

Научная статья
УДК 538.915
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.001

ВЛИЯНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СТАННАТА БАРИЯ

Вероника Маратовна Зайнуллина^{1, 2}, Михаил Аркадьевич Коротин², Максим Игоревич Власов³

¹Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

²Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

³Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

¹veronika@ihim.uran.ru, v.zajnullina@yandex.ru

Аннотация

Методом когерентного потенциала выполнены расчеты электронных спектров кубических твердых растворов $\text{BaSnO}_{3-\delta}$, $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$, BaSnO_3H_y и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3\text{H}_y$, где $0 \leq x \leq 0,37$, $0 \leq y \leq 0,37$. Формирование новых состояний в центре энергетической щели BaSnO_3 наблюдается только для нестехиометрического $\text{BaSnO}_{2,875}$ и приводит к уменьшению энергетической щели до 0,9 эВ. Расчетная тенденция увеличения величины энергетической щели с ростом концентрации скандия в гидратированных твердых растворах $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3\text{H}_y$, где $x = y$, хорошо описывает экспериментальные оптические данные для этого протонного проводника.

Ключевые слова:

электронные и оптические свойства, дефекты замещения и внедрения, кубический твердый раствор станната бария, протонный проводник, метод когерентного потенциала

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по темам государственного задания Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук № 124020600007-8, Института физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук № 122021000039-4, Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук № 124032000068-8.

Финансирование:

государственное задание по темам НИР № 124020600007-8, № 122021000039-4, № 124032000068-8.

Для цитирования:

Зайнуллина В. М., Коротин М. А., Власов М. И. Влияние многокомпонентного легирования на электронные свойства станната бария // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.001.

Original article

INFLUENCE OF MULTICOMPONENT DOPING ON THE ELECTRONIC PROPERTIES OF BARIUM STANNATE

Veronika M. Zainullina^{1, 2}, Michael A. Korotin², Maxim I. Vlasov³

¹Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

²M. N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
Ekaterinburg, Russia

³Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, Russia

¹veronika@ihim.uran.ru, v.zajnullina@yandex.ru

Abstract

The coherent potential method was used to calculate the electronic spectra of cubic $\text{BaSnO}_{3-\delta}$, $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$, BaSnO_3H_y , and $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3\text{H}_y$ solid solutions where $0 \leq x \leq 0,37$, $0 \leq y \leq 0,37$. The formation of new states in the center of the BaSnO_3 energy gap is observed only for non-stoichiometric $\text{BaSnO}_{2,875}$ and leads to a decrease in the energy gap to 0,9 eV. The calculated trend of increasing the energy gap in hydrated solid solutions $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3\text{H}_y$ where $x = y$, describes well the experimental optical data for this proton conductor.

Keywords:

electronic and optical properties, substitution and interstitial defects, cubic barium stannate solid solution, proton conductor, coherent potential method

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences № 124020600007-8, M. N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences № 122021000039-4, Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences № 124032000068-8.

Funding:

State task on the topic of research № 124020600007-8, № 122021000039-4, № 124032000068-8.

For citation:

Zainullina V. M., Korotin M. A., Vlasov M. I. Influence of multicomponent doping on the electronic properties of barium stannate // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.001.

Введение

Твердые растворы на основе станната бария $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}\text{H}_y$ привлекают внимание исследователей в первую очередь в качестве перспективного протонного проводника. Транспортные и оптические свойства станната бария определяются типом и концентрацией дефектов замещения и внедрения и содержанием кислорода ($3-\delta$). Так, стехиометрический BaSnO_3 является полупроводником с величиной энергетической щели от 2,95 до 3,6 эВ [1; 2]. Легирование скандием приводит к увеличению величины энергетической щели (ЭЩ) твердых растворов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3\text{H}_y$ до значений 3,6–4,0 эВ при $x = 0,37$. Одновременно введение акцепторной добавки позволяет регулировать концентрацию кислородных вакансий ($\delta \sim x/2$) в твердом растворе $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-x/2}$ и, как следствие, содержание протонов, инкорпорируемых в вакантные кислородные позиции в виде ОН-ионов из атмосферы, содержащей H_2O [3]. В то же время дефицит кислорода и легирование ионами $3d$ переходных металлов (Mn, Fe, Co) способствуют уменьшению ЭЩ станната бария до значений 1,8–2,8 эВ [4; 5].

С целью определения природы наблюдаемых закономерностей изменения величины ЭЩ были выполнены расчеты электронной структуры кубических твердых растворов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}\text{H}_y$ в зависимости от состава $0 \leq x \leq 0,37$; $0 \leq y \leq 0,37$ и $0 \leq \delta \leq 0,125$ методом когерентного потенциала [6; 7] с учетом данных нейтронной дифракции для $\text{BaSn}_{0,6}\text{Sc}_{0,4}\text{O}_3\text{H}_{0,4}$ [8]. Изучено влияние атомарных дефектов одного типа на электронный спектр станната бария в окрестности ЭЩ, таких как вакансии в подрешетке кислорода (состав $\text{BaSnO}_{2,875}$), атомы скандия в подрешетке олова ($\text{BaSn}_{0,875}\text{Sc}_{0,125}\text{O}_3$) и атомы водорода в межузельных позициях (фаза $\text{BaSnO}_3\text{H}_{0,125}$). Также выполнены расчеты электронной структуры станнатов бария $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3\text{H}_y$, одновременно легированных атомами скандия и атомами водорода, где $y = x$, моделирующих экспериментальные составы $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-x/2}$, отожженные во влажной атмосфере. На основе расчетов методом когерентного потенциала воспроизведена экспериментальная тенденция повышения ЭЩ в твердом растворе $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3\text{H}_y$ с ростом концентрации скандия. Показано, что эффект увеличения величины ЭЩ в $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3\text{H}_y$ обусловлен перераспределением вкладов $\text{Sn}5s$, $5p$, $4d$ и $\text{Sc}3d$ состояний в плотность состояний краев валентной полосы и зоны проводимости и отсутствием $4s$, $4p$, $3d$ состояний Sc и s состояний H в области ЭЩ BaSnO_3 .

Результаты и обсуждение

Электронный спектр стехиометрического BaSnO_3 (рис. 1, а) имеет полупроводниковый характер с величиной ЭЩ 3,01 эВ, близкой к экспериментальному значению 3,04 эВ. Вычисленный электронный спектр BaSnO_3 хорошо совмещается со спектрами рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии близкого состава $\text{Ba}_{0,97}\text{La}_{0,03}\text{SnO}_3$ [9]. В энергетическом интервале от 0 до -8,1 эВ располагается валентная полоса, состоящая из гибридных $\text{O}2p$ – $\text{Sn}5s$ – $\text{Sn}5p$ – $\text{Sn}4d$ состояний с доминированием вклада от $\text{Sn}5s$ (А пик), $\text{Sn}5p$ (В пик) и $\text{Sn}5p$, $\text{Sn}4d$ (С пик) функций. Выше по энергии (>3,1 эВ) находится зона проводимости, дно которой образовано $\text{Sn}5s$ состояниями. Начиная с энергии 4,6 эВ наблюдаются $\text{Ba}5d$ состояния (не показаны на рис. 1).

Дефицит кислорода в $\text{BaSnO}_{2,875}$ (рис. 1, *b*) приводит к формированию отдельного дополнительного пика в середине ЭЩ BaSnO_3 . Новый пик образован, в основном, состояниями кислородных вакансий с симметрии. Состояния кислородных вакансий с симметрии располагаются в зоне проводимости в интервале энергий от 3,4 до 6,5 эВ. Поскольку ион кислорода O^{2-} в решетке перовскита замещается вакансией с нулевым зарядом, каждая кислородная вакансия добавляет два электрона в систему. Эти избыточные (донорные) электроны полностью заполняют s-пик кислородных вакансий. Поэтому электронный спектр нестехиометрического станната $\text{BaSnO}_{2,875}$ имеет полупроводниковый характер с величиной ЭЩ между заполненным «вакансионным» s-пиком и дном зоны проводимости, равной 0,9 эВ (см. рис. 1, *b*). Тенденция уменьшения ЭЩ с ростом концентрации вакансий подтверждается экспериментальными результатами для восстановленного $\text{BaSnO}_{3-\delta}$ [5]. Отметим, что возможные электронные переходы из максимума «вакансионного» s-пика в максимум «вакансионного» p-пика ($s \rightarrow p$ возбуждения) имеют энергию около 1,8 эВ, близкую к экспериментальному значению 1,84 эВ [5].

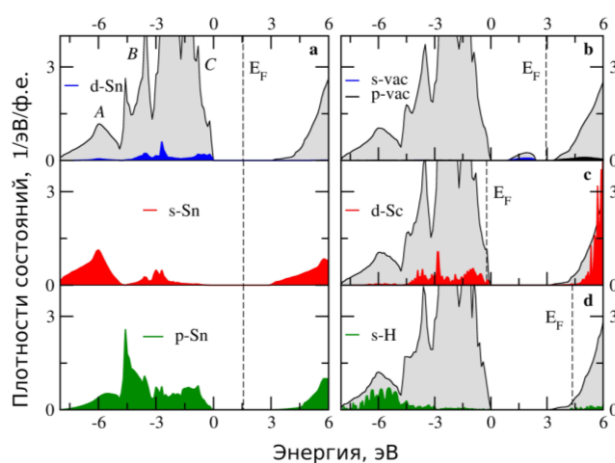


Рис. 1. Полные (серая область) и парциальные (цветные линии) плотности состояний кубических станнатов BaSnO_3 (*a*), $\text{BaSnO}_{2,875}$ (*b*), $\text{BaSn}_{0,875}\text{Sc}_{0,125}\text{O}_3$ (*c*) и $\text{BaSnO}_3\text{H}_{0,125}$ (*d*), вычисленные методом когерентного потенциала. Парциальные плотности состояний, за исключением состояний кислородных вакансий с симметрии, увеличены в 10 раз. Энергия уровня Ферми (E_F) показана вертикальной штриховой линией

Неупорядоченное распределение атомов скандия по подрешетке олова в составе $\text{BaSn}_{0,875}\text{Sc}_{0,125}\text{O}_3$ (рис. 1, *c*) практически не изменяет электронный спектр BaSnO_3 в окрестности ЭЩ, поскольку состояния скандия располагаются выше по энергии. Из рис. 1, *c* видно, что 3d состояния скандия локализованы в зоне проводимости начиная с энергии 4,0 эВ. Гибридные $\text{O}2p\text{--Sc}3d$ состояния присутствуют в интервале энергий от 0 эВ до -4,5 эВ и образуют пик у потолка валентной полосы. Уровень Ферми пересекает $\text{O}2p\text{--Sc}3d$ пик. Таким образом, при акцепторном легировании станната бария скандием электронный спектр $\text{BaSn}_{0,875}\text{Sc}_{0,125}\text{O}_3$ приобретает металлические свойства. При этом существенно изменяется природа состояний у потолка валентной полосы, а именно увеличивается плотность $\text{O}2p\text{--Sc}3d$ состояний и уменьшается вклад от $\text{O}2p\text{--Sn}5p\text{--Sn}4d$ состояний, которые формируют не прямые (2,9–3,1 эВ) и прямые (3,1–3,6 эВ) [1; 2] переходы электронов в BaSnO_3 .

Введение атомов водорода в межузельные позиции перовскита (рис. 1, *d*) приводит к формированию плотности s состояний атомов водорода у дна валентной полосы в интервале энергий от -8,1 до -2,9 эВ и в зоне проводимости при энергиях выше 4,2 эВ в электронном спектре $\text{BaSnO}_3\text{H}_{0,125}$. Межузельные атомы водорода не образуют новых состояний в ЭЩ BaSnO_3 . Уровень Ферми смещается в зону проводимости в соответствии с появлением в системе дополнительных (донорных) электронов от атомов водорода. Электронный спектр $\text{BaSnO}_3\text{H}_{0,125}$ имеет металлический характер.

Наконец, мы рассчитали электронный спектр станната бария $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3\text{H}_y$, легированного одновременно атомами скандия и водорода при разных концентрациях добавок. Из рис. 2 видно,

что электронные спектры таких гидратированных составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3\text{H}_y$ при $x = y = 0,1; 0,25; 0,37$ имеют полупроводниковый характер в соответствии с условием электронейтральности ($x = y$). Один атом скандия в позиции олова добавляет одну дырку в систему, а один атом водорода в межузельной позиции — один дополнительный электрон. Поэтому при $x = y$ все дополнительные дырки, появляющиеся при акцепторном легировании скандием, полностью компенсируются дополнительными электронами при введении атомов водорода в междоузлия. Вычисленная величина ЭЩ в $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3\text{H}_y$ при $x = 0,10; 0,25; 0,30; 0,37$ составляет 3,2; 3,5; 3,6; 3,7 эВ соответственно. Тенденция повышения величины ЭЩ хорошо описывает экспериментальные значения ЭЩ, установленные из спектров оптического поглощения для близких составов (рис. 3). Наблюдаемый эффект обусловлен перераспределением вкладов состояний $\text{Sn}5s, 5p, 4d$ и $\text{Sc}3d$ в плотность состояний в верхней части валентной зоны и смещением края зоны проводимости в сторону более высоких энергий в результате уменьшения гибридизации $\text{Sn}5s\text{--O}2p$ края зоны проводимости.

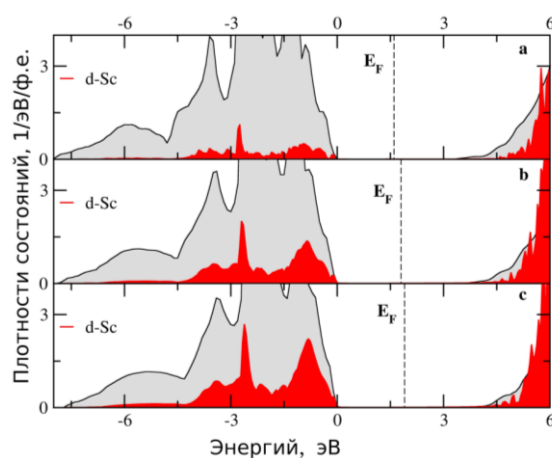


Рис. 2. Полные (серая область) плотности состояний кубического твердого раствора $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3\text{H}_y$ при $x = y = 0,1$ (a); $0,25$ (b); $0,37$ (c), вычисленные методом когерентного потенциала. Парциальные плотности состояний увеличены в 20 раз. Энергия уровня Ферми (E_F) показана вертикальной штриховой линией

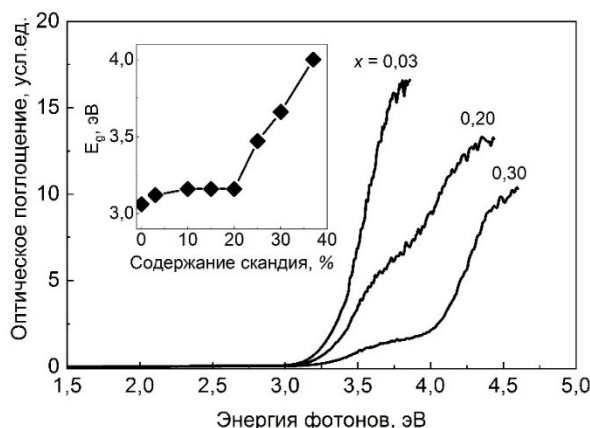


Рис. 3. Концентрационные зависимости оптического поглощения и величины ЭЩ кубических станнатов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-x/2}$, отожженных в атмосфере, содержащей H_2O

Выводы

Методом когерентного потенциала выполнены расчеты электронной структуры кубических станнатов, легированных скандием $\text{BaSn}_{0,875}\text{Sc}_{0,125}\text{O}_3$, атомами водорода $\text{BaSnO}_3\text{H}_{0,125}$ и вакансиями

$\text{BaSnO}_{2,875}$, и станнатов, легированных одновременно скандием и водородом $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3\text{H}_y$ в экспериментальном диапазоне изменения концентраций дефектов $x = y = 0,1; 0,25; 0,37$.

Дефицит кислорода в станнате бария приводит к формированию полностью заполненных электронами «вакансионных» состояний с симметрией в центре ЭШ BaSnO_3 . Для нестехиометрического состава $\text{BaSnO}_{2,875}$ получен спектр полупроводникового типа с ЭШ 0,9 эВ. При введении скандия в подрешетку олова или атомов водорода в межузельные позиции кубического станната бария электронный спектр приобретает металлический характер. Уровень Ферми пересекает гибридный $3d\text{Sc}-2p\text{O}$ пик валентной полосы в случае $\text{BaSn}_{0,875}\text{Sc}_{0,125}\text{O}_3$ и «погружен» в зону проводимости для $\text{BaSnO}_3\text{H}_{0,125}$. Гидратированные твердые растворы $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3\text{H}_y$ имеют спектр полупроводника. Концентрационная тенденция увеличения ЭШ от 3,1 до 3,7 эВ в $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3\text{H}_y$ хорошо воспроизводит экспериментальные оптические данные для этих фаз.

Список источников

1. Kim H. J., Kim U., Kim T. N., Kim J., Kim H. M., Jeon B.-G., Lee W.-J., Mun H.S., Hong K. T., Yu J., Char K., Kim K. H. Physical properties of transparent perovskite oxides $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ with high electrical mobility at room temperature // *Phys. Rev. B* 2012. Vol. 86. P. 165205-9.
2. Chambers S. A., Kaspar T. C., Prakash A., Haugstad G., Jalan B. Band alignment at epitaxial $\text{BaSnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ and $\text{BaSnO}_3/\text{LaAlO}_3(001)$ heterojunctions // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 108. P. 152104-4.
3. Putilov L., Shevyrev N., Mineev A., Farlenkov A., Medvedev D., Tsidilkovski V. Hydration of acceptor-doped BaSnO_3 : Implications of the bound states of ionic defects // *Acta Materialia*. 2020. Vol. 190. P. 70–80.
4. John J., Suresh S., Sivakumar M., Mahadevan Pillai V. P. Mn-doping induced property enhancement in laser ablated perovskite BaSnO_3 films suitable for optoelectronic applications // *Materials Lett.* 2024. Vol. 359. P. 135957-5.
5. Kim M., Lee B., Ju H., Kim J. Y., Kim J., Lee S. W. Oxygen-Vacancy-Introduced BaSnO_{3-d} Photoanodes with Tunable Band Structures for Efficient Solar-Driven Water Splitting // *Adv. Mater.* 2019. P. 1903316-9.
6. Коротин М. А., Скориков Н. А., Зайнуллина В., Курмаев Э. З., Лукоянов А. В., Анисимов В. И. Электронная структура нестехиометрических соединений в приближении когерентного потенциала // *Письма в ЖЭТФ*. 2011. Т. 94, № 11. С. 884–889.
7. Korotin M., Skorikov N., Anokhin A. Electronic structure and magnetic properties of low-dimensional nonstoichiometric rutile // *Phys. B*. 2017. V. 526. P. 14–20.
8. Kinyanjui F. G., Norberg S. T., Knee Ch. S., Ahmed I., Hull S., Buannic L., Hung I., Gan Zh., Blanc F., Grey C. P., Eriksson S. G. Crystal structure and proton conductivity of $\text{BaSn}_{0,6}\text{Sc}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$: insights from neutron powder diffraction and solid-state NMR spectroscopy // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4. P. 5088–5101.
9. Sallis S., Scanlon D. O., Chae S. C., Quackenbush N. F., Fischer D. A., Woicik J. C., Guo J.-H., Cheong S. W., Piper L. F. J. La-doped BaSnO_3 –Degenerate perovskite transparent conducting oxide: Evidence from synchrotron x-ray spectroscopy // *Appl. Phys. Letters*. 2013. Vol. 103. P. 042105-4.

References

1. Kim H. J., Kim U., Kim T. N., Kim J., Kim H. M., Jeon B.-G., Lee W.-J., Mun H. S., Hong K. T., Yu J., Char K., Kim K. H. Physical properties of transparent perovskite oxides $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ with high electrical mobility at room temperature. *Phys. Rev. B*, 2012, Vol. 86, pp. 165205-9.
2. Chambers S. A., Kaspar T. C., Prakash A., Haugstad G., Jalan B. Band alignment at epitaxial $\text{BaSnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ and $\text{BaSnO}_3/\text{LaAlO}_3(001)$ heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, Vol. 108, pp. 152104-4.
3. Putilov L., Shevyrev N., Mineev A., Farlenkov A., Medvedev D., Tsidilkovski V. Hydration of acceptor-doped BaSnO_3 : Implications of the bound states of ionic defects. *Acta Materialia*, 2020, Vol. 190, pp. 70–80.
4. John J., Suresh S., Sivakumar M., Mahadevan Pillai V. P. Mn-doping induced property enhancement in laser ablated perovskite BaSnO_3 films suitable for optoelectronic applications. *Materials Letters*, 2024, Vol. 359, pp. 135957-5.
5. Kim M., Lee B., Ju H., Kim J. Y., Kim J., Lee S. W. Oxygen-Vacancy-Introduced BaSnO_{3-d} Photoanodes with Tunable Band Structures for Efficient Solar-Driven Water Splitting. *Adv. Mater.*, 2019, pp. 1903316-9.
6. Korotin M. A., Skorikov N. A., Zainullina V. M., Kurmaev E. Z., Lukoyanov A. V., Anisimov V. I. Elektronnaya struktura nestekhiometricheskikh soedinenii v priblizhenii kogerentnogo potentsiala [Electronic structure of nonstoichiometric compounds in the coherent potential approximation]. *Pis'ma v zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki* [JETP Letters], 2011, Vol. 94, no. 11, pp. 884–889. (In Russ.).
7. Korotin M. A., Skorikov N. A., Anokhin A. O. Electronic structure and magnetic properties of low-dimensional nonstoichiometric rutile. *Phys. B*, 2017, V. 526, pp. 14–20.

8. Kinyanjui F. G., Norberg S. T., Knee Ch. S., Ahmed I., Hull S., Buannic L., Hung I., Gan Zh., Blanc F., Grey C. P., Eriksson S. G. Crystal structure and proton conductivity of $\text{BaSn}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$: insights from neutron powder diffraction and solid-state NMR spectroscopy. *J. Mater. Chem. A*, 2016, Vol. 4, pp. 5088–5101.
9. Sallis S., Scanlon D. O., Chae S. C., Quackebush N. F., Fischer D. A., Woicik J. C., Guo J.-H., Cheong S. W., Piper L. F. J. La-doped BaSnO_3 —Degenerate perovskite transparent conducting oxide: Evidence from synchrotron x-ray spectroscopy. *Appl. Phys. Letters*, 2013, Vol. 103, pp. 042105-4.

Информация об авторах

В. М. Зайнуллина — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ИХТТ УрО РАН и старший научный сотрудник ИФМ УрО РАН;

М. А. Коротин — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории рентгеновской спектроскопии;

М. И. Власов — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

V. M. Zainullina — PhD (Physics & Mathematics), Leading Researcher at ISSC UB RAS and Senior Researcher at IMP UB RAS, Ekaterinburg, Russia;

M. A. Korotin — DSc (Physics & Mathematics), Chief Researcher at the X-ray spectroscopy laboratory;

M. I. Vlasov — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 12.08.2025; одобрена после рецензирования 02.09.2025; принята к публикации 16.09.2025.
The article was submitted 12.08.2025; approved after reviewing 02.09.2025; accepted for publication 16.09.2025.