

# Pr 掺杂对 $\text{CaMnO}_3$ 热电材料 高温电输运性能的影响

李翠芹, 陈前林\*, 江祥红, 李 欢  
(贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:**  $\text{CaMnO}_3$  热电材料作为一种能直接实现热能与电能转换的媒介的环境友好新型材料而倍受青睐,但其较大的电阻率影响了热电性能的进一步提高。在钙位掺杂高价态稀土金属离子是降低其电阻率的有效途径。采用共沉淀法制备了一系列  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$ ) 热电材料。利用 XRD 对材料的物相进行表征,利用四探针法同时测量了  $\text{CaMnO}_3$  材料的电阻率。XRD 结果显示,所有样品都为单相  $\text{CaMnO}_3$  结构,且随着 Pr 掺杂量的增大,样品的晶胞参数和晶胞体积变大。样品的电阻率随着 Pr 掺杂量的增加而变小,  $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{MnO}_3$  的室温电阻率最小,为  $0.70 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ 。

**关键词:**  $\text{CaMnO}_3$  热电材料; 电子结构; 高温电输运性能; Pr 掺杂; 共沉淀法

中图分类号: O481; TN377

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)12-0137-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.12.030

## Influence of Pr doping on high-temperature electrical transport property of $\text{CaMnO}_3$ thermoelectric materials

LI Cui-qin, CHEN Qian-lin\*, JIANG Xiang-hong, LI Huan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** With the increasing environmental pollution,  $\text{CaMnO}_3$  thermoelectric material has become more and more important because it can convert thermal energy into electrical energy. However, its larger resistivity hinders the further improvement of its thermoelectric properties. Doping high valence rare earth metal ions at calcium sites is an effective way to reduce its resistivity.  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$ ) thermoelectric material is prepared through co-precipitation method and its high-temperature electrical transportation properties are investigated. The phase structure of the samples is characterized by means of XRD. The electrical resistivity of samples is determined by four-probe method. XRD analysis indicates that all the samples have single-phase  $\text{CaMnO}_3$  structure. Both unit cell parameters and cell volume increase with the increase of Pr doping amount. Increasing Pr doping amount leads to a significant decrease in electrical resistivity.  $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{MnO}_3$  exhibits the lowest electrical resistivity,  $7 \times 10^{-3} \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  at room temperature.

**Key words:**  $\text{CaMnO}_3$  thermoelectric materials; electronic structure; high-temperature electrical transport properties; Pr doping; co-precipitation method

近年来, 中国的环境污染问题日益严重, 热电材料作为一种能直接将工业废热能转化成电能的媒介的环境友好新型材料而倍受青睐。所研究的钙钛矿型  $\text{CaMnO}_3$  氧化物热电材料是 n 型热电材料, 本征  $\text{CaMnO}_3$  材料的 Seebeck 系数较高, 可达  $550 \mu\text{V}/\text{K}^{[1]}$ , 但在热电领域的应用主要受限于其较大的电阻率, 即热电优值  $ZT$  ( $ZT = S^2 T / \rho \kappa$ ) 仍处于较低水平。研究表明, 在  $\text{CaMnO}_3$  热电陶瓷的钙位掺杂高价态稀有金属元素可以有效增大块体材料中的载流子浓度, 改善其导电性能, 进而提高材料的综合热电性能<sup>[2]</sup>。

系统地研究共沉淀法 Ca 位掺杂 Pr 制备  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  陶瓷还未见报道, 笔者采用共沉淀的方

法对 Ca 位进行不同比例的 Pr 掺杂制备  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  陶瓷, 利用第一性原理计算 Ca 位 Pr 掺杂  $\text{CaMnO}_3$  体系的电子结构, 同时利用 XRD、SEM 检测  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  体系的微观结构, 研究 Pr 掺杂对  $\text{CaMnO}_3$  陶瓷的电子结构、微观结构和高温电输运性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (纯度 99.95%)、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (质量分数为 50%)、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$  (纯度 99.99%)、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (沉淀剂)。

收稿日期: 2018-08-17; 修回日期: 2018-10-07

基金项目: 黔科合重大专项字(2013)6017; 贵州省研究生科研基金(KYJJ2017015); 贵州省联合基金项目(黔科合 LH 字[2017]7250 号); 《贵州大学 2017 年度学术新苗培养及创新探索专项》项目(黔科合平台人才[2017]5788)

作者简介: 李翠芹(1977-), 女, 博士研究生, 研究方向为能源材料, licuiqin2345@163.com; 陈前林(1967-), 男, 博士, 教授, 研究方向为材料化学工程, 通讯联系人, cq11018@163.com。

## 1.2 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$ ) 样品的合成

按化学计量比称量  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$  并溶于去离子水中形成混合硝酸盐,向混合硝酸盐溶液中加入碳酸氢铵(质量分数为 20%)沉淀剂,边加沉淀剂边搅拌,反应温度为  $50^\circ\text{C}$ ,溶液中出现白色沉淀后用碳酸氢铵将溶液的 pH 调节到约等于 8.5,完成沉淀反应。将沉淀过滤烘干,于  $900^\circ\text{C}$  煅烧 8 h 形成氧化物前驱粉体,将氧化物前驱粉体与粘结剂混合,在约 300 MPa 压力下单轴压制成为直径为 13 mm、厚度为 2~3 mm 的块体。将块体在空气气氛中温度为  $1200^\circ\text{C}$  烧结 16 h 成为块体陶瓷。为了保证固相反应充分进行,将块体陶瓷磨碎、重新压片烧结 2 次,将烧结好的块材进行切割和抛光处理成  $10\text{ mm}\times 2\text{ mm}\times 2\text{ mm}$  的长方体。

## 1.3 样品的表征

利用飞利浦 X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪(XRD)分析粉末样品组成,仪器工作电压为 40 kV,电流为 40 mA, Cu K $\alpha$  靶,采集步长为  $0.02^\circ$ ,测量范围  $15\sim 120^\circ$ ,工作模式为连续采集。所得到的 X 射线衍射数据用 Fullprof 软件进行 Rietveld 方法精修<sup>[3]</sup>。精修参数按顺序分别为比例因子、零点校正、背底校正、晶胞参数、pseudo Voigt profile 功能(U, V, W, and X)、原子位置和温度因子、不对称参数等。将 1.2 部分得到的长方体用标准四探针法于低压 He 气氛下在 ZEM-3 仪器上测量高温电阻率。

## 1.4 第一性原理计算

基于 DFT 理论和 GGA,采用原子赝势为 VASP 的软件包进行第一原理计算。Ca、Mn、O、Pr 的电子波函数分别为  $\text{Ca } 3s^2 3p^6 4s^2$ 、 $\text{Mn } 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ 、 $\text{O } 2s^2 2p^4$  和  $\text{Pr } 4f^3 6s^2$  电子的波函数。价层电子波函数扩展平面波的截断能为 400 eV,总能量计算收敛标准为  $1\times 10^{-4}$  eV,离子弛豫收敛标准为各原子间的作用力小于  $1\times 10^{-2}$  eV/Å。在几何优化过程中原子的位置可以任意移动。布里渊区  $k$  点网格取样大小为  $5\times 3\times 5$ 。对于计算的电子结构,采用  $\text{CaMnO}_3$  ( $A=10.67, B=7.57, C=10.82$ ) 的超晶格。为了模拟 Pr 掺杂  $\text{CaMnO}_3$  陶瓷的电子结构,不同浓度的 Ca 原子被稀土元素 Pr 取代。在所有的计算中均将费米能级设置为零点<sup>[4]</sup>。

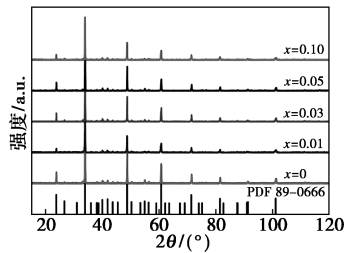
## 2 结果和讨论

### 2.1 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ 结构分析

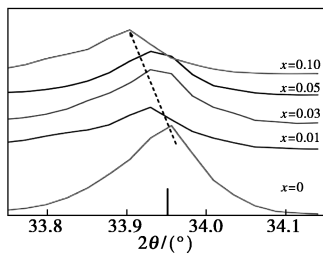
经过  $1200^\circ\text{C}$  煅烧处理,所得  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  (其

中  $x$  取值分别为 0、0.01、0.03、0.05、0.10) 粉末相对应的 XRD 衍射图谱如图 1 所示。以  $\text{CaMnO}_3$  的标准图谱(pdf 89-0666)作为对照图谱,不管  $x$  取何值,相应的衍射峰均一致,未见第 2 相。同时,在 Pr 掺杂量不断提高时,衍射峰朝低角度偏移的幅度愈大。通过 Fullprof 程序精修  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  体系的上述所有样品的 XRD 谱图的结构,所得全谱拟合结果如图 2(a)所示,经过精修处理各样品的晶胞体积、晶格常数、偏差因子(用于评价全谱拟合程度)结果如表 1 所示。通过图 2(b)可获得样品 Pr 掺杂质量对其晶胞参数( $a, b/\sqrt{2}, c$ )的影响。待掌握了上述样品的晶胞参数与精确的原子坐标位置后,借助 diamond 软件完成晶格内的 Mn—O1、Mn—O2 两者键长以及 Mn—O1—Mn、Mn—O2—Mn 两者键角的求解,求解结果如表 2 所示。通过表 1、图 2(b)的分析可知,  $\text{CaMnO}_3$  晶格常数和晶胞体积在 Pr 掺杂量提高下呈不断增大趋势。通过对 shannon 离子半径表进行查阅可知,在钙钛矿氧化物内  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$  离子半径依次为 0.118、0.053、0.064 5、0.126 nm<sup>[5]</sup>,故而,基于电中性原理,引入  $\text{Pr}^{3+}$  行为促使  $\text{Mn}^{3+}$  产生,因为对比  $\text{Pr}^{3+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径,前者较后者大,此外, Mn 位  $\text{Mn}^{3+}$  的半径也较  $\text{Mn}^{4+}$  大,故 Pr 掺杂量愈高,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  晶胞体积与晶格常数随之慢慢增大,由此使得晶面间距慢慢增大,参照布拉格衍射方程,即  $2d\sin\theta = k\lambda$  ( $k=1, 2, 3, \dots$ ), XRD 衍射峰会受到晶面间距变大的影响而朝低角度偏移。样品掺杂量同其晶面间距间的关系如表 3 所示。由表 3 可以看出,在向  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  样品内掺杂的 Pr 量提高下,此样品的衍射峰呈向低角度偏移趋势发展。通过 O 型与 O\* 型能够反映  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  晶胞的畸变状况<sup>[10]</sup>。若晶胞各常数间符合  $c \leq b/\sqrt{2} \leq a$  这一条件,则为 O 型;若符合  $\sqrt{2}b < c < a$  这一条件则是 O\* 型。就晶胞畸变程度而言, O 型较 O\* 型小。研究中任一样品的晶胞常数间均满足  $c \leq b/\sqrt{2} \leq a$  这一条件,可见,掺杂了 Pr 的样品都属于 O 型钙钛矿结构,变形较小, Pr 掺杂  $\text{CaMnO}_3$  体系未见构型变化<sup>[6]</sup>。标准钙钛矿  $\text{CaMnO}_3$  呈正交晶系,  $\text{MnO}_6$  八面体内所有方向上的 Mn—O 键均一致。然而,若钙位掺杂 Pr, 立方钙钛矿结构则被打破,  $\text{MnO}_6$  八面体内的 Mn—O 键键长水平与垂直方向上均出现差别, Mn—O—Mn 键原有的  $180^\circ$  角发生偏离。Mn—O1 键为垂直面(b)的 2 条键长, Mn—O2 则为水平面上的 4 条键长( $a, c$  面), 八面体垂直面

(同 *ac* 面保持垂直)上的键角为 Mn—O1—Mn, 水平面(*ac* 面)上的键角则为 Mn—O2—Mn。在钙位 Pr 掺杂量提高下, Mn—O1 键与 Mn—O2 键两者键长均变大, 但是就变大幅度而言, 后者较为明显, 由此可见, 受到钙位 Pr 掺杂的影响, 在膨胀程度上, Mn—O6 于垂直方向上不及水平方向上。当掺杂 Pr<sup>3+</sup> 后, 钙位离子半径均值下降, 由此导致在 Pr<sup>3+</sup> 掺杂量提高下, Mn—O1—Mn 和 Mn—O2—Mn 两者的键角都随之下降。此类结构畸变对于掺杂材料电阻率的减弱有着积极作用。

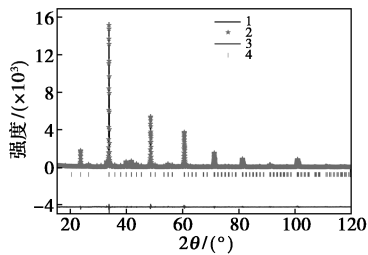


(a) 15~120°



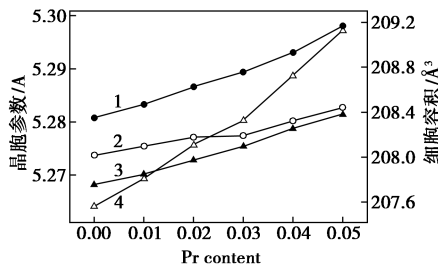
(b) 33.7~34.3°

图 1 Ca<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 粉末样品的 XRD 图



1—Yobs; 2—Ycal; 3—Yobs—Ycal; 4—Bragg-positions of CaMnO<sub>3</sub>

(a) Ca<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 全谱拟合谱图



1—a; 2—b/√2; 3—c; 4—V

(b) 晶胞参数与掺杂浓度的关系

图 2 Ca<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 全谱拟合谱图和晶胞参数与掺杂浓度的关系

表 1 Ca<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的晶胞常数及偏差因子

掺杂量	x=0	x=0.01	x=0.03	x=0.05	x=0.1
a/nm	0.5283(2)	0.5284(2)	0.5288(4)	0.5290(4)	0.5292(3)
b/nm	0.7456(4)	0.7458(3)	0.7460(2)	0.7462(2)	0.7464(4)
c/nm	0.5265(2)	0.5267(2)	0.5270(4)	0.5272(3)	0.5273(3)
b/√2/nm	0.5273	0.5274	0.5276	0.5277	0.5279
V/nm <sup>3</sup>	0.2074	0.2076	0.2079	0.2081	0.2083
Rwp/%	5.26	5.12	5.27	5.67	5.95
Rp/%	3.26	4.05	3.31	4.16	4.36
χ <sup>2</sup> /%	2.10	1.72	1.85	2.08	2.35

注: Rwp 为重均因子; Rp 为权重因子; χ<sup>2</sup> 为拟合优值。

表 2 精修得到的键长、键角和容差因子 *t* 值 (O<sup>2-</sup> 的半径为 1.4)

	x=0	x=0.01	x=0.03	x=0.05	x=1.0
Mn—O <sub>1</sub> ×2/nm	0.189(4)	0.189(3)	0.189(4)	0.190(4)	0.190(4)
Mn—O <sub>2</sub> ×2/nm	0.188(3)	0.189(4)	0.191(4)	0.191(2)	0.192(3)
Mn—O <sub>2</sub> ×2/nm	0.190(4)	0.190(3)	0.190(3)	0.192(4)	0.193(4)
<Mn—O2>/nm	0.189	0.190	0.191	0.192	0.193
Mn—O <sub>1</sub> —Mn/°	159.6(4)	159.4(4)	157.3(4)	157.0(4)	156.85(4)
Mn—O <sub>2</sub> —Mn/°	157.7(3)	157.6(4)	157.4(4)	156.9(5)	154.8(6)
<i>t</i>	1.003	0.999	0.996	0.994	0.988

表 3 精修后计算得到 Ca<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0, 0.05, 0.1) 样品的晶面间距对比

CaMnO <sub>3</sub>		Ca <sub>0.95</sub> Pr <sub>0.05</sub> MnO <sub>3</sub>		Ca <sub>0.90</sub> Pr <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	
2θ	d <sub>cal</sub>	2θ	d <sub>cal</sub>	2θ	d <sub>cal</sub>
23.950	3.7125	23.820	3.7324	23.768	3.7405
34.037	2.6318	33.954	2.6381	33.854	2.6456
48.823	1.8638	48.767	1.8658	48.662	1.8698
60.796	1.5223	60.793	1.5235	60.636	1.5259

可通过容差因子 *t* 值对晶体结构的变形状况进行定量分析, 此因子表达式如下:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

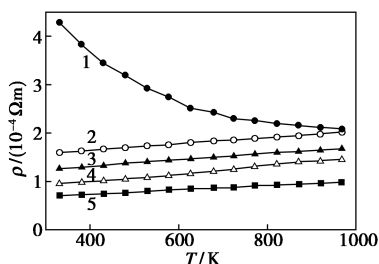
其中: *r<sub>A</sub>* 为 A 位离子半径均值; *r<sub>B</sub>* 为 B 位离子半径均值; *r<sub>O</sub>* 为 O 离子半径<sup>[7]</sup>。

*t* 值愈趋于 1, 晶胞变形幅度愈低。 *t* 值变化规律如表 2 所示, 由表 2 可以看出, 在 Pr 掺杂量提高下, *t* 值随之下降, 可见, 受到掺杂 Pr 的影响, 晶体结构发生改变, 而且改变幅度随 Pr 掺杂量的增大而提高。此结果符合上述对晶体结构的分析结果。同时, 受到掺杂影响, 晶体结构稳定性下降, 即稳定性随着钙位掺杂 Pr 量的提高而下降。对于掺杂 CaMnO<sub>3</sub> 体系而言, 此稳定性改变会对其电输运性

能产生影响,导致此体系电导率下降。

### 2.2 高温电运输性能分析

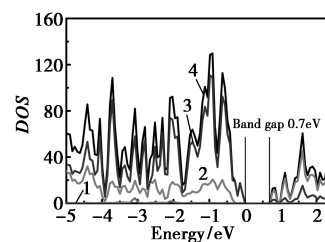
烧结块体的电阻率随温度变化关系如图 3 所示。由图 3 可以看出,Pr 的掺杂量不同,电阻率随温度变化表现出一定的差异。若 Pr 掺杂量等于 0,在温度增大下,样品电阻率呈下降趋势,呈现为半导体导电属性;若 Pr 掺杂量不为 0,温度与电阻率之间则呈正向相关,在整个测温范围内呈现为金属导电属性。在电阻率方面,未掺杂样品均高于掺杂样品。同时,就  $\text{CaMnO}_3$  陶瓷而言,其电阻率随 Pr 掺杂量的提高而下降。通过式  $\rho = 1/n e \mu$  ( $n$  为载流子浓度; $e$  为载流子荷电量; $\mu$  为载流子迁移率)可计算陶瓷的电阻率,同时,样品  $\rho$  同  $n$  呈反比,将高价态 Pr 掺杂至  $\text{CaMnO}_3$  热电材料的钙位,会使得体系内一些  $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3 e_g^0)$  变成  $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$ ,后者的产生会将电子引至  $e_g$  轨道上,这些电子于  $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$  框架内扮演载流子角色,通过跳跃机制运动促使材料的电阻率下降。掺杂  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  体系内钙位掺杂 Pr 元素量愈高,样品所含  $\text{Mn}^{3+}$  量愈大,晶格畸变愈显著,样品带隙愈小,电阻率愈小,具备最低室温电阻率的体系是  $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ,达  $0.70 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ 。没有  $\text{CaMnO}_3$  掺杂的室温电阻率达  $4.29 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ ,相比而言,后者在室温电阻率指标上是前者的 6 倍多。



1— $x=0$ ; 2— $x=0.01$ ; 3— $x=0.03$ ; 4— $x=0.05$ ; 5— $x=0.10$

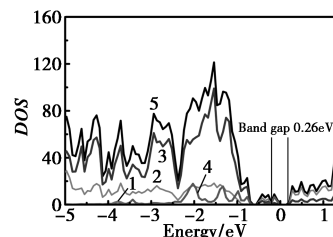
图 3 样品电阻率随温度变化情况

半导体的输运性质主要由费米能级附近的电子结构所决定。通过理论计算得到的  $\text{CaMnO}_3$  和  $\text{Ca}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{MnO}_3$  的态密度如图 4 所示。理论计算的无掺杂  $\text{CaMnO}_3$  带隙为 0.70 eV,这与以前文献报道的值一致,表明计算结果可靠。Pr 掺杂  $\text{CaMnO}_3$  体系的带隙随着 Pr 掺杂量的增加而减小。对于  $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{MnO}_3$  样品,理论计算的带隙为 0.26 eV,远低于未掺杂的  $\text{CaMnO}_3$  的带隙。Pr 掺杂  $\text{CaMnO}_3$  的带隙较小,与实验观察到的 Pr 掺杂引起  $\text{CaMnO}_3$  体系的电阻率的降低吻合得很好。



1—Ca; 2—Mn; 3—O; 4—TDOS

(a)  $\text{CaMnO}_3$



1—Ca; 2—Mn; 3—O; 4—Pr; 5—TDOS

(b)  $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{MnO}_3$

图 4  $\text{CaMnO}_3$  和  $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{MnO}_3$  的态密度图

### 3 结论

采用共沉淀法成功合成了具有 pmma 对称性的单相多晶  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  系列样品。Pr 掺杂可显著影响  $\text{CaMnO}_3$  基热电材料的相结构和高温电运输性质。随着 Pr 掺杂量的增加,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  系列样品的晶胞参数和晶胞体积增加。随着 Pr 掺杂量的增加,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  体系的晶格畸变程度也同时增加。  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  体系的电阻率随着掺杂量的增加而降低,  $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{MnO}_3$  样品具有最低电阻率,为  $2.76 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{m}^{-1} \cdot \text{k}^{-2})$ ,是未掺杂  $\text{CaMnO}_3$  样品的 1.6 倍。研究表明,掺杂 pr 可以影响  $\text{CaMnO}_3$  基热电材料的相结构,改善其高温电运输性能。

### 参考文献

- [1] Zhu Y, Wang C, Su W, et al. Influence of rare-earth elements doping on thermoelectric properties of  $\text{Ca}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{MnO}_3$  at high temperature [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2015, 225: 105-109.
- [2] Romy L, Michael S, Jörg T. Evaluation of soft chemistry methods to synthesize Gd-doped  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  with improved thermoelectric properties [J]. Materials Science and Engineering B, 2017, 223: 185-193.
- [3] 占望鹏. 基于参数排列空间的粉末衍射晶体结构精修自动化方法研究 [D]. 上海: 上海大学, 2016: 19-42.
- [4] 朱林, 李林, 李忠虎, 等.  $\text{CaMnO}_3$  和  $\text{LaMnO}_3$  的电子结构研究 [J]. 东北大学学报(自然科学版) 2011, 32(12): 1795-1798.
- [5] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. Acta Crystallographica E, 1976, 32: 751-767.
- [6] Granado E, Moreno N, Martinho H, et al. Dramatic changes in the magnetic coupling mechanism for La-doped  $\text{CaMnO}_3$  [J]. Physical Review Letters, 2001, 86: 5385-5388.
- [7] Wojciech P, Jarosław P, Scott M, et al. Lattice parameters and orthorhombic distortion of  $\text{CaMnO}_3$  [J]. Powder Diffraction, 2010, 25: 46-59. ■