

УДК 536.4+549.5

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДОПАНТА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20–1200°C

© 2020 г. О. М. Федорова<sup>1,\*</sup>, Л. Б. Ведмидь<sup>1,2</sup>, Г. А. Кожина<sup>1</sup>, В. Б. Балакирева<sup>3</sup>,  
член-корреспондент РАН В. Ф. Балакирев<sup>1</sup>

Поступило 19.05.2020 г.  
После доработки 03.06.2020 г.  
Принято к публикации 03.08.2020 г.

Методами высокотемпературной рентгенографии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано проявление эффекта Яна-Теллера в манганитах  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}; x = 0.15, 0.25$ ). Впервые в этих составах методом Ритвелда определены длины связей и углы октаэдра  $\text{MnO}_6$ , которые характеризуют его ян-теллеровское искажение. Установлено, что температура снятия этого искажения значительно понижается по сравнению с недопированным составом. Впервые построены температурные зависимости электропроводности всех образцов. Наибольшую электропроводность имеет состав  $\text{Nd}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ . Уменьшение концентрации стронция до 15 мол. % приводит к уменьшению электропроводности почти в два раза. Замена стронция на барий также приводит к уменьшению электропроводности, особенно заметному при низких температурах. Эффективная энергия активации электропроводности характерна для поляронного механизма переноса заряда.

*Ключевые слова:* допированные манганиты, эффект Яна-Теллера, электропроводность

DOI: 10.31857/S2686953520040032

Манганиты редкоземельных элементов с общей формулой  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  привлекают внимание исследователей сильно выраженной корреляцией между кристаллической структурой и магнитными [1, 2], электрическими [3] и транспортными свойствами [4]. Эти манганиты могут использоваться в качестве электродных материалов в твердоотливных оксидных элементах [5]. Наиболее изучены составы на основе  $\text{LaMnO}_3$  с различными замещениями. Функциональными свойствами манганитов можно управлять, замещая часть трехвалентных ионов редкоземельных элементов на двухвалентные катионы щелочноземельных элементов – Ca, Sr, Ba. При этом часть ионов марганца переходит в четырехвалентное состояние, а свойства соединений радикально меняются [6]. С другой стороны, замещение лантана на другой редкоземель-

ный элемент значительно влияет на структуру, термодинамическую стабильность, транспортные, электрические и магнитные свойства [7, 8]. Еще одной интересной особенностью манганитов  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  является проявление в них эффекта Яна-Теллера, обусловленного наличием ионов трехвалентного марганца [9]. В настоящей работе впервые изучено влияние природы и концентрации допанта на тип и параметры структурных превращений, а также электропроводность в манганитах  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}; x = 0.15, 0.25$ ).

Исходные материалы для синтеза:  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (99.9%),  $\text{BaCO}_3$  (квалиф. “х. ч.”),  $\text{SrCO}_3$  (квалиф. “х. ч.”),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (фирмы Sigma-Aldrich). Синтез порошков для рентгенологического исследования осуществлен по керамической технологии: шихту  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  готовили смешением исходных компонентов в необходимых пропорциях, обжиг порошков проводили при температуре 1250°C в течение 70 ч на воздухе с последующим охлаждением непосредственно в печи. Для измерения температурной зависимости электропроводности из полученной шихты прессовали брусочки размером 4 × 4 × 12 мм ( $P = 200$  МПа) и, для получения более плотных образцов, спекали при температуре 1400°C в течение 10 ч в закрытом тигле

<sup>1</sup> Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

\*E-mail: fom55@mail.ru

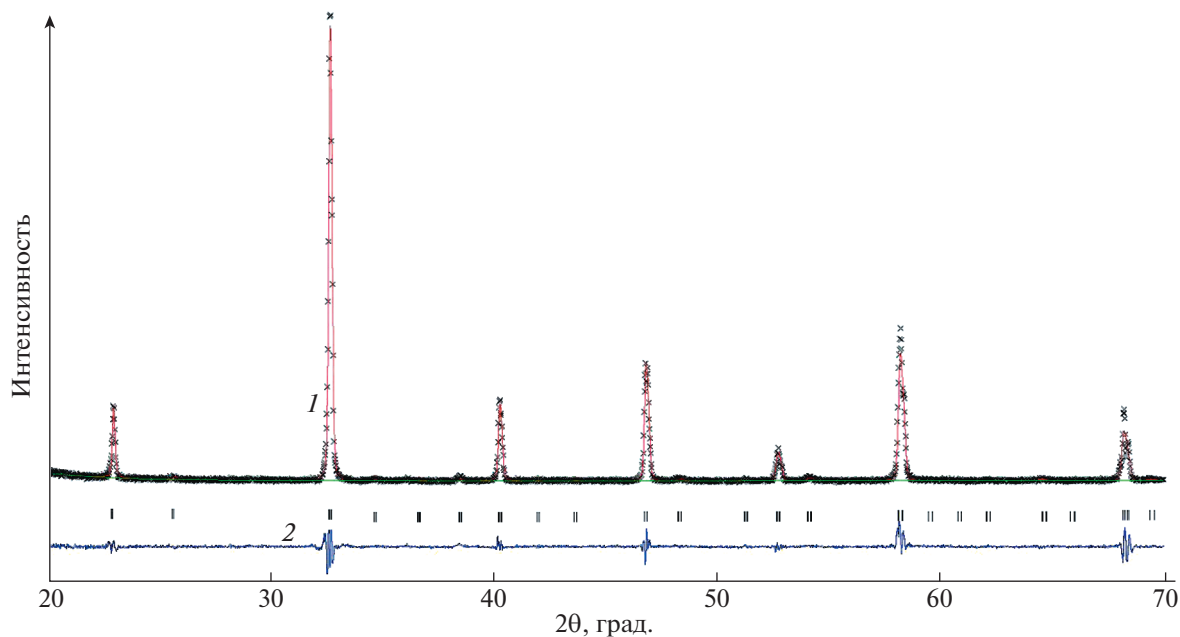


Рис. 1. Дифрактограмма образца  $\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ . Обозначения: крестики – экспериментальные точки, линия 1 – расчетный профиль, линия 2 – разностная кривая, вертикальными штрихами отмечены позиции Брэгговских пиков.

из стабилизированного  $\text{ZrO}_2$  в засыпке из шихты того же состава.

Фазовый состав полученных образцов исследовали на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония), в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении в диапазоне углов  $20^\circ$ – $70^\circ$  по  $2\theta$  с шагом  $0.03^\circ$  и выдержкой в точке 2 с. Высокотемпературные рентгеновские исследования проведены с помощью приставки HA-1001 (Shimadzu) при нагреве в интервале температур  $20$ – $1200^\circ\text{C}$  (скорость нагрева  $10$  град./мин), выдержке при каждой температуре  $10$  минут и последующей съемке в диапазоне углов  $20^\circ$ – $60^\circ$  по  $2\theta$  с шагом  $0.02^\circ$  и выдержкой  $1.5$  с. Уточнение кристаллической структуры образцов при комнатной температуре проведено методом Ритвельда с использованием программного комплекса GSAS [10]. В качестве исходной использовалась модель, описанная в работе [5]. В этой модели катионы Nd(A) имеют координаты  $(x, y, 1/4)$ , катионы марганца –  $(1/2, 0, 0)$ , катионы O1 –  $(x, y, 1/4)$ , O2 –  $(x, y, z)$ . Изучение особенностей термических свойств соединений выполнено на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 (NETZSCH, Германия), с одновременной регистрацией тепловых эффектов и изменения массы образцов. Эксперимент проведен в условии линейного нагрева со скоростью  $10$  град./мин в интервале от комнатной температуры до  $1200^\circ\text{C}$ .

Электропроводность измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе. На торцы штапиков наносили платиновые электроды, которые припекали при  $1000^\circ\text{C}$  в течение  $1$  ч. Температур-

ные зависимости электропроводности измерены в интервале температур  $180$ – $900^\circ\text{C}$  в режиме охлаждения с шагом  $20^\circ\text{C}$  и выдержкой до постоянного значения при каждой температуре  $1.5$  ч. Образцы предварительно выдерживались при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение суток. Измерения проводились при двух значениях влажности воздуха [ $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.04$  и  $3.6$  кПа]. Влажность воздуха задавали циркуляцией его через барботеры при температуре воды  $30^\circ\text{C}$ . “Сухую” атмосферу [ $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.04$  кПа] создавали циркуляцией воздуха через колонки с цеолитами.

Все синтезированные образцы  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) однофазны, имеют орторомбическую кристаллическую решетку, описываемую пространственной группой  $Pbnm$ . На рис. 1 в качестве примера приведена дифрактограмма образца  $\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ .

В табл. 1 приведены рентгенографические данные образцов, полученные в данной работе, для сравнения приведены данные для недопированного манганита неодима из работы [11]. Полученные нами данные отличаются от результатов, опубликованных в работе [12], по-видимому, из-за разности в способах получения образцов: в настоящей работе синтез проводился керамическим твердофазным способом, а в работе [12] – цитратным.

При повышении концентрации допанта наблюдается прямолинейная зависимость параметров  $a$  и  $b$  элементарной ячейки, что свидетельствует о равномерном замещении структурных

**Таблица 1.** Рентгеновские данные образцов  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}; x = 0, 0.15, 0.25$ ) при комнатной температуре

Параметры	$\text{NdMnO}_3$	$\text{Nd}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	$\text{Nd}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$	$\text{Nd}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$	$\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$
$a, \text{\AA}$	5.4091(2)	5.4373(3)	5.4676(3)	5.4627(4)	5.5040(2)
$b, \text{\AA}$	5.8173(3)	5.5701(6)	5.4872(4)	5.5012(5)	5.5071(6)
$c, \text{\AA}$	7.5482(3)	7.6282(6)	7.7460(8)	7.7616(6)	7.7947(5)
$V, \text{\AA}^3$	237.25 (3)	231.03(6)	232.40(5)	233.25(6)	236.27(5)

элементов в узлах кристаллической ячейки. Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки  $V$  не монотонна. Два противодействующих фактора влияют на ее изменение при допировании манганита неодима стронцием и барием. С одной стороны, ионный радиус стронция ( $r_{\text{эфф.}} = 1.25 \text{\AA}$ , к. ч. = 8) и бария ( $r_{\text{эфф.}} = 1.42 \text{\AA}$ , к. ч. = 8), встающего на позиции неодима, больше ионного радиуса последнего ( $r_{\text{эфф.}} = 1.12 \text{\AA}$ , к. ч. = 8), что должно приводить к увеличению  $V$ . С другой стороны, при введении в решетку ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  вместо  $\text{Nd}^{3+}$  для компенсации заряда образуются ионы  $\text{Mn}^{4+}$  ( $r_{\text{эфф.}} = 0.53 \text{\AA}$ , к. ч. = 6) (вместо  $\text{Mn}^{3+}$  с  $r_{\text{эфф.}} = 0.65 \text{\AA}$ , к. ч. = 6). Соответственно, увеличение содержания ионов  $\text{Mn}^{4+}$  (концентрация которых равна концентрации  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ ) должно сопровождаться сжатием решетки. В результате действия этих двух факторов объем элементарной ячейки уменьшается с добавлением стронция и бария в количествах  $x = 0.15$ , а затем растет при  $x = 0.25$ . Эти данные совпадают с данными работы [13] в которой показано, что при малых значениях  $x$  зарядовая компенсация осуществляется преимущественно за счет изменения валентности переходных элементов, тогда как при больших значениях  $x$  — за счет кислородных вакансий, а появление кислородных вакансий приводит к увеличению объема.

При данных концентрациях допанта при комнатной температуре рассматриваемые манганиты имеют орторомбически искаженную перовскитоподобную структуру с орбитальным упорядочением, которая характеризуется следующим соотношением параметров решетки:  $c/\sqrt{2} < a < b$  ( $\text{O}'$  фаза), кроме образца с содержанием бария  $x = 0.25$ . Он имеет решетку, близкую к псевдокубической ( $a \approx b \approx c/\sqrt{2}$ ). Такое различие может быть объяснено влиянием среднего радиуса редкоземельного элемента в А-позициях перовскитоподобной структуры, а также фактором толерантности Гольдшмидта ( $F_t$ ), рассчитанным по формуле:

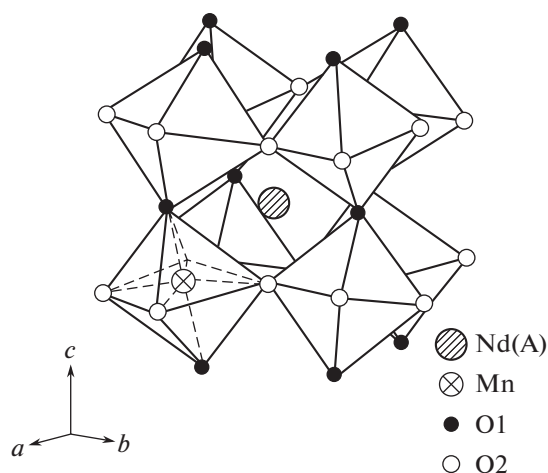
$$F_t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_O)}{(r_B + r_O)},$$

где  $r_A$  — средний радиус катиона в позиции А в двенадцатиугольном окружении ионами

кислорода,  $r_B$  — радиус катиона марганца в шестикоординатном окружении из ионов кислорода,  $r_O$  — радиус иона кислорода.

В табл. 2 приведены рассчитанные методом Ритвельда расстояния между атомами металлов и кислорода, а также углы связи между ними при комнатной температуре для всех четырех составов. Схема октаэдра  $\text{MnO}_6$  приведена на рис. 2, а на рис. 3 показаны расстояния  $\text{Mn}-\text{O}$ , которые характеризуют искажение октаэдра  $\text{MnO}_6$  [13], и углы  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ , которые показывают наклон этого октаэдра в зависимости от фактора толерантности  $t$ .

В структуре  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) катион трехвалентного марганца окружен 6 атомами кислорода, четыре из которых лежат в основной плоскости (обозначены как  $\text{O}2$ ), а два атома — в вершинах октаэдра (обозначены как  $\text{O}1$ ). Расстояния  $\text{Mn}-\text{O}1$  равны, а расстояния  $\text{Mn}-\text{O}2$  отличаются друг от друга из-за ян-теллеровского искажения, вызванного наличием трехвалентных ионов марганца. Из рис. 3а видно, что увеличение фактора толерантности практически не сказывается на длине связей  $\text{Mn}-\text{O}1$ . Длины связей  $\text{Mn}-\text{O}2$  с ростом этого фактора меняются очень резко, вплоть до полного равенства при  $t = 0.886$ , что свидетельствует о снятии ян-теллеровского искажения у состава  $\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ . Для этого

**Рис. 2.** Фрагмент структуры  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

**Таблица 2.** Структурные характеристики образцов  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ )

Параметры	$\text{Nd}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	$\text{Nd}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$	$\text{Nd}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$	$\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$
$(r_A)$	1.013	1.035	1.04	1.08
$t$	0.862	0.870	0.872	0.886
Nd/A–O1	2.6986(2)	2.6004(2)	2.9274(1)	2.9482(3)
	2.4671(1)	2.5836(1)	2.6074(1)	2.5520(1)
	2.6011(1)	2.7306(1)	2.5625(1)	2.7449(2)
	3.2774(1)	3.0637(1)	2.9306(1)	2.7634(2)
Nd/A–O2	3.0784(1)	3.0252(1)	2.8619(1)	2.9246(2)
	2.6141(2)	2.5948(1)	2.5726(1)	2.5668(2)
	2.2681(1)	2.0709(1)	2.4008(1)	2.4131(2)
	3.1996(1)	3.4076(1)	3.2376(1)	2.5669(1)
Mn–O1	1.9778(1) × 2	2.0031(1) × 2	1.9692(1) × 2	2.0221(2) × 2
Mn–O2	2.1297(1) × 2	2.1217(1) × 2	2.0038(1) × 2	1.9589(1) × 2
	1.8694(1) × 2	1.8643(1) × 2	1.9171(1) × 2	1.9517(1) × 2
Mn–O1–Mn	150.45(2) × 2	153.58(2) × 2	162.19(1) × 2	172.29(1) × 2
Mn–O2–Mn	155.96(6) × 4	166.17(2) × 4	167.66(1) × 4	171.67(2) × 4
$T_{JT}$	≈300°C	≈380°C	≈440°C	–
Факторы сходимости				
$W_{Rp}, \%$	14.2	16.6	15.9	17.5
$R_p, \%$	10.9	12.0	10.5	13.3
$\chi^2$	2.35	2.24	2.16	1.98
$R_{Br}, \%$	7.35	7.81	5.02	6.48

состава и отклонение углов Mn–O1–Mn и Mn–O2–Mn от 180° также минимально (рис. 3б), что также подтверждает факт отсутствия этого искажения.

Методами высокотемпературного рентгенофазового анализа (ВРФА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы фазовые превращения образцов  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $x = 0, 0.15, 0.25$ ) в интервале температур от комнатной до 1200°C.

В образцах  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.15, 0.25$ ) и  $\text{Nd}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$  обнаружен ян-теллеровский переход из орбитально упорядоченной (O') в орбитально разупорядоченную (O) фазу (рис. 4а–в), по данным ДСК сопровождаемый эндотермическим эффектом (рис. 5). Разрушение орбитального упорядочения, вызванного кооперативным эффектом Яна-Теллера, происходит при разных температурах в зависимости от состава твердого раствора. В соединении  $\text{Nd}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  ян-теллеровский переход происходит в интервале температур 275–300°C, а в  $\text{Nd}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  и  $\text{Nd}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$  – при температурах 350–380°C.

При допировании манганита неодаима барием при концентрации последнего 0.25 мол. % образец уже при комнатной температуре имеет орби-

тально разупорядоченную (O) структуру (рис. 3г) с соотношением параметров  $a < c/\sqrt{2} < b$ . Такое различие можно объяснить уменьшением количества ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и соответственно уменьшением искажений решетки, вызванных кооперативным эффектом Яна-Теллера, а также геометрическим фактором. На рис. 5 на кривой ДСК для образца  $\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  нет эндоэффекта, соответствующего ян-теллеровскому переходу. В интервале температур 950–1000°C на кривых ДСК (рис. 5) наблюдаются эндоэффекты, которые можно объяснить переходами из орторомбической структуры в квазикубическую, когда соотношения параметров элементарной ячейки становятся  $a \approx c/\sqrt{2} \approx b$  (рис. 4). Этот процесс сопровождается изменением массы образцов, связанной с выходом кислорода из кристаллической решетки оксидов. По данным ВРФА переход происходит при 1150°C. Этот процесс характерен только для допированных манганитов неодаима, и в этом их отличие от “чистого”  $\text{NdMnO}_3$ .

Температурные зависимости электропроводности исследованных манганитов  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ), измеренные в “сухой” [ $p(\text{H}_2\text{O}) = 0/04$  кПа] и влажной [ $p(\text{H}_2\text{O}) = 3.6$  кПа] атмосферах, совпадают между собой, т.е. электропро-

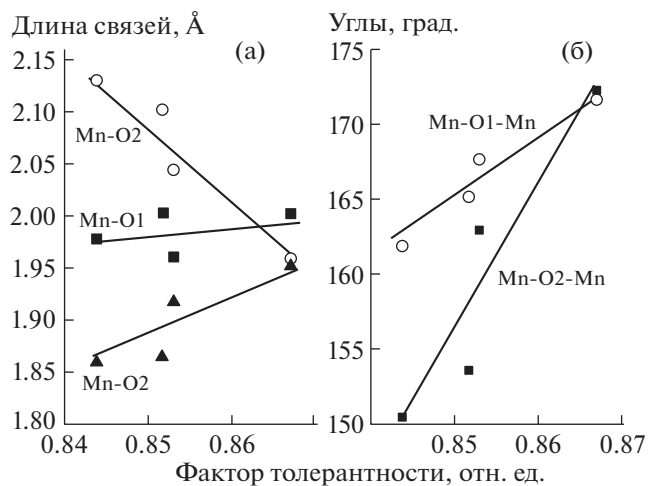


Рис. 3. Зависимости длин связей Mn–O (а) и углов Mn–O–Mn (б) в соединениях  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A = Sr, Ba) от фактора толерантности. Погрешность определения величин не превышает величины символа.

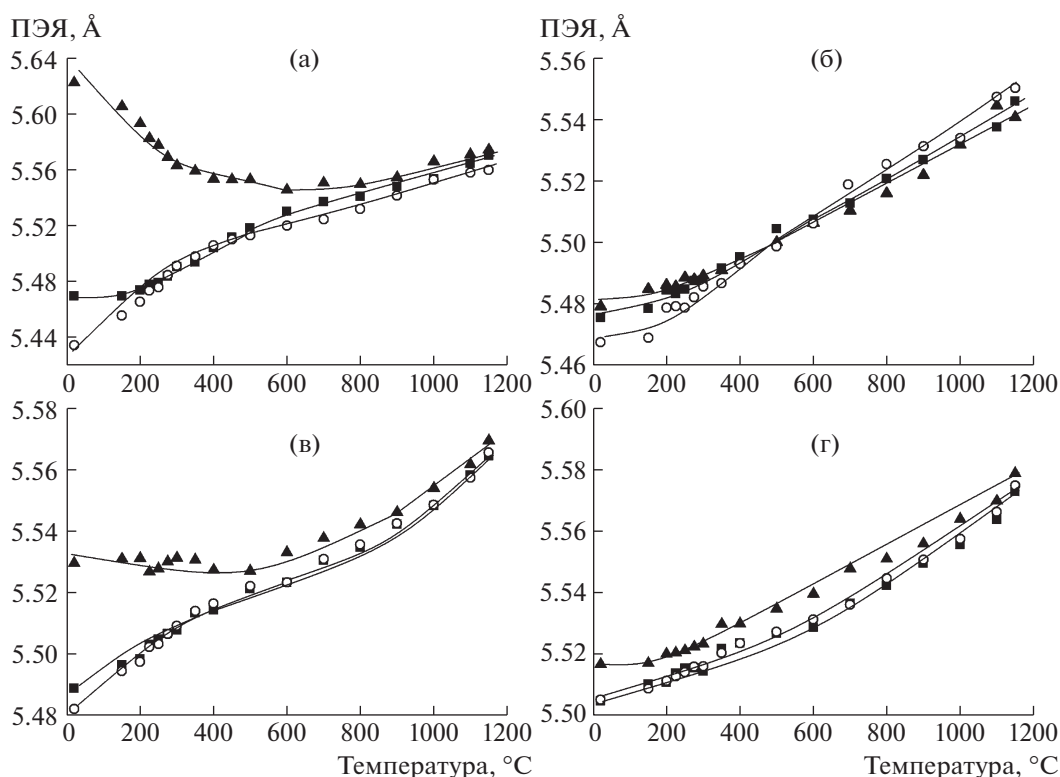


Рис. 4. Температурные зависимости параметров элементарных ячеек (ПЭЯ) образцов: (а)  $\text{Nd}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ ; (б)  $\text{Nd}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ ; (в)  $\text{Nd}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ ; (г)  $\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ . Обозначения параметров: темные квадраты – а, светлые кружки –  $(c/\sqrt{2})$ , темные треугольники – б.

водность этих материалов не зависит от влажности воздуха.

Температурные зависимости электропроводности исследуемых образцов в координатах Аррениуса имеют вид выпуклых кривых с небольшими прямолинейными участками в низко- и высоко-

котемпературной областях (рис. 6). Увеличение электропроводности с ростом температуры свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости во всем исследованном интервале температур. Наибольшую электропроводность имеет состав  $\text{Nd}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ : при 900 °C она со-

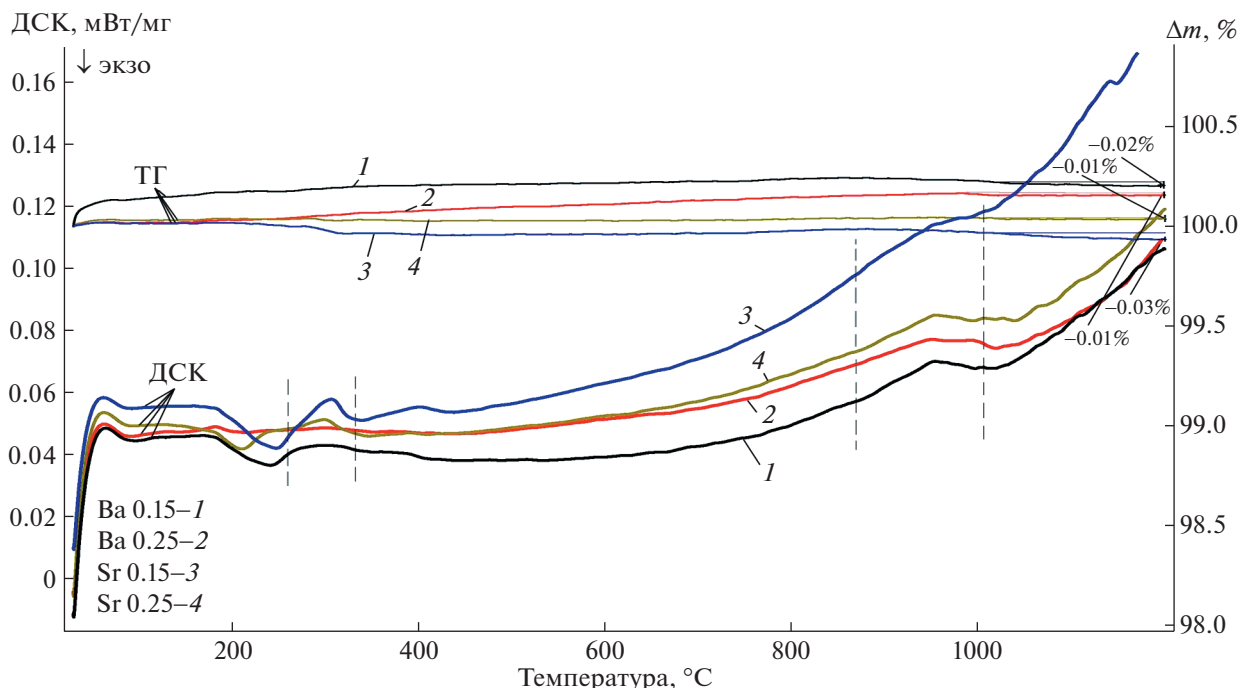


Рис. 5. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии и гравиметрии для образцов  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

ставляет 136 Ом/см. Уменьшение концентрации стронция до 15 мол. % приводит к уменьшению электропроводности почти в два раза. При переходе от Sr- к Ba-замещенным составам происходит уменьшение электропроводности, особенно заметное при низких температурах, примерно в 2.5 раза.

Замещение неодима на стронций или барий способствует значительному росту электрической проводимости при температурах ниже 500°C. Однако, в высокотемпературном интервале ( $T > 650^\circ\text{C}$ ) влияние допантов (Sr и Ba) на величину электропроводности исследованных оксидов ослабевает.

Введение двухвалентных катионов стронция и бария в позицию трехвалентного неодима приводит к появлению акцепторных дефектов замещения  $\text{Sr}'_{\text{Nd}}$  и  $\text{Ba}'_{\text{Nd}}$  в манганите неодима. Для компенсации избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов в структуре оксида появляется эквивалентное количество положительных зарядов – кислородных вакансий ( $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ) и электронных дырок  $h^\bullet$ , локализованных на ионах неодима и марганца.

При относительно низких температурах, когда изменение содержания кислорода незначительно, рост электропроводности можно связать с увеличением подвижности и концентрации электронных носителей заряда по реакции:

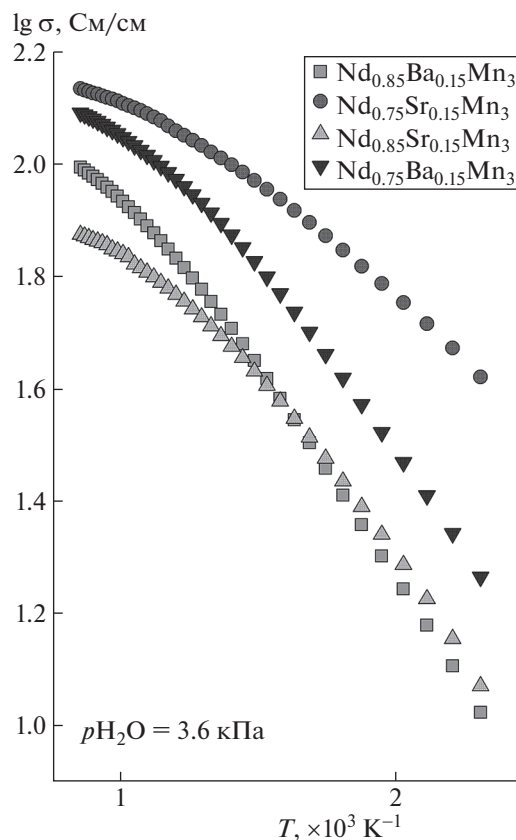
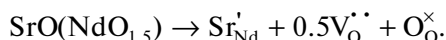


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности образцов  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

Дальнейшее увеличение температуры приводит к выходу кислорода из кристаллической решетки оксидов (рис. 5, кривые ТГ), существенному увеличению количества кислородных вакансий и, следовательно, уменьшению концентрации наиболее подвижных электронных дырок, в соответствии с реакцией:



Эффективная энергия активации электропроводности, рассчитанная по тангенсу угла наклона зависимостей  $\lg(\sigma T) = f(1/T)$ , характерна для полярного механизма переноса заряда и составляет 0.13–0.21 эВ. Значения энергий активации низкотемпературной области кривых более высокие, чем для высокотемпературной.

### ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований впервые установлено, что частичное замещение трехвалентных ионов неодима в А-позициях перовскитоподобной структуры  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  двухвалентными катионами бария и стронция приводит к изменению длин связей марганец–кислород и наклона октаэдра  $\text{MnO}_6$ , что сказывается на величине ян-теллеровского искажения этих октаэдров, и при высокой концентрации бария ( $x = 0.25$ ) препятствует проявлению этого искажения. Такая же концентрация стронция не вызывает подобного эффекта. При повышении температуры происходит ян-теллеровский переход из  $\text{O}'$ - в  $\text{O}$ -структуру, причем температура этого перехода значительно понижается, по сравнению с недопированным составом. Определена эффективная энергия активации электропроводности образцов  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН на оборудовании ЦКП “Урал-М”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nagaev E.L.* Colossal-magnetoresistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors // *Physics Reports*. 2001. V. 346. № 6. P. 387–531. [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(00\)00111-3](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00111-3)
2. *Dagotto E., Hotta T., Moreo A.* Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation // *Physics Reports*. 2001. V. 344. P. 1–153. [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(00\)00121-6](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00121-6)
3. *Kostoglou G.Ch., Vasilakos N., Ftikos Ch.* Preparation and characterization of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3, 0.4, 0.5$ ) as a potential SOFC cathode material operating at intermediate temperatures (500–700°C) // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1997. V. 17. № 12. P. 1513–1521. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00038-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00038-1)
4. *Salamon M.B., Jaime M.* The Physics of manganites: structure and transport // *Rev. Mod. Phys.* 2001. V. 73. № 3. P. 583–628. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.583>
5. *Shaikh M.W., Varshney D.* Structural and electrical properties of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.25, 0.3, 0.35$  and  $0.4$ ) manganites // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2014. V. 27. P. 418–426. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.07.015>
6. *Gamzatov A.G., Kamilov I.K.* The dependence of percolation threshold on doping degree in  $\text{La}_{1-x}(\text{K}, \text{Ag})_x\text{MnO}_3$  manganites // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 513. P. 334–338. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.044>
7. *Trukhanov S.V., Khomchenko V.A., Karpinsky D.V., Silibin M.V., Trukhanov A.V., Lobanovsky L.S., Szymczak H., Botez C.E., Troyanchuk I.O.* A-site ordered state in manganites with perovskite-like structure based on optimally doped compounds  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ), *J. Rare Earths*. 2019. V. 37. P. 1242–1249. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.044>
8. *Sankarajan S., Sakthipandi K., Rajendran V.* Effect of rare-earth ions on transition temperature in perovskite materials by on-line ultrasonic studies // *Mater. Res.* 2012. V. 15 № 4. P. 517–521. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000067>
9. *Mori T., Inoue K., Kamegashira N.* Phase behavior in the system  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{(5+x)/2}$  ( $x = 0.8–1.0$ ) with trivalent state of manganese ion // *J. Alloys Compd.* 2000. V. 308. P. 87–93. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00900-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00900-2)
10. *Toby B.H.* EXPGUI, a graphical user interface for GSAS // *J. Appl. Crystallogr.* 2001. V. 34. P. 210–213. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>
11. *Ведмидь Л.Б., Выходец В.Б., Голиков Ю.В., и др.* Свойства механоактивированного оксида  $\text{NdMnO}_{3+\delta}$  // *ДАН.* 2012. Т. 445. № 3. С. 292–296.
12. *Hossain A., Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A.* Synthesis, crystal structure and properties of  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$  and  $\text{Ca}$ ) // *AIP Conference Proceedings*. 2019. V. 2063. 040018. <https://doi.org/10.1063/1.5087350>
13. *Dasgupta N., Krishnamoorthy R., Thomas J.K.* Crystal structure and thermal and electrical properties of the perovskite solid solution  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) // *Solid State Ionics*. 2002. V. 149. P. 227–236. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00179-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00179-0)
14. *Alonso J.A., Martínez-Lope M.J., Casais M.T., Fernández-Díaz M.T.* Evolution of the Jahn-Teller distortion of  $\text{MnO}_6$  octahedra in  $\text{RMnO}_3$  perovskites ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$ ): a neutron diffraction study // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. P. 917–923. <https://doi.org/10.1021/ic990921e>

**INFLUENCE OF DOPANT CONCENTRATION IN SOLID SOLUTIONS  
Nd<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (A = Ba, Sr) ON ELECTRIC CONDUCTIVITY AND STRUCTURAL  
TRANSITIONS IN THE TEMPERATURE RANGE 20–1200°C**

**O. M. Fedorova<sup>a,#</sup>, L. B. Vedmid<sup>a,b</sup>, G. A. Kozhina<sup>a</sup>,  
V. B. Balakireva<sup>c</sup>, and Corresponding Member of the RAS V. F. Balakirev<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Science, Yekaterinburg, Russian Federation*

<sup>b</sup> *Yeltsin Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation*

<sup>c</sup> *Institute of High Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Science, Yekaterinburg, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: fom55@mail.ru*

The manifestation of the Jahn-Teller effect in Nd<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> manganites (A = Ba, Sr; x = 0.15, 0.25) was studied by high-temperature X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. The bond lengths and angles of the MnO<sub>6</sub> octahedron characterizing the Jahn-Teller distortion were first determined by the Rietveld method in these compositions. It was found that the temperature of the distortion removal was significantly reduced, compared with the undoped composition. For the first time, the temperature dependences of the electrical conductivity of all the above samples were obtained. The composition Nd<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> had the highest electrical conductivity. A decrease in the strontium concentration to 15 mol % led to a decrease in electrical conductivity by almost half. Replacing strontium with barium also led to a decrease in electrical conductivity, especially noticeable at low temperatures. The effective activation energy of electrical conductivity is characteristic of the polaron charge transfer mechanism.

*Keywords:* doped manganites, Jahn-Teller effect, electrical conductivity