

# 双掺杂锰酸钙基热电陶瓷的制备及电学性能研究\*

王洪超<sup>1)†</sup> 王春雷<sup>1)</sup> 苏文斌<sup>1)</sup> 刘剑<sup>1)</sup> 孙毅<sup>1)2)</sup> 彭华<sup>1)</sup> 张家良<sup>1)</sup>  
赵明磊<sup>1)</sup> 李吉超<sup>1)</sup> 尹娜<sup>1)</sup> 梅良模<sup>1)</sup>

1) (山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

2) (昌吉学院物理系, 昌吉 831100)

(2010年11月24日收到; 2011年3月31日收到修改稿)

利用传统固相反应法成功制备出 Nb 掺杂量  $x$  不同的  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  热电陶瓷. X 射线衍射分析和扫描电子显微镜分析表明: 样品均形成了单一的钙钛矿正交结构, 空间群为  $Pnma$ . 晶格常数  $a$  和晶胞体积随着 Nb 掺杂量  $x$  的增加而增大, 陶瓷样品具有很好的结晶度和很高的致密性, 相对密度达到 97% 左右. 在 300—1100 K 温区, 测试得到了样品的电阻率和 Seebeck 系数, 发现在低温区样品表现为半导行为, 而在高温区表现为金属导电行为. 随着 Nb 掺杂量  $x$  的增加, 半导-金属导电行为的转变温度向高温区移动. 电阻率随着掺杂量的增加而增大, 仅在高温区  $x=0.03$  样品的电阻率略比未掺杂 Nb 样品的低. 这是由于 Nb 的掺杂不仅引入载流子, 同时还引起  $\text{MnO}_6$  八面体的扭曲, 造成载流子的局域化所致. 在整个测试温区内, 样品的 Seebeck 系数全为负值, 表明电子是主要载流子. 样品的 Seebeck 系数的绝对值随温度的升高近似呈线性增加, 但是随 Nb 掺杂量  $x$  的增加依次减小. 计算表明, 未掺杂 Nb 的样品在温度为 497 K 时最大功率因子达到  $297 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ , 并且在整个测试温区表现了良好的温度稳定性.

**关键词:**  $\text{CaMnO}_3$  陶瓷, 电阻率, Seebeck 系数

**PACS:** 72.15.Jf, 72.20.Pa

## 1. 引言

热电材料是一种直接实现热能和电能相互转换的功能材料, 在热电发电和热电制冷方面具有广阔的应用前景. 材料的热电转换效率由热电优值  $ZT$  决定, 材料输出功率由功率因子评价, 功率因子可以表示为  $S^2/\rho$ , 其中  $S$  为 Seebeck 系数,  $\rho$  为电阻率. 为了提高热电发电的转换效率, 有效改善热电材料的输出功率因子已成为目前国内外研究的一个重要方向.

氧化物热电陶瓷是一类环境友好型功能材料, 具有高温稳定、成本低和种类广泛等优点<sup>[1-4]</sup>. 但由于这类材料的热电转换效率普遍较低, 被认为不具备作为实用的高性能热电材料. 日本学者

Terasaki 等<sup>[1]</sup> 于 1997 年发现层状  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  具有良好的热电性能, 在室温附近具有大的 Seebeck 系数 ( $S = 100 \mu\text{V}/\text{K}$ ), 低的电阻率 ( $\rho = 200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ), 而且在 1000 K 时热电优值可以达到 0.8. 这一发现使得氧化物材料作为热电转换材料重新受到了关注. p 型层状钴基氧化物热电材料 (如  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ <sup>[5]</sup> 和  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ <sup>[6]</sup>) 在高温下已经取得了较高的热电性能, 而与之相匹配的 n 型氧化物材料的热电性能还相对较低. 目前 n 型氧化物热电材料的研究主要集中在  $\text{SrTiO}_3$ <sup>[7,8]</sup>,  $\text{CaMnO}_3$ <sup>[9-13]</sup>,  $\text{ZnO}$ <sup>[14]</sup> 等体系, 其中  $\text{CaMnO}_3$  可以在空气中合成, 是一种很有使用前景的 n 型氧化物热电材料. 国内外研究者通过一系列的元素掺杂, 发现 Yb 或 Nb 有利于材料热电性能的提高. Wang 等<sup>[9]</sup> 研究了系列镧系元素掺杂的  $\text{CaMnO}_3$  基热电陶瓷的热电传输性能, 发现 Yb 掺杂

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB607504)、国家自然科学基金 (批准号: 50902086, 50572052)、山东省自然科学基金 (批准号: ZR2009AQ003)、山东大学研究生自主创新基金 (批准号: YZC09076) 和山东大学优秀博士生培育基金资助的课题.

† E-mail: wanghongchao@mail.sdu.edu.cn

的样品性能较为优异,热电优值可以达到 0.20. Xu 等<sup>[10]</sup>利用固相反应方法制备了 Nb 和 Ta 掺杂的  $\text{CaMnO}_3$ ,发现 Nb 掺杂的样品比 Ta 掺杂的样品电阻率更低,而 Seebeck 系数没有明显变化,说明 Nb 掺杂的样品具有更好的热电性能. Bocher 等<sup>[11]</sup>分别利用化学方法和固相反应法合成了  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  热电陶瓷,得到不同制备工艺对其热电性能的影响,化学方法制备的样品得到最高热电优值  $ZT$  为 0.32. 利用双元素掺杂可以增加调控途径,进一步提高材料的热电性能. Huang 等<sup>[12]</sup>研究了 Bi, V 双掺杂的  $\text{CaMnO}_3$  热电性能,发现电阻率和热导率得到了有效降低,获得传统工艺中较为优异的热电优值 ( $ZT=0.21$ ). 同时,由于 Bi, V 的掺入有效地降低了样品的烧结温度,降低了制备成本. Park 等<sup>[13]</sup>系统地研究了 Bi, Nb 双元素掺杂对  $\text{CaMnO}_3$  的热电性能的影响,发现 Bi, Nb 的掺入有效降低了电阻率,热电优值比未掺杂的  $\text{CaMnO}_3$  提高了二倍. 综合以上 Yb, Nb 单掺杂的作用和 Bi, Nb (V) 双元素掺杂的效果,我们推测通过 Nb 掺杂有可能改善  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_3$  热电性能. 因此,本文利用传统固相反应方法制备了不同 Nb 掺杂的  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_3$  热电陶瓷,系统地研究 Nb 掺杂对样品晶格结构、微观形貌、电阻率、Seebeck 系数及功率因子的影响.

## 2. 实验

利用传统的固相反应方法制备陶瓷样品  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( $x=0.00, 0.03, 0.05, 0.10$ ). 起始原料采用分析纯化学试剂  $\text{CaCO}_3$  (纯度为 99%)、 $\text{MnO}_2$  (纯度为 97.5%)、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (纯度为 99.9%)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (纯度为 99.5%),按化学计量比称量配料,以酒精为球磨介质,球磨 12 h. 浆料烘干后的粉料在 1150 °C 下保温 10 h 预烧合成. 将预烧粉进行研磨粉碎,再进行 12 h 球磨. 将浆料烘干后加入黏合剂造粒,然后压成直径为 30 mm,厚度为 3 mm 的圆片,在 650 °C 下排胶. 在空气中 1300 °C 温度下保温 4 h,制备得到  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  陶瓷样品. 将陶瓷样品切割成 18 mm × 2.5 mm × 2.5 mm 的条形样品,用于电阻率和 Seebeck 系数的测试.

取陶瓷样品的粉末利用 X 射线衍射 (XRD) 分析仪 (使用  $\text{CuK}\alpha$  射线,波长  $\lambda=0.154056$  nm) 分析其微观相组成结构. 利用扫描电子显微镜 (SEM) 观

察样品的微观形貌. 电阻率  $\rho$  用标准四端子法在真空气氛下测定,测试电流为 100 mA. 在温差  $\Delta T$  近似 3 °C 下,测定了样品的温差热电势  $\Delta E$ , Seebeck 系数  $S$  根据  $\Delta E - \Delta T$  曲线的斜率确定. 最后利用  $S^2/\rho$  计算了样品的功率因子.

## 3. 结果及讨论

图 1 所示为  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( $x=0.00, 0.03, 0.05, 0.10$ ) 陶瓷样品的 XRD 谱. 从图 1 可以看出,四种样品均为钙钛矿的单相结构,其主要衍射峰都能按照正交结构指标化,空间群为  $Pnma$ , 没有其他杂峰,表明  $\text{Nb}^{5+}$  离子已经完全进入  $\text{CaMnO}_3$  的主晶格. 随着 Nb 掺杂量的增加,样品的主要衍射峰向小角度方向移动. 利用 XRD 谱的数据,分别计算了样品的晶格常数、晶胞体积和理论密度,结果列于表 1. 从表 1 数据可以看出,随着 Nb 掺杂量的增加,晶格常数  $a$ 、晶胞体积  $V$  和理论密度逐渐变大. 晶格常数的增大与  $\text{Nb}^{5+}$  离子半径 (6.9 nm) 和  $\text{Mn}^{3+}$  离子半径 (6.6 nm) 比  $\text{Mn}^{4+}$  离子半径 (6.0 nm) 大有关. 样品的理论密度的增大是 Nb 的原子量大于 Mn 的原子量的缘故. 实验中利用阿基米德原理测量了样品的密度,  $x=0.00, 0.03, 0.05, 0.10$  四种样品的密度分别为 4.817, 4.803, 4.839, 4.819  $\text{g}/\text{cm}^3$ . 利用实验密度与理论密度之比得到样品的相对密度,也一并列于表 1. 四种样品的相对密度均为 97% 左右,属于致密性很高的氧化物热电陶瓷材料.

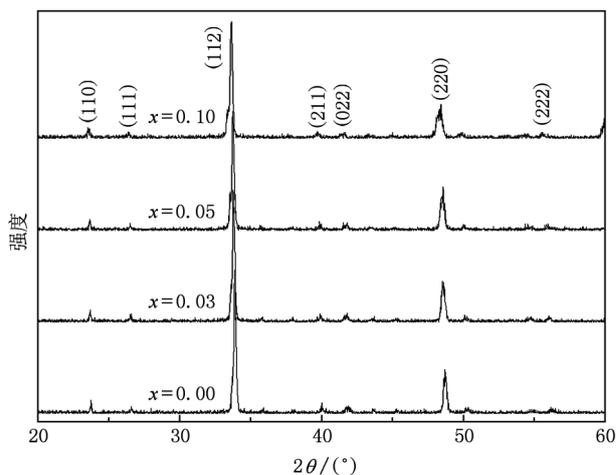


图 1  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( $x=0.00, 0.03, 0.05, 0.10$ ) 样品的 XRD 谱

表1 Nb 掺杂量  $x$  不同的  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  样品的晶格常数及密度

$x$	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$	理论密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	相对 密度
0.00	52.545	53.344	74.801	0.2097	4.954	97.2%
0.03	52.876	53.010	75.285	0.2110	4.958	96.9%
0.05	52.937	53.092	75.218	0.2114	4.973	97.3%
0.10	53.189	53.133	75.281	0.2128	5.000	96.4%

图2 所示为  $x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.10$  四种  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  样品的 SEM 照片. 从图2 可以看出, 样品结晶非常好, 致密度高, 几乎观察不到气孔. 样品的高致密性有利于电阻率的降低. 从图2 还可以看出, 样品的晶粒为多边形. 计算了样品的平均晶粒尺寸, 四种样品的平均晶粒尺寸分别约为  $5.0, 5.1, 5.5, 4.4 \mu\text{m}$ .

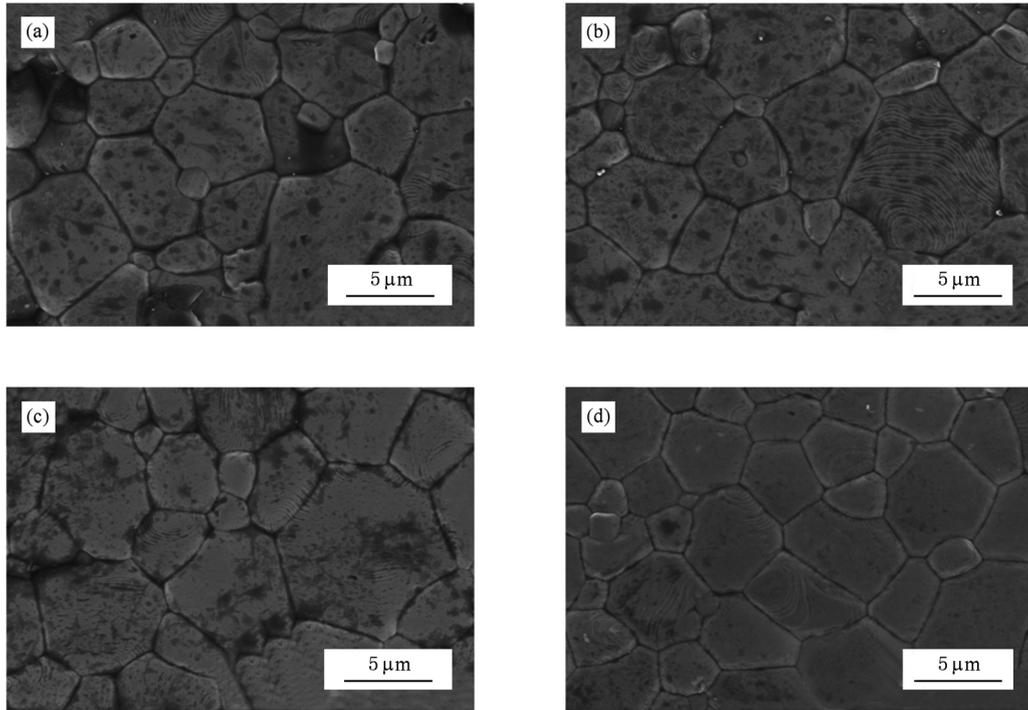


图2 Nb 掺杂量  $x$  不同的  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  样品的 SEM 照片 (a)  $x=0.00$ , (b)  $x=0.03$ , (c)  $x=0.05$ , (d)  $x=0.10$

Nb 掺杂量  $x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.10$  四种不同样品的电阻率  $\rho$  随温度  $T$  的变化如图3 所示. 从图3 可以看出, 未掺杂 ( $x=0.00$ ) 的样品在整个测试温区内表现出典型的金属导电行为, 这一结果与 Kosuga 等<sup>[15]</sup> 报道的结果相一致. 而掺杂样品在低温区表现为半导性导电行为, 高温下变为金属导电行为. 从半导性导电行为到金属导电行为的转变温度随着掺杂量的增加逐渐向高温区移动. 这种导电行为的变化在单纯 Nb 掺杂  $\text{CaMnO}_3$  的样品中也出现过<sup>[10]</sup>. Nb 的掺入不仅能引入载流子, 同时引起  $\text{MnO}_6$  八面体的扭曲, 造成载流子的局域化, 导致样品导电行为的变化. 电阻率在高温区的金属导电行为可以利用  $\rho(T) - \rho_0 \propto T^\gamma$  进行拟合, 其中  $\gamma$  为散射因子. 拟合得到样品的散射因子  $\gamma$  分别为  $1.7, 2.0, 2.4, 5.0$ , 说明在高温下随着 Nb 掺杂量的增加, 对

载流子的散射逐渐增强. 散射因子  $\gamma$  与平均晶粒尺寸和  $\text{MnO}_6$  八面体的扭曲有关,  $x = 0.00, 0.03, 0.05$  样品的平均晶粒尺寸增大, 散射因子也随之变大, 说明随着 Nb 掺杂量增加造成的  $\text{MnO}_6$  八面体的扭曲对散射因子影响较大.  $x = 0.10$  样品的散射因子要比其他三个样品大很多, 这与其更小的平均晶粒尺寸和  $\text{MnO}_6$  八面体较大的扭曲有关系. 除了  $x = 0.03$  的样品在高温下略低于未掺杂 ( $x = 0.00$ ) 样品之外, 随着 Nb 掺杂量的增加, 样品的电阻率也逐渐增加. 这可能是 Nb 的掺入导致  $\text{MnO}_6$  八面体的扭曲, 从而降低了载流子迁移率, 最终导致电阻率的升高. 电阻率的行为与载流子浓度和迁移率相关, Nb 的掺入增加了载流子浓度, 但是其导电性降低, 说明 Nb 掺杂对样品载流子迁移率的降低起主要作用. 未掺杂 ( $x = 0.00$ ) 样品在室温附近的电阻率为

2.6 mΩcm, 并且电阻率在整个测试温区的变化都不大, 高温电阻率也只有 5.1 mΩcm.  $x = 0.00$  样品的电阻率要低于文献[15]的报道值, 这可能与样品的高致密性有关系. Kosuga 等<sup>[15]</sup>报道的相对密度只有 73%, 而本工作样品的相对密度为 97.2%, 样品密度比文献[15]有了明显提高. 高的致密度减少了样品中的气孔, 降低了对载流子的散射, 提高了样品的迁移率, 从而降低了样品的电阻率.

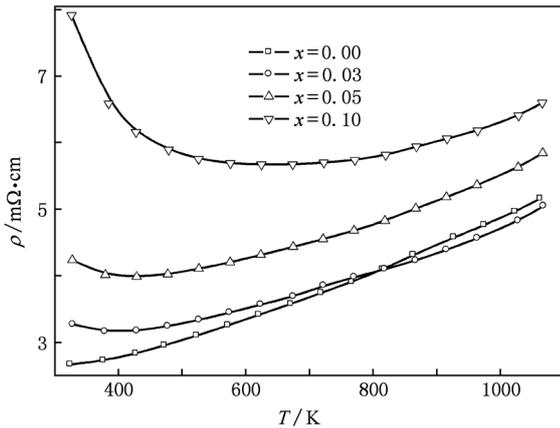


图3 Nb 掺杂量  $x$  不同的  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  样品的电阻率  $\rho$  随温度  $T$  的变化

图4所示为 Nb 掺杂量  $x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.10$  的  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  热陶瓷样品的 Seebeck 系数  $S$  随温度  $T$  的变化. 从图4可以看出: 在整个测试温区内, 样品的 Seebeck 系数全为负值, 表明样品在 300—1100 K 的范围内载流子为电子. 未掺杂样品 ( $x = 0.00$ ) 的 Seebeck 系数最高, 为 119  $\mu\text{V}/\text{K}$ , 这一数值与 Kosuga 等<sup>[15]</sup>报道的结果相符合. 随着 Nb 掺杂量的增加, 样品的 Seebeck 系数的绝对值逐渐降低, 在 1060 K 左右 Seebeck 系数的绝对值降低到  $x = 0.10$  样品的 77  $\mu\text{V}/\text{K}$ . 虽然  $\text{MnO}_6$  的扭曲对电阻率有很大影响, 但 Seebeck 系数的降低主要由载流子浓度的增加引起, 而受  $\text{MnO}_6$  的扭曲的影响不大<sup>[9]</sup>. 这是因为随着 Nb 的掺入会引起  $\text{MnO}_6$  的扭曲, 易造成载流子的局域, 而从 XRD 谱中看不到相变, 并且晶格常数的变化也不大, 说明扭曲程度较小, 于是能带及有效质量的变化不大, 对 Seebeck 系数影响也不大, 这与文献[9]的观点是一致的. 因此, Seebeck 系数随着 Nb 掺杂量的变化主要是载流子浓度的影响. Seebeck 系数的绝对值随着温度的升高几乎呈线性增加, 而且这一随温度的线性变化关系几乎不受 Nb 掺杂量的影响.

样品的 Seebeck 系数在整个测试温区内增大幅度分别为 32, 33, 25 和 4.8  $\mu\text{V}/\text{K}$ . 随着 Nb 掺杂量的增加, Seebeck 系数的变化幅度逐渐减小,  $x = 0.10$  的样品在整个测试温区内变化很小. 由于 Seebeck 系数与载流子浓度有很强的依赖关系, 因此可以简单认为  $x = 0.10$  的样品在 300—1100 K 的范围内载流子浓度几乎不变, 于是得到  $x = 0.10$  样品的导电行为主要是迁移率的影响, 验证了上述关于 Nb 掺杂对电阻率的影响主要是由于迁移率改变的观点.

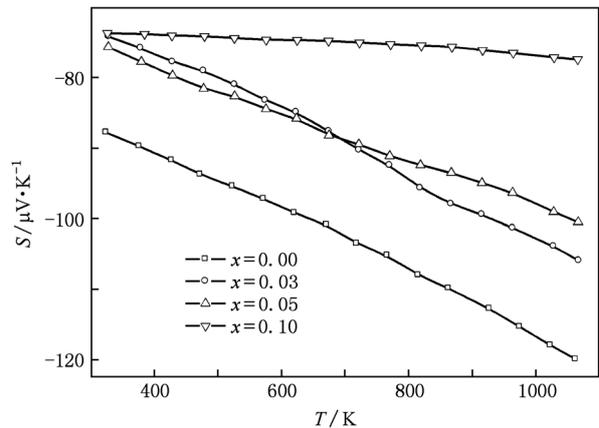


图4 Nb 掺杂量  $x$  不同的  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  样品的 Seebeck 系数  $S$  随温度  $T$  的变化

图5是利用  $S^2/\rho$  计算得到的不同掺杂量的  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  样品的功率因子随温度  $T$  的变化规律. 从图5可以看出: 未掺杂 ( $x = 0.00$ ) 样品在 427 K 时功率因子取得最大值 297  $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ , 在 927 K 时取得了最小值 278  $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ . 在整个测试温区内功率因子的变化量只有 19  $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$  左右, 表现出了很好的温度稳定性. 掺杂样品的功率因子随着温度的升高都是先增大后逐渐降低. 对应于  $x = 0.03, 0.05, 0.10$  样品的最大功率因子分别出现在 867, 819, 777 K 的测量温度, 说明 Nb 的掺杂能使取得最大功率因子的温度点向高温方向移动. 然而随着 Nb 掺杂量的增加, 在整个测试温区内样品的功率因子逐渐降低, 最大功率因子分别是 226, 177 和 99  $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ . 结合图3和图4的结果可知, 未掺杂 ( $x = 0.00$ ) 样品取得最大功率因子的原因是由于具有最低的电阻率和最大的 Seebeck 系数绝对值. 需要指出的是, 本文得到功率因子的值 (226  $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ ) 比文献[15]的报道值 (100  $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ ) 有很大幅度的提高. 通过对比文献[15]报道的电学参

数和本文的数据可知,本文样品的电阻率有较大幅度的降低,而 Seebeck 系数几乎保持不变. 进一步对比文献[15]样品的密度和本文样品的密度可知,本文样品具有很高的致密度. 可以推测本文样品的电阻率降低是由于陶瓷样品的高致密性引起的. 本工作样品功率因子的提高是由于陶瓷材料的高致密性. 陶瓷材料的致密度主要取决于所使用的原料和制备工艺.

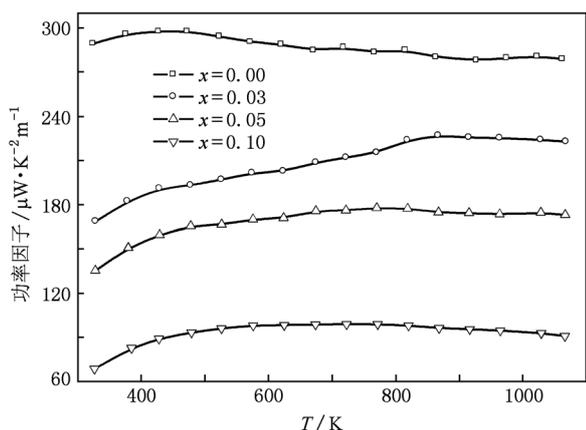


图5 Nb 掺杂量  $x$  不同的  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  样品的功率因子随温度  $T$  的变化

## 4. 结 论

本文采用传统固相反应方法成功制备了不同 Nb 掺杂量的  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  热电陶瓷样品. 采用 XRD 和 SEM 分别表征了室温下样品的晶体结构和微观形貌. 在 300—1100 K 范围内测试了样品的电阻率、Seebeck 系数,并计算了样品的功率因子,得到不同 Nb 掺杂量对样品电学性能的影响. 结果表明:利用低成本的传统陶瓷工艺成功制备出相对密度约为 97% 的高致密度的  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  热电陶瓷,其结构为单相正交结构,晶胞体积随 Nb 掺杂量的增加而逐渐增大. 样品导电行为的变化和电阻率随 Nb 掺杂量的增加主要是与  $\text{MnO}_6$  八面体的扭曲造成的迁移率的降低有关,并在 Seebeck 系数的变化中得到初步验证. 虽然最终结果没有验证本文的初始设想,但是研究发现未掺杂 Nb 的样品的功率因子比文献报道的数据提高了近三倍,最大功率因子达到  $297 \mu\text{W}/\text{K}^2\cdot\text{m}$ , 主要原因是本文的样品具有较高的致密度,从而使样品具有较低电阻率,进而提高了功率因子. 另外,还发现未掺杂 Nb 的样品的功率因子在整个测试温区起伏不大,表现出很好的温度稳定性.

- [1] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K 1997 *Phys. Rev. B* **56** R12685
- [2] Chen X Y, Xu X F, Hu R X, Ren Z, Xu Z A, Cao G H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1627 (in Chinese) [陈晓阳、徐象繁、胡荣星、任之、许祝安、曹光早 2007 物理学报 **56** 1627]
- [3] Wang H C, Wang C L, Su W B, Liu J, Zhao Y, Peng H, Zhang J L, Zhao M L, Li J C, Yin N, Mei L M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 529 (in Chinese) [王洪超、王春雷、苏文斌、刘剑、赵越、彭华、张家良、赵明磊、李吉超、尹娜、梅良模 2010 物理学报 **59** 529]
- [4] Deng S K, Tang X F, Tang R S 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3084
- [5] Funahashi R, Matsubara I, Ikuta H, Takeuchi T, Mizutani U, Sodeoka S 2000 *J. Appl. Phys.* **39** L1127
- [6] Funahashi R, Matsubara I 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 362
- [7] Wang H C, Wang C L, Su W B, Liu J, Zhao Y, Peng H, Zhang J L, Zhao M L, Li J C, Yin N, Mei L M 2010 *Mater. Res. Bull.* **45** 809
- [8] Wang H C, Wang C L, Su W B, Liu J, Peng H, Zhang J L, Zhao M L, Li J C, Yin N, Mei L M 2009 *J. Alloys Compd.* **486** 693
- [9] Wang Y, Sui Y, Su W H 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 093703
- [10] Xu G J, Funahashi R, Pu Q R, Liu B, Tao R H, Wang G S, Ding Z J 2004 *Solid State Ionics* **171** 147
- [11] Bocher L, Aguirre M H, Logvinovich D, Shkabko A, Robert R, Trottmann M, Weidenkaff A 2008 *Inorg. Chem.* **47** 8077
- [12] Huang X Y, Miyazaki Y, Kajitani T 2008 *Solid State Commun.* **145** 132
- [13] Park J W, Kwak D H, Yoon S H, Choi S C 2009 *J. Alloys Compd.* **487** 550
- [14] Ohtaki M, Araki K, Yamamoto K 2009 *J. Electron. Mater.* **38** 1234
- [15] Kosuga A, Isse Y, Wang Y F, Koumoto K, Funahashi R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 093717

# Synthesis and electrical properties of dual doped $\text{CaMnO}_3$ based ceramics\*

Wang Hong-Chao<sup>1)†</sup> Wang Chun-Lei<sup>1)</sup> Su Wen-Bin<sup>1)</sup> Liu Jian<sup>1)</sup> Sun Yi<sup>1)2)</sup> Peng Hua<sup>1)</sup>  
Zhang Jia-Liang<sup>1)</sup> Zhao Ming-Lei<sup>1)</sup> Li Ji-Chao<sup>1)</sup> Yin Na<sup>1)</sup> Mei Liang-Mo<sup>1)</sup>

1) (State Key Laboratory of Crystal Materials, School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

2) (Department of Physics, Changji University, Changji 831100, China)

(Received 24 November 2010; revised manuscript received 31 March 2011)

## Abstract

Different Nb doped  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ceramics are successfully synthesized by the conventional solid state reaction technique. The crystal structures are of orthorhombic phase, belonging to the  $Pnma$  space group. The lattice constant and the volume increase with the increase of Nb content. Relatively high density is around 97%. Scanning electron microscope (SEM) images show that samples are well crystallized. The electrical resistivity and the Seebeck coefficient are measured in a temperature range between 300 and 1100 K. At low temperatures, the electrical resistivity shows a semiconductive-like behavior. At high temperatures, the electrical resistivity exhibits a typical metallic conductive behavior. The semiconductor-metal transition temperature shifts toward a higher temperature with the increase of Nb content. The electrical resistivity increases with Nb dopant, except that the electrical resistivity for  $x=0.03$  is slight lower than that for  $x=0.00$  sample at high temperature range. This conductivity behavior can be understood as the fact that though Nb doping can introduce more carriers, it also distorts the  $\text{MnO}_6$  octahedra, and causes the carrier localization. The values of Seebeck coefficient are all negative, indicative of an n-type electrical conduction. The absolute value of Seebeck coefficient increases with temperature increasing, but decreases with the increase of Nb content. The highest power factor is obtained to be  $297 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$  at 497 K in the  $x=0.00$  sample, and the power factor of this sample is less independent of temperature in the whole measured temperature range.

**Keywords:**  $\text{CaMnO}_3$  ceramics, electrical resistivity, Seebeck coefficient

**PACS:** 72.15.Jf, 72.20.Pa

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB607504), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50902086, 50572052), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2009AQ003), the Graduate Independent Innovation Foundation of Shandong University, China (Grant No. YZC09076) and the Fostering Foundation for Excellent Doctors of Shandong University, China.

† E-mail: wanghongchao@mail.sdu.edu.cn