

Sr 掺杂对  $\text{CaMnO}_3$  基氧化物电子性质及热电输运性能的影响

张飞鹏 张静文 张久兴 杨新宇 路清梅 张忻

Effects of Sr doping on electronic and thermoelectrical transport properties of  $\text{CaMnO}_3$  based oxide

Zhang Fei-Peng Zhang Jing-Wen Zhang Jiu-Xing Yang Xin-Yu Lu Qing-Mei Zhang Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 247202 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.247202

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.247202>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I24>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ga 掺杂对  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  热电性能的影响

Effect of Ga doping on the thermoelectric performance of  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$

物理学报.2017, 66(16): 167201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.167201>

PbSe-MnSe 纳米复合热电材料的微结构和电热输运性能

Microstructures and thermoelectric transports in PbSe-MnSe nano-composites

物理学报.2016, 65(10): 107201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.107201>

Ba/Ag 双掺杂对  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  基热电氧化物热传输性能的影响

Effect of double substitution of Ba and Ag on thermal transport of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based thermoelectric oxide

物理学报.2013, 62(18): 187201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.187201>

Sr 掺杂钙钛矿型氧化物  $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  的溶胶-凝胶制备及电阻率温度关系研究

Temperature dependence of electrical resistivity for Sr-doped perovskite-type oxide  $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  prepared by sol-gel process

物理学报.2013, 62(4): 047202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.047202>

# Sr掺杂对CaMnO<sub>3</sub>基氧化物电子性质及热电输运性能的影响\*

张飞鹏<sup>1)2)3)†</sup> 张静文<sup>2)</sup> 张久兴<sup>2)3)</sup> 杨新宇<sup>2)</sup> 路清梅<sup>3)</sup> 张忻<sup>3)</sup>

1)(河南城建学院数理学院, 建筑光伏一体化河南省工程实验室, 平顶山 467036)

2)(合肥工业大学材料科学与工程学院, 新型功能材料与器件安徽省重点实验室, 合肥 230009)

3)(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)

(2017年7月3日收到; 2017年8月23日收到修改稿)

采用密度泛函理论计算分析的方法研究了Ca位Sr掺杂的CaMnO<sub>3</sub>基氧化物的电子性质和电性能; 采用柠檬酸溶胶-凝胶法结合陶瓷烧结制备工艺制备了Ca位Sr掺杂的CaMnO<sub>3</sub>基氧化物块体试样, 分析研究了所得试样的热电传输性能. 结果表明, Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物仍然呈间接带隙型能带结构, 带隙宽度由0.756 eV减小到0.711 eV. Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物费米能级附近的载流子有效质量均得到调控, 载流子浓度也有所增大. Sr比Ca具有更强的释放电子能力, 其掺杂在CaMnO<sub>3</sub>氧化物中表现为n型. Sr掺杂的CaMnO<sub>3</sub>基氧化物材料电阻率大幅度降低, Seebeck系数绝对值较本征CaMnO<sub>3</sub>基氧化物材料有一定程度的增大, Sr掺杂量为0.06和0.12的Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x = 0.06, 0.12$ ) 试样, 其373 K的电阻率分别降低至本征CaMnO<sub>3</sub>基氧化物材料的25%和21%, 其373 K的Seebeck系数绝对值分别是本征CaMnO<sub>3</sub>基氧化物材料的112.9%和111.1%, Sr掺杂有效提高了CaMnO<sub>3</sub>基氧化物材料的热电性能.

**关键词:** CaMnO<sub>3</sub>, Sr掺杂, 电子性质, 热电性能

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

**DOI:** 10.7498/aps.66.247202

## 1 引言

钙钛矿结构的氧化物( $ABO_3$ ,  $A = Ca, Sr, Ba$ ;  $B = Mn, Ti$ )具有丰富的结构、磁性、光学、热电等物理化学性能, 一直是材料学领域和物理学领域的研究热点<sup>[1-7]</sup>. 其中的CaMnO<sub>3</sub>型氧化物的熔点达1200 °C以上, 表现出高的Seebeck系数( $|\alpha_{300\text{ K}}| \approx 800 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ), 理论上其具有高达1.37的单晶热电优值和1.15的多晶热电优值, 在热电发电领域具有巨大的应用潜力<sup>[8-11]</sup>. 遗憾的是纯的CaMnO<sub>3</sub>氧化物材料具有高的电阻率( $\rho_{300\text{ K}} \approx 100 \Omega\cdot\text{m}$ ), 这使得其综合热电性能较低, 实验上纯的CaMnO<sub>3</sub>基氧化物的热电优值在0.05左右, 大大限制了其应用<sup>[8-10]</sup>, 为了提高CaMnO<sub>3</sub>

基氧化物的热电性能, 拓展其应用领域, 需要继续开展研究工作.

Poepelmeier等<sup>[1]</sup>于1982年制备了CaMnO<sub>3</sub>氧化物单晶并首次表征了其晶体结构, CaMnO<sub>3</sub>氧化物呈正交晶系的晶体结构. 在正交对称的晶格中, Mn原子位于立方晶格的八个顶点, 周围的六个O原子与之构成O-Mn-O八面体并形成正交对称晶格的基本架构, 在这些八面体形成的基本构架之中分布着Ca原子. 这种正交对称的基本晶格结构非常稳定, 且由于Ca原子位于基本结构的中央, 因此这种正交对称的晶体结构材料非常有利于不同价态的离子置换或者填隙, 进而达到掺杂调控优化热电输运参数, 提高体系热电性能的目的<sup>[5,6,9,10]</sup>. 文献中广泛采用Ca位及Mn位单置换

\* 国家自然科学基金(批准号: 51572066)和河南省自然科学基金(批准号: 162300410007)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhfp@emails.bjut.edu.cn; zhfp163@163.com

或者同时置换的方法调控其热电运输参数, 达到了有效降低材料体系电阻率, 优化材料体系热电性能的目标<sup>[8-10]</sup>. 本文首先在密度泛函理论的原理上研究了Ca位Sr置换CaMnO<sub>3</sub>材料体系的电子性质, 在此基础上制备了Ca位Sr掺杂的CaMnO<sub>3</sub>基块体材料, 研究分析了Ca位Sr掺杂的CaMnO<sub>3</sub>基块体材料的热电性质.

## 2 计算方法与实验过程

正交晶系的CaMnO<sub>3</sub>氧化物的晶体结构示意图见图1, 在电子性质计算过程中, 首先建立反铁磁超晶胞Ca<sub>7</sub>SrMn<sub>8</sub>O<sub>24</sub>, 在此基础上进行结构和电子性质的计算<sup>[9-15]</sup>. 本文工作基于密度泛函理论进行, 在计算过程中, 原子的电子波函数采用平面波基矢组展开, 原子内层电子及原子核视为赝原子核, 其对于外层电子的相互作用函数采用Vanderbilt超软势近似, 各原子外层电子设定为Ca(3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>), Sr(4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>5s<sup>2</sup>), Mn(3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>), O(2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>). 由于Mn原子含有d电子, 因此在计算过程中考虑了Mn d轨道上的电子间Hubbard能量相互作用 $U_H$ ,  $U_H$ 值取为1.5 eV. 价电子的交换关联作用能量采用广义梯度近似, 能量泛函则采用Perdew-Burke-Ernzerhof泛函近似. 在结构优化计算过程中, 晶胞中原子的位移收敛精度设定为0.001 Å, 在能量计算过程中, 电子平面波矢组基矢截断能量设为340 eV, 收敛精度为0.01 meV/atom. 电子能带结构和态密度计算中, 对晶体布里渊区 $k$ 点的采样用Monkhorst-pack函数法进行,  $k$ 点网格密度设置 $5 \times 3 \times 5$ , 其能量收敛精度设置成0.01 meV/atom.

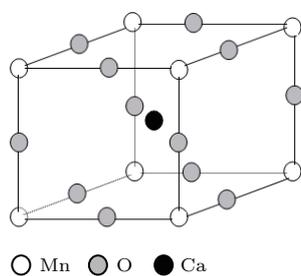


图1 CaMnO<sub>3</sub>型氧化物的晶体结构示意图

Fig. 1. Crystal structure of CaMnO<sub>3</sub> type oxide.

为了研究Sr掺杂对CaMnO<sub>3</sub>基氧化物材料热电性能影响, 本文优化工艺制备了成分为Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x = 0.06, 0.12$ )的试样, 对比分

析Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>基氧化物材料的热电性能. 在块体材料制备过程中, 首先采用柠檬酸溶胶-凝胶法合成钙钛矿型Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>粉末, 再用陶瓷烧结制备钙钛矿型Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>块体材料. 将Ca, Sr, Mn的金属硝酸盐按化学配比称量溶于去离子水中, 加入适量乙二醇-柠檬酸, 不断搅拌并于85 °C恒温水浴形成透明的胶体, 然后在90 °C干燥48 h此胶体而得到干凝胶. 之后将干凝胶于950 °C煅烧5 h, 研磨破碎后制得纯净均匀的CaMnO<sub>3</sub>基氧化物粉末. 最后, 将此粉末在200 MPa下压制成片状块体前驱体, 然后置入管式炉中烧结, 烧结温度1200 °C, 升温速率2 °C/min, 保温12 h, 最后制得CaMnO<sub>3</sub>基氧化物块体试样. 所得块体样品分别进行物相和微观组织的分析表明制备所得样品均为单一物相的较为致密的烧结块体, 之后对制备所得块体试样进行热电性能的测试分析, 样品的Seebeck系数 $\alpha$ 和电阻率 $\rho$ 采用四探针法进行测试, 测试温度范围为373—873 K, 测试仪器为ULVAC ZEM-2型热电性能综合测试仪.

## 3 结果与讨论

### 3.1 Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>基氧化物的电子性质

在电子性质计算过程中, 采用实验报道参数进行CaMnO<sub>3</sub>氧化物的初始晶格结构参数设置, 其中 $a, b, c$ 分别为0.5281, 0.7457和0.5275 nm;  $\alpha, \beta, \gamma$ 均为9°; 其空间群是 $pnma$ <sup>[1,4,10,11]</sup>. 首先对晶格结构进行优化, 获得最稳定的结构, 结果表明晶胞参数与实验报道值的误差均在5%以下, 表明计算所用参数较为合理. 计算结果表明, Sr掺杂之后CaMnO<sub>3</sub>氧化物晶格结构参数略有增大, 这是Sr的离子半径大于Ca的离子半径引起的, 由此也可以推断, CaMnO<sub>3</sub>氧化物经过Sr掺杂之后, 存在着晶格畸变和局部应力集中. 计算所得CaMnO<sub>3</sub>和Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物的能带结构如图2所示, 图中给出了费米能级附近5 eV范围的能带. 由图2可以看出, CaMnO<sub>3</sub>和Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物的带隙宽度分别为0.756 eV和0.711 eV, CaMnO<sub>3</sub>氧化物经过Sr掺杂之后带隙有减小的倾向, 由于CaMnO<sub>3</sub>氧化物是n型半导体, 因此Sr掺杂之后电子跃迁所需要的能量减小, 材料体系有向导体转变的倾向, 理论结果表明CaMnO<sub>3</sub>氧化物经过Sr掺杂之后导电性能增强<sup>[4]</sup>. 其次, 由图2还可以看

出CaMnO<sub>3</sub>氧化物的带隙类型经过Sr掺杂之后保持不变,仍然呈间接带隙型,表明Sr掺杂未影响CaMnO<sub>3</sub>氧化物的电子跃迁形式.从图2还可知,CaMnO<sub>3</sub>氧化物经过Sr掺杂之后的导带能级普遍向下移动,向费米面靠近,而价带基本保持不变.导带中的能级简并化程度提高,如未掺杂的CaMnO<sub>3</sub>氧化物中位于3.5 eV和4.8 eV附近的两条能级均向下移动至2.3 eV附近形成简并态,而距离费米能级最近的导带态能级也发生了简并.最后,由图2还可以看出,掺杂和未掺杂的CaMnO<sub>3</sub>基氧化物的价带顶和导带底中的能级分布弥散程度不同,表明此种氧化物材料价带和导带具有不同的有效质量<sup>[16-19]</sup>.通过对比可以看出,CaMnO<sub>3</sub>基氧化物经过Sr掺杂之后,价带和导带中的能级分布弥散程度均有所改变,表明Sr掺杂调控了价带和导带的有效质量.理论上,晶体材料的Seebeck系数与载流子有效质量成比例:

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}}, \quad (1)$$

式中 $h$ 为普朗克常数, $e$ 是基本电荷, $k_B$ 为玻尔兹曼常数, $T$ 为绝对温度, $m^*$ 是载流子有效质量, $n$ 为载流子浓度<sup>[6-9]</sup>.由(1)式可以看出,通过Sr掺杂对有效质量的调控可以实现热电材料的Seebeck系数的调控.

计算所得CaMnO<sub>3</sub>和Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物的总态密度如图3所示.由图3所给出的范围内可以看出,在费米能级附近CaMnO<sub>3</sub>氧化物的态密度曲线极值点位于2.0 eV附近,而Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物的态密度曲线极值点位于-0.8 eV附近,表明两种材料体系中大量电子在此能量附近产生相互作用.从图3还可以看出,CaMnO<sub>3</sub>氧化物的态密度曲线和Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物的态密度曲线在导带中均存在2个极值,但是Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物两个态密度曲线峰之间的峰谷值大幅度提高,这表明Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物中大量电子在此能量附近产生能级,且导带能级的简并化程度增加.此外,在-4.2 eV附近的价带态密度曲线中发现了

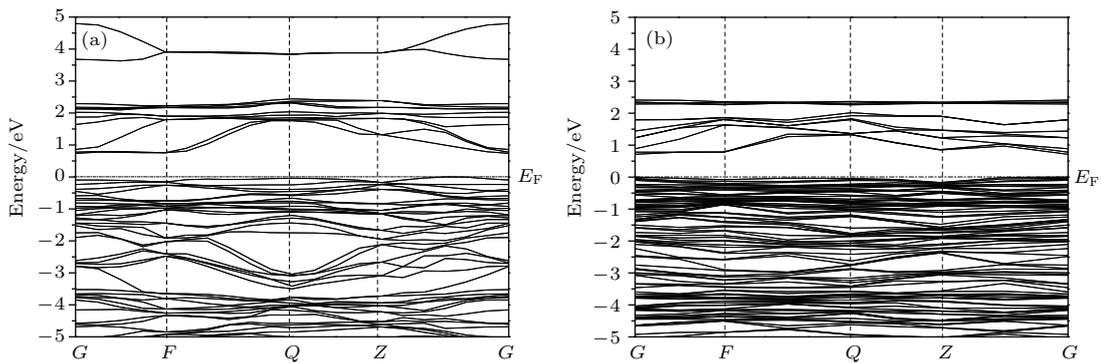


图2 (a) CaMnO<sub>3</sub>氧化物及(b) Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物的能带结构

Fig. 2. Band structures of the (a) CaMnO<sub>3</sub> oxide and (b) Sr doped CaMnO<sub>3</sub> oxide.

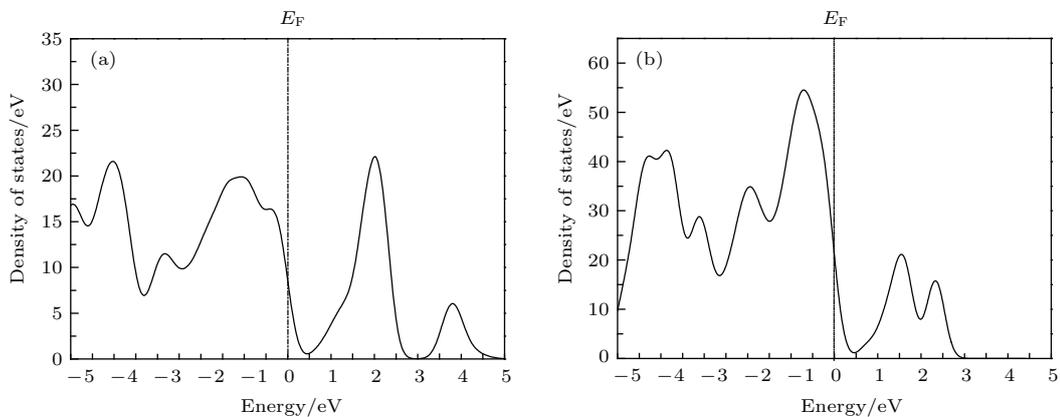


图3 (a) CaMnO<sub>3</sub>氧化物及(b) Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物的态密度

Fig. 3. Total density of states of the (a) CaMnO<sub>3</sub> oxide and (b) Sr doped CaMnO<sub>3</sub> oxide.

极值峰的分裂现象,表明经过Sr掺杂之后此能量附近的电子产生排斥作用,这些能级在相互靠近的两个能量附近产生相互作用.

计算所得CaMnO<sub>3</sub>和Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物各原子的分态密度如图4所示.由图4可以看出,对于本征CaMnO<sub>3</sub>和Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物材料体系,在费米能级以下5 eV的范围内,材料体系中的p态电子形成的能级态密度最大,d态电子形成的能级态密度次之,s态电子形成的能级态密度最小.而在费米能级以上,材料体系中d态电子形成的能级态密度最大,p态电子形成的态密度次之,s态电子形成的能级态密度仍然最小.分析结果表明,价带中的p态电子容易跃迁进入导带形成d态电子从而形成载流子迁移导电过程,即Mn d态电

子在导电过程中起着关键作用.仔细分析图4还可以看出,CaMnO<sub>3</sub>氧化物经过Sr掺杂之后,费米能级以上的d态电子态密度占比大幅度降低,表明Sr掺杂影响了CaMnO<sub>3</sub>氧化物电子转移路径,Mn d态电子在导电过程中的作用有所减弱.我们的前期理论研究工作<sup>[4,11]</sup>已经表明,六个O原子与Mn原子构成的O-Mn-O八面体在CaMnO<sub>3</sub>氧化物导电过程中的重要作用,且载流子更容易沿着O-Mn-O八面体的四边形底面迁移.结合上述分析可以预测,是Mn d电子和O p电子参与了载流子迁移和导电过程,经过Sr掺杂之后,Mn d电子的作用有所减弱,而Mn s电子在载流子迁移和导电过程中的作用增强.

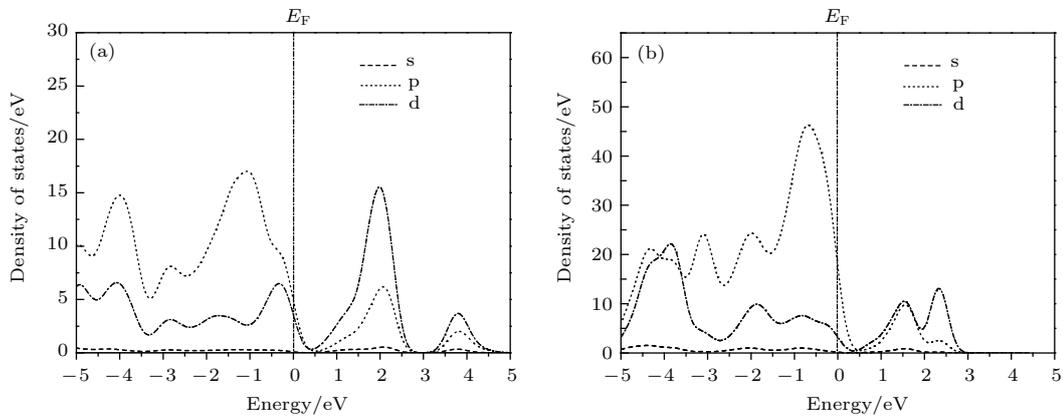


图4 (a) CaMnO<sub>3</sub>氧化物及(b) Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物的分态密度

Fig. 4. Partial density of states of the (a) CaMnO<sub>3</sub> oxide and (b) Sr doped CaMnO<sub>3</sub> oxide.

通过对费米能级附近电子态密度的计算分析可以得到固体材料的易迁移载流子浓度,理论上固体材料费米能级附近的载流子浓度 $n$ 可以表示为

$$n = \int_{E_1}^{E_2} N(E) \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}} dE, \quad (2)$$

式中 $E_1, E_2$ 为费米能级附近的价带和导带能级; $N(E)$ 为费米能级附近的有效态密度; $k_B$ 为玻尔兹曼常数; $E_F$ 为费米能; $E$ 为能量.由于CaMnO<sub>3</sub>氧化物是n型半导体,因此这里为多数载流子电子浓度.计算所得CaMnO<sub>3</sub>和Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物各原子的态密度积分如图5所示,其中 $t$ 为总态密度积分.由图5结果经过计算可以看出,Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物费米面的载流子浓度为140.39,略高于未掺杂的本征CaMnO<sub>3</sub>氧化物费米面上的载流子浓度140.30.计算结果表明,Sr掺杂一定程度上提高了CaMnO<sub>3</sub>氧化物材料的易迁移载流子浓

度.结合(1)式的关系进一步分析可知,Sr掺杂调控了价带和导带的有效质量,同时一定程度上提高了易迁移载流子浓度,因此可以进一步预测Sr掺杂将有效降低CaMnO<sub>3</sub>基氧化物材料的电阻率,同时Sr掺杂也将一定程度上调控CaMnO<sub>3</sub>基氧化物材料的Seebeck系数.

为了进一步分析Sr掺杂对CaMnO<sub>3</sub>氧化物的影响及Sr在CaMnO<sub>3</sub>氧化物中所起的作用,表1列出了计算所得CaMnO<sub>3</sub>和Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物总能量和各离子所带净电荷数.由表1可以看出,在本征CaMnO<sub>3</sub>氧化物中,Ca,Mn失去电子形成正电荷中心,O得到电子形成负电荷中心,而Ca失去的电子数量大于Mn,表明Ca在化合物中表现了更弱的电负性,更容易失去电子.经过Sr掺杂之后的CaMnO<sub>3</sub>氧化物中,Ca原子和Mn原子失去的电子数量减少,根据电价平衡原则,这是由于

失电子能力更强的Sr失去了更多的电子形成正电荷中心造成的,而O原子的极化作用更加明显,表明载流子迁移将更加倾向于沿着O-Mn-O八面体的四边形底面方向,即x-z方向<sup>[4,9,11]</sup>.计算分析结果也表明,Sr对于n型CaMnO<sub>3</sub>氧化物材料而言属于n型掺杂,这无疑将增大CaMnO<sub>3</sub>氧化物的电

子型载流子浓度,这与上述对于载流子浓度的分析一致.从表1数据也可以看出,Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物的总能高于本征CaMnO<sub>3</sub>氧化物的总能,表明Sr掺杂降低了CaMnO<sub>3</sub>氧化物的稳定性,可以预测对于CaMnO<sub>3</sub>氧化物来说,Sr的掺杂量将是有限的.

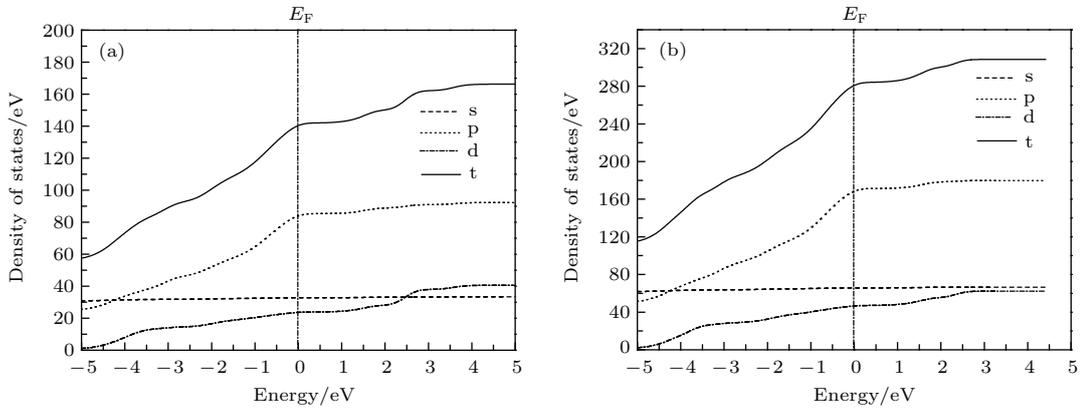


图5 (a) CaMnO<sub>3</sub>氧化物及(b) Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>氧化物的态密度积分

Fig. 5. Integration of the density of states of the (a) CaMnO<sub>3</sub> oxide and (b) Sr doped CaMnO<sub>3</sub> oxide.

表1 CaMnO<sub>3</sub>基氧化物的总能和各原子净电荷  
Table 1. Total energy and net charge of species of CaMnO<sub>3</sub> oxide.

Systems	Free energy/eV	Net charge/e	
CaMnO <sub>3</sub>	-11862.14	Ca	1.32
		Mn	0.77
		O	-0.67/0.7
Sr doped CaMnO <sub>3</sub>	-11779.14	Ca	1.31/1.30/1.29
		Sr	2.01
		Mn	0.70/0.71/0.75/0.76/0.78
		O	-0.69/0.7/0.71/0.74/0.76

### 3.2 Sr掺杂CaMnO<sub>3</sub>基氧化物的热电输运性能

图6是CaMnO<sub>3</sub>和制备所得Sr掺杂Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x = 0.06, 0.12$ )氧化物块体材料的电阻率和Seebeck系数随温度变化的曲线.从图6可以看出,CaMnO<sub>3</sub>氧化物材料的电阻率随温度的升高而逐渐降低,呈现出明显的半导体特性,这与上述计算结果一致.此外,各试样的Seebeck系数均为负值,表明CaMnO<sub>3</sub>为n型材料,属于电子型载流子导电机理.另外,CaMnO<sub>3</sub>氧化物材料的Seebeck系数绝对值随温度的升高而逐渐降低,表现出明显的热激发载流子特性.n型半导体材料的电阻率 $\rho$

与载流子浓度呈反比关系:

$$\rho = 1/(nq\mu), \tag{3}$$

式中 $n$ 为载流子浓度, $q$ 为电荷电量, $\mu$ 为载流子迁移率<sup>[10,20-22]</sup>.由(3)式可以看出,电阻率与载流子浓度呈反比关系,CaMnO<sub>3</sub>氧化物材料的电阻率 $\rho$ 将随着Sr掺杂的增加而逐渐降低.而由(1)式可知,材料的Seebeck系数与载流子浓度呈指数为 $-2/3$ 的反比关系.随着测试温度的升高,热激发出的载流子浓度不断增大,因此,CaMnO<sub>3</sub>氧化物材料的电阻率将不断降低,而Seebeck系数绝对值随温度的升高也逐渐降低,温度升高引发载流子浓度的变化对电阻率的降低幅度更加明显.

从图6还可以看出,Sr掺杂后的CaMnO<sub>3</sub>氧化

物材料的电阻率大幅度降低, Sr 掺杂量为 0.06 和 0.12 的样品, 其 375 K 的电阻率由  $350 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$  分别降低至  $87.9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$  和  $73.9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ , 其值分别是本征  $\text{CaMnO}_3$  氧化物材料电阻率值的 25% 和 21%, 实验结果与上述理论预测一致. 从图 6 中 Sr 掺杂后  $\text{CaMnO}_3$  氧化物材料的 Seebeck 系数结果可以看出, Sr 掺杂后的  $\text{CaMnO}_3$  氧化物材料的 Seebeck 系数绝对值有所提高, Sr 掺杂量为 0.06 和 0.12 的样品, 其 375 K 的 Seebeck 系数绝对值由  $300 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  分别增加到  $355.7 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  和  $333.4 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 其值分别比本征  $\text{CaMnO}_3$  氧化物材料 Seebeck 系数绝对值增加了 12.9% 和 11.1%. 表明 Sr 掺杂可以有效调控  $\text{CaMnO}_3$  氧化物材料的载流子输运参数和输运过程, 降低其电阻率, 实现对材料的热电性能的调控.

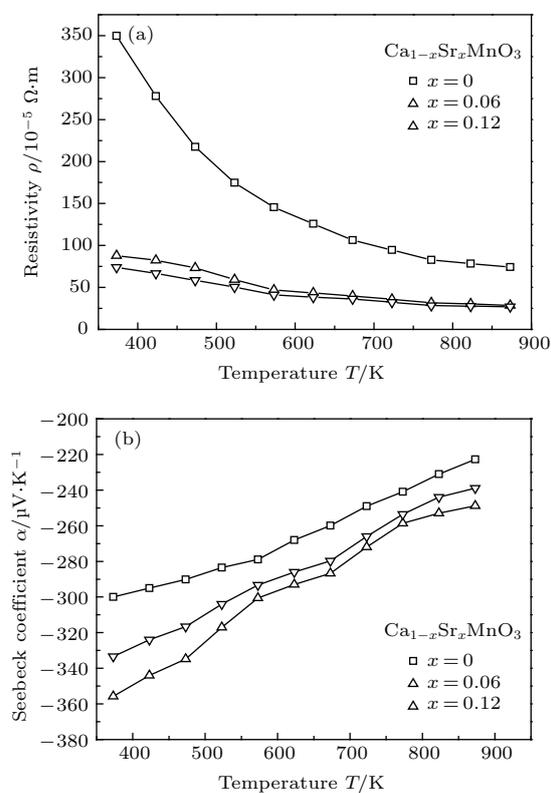


图 6 Sr 掺杂  $\text{CaMnO}_3$  氧化物的 (a) 电阻率和 (b) Seebeck 系数

Fig. 6. (a) Electrical resistivity and (b) Seebeck coefficient of the Sr doped  $\text{CaMnO}_3$  oxide.

为了进一步研究 Sr 掺杂对  $\text{CaMnO}_3$  氧化物材料载流子输运过程的影响, 采用 Mott 的弱极化子输运模型描述  $\text{CaMnO}_3$  氧化物材料的电阻率  $\rho$ :

$$\rho = C \cdot T \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (4)$$

式中,  $C$  是常数,  $T$  是绝对温度,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $E_a$  是载流子激活能<sup>[2,8,10]</sup>. 图 7 给出了各试样  $\ln(\rho/T)$  与  $1/T$  的关系. 通过图 7 可以看出, 在 400 K 以上温度范围  $\ln(\rho/T)$  与  $1/T$  基本保持直线关系, 这表明 Sr 掺杂  $\text{CaMnO}_3$  氧化物材料载流子输运过程符合 Mott 型弱极化子输运模型. 在一定温度范围内通过计算  $\ln(\rho/T)$  与  $1/T$  可以推出载流子激活能  $E_a$  值. 结果表明, Sr 掺杂量为 0.06 和 0.12 的  $\text{CaMnO}_3$  氧化物样品  $E_a$  分别由本征  $\text{CaMnO}_3$  氧化物的 0.09 eV 减小到 0.081 eV 和 0.076 eV. 这个数值与上述能带结构的分析结果有一定偏差, 但是并不影响 Sr 掺杂对  $\text{CaMnO}_3$  氧化物载流子输运过程影响趋势的对比分析, 即 Sr 掺杂均可有效降低  $\text{CaMnO}_3$  氧化物材料的载流子迁移所需能量. 通过以上分析, Sr 掺杂增加了  $\text{CaMnO}_3$  氧化物的载流子浓度, 同时载流子迁移所需能量减小, 因此 Sr 掺杂  $\text{CaMnO}_3$  氧化物导电性增强. 本工作结果表明, 通过一定浓度的 Sr 掺杂, 可以有效调控  $\text{CaMnO}_3$  氧化物材料的电子结构和电子状态, 从而有效改善  $\text{CaMnO}_3$  氧化物材料的电输运过程参数, 提高其热电性能.

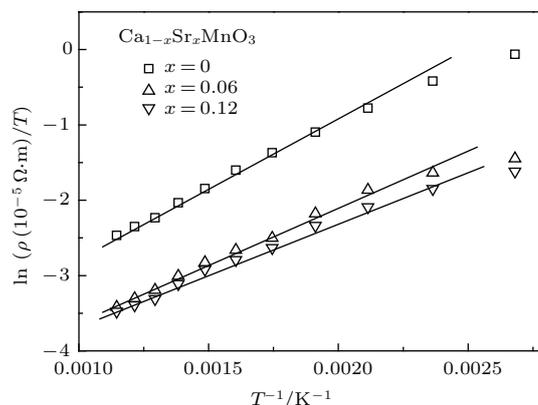


图 7  $\text{CaMnO}_3$  基氧化物  $\ln(\rho/T)$  与  $1/T$  的关系

Fig. 7.  $\ln(\rho/T)$  versus  $1/T$  for  $\text{CaMnO}_3$  based oxide.

## 4 结 论

采用密度泛函理论计算分析的方法研究了 Ca 位 Sr 掺杂的  $\text{CaMnO}_3$  基氧化物的能带结构、电子态密度、电荷分布状况和电输运参数; 又采用柠檬酸溶胶-凝胶法结合陶瓷烧结工艺制备了 Sr 掺杂的  $\text{CaMnO}_3$  基氧化物块体试样, 分析研究了所得试样的电输运性能. Sr 掺杂  $\text{CaMnO}_3$  氧化物仍然呈间接带隙型能带结构, 带隙宽度由 0.756 eV 减小到 0.711 eV. Sr 掺杂  $\text{CaMnO}_3$  氧化物费米能级

附近的载流子有效质量均得到调控, 载流子浓度也有所增加. Sr 在  $\text{CaMnO}_3$  氧化物中表现为 n 型掺杂, Sr 比 Ca 具有更强的释放电子的能力. Sr 掺杂  $\text{CaMnO}_3$  氧化物的极化作用增强, 载流子将更加倾向于沿着 O-Mn-O 八面体的  $x$ - $z$  方向迁移. Sr 掺杂的  $\text{CaMnO}_3$  基氧化物材料电阻率大幅度降低, Seebeck 系数绝对值较本征  $\text{CaMnO}_3$  基氧化物材料有一定程度的增大, Sr 掺杂量为 0.06 和 0.12 的  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.06, 0.12$ ) 试样, 其 373 K 的电阻率和 Seebeck 系数绝对值分别是本征  $\text{CaMnO}_3$  基氧化物材料的 25%, 21% 和 112.9%, 111.1%. Sr 掺杂有效调控了  $\text{CaMnO}_3$  氧化物材料的电子结构和电子状态, 改善了  $\text{CaMnO}_3$  氧化物材料的电输运过程参数, 提高了其热电性能.

### 参考文献

- [1] Poeppelmeier K R, Leonowicz M E, Scanlon J C, Longo J M 1982 *J. Solid State Chem.* **45** 71
- [2] Xu G, Funahashi R, Pu Q, Liu B, Tao R, Wang G, Ding Z 2004 *Solid State Ionics* **171** 147
- [3] Zhang C, Wang C L, Li J C, Yang K, Zhang Y F, Wu Q Z 2008 *Mater. Chem. Phys.* **107** 215
- [4] Zhang F P, Lu Q M, Zhang X, Zhang J X 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 542
- [5] Zhang F P, Zhang X, Lu Q M, Zhang J X, Liu Y Q, Fan R F, Zhang G Z 2011 *Physica B* **406** 1258
- [6] Zhang F P, Zhang X, Lu Q M, Zhang J X, Liu Y Q 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 4171
- [7] Zhang R Z, Hu X Y, Guo P, Wang C L 2012 *Physica B* **407** 1114
- [8] Wang Y, Sui Y, Wang X J, Su W H 2011 *Appl. Phys. A* **104** 135
- [9] Zhang X H, Li J C, Du Y L, Wang F N, Liu H Z, Zhu Y H, Liu J, Su W B, Wang C L, Mei L M 2015 *J. Alloys Compd.* **634** 1
- [10] Zhang F P, Zhang X, Lu Q M, Liu Y Q, Zhang J X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087205 (in Chinese) [张飞鹏, 张忻, 路清梅, 刘燕琴, 张久兴 2011 物理学报 **60** 087205]
- [11] Zhang F P, Lu Q M, Zhang X, Zhang J X 2013 *J. Phys. Chem. Solids* **74** 1859
- [12] Cao D, Liu B, Yu H L, Hu W Y, Cai M Q 2013 *Eur. Phys. J. B* **86** 504
- [13] Liu B, Wu L J, Zhao Y Q, Wang L Z, Cai M Q 2016 *J. Magn. Magn. Mater.* **420** 218
- [14] Liu B, Wu L J, Zhao Y Q, Wang L Z, Cai M Q 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 19918
- [15] Liu B, Wu L J, Zhao Y Q, Wang L Z, Cai M Q 2016 *RSC Adv.* **6** 92473
- [16] Zhao Y Q, Liu B, Yu Z L, Ma J M, Wan Q, He P B, Cai M Q 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 5356
- [17] Zhao Y Q, Wu L J, Liu B, Wang L Z, He P B, Cai M Q 2016 *J. Power Sources* **313** 96
- [18] Wu L J, Zhao Y Q, Chen C W, Wang L Z, Liu B, Cai M Q 2016 *Chin. Phys. B* **25** 107202
- [19] Wang L Z, Zhao Y Q, Liu B, Wu L J, Cai M Q 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 22188
- [20] Li J C, Wang C L, Wang M X, Peng H, Zhang R Z, Zhao M L, Liu J, Zhang J L, Mei L M 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 043503
- [21] Zhu T J, Xiao K, Yu C, Shen J J, Yang S H, Zhou A J, Zhao X B, He J 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 044903
- [22] Peng J Y, Liu X Y, Fu L W, Xu W, Liu Q Z, Yang J Y 2012 *J. Alloys Compd.* **521** 141

# Effects of Sr doping on electronic and thermoelectrical transport properties of $\text{CaMnO}_3$ based oxide\*

Zhang Fei-Peng<sup>1)2)3)†</sup> Zhang Jing-Wen<sup>2)</sup> Zhang Jiu-Xing<sup>2)3)</sup> Yang Xin-Yu<sup>2)</sup>  
Lu Qing-Mei<sup>3)</sup> Zhang Xin<sup>3)</sup>

1) (Henan Provincial Engineering Laboratory of Building-Photovoltaics, Institute of Sciences, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China)

2) (Anhui Provincial Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, College of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China )

3) (National Key Laboratory of Advanced Functional Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

( Received 3 July 2017; revised manuscript received 23 August 2017 )

## Abstract

The electronic and the electrical properties of the Sr doped  $\text{CaMnO}_3$  oxide for Ca site are studied by the density functional theory calculation method. The Sr doped  $\text{CaMnO}_3$  oxide bulk samples are prepared by the citrate acid sol-gel method as well as the ceramic preparation method, and the thermoelectric transport properties are analyzed. The results show that the Sr doped  $\text{CaMnO}_3$  oxide still has the indirect band gap yet with the band gap energy slightly decreasing from 0.756 eV to 0.711 eV. The effective mass of carrier near Fermi level is modified and the carrier density near Fermi level is also increased. The ability to release electrons of Sr is stronger than that of the Ca, and the Sr acts as n-type donor doping species within the  $\text{CaMnO}_3$  compound. The electrical resistivity values remarkably decrease for the Sr doped  $\text{CaMnO}_3$  oxide materials. The Seebeck coefficient increases slightly to a certain extent compared with that of the intrinsic  $\text{CaMnO}_3$ . The resistivity values for the  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.06, 0.12$ ) samples at 373 K decrease to 25% and 21% of the un-doped intrinsic  $\text{CaMnO}_3$  sample, respectively. The Seebeck coefficients for the  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.06, 0.12$ ) samples at 373 K increase to as high as 112.9% and 111.1% of the Seebeck coefficient for un-doped intrinsic sample, respectively. The thermoelectric performance is effectively enhanced by Sr doping for the  $\text{CaMnO}_3$  oxide material.

**Keywords:**  $\text{CaMnO}_3$ , Sr doping, electronic properties, thermoelectric properties

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

**DOI:** 10.7498/aps.66.247202

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51572066) and the Natural Science Foundation of Henan Province, China (Grant No. 162300410007).

† Corresponding author. E-mail: [zhfp@emails.bjut.edu.cn](mailto:zhfp@emails.bjut.edu.cn); [zhfp163@163.com](mailto:zhfp163@163.com)