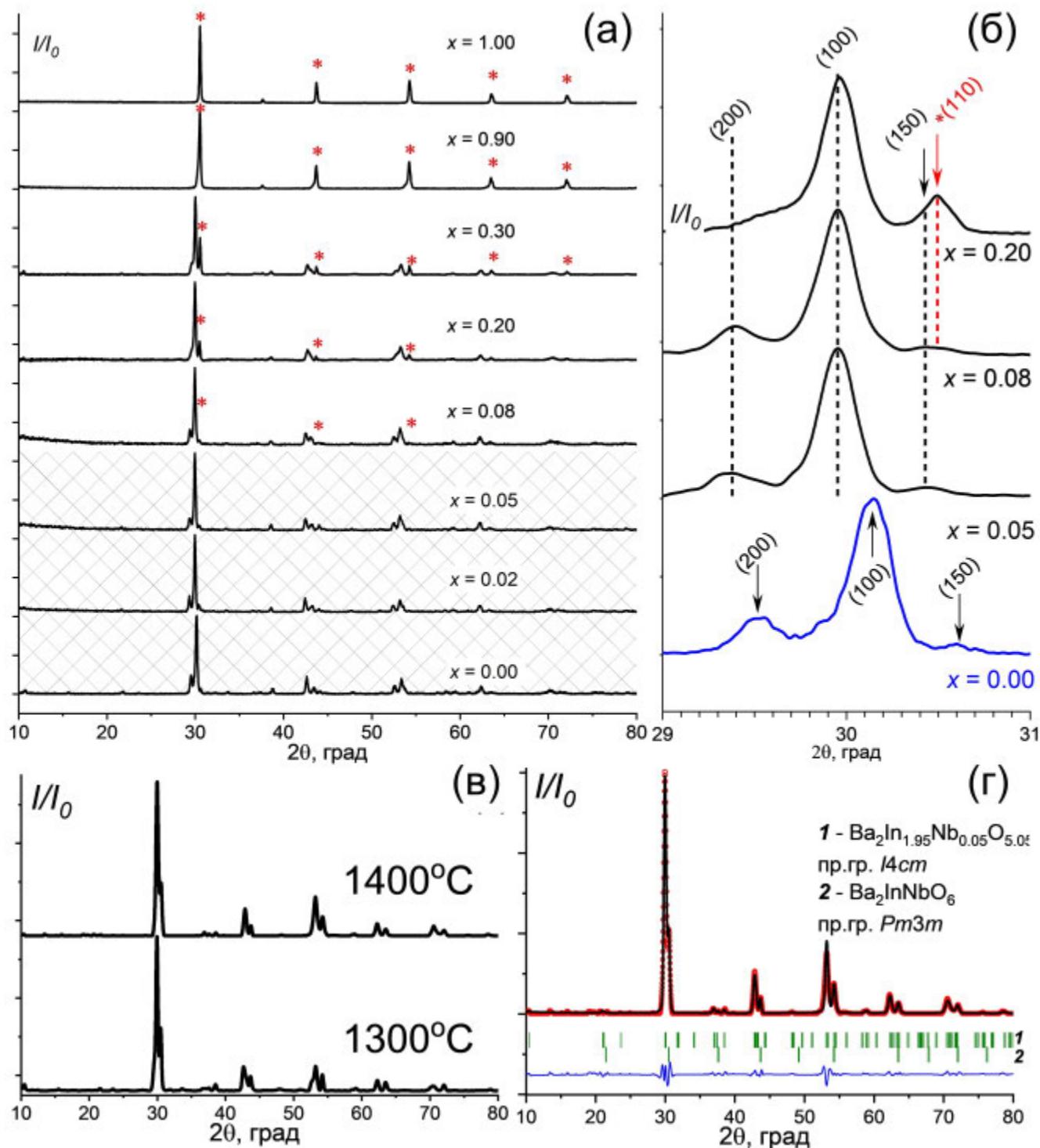
Методом рентгенофазового анализа (рис. 1) в образцах  $(1 - x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  с  $x \leq 0.05$  определяется одна фаза, изоструктурная индату бария. Наблюдаемые смещения положения пиков (рис. 1б) могут быть связаны с изменением параметров элементарной ячейки в результате частичного замещения индия на ниобий. Результат позволяет предположить наличие узкой области гомогенности твердого раствора  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$  ( $0 < x \leq 0.05$ ). Предположение подтвердили дальнейшие исследования методом СЭМ (см. ниже), поэтому данные образцы обрабатывали как однофазные.

Для образцов с  $x > 0.05$  установлено формирование двухфазной области: помимо твердого раствора, положения пиков для которого не изменяются, фиксируется фаза  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ , количество которой закономерно возрастает с увеличением  $x$ .

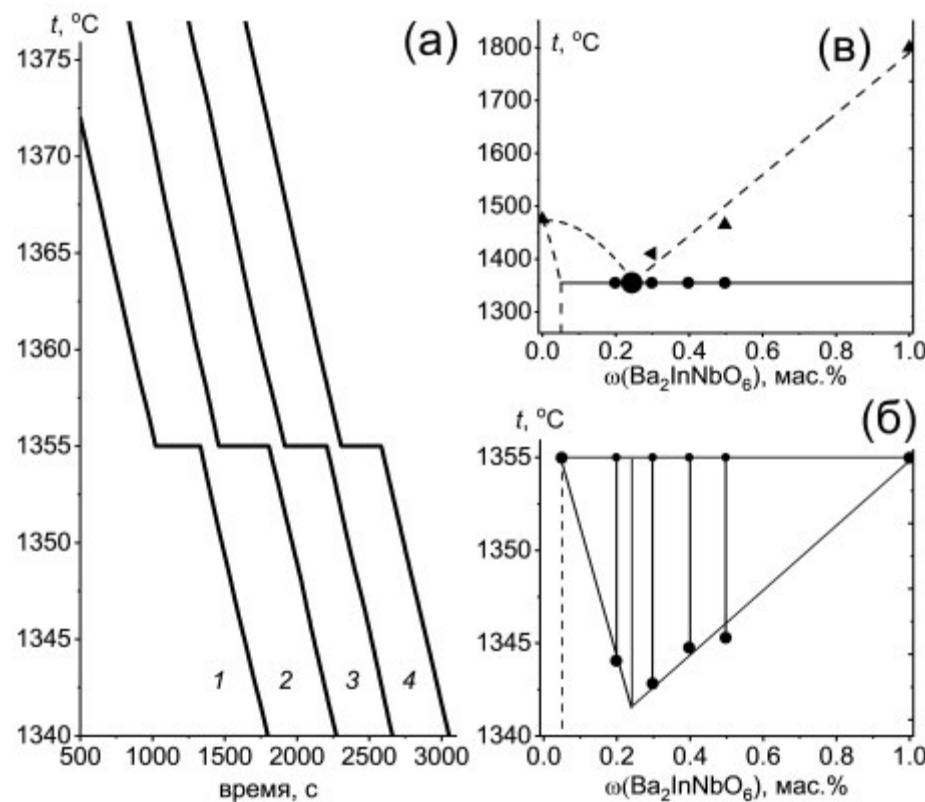
Для уточнения температуры эвтектики и эвтектического состава для квазибинарной системы  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5-\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  были получены кривые охлаждения (рис. 2а) образцов с  $x = 0.20, 0.30, 0.40, 0.50$ , которые использовали для построения треугольника Таммана [23] (рис. 2б). Начальная температура съемки была выше температуры эвтектики, но ниже температуры плавления системы, за исключением образца с  $x = 0.30$  (температура полного перехода в жидкое состояние составила 1410°C). При построении треугольника Таммана была учтена возможность образования твердого раствора в узкой области составов.

Эвтектический состав соответствует следующему соотношению исходных фаз: 75.6 мас. %  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 24.4$  мас. %  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  или 75.4 мол. %  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 24.6$  мол. %  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ . На основании литературных данных по температурам плавления индивидуальных фаз [24, 25], данных дифференциальной сканирующей калориметрии из работы [19] и результатов настоящего исследования был построен фрагмент диаграммы состояния квазибинарной системы  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5-\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ , представленный на рис. 2в.

На основании анализа рентгеновских данных установлено, что твердый раствор



**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  после обработки при  $1300^\circ\text{C}$  в сравнении с данными для  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  (а); заштрихованная область — область твердого раствора с общей формулой  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$ ; звездочками обозначены рефлексы, относящиеся к фазе  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ . Сравнение вида рентгенограмм в интервале углов  $29^\circ$ – $31^\circ$  для образцов с  $x = 0.00, 0.05, 0.08, 0.20$  с  $t_{\text{обр}} = 1300^\circ\text{C}$  (б). Сопоставление вида рентгенограмм для образца с  $x = 0.30$  с  $t_{\text{обр}} = 1300$  и  $1400^\circ\text{C}$  (в). Пример обработки рентгенограммы для образца с  $x = 0.30$  с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$  (г).



**Рис. 2.** Кривые охлаждения образцов  $(1 - x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ :  $x = 0.20$  (1);  $0.30$  (2);  $0.40$  (3);  $0.50$  (4) (а), треугольник Таммана (б) и фрагмент диаграммы состояния квазибинарной эвтектической системы  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5-\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  (в).

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$ , где  $x \leq 0.05$

Образец	$t_{\text{обр}}$	$\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$					
		пр. гр.	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$c/a$	$V, \text{\AA}^3$
$x = 0.00$	1300°C	<i>Ibm2</i>	6.079(5)	16.744(6)	5.950(2)	0.978	605.7(2)
$x = 0.02$	1300°C/1400°C	<i>Ibm2</i>	6.040(5)	16.835(7)	5.955(3)	0.985	605.6(3)
$x = 0.05$	1300°C/1400°C	<i>Ibm2</i>	6.025(5)	16.860(7)	5.960(2)	0.989	605.5(2)

$\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$  ( $0 < x \leq 0.05$ ) изоструктурен индату бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , имеет ромбическую сингонию и наиболее точно может быть описан пр. гр. *Ibm2* (табл. 1). Замещение позиций  $\text{In}^{3+}$  ионом  $\text{Nb}^{5+}$ , имеющим меньший радиус ( $r(\text{In}^{3+}) = 0.94 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Nb}^{5+}) = 0.78 \text{ \AA}$  (для КЧ = 6) [26]), по мере увеличения концентрации допанта приводит к снижению объема элементарной ячейки. Большой заряд допанта компенсируется увеличением числа атомов кислорода, т.е. происходит частичное заполнение структурных кислородных вакансий, приводящее к их локальному разупорядочению. В связи с этим параметры элементарной ячейки меняются

сложным образом: происходит незначительное снижение параметра  $a$  и некоторое увеличение параметров  $b$  и  $c$ . Отношение параметров  $c/a$  стремится к единице, что отражает уменьшение ромбических искажений.

В образцах с  $x > 0.05$  (рис. 1, табл. 2) фиксируется основная фаза, которая, вероятно, соответствует твердому раствору состава близкого к  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$ , и фаза  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ , описываемая кубической структурой одинарного перовскита. Параметр элементарной ячейки  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$   $a = 4.145(4) \text{ \AA}$ , что согласуется с данными [27, 28]. Таким образом, более корректное описание композиционной области соответ-

**Таблица 2.** Параметры элементарных ячеек образцов  $(1 - x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ , где  $x > 0.05$ , с температурой обработки 1300 и 1400°C

Образец		$t_{\text{обр}}$	$\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$				$\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	
			пр. гр.	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	пр. гр.	$a, \text{\AA}$
$x = 0.07$	$y = 0.02$	1300°C	<i>Ibm2</i>	6.025(5)	16.862(2)	5.959(8)	<i>Pm3m</i>	4.145(4)
		1400°C	<i>Ibm2</i>	6.025(3)	16.862(7)	5.960(1)	<i>Pm3m</i>	4.145(4)
$x = 0.20$	$y = 0.15$	1300°C	<i>Ibm2</i>	6.026(1)	16.859(5)	5.958(5)	<i>Pm3m</i>	4.145(4)
		1400°C	<i>I4cm</i>	5.949(9)	5.949(9)	16.899(5)	<i>Pm3m</i>	4.145(4)
$x = 0.30$	$y = 0.25$	1300°C	<i>Ibm2</i>	6.025(7)	16.859(6)	5.960(1)	<i>Pm3m</i>	4.145(4)
		1400°C	<i>I4cm</i>	5.947(3)	5.947(3)	16.901(7)	<i>Pm3m</i>	4.145(4)
$x = 1.00$		1300°C	—				<i>Pm3m</i>	4.145(4)

ствует общей формуле  $(1 - y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ . Для образцов с небольшим содержанием второй фазы ( $x < 0.20$ ,  $y < 0.25$ ) и температурой обработки 1300 и 1400°C принципиального отличия в рентгеновских данных нет. Для образцов с большим значением  $x$ , обработанных выше температуры эвтектики ( $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$ ), установлено, что структура матричной фазы изменяется (рис. 1в, г) и становится тетрагональной (пр. гр. *I4cm*), что соответствует высокотемпературной модификации  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  с разупорядоченным расположением кислородных вакансий [6].

#### Морфология и микроструктура образцов

СЭМ-изображения сколов керамики образцов  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$  ( $0 < x \leq 0.05$ ) представлены однородными зернами размером  $\sim 10$  мкм с характерной террасоподобной структурой (рис. 3а, 3б), присутствие зерен иной морфологии не наблюдается, межзеренная область чистая, что дополнительно подтверждает образование твердого раствора. Композиционные образцы морфологически неоднородны: на сколе керамического образца с  $x = 0.07$  ( $t_{\text{обр}} = 1300^\circ\text{C}$ ) наблюдаются крупные зерна с характерной морфологией основной фазы  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$ , на их поверхности находятся значительно меньшие по размеру (1–2 мкм) частицы фазы  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  (рис. 3в). На рис. 3г представлено СЭМ-изображение порошка образца с  $x = 0.20$ . Для него также можно различить округлые зерна основной фазы твердого раствора и меньшие по размеру зерна неправильной формы, относящиеся к фазе  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ .

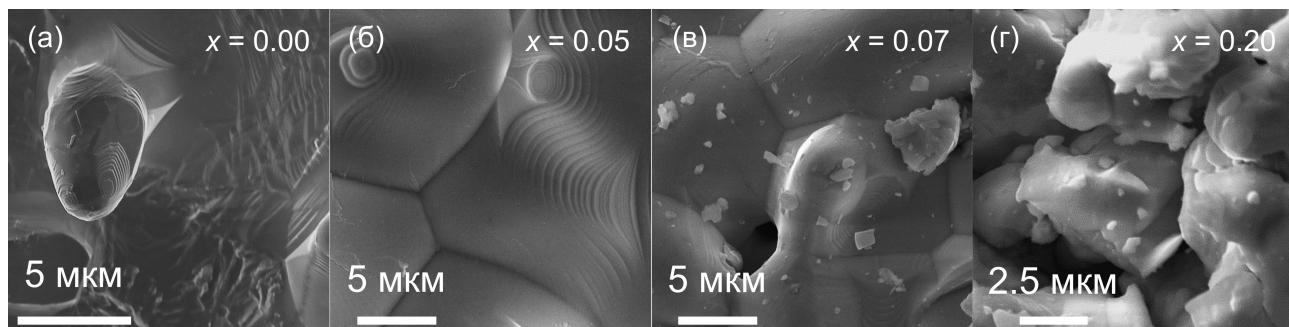
В различных областях съемки фиксируется элементный состав (табл. 3), близкий либо к составу твердого раствора  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$ , либо к составу фазы  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ .

Для композиционных образцов обработка при  $1400^\circ\text{C}$  (обработка выше эвтектической температуры) приводит к существенному изменению микроструктуры (рис. 4). Для образцов с  $x = 0.07$  и 0.20 на поверхности матричной фазы наблюдается слой из кристаллитов, появившихся вследствие кристаллизации расплава эвтектического состава, при этом отдельные зерна гетерогенного донанта в явном виде не выявлены. На СЭМ-изображениях композита с малым содержанием второй фазы ( $x = 0.07$ ) наблюдаются крупные зерна основной фазы с покрытием из высокодисперсных включений дендритной формы. При увеличении количества второй фазы вид включений меняется: для образца с  $x = 0.20$  наблюдаются мелкие кристаллиты полусферической формы размером 20–50 нм.

#### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Типичный вид годографов импеданса для образцов  $(1 - x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  представлен на рис. 5а. Годографы импеданса во всем температурном интервале съемки представлены фрагментами несимметричной дуги, отражающей суммарный вклад объемного и зернограничного сопротивления.

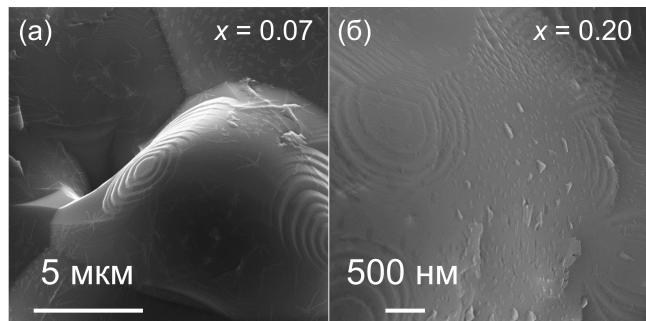
Увеличение значения  $x$  приводит к изменению поведения электропроводности образцов в зависимости от температуры (рис. 6). При высоких температурах в области структурного пере-



**Рис. 3.** СЭМ-изображения скола керамических образцов с  $x = 0.00$  (а),  $0.05$  (б),  $0.07$  (в) и порошка образца с  $x = 0.20$  (г) с  $t_{\text{обр}} = 1300^{\circ}\text{C}$ .

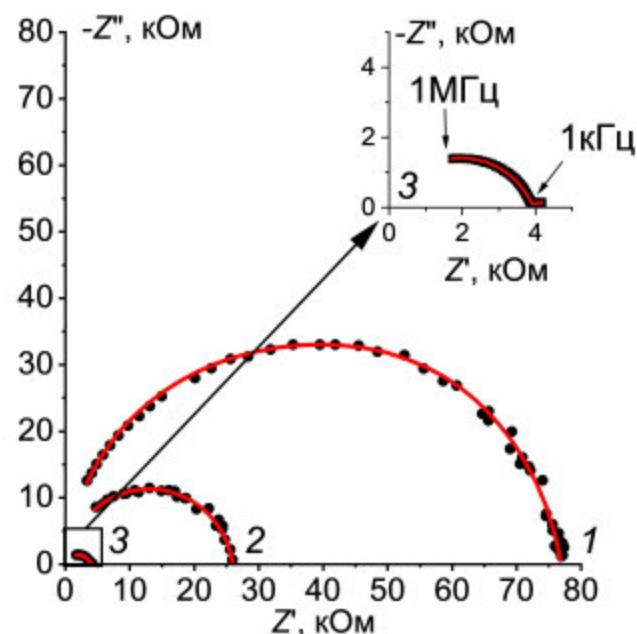
**Таблица 3.** Элементный состав образцов  $(1 - x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ , где  $x = 0.05, 0.07$  и  $0.20$

Образец	Теоретическое содержание, ат. %			Эксперимент. содержание, ат. %		
	Ba	In	Nb	Ba	In	Nb
$\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$	50	48.7	1.3	52.4	46.3	1.3
	50	48.7	1.3	52.7	46.3	1.0
Керамика $x = 0.07$	$\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	50	25	25	—	—
	$\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$	50	48.7	1.3	50.1	47.8
Порошок $x = 0.20$	$\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	50	25	25	47.3	28.2
	$\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$	50	25	25	—	24.5



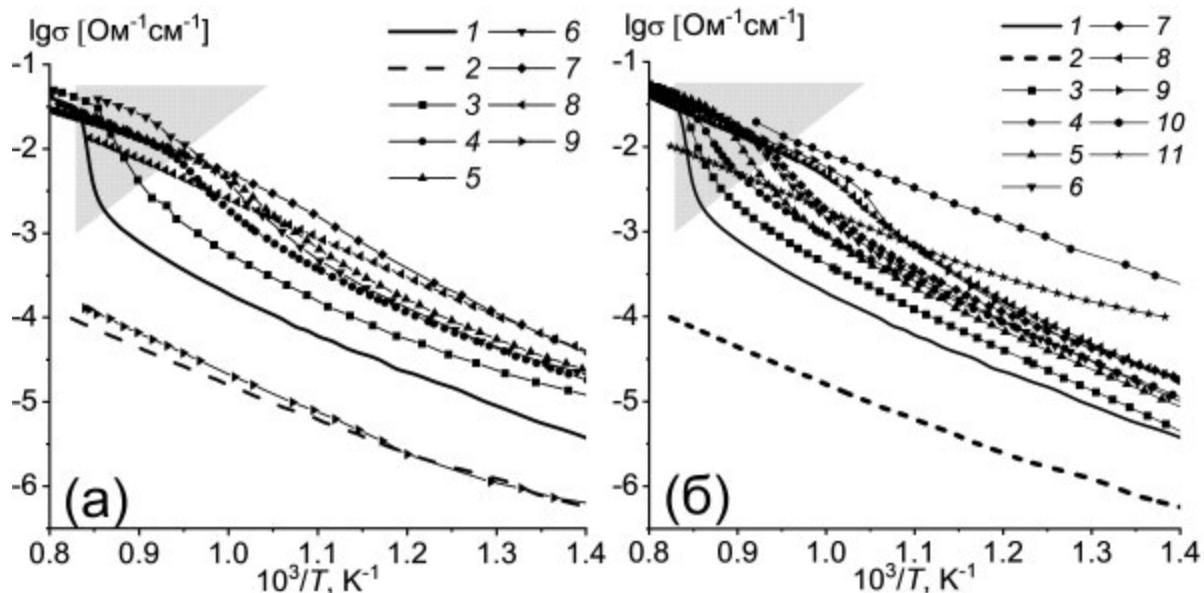
**Рис. 4.** СЭМ-изображения скола керамических образцов с  $x = 0.07$  (а),  $0.20$  (б) с обработкой при  $1400^{\circ}\text{C}$ .

хода порядок–беспорядок (заштрихованное поле на рис. 6), где для индата бария наблюдается скачок электропроводности, для образцов  $(1 - x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  наблюдается уменьшение величины этого скачка и его смещение в низкотемпературную область. Для составов с малым значением  $x$  (как твердых растворов, так и композитов с малым содержанием гетерогенной добавки) сохраняется скачок на зависимостях электропроводности, соответствующий структурному переходу основной фазы из ромбической модификации в тетрагональную. Для гетерогенных образцов  $x \geq 0.2$  с темпе-

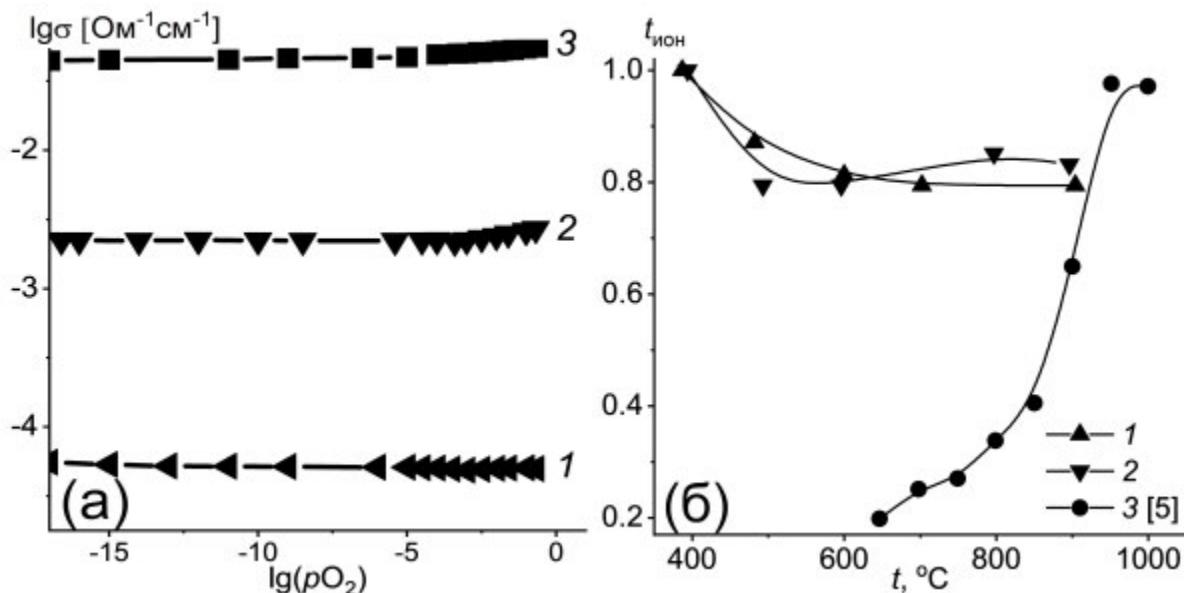


**Рис. 5.** Типичный вид годографов импеданса образцов с  $t_{\text{обр}} = 1400^{\circ}\text{C}$  и  $x = 0.02$  (1),  $0.05$  (2),  $0.20$  (3), данные приведены для температуры  $400^{\circ}\text{C}$ .

ратурой обработки выше эвтектической ( $1400^{\circ}\text{C}$ ) (рис. 6б) скачков или перегибов на температурной зависимости электропроводности не наблю-



**Рис. 6.** Температурные зависимости электропроводности для образцов  $(1 - x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  с  $t_{\text{обр}} = 1300^\circ\text{C}$  и  $x = 0.00$  (1); 1.00 (2); 0.02 (3); 0.05 (4); 0.07 (5); 0.08 (6); 0.20 (7); 0.30 (8); 0.90 (9) (а), с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$  и  $x = 0.00$  (1); 1.00 (2); 0.01 (3); 0.02 (4); 0.03 (5); 0.04 (6); 0.05 (7); 0.07 (8); 0.08 (9); 0.20 (10); 0.50 (11) (б). Заштрихованная область — область структурного перехода типа порядок—беспорядок для матричной фазы.



**Рис. 7.** Изотермы зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для образца с  $x = 0.20$  с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$ : 1 – 390; 2 – 600; 3 – 905°C (а); полите́рмы рассчитанных ионных чисел переноса для образцов  $(1 - x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  с  $x = 0.20$  (1), 0.30 (2) (б) в сравнении с  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  (3) [5].

дается, что соответствует рентгеновским данным. Для композитов с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$  происходит стабилизация разупорядоченной высокопроводящей модификации основной фазы.

При исследовании электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода в широком температурном интервале подтвержден преимущественно ионный характер элек-

тропроводности образцов (рис. 7а). Изотермические зависимости электропроводности почти не зависят от  $p\text{O}_2$  (наблюдаются широкое падение электролитической проводимости), только в области высокого парциального давления кислорода наблюдается небольшой положительный наклон, что говорит о незначительном вкладе электронной проводимости  $p$ -типа. Учиты-

ваяя, что электропроводность фаз  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  [5] и  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  [28] в сухом воздухе определяется кислородно-ионным и дырочным переносом, можно утверждать, что для образцов  $(1 - x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  при температурах 400–900°C в широком интервале  $p\text{O}_2 = 10^{-15}$ –0.21 атм в сухой атмосфере доминирует кислородно-ионный перенос.

Расчет ионных чисел переноса проводили на основе данных по электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода, применяя подход, описанный в работе [29]. Электролитическая проводимость в сухой атмосфере определяется кислородно-ионным переносом. Следовательно, значения кислородно-ионной проводимости можно определить из электролитической области. Для расчета ионных чисел переноса использовали отношение значений кислородно-ионной и общей электропроводности. Расчетные ионные числа переноса в атмосфере сухого воздуха для композиционных образцов при температурах <900°C значительно выше, чем для индата бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  (рис. 7б).

Построена концентрационная зависимость общей электропроводности (рис. 8). Чтобы исключить влияние на электропроводность разницы в плотности керамических образцов, обработанных при разных температурах, при варьировании содержания добавки  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ,

выполнены измерения относительной плотности ( $\rho$ ), открытой ( $\Pi_{\text{откр}}$ ), закрытой ( $\Pi_{\text{закр}}$ ) и общей пористости ( $\Pi_{\text{общ}}$ ) методом гидростатического взвешивания. Результаты представлены в табл. 4.

Таким образом, плотность керамических образцов значимо не изменяется, а варьируется в пределах 77.5–85.8%, т.е. не может оказывать существенного влияния на значения электропроводности.

Для области твердых растворов  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$  ( $x \leq 0.05$ ) рост электропроводности можно интерпретировать с точки зрения донорного замещения ионов  $\text{In}^{3+}$  на  $\text{Nb}^{5+}$ . Количество вакансий в кислородно-ионной подрешетке немного уменьшается, но из-за эффекта их локального разупорядочения при снижении концентрации происходит увеличение подвижности ионов кислорода, что обеспечивает рост электропроводности. Аналогичные эффекты наблюдаются при замещении позиций индия в  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  другими донорными допантами [12, 30, 31]. Температура обработки керамики не оказывает существенного влияния на значения электропроводности твердых растворов.

Для композиционных образцов с температурой обработки 1300°C (ниже эвтектической температуры) независимо от содержания гетерогенного допанта, а также для композиционных об-

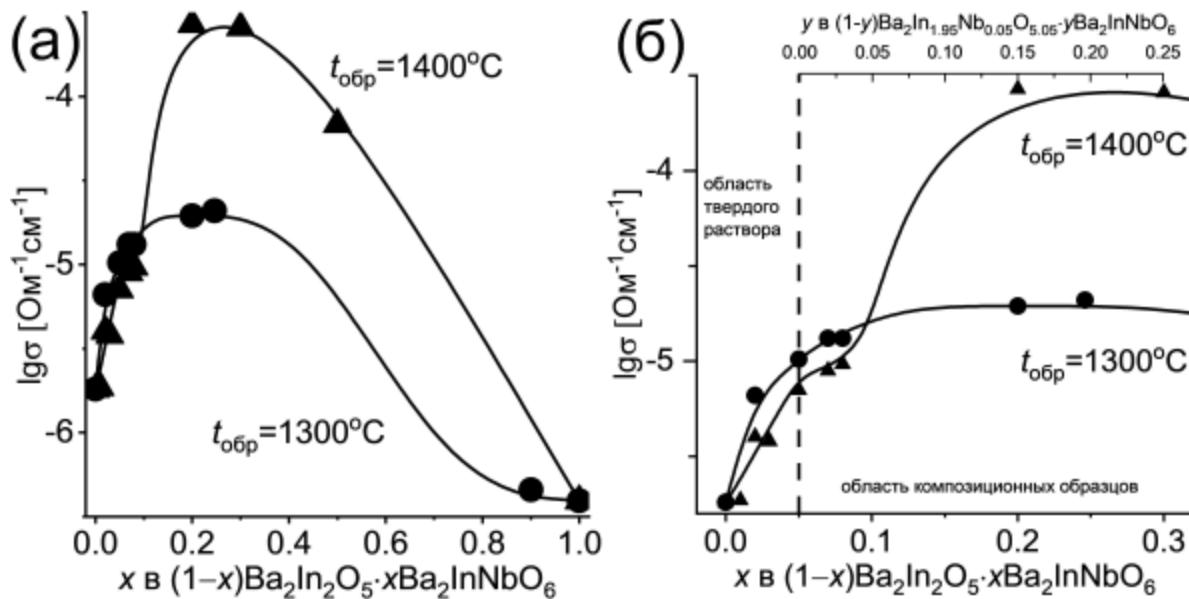


Рис. 8. Концентрационная зависимость общей электропроводности образцов  $(1 - x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  в сухой атмосфере воздуха при 500°C в интервале  $0.00 \leq x \leq 1.00$  (а) и в интервале  $0.00 \leq x \leq 0.30$  (б)

**Таблица 4.** Результаты определения плотности и пористости методом гидростатического взвешивания для образцов  $(1 - x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ , где  $x = 0.05, 0.07$  и  $0.20$ , с различной температурой термообработки

$x (t_{\text{обр}})$	$\rho, \%$	$\Pi_{\text{откр}}, \%$	$\Pi_{\text{закр}}, \%$	$\Pi_{\text{общ}}, \%$
0.05 (1300°C)	83.5	10.34	6.18	16.52
0.05 (1400°C)	83.8	11.43	4.80	16.23
0.07 (1300°C)	84.2	9.13	6.66	15.79
0.07 (1400°C)	86.0	3.35	10.67	14.02
0.20 (1300°C)	77.5	14.35	8.17	22.52
0.20 (1400°C)	85.8	2.66	11.53	14.19

разцов с  $x < 0.20$  ( $y < 0.15$ ) с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$  происходит незначительное увеличение электропроводности. Существенное увеличение электропроводности фиксируется для композиционных образцов с  $x \geq 0.20 - 0.30$  ( $y \geq 0.15 - 0.25$ ) с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$  (выше эвтектической температуры): увеличение электропроводности по сравнению с индатом бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  достигает 2 порядков, а по сравнению с граничным твердым раствором  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$  эффект составляет около 1 порядка. При дальнейшем увеличении содержания низкопроводящей фазы  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  электропроводность композиционных образцов закономерно снижается.

Поведение концентрационной зависимости электропроводности, а именно ее прохождение через максимум, обусловлено: 1) гомогенным допированием в случае твердых растворов  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$  ( $x < 0.20$ ) и 2) гетерогенным допированием для композиционных образцов  $(1 - y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  ( $y \geq 0.15$ ) с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$  (выше эвтектической).

#### Обсуждение природы композиционного эффекта

В настоящей работе возникновение композиционного эффекта проводимости обусловлено изменением морфологии и микроструктуры композиционных образцов в ходе термообработки. Обработка композиционных образцов при температуре выше эвтектической приводит к образованию расплава эвтектического состава и его последующей кристаллизации в ходе охлаждения. Это сопровождается образованием на поверхности основной фазы слоя кристаллитов субмикронного размера.

С одной стороны, появление слоя кристаллитов может приводить к росту электропровод-

ности за счет размерного эффекта: на каждом из кристаллитов образуется более разупорядоченный приповерхностный слой, в котором значительно облегчены процессы миграции ионных носителей. Для индата бария установлено, что уменьшение зерен до наноразмерного состояния приводит к стабилизации тетрагональной модификации  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  с разупорядоченной кислородно-ионной подрешеткой [32]. В нашем случае основная фаза является твердым раствором на основе индата бария состава  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$ , что уже определяет частичное разупорядочение кислородных вакансий вследствие уменьшения их концентрации, а потому облегчает стабилизацию тетрагональной модификации при уменьшении размера зерен. Действительно, на температурных зависимостях электропроводности композиционных образцов с  $0.05 < x < 0.20$  с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$  эффект резкого изменения электропроводности, сопровождающий для матричной фазы структурный переход порядок–беспорядок, слажен и смешен в область низких температур.

С другой стороны, эффект резкого увеличения электропроводности для композиционных образцов с  $x = 0.2, 0.3$  связан преимущественно с переходом основной фазы твердого раствора в разупорядоченную тетрагональную модификацию. Стабилизацию разупорядоченной структуры в присутствии второй фазы при обработке выше температуры эвтектики можно попытаться объяснить в рамках теории пространственного заряда [33]. Возникновение высокой концентрации точечных дефектов в приповерхностной области приводит к формированию двойного электрического слоя (ДЭС) в межфазном пространстве. При достижении определенного коли-

чественного состава образцов при  $x \geq 0.20$  возникает состояние суперпозиции: сильное межфазное взаимодействие слоя кристаллитов с поверхностью матричной фазы приводит к глубокому перекрыванию ДЭС [34–37] и, вероятно, индуцирует структурный переход в разупорядоченное высокопроводящее состояние, что подтверждается методом рентгенофазового анализа — зафиксирована тетрагональная модификация основной фазы твердого раствора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование фазового состава, морфологических особенностей и электрических свойств образцов в квазибинарной эвтектической системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ . Установлено влияние совместного гомогенного и гетерогенного допирования сложного оксида индата бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  на его структурные и морфологические особенности, что обуславливает поведение электрических свойств. Установлено формирование узкой области гомогенности в системе  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  до  $x \leq 0.05$  с общей формулой твердых растворов  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$ , а также композиционной области с  $x > 0.05$   $(1-y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ . Морфология и микроструктура композиционных образцов зависят от температуры обработки. При обработке выше температуры эвтектики зерна основной фазы твердого раствора покрыты слоем кристаллитов субмикронного размера, образующихся в ходе кристаллизации эвтектики.

Доказано, что общая электропроводность в атмосфере сухого воздуха определяется преимущественно переносом ионов кислорода. Эффект увеличения электропроводности образцов обусловлен следующими факторами: 1) для однофазных составов с  $x \leq 0.05$  влияние оказывает донорное замещение части позиций индия на ионы ниобия, что снижает количество вакансий, приводит к локальному разупорядочению в кислородно-ионной подрешетке и увеличивает подвижность ионов кислорода; 2) при  $x > 0.05$  для гетерогенных образцов  $(1-y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  наблюдается композиционный эффект проводимости, обусловленный формированием специфической морфологии в процессе термообработки, что при  $x \geq 0.20$  ( $y \geq 0.15$ ) сопровождается стабилизаци-

ей высокотемпературной модификации матричной фазы. Наибольший эффект увеличения электропроводности достигается для композиционных образцов с  $x = 0.20, 0.30$  ( $y = 0.15, 0.25$ ), обработанных при температуре выше эвтектической. Для состава с  $x = 0.20$  ( $y = 0.15$ ) при температуре 700°C электропроводность в сухом воздухе равна  $6.5 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект №123031300049-8).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Laguna-Bercero M.A.* // J. Power Sources. 2012. V. 203. P. 4.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.019>
2. *Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 627.  
<https://doi.org/10.1070/RCR5014>
3. *Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 77. P. 73222.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA13347A>
4. *Касьянова А.В., Руденко А.О., Лягаева Ю.Г. и др.* // Мембранные и мембранные технологии. 2021. V. 11. № 2. P. 83.  
<https://doi.org/10.1134/S221811722102005X>
5. *Zhang G.* // Solid State Ion. 1995. V. 82. № 3–4. P. 161.  
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00196-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00196-2)
6. *Speakman S.* // Solid State Ionics. 2002. V. 149. № 3–4. P. 247.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00175-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00175-3)
7. *Noirault S., Quarez E., Piffard Y. et al.* // Solid State Ionics. 2009. V. 180. № 20–22. P. 1157.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.06.010>
8. *Kochetova N.A., Alyabyshova I.V., Animitsa I.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 51. № 9. P. 877.  
<https://doi.org/10.1134/S1023193515090086>
9. *Mancini A., Shin J.F., Orera A. et al.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 1. P. 50.  
<https://doi.org/10.1039/C1DT11660F>
10. *Pring A., Tarantino S.C., Tenailleau C. et al.* // Am. Mineral. 2008. V. 93. № 4. P. 591.  
<https://doi.org/10.2138/am.2008.2610>
11. *Ito S., Mori T., Yan P. et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 8. P. 4688.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA27418H>

12. *Rolle A., Giridharan N.V., Roussel P. et al.* // MRS Proceedings. 2004. V. 835. P. K2.4.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-835-K2.4>
13. *Shin J.F., Orera A., Apperley D.C. et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 3. P. 874.  
<https://doi.org/10.1039/C0JM01978J>
14. *Tarasova N., Animitsa I.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 739. P. 353.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.317>
15. *Uvarov N.F.* // J. Solid State Electrochem. 2011. V. 15. № 2. P. 367.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-008-0739-4>
16. *Bagryantseva I.N., Ponomareva V.G.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 12. P. 1276.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168516120025>
17. *Guseva A.F., Pestereva N.N., Pyrlik E.V. et al.* // Inorg. Mater. 2022. V. 58. № 6. P. 612.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168522060036>
18. *Guseva A.F., Pestereva N.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 3. P. 363.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622602525>
19. *Alyabysheva I.V., Kochetova N.A., Matveev E.S. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci: Phys. 2017. V. 81. № 3. P. 384.  
<https://doi.org/10.3103/S1062873817030030>
20. *Kochetova N., Alyabysheva I., Animitsa I.* // Solid State Ionics. 2017. V. 306. P. 118.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.03.021>
21. *Kochetova N.A., Alyabysheva I.V., Matveev E.S. et al.* // J. Siberian Federal University. Chem. 2023. V. 16. № 3. P. 383.
22. *Martinez J.-R., Mohn C.E., Stolen S. et al.* // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 12. P. 3388.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.09.034>
23. *Ruseikina A.V., Andreev O.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 611.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1705021X>
24. *Kalinina T.A., Lykova L.N., Kovba L.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1983. V. 28. № 2. P. 466.
25. *Baller F.* Dissertation in Chemistry. Universitat Osnabruck, Osnabruck, 1996.
26. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 1976. V. 32. № 5. P. 751.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
27. *Yin J., Zou Z., Ye J.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 1. P. 61.  
<https://doi.org/10.1021/jp026403y>
28. *Kochetova N.A., Alyabysheva I.V., Matveev E.S. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 6. P. 658.  
<https://doi.org/10.1134/S102319351706009X>
29. *Quarez E., Noirault S., Caldes M.T. et al.* // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 4. P. 1136.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.086>
30. *Kochetova N.A., Alyabysheva I.V., Belova K.G. et al.* // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 11. P. 1120.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168515110047>
31. *Hideshima N., Hashizume K.* // Solid State Ionics. 2010. V. 181. № 37–38. P. 1659.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.09.029>
32. *Rey J.F.Q., Ferreira F.F., Muccillo E.N.S.* // Solid State Ionics. 2008. V. 179. № 21–26. P. 1029.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.007>
33. *Maier J.* // Prog. Solid State Chem. 1995. V. 23. № 3. P. 171.  
[https://doi.org/10.1016/0079-6786\(95\)00004-E](https://doi.org/10.1016/0079-6786(95)00004-E)
34. *Maier J.* // Electrochim. 2000. V. 68. № 6. P. 395.  
<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.68.395>
35. *Maier J.* // Solid State Ionics. 2003. V. 157. № 1–4. P. 327.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00229-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00229-1)
36. *Maier J.* // Nat. Mater. 2005. V. 4. № 11. P. 805.  
<https://doi.org/10.1038/nmat1513>
37. *Maier J.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 1. P. 348.  
<https://doi.org/10.1021/cm4021657>

**CORRELATION BETWEEN ELECTRICAL PROPERTIES  
AND STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS  
OF SAMPLES IN THE QUASI-BINARY EUTECTIC SYSTEM**



**E. S. Matveev<sup>a</sup>, \* , N. A. Kochetova<sup>a</sup>, I. V. Alyabysheva<sup>a</sup>, I. E. Animitsa<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Ural Federal University named after first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

*\*e-mail: Egor.Matveev@urfu.ru*

The structural and morphological properties of samples in the eutectic system Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Ba<sub>2</sub>InNbO<sub>6</sub> were studied when processed below and above the eutectic temperature. Has been determined the presence of a narrow region of homogeneity – solid solution Ba<sub>2</sub>In<sub>2-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>5+x</sub> ( $x \leq 0.05$ ) and the formation of composites of composition (1 – y)Ba<sub>2</sub>In<sub>1.95</sub>Nb<sub>0.05</sub>O<sub>5.05</sub> · yBa<sub>2</sub>InNbO<sub>6</sub>. In composites with  $y \geq 0.15$  for the main phase, a structure with a disordered arrangement of oxygen vacancies is stabilized. The total electrical conductivity in a dry air atmosphere is determined primarily by oxygen-ion transfer and increases for both solid solution and composites; the maximum increase by ~2 orders of magnitude is observed for composite samples with  $y = 0.15, 0.25$ , processed above the eutectic temperature. The increase in electrical conductivity is due to the combined influence of structural and morphological factors. Composites processed above the eutectic temperature are characterized by a special morphology – a layer of submicron-sized crystallites is formed on the surface of the grains of the main phase during crystallization of the eutectic, which determines the appearance of the compositional effect of electrical conductivity.

*Keywords:* complex oxides, oxygen-ion conductivity, composite eutectic electrolytes