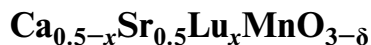


ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ



© 2023 г. Е. И. Константинова¹, В. А. Литвинов¹,
М. А. Рыжков^{1,2}, А. Д. Коряков¹, И. А. Леонидов^{1, *}

¹Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук,
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108 Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: i.a.leonidov@urfu.ru

Поступила в редакцию 25.07.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принята к публикации 26.10.2023 г.

На основе результатов измерений удельной электропроводности (σ), коэффициента Зеебека (S), термического расширения, теплоемкости и температуропроводности на воздухе в температурном диапазоне 300–1200 К определены теплопроводность (κ), фактор мощности ($S^2\sigma$) и термоэлектрическая добротность ($ZT = S^2\sigma T/\kappa$) манганитов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, где $x = 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20 . Установлено, что наибольшие $S^2\sigma$ и ZT имеет состав $\text{Ca}_{0.45}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$, благодаря высоким значениям S и низкой κ .

Ключевые слова: перовскитоподобные манганиты, электропроводность, коэффициент Зеебека, теплоемкость, термическое расширение

DOI: 10.31857/S0002337X23120059, **EDN:** VCIYSS

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к сложным оксидам на основе манганитов кальция и стронция с перовскитоподобной структурой $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$; Ln – лантаноид) вызван возможностью их использования в качестве катодов твердооксидных топливных элементов [1–4] и щелочных батарей [5, 6]. При небольшом содержании ионов Ln^{3+} такие соединения с n -типом электропроводности (σ) и высокими значениями коэффициента Зеебека (S) рассматриваются как материалы для термоэлектрических генераторов (ТЭГ) [7–10].

Эффективность ТЭГ характеризуется безразмерной добротностью $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, где T и κ – абсолютная температура и теплопроводность соответственно. Поэтому материалы для эффективной ТЭГ должны иметь большие значения S , σ и небольшую теплопроводность. Реализация всех этих условий одновременно затруднительна, т. к. электропроводность и теплопроводность обычно увеличиваются с ростом концентрации носителей заряда (n), тогда как коэффициент Зеебека уменьшается [11]. Поэтому для достижения оптимального соотношения значений S , σ и κ ведется подбор катионного состава в А-подрешетке $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

Цель настоящей работы – изучение термоэлектрических характеристик электронных проводников $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ в диапазоне температур 300–1200 К. При выборе катионов учитывалось, что замещение кальция в $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ тяжелыми атомами стронция и лютеция способствует понижению теплопроводности манганитов на его основе [12]. В качестве базового состава для допирования лютецием был выбран $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ с максимальным содержанием стронция в манганитах $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ при их синтезе на воздухе [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20) использовали карбонаты кальция, стронция и оксиды Mn_2O_3 и Lu_2O_3 . Необходимые количества реагентов при небольшом нагревании растворяли в азотной кислоте. В полученный раствор добавляли лимонную кислоту (ЛК), количество которой соответствовало содержанию ионов NO_3^- в нитратах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$, и этиленгликоль (ЭГ) до образования однородного вязкого геля. Соотношение ЛК и ЭГ составляло 1 : 1. Медленный нагрев геля приводил к его высыханию с последую-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и энергия активации электропроводности манганитов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

| x | Пр. гр. | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $V, \text{Å}^3$ | $E_{\sigma}, \text{мэВ}$ |
|------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|--------------------------|
| 0.05 | <i>Pbnm</i> | 5.345 | 5.331 | 7.550 | 215.20 | 27 |
| 0.10 | <i>Pbnm</i> | 5.348 | 5.336 | 7.564 | 215.90 | 32 |
| 0.15 | <i>Pbnm</i> | 5.350 | 5.342 | 7.578 | 216.58 | 44 |
| 0.20 | <i>I4/mcm</i> | 5.340 | — | 7.626 | 217.43 | 52 |

щим воспламенением и горением. После измельчения продуктов горения их обжигали на воздухе при температуре 1223 К в течение 5 ч.

Рентгенофазовый анализ продуктов обжига проводили при комнатной температуре 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 определяли на основе данных рентгеновской дифракции с использованием пакета PowderCell 2.4 [14].

Керамические образцы получали путем прессования однофазных порошков $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ под одноосной нагрузкой 200 МПа в таблетки толщиной 3–4 и диаметром 25 мм, которые спекали на воздухе при 1693 К в течение 30 ч. Плотность спеченных образцов составляла 89–92% от рентгеновской плотности. Для измерений электрофизических характеристик использовали прямоугольные бруски $2 \times 2 \times 13$ мм, вырезанные из керамических таблеток.

Образец для измерения коэффициента Зеебека располагали вдоль естественного градиента температуры в печи. К торцам образца на 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 [15]. Второй образец для измерения электропроводности четырехзондовым методом на постоянном токе помещали в поперечном направлении рядом с серединой образца для измерения термо-ЭДС. Электрические параметры измеряли с помощью вольтметра Solartron 7081.

Коэффициент температуропроводности α измеряли на воздухе методом лазерной вспышки с использованием Netzsch LFA 457 MicroFlash. Скорость нагрева между изотермическими участками составляла 6 К/мин. На каждом изотермическом участке использовали по 3 вспышки лазера. Средние значения α использовали для дальнейших расчетов общей теплопроводности κ . Теплоемкость (c_p) измеряли на воздухе в диапазоне температур 300–1200 К с использованием термоанализатора Netzsch STA 449 C Jupiter. Эталоном служил синтетический сапфир. Скорость нагрева составляла 20 К/мин. Общую теплопроводность κ рассчи-

тывали по уравнению $\kappa = c_p \alpha D_A$, где D_A — плотность, измеренная методом Архимеда при комнатной температуре. Для расчета плотности образцов при других температурах использовали данные о тепловом расширении.

Термическое расширение исследовали с помощью дилатометра Linseis L75 на воздухе в интервале от 300 до 1240 К при скорости нагрева 5 К/мин. 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 К/мин. Для анализа использовали набор данных, собранных при охлаждении образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При комнатной температуре манганиты $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.05, 0.10, 0.15$ имеют ромбическую структуру (пр. гр. *Pbnm*), как у $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [13] (рис. 1, табл. 1). При увеличении содержания лютетия до $x = 0.2$ формируется тетрагональная структура (пр. гр. *I4/mcm*). Монотонное увеличение объема (V) элементарной ячейки манганитов с ростом содержания лютетия в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ связано с образованием ионов Mn^{3+} ($r = 0.645 \text{ Å}$), радиус которых больше, чем у ионов Mn^{4+} ($r = 0.53 \text{ Å}$ [16]). Резкое увеличение параметра c и уменьшение параметра a в $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_{0.2}\text{MnO}_3$ по сравнению с $\text{Ca}_{0.35}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ вызвано кооперативным эффектом Яна–Теллера (ЯТ), в результате которого происходит растяжение октаэдров MnO_6 вдоль оси c и их сжатие в плоскости ab .

Температурные зависимости коэффициента Зеебека для $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ показаны на рис. 2. Отрицательный знак S подтверждает n -тип носителей заряда в этих соединениях. Увеличение содержания лютетия, а значит, и количества носителей заряда (Mn^{3+}) приводит к увеличению значений S , что согласуется с выражением для коэффициента Зеебека в случае прыжкового механизма проводимости [17]:

$$S = -\frac{k_B}{|e|} \left(\ln \frac{N_{av}}{n} \right), \quad (1)$$

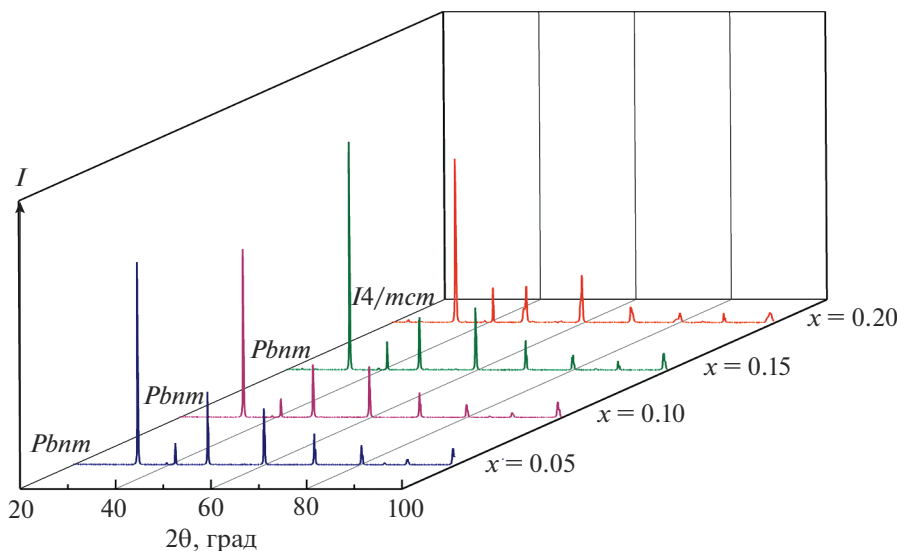


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20 .

где e – заряд электрона, k_B – константа Больцмана, N_{av} – число ионов Mn^{4+} , доступных для носителей заряда в одной формульной единице (ф. е.), n – число носителей заряда в 1 ф. е. В широком диапазоне температур абсолютные значения $|S|$ увеличиваются с ростом T , например, вследствие уменьшения n и увеличения N_{av} , как следует из уравнения (1). В свою очередь такое изменение n и N_{av} с температурой объясняется хорошо известным процессом диспропорционирования Mn^{3+} в манганитах [18–21]



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

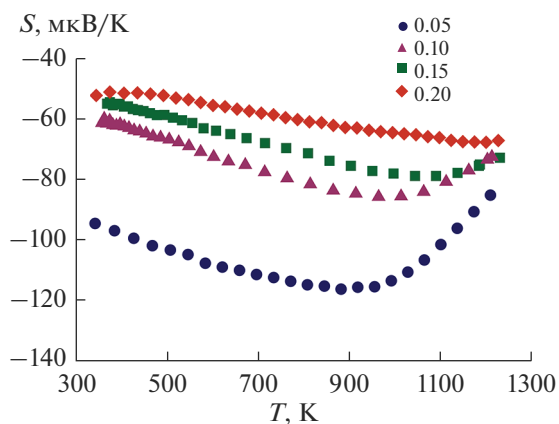
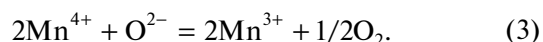


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Зеебека $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.



Сложные на вид температурные зависимости электропроводности для $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (рис. 4) могут быть описаны адиабатической моделью Мотта для прыжков поляронов малого радиуса [22]

$$\sigma = \frac{\sigma^0}{T} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где E_σ – энергия активации электропроводности, $\sigma^0 = e^2 r^2 v_0 N_{av} n N / k_B$ (r – длина прыжка, v_0 – частота попыток перескока, N – концентрация ф. е. в 1 см^3). Значения E_σ , рассчитанные из зависимостей $\lg(\sigma T)$ от T^{-1} (рис. 5) в интервале 310–950 К, приведены в табл. 1. Ход зависимостей $\sigma(T)$ в

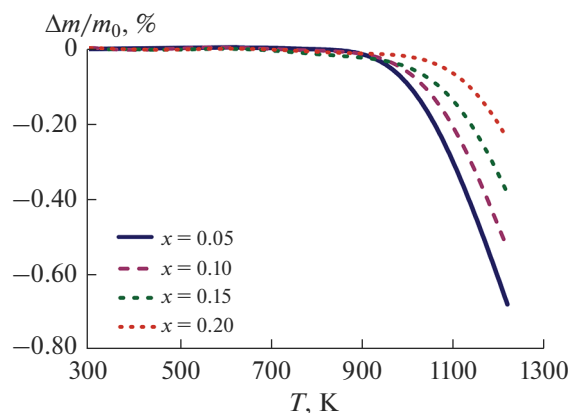


Рис. 3. Температурные зависимости относительной массы $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

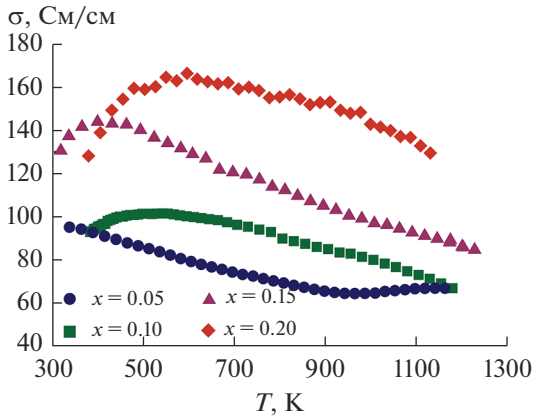


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

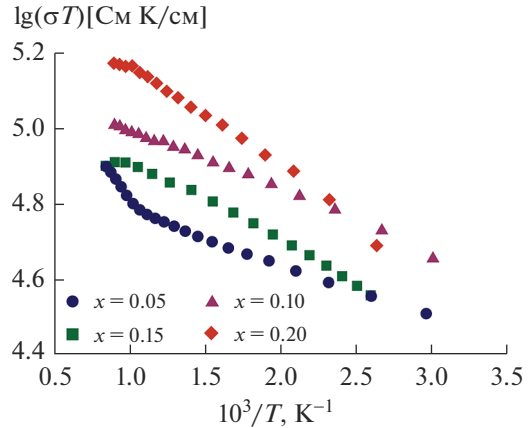


Рис. 5. Зависимости $\lg(\sigma T)$ от обратной температуры на воздухе.

этом интервале температур определяется разнонаправленным изменением в зависимости от T двух множителей в уравнении (4). Так как у образцов с $x = 0.10, 0.15$ и 0.20 значения E_σ больше, чем в случае $x = 0.05$, рост σ при повышении T в области низких температурах связан с увеличением экспоненциального множителя. Понижение σ при высоких температурах обусловлено уменьшением множителя σ^0/T , в т. ч. за счет уменьшения значений n при диспропорционировании Mn^{3+} . Увеличение σ в образце с $x = 0.05$ выше 950 К связано с увеличением концентрации носителей заряда вследствие образования ионов Mn^{3+} при удалении кислорода по реакции (3).

Сравнение значений σ в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ и в близких по составу $\text{Ca}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ с одинаковым содержанием лантаноида и, соответственно, с близкими концентрациями носителей заряда, показывает, что более высокая электропроводность реализуется для составов с меньшими значениями E_σ . Так, например, при 400 К в $\text{Ca}_{0.45}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_{0.05}\text{MnO}_3$, где $E_\sigma = 27$ мэВ, $\sigma \approx 92$ См/см, тогда как в $\text{Ca}_{0.55}\text{Sr}_{0.4}\text{Ho}_{0.05}\text{MnO}_3$, где $E_\sigma = 41$ мэВ, $\sigma \approx 45$ См/см [23].

На рис. 6 показано изменение относительного удлинения $\Delta L/L_0$ (L_0 – длина при 300 К, $\Delta L = L_T - L_0$) при нагреве манганитов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. До температуры начала выделения кислорода из образцов в газовую фазу значения $\Delta L/L_0$ близки для всех составов. Наклон зависимостей $\Delta L/L_0$ от T изменяется во всем диапазоне температур, что хорошо видно на зависимостях коэффициента термического расширения (КТР) ($\alpha_L = \Delta L/L_0 \Delta T$) от T (рис. 6, вставка). Заметный рост α_L в диапазоне от 400 до 600 К можно объяснить уменьшением ЯТ-искажений октаэдров MnO_6 , в результате которых происходит сжатие октаэдров вдоль длин-

ной оси и их расширение в экваториальной плоскости, как это ранее наблюдалось в манганитах $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-\delta}$ [24, 25]. Следует отметить, что температуры перегибов кривых $\alpha_L(T)$ в диапазоне 500 – 600 К почти совпадают с температурами максимумов (T_{max}) на зависимостях $\sigma(T)$ (рис. 4). Заметное увеличение $\Delta L/L_0$ и α_L выше 1000 К связано с образованием ионов Mn^{3+} по реакции (3), радиус которых больше, чем у ионов Mn^{4+} .

На рис. 7 показаны зависимости теплоемкости (c_p) манганитов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ от температуры. Увеличение содержания тяжелых атомов лютеция понижает величину c_p . Потеря кислорода образцами выше 1000 К (рис. 3) приводит к увеличению значений c_p . Так как удаление кислорода из образцов требует затрат энергии, наибольшее изменение c_p при высоких T относительно значений c_p при низких T происходит в образце с $x = 0.05$, у которого изменение $\Delta m/m_0$ также максимальное в серии $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

Зависимости фактора мощности ($S^2\sigma$) от T , рассчитанные на основе значений σ и S , показаны на рис. 8. Наибольшие значения $S^2\sigma$ достигаются при $x = 0.05$ благодаря более высоким значениям S^2 , по сравнению с другими образцами (рис. 2). До температуры начала удаления кислорода из образцов значения $S^2\sigma$ увеличиваются в основном за счет увеличения множителя S^2 . Уменьшение $S^2\sigma$ при высоких T связано с понижением абсолютных значений S в результате увеличения концентрации ионов Mn^{3+} , образующихся по реакции (3).

Температурные зависимости общей (κ) и электронной (κ_{el}) теплопроводности, рассчитанной по закону Видеманна–Франца ($\kappa_{el} = L_0 T \sigma$, где $L_0 = 2.45 \times 10^{-8}$ Вт Ом/К² – число Лоренца), по-

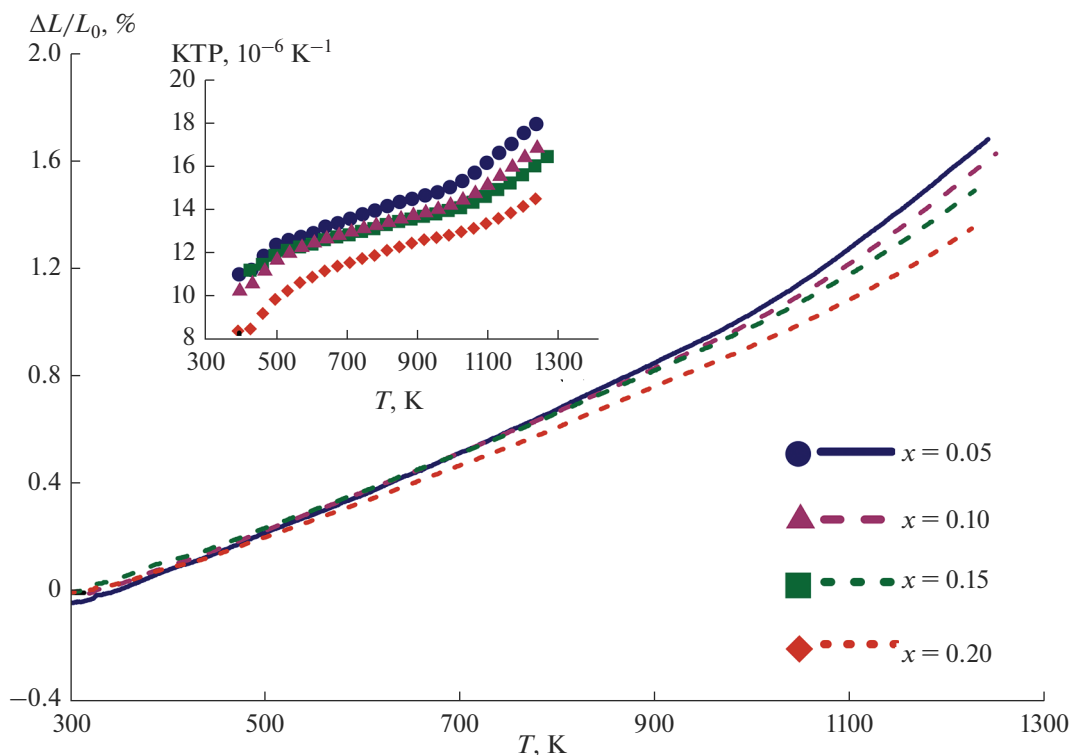


Рис. 6. Температурные зависимости относительного удлинения и коэффициента термического расширения (вставка) $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

казаны на рис. 9. При небольших значениях κ_{el} основной вклад в κ дает решеточная теплоемкость, величина которой в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ существенно ниже, чем в манганите $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ [12, 26]. При низких температурах на изменения κ с x влияет вклад κ_{el} . Выше 1000 К значения κ изменяются в соответствии с зависимостями теплоемкости $c_p(T)$ от содержания лутеция (рис. 7).

Зависимости безразмерной термоэлектрической добротности ($ZT = S^2\sigma T/\kappa$) от температуры приведены на рис. 10. До температуры начала удаления кислорода из образцов значения ZT увеличиваются с ростом T . В этом интервале температур в образцах $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ величина ZT больше, чем в манганите $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ [27]. При $T < 1000$ К наибольшие значения ZT имеет образец с

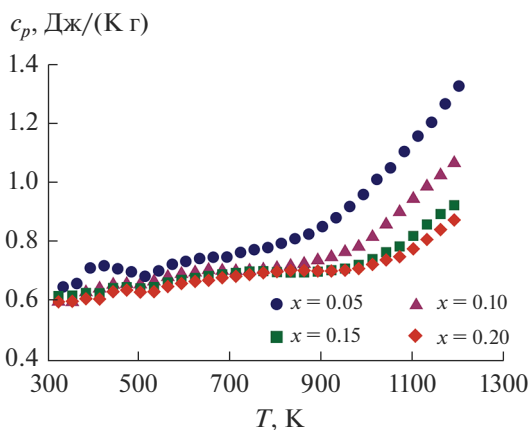


Рис. 7. Температурные зависимости теплоемкости $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

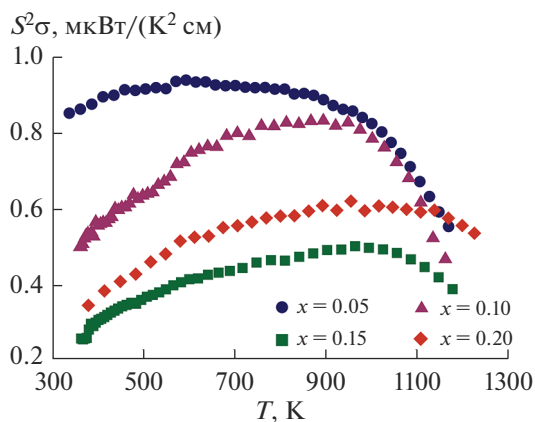


Рис. 8. Температурные зависимости фактора мощности $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

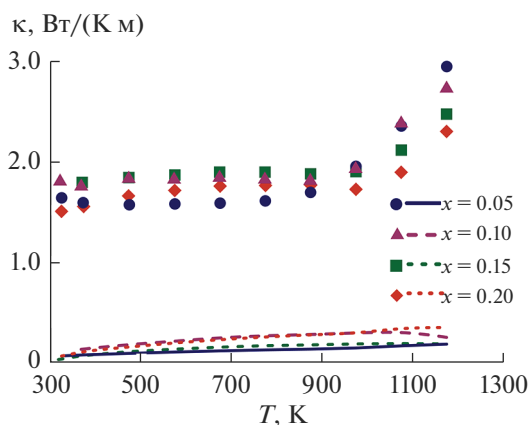


Рис. 9. Температурные зависимости общей (символы) и электронной (линии) теплопроводности $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

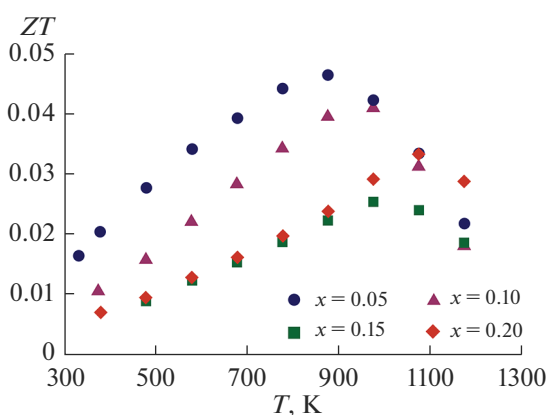


Рис. 10. Температурные зависимости безразмерной термоэлектрической добротности $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

$x = 0.05$ с высокими абсолютными значениями коэффициента Зеебека и наименьшей теплопроводностью в серии $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термоэлектрические свойства манганитов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) зависят от сочетания содержания лутеция и кислородной нестехиометрии, возникающей при высоких температурах. Увеличение x сдвигает начало удаления кислорода из манганитов в область высоких температур. Поглощение тепла образцами при выделении кислорода приводит к увеличению теплоемкости.

Увеличение КТР и электропроводности в диапазоне температур от 400 до 600 К объясняется уменьшением ян-теллеровских искажений октаэдров MnO_6 . Электропроводность n -типа описы-

вается адиабатической моделью прыжков поляронов малого радиуса.

Наилучшие значения фактора мощности ($S^2\sigma$) вплоть до 1000 К обнаружены у манганита $\text{Ca}_{0.45}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$. Вместе с низкой теплопроводностью образец этого состава имеет наибольшую термоэлектрическую добротность в серии $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ni C., Irvine J.T.S. Calcium Manganite as Oxygen Electrode Materials for Reversible Solid Oxide Fuel Cell // *Faraday Discuss.* 2015. V. 182. P. 289–305. <https://doi.org/10.1039/C5FD00026B>
2. Porras-Vazquez J.M., Losilla E.R., Keenan P.J., Hancock C.A., Kemp T.F., Hanna J.V., Slater P.R. Investigation into the Effect of Si Doping on the Performance of $\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ SOFC Cathode Materials // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 5421–5429. <https://doi.org/10.1039/C3DT32561J>
3. da Silva F.S., de Souza T.M. Novel Materials for Solid Oxide Fuel Cell Technologies: A Literature Review // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 26020–26036. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.105>
4. Sun C., Hui R., Roller J. Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: a Review // *J. Solid State Electrochem.* 2010. V. 14. P. 1125–1144. <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0932-0>
5. Esaka T., Morimoto H., Iwahara H. Nonstoichiometry in Perovskite-Type Oxide $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ and Its Properties in Alkaline Solution // *J. Appl. Electrochem.* 1992. V. 22. P. 821–824. <https://doi.org/10.1007/BF01023724>
6. Lucas C., Eiroa I., Nunes M.R., Russo P.A., Ribeiro Carrott M.M.L., da Silva Pereira M.I., Melo Jorge M.E. Preparation and Characterization of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ Perovskite Electrodes // *J. Solid State Electrochem.* 2009. V. 13. P. 943–950. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0630-3>
7. Wang Y., Sui Y., Wang X., Su W. Effects of Substituting La^{3+} , Y^{3+} and Ce^{4+} for Ca^{2+} on the High Temperature Transport and Thermoelectric Properties of CaMnO_3 // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. P. 055010. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/055010>
8. Bhaskar A., Liu C.-J., Yuan J.J. Thermoelectric and Magnetic Properties of $\text{Ca}_{0.98}\text{RE}_{0.02}\text{MnO}_{3-\delta}$ (RE = Sm, Gd, and Dy) // *J. Electron. Mater.* 2012. V. 41. P. 2338–2344. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2159-6>
9. Löhnert R., Töpfer J. Enhancing the Thermoelectric Properties of $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ Via Optimal Substituent Selection // *J. Solid State Chem.* 2022. V. 315. P. 123437. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123437>
10. Madre M.A., Amaveda H., Dura O.J., Pelloquin D., Mora M., Torres M.A., Marinell S., Sotelo A. Effect of Y, La,

- and Yb Simultaneous Doping on the Thermal Conductivity and Thermoelectric Performances of CaMnO_3 Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 954. P. 170201. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170201>
11. *Ohtaki M.* Recent Aspects of Oxide Thermoelectric Materials for Power Generation from Mid-to-High Temperature Heat Source // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2011. V. 119. P. 770–775. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.770>
 12. *Okuda T., Fujii Y.* Cosubstitution Effect on the Magnetic, Transport, and Thermoelectric Properties of the Electron-Doped Perovskite Manganite CaMnO_3 // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. P. 103702. <https://doi.org/10.1063/1.3505756>
 13. *Chimaissem O., Dabrowski B., Kolesnik S., Mais J., Brown D.E., Kruk R., Prior P., Pyles B., Jorgensen J.D.* Relationship between Structural Parameters and the Néel Temperature in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) and $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{MnO}_3$ ($y \leq 0.2$) // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 64. P. 134412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.134412>
 14. *Kraus W., Nolze G.* PowderCell for Windows – Version 2.4 – Structure Visualisation/Manipulation, Powder Pattern Calculation and Profile Fitting, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, 2000.
 15. *Cusack N., Kendall P.* The Absolute Scale of Thermoelectric Power at High Temperature // *Proc. Phys. Soc.* 1958. V. 72. P. 898–901. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/72/5/429>
 16. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1976. V. 32. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
 17. *Bosman I.G., Daal H.J.* Small-Polaron Versus Band Conduction in Some Transition-Metal Oxides // *Adv. Phys.* 1970. V. 19. P. 1–117. <https://doi.org/10.1080/00018737000101071>
 18. *Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Балакирева В.Б., Воротников В.А., Балакирев В.Ф.* Влияние концентрации бария на структурные свойства и электропроводность твердых растворов $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.15, 0.25$) // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 4. С. 412–418. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21040047>
 19. *Hundley M.F., Neumeier J.J.* Thermoelectric Power of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$: Inadequacy of the Nominal $\text{Mn}^{3+/4+}$ Valence Approach // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 55. P. 11511–11515. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.11511>
 20. *Moskvin A.S.* Disproportionation and Electronic Phase Separation in Parent Manganite LaMnO_3 // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 55. P. 115102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.115102>
 21. *Леонидов И.А., Константинова Е.И., Патракеев М.В., Марков А.А., Кожевников В.Л.* Коэффициент Зеебека в парамагнитных манганитах $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 6. С. 594–600. <https://doi.org/10.1134/S0020168517060097>
 22. *Austin I.G., Mott N.F.* Polarons in Crystalline and Non-Crystalline Materials // *Adv. Phys.* 2001. V. 50. P. 757–812. <https://doi.org/10.1080/00018736900101267>
 23. *Konstantinova E.I., Ryzhkov M.A., Leonidova O.N., Litvinov V.A., Leonidov I.A.* Influence of Holmium Doping and Oxygen Nonstoichiometry on the Transport Properties of Perovskite-Type $\text{Ca}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ // *J. Solid State Electrochem.* 2023. <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05386-0>
 24. *Konstantinova E.I., Leonidov I.A., Markov A.A., Samigullina R.F., Chukin A.V., Leonidov I.I.* The Impact of Morphotropy and Polymorphism on Electric Properties of Manganites: the Case of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ // *J. Mater. Chem. A.* 2020. V. 8. P. 16497–16505. <https://doi.org/10.1039/d0ta03731a>
 25. *Konstantinova E.I., Leonidova O.N., Chukin A.V., Leonidov I.A.* Thermal Expansion and Phase Transitions in $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ Perovskites // *Mater. Lett.* 2021. V. 283. P. 128803. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128803>
 26. *Thiel P., Populoh S., Yoon S., Saucke G., Rubenis K., Weidenkaff A.* Charge-Carrier Hopping in Highly Conductive $\text{CaMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ Thermoelectrics // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 21860–21867. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05882>
 27. *Thiel P., Eilertsen J., Populoh S., Saucke G., Döbeli M., Shkabko A., Sagarna L., Karvonen L., Weidenkaff A.* Influence of Tungsten Substitution and Oxygen Deficiency on the Thermoelectric Properties of $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. P. 243707. <https://doi.org/10.1063/1.4854475>