

УДК 544.3

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ БАРИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

### $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0, 0.15, 0.25$ )

© 2021 г. О. М. Федорова<sup>1</sup>, Л. Б. Ведмидь<sup>1,3,\*</sup>, В. Б. Балакирева<sup>2</sup>,  
В. А. Воротников<sup>2,3</sup>, В. Ф. Балакирев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук,  
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137 Россия

<sup>3</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: elarisa100@mail.ru

Поступила в редакцию 18.10.2020 г.

После доработки 30.11.2020 г.

Принята к публикации 01.12.2020 г.

Методами высокотемпературной рентгенографии и дифференциального термического анализа исследовано влияние частичного замещения празеодима барием на температурные особенности трансформации кристаллической структуры твердых растворов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.15, 0.25$ ). Установлено, что температура проявления эффекта Яна–Теллера значительно понижается при введении бария в концентрации  $x = 0.15$ . Увеличение допирования барием до  $x = 0.25$  приводит к снятию ян-теллеровского искажения. Установлено, что все образцы имеют полупроводниковый характер проводимости. Увеличение концентрации допанта приводит к повышению электропроводности.

**Ключевые слова:** манганиты редкоземельных элементов, барий, эффект Яна–Теллера, электропроводность

**DOI:** 10.31857/S0002337X21040047

### ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные манганиты типа  $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  (где R – редкоземельный элемент, M – двухвалентный щелочноземельный металл) являются предметом обширных исследований благодаря взаимосвязи между их структурными, магнитными и транспортными свойствами [1–6]. Недопированные манганиты имеют структуру искаженного перовскита с общей химической формулой  $\text{ABO}_3$ . В манганитах  $\text{RMnO}_3$  катион редкоземельного элемента (R) занимает А-позицию, а катион марганца – В-позицию. При допировании манганитов катионы двухвалентных щелочноземельных элементов (M) замещают часть катионов редкоземельного элемента, т.е. часть А-позиций кристаллической структуры.

Замещение приводит к появлению ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , согласно модели двойного обмена Зенера [7], происходит одновременный переход электрона по связи  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ . Это имеет важные последствия, например, для формирования определенного типа магнитного состояния материалов: ферромагнитного, антиферромагнитного, парамагнитного и др. Размер атома допирующего ме-

талла оказывает влияние на величину угла связи Mn–O–Mn и, следовательно, на обменное взаимодействие с разными атомами. Так, например, магнитные состояния для образцов, содержащих допирующие ионы Ba, Ca, Pb и Sr, разнятся, несмотря на достаточно близкие факторы толерантности. Манганиты, допированные Ba, демонстрируют более значительные локальные структурные искажения ввиду большего ионного радиуса [8].

При замещении редкоземельного элемента ( $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$ ) барием в концентрации до 50% ( $\text{R}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ ) появляется упорядочение заряда в результате расположения ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в определенных кристаллографических позициях [9, 10]. Проявление зарядового упорядочения связано с физическими свойствами материалов.

В работе [11] было установлено, что в соединении с  $\text{R}=\text{Pr}$  с различными степенями распределения Pr и Ba по А-позициям разупорядоченное заполнение А-позиций постепенно подавляет как ферромагнитные, так и антиферромагнитные переходы и, в конечном итоге, приводит к доминирующему магнитному стеклообразному состоянию в  $\text{R}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ . В то время как образцы, до-

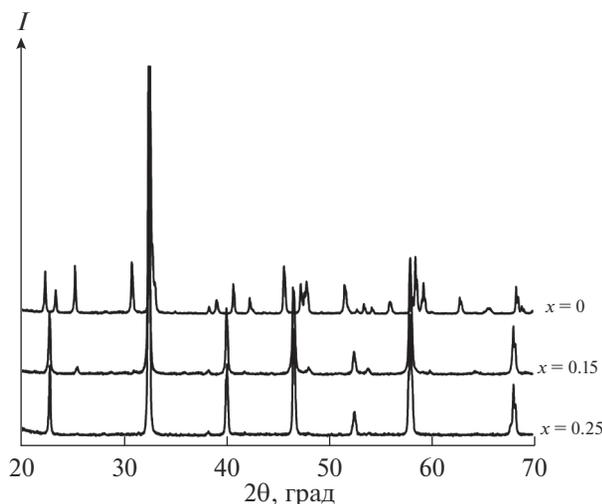


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.15, 0.25$ ) при комнатной температуре.

пированные кальцием или стронцием, показывают ферромагнитное состояние. По данным работы [12], несоответствие размеров редкоземельных и щелочноземельных катионов в А-позициях соединения  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  подавляет ферромагнитные двойные обменные взаимодействия по отношению к конкурирующим ферромагнитным суперобменным взаимодействиям (т.е. между ионами с одинаковой валентностью), что приводит к появлению ферромагнитного изолирующего состояния.

В манганитах  $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  проявляется эффект Яна–Теллера, обусловленный наличием ионов трехвалентного марганца [3, 6]. При замещении редкоземельного металла допирующим элементом в результате зарядовой компенсации образуются ионы  $\text{Mn}^{4+}$ , увеличение содержания которых влияет на объем решетки. Структурные трансформации могут быть вызваны как изменением концентрации допанта, так и кислородной нестехиометрией манганитов [13, 14].

Таким образом, имеется много данных о структуре и физических свойствах допированных манганитов празеодима, влиянии степени допирования на эти свойства при комнатной температуре, но недостаточно исследований при высоких температурах.

В настоящей работе изучено влияние концентрации бария на структурные превращения в манганитах  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.15, 0.25$ ) в интервале температур от комнатной до  $1200^\circ\text{C}$ , а также на их электропроводность.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Манганиты  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.15, 0.25$ ) получали по керамической технологии. Исходными

материалами для синтеза служили:  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (чистотой 99.9%),  $\text{BaCO}_3$  (квалификации “х. ч.”),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (фирмы Sigma-Aldrich). Для удаления адсорбированной влаги исходные компоненты предварительно прокаливали при  $t = 500^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. Шихту готовили смешением исходных компонентов в необходимых пропорциях, затем прессовали при давлении 150 МПа в таблетки и проводили обжиг при температуре  $1250^\circ\text{C}$  в течение 70 ч на воздухе с последующим охлаждением вместе с печью.

Фазовый состав полученных образцов исследовали на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) 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  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ), выдержке при каждой температуре 10 мин 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 проведено методом Ритвельда с использованием программного комплекса GSAS [15].

Особенности термических свойств соединений изучали на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 (NETZSCH) с одновременной регистрацией тепловых эффектов и изменения массы образцов. Эксперимент проведен в условиях линейного нагрева со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  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. Температурные зависимости электропроводности измерены в интервале температур  $180$ – $900^\circ\text{C}$  в режиме охлаждения с шагом  $20^\circ\text{C}$  с выдержкой до постоянного значения при каждой температуре 1.5 ч. Образцы предварительно выдерживали при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Измерения проводили при влажности воздуха  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.6$  кПа. Влажность воздуха задавали циркулирующей его через барботеры с контролируемой температурой воды ( $30^\circ\text{C}$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Исследование структурных свойств.** Все синтезированные образцы однофазны (рис. 1), при комнатной температуре имеют орторомбическую кристаллическую решетку, пр. гр.  $Pbnm$ . Кристаллическая структура манганитов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.15$ ) характеризуется орбитальным упорядочением, с соотношением параметров решетки:  $c/\sqrt{2} < a < b$  ( $O'$ -фаза). Образец с  $x = 0.25$  имеет соотношение параметров  $b < a < c/\sqrt{2}$  ( $O$ -фаза). Такое различие связано с уменьшением concentra-

ции ян-теллеровских центров (ионов  $\text{Mn}^{3+}$ ) при введении большего количества ионов бария и, соответственно, уменьшением искажений решетки, вызванных кооперативным эффектом Яна–Теллера. В табл. 1 приведены рентгенографические данные образцов, для сравнения указаны данные для недопированного манганита празеодима из работы [16].

Кристаллографические параметры соединения с  $x = 0.25$  сопоставимы с данными, полученными в [17] для манганита празеодима с концентрацией бария  $x = 0.3$ .

При повышении концентрации бария в образцах  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  наблюдается уменьшение параметров  $a$  и  $b$ , рост параметра  $c$  и нелинейное изменение объема элементарной ячейки ( $V$ ) – сначала резкое уменьшение, затем некоторое увеличение. При введении в решетку манганита празеодима двухвалентных ионов  $\text{Ba}^{2+}$  ( $1.47 \text{ \AA}$ ) вместо трехвалентных  $\text{Pr}^{3+}$  ( $1.179 \text{ \AA}$ ) для компенсации заряда образуются ионы  $\text{Mn}^{4+}$ , имеющие меньший ионный радиус ( $r_{\text{эф}} = 0.53 \text{ \AA}$ ) по сравнению с  $\text{Mn}^{3+}$  ( $r_{\text{эф}} = 0.65 \text{ \AA}$ ). Такое увеличение содержания ионов  $\text{Mn}^{4+}$  должно сопровождаться сжатием решетки, что и наблюдается при  $x = 0.15$ . Но, с другой стороны, ионный радиус бария, занимающего позиции празеодима, больше, что приводит к небольшому увеличению объема элементарной ячейки при  $x = 0.25$ . В перовскитоподобной структуре  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  катион трехвалентного марганца окружен 6 атомами кислорода (рис. 2), четыре из которых лежат в базисной плоскости (O2), а два – в вершинах октаэдра (O1). Расстояния  $\text{Mn}-\text{O1}$  равны, а расстояния  $\text{Mn}-\text{O2}$  отличаются друг от друга. Ян-теллеровское искажение вызывает наклон октаэдров относительно оси  $c$ , который характеризуется отклонением углов  $\text{Mn}-\text{O1}-\text{Mn}$  и  $\text{Mn}-\text{O2}-\text{Mn}$  от  $180^\circ$ .

В табл. 2 приведены рассчитанные методом Ритвельда расстояния между атомами металлов и кислорода, а также углы связи между ними при комнатной температуре для всех трех составов.

Изменения длин связей  $\text{Mn}-\text{O}$ , которые являются мерой искажения углов  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  октаэдра  $\text{MnO}_6$  [18] и показывают его наклон в зависимости от концентрации бария, демонстрирует рис. 3. Увеличение концентрации бария практически не сказывается на длине связей  $\text{Mn}-\text{O1}$ , т.е.

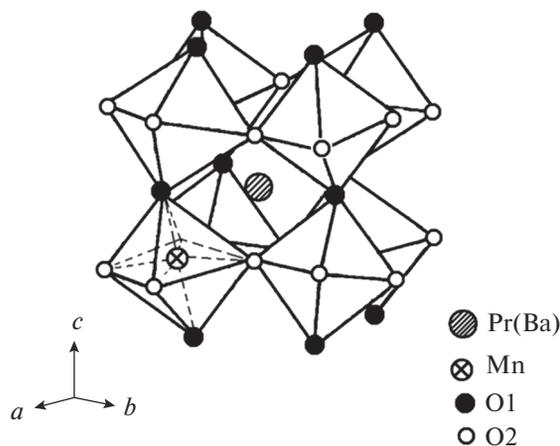


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ .

высота октаэдра  $\text{MnO}_6$  не меняется (рис. 3а). Однако длины связей  $\text{Mn}-\text{O2}$  с ростом  $x$  меняются очень резко, вплоть до полного равенства при  $x = 0.25$ , что свидетельствует о снятии ян-теллеровского искажения у состава  $\text{Pr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ . Для этого состава отклонение углов  $\text{Mn}-\text{O1}-\text{Mn}$  и  $\text{Mn}-\text{O2}-\text{Mn}$  от  $180^\circ$  также минимально (рис. 3б), что подтверждает факт отсутствия искажения.

Методами совмещенного дифференциального термического анализа термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и высокотемпературной рентгенографии исследованы фазовые превращения образцов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.15, 0.25$ ) в интервале температур от комнатной до  $1200^\circ\text{C}$  (рис. 4). У всех исследованных образцов на ТГ-кривой присутствует типичная для оксидов начальная стадия потери массы в области низких температур (до  $400^\circ\text{C}$ ), ассоциируемая обычно с удалением с поверхности частиц адсорбированных газов и влаги. При последующем нагреве вплоть до  $\sim 850^\circ\text{C}$  изменения массы оксидов практически не наблюдается, что свидетельствует о неспособности образцов к обмену кислородом с газовой фазой. На кривой ДСК для образца с  $x = 0$  в температурном диапазоне  $500-700^\circ\text{C}$  фиксируется эндоэффект с пиковой температурой  $591.4^\circ\text{C}$ , свидетельствующий о переходе из орбитально-упорядоченной  $O'$ -фазы в орбитально-разупо-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки образцов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.15, 0.25$ )

$x$	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$c/\sqrt{2}, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
0	5.4422(2)	5.8391(1)	7.6062(2)	5.3792(2)	241.70(6)
0.15	5.4985(1)	5.5171(2)	7.7375(1)	5.4721(1)	234.68(5)
0.25	5.5031(2)	5.4977(2)	7.7827(2)	5.5043(2)	235.76(3)

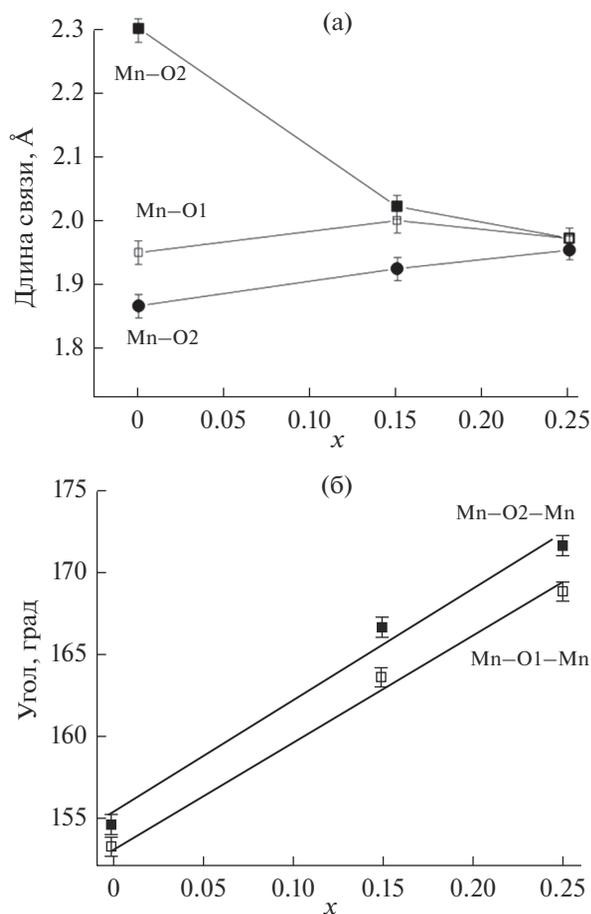


Рис. 3. Зависимости длин связей (а) и углов (б) от концентрации бария в манганитах  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.15, 0.25$ ).

рядоченную  $O$ -фазу. В допированных манганитах празеодима переход  $O' \rightarrow O$  менее выражен, поскольку в них меньше ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , соответственно, меньше искажения решетки. Для  $x = 0.15$  фиксируется эндоэффект (кривая ДСК) в температурном диапазоне 270–370°C, обусловленный разрушением ян-теллеровского искажения. Подобное поведение зафиксировано для манганитов неодима, допированных барием ( $x = 0.15$ ) в работах [19–22].

Следует отметить, что температура ян-теллеровского перехода в образцах манганитов неодима несколько выше, чем в манганитах празеодима, что, вероятно, обусловлено изменением фактора толерантности при варьировании редкоземельного элемента [1, 18]. Для образца  $\text{Pr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  ян-теллеровский переход не наблюдается (рис. 4), что также характерно для манганита неодима с концентрацией бария  $x = 0.25$  [20]. Отсутствие ян-теллеровского перехода в этом образце обусловлено превышением критической концентрации ионов  $\text{Ba}^{2+}$ , замещающих ионы  $\text{Pr}^{3+}$ , что приводит к увеличению содержания ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и снятию ян-теллеровских искажений. Дальнейший нагрев на воздухе приводит к изменению структурного состояния образцов. Переход образцов с  $x = 0, 0.15$  в псевдокубическую структуру на кривых ДСК проявляется эндоэффектами при  $t = 998.4^\circ\text{C}$  и  $t = 1110^\circ\text{C}$  соответственно (рис. 4). Для образца с  $x = 0.25$  этот эффект проявляется при более низких температурах (рис. 5в) и не фиксируется по данным термоанализа.

Таблица 2. Структурные характеристики образцов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.15, 0.25$ )

Образец	$\text{PrMnO}_3$	$\text{Pr}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$	$\text{Pr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$
Pr/Ba–O1	2.4740(2)	2.2556(2)	2.4226(1)
	2.3999(1)	2.6436(1)	2.7106(1)
	—	2.9477(1)	2.8268(1)
Pr/Ba–O2	2.5886(1)	3.0943(1)	3.0303(2)
	2.3651(2)	2.5304(1)	2.5222(1)
	2.6834(1)	2.7643(1)	2.7945(2)
Mn–O1	—	2.6491(1)	2.6865(3)
	1.9497(1) × 2	1.9991(1) × 2	1.9719(1) × 2
Mn–O2	2.2643(1) × 2	2.0221(1) × 2	1.9721(1) × 2
Mn–O2	1.8658(1) × 2	1.9243(2) × 2	1.9536(2) × 2
Mn–O1–Mn	153.11(2) × 2	163.43(2) × 2	168.21(1) × 2
Mn–O2–Mn	154.51(2) × 2	166.72(2) × 4	171.71(1) × 4
$W_{Rp}, \%$	14.2	14.8	14.2
$R_p, \%$	10.3	10.3	9.1
$\chi^2$	2.98	2.15	1.79
$R_{Br}, \%$	5.76	4.72	5.01

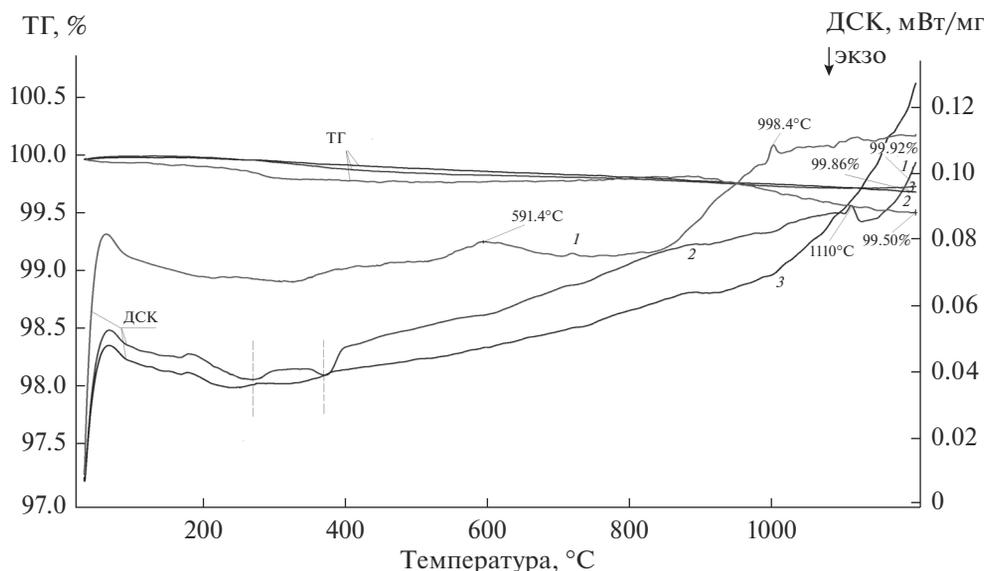


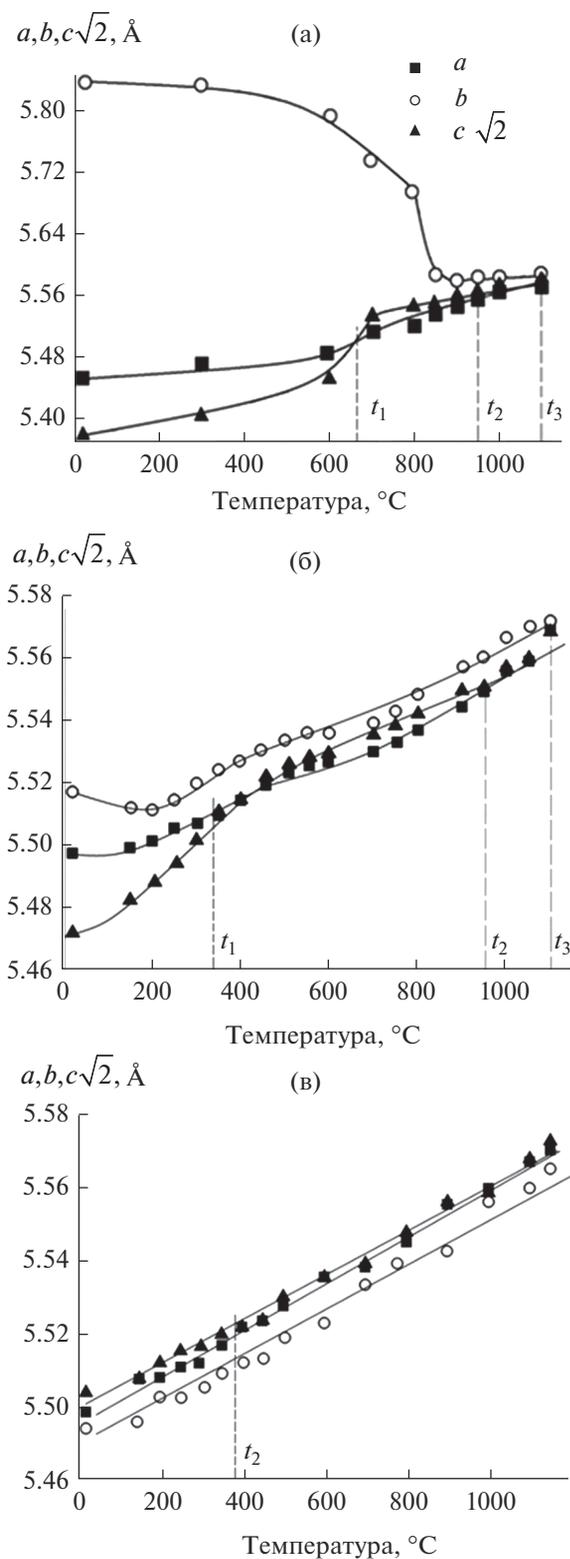
Рис. 4. Результаты термического анализа образцов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0$  (1), 0.15 (2), 0.25 (3)).

Методами высокотемпературной рентгенографии в образцах  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.15$ ) обнаружен ян-теллеровский переход из орбитально упорядоченной ( $O'$ ) в орбитально разупорядоченную ( $O$ ) фазу, сопровождаемый эндотермическим эффектом на ДСК-кривых. Это фазовый переход II рода, скачка объема элементарной ячейки не наблюдается. На рис. 5а и 5б приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки для образцов с  $x = 0$  и 0.15 соответственно. В этих образцах сначала происходит ян-теллеровский переход, затем при повышении температуры наблюдается переход к псевдотетрагональной фазе с соотношением параметров  $a \approx c/\sqrt{2} < b$ . Температура фазового перехода, обусловленная кооперативным эффектом Яна–Теллера, значительно снижается с увеличением концентрации бария. При  $x = 0$  переход осуществляется в интервале температур 650–700°C, при  $x = 0.15$  этот интервал снижается до 350–400°C. Дальнейший нагрев до 1100°C вызывает переход к псевдокубической фазе с соотношением параметров  $a \approx c\sqrt{2} \approx b$ . Как показывает рис. 5в, при комнатной температуре для образца  $\text{Pr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  наблюдается следующее соотношение параметров элементарной ячейки:  $b < a < c\sqrt{2}$ . При 400°C наблюдается переход в псевдотетрагональную фазу с соотношением  $b < a \approx c\sqrt{2}$ , которое сохраняется вплоть до  $t = 1200^\circ\text{C}$ .

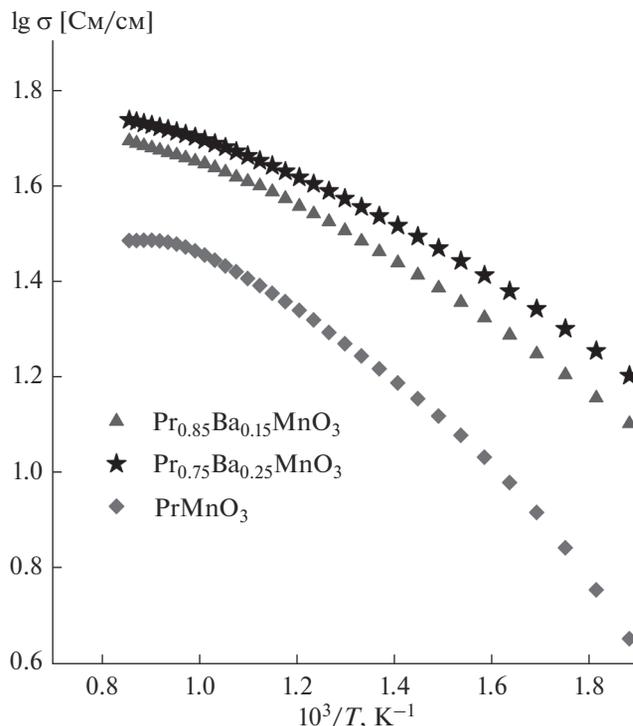
**Исследование электропроводности.** Температурные зависимости электропроводности исследуемых манганитов в координатах Аррениуса имеют вид выгнутых кривых (рис. 6). Увеличение проводимости с ростом температуры свидетельствует о ее полупроводниковом характере для

всех составов во всем исследованном интервале температур. Введение бария в подрешетку празеодима в концентрации  $x = 0.15$  приводит к значительному увеличению электропроводности. При повышении концентрации бария до  $x = 0.25$  электропроводность возрастает, однако скорость этого процесса замедляется, возможно, из-за структурного упорядочения, вызванного уменьшением ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Изменение структурных характеристик могло сказаться на подвижности носителей тока, замедлив рост электропроводности. Введение двухвалентных катионов бария в позицию трехвалентного празеодима приводит к появлению акцепторных дефектов замещения  $\text{Ba}_{Pr}$  в манганитах. Для компенсации избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов в структуре оксида появляется эквивалентное количество положительных зарядов – кислородных вакансий ( $V_O''$ ) и электронных дырок  $h^\cdot$ , локализованных на ионах празеодима и марганца. При увеличении концентрации допанта количество носителей заряда растет, что приводит к повышению электропроводности образцов. Наши данные согласуются с данными [23], где при  $x = 0.4$  значения электропроводности несколько выше полученных нами, что является следствием увеличения концентрации допанта.

При пониженных температурах электропроводность манганитов повышается на 70% по сравнению с недопированным образцом, а при более высоких температурах (более 700°C) – на 20%. При относительно низких температурах, когда изменение содержания кислорода незначительно, рост электропроводности можно связать с увеличением



**Рис. 5.** Температурные зависимости параметров элементарной ячейки образцов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0$  (а),  $x = 0.15$  (б),  $x = 0.25$  (в):  $t_1$  – температура ян-теллеровского перехода,  $t_2$  – температура перехода в псевдотетрагональную фазу,  $t_3$  – температура перехода в псевдокубическую фазу.



**Рис. 6.** Температурные зависимости электропроводности образцов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.15, 0.25$ ).

подвижности и концентрации электронных носителей заряда по реакции



где  $\text{M} - \text{Mn}$ .

Увеличение температуры приводит к выходу кислорода из кристаллической решетки оксидов, существенному увеличению количества кислородных вакансий и, следовательно, уменьшению концентрации наиболее подвижных электронных дырок.

Энергия активации ( $E_a$ ) исследованных манганитов практически не зависит от уровня концентрации допанта, но несколько увеличивается при понижении температуры: от  $-0.15$  эВ при  $t = 180^\circ\text{C}$  до  $-0.22$  эВ при  $t = 900^\circ\text{C}$ . Недопированный образец  $\text{PrMnO}_3$  при пониженных температурах имеет более высокую энергию активации  $E_a = -0.38$  эВ по сравнению с допированными образцами.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Частичное замещение трехвалентных ионов празеодима в А-позициях перовскитоподобной структуры  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  двухвалентными катионами бария 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 его проявлению.

В образцах  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.15$ ) при повышении температуры происходит ян-теллеровский переход  $O' \rightarrow O$ , причем его температура значительно понижается с ростом концентрации допанта.

Установлено, что манганиты празеодима  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.15, 0.25$ ) имеют полупроводниковый характер проводимости. Введение допанта приводит к значительному повышению электропроводности.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barnabé A., Millange F., Maignan A., Hervieu M., Raveau B., van Tendeloo G., Laffez P.* Barium-Based Manganites  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  with  $\text{Ln} = \{\text{Pr}, \text{La}\}$ : Phase Transitions and Magnetoresistance Properties // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. P. 252–259.
2. *Truchanov S.V., Troyanchuk I.O., Fita I.M., Szymczak H., Bärner K.* Comparative Study of the Magnetic and Electrical Properties of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  Manganites Depending on the Preparation Conditions // *J. Magn. Magn. Mater.* 2001. V. 237. P. 276–282.
3. *Liu Yu-Kuai, Yin Yue-Wei, Li Xiao-Guang.* Colossal Magnetoresistance in Manganites and Related Prototype Devices // *Chin. Phys. B.* 2013. V. 22. № 8. 087502.
4. *Zeeshan Ur Rehman, Anwar M.S., Bon Heun Koo.* Influence of Barium Doping on the Magnetic and Magnetocaloric Properties of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  // *J. Supercond Nov. Magn.* 2015. V. 28. P. 1629–1634.
5. *Truchanov S.V., Troyanchuk I.O., Hervieu M., Szymczak H., Bärner K.* Magnetic and Electrical Properties of  $\text{LBaMn}_2\text{O}_{6-y}$  ( $\text{L} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) Manganites // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. 184424.
6. *Salomon M., Jaime M.* The Physics of Manganites: Structure and Transport // *Rev. Modern Phys.* 2001. V. 73. P. 583–628.
7. *Zener C.* Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure // *Phys. Rev.* 1951. V. 82. № 3 P. 403–405.
8. *Kumar D., Sankar J., Narayan J., Singh Rajiv K., Majumdar A.K.* Low-Temperature Resistivity Minima in Colossal Magnetoresistive  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin Films // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. 094407.
9. *Tomioka Y., Asamitsu A., Morimoto Y., Kuwahara H., Tokura Y.* Collapse of Charge-Ordered State under Magnetic Field in  $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 74. P. 5108.
10. *Ramirez A.P., Schiffer P., Cheong S.-W., Bao W., Palstra T.T.M., Gammel P.L., Bishop D.J., Zegarski B.* Thermodynamic and Electron Diffraction Signature of Charge and Spin Ordering in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 76. P. 3188.
11. *Nakajima T., Yoshizawa H., Ueda Y.* A-site Randomness Effect on Structural and Physical Properties of Ba-based Perovskite Manganites // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2004. V. 74. № 8. P. 2283–2291.
12. *Heilman Y.Y., Xue B., Lorenz B.J., Campbell J., Cmaidalka R.L., Meng Y.S., Wang, Chu C.W.* Distinct Insulating State below the Curie Point in  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. 214423.
13. *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.
14. *Arulraj A., Dinnebiec R.E., Carlson S., Hanfland M., van Smaalen S.* Strain Effects in Perovskite Manganites // *Prog. Solid State Chem.* 2007. V. 35. P. 367–377.
15. *Toby B.H.* EXPGUI, a Graphical User Interface for GSAS // *J. Appl. Crystallogr.* 2001. V. 34. P. 210–213.
16. *Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Федорова О.М., Козин В.М.* Фазовая диаграмма системы  $\text{Pr}-\text{Mn}-\text{O}$  в координатах состав-температура-давление кислорода // *ЖФХ.* 2016. Т. 90. № 5. С. 725–730.
17. *Hcini S., Zemni S., Triki A., Rahmouni H., Boudard M.* Size Mismatch, Grain Boundary and Bandwidth Effects on Structural, Magnetic and Electrical Properties of  $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  and  $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  Perovskites // *J. Alloys Comp.* 2011. V. 509. P. 1394–1400.
18. *Alonso J.A., Martinez-Lope M.G., Casais 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.
19. *Ведмидь Л.Б., Федорова О.М.* Термическая стабильность  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0.15$ ) ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) // *ЖФХ.* 2020. Т. 94. № 9. С. 1297–1302.
20. *Vedmid' L., Fedorova O., Balakireva V., Balakirev V.* Influence of Temperature and Oxygen Pressure on the Stability of Barium or Strontium Doped Neodymium Manganites // *Proc. Appl. Ceram.* 2020. V. 14. № 3. P. 203–209.
21. *Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Димитров В.М.* Влияние давления кислорода на термодинамическую стабильность  $\text{Nd}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$  // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 10. С. 1087–1091.
22. *Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Кожина Г.А., Балакирева В.Б., Балакирев В.Ф.* 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 // *ДАН. Химия. Науки о материалах.* 2020. Т. 492–493. С. 149–156.
23. *Ishihara T., Kudo T., Matsuda H., Takita Y.* Doped  $\text{PrMnO}_3$  Perovskite Oxide as a New Cathode of Solid Oxide Fuel Cells for Low Temperature Operation // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. № 5. P. 1519–1524.