

煅烧温度对 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体结构与导电性能的影响

付秋月, 郝素娥, 孟宪伟, 李佳龙, 李云娇

(哈尔滨工业大学 理学院, 150001 哈尔滨)

摘要: 为改善 CaMnO_3 粉体的导电性能, 采用溶胶-凝胶自蔓延法在不同温度下合成 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 粉体, 并研究煅烧温度对 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体结构及导电性能的影响. 结果表明, 随着煅烧温度的升高, 电阻率呈现先降低后升高的变化趋势, 且在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 时电阻率最低. XRD 分析结果表明, $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体的特征衍射峰均向小角度方向偏移, 且强度随着煅烧温度的升高而增强. XRD 计算结果表明, $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体的晶胞参数受烧结温度影响, 是导致电阻率变化的原因之一, 煅烧温度为 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 时, 粉体的晶格畸变程度相对较大. SEM 分析结果表明, $\text{Ca}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体的晶粒尺寸随温度的升高不断增大, 合适的粒度有利于粉体电阻率的降低. 在煅烧温度为 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 的 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体中 Mn 的平均价态最低. 晶界效应、粒度和 Mn 的价态 3 个因素共同作用导致了 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体的电阻率随温度升高而呈现先减小后增大的变化趋势.

关键词: CaMnO_3 ; 掺杂; 稀土; 煅烧温度; 导电性能

中图分类号: O614

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2012)10-0093-06

Effects of calcination temperature on the structure and electrical property of $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ powders

FU Qiu-yue, HAO Su-e, MENG Xian-wei, LI Jia-long, LI Yun-jiao

(School of Science, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China)

Abstract: To improve the electrical properties of CaMnO_3 powders, the modified $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) powders were prepared by the sol-gel auto-combustion route at different calcination temperatures and the effects of calcination temperature on the structure and electrical conductivity of the powders were characterized. It was indicated that the resistivity of modified powders represented the typical V type variation of firstly decreased and then increased with the increasing of calcination temperatures, and the resistivity was the lowest when the calcination temperature was at $1\ 000\ ^\circ\text{C}$. The XRD analysis illustrated that with the increasing of calcination temperatures, the diffraction peaks of $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ powders were moved to the small angles with the strengthening in intensity. The crystallography data calculated from XRD illustrated that the cell parameters which related to the resistivity of $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ powders were affected by the calcination temperatures. When the calcination temperature was at $1\ 000\ ^\circ\text{C}$, the crystal distortion was most distinct. The SEM analysis illustrated that the higher calcination temperature led to the larger size of grains, and the suitable grain size was good at decreasing the resistivity of $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ powders. Moreover, the quantivalency of Mn was the lowest when the $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ powders were calcined at $1\ 000\ ^\circ\text{C}$. The grain boundary, grain size and the quantivalency of Mn together lead to the decreasing then increasing type variation of the resistivity of $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ powders calcined at different temperatures.

Key words: CaMnO_3 ; doping; rare earths; calcination temperature; electrical property

收稿日期: 2011-10-25.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20571020).

作者简介: 付秋月(1981—), 女, 博士研究生;

郝素娥(1965—), 女, 博士, 教授, 博士生导师.

通信作者: 郝素娥, haosue@hit.edu.cn.

热电材料可以实现热能和电能的互相转换, 已成为关注的热点问题. 对 CaMnO_3 进行低浓度的电子掺杂, 会产生少量的 Mn^{3+} , 从而使整个

CaMnO₃ 体系的室温电阻率下降几个数量级,并且掺杂后的 CaMnO₃ 体系热电势的绝对值仍然较大,所以,改性 CaMnO₃ 是一种具有潜在应用价值的 n 型热电材料^[1-8]. Miclau 等^[9] 合成的 Ca_{1-x}Sr_xMn_{0.96}Mo_{0.04}O₃ 热电材料是利用高温固相法完成的,分析了 Sr²⁺ 掺杂对其结构、热电性能和输运性质的影响,通过 Sr²⁺ 的掺杂改性提高了其导电性能和 CaMnO₃ 的 Seebeck 系数,进而提高了 CaMnO₃ 的热电性能. 徐高杰等^[10] 制备出了 Ta 和 Nb 取代 B 位的改性 CaMn_{1-x}M_xO₃ (M = Ta, Nb, 0 < x < 0.3), 并系统研究其热电性能,发现 Ta 掺杂后的 CaMnO₃ 室温电阻率和 Seebeck 系数大于 Nb 掺杂后的 CaMnO₃, 推断可能是 Nb 和 O 之间较强配位作用导致的. Choi 等^[11] 通过研究 Ca_{1-x}R_xMnO₃ (R = Pr, Nd, Sm) 的各向同性晶体结构对其热电性能的影响,发现当掺杂稀土的离子半径与 Ca²⁺ 半径相差很小时,稀土掺杂量越大, Ca_{1-x}R_xMnO₃ 的功率因子也随之变大. Flahaut 等^[12] 制备出了 Yb³⁺ 掺杂的 CaMnO₃, 当温度为 1 000 K 时的无量纲值 ZT 已达 0.16, 成为目前合成的具有较高 ZT 值的 n 型热电材料, 已经较接近 p 型热电材料. Silveira 等^[13] 制备了稀土元素 Eu 对 CaMnO₃ 的掺杂, 发现 Ca_{1-x}Eu_xMnO₃ 粉体的电阻率与 Mn⁴⁺/Mn³⁺ 有一定的相关性. 王阳等^[14] 制备了一系列稀土元素对 CaMnO₃ 的电子掺杂, 合成了 Ca_{1-x}R_xMnO₃ (R = rare - earth) 一系列 n 型热电材料, 这些探索为制备 n 型热电材料提供了崭新的思路. CaMnO₃ 热电性能研究中, 较低的电阻率是其中最关键指标, 如何降低改性 CaMnO₃ 的电阻率成为研究焦点^[15-33]. 本文拟采用溶胶-凝胶自蔓延法制备 Pr 掺杂改性的 Ca_{1-x}Pr_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 0.3) 粉体, 研究煅烧温度对改性 CaMnO₃ 粉体的组成、结构、电阻率的影响, 并在此基础上研究结构及表面形貌和改性 CaMnO₃ 粉体导电性能的内在关联.

1 实验

1.1 Ca_{1-x}Pr_xMnO₃ 粉体的制备

采用溶胶-凝胶自蔓延法合成 Ca_{1-x}Pr_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 0.3) 粉体. 按化学计量比称量分析纯 Ca(NO₃)₂·4H₂O、Mn(NO₃)₂、Pr(AC)₃ 和柠檬酸, 溶于去离子水中, 在 50 °C 水浴中搅拌得到黄色透明溶液后, 向溶液中加入一定量的乙二醇, 继续升温到 80 °C 蒸发溶剂得到具有一定黏度和流动性的透明溶胶, 静置 72 h 形成

凝胶. 将此干凝胶在烘箱中进行热处理, 200 °C 左右发生自蔓延燃烧, 得到蓬松状前驱体粉体^[34]. 将 Ca_{1-x}Pr_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 0.3) 前驱体在 600 °C 煅烧 5 h, 再在 900 ~ 1 100 °C 下煅烧 8 h, 得到所需粉体.

1.2 氧化还原滴定法测定样品中锰离子的平均价态

采用氧化还原滴定法^[35] 测定样品中锰离子的平均价态, 具体操作步骤如下: 先准确称量一定质量的 Ca_{1-x}Pr_xMnO₃ (x = 0.10、0.15、0.20、0.25、0.30) 样品置于碘量瓶中, 再用盐酸将样品溶解, 加一定量去离子水稀释, 然后加入过量 KI, 置于暗处 10 min 后取出, 再加入一定量的水稀释, 利用已标定过的已知浓度的 Na₂S₂O₃ 溶液对样品进行滴定, 并记录所用 Na₂S₂O₃ 溶液的体积, 计算消耗 Na₂S₂O₃ 的物质的量, 根据反应方程计算样品中所含锰离子的物质的量, 据此可计算出样品的锰离子的平均价态^[34].

1.3 结构与性能测试

X 射线衍射分析采用日本理学株式会社 D/max-rB 旋转样机 X 射线衍射仪. 采用铜阳极, 石墨单色器, 铜靶. λ(Cu Kα) = 1.541 8 nm. 扫描电压为 45 kV, 电流 40 mA. 扫描速度: 5°/min, 扫描范围: 10° ~ 90°, 步长: 0.02°. 晶粒尺寸采用席勒公式得出. 采用日本日立公司 HITACHI S-4800 扫描电子显微镜表征粉体表面形貌和晶粒尺寸, 加速电压 5 kV. 采用日本 Hioki 公司生产的 3541 型电阻仪测量样品电阻.

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度对 Ca_{1-x}Pr_xMnO₃ 粉体导电性能的影响

首先对 Ca_{0.75}Pr_{0.25}MnO₃ 粉体在 900、950、1 000、1 050、1 100 °C 下进行煅烧, 粉体的室温电阻率测试结果如表 1 所示. 可以看出, 随着煅烧温度的升高, 电阻率呈现先降低后升高的趋势, 且在 1 000 °C 时电阻率最低. 在此基础上, 对不同浓度 Pr 掺杂 CaMnO₃ 粉体 (Ca_{1-x}Pr_xMnO₃, 0 ≤ x ≤ 0.3) 分别在 900、1 000、1 100 °C 进行煅烧, 电阻率测试结果如图 1 所示.

表 1 不同煅烧温度下 Ca_{0.75}Pr_{0.25}MnO₃ 粉体的电阻率

煅烧温度/°C	电阻率/(Ω·m)	煅烧温度/°C	电阻率/(Ω·m)
900	0.688 1	1 050	0.780 2
950	0.527 1	1 100	0.917 3
1 000	0.350 3		

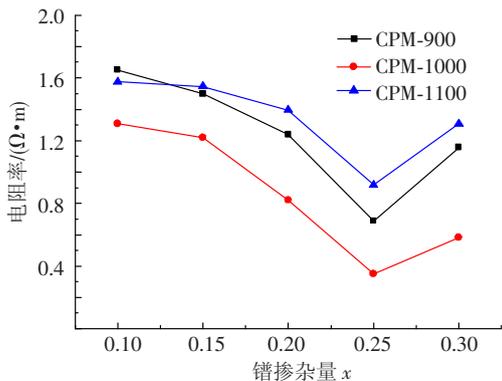


图 1 不同煅烧温度下 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体的室温电阻率

由图 1 可知, 在 3 个煅烧温度下, 各 Pr 掺杂量 CaMnO_3 粉体均在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧时具有较低的电阻率. 各煅烧温度下 Pr 掺杂 CaMnO_3 粉体的电阻率均随 Pr 掺杂量的增加呈先降后升的变化趋势, 且都在 $x = 0.25$ 时达到最低值, 当 x 进一步增大时粉体的电阻率开始升高. 在煅烧温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Ca}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体的电阻率为 $0.688\,1\ \Omega \cdot \text{m}$; $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 电阻率为 $0.350\,3\ \Omega \cdot \text{m}$; $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 电阻率为 $0.917\,3\ \Omega \cdot \text{m}$. 说明煅烧温度在 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体的合成过程中起着重要作用, 影响粉体的粒子大小、分布情况、晶体结构, 从而影响粉体的导电性能.

表 2 不同煅烧温度下 $\text{Ca}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体晶胞参数的计算结果

样品	a/nm	b/nm	c/nm	Δa	Δb	Δc
CPM-900	0.524 051	0.746 065	0.527 371	0.004 051	0.003 137	0.003 960
CPM-1000	0.528 119	0.749 163	0.526 739	0.000 378	0.002 883	0.000 180
CPM-1100	0.517 388	0.745 812	0.527 939	0.014 240	0.002 761	0.000 968

从表 2 可知, 随煅烧温度的提高, 晶胞参数 a 和 b 先变大后减小, 而 c 先减小后增大. 说明在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的粉体的晶格畸变程度较大.

基于 XRD 测试数据, 得到不同温度下 $\text{Ca}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体的晶粒尺寸如图 3 所示. 可以看出, $\text{Ca}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体的晶粒尺寸随温度的升高不断增大, 温度越高晶粒尺寸变化越大, 当煅烧温度升高至 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{Ca}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体的晶粒尺寸较 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时有明显增大, 说明高温利于粉体粒子的二次生长. 综合分析不同煅烧温度下制备的 $\text{Ca}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体的室温电阻率与粉体晶粒尺寸的变化, 可以推断合适的粒度会减小粉体的晶界效应, 增加载流子的运输长度, 导致粉体电阻率的降低.

2.3 煅烧温度对 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体形貌的影响

分别在 900 、 $1\,000$ 、 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧所得 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体的 SEM 结果如图 4 所示. 可以看出, 在相同的温度下, 当 Pr 的掺杂量较低时, $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体的孔隙较多, 粒子熔结不明显,

2.2 煅烧温度对 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体结构的影响

在煅烧温度为 900 、 $1\,000$ 、 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 制备的 $\text{Ca}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体的 XRD 谱图如图 2 所示. 可以看出, $\text{Ca}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体在每个煅烧温度均可形成完整的钙钛矿型锰氧化物结构, 且随着煅烧温度的升高, 粉体的特征衍射峰强度逐渐增强, 尤其是 220 晶面特征衍射峰的强度增强较为明显. 不同煅烧温度 $\text{Ca}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体的 XRD 衍射峰均向小角度的方向偏移, 且煅烧温度为 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 时粉体较低温时偏移得更为明显. 为分析煅烧温度对 $\text{Ca}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体晶胞参数的影响, 基于 XRD 测试结果进行晶胞参数的计算, 结果如表 2 所示.

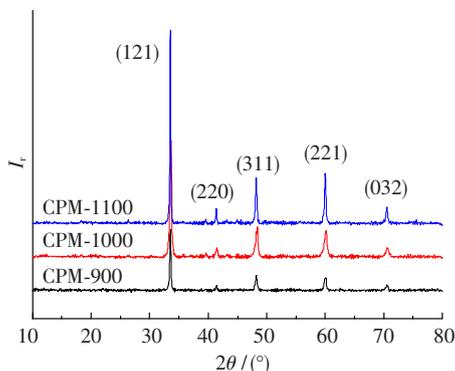


图 2 不同煅烧温度下 $\text{Ca}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体的 XRD 图

同时晶界效也较大, 所以, $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体电阻率也较高. 随着掺杂量的增大, 晶粒逐渐减小, 粒子的熔结范围增大导致孔隙进一步减小, 颗粒间链接增强从而构成较多的导电通路, 降低了粉体的室温电阻率. 当 Pr 的掺杂量为 $x = 0.25$ 时, 样品致密、粒度适中, 电阻率较其他掺杂量的更低. 但是, 当 x 达 0.3 时, 晶粒有较大增长, 颗粒间孔隙也增大, 导致电阻率升高.

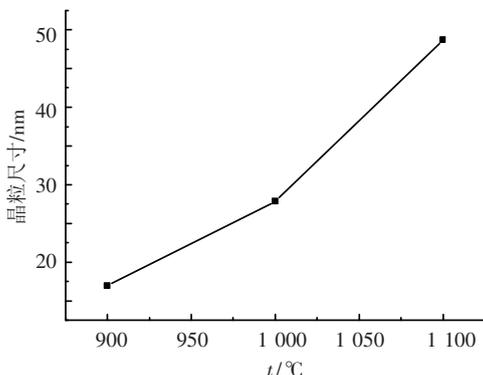


图 3 不同煅烧温度下 $\text{Ca}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体的晶粒尺寸

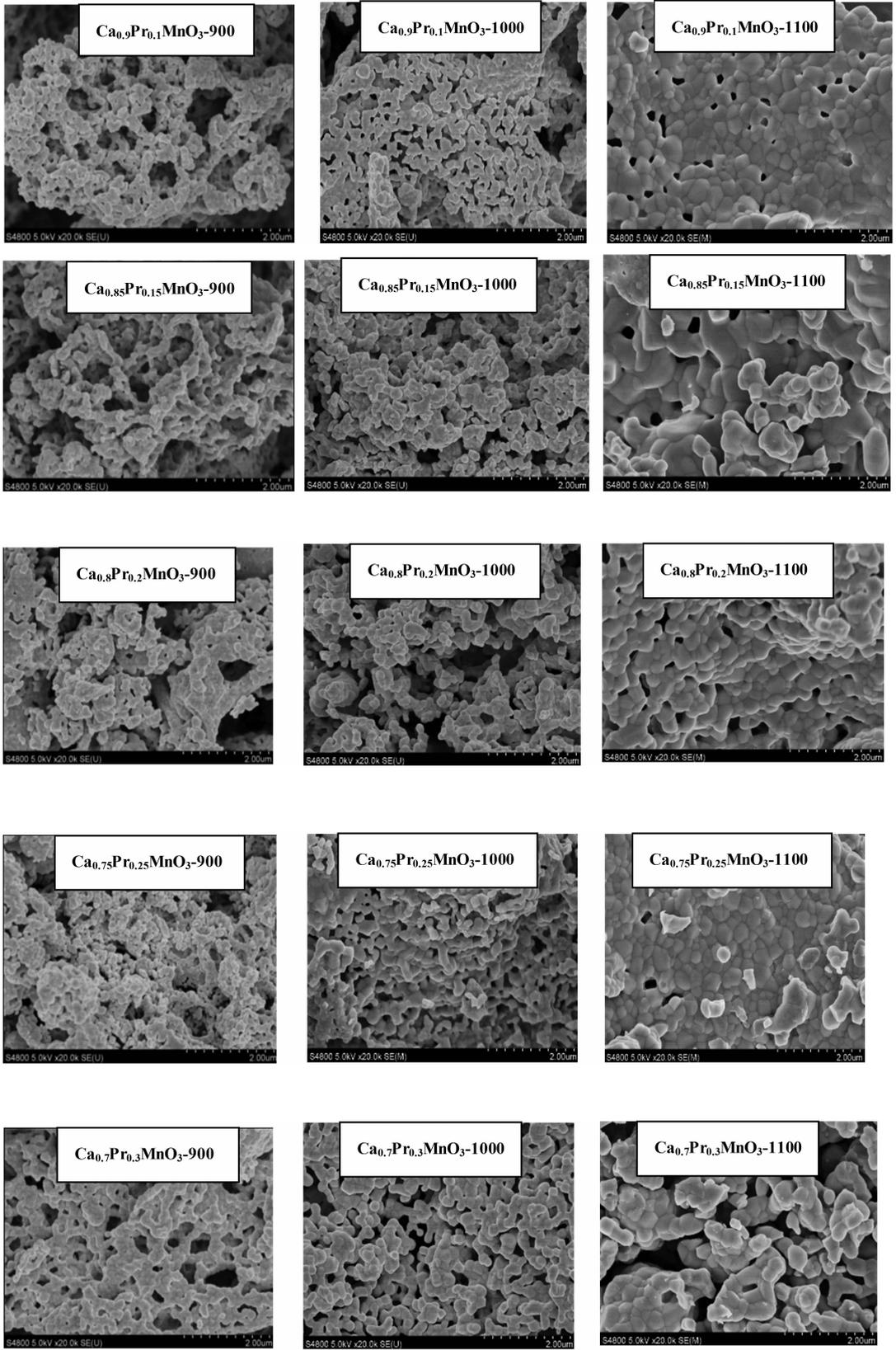


图 4 不同煅烧温度 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体的 SEM 照片

从图 4 还可以看出,粉体粒径随煅烧温度的升高不断增大,说明煅烧温度对晶粒二次生长的促进作用较为明显.当煅烧温度为 900 °C 时, $\text{Ca}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体粒子尺寸均为 50 nm 左右,

在该温度下粉体的粒子尺寸较小,导致晶界数量增加,从而缩短了电子载流子在粉体中的运动路程,不利于粉体导电性能的提高.当煅烧温度为 1 000 °C 时,粉体粒子的尺寸有了一定程度增长,

且粉体出现了局部团聚,减小了粉体的晶界效应,从而有利于降低粉体的电阻率.当煅烧温度升高至 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 时,粉体间产生过度的团聚现象,晶粒生长较明显,晶界效应的影响也有较大提高,从而导致电阻率的升高.

2.4 不同煅烧温度 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体中 Mn 的价态分析

对在煅烧温度分别为 900 、 $1\ 000$ 、 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 时制备的 $\text{Ca}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体,采用氧化还原滴定法测定了 Mn 离子平均价态和氧的质量分数,计

表 3 不同煅烧温度下 $\text{Ca}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体中 Mn 的价态分析

样品	锰的平均价态	$w(\text{氧})/\%$	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$	$w(\text{Mn}^{3+})/\%$
CPM-900	3.623	2.934	0.605:1	37.69
CPM-1000	3.555	2.903	0.802:1	44.51
CPM-1100	3.677	2.964	0.477:1	32.30

综上所述,晶界效应、粒度和 Mn 的价态 3 个影响因素共同作用导致了 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体的电阻率随温度升高而呈现先降后升的变化趋势.

3 结 论

1) 随着煅烧温度的升高, $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体的电阻率呈现先降低后升高的变化趋势,且在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 时电阻率最低.

2) 随着煅烧温度的升高, $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体的特征衍射峰强度逐渐增强,且晶粒尺寸也不断增长,但在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 煅烧的粉体晶格畸变较大.

3) 在煅烧温度为 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 的样品中 Mn 的平均价态最低. Mn 的价态、晶界效应、粒度共同作用导致了 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 粉体电阻率随温度升高而先降后升的变化规律.

参考文献:

[1] SANMATHI C S, TAKAHASHI Y, SAWAKI D, *et al.* Microstructure control on thermoelectric properties of $\text{Ca}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{MnO}_3$ synthesised by co-precipitation technique[J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, 45(5): 558 – 563.

[2] ZHANG F P, ZHANG X, LU Q M, *et al.* Electronic structure and thermal properties of doped CaMnO_3 systems[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(10):4171 – 4175.

[3] LEMONNIER S, GUILMEAU E, GOUPIL C. Thermoelectric properties of layered $\text{Ca}_{3.95}\text{RE}_{0.05}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ compounds (RE = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) [J]. *Ceramics International*, 2010, 36(3):887 – 891.

[4] ZHANG F P, LU Q M, ZHANG X, *et al.* First principle investigation of electronic structure of CaMnO_3 thermoelectric compound oxide[J]. *Journal of Alloys and*

Compounds, 2011, 509(2):542 – 545.

[5] ZHU W L, MA Y Q, WU M Z. Effects of V doping in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$: resistivity, magnetization, thermoelectric power and thermal conductivity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 482(1/2):535 – 539.

[6] BOCHER L, AGUIRRE M H, ROBERT R. High-temperature stability, structure and thermoelectric properties of $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ phases [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(19):5667 – 5680.

[7] WANG Y, SUI Y, FAN H J, *et al.* High temperature thermoelectric response of electron-doped CaMnO_3 [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(19):4653 – 4660.

[8] OKUDA T, FUJII Y. Cosubstitution effect on the magnetic, transport, and thermoelectric properties of the electron-doped perovskite manganite CaMnO_3 [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(10):103702.

[9] MICLAU M, HEBERT S, RETOUX R, *et al.* Influence of A-site cation size on structural and physical properties in $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$: a comparison of the $x = 0.3$ and 0.6 compounds[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(4):1104 – 1111.

[10] XU G J, FUNAHASHI R, PU Q R, *et al.* High-temperature transport properties of Nb and Ta substituted CaMnO_3 system[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 171(1/2):147 – 151.

[11] CHOI S M, LIM C H, SEO W S. Thermoelectric properties of the $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_{(x)}\text{MnO}_3$ perovskite system (R: Pr, Nd, Sm) for high-temperature applications[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, 40(5):551 – 556.

[12] FLAHAUT D, MIHARA T, FUNAHASHI R, *et al.* Thermoelectrical properties of A-site substituted $\text{Ca}_{1-x}\text{Re}_x\text{MnO}_3$ system[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(8):084911.

[13] SILVEIRA C, LOPES M E, NUNES M R, *et al.* Syn-

- thesis and electrical properties of nanocrystalline $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) powders prepared at low temperature using citrate gel method[J]. *Solid State Ionics*, 2010, 180(40):1702 – 1709.
- [14] WANG Y, SUI Y, FAN H J, *et al.* High temperature thermoelectric response of electron - doped CaMnO_3 [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(19):4653 – 4660.
- [15] NGUYEN H L, NGUYEN T T, NGUYEN T C, *et al.* Influence of doped rare earth elements on electronic properties of the $\text{R}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ systems[J]. *Computational Materials Science*, 2010, 50(1):2 – 5.
- [16] PICKETT W E, SINGH D J. Electronic structure and half - metallic transport in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system [J]. *Physical Review B*, 1996, 53(3):1146 – 1160.
- [17] SILVEIRA C, LOPES M E, NUNES M R, *et al.* Synthesis and electrical properties of nanocrystalline $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) powders prepared at low temperature using citrate gel method[J]. *Solid State Ionics*, 2010, 180(40):1702 – 1709.
- [18] LAN J L, LIN Y H, MEI A, *et al.* High-temperature electric properties of polycrystalline La-doped CaMnO_3 ceramics[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2009, 25(4):535 – 538.
- [19] YAMASHITA T. Physical properties of Na doped CaMnO_3 [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 103(2/3):461 – 464.
- [20] ISASI P H, LOPES M E, NUNES M R, *et al.* Low-temperature synthesis of nanocrystalline $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) powders[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70(2):405 – 411.
- [21] LUCAS C, EIROA I, NUNES M R, *et al.* Preparation and characterization of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ perovskite electrodes [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2009, 13(6):943 – 950.
- [22] PARK J W, KWAK D H, YOON S H, *et al.* Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted CaMnO_3 at high temperature [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 487(1/2):550 – 555.
- [23] JANG H, LEE J S, KO K T, *et al.* Coupled magnetic cycloids in multiferroic TbMnO_3 and $\text{Eu}_{3/4}\text{Y}_{1/4}\text{MnO}_3$ [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(4):1 – 4.
- [24] LAKSHMI L S, NIGAM A K. Suppression of itinerant ferromagnetism and a spin-glass-like state in Zn substituted $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2011, 23(8):1 – 13.
- [25] TAKAHASHI K S, KAWASAKI M, TOKURA Y. Interface ferromagnetism in oxide superlattices of $\text{CaMnO}_3/\text{CaRuO}_3$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(9):1324 – 1326.
- [26] KRISHNAMOORTHY C, BARIK S K, MAHENDIRAN R. Effect of ru-substitution on electrical and magnetocaloric properties of $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [J]. *Solid State Communications*, 2011, 151(2):107 – 111.
- [27] RAO S S, BHAT S V. Realizing the hindered charge ordered phase in nanoscale charge ordered manganites: magnetization, magneto-transport and EPR investigations [J]. *Journal of Physics-condensed Matter*, 2009, 21(19):196005.
- [28] MARTIN C, MAIGNAN A, DAMAY F, *et al.* Influence of Mn-site doping upon orbital and charge ordering in the $\text{Pr}_{(0.5)}\text{A}_{(0.5)}\text{Mn}_{(1-x)}\text{M}_{(x)}\text{O}_{(3)}$ manganites (A = Sr, Ca and M = Cr, Al) [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 202(1):11 – 21.
- [29] MURAKAMI Y, HILL J P, GIBBS D, *et al.* Resonant X-ray scattering from orbital ordering in LaMnO_3 [J]. *Physical Review Letters*, 1998, 81(3):582 – 585.
- [30] JIANG W J, ZHOU X Z, WILLIAMS G, *et al.* The evolution of griffiths-phase-like features and colossal magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.18 \leq x \leq 0.27$) across the compositional metal - insulator boundary[J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2009, 21(41):1 – 15.
- [31] PICKETT W E, SINGH D J. Electronic structure and half-metallic transport in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system[J]. *Physical Review B*, 1996, 53(3):1146 – 1160.
- [32] UTHRA D, SINGH R K. Extraordinary features of Mn site substituted Pr based doped rare earth manganites $\text{Pr}_{3/5}\text{Ca}_{2/5}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0 \& 0.15$) [J]. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 2010, 4(3):322 – 327.
- [33] LEMONNIER S, GUILMEAU E, GOUPIL C. Thermoelectric properties of layered $\text{Ca}_{3.95}\text{Re}_{0.05}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ compounds (Re = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) [J]. *Ceramics International*, 2010, 36(3):887 – 891.
- [34] 孟宪伟. 稀土改性 CaMnO_3 粉体的制备及其电性能 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学化工学院, 2011.
- [35] 杨代菱, 孟凡昌, 潘祖亭. 分析化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 136.

(编辑 刘 彤)