

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^а, *, Е. И. Константинова^а, В. А. Литвинов^а, А. Д. Коряков^а^аИнститут 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 Mn^{3+} , образование которых обеспечивает электропроводность (σ) *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 Mn^{3+} за счет их диспропорционирования на ионы Mn^{2+} и Mn^{4+} . На основе температурных зависимостей *S*(*T*) и σ (*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 $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$; Ln = лантаноиды) используют как материалы с *n*-типом проводимости в термоэлектрических генераторах [1–4]. Наличие в составе этих сложных оксидов ионов A^{2+} и $\text{Ln}^{3+/4+}$ приводит к одновременному сосуществованию ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , что обеспечивает электронный перенос в манганитах. В дополнение к высокой электропроводности (σ) 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 σ 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 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 Ln^{3+} , но и диспропорционированием ионов 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 SrCO_3 ($\geq 99.0\%$), CaCO_3 (99.6%), Mn_2O_3 ($\geq 99.9\%$), Lu_2O_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 NO_3^- , затраченных на образование нитратов Ca(II) , Sr(II) , Lu(III) и 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-

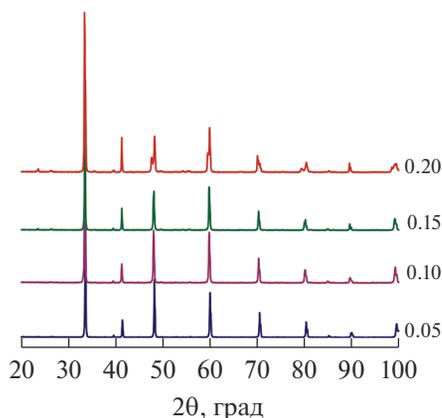


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с $x = 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20 при комнатной температуре.

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 2θ от 20° до 100° с шагом 0.02° . 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 пластины 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.

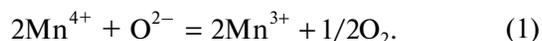
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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 Lu^{3+} меньше, чем у ионов 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 лутеция (рис. 2). Такое изменение V связано с образованием ионов Mn^{3+} ($\text{КЧ} = 6$, $R = 0.645 \text{ \AA}$ [16]), радиус которых больше, чем у ионов 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 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 лутецием происходит при $x = 0.2$, т.е. при большей концентрации ЯТ-ионов 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 ~ 900 К. Увеличение содержания лутеция приводит к уменьшению количества кислорода, переходящего в газовую фазу:



Электрофизические свойства

Температурные зависимости σ 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_σ – 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-

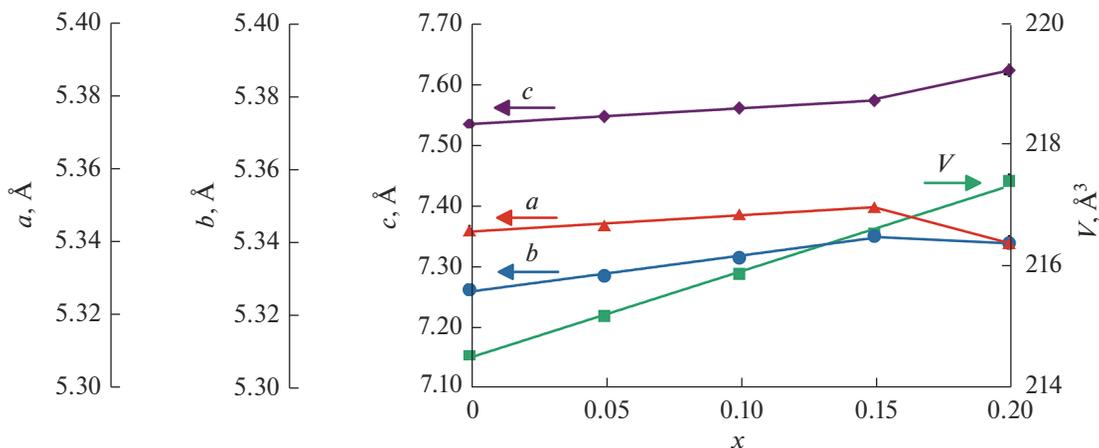


Рис. 2. Зависимости параметров и объема элементарной ячейки от содержания лютеция в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$. Структурные параметры для состава $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ взяты из работы [15].

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 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 σ при повышении температуры связан с увеличением экспоненциального множителя. Замедление роста σ при повышении T обусловлено уменьшением множителя σ^0/T . Тенденцию к повышению значений E_G (табл. 1) можно объяснить увеличением длины прыжков электронов в результате расширения кристаллической решетки при увеличении концентрации ионов Mn^{3+} с ростом содержания лютеция. Резкое увеличение значений σ в образце с $x = 0.05$ выше 850 К связано с увеличением концентрации носителей заряда вследствие образования ионов Mn^{3+} при удалении кислорода по реакции (1). Поскольку

величина δ уменьшается с ростом x , образование дополнительного количества ионов Mn^{3+} за счет кислородной нестехиометрии в составах с большим содержанием лютеция незначительно влияет на значения σ 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 Mn^{3+} [19–21]:

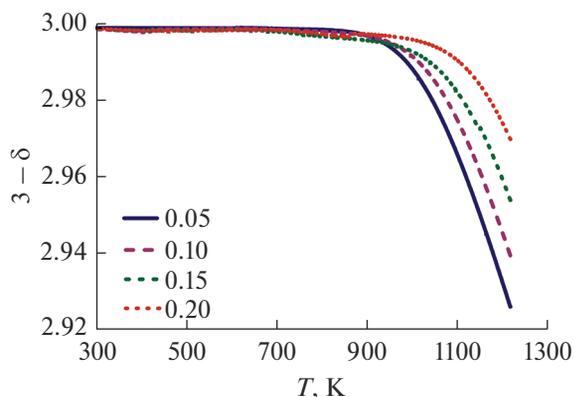


Рис. 3. Температурные зависимости содержания кислорода в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ на воздухе.

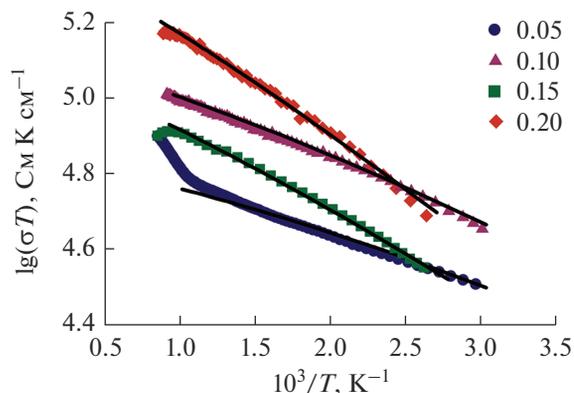


Рис. 4. Зависимости $\lg(\sigma T)$ от обратной температуры на воздухе. Линии — результаты расчетов по уравнению (10).

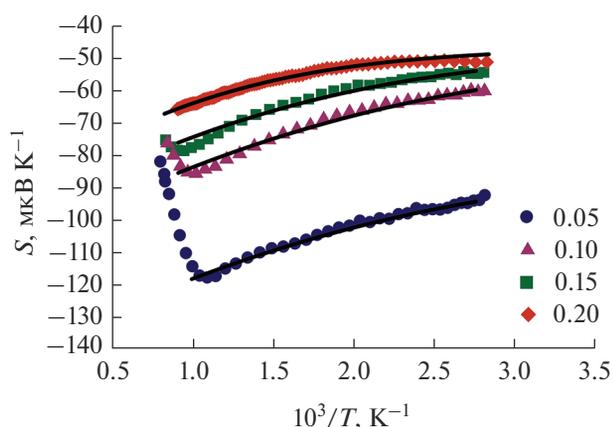


Рис. 5. Зависимости коэффициента Зеебека от обратной температуры на воздухе. Линии – результаты расчетов по уравнению (9).

Увеличение S выше 1000 К связано с образованием ионов Mn^{3+} с ростом δ в $Ca_{0.5-x}Sr_{0.5}Lu_xMnO_{3-\delta}$ (рис. 5).

С учетом существования ионов Mn^{4+} , Mn^{3+} и Mn^{2+} формула этих манганитов может быть записана как $Ca_{0.5-x}Sr_{0.5}Lu_xMn_g^{4+}Mn_n^{3+}Mn_m^{2+}O_3$. 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 Mn^{4+} доступна для прыжков электронов, так как в электронном переносе могут участвовать только те ионы Mn^{4+} , у которых спин электронов совпадает со спином электронов соседних ионов Mn^{3+} [22, 23]. Значение N_{av} рассчитывается как разность между общей концентрацией Mn^{4+} (g) и концентрацией ионов 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 диапазоне температур, где содержание кислорода в $Ca_{0.5-x}Sr_{0.5}Lu_xMnO_{3-\delta}$ постоянно (рис. 3), ис-

пользовали для расчетов ΔH_D° , 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 ΔH_D° монотонно увеличивается с ростом x в $Ca_{0.5-x}Sr_{0.5}Lu_xMnO_{3-\delta}$. Такое изменение ΔH_D° можно объяснить увеличением энергетической щели между z^2 - и x^2-y^2 -компонентами e_g -состояний $3d$ -электронов ЯТ-ионов Mn^{3+} . Значения ΔH_D° для

Таблица 1. Термодинамические и транспортные параметры $Ca_{0.5-x}Sr_{0.5}Lu_xMnO_3$, рассчитанные из температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Зеебека

x	Температурный интервал, К	ΔH_D° , мэВ	K_0	g_{na}	E_μ , мэВ	$\sigma_0 \times 10^6$, См К см ⁻¹	E_σ , мэВ	$\sigma^0 \times 10^4$, См К см ⁻¹
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. ΔH_D° – энтальпия реакции (4); K_0 – предэкспоненциальный множитель в уравнении (8); g_{na} – концентрация ионов Mn^{4+} в одной формуле $Ca_{0.5-x}Sr_{0.5}Lu_xMnO_3$, недоступных для электронного транспорта; E_μ – энергия активации подвижности электронов; σ_0 – коэффициент в уравнении (10); E_σ – энергия активации электропроводности; σ^0 – коэффициент в уравнении (2).

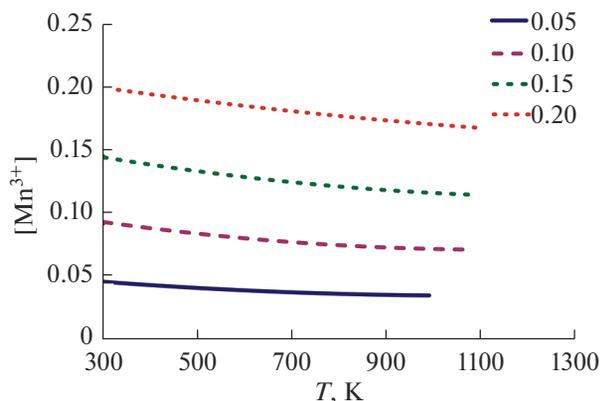


Рис. 6. Температурные зависимости концентрации ионов Mn^{3+} в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ на воздухе.

$\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ существенно меньше, чем для LaMnO_3 (870 мЭВ [19]), где деформация октаэдров Mn^{3+}O_6 имеет кооперативный характер [21].

Поскольку энтальпия ΔH_D° является положительной величиной, константа K_D увеличивается с ростом T . Поэтому концентрация ионов Mn^{4+} (g) увеличивается, а концентрация ионов 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 Mn^{4+} , доступных для прыжков электронов, следует, что вследствие диспропорционирования 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 Mn^{4+} , имеющих такое же направление спина, как и у ионов Mn^{3+} .

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

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

где E_μ — 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 σ_0 считали постоянными. Параметры σ_0 и E_μ 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-

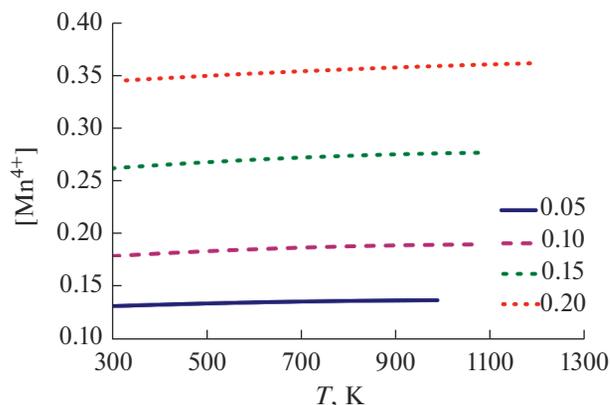


Рис. 7. Температурные зависимости концентрации ионов Mn^{4+} в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$, доступных для электронного транспорта на воздухе.

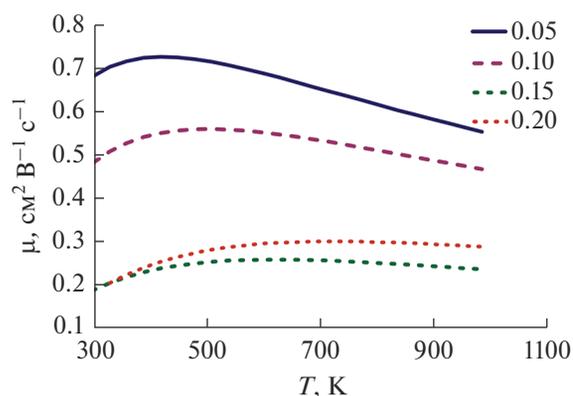


Рис. 8. Температурные зависимости подвижности носителей заряда в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$.

чениям σ 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_μ 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 σ рассчитываются по уравнению (10), а N — число формульных единиц в 1 cm^3 . Полученные значения μ 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 $\mu_0 = er^2v_0N_{av}/k_B$. Рост μ с увеличением T до 500–700 К связан с изменением множителя $\exp(-E_{\mu}/k_B T)$. Небольшое понижение μ при высоких температурах обусловлено увеличением T в предэкспоненциальном множителе. Более высокие значения μ 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 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 Mn^{3+} за счет их диспропорционирования на ионы Mn^{2+} и 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 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 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>