

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.(711+669+41+42):544.03:538.93:548.4

### ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ В МАНГАНИТАХ $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2023 г. И. А. Леонидов<sup>a</sup>, \*, Е. И. Константинова<sup>a</sup>, В. А. Литвинов<sup>a</sup>, А. Д. Коряков<sup>a</sup><sup>a</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: leonidov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 26.05.2023 г.

Принята к публикации 27.05.2023 г.

Манганиты  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15$  и  $0.20$ ) с перовскитоподобной структурой синтезированы на воздухе с использованием цитратно-нитратного метода получения прекурсоров. Показано, что при комнатной температуре составы с  $x = 0.05, 0.10$  и  $0.15$  имеют ромбическую структуру (пр. гр. *Pbnm*), при  $x = 0.2$  формируется тетрагональная структура (пр. гр. *I4/mcm*). Увеличение объема элементарной ячейки с ростом содержания лютеция объясняется увеличением концентрации ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , образование которых обеспечивает электропроводность ( $\sigma$ ) *n*-типа. Температурно-активированный характер электропроводности согласуется с адиабатическим механизмом переноса поляронов малого радиуса. Увеличение абсолютных значений коэффициента Зеебека ( $S$ ) с ростом температуры объясняется уменьшением концентрации ионов  $\text{Mn}^{3+}$  за счет их диспропорционирования на ионы  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . На основе температурных зависимостей  $S(T)$  и  $\sigma(T)$  в условиях, когда величина  $\delta \sim 0$ , рассчитаны константы равновесия реакции диспропорционирования, концентрации и подвижности носителей заряда.

**Ключевые слова:** манганиты, перовскит, электропроводность, коэффициент Зеебека

**DOI:** 10.31857/S0044457X23600536, **EDN:** LSXZZL

#### ВВЕДЕНИЕ

Перовскитоподобные манганиты  $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ;  $\text{Ln}$  = лантаноиды) используют как материалы с *n*-типом проводимости в термоэлектрических генераторах [1–4]. Наличие в составе этих сложных оксидов ионов  $\text{A}^{2+}$  и  $\text{Ln}^{3+/4+}$  приводит к одновременному сосуществованию ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , что обеспечивает электронный перенос в манганитах. В дополнение к высокой электропроводности ( $\sigma$ ) для эффективного преобразования тепла в электричество термоэлектрические материалы должны иметь высокий коэффициент Зеебека ( $S$ ).

Вместе с тем часто невозможно достичь сочетания максимальных значений функциональных характеристик в одном материале. Например, увеличение концентрации носителей заряда приводит к росту  $\sigma$  и падению абсолютных значений  $S$  [5]. Поскольку манганиты  $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  содержат активные ян-теллеровские (ЯТ) ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , локальные или кооперативные ЯТ-искажения кристаллической решетки оказывают влияние на структурные параметры и электронный транспорт в этих оксидах [6–9]. При описании электрофизических свойств манганитов необходимо также учитывать, что концентрация электронных

носителей заряда определяется не только содержанием ионов  $\text{Ln}^{3+}$ , но и диспропорционированием ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и кислородной нестехиометрией при повышенных температурах [10–12].

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию электронных проводников  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ . Основное внимание уделяется транспортным свойствам, важным для применения термоэлектриков, включая электропроводность и коэффициент Зеебека.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15$  и  $0.20$ ) получали по методу Печини. Исходные реагенты  $\text{SrCO}_3$  ( $\geq 99.0\%$ ),  $\text{CaCO}_3$  ( $99.6\%$ ),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ( $\geq 99.9\%$ ),  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ( $\geq 99.9\%$ ), взятые в необходимых количествах, при небольшом нагревании растворяли в азотной кислоте. В полученный раствор добавляли лимонную кислоту ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), количество

которой соответствовало количеству ионов  $\text{NO}_3^-$ , затраченных на образование нитратов  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$ ,  $\text{Lu(III)}$  и  $\text{Mn(III)}$ , и этиленгликоль ( $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ) до образования однородного вязкого геля. Соотношение  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  и  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  составляло 1 : 1. По-

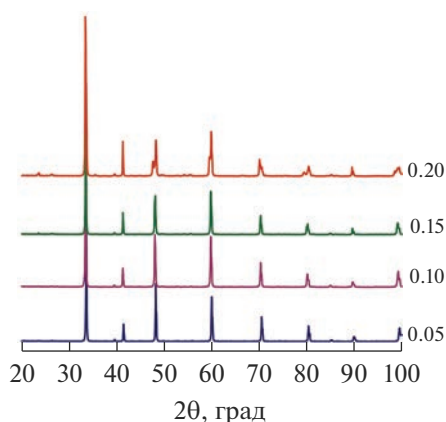


Рис. 1. Рентгенограммы образцов  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  с  $x = 0.05, 0.10, 0.15$  и  $0.20$  при комнатной температуре.

степенный нагрев приводил к высыханию геля с последующим его воспламенением и горением. Полученные продукты горения измельчали и обжигали на воздухе при температуре 1223 К в течение 5 ч.

Полученный черный мелкодисперсный порошок прессовали под одноосной нагрузкой 2 кбар в таблетки толщиной 3–4 мм и диаметром 25 мм, которые спекали на воздухе при 1693 К в течение 30 ч. Подготовленные керамические образцы разрезали на прямоугольные бруски  $2 \times 2 \times 13$  мм для дальнейших измерений электропроводности и коэффициента Зеебека.

Фазовый анализ конечных продуктов проводили при комнатной температуре методом порошковой рентгеновской дифракции (РД) с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Рентгенограммы снимали в диапазоне углов  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $100^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Параметры решетки на основе данных РД определяли с использованием пакета PowderCell 2.4 [13].

Изменение массы образцов при варьировании температуры определяли с помощью термоанализатора Setaram TG-92 на воздухе. После выдержки при 1223 К в течение 10 ч образцы охлаждали со скоростью 1 град/мин. Для анализа использовали набор данных, собранных при охлаждении образцов.

Образец для измерения коэффициента Зеебека располагали вдоль естественного градиента температуры в печи. К торцам образца после пластин из Pt-фольги крепили две термопары S-типа; Pt-выводы термопар служили также датчиками термо-ЭДС. Результаты измерений были скорректированы с учетом термо-ЭДС платины [14]. Электропроводность измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе. Второй образец помещали в поперечном направлении рядом с серединой образца для измерения коэффициента Зеебека. Элек-

трические параметры измеряли с помощью вольтметра Solartron 7081.

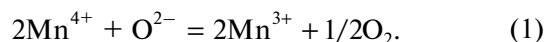
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Структурные свойства и кислородная нестехиометрия

Рентгенограммы образцов  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  представлены на рис. 1. Анализ рентгенограмм составов с  $x = 0.05, 0.10, 0.15$  показал формирование ромбической перовскитоподобной структуры (пр. гр. *Pbnm*), как у манганита  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  [15]. Расщепление рефлексов на рентгенограмме образца с  $x = 0.2$  связано с формированием тетрагональной структуры (пр. гр. *I4/mcm*).

Хотя размер ионов  $\text{Lu}^{3+}$  меньше, чем у ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , объем ( $V$ ) элементарной ячейки  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  увеличивается с ростом содержания лутетия (рис. 2). Такое изменение  $V$  связано с образованием ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ( $\text{КЧ} = 6$ ,  $R = 0.645 \text{ \AA}$  [16]), радиус которых больше, чем у ионов  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\text{КЧ} = 6$ ,  $R = 0.53 \text{ \AA}$ ). Резкое увеличение параметра  $c$  у состава с  $x = 0.2$  вызвано кооперативным эффектом Яна–Теллера, в результате которого происходит растяжение октаэдров  $\text{MnO}_6$  вдоль оси  $c$  и их сжатие в плоскости  $ab$  (рис. 2). Так как при  $x > 0.05$  объем элементарной ячейки  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  меньше, чем у  $\text{Ca}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  [17], морфотропный переход из *Pbnm* в *I4/mcm* у манганитов с лутетием происходит при  $x = 0.2$ , т.е. при большей концентрации ЯТ-ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , чем в манганитах с лантаном, у которых такой переход осуществляется при  $x \sim 0.12$ .

Зависимости содержания кислорода в  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  от температуры на воздухе приведены на рис. 3. Удаление кислорода из состава с  $x = 0.05$  начинается при  $\sim 900 \text{ K}$ . Увеличение содержания лутетия приводит к уменьшению количества кислорода, переходящего в газовую фазу:



### Электрофизические свойства

Температурные зависимости  $\sigma$  и  $S$  для  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  представлены на рис. 4 и 5 соответственно. Зависимости  $\log(\sigma T)$  от обратной температуры (рис. 4) указывают на активационный характер электропроводности и описываются выражением [18]:

$$\sigma = \frac{\sigma^0}{T} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где  $E_\sigma$  – энергия активации электропроводности,  $k_B$  – константа Больцмана,  $\sigma^0 = e^2 r^2 v_0 N_{av} n N / k_B$  ( $e$  – заряд электрона,  $r$  – длина прыжка,  $v_0$  – ча-

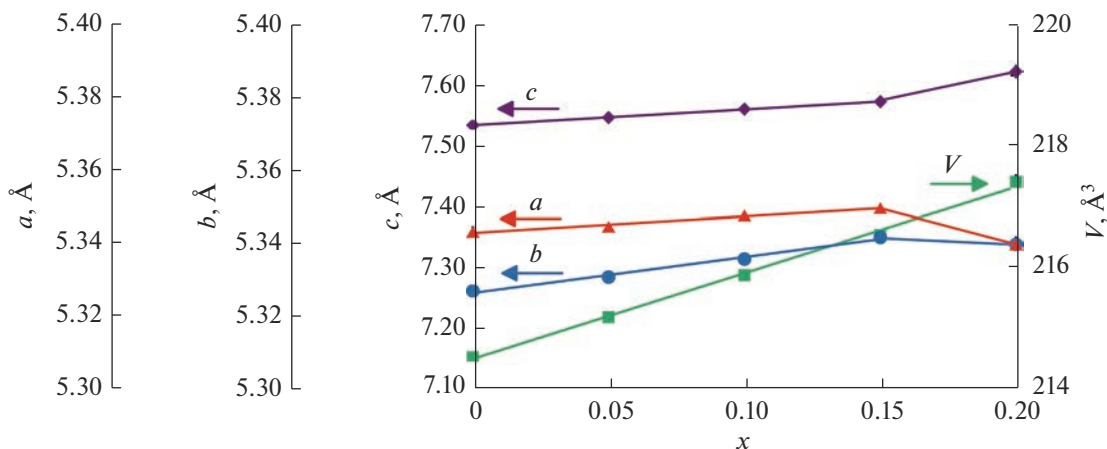


Рис. 2. Зависимости параметров и объема элементарной ячейки от содержания лутеция в  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ . Структурные параметры для состава  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  взяты из работы [15].

стота попыток перескока,  $N_{av}$  — число мест, доступных для носителей заряда в одной формульной единице (ф. е.),  $n$  — число носителей заряда в 1 ф. е.,  $N$  — концентрация ф. е. в  $1 \text{ см}^3$ ). Нелинейность зависимостей  $\lg(\sigma T)$  от  $T^{-1}$  в интервале 300–850 К вызвана разнонаправленным изменением двух множителей в уравнении (2) от температуры. Общий рост  $\sigma$  при повышении температуры связан с увеличением экспоненциального множителя. Замедление роста  $\sigma$  при повышении  $T$  обусловлено уменьшением множителя  $\sigma^0/T$ . Тенденцию к повышению значений  $E_\sigma$  (табл. 1) можно объяснить увеличением длины прыжков электронов в результате расширения кристаллической решетки при увеличении концентрации ионов  $\text{Mn}^{3+}$  с ростом содержания лутеция. Резкое увеличение значений  $\sigma$  в образце с  $x = 0.05$  выше 850 К связано с увеличением концентрации носителей заряда вследствие образования ионов  $\text{Mn}^{3+}$  при удалении кислорода по реакции (1). Поскольку

величина  $\delta$  уменьшается с ростом  $x$ , образование дополнительного количества ионов  $\text{Mn}^{3+}$  за счет кислородной нестехиометрии в составах с большим содержанием лутеция незначительно влияет на значения  $\sigma$  при высоких температурах.

Отрицательный знак коэффициента Зеебека (рис. 5) подтверждает  $n$ -тип носителей заряда в  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ . При постоянном содержании кислорода, т.е. при  $\delta \sim 0$ , согласно выражению (3), уменьшение значений  $S$  с ростом  $T$  происходит прежде всего за счет уменьшения концентрации носителей заряда:

$$S = -\frac{k_B}{|e|} \left( \ln \frac{N_{av}}{n} \right). \quad (3)$$

Уменьшение  $n$  с ростом температуры можно объяснить хорошо известным для манганитов процессом диспропорционирования  $\text{Mn}^{3+}$  [19–21]:

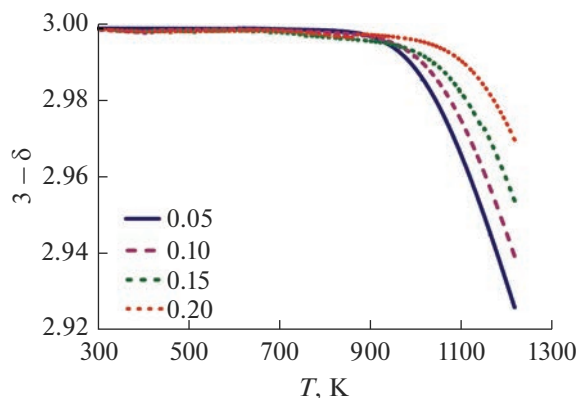


Рис. 3. Температурные зависимости содержания кислорода в  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  на воздухе.

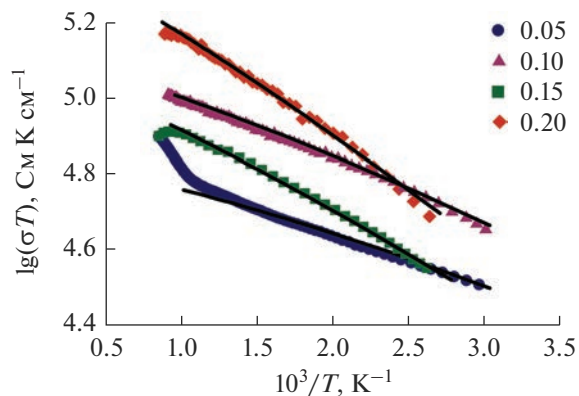


Рис. 4. Зависимости  $\lg(\sigma T)$  от обратной температуры на воздухе. Линии — результаты расчетов по уравнению (10).

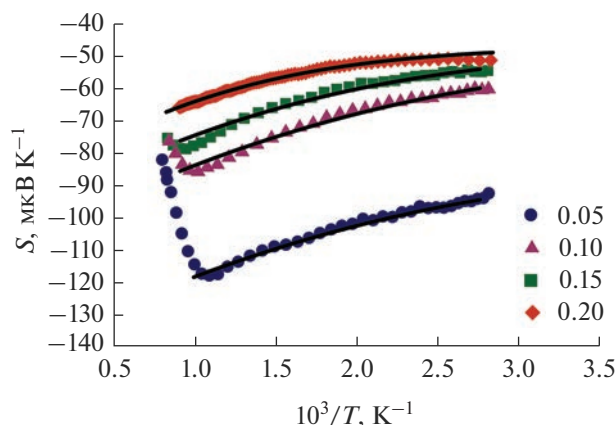


Рис. 5. Зависимости коэффициента Зеебека от обратной температуры на воздухе. Линии – результаты расчетов по уравнению (9).

Увеличение  $S$  выше 1000 К связано с образованием ионов  $\text{Mn}^{3+}$  с ростом  $\delta$  в  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (рис. 5).

С учетом существования ионов  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  формула этих манганитов может быть записана как  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{Mn}_g^{4+}\text{Mn}_n^{3+}\text{Mn}_m^{2+}\text{O}_3$ . Аналитический вид зависимостей концентрации  $g$ ,  $n$  и  $m$  от содержания лутеция можно получить с использованием условия электронейтральности, уравнения материального баланса в подрешетке марганца и константы ( $K_D$ ) равновесия реакции (4):

$$g = \frac{x + 8K_D - 4xK_D - 1 - D}{8K_D - 2}, \quad (5)$$

$$n = 2 - x - 2g, \quad (6)$$

$$m = 1 - n - g, \quad (7)$$

где  $D = \sqrt{x^2 - 2x + 8xK_D - 4x^2K_D + 1}$

$$K_D = mg/n^2 = K_0 \exp(-\Delta H_D^\circ/RT). \quad (8)$$

Для расчета температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Зеебека необходимо также учитывать, что только часть ( $N_{av}$ ) ионов  $\text{Mn}^{4+}$  доступна для прыжков электронов, так как в электронном переносе могут участвовать только те ионы  $\text{Mn}^{4+}$ , у которых спин электронов совпадает со спином электронов соседних ионов  $\text{Mn}^{3+}$  [22, 23]. Значение  $N_{av}$  рассчитывается как разность между общей концентрацией  $\text{Mn}^{4+}$  ( $g$ ) и концентрацией ионов  $\text{Mn}^{4+}$  ( $g_{na}$ ), недоступных для переноса электронов.

С учетом этого допущения уравнение (3) принимает вид:

$$S = -\frac{k_B}{|e|} \left( \ln \frac{g - g_{na}}{n} \right), \quad (9)$$

где значения  $g$  и  $n$  определяются соотношениями (5) и (6) соответственно. Для каждого состава значение  $g_{na}$  можно приближенно считать постоянной величиной, не зависящей от температуры. Экспериментальные значения  $S$  в диапазонах температур, где содержание кислорода в  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  постоянно (рис. 3), ис-

пользовали для расчетов  $\Delta H_D^\circ$ ,  $K_0$  и  $g_{na}$  (табл. 1), величины которых позволили вычислить значения  $n$  и  $N_{av}$  в широких диапазонах температур (рис. 6, 7 соответственно). С помощью температурных зависимостей  $n$  и  $N_{av}$  по уравнению (3) рассчитаны зависимости  $S$  от  $T^{-1}$ . Представленные на рис. 5 сплошными линиями кривые  $S(T^{-1})$  достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным. Расчеты показали, что энталь-

пия  $\Delta H_D^\circ$  монотонно увеличивается с ростом  $x$  в  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ . Такое изменение  $\Delta H_D^\circ$  можно объяснить увеличением энергетической щели между  $z^2$ - и  $x^2-y^2$ -компонентами  $e_g$ -состояний  $3d$ -электронов ЯТ-ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Значения  $\Delta H_D^\circ$  для

Таблица 1. Термодинамические и транспортные параметры  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ , рассчитанные из температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Зеебека

| $x$  | Температурный интервал, К | $\Delta H_D^\circ$ , мЭВ | $K_0$ | $g_{na}$ | $E_\mu$ , мЭВ | $\sigma_0 \times 10^6$ , См К см <sup>-1</sup> | $E_\sigma$ , мЭВ | $\sigma^0 \times 10^4$ , См К см <sup>-1</sup> |
|------|---------------------------|--------------------------|-------|----------|---------------|------------------------------------------------|------------------|------------------------------------------------|
| 0.05 | 330–920                   | 72                       | 14.0  | 0.82     | 35            | 18.0                                           | 27               | 8.1                                            |
| 0.10 | 350–970                   | 74                       | 6.0   | 0.72     | 41            | 11.8                                           | 32               | 14.5                                           |
| 0.15 | 370–990                   | 84                       | 2.9   | 0.59     | 51            | 4.6                                            | 44               | 13.9                                           |
| 0.20 | 370–1000                  | 110                      | 1.5   | 0.46     | 60            | 4.8                                            | 52               | 26.0                                           |

Примечание.  $\Delta H_D^\circ$  – энтальпия реакции (4);  $K_0$  – предэкспоненциальный множитель в уравнении (8);  $g_{na}$  – концентрация ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в одной формуле  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ , недоступных для электронного транспорта;  $E_\mu$  – энергия активации подвижности электронов;  $\sigma_0$  – коэффициент в уравнении (10);  $E_\sigma$  – энергия активации электропроводности;  $\sigma^0$  – коэффициент в уравнении (2).

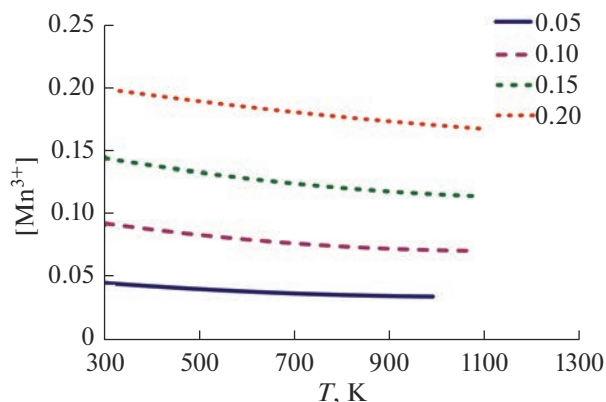


Рис. 6. Температурные зависимости концентрации ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$  на воздухе.

$\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  существенно меньше, чем для  $\text{LaMnO}_3$  (870 мЭВ [19]), где деформация октаэдров  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  имеет кооперативный характер [21].

Поскольку энтальпия  $\Delta H_D^\circ$  является положительной величиной, константа  $K_D$  увеличивается с ростом  $T$ . Поэтому концентрация ионов  $\text{Mn}^{4+}$  ( $g$ ) увеличивается, а концентрация ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ( $n$ ) уменьшается (рис. 6) при увеличении температуры, когда в  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  величина  $(3-\delta) \sim 3$ . Из температурных зависимостей количества ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , доступных для прыжков электронов, следует, что вследствие диспропорционирования  $\text{Mn}^{3+}$  у каждого состава величина  $N_{av}$  немного возрастает с температурой (рис. 7). Другой важной особенностью является увеличение числа доступных мест  $N_{av}$  с ростом содержания лютеция в  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ , которое указывает на рост числа ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , имеющих такое же направление спина, как и у ионов  $\text{Mn}^{3+}$ .

Так как величина электропроводности пропорциональна произведению концентраций носителей заряда и узлов, доступных для их прыжков, температурная зависимость  $\sigma$  может быть описана как:

$$\sigma T = \sigma_0 N_{av} n \exp\left(-\frac{E_\mu}{k_B T}\right), \quad (10)$$

где  $E_\mu$  — энергия активации подвижности,  $N_{av} = g - g_{na}$ ,  $\sigma_0 = e^2 r^2 v_0 N / k_B$ . Поскольку структурные параметры манганитов, близких по составу к  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ , слабо зависят от температуры [8], значения  $r$ ,  $v_0$  и  $N$ , а значит и  $\sigma_0$  считали постоянными. Параметры  $\sigma_0$  и  $E_\mu$  были рассчитаны из линейных зависимостей  $\lg(\sigma T / N_{av} n)$  от  $T^{-1}$  и приведены в табл. 1. Результаты расчетов, представленные на рис. 4 сплошными линиями, хорошо соответствуют экспериментальным зна-

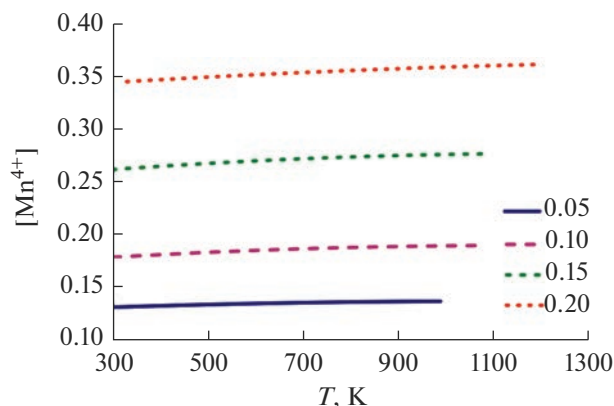


Рис. 7. Температурные зависимости концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ , доступных для электронного транспорта на воздухе.

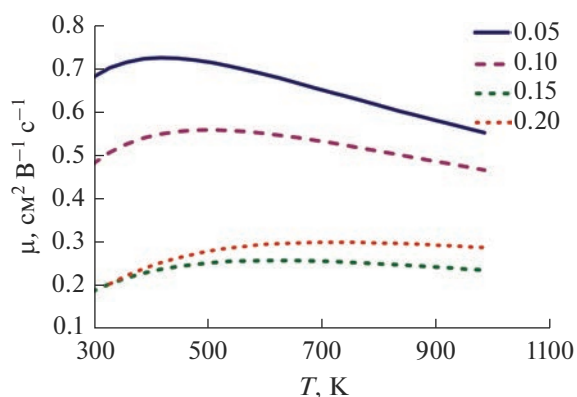


Рис. 8. Температурные зависимости подвижности носителей заряда в  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ .

чениям  $\sigma$  в  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  при температурах до начала удаления кислорода из оксидов в газовую фазу. Значения  $E_\mu$  больше, чем значения  $E_g$  (табл. 1), так как зависимость  $n$  от  $T$  в этом диапазоне температур является убывающей функцией (рис. 6).

Полученные данные позволяют рассчитать подвижность носителей заряда:

$$\mu = \frac{\sigma}{enN}, \quad (11)$$

где значения  $\sigma$  рассчитываются по уравнению (10), а  $N$  — число формульных единиц в  $1 \text{ см}^3$ . Полученные значения  $\mu$  соответствуют подвижности поляронов малого радиуса [18]. Температурные зависимости  $\mu(T)$ , показанные на рис. 8, описываются уравнением:

$$\mu = \frac{\mu_0}{T} \exp\left(-\frac{E_\mu}{k_B T}\right), \quad (12)$$

где  $\mu_0 = e^2 v_0 N_{av} / k_B$ . Рост  $\mu$  с увеличением  $T$  до 500–700 К связан с изменением множителя  $\exp(-E_\mu / k_B T)$ . Небольшое понижение  $\mu$  при высоких температурах обусловлено увеличением  $T$  в предэкспоненциальном множителе. Более высокие значения  $\mu$  фиксируются в  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  с  $x = 0.05$  и  $0.1$ , чем в  $\text{Ca}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  и  $\text{Ca}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  с таким же содержанием лантаноида [24, 25], и, соответственно, приводят к более высокой электропроводности в манганитах с лютецием.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые манганиты  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  с перовскитоподобной структурой. Морфотропный переход из ромбической структуры (пр. гр. *Pbnm*) в тетрагональную (пр. гр. *I4/mcm*) происходит вблизи  $x = 0.2$ . Увеличение объема элементарной ячейки с ростом содержания лютеция связано с образованием крупных ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , которые обеспечивают электропроводность  $n$ -типа. Температурно-активированный характер электропроводности согласуется с адиабатическим механизмом переноса поляронов малого радиуса. Увеличение абсолютных значений коэффициента Зеебека ( $S$ ) с ростом температуры объясняется уменьшением концентрации ионов  $\text{Mn}^{3+}$  за счет их диспропорционирования на ионы  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Увеличение энтальпии реакции диспропорционирования с ростом  $x$  в  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  объясняется увеличением энергетической щели между  $x^2-y^2$ - и  $z^2$ -компонентами  $e_g$ -состояний  $3d$ -электронов марганца(III). Показано, что вблизи комнатной температуры содержание ионов  $\text{Mn}^{3+}$  близко к значению  $x$  в  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ . При высоких температурах образование дополнительного количества ионов  $\text{Mn}^{3+}$  за счет кислородной нестехиометрии приводит к уменьшению абсолютных значений  $S$ . В интервале составов  $0.05 \leq x \leq 0.15$  подвижность носителей заряда уменьшается с увеличением их концентрации. Электропроводность манганитов  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  с небольшим содержанием лютеция ( $x = 0.05$  и  $0.1$ ) заметно выше, чем  $\text{Ca}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  и  $\text{Ca}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  с таким же содержанием лантаноида [24, 25]. Так как в серии  $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  манганит  $\text{Ca}_{0.45}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$  обладает наиболее высокими абсолютными значениями коэффициента Зеебека, этот состав можно отнести к перспективным термоэлектрическим материалам.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00343).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Sui Y., Wang X., Su W. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 055010. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/055010>
2. Bhaskar A., Liu C.-J., Yuan J.J. // J. Electron. Mater. 2012. V. 41. P. 2338. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2159-6>
3. Löhnert R., Töpfer J. // J. Solid State Chem. 2022. V. 315. P. 123437. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123437>
4. Madre M.A., Amaveda H., Dura O.J. et al. // J. Alloys Compd. 2023. V. 954. P. 170201. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170201>
5. Ohtaki M. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2011. V. 119. P. 770. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.770>
6. Kennedy B.J., Saines P.J., Zhou Q. et al. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 2639. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.06.022>
7. Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Балакирева В.Б. и др. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 4. С. 412. Fedorova O.M., Vedmid' L.B., Balakireva V.B. et al. // Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 392. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21040047>
8. Konstantinova E.I., Leonidov I.A., Markov A.A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 16497. <https://doi.org/10.1039/D0TA03731A>
9. Konstantinova E.I., Leonidova O.N., Chukin A.V., Leonidov I.A. // Mater. Lett. 2021. V. 283. P. 128803. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128803>
10. Mizusaki J., Mori N., Takai H. et al. // Solid State Ionics. 2000. V. 129. P. 163. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00323-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00323-9)
11. Evdou A., Georgitsis T., Matsouka C. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 3461. <https://doi.org/10.3390/nano12193461>
12. Antipinskaya E.A., Politov B.V., Petrova S.A. et al. // J. Energy Storage. 2022. V. 53. P. 105175. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105175>
13. Kraus W., Nolze G. // Powder Cell for Windows – Version 2.4 – Structure Visualisation/Manipulation. Powder Pattern Calculation and Profile Fitting Federal Institute for Materials Research and Testing. 2000. Berlin, Germany.
14. Cusack N., Kendall P. // Proc. Phys. Soc. 1958. V. 72. P. 898. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/72/5/429>
15. Chimaisssem O., Dabrowski B., Kolesnik S. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 134412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.134412>
16. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
17. Goldyreva E.I., Leonidov I.A., Patrakeev M.V. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 638. P. 44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.048>
18. Austin I.G., Mott N.F. // Adv. Phys. 2001. V. 50. P. 757. <https://doi.org/10.1080/00018730110103249>

19. *Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M.* // J. Solid State Chem. 1989. V. 83. P. 52.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90053-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90053-4)
20. *Moskvin A.S.* // J. Phys. Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 085601.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/8/085601>
21. *Moskvin A.S.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 115102.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.115102>
22. *Loktev V.M., Pogorelov Y.G.* // Low Temp. Phys. 2000. V. 26. P. 171.  
<https://doi.org/10.1063/1.593890>
23. *Леонидов И.А., Константинова Е.И., Патракеев М.В. и др.* // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 6. С. 594.  
*Leonidov I.A., Konstantinova E.I., Patrakeev M.V. et al.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 583.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168517060097>
24. *Leonidov I.A., Konstantinova E.I., Patrakeev M.V. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. P. 2099.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-01-3571-x>
25. *Konstantinova E.I., Ryzhkov M.A., Leonidova O.N. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2023.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-023-05386-0>