03,07

Влияние катионного состава на кристаллическую структуру и электропроводность перовскитов $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0; 0.15; 0.25$)

© Л.Б. Ведмидь[1], О.М. Федорова[1], В.Б. Балакирева[2], С.А. Беляков[2]

[1] Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2] Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: elarisa100@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 июля 2026 г.
В окончательной редакции 3 августа 2026 г.
Принята к публикации 18 августа 2026 г.

Исследовано влияние замещения гадолиния стронцием на кристаллическую структуру и электропроводность манганитов $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0$; 0.15; 0.25), полученных твердофазным методом. Замещение стронцием снижает количество ионов Mn^{3+}, участвующих в механизме искажения и приводит к уменьшению температуры фазового перехода из упорядоченного (O′) в неупорядоченное (O) состояние при нагреве. Показано, что образцы имеют полупроводниковый характер проводимости. Электропроводность исходного манганита $GdMnO_3$ повышается в 2.5 раза при замещении 25 % Sr. Установлен диапазон стабильности манганитов при снижении парциального давления кислорода в газовой атмосфере $0.21 \geq pO_2 \leq 10^{-14}$ atm. при температуре 800 °C. Дальнейшее снижение парциального давления кислорода приводит к резкому падению электропроводности, вызванному разложением манганитов. Обсуждается взаимосвязь между составом, стабильностью кристаллической структуры и эволюцией электрических свойств манганитов гадолиния при замещении.

Ключевые слова: манганит гадолиния, стронций, кристаллическая структура, эффект Яна-Теллера, электропроводность.

DOI: 10.61011/FTT.2026.10.64085.10557

1. Введение

Манганиты — сложные оксиды редкоземельных элементов, содержащие ян-теллеровские (ЯТ) ионы марганца Mn^{3+} обладают богатым спектром разнообразных физико-химических свойств — от проявления различных типов орбитального, спинового, зарядового упорядочения до переходов металл-изолятор и сверхпроводимости [1]. Эти свойства обеспечивают широкое технологическое применение манганитов. Они являются перспективными биосовместимыми материалами в медицине [2], используются в технологии магнитного охлаждения [3], устройствах хранения и передачи данных, каталитических процессах, в качестве катодов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [4–7]. Примерами таких соединений являются перовскитоподобные манганиты $(Ln_{1-x}M_x)MnO_3$ (Ln^{3+} = редкоземельный элемент; $M^{2+} = Ba, Ca, Sr$), которые демонстрируют высокую способность кристаллической структуры к различным видам замещений. Они обладают свойствами сегнетоэлектриков, ферромагнетиков, мультиферроиков, демонстрируют сверхпроводимость и колоссальное магнитосопротивление [8,9]. Функциональные характеристики манганитов связаны с явлениями зарядового упорядочения разновалентных катионов Mn^{3+}/Mn^{4+} и орбитального упорядочения (эффекта ЯТ) катионов Mn^{3+} в октаэдрической кислородной координации. Электрические и магнитные свойства материалов со структурой перовскита в значительной мере зависят от степени искажения кристаллической структуры [10,11]. Одним из инструментов регулирования деформации структуры является гетеровалентное замещение в А-подрешетке. Учет разницы между радиусами ионов Ln^{3+} и M^{2+}, а также выбор оптимального уровня замещения позволяет снизить ЯТ искажение кристаллической структуры перовскита, вплоть до его полного снятия (переход O′ → O). Это повышает стабильность кристаллической структуры манганитов и облегчает обменное взаимодействие между ионами марганца, способствуя повышению транспортных свойств, например, электропроводности. Одним из интересных представителей перовскитов является $GdMnO_3$, принадлежащий к семейству сегнетомагнетиков [12]. При комнатной температуре он демонстрирует свойства парамагнетика, понижение температуры приводит последовательно к антиферромагнитному упорядочению ниже $T_N \approx 42$ K [13,14], возникновению слабого ферромагнитного упорядочения при температуре ниже 23 K и последующей сегнетоэлектрической поляризации при более низких температурах [15]. Проявление специфических свойств в $GdMnO_3$ обусловлено сложным обменным взаимодействием между подрешетками Gd и Mn [15,16]. Модификация свойств исходного манганита $GdMnO_3$ вызванная гетеровалентным замещением иона Gd^{3+} ионами Ba^{2+} или Ca^{2+} изучена ранее.

Установлено, что замещение 5% Ba [13] модулирует диэлектрическую проницаемость $GdMnO_3$, а повышение концентрации Ba до 25% [17] повышает его электропроводность в 1.5 раза. Замещение 45% Ca приводит к сегнетоэлектрическому фазовому переходу, сопровождающемуся возможностью многократного поляронного скачка при температуре ниже 120 K [18]. Взаимосвязь структурных и электрических свойств манганитов Gd замещенных Sr рассмотрена в работах [19–24]. Показано, что применение уровня замещения $0.1 \leq x \leq 0.5$ уменьшает искажение кристаллической структуры и увеличивает электропроводность. Однако при более высоком уровне замещения $0.6 \leq x \leq 0.8$ электропроводность понижается [23]. Авторы связывают это с образованием бóльшего количества ионов Mn^{4+}, превалирующим над ионами Mn^{3+} и, как следствие, снижением числа цепочек переноса заряда $Mn^{3+} \rightarrow O^{2-} \rightarrow Mn^{4+}$. Поэтому, актуальной является задача определения эффективного уровня замещения $GdMnO_3$ стронцием для расширения диапазона термической стабильности его кристаллической структуры и повышения электропроводности. В нашей работе мы сосредоточились на изучении низкого уровня замещения гадолиния стронцием $x = 0$, 0.15, 0.25, так как в предыдущих исследованиях [21–24] больше внимания уделено фазам с замещением $x \geq 0.3$.

2. Экспериментальная часть

Синтез соединений $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0$; 0.15; 0.25) осуществлен по керамической технологии из оксидов Gd_2O_3 (99.99%), Mn_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.9%) и карбоната $SrCO_3$ квалификации о.с.ч., при температуре 1250 °C в течение 70 часов на воздухе с последующим охлаждением внутри печи. Фазовый состав полученных образцов после термической обработки исследовали на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu), в CuK_α излучении в диапазоне углов 20–70° по 2Θ с шагом 0.02° и выдержкой в точке 2 s. Высокотемпературные рентгеновские исследования проведены с помощью приставки HA-1001 (Shimadzu) при нагреве в интервале температур 20–1200 °C (скорость нагрева 10°/min, выдержке при каждой температуре 10 min и последующей съемке в диапазоне углов 20–60° по 2Θ с шагом 0.02° и выдержкой 1.5 s. Изучение термических свойств соединений выполнено на приборе синхронного термического анализа STA449 F3 (NETZSCH), с одновременной регистрацией тепловых эффектов и изменения массы образцов. Эксперимент проведен в условиях линейного нагрева со скоростью 10°/min от комнатной температуры до 1200 °C, в тиглях из сплава Pt–Rh с крышками, погрешность измерения температуры составляет не более ±1.5 °C. Электропроводность измеряли автоматизированным четырехзондовым методом на постоянном токе на образцах в виде брусков 4 × 4 × 12 mm с платиновыми электродами. Электроды наносили методом окрашивания платиновой пастой и припекали при 1000 °C в течение 1 h. Температурные зависимости электропроводности измерены в интервале температур 300–900 °C в режиме охлаждения с шагом 20 °C и выдержкой до постоянного значения при каждой температуре в течение 1.5 h. Образцы предварительно выдерживались при температуре 900 °C в течение 24 h. Измерения проводились в атмосфере с заданной влажностью воздуха ($pH_2O = 3.6$ kPa), которую поддерживали циркуляцией через барботеры с контролируемой температурой воды (30 °C). Изучена зависимость электропроводности от парциального давления кислорода в интервале $pO_2 = 10^{-16}$ до 0.21 atm. в изотермических условиях при температуре 800 °C. Парциальное давление кислорода задавали с помощью электрохимического насоса с автоматическим регулятором. Контроль давления осуществляли электрохимическим датчиком, изготовленным из электролита YSZ ($ZrO_2 + 8$ mol. % Y_2O_3). В качестве эталонного газа использовали воздух.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Анализ кристаллической структуры манганитов гадолиния при комнатной температуре

Рентгеновские дифракционные профили синтезированных образцов представлены на рис. 1, *a–c*. Из анализа рентгенограмм установлено, что при комнатной температуре все синтезированные манганиты гадолиния $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.0$; 0.15; 0.25) относятся к структурному типу перовскита с ромбически искаженной кристаллической решеткой, описываемой пространственной группой *Pbnm* (карточка № 01-084-9841). Для детального определения структурных характеристик и искажения кристаллической решетки проведена обработка рентгенограмм методом Ритвельда с использованием программного пакета GSAS [25], результаты представлены в таблице. При комнатной температуре соотношение параметров элементарных ячеек всех образцов соответствует выражению $c/\sqrt{2} < a < b$, что характерно для орбитально упорядоченной (O′) — фазы. На рис. 1, *d* показана эволюция положения дифракционных пиков при замещении для всех образцов в диапазоне 32–34° по 2Θ. Отметим, что положение пика (112) для замещенных образцов смещено в сторону меньших углов дифракции по сравнению с исходным $GdMnO_3$. Повышение концентрации Sr приводит к смещению пика (200) в сторону пика (112) для образца замещенного 15 % Sr и к его слиянию с пиком (112) для образца, замещенного 25 % Sr. Возникновение структурных искажений в решетке исходного $GdMnO_3$ обусловлено замещением ионов Gd^{3+} ($r_{\text{eff}} = 1.107$ Å) более крупными ионами Sr^{2+} ($r_{\text{eff}} = 1.31$ Å) [26].

Замещение Sr способствует уменьшению искажения кристаллической структуры. С ростом концентрации стронция параметр *b* элементарной ячейки уменьшается,

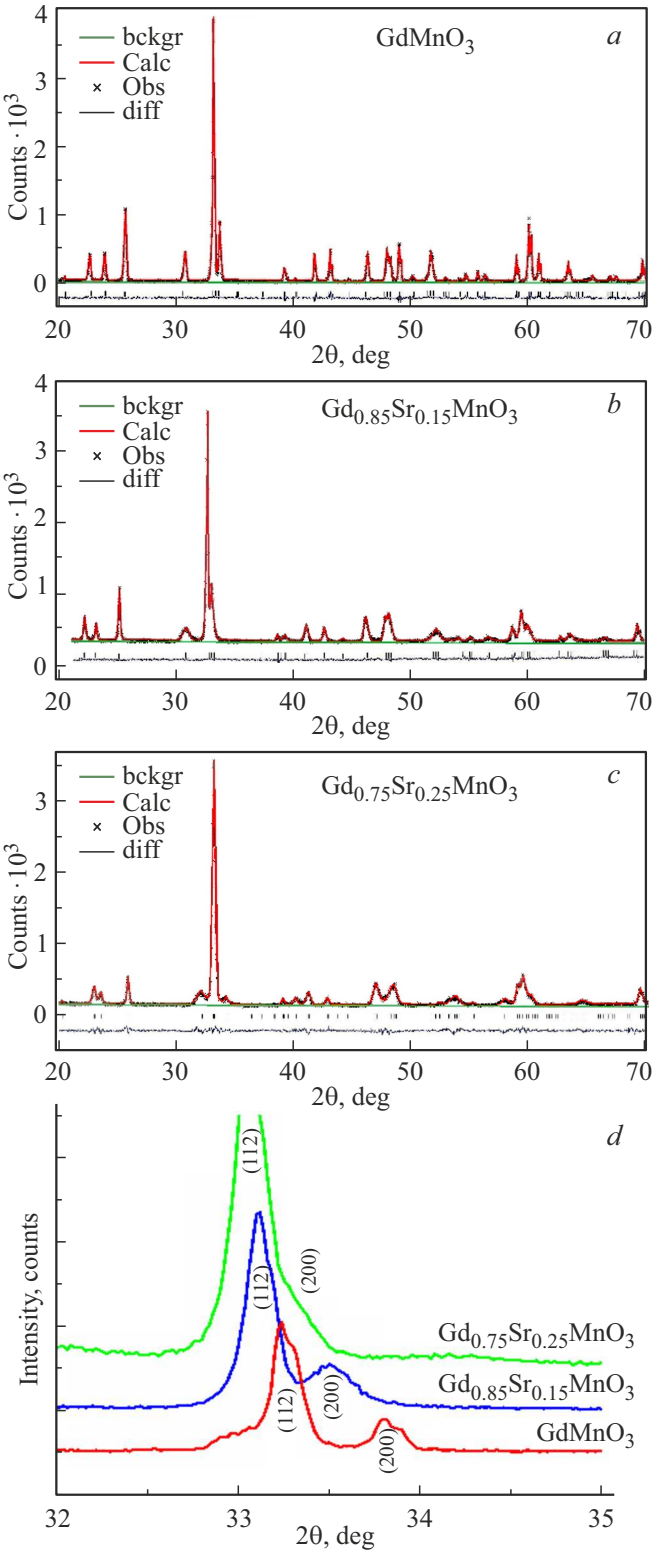


Рис. 1. (a–c) Рентгенограммы синтезированных манганитов $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$, уточненные методом Ритвельда. Красная линия — расчетный профиль, зеленая — фон, синяя — разносная кривая между измеренной кривой и расчетной, штрихи — положение брегговских пиков. (d) Эволюция положения дифракционных пиков в зависимости от концентрации стронция.

при этом параметры a, c и объем элементарной ячейки (V) увеличиваются в результате увеличения среднего радиуса катиона $\langle r_A \rangle$ в А-позиции (таблица). Фактор толерантности Гольдшмидта $t = (r_{Ln} + r_O)/\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)$ повышается при замещении, т.е. элементарная ячейка стремится приблизится к кубической, где $t = 1$. Также, при гетеровалентном замещении существенное значение на снижение искажения кристаллической решетки оказывает уменьшение концентрации ЯТ ионов Mn^{3+} ($r_{eff} = 0.65$ Å) за счет увеличения содержания ионов Mn^{4+} ($r_{eff} = 0.53$ Å) [26] вследствие процессов зарядовой компенсации. Для выражения суммарного искажения орторомбической структуры D (%) по всем кристаллографическим направлениям по отношению к идеальному (кубическому) перовскиту используют выражение (1) [27].

$$D = 1/3 \sum_{n=1}^{3} |(a_n - \overline{a})/\overline{a} \times 100|,$$

где

$$a_1 = a,\ a_2 = b,\ a_3 = c/\sqrt{2},\ \overline{a} = (abc/\sqrt{2})^{1/3}. \quad (1)$$

Наибольшее значение D имеет исходный манганит $GdMnO_3$. По мере повышения уровня замещения Sr величина D уменьшается. Увеличение фактора толерантности t и снижение значения D свидетельствует о снижении искажения кристаллической структуры. Также о степени адаптации кристаллической структуры исходного манганита $GdMnO_3$ замещению стронцием можно судить по изменению, таких кристаллографических параметров как длины связей Mn–O и углы Mn–O–Mn (таблица, рис. 2). В структуре манганитов каждый атом кислорода связан с двумя атомами марганца соседних октаэдров MnO_6, что приводит к последовательному искажению октаэдров. Увеличение $\langle r_A \rangle$ катиона в А-подрешетке при замещении вызывает трансформацию MnO_6 октаэдров, уменьшая длины связей Mn–O. Наиболее значительно это проявляется в сокращении длины связи Mn–O2(l) при замещении 25% Sr. Углы Mn–O–Mn с ростом концентрации Sr увеличиваются. Искажение ЯТ приводит к наклону октаэдров MnO_6 относительно оси c, что выражается в отклонении от угла 180°, характерного для идеальной структуры. Наклон октаэдров вдоль вертикальной оси можно рассчитать по выражению: $\varphi_1 = (\pi - [\text{Mn–O1–Mn}])/2$, в горизонтальной плоскости по выражению: $\varphi_2 = (\pi - [\text{Mn} - \text{O2} - \text{Mn}])/2$ [28]. С увеличением концентрации Sr увеличиваются значения φ_1 и φ_2, наклон октаэдров становится меньше, следовательно, структура становится более симметричной. Снижению величины искажения D образцов при замещении способствует значительное уменьшение параметра b, приводящее к усреднению связей Mn–O и, как следствие, к изменению углов наклона октаэдров MnO_6.

Структурные параметры образцов $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ при комнатной температуре

Параметры	$GdMnO_3$	$Gd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$	$Gd_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$
a, Å	5.3381(1)	5.3474(1)	5.3737(1)
b, Å	5.7913(1)	5.7576(1)	5.7143(1)
c, Å	7.4673(2)	7.4982(2)	7.5331(2)
$c/\sqrt{2}$, Å	5.2810(2)	5.3028(2)	5.3275(2)
V, Å^3	229.97(1)	230.85(1)	231.32(1)
$\langle r_A \rangle$, Å	1.107	1.138	1.158
t	0.868	0.880	0.887
D, %	3.89	3.49	2.94
Mn-O1(m)×2, Å	2.0007(1)	1.9535(1)	1.9356(1)
Mn-O2(l)×2, Å	2.1628(1)	2.1542(1)	2.0592(2)
Mn-O2(s)×2, Å	1.9376(1)	1.9151(2)	1.9029(1)
⟨Mn−O⟩, Å	2.0337	2.0076	1.9659
Mn-O1-Mn×2, (°)	135.5(2)	147.32(2)	155.72(1)
Mn-O2-Mn×4, (°)	142.6(6)	148.22(2)	149.32(2)
⟨Mn-O-Mn⟩, (°)	140.2	147.92	151.45
φ_1, (°)	22.25	16.34	12.14
φ_2, (°)	18.7	15.89	15.34
W_{Rp}, %	15.2	13.8	15.2
R_p, %	10.9	12.3	11.2
χ^2	2.48	2.23	2.41
R_{Br}, %	7.64	7.75	7.13

3.2. Термическая стабильность кристаллической структуры манганитов гадолиния

Термическая стабильность кристаллической структуры манганитов гадолиния $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.0$; 0.15; 0.25) исследована методами высокотемпературной рентгенографии и термического анализа (дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ)) в интервале температур от комнатной до 1200°C. На основе изменения соотношения параметров элементарной ячейки манганитов определен температурный диапазон ЯТ перехода из орбитально упорядоченной— (O′) в орбитально-разупорядоченную — (O) фазу (рис. 3).

Начальное повышение температуры приводит к монотонному росту параметров элементарной ячейки a и $c/\sqrt{2}$ и уменьшению параметра b. На этом этапе нагрева их соотношение соответствует O′ — фазе (закрытые символы). Вблизи температуры начала ЯТ перехода (T^*) (рис. 3) соотношение параметров элементарной ячейки начинает изменяться, наблюдается более интенсивное уменьшение параметра b и увеличение параметров a и $c/\sqrt{2}$. При превышении значения параметра $c/\sqrt{2}$ над значением параметра a фиксируется температура ЯТ перехода ($T_{ЯТ}$). После температуры $T_{ЯТ}$ фиксируются только пики, относящиеся к O-фазе (открытые символы) с соотношением параметров элементарной ячейки $a < c/\sqrt{2} < b$. Наблюдаемое изменение соотношения параметров элементарной ячейки при нагреве указывает на переход из упорядоченной фазы в разупорядоченную O′ →O. Этот фазовый переход первого рода осуществляется через переходную область, в которой по данным рентгенографии определяются пики, относящиеся как к O′-фазе, так и к O-фазе. В этой области величина орторомбического искажения кристаллической решетки (D) резко уменьшается (рис. 3, d), что также свидетельствует о снижении искажения кристаллической структуры при нагреве. Результаты исследования термического поведения манганитов методом ДСК (рис. 4) подтверждают данные о структурном переходе O′ →O, полученные методом высокотемпературной рентгенографии. Для исходного

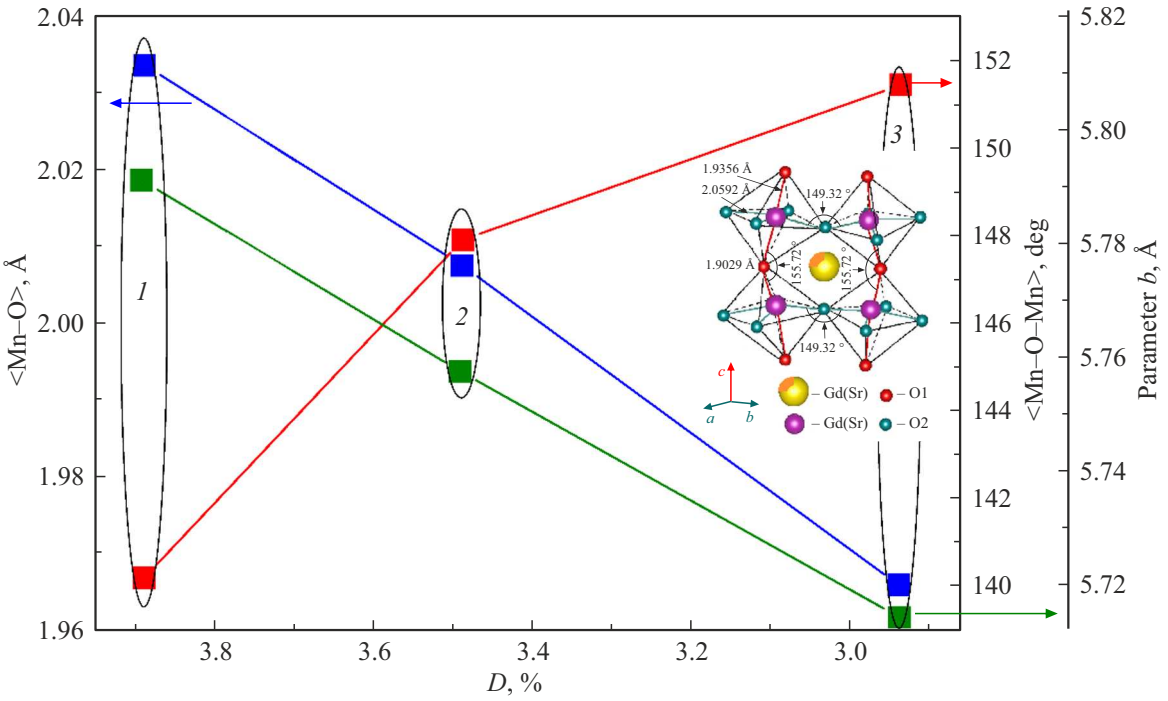


Рис. 2. Зависимость длин связей ⟨Mn-O⟩ и углов ⟨Mn−O−Mn⟩ от величины D (%) и изменение параметра b элементарной ячейки манганитов $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ от уровня замещения стронцием; *1* — $GdMnO_3$, *2* — $Gd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$, *3* — $Gd_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$; врезка-схематичное изображение элементарной ячейки кристаллической структуры на примере манганита $Gd_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$.

манганита $GdMnO_3$ разрушение ЯТ орбитального порядка происходит в диапазоне температур 920–1030 °C (эндотермический эффект на кривой ДСК, пиковая температура $T = 977.0$ °C). В манганите замещенном 15% Sr ЯТ переход наблюдается в интервале 800–900 °C с пиковой температурой $T = 856.7$ °C. Для образца с более высоким уровнем замещения Sr наблюдается менее выраженный эндоэффект при более низкой температуре ($T = 610$ °C). Таким образом установлено, что повышение уровня замещения гадолиния стронцием сдвигает температурный диапазон снятия орбитального упорядочения, вызванного эффектом ЯТ в область пониженных температур. Подобная тенденция снижения температуры ЯТ перехода в замещенных Ba или Sr перовскитоподобных манганитах на основе редкоземельных элементов (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) зафиксирована в наших ранних работах [5,14,17,19,27,29–34].

Процесс окисления в перовскитоподобных манганитах связан с разрушением ЯТ упорядочения [35]. Поскольку температура ЯТ перехода исходного манганита достаточно высока (рис. 4), при нагреве по данным ТГ он практически не обменивается кислородом с газовой фазой (по окончании нагрева потеря массы составила 0.01%). Замещенные манганиты более активно взаимодействуют с газовой средой, для них наблюдается прирост массы. Это обусловлено более низкой температурой ЯТ перехода. Конечный прирост массы замещенных образцов составил 0.07% (для Sr 15%) и 0.14% (для Sr 25%).

3.3. Электропроводность

Величина электропроводности манганитов редкоземельных металлов с перовскитоподобной структурой и ее механизм зависят от химического состава соединения, а также от изменения физических условий, например, температуры. Гетеровалентное замещение Gd^{3+} на Sr^{2+} приводит к компенсаторному увеличению степени окисления части катионов марганца Mn^{3+} до Mn^{4+}. Из-за разницы в ионных радиусах разновалентных катионов марганца образуется малый полярон, который создает локальные искажения кристаллической структуры, удерживающие заряд в положениях катиона Mn^{4+}. Для активации подвижности полярона и инициирования его перемещения между катионами марганца для переноса заряда необходимо достаточное количество энергии [19]. Повышение температуры приводит к преодолению потенциального барьера, вызванного локальным искажением марганец-кислородного октаэдра MnO_6 и кулоновским взаимодействием электронов. Перенос заряда в этом случае происходит в режиме прыжков малых поляронов между катионами марганца. Таким образом, термическая стимуляция прыжкового перемещения поляронов вызывает рост проводимости. Температурные зависимости электропроводности гадолиний-стронциевых манганитов в координатах Аррениуса имеют нелинейный вид, с изгибом при температурах, соответствующим ЯТ переходу (рис. 5). С ростом температуры наблюдается увеличение электропроводности,

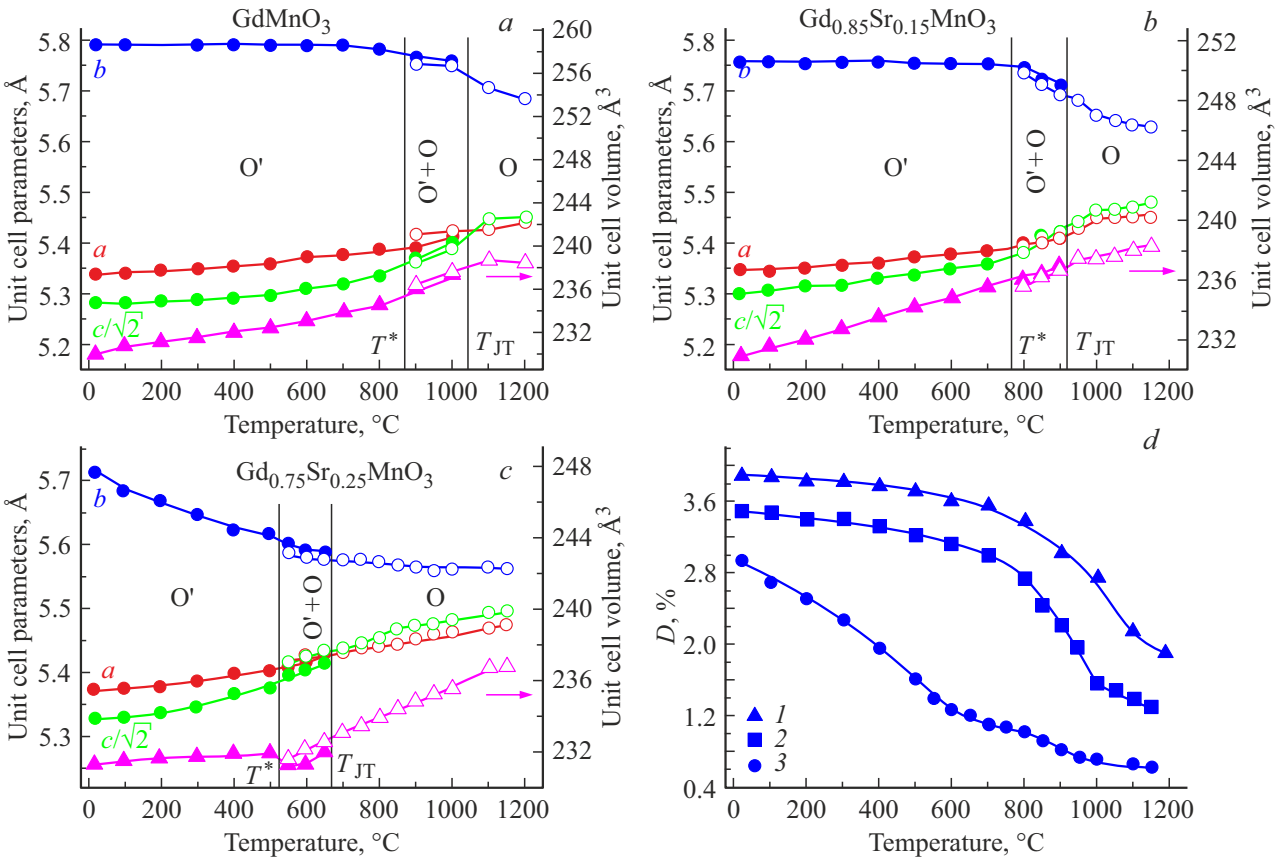


Рис. 3. (a–c) Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и объема. (d) Искажения орторомбической структуры D манганитов $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.0$; 0.15; 0.25). Обозначения: *1* — $GdMnO_3$, *2* — $Gd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$, *3* — $Gd_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$.

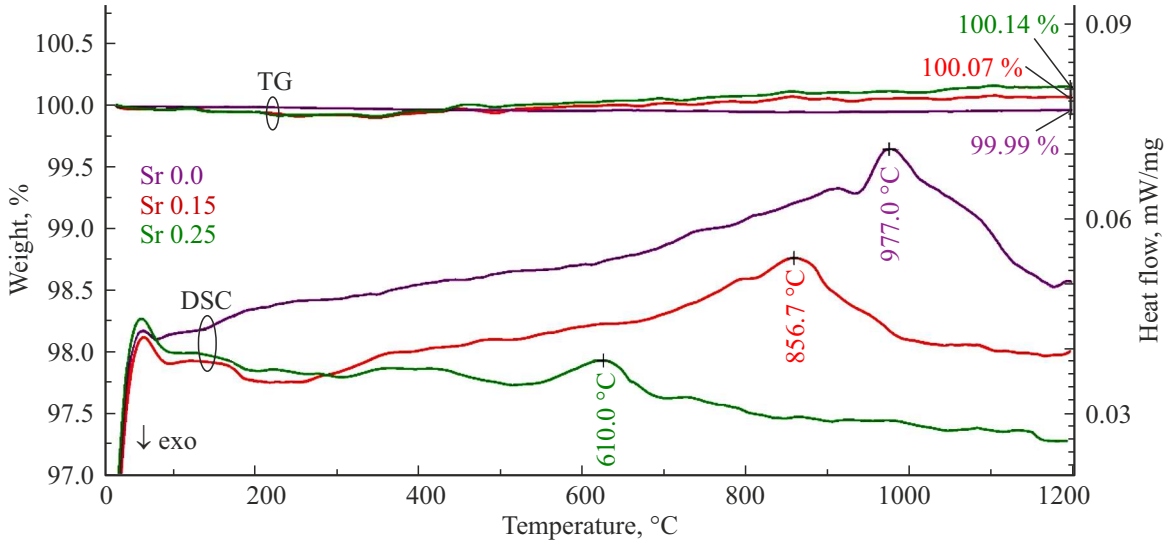


Рис. 4. Термограммы манганитов $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.0$; 0.15; 0.25).

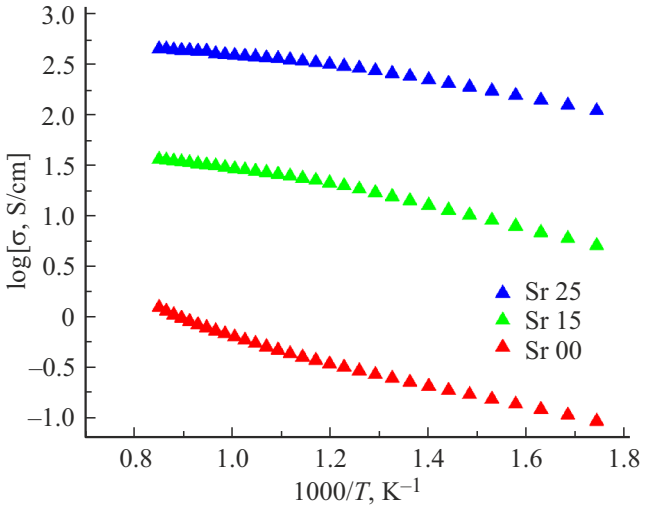


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности манганитов $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.0$; 0.15; 0.25).

что свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости. Исходный манганит $GdMnO_3$ имеет наиболее низкие значения электропроводности в исследованном диапазоне температур. Частичное устранение ЯТ искажений, вызванные замещением приводит к упорядочению d-орбиталей марганца. Гетеровалентное замещение Gd^{3+}/Sr^{2+} запускает механизм двойного обмена [36] при котором перенос заряда идет по цепочкам $Mn^{3+} \rightarrow O^{2-} \rightarrow Mn^{4+}$. Ширина полосы пропускания носителей заряда (W) определяется перекрытием между Mn $3d\,(e_g)$ и O $2p$ орбиталями, которая прямо пропорциональна эффективному интегралу перескока (прыжка) электрона между ионами марганца. Значения W, полученные по формуле (2) [37], составляют: 0.07839; 0.08383; 0.09097, соответственно увеличиваясь в ряду $GdMnO_3 \rightarrow Gd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3 \rightarrow Gd_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$

$$W = \cos 1/2\big(\pi - \langle \mathrm{Mn{-}O{-}Mn} \rangle\big) / \langle \mathrm{Mn{-}O} \rangle^{3.5}. \qquad (2)$$

Низкое значение W, полученное для $GdMnO_3$ обусловлено сильным искажением кристаллической решетки, что подавляет подвижность поляронов. В результате замещения исходного манганита 15% или 25% Sr мы наблюдаем эффект химического сжатия, что приводит к расширению полосы пропускания e_g носителей заряда примерно на 6.9% и 16.05%, соответственно, и увеличению электропроводности. Этот эффект достигается за счет уменьшения средних длин связей Mn–O и увеличения средних углов Mn–O–Mn для этих манганитов (таблица, рис. 2).

Замещение 25% Sr повышает электропроводность исходного манганита в 2.5 раза за счет увеличения центров образования поляронов. Полученные значения коррелируют с данными работы [19]. При повышении температуры значения эффективной энергии активации E_a для замещенных манганитов, рассчитанные из зависимостей $\lg(\sigma T) = f(1/T)$ уменьшаются с ростом уровня замещения гадолиния стронцием. Так, для манганита $Gd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ значения E_a уменьшается от 0.23 до 0.12 eV, а для $Gd_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ от 0.18 до 0.08 eV. Энергия активации исходного манганита $GdMnO_3$ возрастает при повышении температуры от 0.26 eV до 0.43 eV. Полученные значения E_a характерны для поляронного механизма переноса заряда. В процессе нагрева изменение содержания кислорода в образцах также оказывает влияние на рост электропроводности. Большая способность к окислению замещенных образцов (рис. 4, кривые ТГ), обусловленная более низкой температурой разрушения ЯТ упорядочения стимулирует образование большего количества числа цепочек переноса заряда $Mn^{3+} \rightarrow O^{2-} \rightarrow Mn^{4+}$ и повышение электропроводности.

Полученные значения E_a гадолиний-стронциевых манганитов выше по сравнению с таковыми для манганитов гадолиния замещенных Ba, представленными в работе [17]. Ион Ba^{2+} ($r_{\text{eff}} = 1.47$ Å) крупнее иона Sr^{2+} и значительно крупнее иона Gd^{3+}. Более существенная разница в радиусах ионов Gd и Ba могла бы способствовать повышению электропроводности, за счет раскрытия ширины полосы пропускания заряда W. Однако, замещение крупным ионом Ba вызывает критические искажения решетки, которые при повышении уровня замещения могут привести к фазовым переходам или изменению симметрии кристаллической структуры. Такие существенные пространственные перестройки вызывают снижение электропроводности по сравнению с замещением Sr.

Электропроводность манганитов гадолиния была изучена также в изотермических условиях ($T = 800$°C) при последовательном изменении давления кислорода в диапазоне $0.21 \geq pO_2 \leq 10^{-16}$ atm. Изменение парциального давления кислорода в диапазоне $0.21 \geq pO_2 \leq 10^{-14}$ atm. (рис. 6) незначительно влияет на электропроводность всех манганитов, что указывает

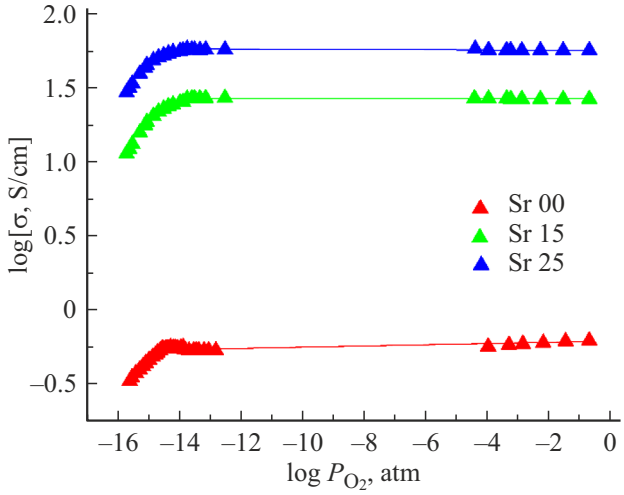


Рис. 6. Зависимости электропроводности манганитов $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.0$; 0.15; 0.25) от парциального давления кислорода при температуре 800 °C.

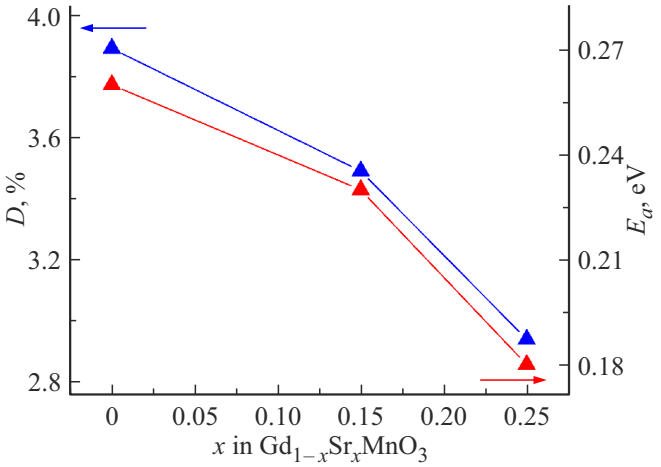


Рис. 7. Зависимости искажения орторомбической структуры D и энергии активации E_a от уровня концентрации стронция в манганитах $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$.

на их фазовую стабильность. Однако дальнейшее снижение давления кислорода до $pO_2 = 10^{-16}$ atm. приводит к резкому снижению электропроводности. Полученные по аналогичной методике экспериментальные данные для манганитов $NdMnO_3$, $PrMnO_3$, $EuMnO_3$, $GdMnO_3$ замещенных Ba или Sr [5,14,29–32] показывают, что снижение парциального давления кислорода ниже $pO_2 = 10^{-14}$ atm. является критическим для постоянства их химического и фазового состава. Основываясь на результатах исследования термической стабильности манганита $GdMnO_3$ при пониженном давлении кислорода в газовой атмосфере [38], можно заключить, что при этом давлении кислорода наступает разложение образцов.

Основываясь на полученных данных установлена корреляция между уровнем замещения гадолиния стронцием, степенью искажения кристаллической структуры и снижением E_a, а значит повышением электропроводности манганитов гадолиния (рис. 7). Полученные результаты показывают, что электрические свойства перовскитоподобных манганитов гадолиния в значительной степени определяются средним радиусом катиона в A-подрешетке и степенью искажения кристаллической структуры, обусловленной снижением количества ЯТ ионов Mn^{3+} за счет гетеровалентного замещения.

4. Выводы

Исследовано влияние низкого уровня замещения гадолиния стронцием на кристаллическую структуру и электрические свойства манганита $GdMnO_3$. Манганиты $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0$; 0.15; 0.25) получены твердофазным синтезом. Кристаллическая структура манганитов относится к структурному типу перовскита с ромбически искаженной кристаллической решеткой (пр.гр. $Pbnm$). Увеличение температуры вызывает переход из орбитально упорядоченной (O′)-фазы в орбитально разупорядоченную (O)-фазу (переход Яна-Теллера), который реализуется через образование двухфазной области (O′+O). Повышение уровня замещения Sr снижает искажение кристаллической структуры и понижает температуру ЯТ перехода. Установлены температурные интервалы ЯТ перехода и диапазоны термической стабильности кристаллической структуры высокотемпературной (O)-фазы образцов. Образцы имеют полупроводниковый характер проводимости. Энергия активации (E_a) уменьшается с увеличением содержания стронция, полученные значения E_a согласуется с поляронной моделью проводимости. Замещение Sr повышает электропроводность манганитов гадолиния до 2.5 раз при концентрации 25% Sr, за счет увеличения центров образования поляронов, раскрытия углов Mn — O−Mn и усреднения связей Mn−O. Установлено, что в изотермических условиях ($T = 800$°C) при последовательном понижении парциального давления кислорода в газовой атмосфере образцы сохраняют фазовую стабильность в диапазоне $0.21 \geq pO_2 \leq 10^{-14}$ atm.

Наиболее широким диапазоном термической стабильности кристаллической структуры при повышении температуры и достаточно высокой проводимостью обладает образец манганита гадолиния с замещением 25% стронция.

Финансирование работы

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП „Урал−М“, по Государственному заданию Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН по теме 125020501556-0 и по Государственному заданию Института металлургии имени академика Н.А. Ватолина УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.С. Москвин. ФТТ **66**, *6*, 884 (2024) [A.S. Moskvin. Phys. Solid State, **66**, *6*, 854] https://doi.org/10.61011/PSS.2024.06.58698.15HH
[2] S. Biswas, S. Keshri, S. Goswami, J. Isaac, S. Ganguly, N. Perov. Phase Transitions. **89**, 1203−1212 (2016) https://doi.org/10.1080/01411594.2016.1156681
[3] N.R. Ram, M. Prakash, U. Naresh, N.S. Kumar, T.S. Sarmash, T. Subbarao, R.J. Kumar, G.R. Kumar, K.C.B. Naidu. J. Supercond. Nov. Magn. **31**, 1971 (2018) https://doi.org/10.1007/s10948-018-4666-z
[4] E.V. Tsipis, V.V. Kharton. J. Solid State Electrochem **12**, 1367-1391 (2008) https://doi.org/10.1007/s10008-008-0611-6
[5] Л.Б. Ведмидь, О.М. Федорова, В.Б. Балакирева, М.А. Воротников, В.Ф. Балакирев. ФТТ **63**, *4*, 465 (2021) [L.B. Vedmid', O.M. Fedorova, V.B. Balakireva, V.A. Vorotnikov, V.F. Balakirev. Phys. Solid State, **63**, *4*, 556 (2021) https://doi.org/10.1134/S1063783421040235]

[6] A. Žužić, A. Ressler, J. Macan. Ceram. Int. **48**, 27240 (2022), https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.152
[7] K. Gao, X. Liu, T. Wang, Z. Zhu, P. Li, H. Zheng, C. Song, Y. Xuan, Y. Li, Y. Ding. Sr-doped $SmMnO_3$ perovskites for high-performance near-isothermal solar thermochemical CO_2-to-fuel conversion. Sustainable Energy Fuels, **5**, 4295 (2021) https://doi.org/10.1039/d1se00571e
[8] M.-H. Phan, S.-C. Yu. J. Magn. and Magnetic Materials **308**, 325 (2007) https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.07.025
[9] Y.-K. Liu, Y.-W. Yin, X.-G. Li. Chin. Phys. B **22**, *8*, 087502 (2013) https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/8/087502
[10] E.L. Nagaev. Phys. Rep. **346**, 387 (2001) https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00111-3
[11] C.J. Aguilar, J.E. Diosa, E. Mosquera, G.A. Pérez Alćazar, J.E. Rodríguez-Páez, G. Bolaños. J. Alloys Compd. **899**, 163291 (2022) https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163291
[12] S. Dong, J.-M. Liu, S.-W. Cheong, Z. Ren. Adv. Phys. **64**, 519 (2015) http://doi.org/10.1080/00018732.2015.1114338
[13] H. Dai, H. Liu, K. Peng, F. Ye, T. Li, J. Chen, Z. Chen. J. Mat. Sci.: Mater. Electronics. **30**, 2523 (2019) https://doi.org/10.1007/s10854-018-0526-7
[14] L. Vedmid, O. Fedorova, S. Uporov, E. Sterkhov. J. Super Cond. Novel Magn. **35**, 1141 (2022) https://doi.org/10.1007/s10948-022-06159-y
[15] L. Lin, L. Li, Z.B. Yan, Y.M. Tao, S. Dong, J.M. Liu. Appl. Phys. A **112**, 947 (2013) https://doi.org/10.1007/s00339-012-7453-x
[16] А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, К.И. Камилов, А.П. Пятаков, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.М. Балбашов. Письма в ЖЭТФ **81**, *1*, 22 (2005) [A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, K.I. Kamilov, A.P. Pyatakov, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov. JETP. Lett. **81**, *1*, 19 (2005) https://doi.org/10.1016/10.1134/1.1881729]
[17] L. Vedmid', O. Fedorova, V. Balakireva, S. Uporov, E. Sterkhov, S. Belyakov. J. Alloys Compd. **953**, 170155 (2023). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170155
[18] P. Pant, H. Agarwal, S. Bharadwaj, O.N. Srivastava, M.A. Shaz. Mater. Chem. Phys. **267**, 124586 (2021) https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124586
[19] G.Ch. Kostogloudis, Ch. Ftikos. J. Mater. Sci. **34**, 2169 (1999) https://doi.org/10.1023/A:1004536532034
[20] B.S. Nagaraja, Ashok Rao, P.D. Babu, G.S. Okram. Phys. B, **479**, 10 (2015) http://doi.org/10.1016/j.physb.2015.09.025
[21] P. Pant, H. Agarwal, S. Bharadwaj, M.A. Shaz. J. Mater. Sci.: Mater Elect. **33**, 18871 (2022) https://doi.org/10.1007/s10854-022-08736-2
[22] S. Priyadarshinee, J. Pati, R. Mahapatra, P. Mohanty, J. Mohapatra, D.K. Mishra. J. Super Cond. Novel Magn. **37**, 139 (2024) https://doi.org/10.1007/s10948-023-06640-2
[23] K. Tanwar, F. Anjum, A.K. Shukla, T. Maiti. Appl. Phys. **124**, 094902 (2018) https://doi.org/10.1063/1.5027125
[24] Soma Chatterjee, I. Das. J. Alloys Compd. **952**, 170011 (2023) https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170011
[25] B.H. Toby. J. Appl. Crystallogr. **34**, 210 (2001) https://doi.org/10.1107/S0021889801002242
[26] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976) https://doi.org/10.1107/S0567739476001551
[27] K. Knizek, Z. Jirak, E. Pollert, F. Zounova, S. Vraislav. J. Solid State Chem. **100**, 292 (1992) https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90103-3
[28] S. Karmakar, S. Majumdar, T. Giri. J. Phys.: Condens. Matter. **23**, 495902 (2011) https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/49/495902
[29] L. Vedmid', O. Fedorova, V. Balakireva, V. Balakirev. Proc. Appl. Ceram. **14**, 203 (2020) https://doi.org/10.2298/PAC2003203V
[30] О.М. Федорова, Л.Б. Ведмидь, В.Б. Балакирева, В.А. Воротников, В.Ф. Балакирев. Неорг. Мат. **57**, *4*, 412 (2021) [O.M. Fedorova, L.B. Vedmid', V.B. Balakireva, V.A. Vorotnikov, V.F. Balakirev. Inorg. Mater. **57**, *4*, 392 (2021) https://doi.org 10.1134/S002016852104004X]
[31] L. Vedmid', O. Fedorova, S. Belyakov, V. Balakireva, E. Sterkhov, S. Uporov. Emergent Mat. **8**, 4843 (2025) https://doi.org/10.1007/s42247-025-01127-3
[32] О.М. Федорова, Л.Б. Ведмидь, Г.А. Кожина, В.Б. Балакирева, В.Ф. Балакирев. ДАН. **492**–**493**, 149 (2020) [O.M. Fedorova, L.B. Vedmid', G.A. Kozhina, V.B. Balakireva, V.F. Balakirev. Dokl. Phys. Chem. **492**, *2*, 74 (2020) https://doi.org/10.1134/S0012501620360014]
[33] L.B. Vedmid', O.M. Fedorova, G.A. Kozhina, S.A. Uporov. J. Solid State Chem. **312**, 123244 (2022) https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123244
[34] L. Vedmid', O. Fedorova, S. Pryanichnikov, E. Sterkhov, I. Evdokimov. Emergent Mat. **9**, 190 (2026) https://doi.org/10.1007/s42247-026-01485-6
[35] Л.Б. Ведмидь, В.Б. Выходец, Ю.В. Голиков, Т.Е. Куренных, Л.И. Леонтьев, Н.К. Ткачев, О.М. Федорова, А.В. Фетисов, А.Я. Фишман, А.М. Янкин. **445**, *3*, 292 (2012) [L.B. Vedmid', V.B. Vykhodets, Yu.V. Golikov, T.E. Kurennykh, L.I. Leont'ev, N.K. Tkachev, O.M. Fedorova, A.V. Fetisov, A.Ya. Fishman, A.M. Yankin. Dokl. Phys. Chem. **445**, 112 (2012) https://doi.org/10.1134/S0012501612070044]
[36] C. Zener. Phys. Rev. **82**, *3*, 403 (1951) https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.403
[37] M. Bourouina, A. Krichene, R. Thaljaoui, M. Pękała, W. Boujelben. J. Supercond. Nov. Magn. **28**, 2743 (2015) https://doi.org/10.1007/s10948-015-3097-3
[38] Л.Б. Ведмидь, А.М. Янкин, В.Ф. Балакирев, О.М. Федорова. Физика и Химия Стекла. **41**, *2*, 322 (2015) [L.B. Vedmid, A.M. Yankin, V.F. Balakirev, O.M. Fedorova. Glass Phys. Chem. **41**, 244 (2015) https://doi.org/10.1134/S1087659615020145]

Редактор В.В. Емцев