

# Ca 位置换 Fe 的氧化物 $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$ ( $x=0-0.12$ ) 的制备及电输运性能\*

张飞鹏<sup>†</sup> 张忻 路清梅 刘燕琴 张久兴

(北京工业大学材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

(2010 年 10 月 26 日收到; 2011 年 1 月 20 日收到修改稿)

采用柠檬酸溶胶凝胶结合陶瓷烧结工艺制备了 Ca 位置换 Fe 的  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 氧化物粉末及块体试样, 通过 X 射线衍射及电参数测试分析了所得试样. 实验结果表明: 在实验范围内, 所有试样呈单一物相, Ca 位置换 Fe 之后随置换量的增加,  $\text{CaMnO}_3$  的晶胞逐渐变小, 晶粒长大受到抑制. 测试温度范围内所有试样均呈半导体输运特性, 电输运机制未发生变化; 当  $x$  在  $0-0.12$  范围内 Fe 置换使极化子跃迁能提高, 试样各温度点的电阻率随着 Fe 置换量  $x$  的增加而提高.

**关键词:**  $\text{CaMnO}_3$ , Fe 置换, 电输运

**PACS:** 72. 20. Pa, 85. 80. Fi, 82. 70. Gg

## 1. 引言

钙钛矿型  $\text{AMnO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{La}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 复合氧化物表现出多样化的物理性能, 近 20 年来一直受到广泛关注<sup>[1-4]</sup>. 在钙钛矿型的  $\text{AMnO}_3$  晶体结构中, O-Mn-O 形成八面体, Mn 原子位于八面体的中心, 4 个 O-Mn-O 八面体通过角共享形成 12 个阴离子包围的构架, A 原子位于其中<sup>[5, 6]</sup>. 这种晶体结构有利于不同价态及半径的离子置换, 进而可优化体系的物理性能. 载流子可以通过离子置换、原子空位或者氧缺陷的方法引入, 引入的载流子很大程度上影响体系的化学稳定性和物理性能<sup>[5, 6]</sup>. 理解载流子置换行为对优化体系的物理性能具有重要意义.

过渡金属 Mn 复合氧化物  $\text{CaMnO}_3$  呈反铁磁性, 因其结构、磁性、热电性能方面的特点一直是固体物理领域中的一个研究热点<sup>[7-16]</sup>. 在热电性能方面,  $\text{CaMnO}_3$  在室温下呈高的 Seebeck 系数 ( $|\alpha_{300\text{K}}| \approx 800 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ )<sup>[17]</sup> 和低的热导率 ( $\kappa_{300\text{K}} \approx 4 \text{W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )<sup>[18]</sup>. 另外, 与合金基热电材料相比, 它还具有无有害物质释放、使用温度高、原料来源广

且容易制备等优点, 可以在高温热电转换领域长时间使用.  $\text{CaMnO}_3$  呈 n 型半导体输运特性, 其电阻率随温度的升高而急剧下降, 最新的研究结果表明其具有 0.7 eV 的禁带宽度<sup>[19]</sup>. 但是,  $\text{CaMnO}_3$  体系具有的高电阻率 ( $\rho_{300\text{K}} \approx 100 \Omega \cdot \text{m}$ )<sup>[18]</sup> 制约了其热电性能的提高. 实验上, 广泛采用 Ca 位及 Mn 位单置换或者同时置换的方法优化其热电性能. 文献报道表明, Ca 位置换稀土元素或者过渡元素形成固溶体可以改善载流子输运特性, 有效降低体系的电阻率, 从而优化体系热电性能<sup>[13-16]</sup>. 但是, 通过 Ca 位置换 Fe 对电输运性能影响的研究作者至今尚未见报道. 本文采用柠檬酸溶胶凝胶结合陶瓷烧结工艺制备了 Ca 位置换 Fe 的  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 氧化物粉末及块体试样, 系统研究了 Ca 位置换 Fe 对  $\text{CaMnO}_3$  体系物相、结构及电输运性能的影响.

## 2. 实验

以目标氧化物  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12$ ) 化学计量比分别溶解  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (试剂纯度均为 99.5%) 于去离子水中形成均匀透明的溶液, 将适

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50702003, 50801002) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhfp@emails.bjut.edu.cn

量柠檬酸加入到此溶液中得到浅黄色的溶液,在 85 °C 恒温加热并不断搅拌 12 h 至生成溶胶,在 160 °C 空气气氛中加热干燥溶胶得干凝胶前驱物. 在 950 °C 煅烧所得干凝胶前驱物 8 h 制得  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 氧化物粉末. 将所得粉末充分研磨至 200 目筛完全过筛,然后装入模具中,在 500 MPa 压强下成型得到直径为 20 mm、厚度为 3 mm 的圆柱体. 最后,在空气气氛下烧结制得致密的烧结块体(烧结温度为 1200 °C,烧结时间为 10 h,升温速率为 20 K/min).

采用日本理学公司生产的 D/max-3C 型 X 射线衍射(XRD)仪( $\text{Cu K}\alpha$ )测定试样的物相组成,管电压为 35 kV,管电流为 30 mA,扫描范围为  $20^\circ-85^\circ$ ,步长为  $0.02^\circ$ ,扫描速度为  $0.02^\circ/\text{s}$ . 采用 FEI 公司生产的 Nova NanoSEM 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察所得粉末试样的微观形貌,加速电压为

18 kV. 采用日本真空公司生产的 ULVAC ZEM-2 型电参数测试仪测定块体试样不同温度下的电阻率,测试条件为 He 气气氛,测试方法为直流四点法.

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. 物相组成

Ca 位置换 Fe 的  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 氧化物块体 XRD 谱示于图 1,图中标出了各试样的物相<sup>[20]</sup>. 由图 1 可知,所有样品的 XRD 谱各衍射峰位与  $\text{CaMnO}_3$  衍射峰位一致. 图 2 所示为(121)面的衍射峰位. 由图 2 可以看出,Fe 置换试样各衍射峰位向右偏移,且偏移角度随 Ca 位 Fe 置换量  $x$  的增加而增大. 由此可知,Fe 原子占据晶位并引起晶胞参数变化.

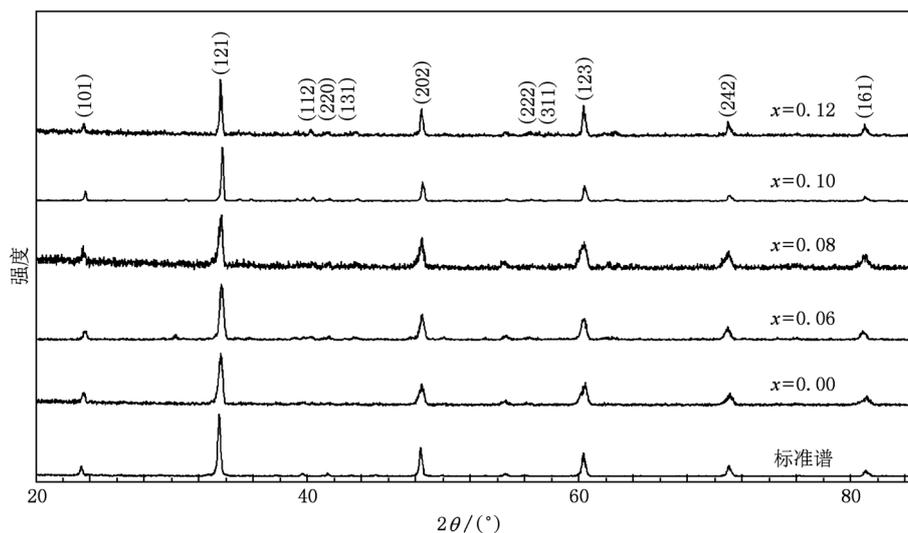


图 1 Ca 位置换 Fe 的  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  氧化物的 XRD 谱

#### 3.2. 晶体结构

为了研究 Fe 置换对  $\text{CaMnO}_3$  晶体结构的影响,采用 Rietveld 方法<sup>[21]</sup>对 Ca 位置换 Fe 的  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 氧化物粉末 XRD 数据进行精修,以获得精确的晶体结构参数. 表 1 列出了精修所得各置换氧化物的晶胞参数. 由表 1 可知,随着 Fe 置换量  $x$  的增加, $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 氧化物的晶胞参数  $a, b, c$  逐渐减小,而轴向夹角  $\alpha, \beta, \gamma$  均为  $90^\circ$ ,空间群均为  $Pnma$ . 为了研究 Fe 置换对  $\text{CaMnO}_3$  晶粒生长的影响,采用谢

乐公式<sup>[22]</sup>计算了系列氧化物粉末的晶粒尺寸,结果一并列于表 1. 通过对比可以看出,Fe 置换 Ca 位进入晶体结构后抑制了  $\text{CaMnO}_3$  的晶粒长大,这种现象与 Ca 位置换 Yb 相同<sup>[21]</sup>. 当 Fe 置换量  $x=0.12$  时, $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  晶粒尺寸降低到 50 nm. 推测制备过程中产物形核速率因 Fe 置换量的增加而增大,而在相同热力学条件下,晶粒生长速率变化不大. 因此, $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  粉末的晶粒尺寸随置换量增加而减小. 图 3 给出了 Fe 置换量  $x=0.1, 0.06$  的粉末样品的 SEM 图像. 从图 3 可以看出,粉末颗粒尺寸也随 Fe 置换量  $x$  的增加而减小.

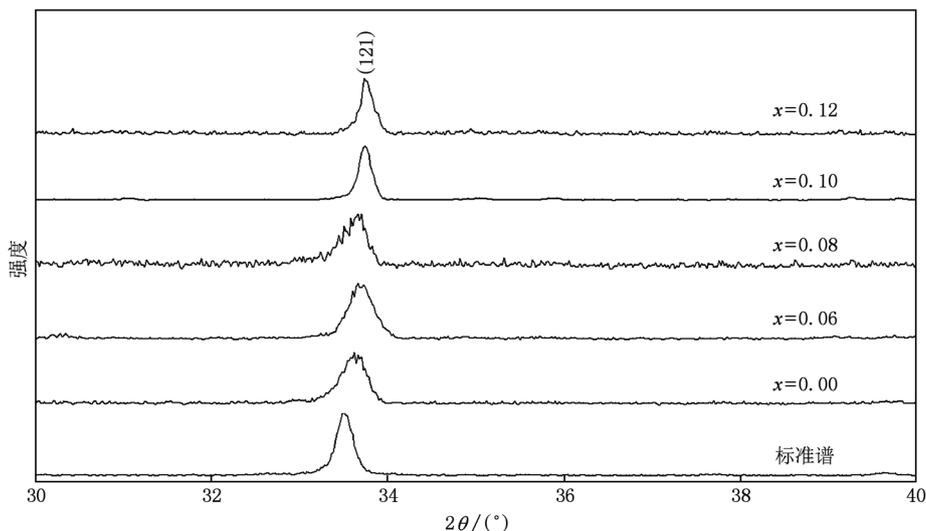


图2 Ca 位置换 Fe 的  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  氧化物的 (121) 面 XRD 峰的峰位

表1 Ca 位置换 Fe 的  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 氧化物的晶胞参数及晶粒尺寸

$x$	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	晶粒尺寸/nm
0.12	0.53039	0.73227	0.52741	50
0.10	0.53073	0.74203	0.52743	63
0.08	0.53177	0.74421	0.52982	93
0.06	0.53192	0.74511	0.52753	96
0.00	0.53193	0.74571	0.53096	121

### 3.3. 电输运性能

图4 给出了 Fe 置换  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 氧化物块体电阻率  $\rho$  与温度  $T$  的关系. 由图4 可见, 测试温度范围内所有样品均呈半导体特性, 电阻率随温度升高而迅速降低并在测试温度最高点达到最低值. 从 Fe 置换对  $\text{CaMnO}_3$  电阻率的影响看, 所有掺杂试样电阻率均高于参比试样; 从 Fe 置换量对  $\text{CaMnO}_3$  电阻率的影响看, 掺杂试样各温度点电阻率随 Fe 置换量  $x$  的增加而提高.

根据 Mott 的弱极化子输运模型<sup>[23-25]</sup>, Ca 位置换 Fe 的  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 氧化物电阻率  $\rho$  可以表示为

$$\frac{\rho}{T} = \frac{k_B \exp\left(2\nu R + \frac{E_a}{k_B T}\right)}{N e^2 a^2 f (1-f) \nu_p}, \quad (1)$$

式中  $T$  是绝对温度,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $\nu$  是电子波函数滞后常数,  $E_a$  是激活能,  $N$  是单胞离子数量,  $e$  是电子电量,  $a$  是极化子跃迁平均距离,  $f$  是极化子有效占据分数,  $\nu_p$  是光学波声子频率. 在特定温度下, Fe 置换量一定时, 极化子激活能决定

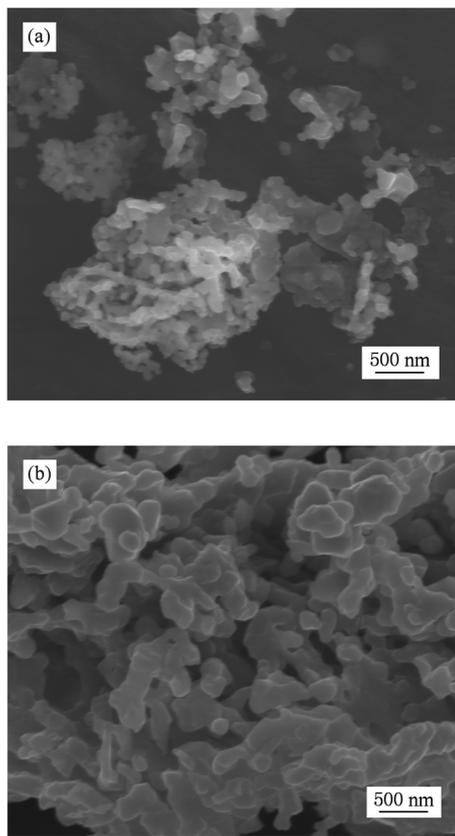


图3 Ca 位置换 Fe 的  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  粉末的 SEM 图像 (a)  $x=0.1$ , (b)  $x=0.06$

$\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 氧化物电阻率的变化. 图5 给出了 Fe 置换  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 氧化物  $\ln(\rho/T)$  与  $1000/T$  的关系. 从图5 可以看出, 在 550 K 以下及 750 K 以上  $\ln(\rho/T)$  与  $1000/T$  基本

保持直线关系,说明 Fe 置换  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 氧化物载流子输运符合 Mott 型弱极化子输运模型. 通过计算得出不同试样 550 K 以下的  $E_a$  值. 结果发现,  $E_a$  随着 Fe 置换量  $x$  的增加逐渐增大, 当  $x$  增加到 0.12 时  $E_a$  由未置换的 0.06 eV 增大到 0.078 eV. 通过对比 750 K 以上的  $\ln(\rho/T)$  与  $1000/T$  的关系可以发现, Fe 置换使得  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 氧化物体系极化子在高温区域更加稳定.

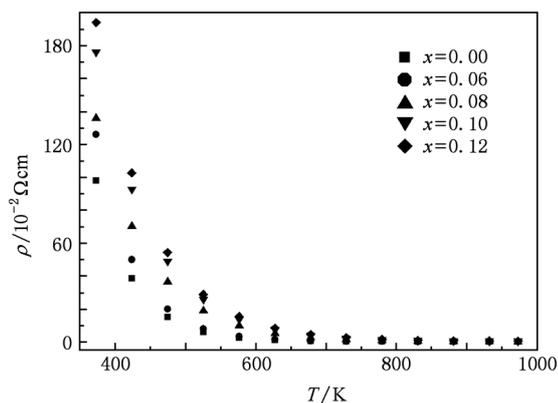


图4 Ca 位置换 Fe 的  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  氧化物不同温度下的电阻率

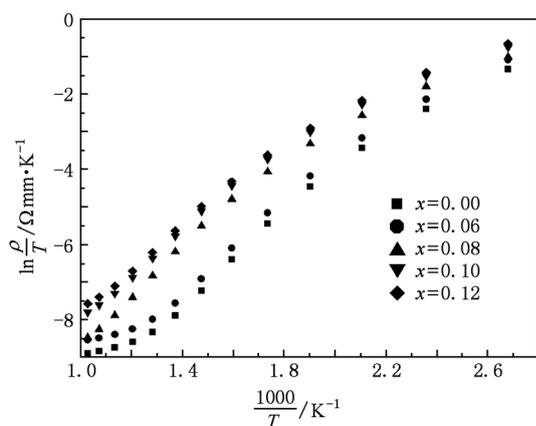


图5 Ca 位置换 Fe 的  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  氧化物  $\ln(\rho/T)$  与  $1000/T$  的关系

固体的电子状态决定了材料的电性能. 实验结果表明, 富  $\text{Mn}^{4+}$  的  $\text{AMnO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 体系与富  $\text{Mn}^{3+}$  的  $\text{LaMnO}_3$  体系置换行为有很大的差异<sup>[9]</sup>. 理论上, 对于富  $\text{Mn}^{4+}$  的  $\text{CaMnO}_3$  体系, 影响其电输运性能的重要因素有  $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$  的双交换机制、Jahn-Teller 型电子-声子相互作用、电荷有序态和电荷非局域态的竞争<sup>[9]</sup>.  $\text{Fe}^{3+}$  置换  $\text{Ca}^{2+}$  造成  $\text{CaMnO}_3$  体系中  $\text{Mn}^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ) 的增多, Mn 的  $e_g$  电子态能量高于 Mn 的  $t_{2g}$  电子态能量, 这使得载流子输运  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$  需要的能量增加. 同时, Jahn-Teller 型电子-声子相互作用被强化, 这也阻碍了载流子的输运. 最后, 可以预测 Fe 置换  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 体系中电荷有序态和电荷非局域态的竞争将导致电荷载流子迁移受到抑制. 此外, 载流子输运过程散射作用由于晶粒尺寸降低而增强. 综合上述分析可知, Fe 置换最终导致了  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 体系电阻率的升高.

#### 4. 结 论

本文采用柠檬酸溶胶凝胶结合陶瓷烧结工艺制备了 Ca 位置换 Fe 的  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 氧化物块体试样, 系统研究了 Fe 置换对  $\text{CaMnO}_3$  体系物相、结构及电输运性能的影响. 结果表明, 在实验范围内所有试样呈单一物相; Ca 位置换 Fe 未改变  $\text{CaMnO}_3$  晶体对称性和空间群. 但是, Fe 置换 Ca 改变了晶胞  $a, b, c$  三轴的长度,  $\text{CaMnO}_3$  氧化物的晶粒生长受到抑制, 晶粒尺寸随 Fe 置换量  $x$  的增加而降低. 实验范围内,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  氧化物的电输运机制未改变. 由于 Fe 置换增加了极化子跃迁的激活能, 同时晶粒尺寸降低增强了载流子散射, 导致  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.12$ ) 氧化物电阻率升高.

[1] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnacht R A, Ramesh R, Chen L H 1994 *Science* **264** 413  
 [2] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W, Cheong S W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3336  
 [3] Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, Asaamitsu A, Kido G, Tokura Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 14103  
 [4] Maignan A, Martin C, Damay F, Raveau B 1998 *Chem. Mater.* **10** 950  
 [5] Zhou Q, Kennedy B J 2006 *J. Phys. Chem. Solids* **67** 1595  
 [6] Wollan E O, Koehler W C 1955 *Phys. Rev.* **100** 545  
 [7] Yang Z Q, Sun Q, Ye L, Xie X D 1998 *Chin. Phys. B* **7** 851  
 [8] Xiang P, Kinemuchi Y, Kaga H, Watari K 2008 *J. Alloys Compd.* **454** 364  
 [9] Sousa D, Nunes M R, Silveira C, Matos I, Lopes A B, Jorge M

- E M 2008 *Mater. Chem. Phys.* **109** 311
- [10] Fan X J, Koinuma H, Hasegawa T 2003 *Physica B* **329**—**333** 723
- [11] Ohtaki M, Koga H, Tokunaga T, Eguchi K, Arai H 1995 *J. Solid State Chem.* **120** 105
- [12] Zhou Y, Matsubara I, Funahashi R, Xu G, Shikano M 2003 *Mater. Res. Bull.* **38** 341
- [13] Kumar N, Kishan H, Rao A, Awana V P S 2010 *J. Alloys Compd.* **502** 283
- [14] Wang Y, Sui Y, Ren P, Wang L, Wang X, Su W, Fan H 2010 *Inorg. Chem.* **49** 3216
- [15] Park J W, Kwak D H, Yoon S H, Choi S C 2009 *J. Alloys Compd.* **487** 550
- [16] Ang R, Sun Y P, Ma Y Q, Zhao B C, Zhu X B, Song W H 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 063902
- [17] Miclau M, Hébert S, Retoux R, Martin C 2005 *J. Solid State Chem.* **178** 1104
- [18] Matsukawa M, Tamura A, Yamato Y, Kumagai T, Nimori S, Suryanarayanan R 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** e283
- [19] Zhang F P, Lu Q M, Zhang X, Zhang J X 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 542
- [20] Gil de Muro I, Insausti M, Lezama L, Rojo T 2005 *J. Solid State Chem.* **178** 928
- [21] Lu Q M, Zhang B X, Zhang F P, Zhang X, Zhang J X 2010 *J. Chin. Rare Earth Soc.* **28** 471 (in Chinese) [路清梅、张冰心、张飞鹏、张忻、张久兴 2010 中国稀土学报 **28** 471]
- [22] Patterson A L 1939 *Phys. Rev.* **56** 978
- [23] Cong B T, Tsuji T, Thao P X, Thanh P Q, Yamamura Y 2004 *Physica B* **352** 18
- [24] Zhang F P, Zhang X, Lu Q M, Zhang J X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4211 (in Chinese) [张飞鹏、张忻、路清梅、张久兴 2010 物理学报 **59** 4211]
- [25] Mott N F, Davis E A 1971 *Electronic Processes in Non-crystalline Materials* (Oxford: Clarendon Press) p41

## Preparation and electrical transport properties of Fe doped $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0—0.12$ ) oxide\*

Zhang Fei-Peng<sup>†</sup> Zhang Xin Lu Qing-Mei Liu Yan-Qin Zhang Jiu-Xing

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials of Ministry of Education, College of Material Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 26 October 2010; revised manuscript received 20 January 2011)

### Abstract

The Fe doped  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0—0.12$ ) powder and bulk samples are fabricated by citric acid sol-gel and ceramic preparation process, the samples are analyzed by X-ray diffraction pattern and electrical constant measurement. The results show that all samples are of single phase, the lattice constants are gradually lowered by Fe doping for Ca site, and the crystalline grain growth is restrained. All the bulk samples have semiconductor transporting characteristics in the whole temperature range of measurement. The transportation mechanism is not changed. The energy for polarons to hop is increased for doped samples and thus the electrical resistivity is increased by increasing Fe doping concentration.

**Keywords:**  $\text{CaMnO}_3$ , Fe doping, electrical transportation

**PACS:** 72.20.Pa, 85.80.Fi, 82.70.Gg

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50702003, 50801002).

<sup>†</sup> E-mail: zhfp@emails.bjut.edu.cn