

温度对 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 薄膜材料功函数影响机制研究

周跃奇¹, 郑人豪², 刘琳³, 高梦珂³, 谢永新³, 常爱民³, 赵鹏君³, 粟智^{1*}

(1. 新疆师范大学化学化工学院, 新疆乌鲁木齐 830000; 2. 昌吉学院物理与材料科学学院, 新疆昌吉 831100; 3. 中国科学院新疆理化技术研究所, 新疆乌鲁木齐 830011)

摘要:通过磁控溅射的方法制备了 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 薄膜材料。掠入射 X 射线衍射 (GIXRD) 测试结果表明, 薄膜材料为单一相结构的多晶氧化物, 结构为正交畸变钙钛矿 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$; 利用开尔文探针显微镜 (KPFM) 测得 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 薄膜接触电势差 (CPD) 的高分辨率图像, 并通过 CPD 结果计算得知, 在 30~80°C 温度范围内, 随着温度的升高材料的功函数由 4.452 eV 升至 4.644 eV, 这是由于材料内部高价阳离子 Mn^{4+} 浓度增加所致。该结果在 XPS 测试中得到进一步验证, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 含量随温度的升高而升高。采用自组装电阻-温度测试系统的测试结果表明, 薄膜材料在 30~80°C 范围内具有一定的负温度系数热敏特性。

关键词: 薄膜材料; 功函数; 电势差; 钙钛矿; 空穴

中图分类号: O64

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)12-0163-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.030

Research on influencing mechanism of temperature on work function of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ thin film materials

ZHOU Yue-qi¹, ZHENG Ren-hao², LIU Lin³, GAO Meng-ke³, XIE Yong-xin³,
CHANG Ai-min³, ZHAO Peng-jun³, SU Zhi^{1*}

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830000, China;

2. College of Physics and Materials Science, Changji University, Changji 831100, China;

3. Xinjiang Technical Institute of Physics & Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China)

Abstract: $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ thin film material is prepared through magnetron sputtering method. It is verified through grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) tests that the thin film material is a polycrystalline oxide with a single-phase structure, and its structure is orthogonal distortion perovskite $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Through Kelvin probe microscopy (KPFM) test, the high-resolution images of contact potential difference (CPD) of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ film are obtained. It is found through CPD result calculation that the work function of the material increases from 4.452 eV to 4.644 eV with the increase of temperature in the range of 30–80°C, which is caused by the increase of the concentration of high-valent cations Mn^{4+} inside the material. This result is further verified in the XPS test, and the content of $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ increases with the increasing temperature. Test results from a self-assembled resistance-temperature test system show that the thin-film material has certain negative temperature coefficient thermal properties in the temperature range of 30–80°C.

Key words: thin film materials; work function; potential difference; perovskite; cavity

负温度系数热敏电阻是一类阻值随温度升高而下降的热敏传感器材料, 多为氧化物陶瓷材料, 组成晶体结构主要有尖晶石型、钙钛矿型烧绿石型等。1930年, 由 Samuel Ruben^[1] 发明了第1个负温度系数热敏电阻器件, 此后, NTC 热敏器件凭借优异的阻值温度关系, 被广泛应用于信息技术、电子通讯等领域。1970年, 以尖晶石结构为主的热敏电阻制造商开始专注于批量生产高精度热敏电阻。1996年, Macher 等^[2] 通过控制掺杂量可以改变材料的电导

率, 从而实现广泛的测温范围。2000年, Feltz 等^[3] 证明基于 $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_{x+y}\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_3$ 钙钛矿体系制备的 NTC 陶瓷性能稳定且适用温度高达 500°C。

钙钛矿型氧化物具有良好的电阻率及热稳定性^[4]。钙钛矿型氧化物由于其组成成分和结构的多样性而表现出多种性质^[5-7]。其中, $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 是最常见的钙钛矿结构的氧化物之一, 已有报道中钙钛矿结构的 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 薄膜是一种良好的半导体材料, 同时也是负温度系数热敏电阻的重要组成

收稿日期: 2023-08-02; 修回日期: 2023-10-10

基金项目: 新疆维吾尔自治区重点研发项目(2021B01001-3)

作者简介: 周跃奇(1997-), 男, 硕士生, 研究方向为无机功能材料, zhouyueqiqi@126.com; 粟智(1968-), 男, 博士, 教授, 研究方向为无机功能材料, 通讯联系人, suzhixj@163.com。

部分^[8]。

2020 年, Sun Qinchao 等^[9]证明 LaMnO_3 薄膜的氧含量和晶体结构畸变对薄膜的物理性质起着重要作用。2021 年, Ayinuer Alimu 等^[10]设计了双层结构以调控修改 LaMnO_3 薄膜的 NTC 特性。2023 年, Li Xiaomin 等^[11]认为 Al^{3+} 注入导致氧空位减少, 提高了 LaMnO_3 系薄膜载流子迁移势垒和活化能。同年, Ma Chao 等采用化学溶液沉积法制备的 $(1-x)\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4/x\text{LaMnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) 薄膜, 结晶逐渐细化降低了复合薄膜的电阻。同时证明了复合薄膜的共振耦合在适当的比例下显著增强红外吸收。另外, Ageo Meier De Andrad 等^[12]研究表明表面吸附和表面合金化均可以在相对较低的覆盖率下诱导功函数下降, 并且与衬底的取向无关。Ma Chao 等^[13]研究表明, $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ 薄膜温度引起材料功函数的变化与材料内部离子变化有关。在 Mark T. Greiner 等^[14]采用能级图对过渡金属氧化物功函数进行更为合理的阐述。

综上所述, 笔者采用磁控溅射法制备 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 薄膜材料, 在保证材料处于密封的状态前提下, 研究了随温度的变化 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 薄膜中 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子相互作用规律, 揭示了 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 薄膜热敏电阻材料功函数变化机制。

1 实验步骤

采用直流磁控溅射 (Magnetron-Sputtering) 的方法制备 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 薄膜, 其中磁控溅射所用靶材为 La/Mn (AR, 99.9%) 合金靶材。首先将 Si/SiO₂ 衬底清洗后粘贴至样品台, 其次对设备腔体进行抽真空处理, 通入 Ar₂ 开始预溅射, 溅射功率为 25 W, 样品台温度为 300℃, 溅射时间为 1 h, 溅射完成后, 将样品在管式炉中 700℃ 进行退火。

利用布鲁克 D8 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行晶体结构测试。通过 KPFM 模式测试计算得出不同温度下样品表面功函数。利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对薄膜 La、Mn、O 元素在不同温度下的化学状态进行测试, 测试温度范围 30 ~ 80℃, 步长为 10℃, 保温时间为 10 min。利用自组装电阻温度测试系统在 30 ~ 80℃ 对样品进行电阻-温度关系测试。

2 测试结果与讨论

2.1 XRD 测试

沉积在 Si 衬底表面的 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 薄膜的 XRD 如

图 1 所示。从图 1 中可以看出, 薄膜材料具有多个衍射峰, 并且以 (110) 方向衍射峰强度最强。 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 是由氧八面体和中心 Mn 原子组成正交钙钛矿结构 (JCPDS 卡片号 50-0298)。2 θ 处特征峰与 (012)、(110)、(202)、(024)、(122)、(122) 晶面对应。说明成功制备了自由取向的多晶薄膜。此外, $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 薄膜各方向衍射峰强度的比例与前人报道的 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 薄膜陶瓷样品的衍射峰强度分布趋势一致^[15]。证明通过磁控溅射合金靶材并在空气中退火可制备具有单一相结构的多晶氧化物薄膜。

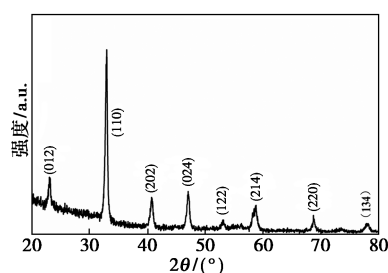


图 1 LMO 薄膜的 XRD 图谱

2.2 功函数测试

原子力显微镜 (AFM) 技术广泛应用于测量静电力、电荷分布、电压降、电容或电阻等^[16]。基于 AFM 力学作用原理, 采用导电探针、直流电压和交流电压相结合的扫描开尔文探针显微镜 (KPFM) 扫描模式, 目前用于测量导电探针的悬臂尖与底层样品之间的接触电位电势差 (CPD), CPD 由探针尖端 (φ_{tip}) 和样品 (φ_{sample}) 之间的功函数差除以负电荷 (e) 所得^[17]。KPFM 测试所用的导电探针尖端通常为功函数相对稳定的贵金属材料, 如 Ir、Pt 等 (本实验中所用探针为 Pt 探针, 功函数为 +5.5 eV), 功函数的计算式为:

$$eV_{\text{CPD}} = \varphi_{\text{tip}} - \varphi_{\text{sample}} \quad (1)$$

其中: φ_{tip} 为针尖的功函数; φ_{sample} 为样品的功函数; V_{CPD} 为实验测定的接触电位电势差; e 为负电荷。

KPFM 模式下, 对样品表面的 CPD 测量时, 首先 ACR 2 (AFM 控制器) 对探针的基底施加交流电压, 使探针尖端和 La-Mn-O 薄膜表面之间产生振荡作用力, 该振荡作用力用于材料的表面成像; 其次 ACR 2 通过调整直流偏置, 以实现交流振荡频率下的探针-样品表面的静电力补偿, 精确匹配尖端和样品之间的 CPD。

AFM 图像显示了温度对 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 薄膜的 CPD 值的影响, 如图 2 所示。在这些 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 薄膜图像

中,亮区和暗区分别对应较高和较低的 CPD。

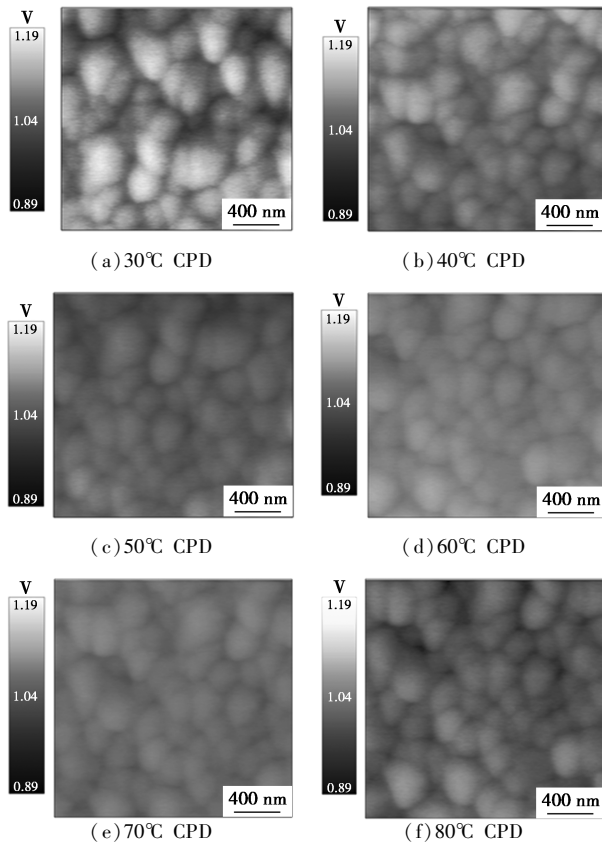


图 2 不同温度下薄膜样品接触电位电势图像

功函数是通过在 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 区域下将测试出材料表面的接触电位电势差的平均值与探针的功函数代入(1)求得。通过上述方法得到的各温度下 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 薄膜的功函数值,如图 3 所示。

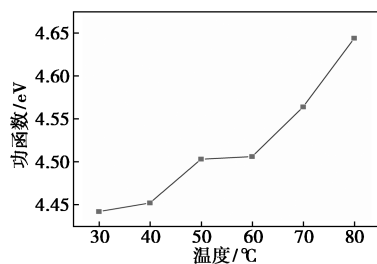


图 3 不同温度下薄膜的功函数值

从图 3 中可以看出,随着温度的升高,功函数的值升高,这与 NTC 热敏陶瓷随温度的升高载流子增多的趋势一致。因此推测样品由于热激活使得功函数随温度的升高而升高^[18],具体表现为 Mn^{3+} 相对含量减小和 Mn^{4+} 相对含量增加导致。功函数的贡献可源于电子化学势和表面偶极子的共同作用^[13,19],电子化学势表示费米能级相对于真空能级之间的能量;表面偶极子表示将固体表面的 1 个电子除去的额外势垒;前者主要与材料内部离子的化

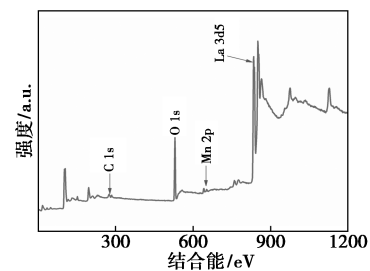
学状态有关,后者主要与材料的表面吸附有关^[20]。基于功函数的影响因素开展了原位 XPS 研究。

2.3 原位 XPS 测试

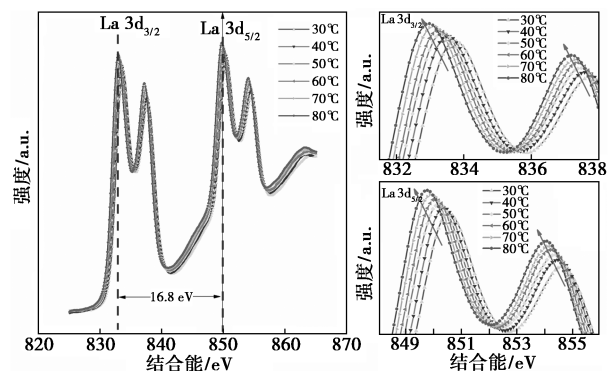
采用 XPS 研究样品的表面组成及 Mn 元素和 O 元素的价态,结果如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,样品中发现特征性的 La、Mn、O 和 C 元素,其中 C 元素的存在是由于烃污染物导致。

从图 4(b)中可以看出,La $3d_{3/2}$ 和 La $3d_{5/2}$ 轨道分别在 833 eV 和 850 eV 左右,并且由 2 个分离的自旋轨道组成。不同温度下对于 2 个多重分裂轨道 (La $3d_{3/2}$ 和 La $3d_{5/2}$) 自旋轨道或轨道间的结合能差值均在 16.8 eV 左右,这与文献[6]的结果一致,同时表明不同温度下样品中的 La 元素的化合价均以正三价化学态存在。此外,随着温度的升高薄膜样品中的 La $3d_{3/2}$ 和 La $3d_{5/2}$ 的结合能逐渐降低。同时,在 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 薄膜材料中阳离子的电负性参考 Pearson 绝对电负性手册发现有如下关系: $X_{\text{Mn}}^{4+} > X_{\text{Mn}}^{3+} > X_{\text{La}}^{3+}$ ^[21],具有较高电负性的 Mn^{4+} 相对含量随温度的增加而增加,使得靠近 La 周围的电子云向着 Mn 元素靠近,增大 Mn 元素电子云密度的同时,使得 La 元素电子云密度降低,表现为随着温度的升高 La $3d_{3/2}$ 的结合能逐渐减小^[22]。

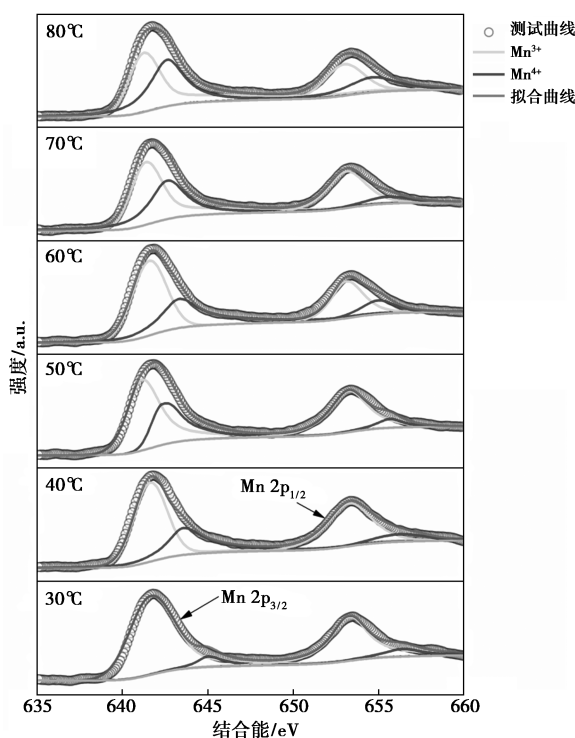
从图 4(c)中可以看出, Mn $2p_{3/2}$ 和 Mn $2p_{1/2}$ 轨道分别在 642 eV 和 653 eV 左右,并且由 2 个分离的自旋轨道组成。非对称的 Mn $2p_{3/2}$ 与 Mn $2p_{1/2}$ 峰显示出 Mn^{3+} (640.8 eV 左右) 和 Mn^{4+} (642.3 eV



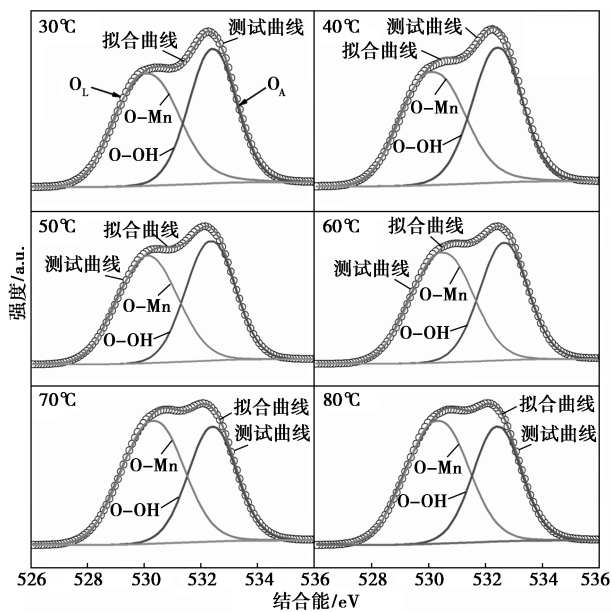
(a) 全谱



(b) La 3d



(c) Mn 2p



(d) O 1s

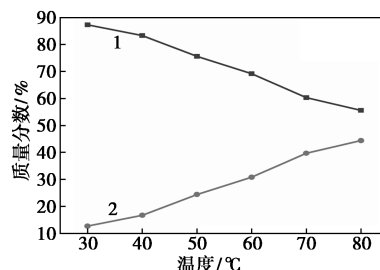
图 4 LaMnO_{3+δ} 薄膜的 XPS 光谱

左右)的 2 个子带^[23]。采用峰值合成法对峰值强度进行积分,从而获得不同化合价锰离子的相对含量,计算结果如图 5(a)所示。

随着环境温度的升高, Mn⁴⁺ 浓度增加, Mn³⁺ 浓度减少,说明薄膜材料内部 Mn⁴⁺/Mn³⁺ 的比例增加,并且在环境温度升至 80°C 时, Mn⁴⁺/Mn³⁺ 的比例达到最大值。随着温度的升高,在 LaMnO_{3+δ} 金属氧化物半导体中,部分的 Mn³⁺ 离子由于热激发电离为

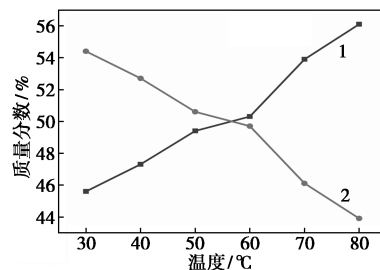
Mn⁴⁺ 离子,导致 Mn⁴⁺ 离子质量分数增加。同时随着温度的升高,材料中晶格氧含量的升高与多余氧插入结构中,而氧离子进入晶格中导致 O—Mn 键缩短,进一步导致晶格畸变产生内应力,从而导致 Mn—O—Mn 的键角减小,这有利于 Mn³⁺—O²⁻—Mn⁴⁺ 这一过程的进行。这是在 30~80°C 温度范围内 Mn⁴⁺/Mn³⁺ 变化大于 O_A/O_L 浓度的变化原因。

从图 5(b)中可以看出,在 XPS 光谱中显示出晶格氧(O_L)和间隙氧(O_A)2 种化学环境类型的氧:位于 529.5 eV 附近的峰归于晶格氧(O_L),位于 533.1 eV 附近的峰归于表面吸附的氧离子(O_A)^[24]。随着环境温度的升高 O_L 质量分数增多, O_A 质量分数减少,表明材料表面氧空位的减小。材料表面氧空位的减小,降低了材料表面吸附氧质量分数。采用峰值合成法计算峰值强度,从而获得晶格氧和间隙氧的相对质量分数,计算结果如图 5(b)所示。在文献报道中, O_A 被看作金属氧化物半导体中的电子陷阱,同时也是衡量材料中是否存在氧空位的指标,极大地影响着电子传输。金属氧化物中由于局部缺陷态的存在,阻碍了电子的传输,形成了阻碍电子传输的势垒。材料表面 O_A 随温度的升高而减小,一定程度上促进了电子的传输,使得功函数随温度的升高而升高。



1—Mn³⁺ 质量分数;2—Mn⁴⁺ 质量分数

(a) Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 离子质量分数的变化情况



1—O_L 质量分数;2—O_A 质量分数

(b) O_L 和 O_A 质量分数的变化情况

图 5 随温度的升高 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 离子质量分数及 O_L 和 O_A 质量分数的变化情况

2.4 电阻-温度关系测试

为了进一步研究温度与载流子间的关系,采用

自组装电阻温度测试系统研究了材料的阻温关系。在 30~80℃ 的范围内, LaMnO_{3+δ} 薄膜的电阻(R)与温度(T)的函数关系如图 6(a) 所示。从图 6(a) 中可以看出, 样品的电阻随着温度的升高呈指数下降, 体现出负温度系数的特点。NTC 材料的电阻可以用阿伦尼乌斯定律来近似表示:

$$R = R_0 \exp(E_\alpha/kT) \quad (2)$$

其中: R_0 为温度为无穷大时材料的电阻; E_α 为材料的活化能; T 为绝对温度; k 为玻尔兹曼常数^[25]。

为了更好地理解 R 和 T 之间的关系, 对 LaMnO_{3+δ} 薄膜的 $\ln R$ 和绝对温度倒数 ($1000/T$) 进行拟合^[26], 如图 6(a) 插图所示。材料的热敏常数 B 的计算式为:

$$B = (\ln R_1 - \ln R_2) / (1/T_1 - 1/T_2) \quad (3)$$

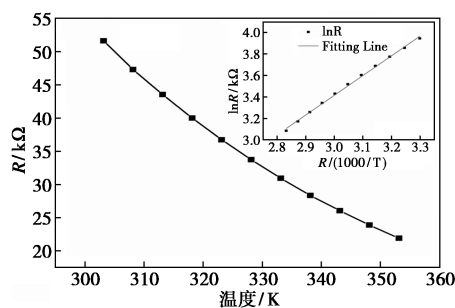
其中: R_1 、 R_2 分别是材料在 T_1 和 T_2 时的电阻值。

电阻温度系数的计算式为:

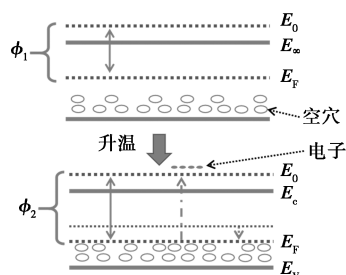
$$\alpha = -B/T^2 \quad (4)$$

通常采用 25℃ 和 50℃ 时的电阻来计算 B 值, 分别记为 $B_{25/50}$ 。 R_{25} 和 R_{50} 分别为 56.11、36.74 kΩ。 $B_{25/50}$ 为 1631.92, 说明材料具有负温度系数热敏特性。

LaMnO_{3+δ} 薄膜材料为 P 型半导体, 导电形式为 空穴导电^[27]。采用如图 6(b) 所示费米能级示意图阐述温度影响功函数作用机制如下: 随着温度的升高热激活导致材料内部载流子增多, 同时温度的升高空穴 (Mn^{4+}) 浓度升高, 最终表现为材料的费米能级下降, 功函数值增加。



(a) 电阻温度关系图



(b) 费米能级变化示意图

图 6 电阻与温度关系及费米能级变化示意图

3 结论

通过磁控溅射合金靶材 La/Mn 在 Si(100) 衬底上制备了多晶、单一结构的正交畸变钙钛矿 LaMnO_{3+δ} 薄膜材料; 在 30~80℃ 范围内, 材料的功函数值随温度由 4.452 eV 升至 4.644 eV; XPS 表征结果表明, 随着温度的升高, Mn^{4+} 相对质量分数增加; 电阻温度测试结果表明, LaMnO_{3+δ} 材料具有负温度系数热敏特性。温度对功函数的影响是热激活促使电子跃迁, 增加了空穴相对质量分数, 导致材料内部 Mn^{4+} 相对质量分数增加, 并且温度升高使得 P 型半导体费米能级下降, 最终表现为温度升高使得 LaMnO_{3+δ} 薄膜材料功函数值增大。

参考文献

- [1] Ginoux J M, Muthuswamy B, Meucci R, et al. A physical memristor based Muthuswamy-Chua-Ginoux system [J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 1-10.
- [2] Feteira A, Reichmann K. NTC ceramics: Past, present and future [J]. Advances in Science and Technology, 2010, 67: 124-133.
- [3] Feltz A. Perovskite forming ceramics of the system $Sr_x La_{1-x} Ti_{x+y}^{IV} Co_y^{II} Co_{1-x-2y}^{III} O_3$ for NTC thermistor applications [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(14-15): 2367-2376.
- [4] Zhang-Steenwinkel Y, Beckers J, Blik A. Surface properties and catalytic performance in CO oxidation of cerium substituted lanthanum-manganese oxides [J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 235(1-2): 79-92.
- [5] Barman A, Kar-Narayan S, Mukherjee D. Caloric effects in perovskite oxides [J]. Advanced Materials Interfaces, 2019, 6: 1900291.
- [6] Beyreuther E, Grafström S, Eng LM, et al. XPS investigation of Mn valence in lanthanum manganite thin films under variation of oxygen content [J]. Physical Review B, 2006, 73(15): 155425.
- [7] Dhole S, Chen A, Nie W, et al. Strain engineering: A pathway for tunable functionalities of perovskite metal oxide films [J]. Nanomaterials (Basel), 2022, 12(5): 835.
- [8] Xiong X, Xu J, Zhao P, et al. Structural and electrical properties of thick film thermistors based on perovskite La-Mn-Al-O [J]. Ceramics International, 2014, 40(7): 10505-10510.
- [9] Sun Q, Luo X, Xia Q, et al. Enhanced ferromagnetism and conductivity in epitaxial LaMnO₃ thin films by oxygen-atmosphere annealing [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020, 499: 166317.
- [10] Alimu A, Zhao Q, Zhao P, et al. Wide temperature range negative temperature coefficient thermistor of a Y₂O₃ modified LaMnO₃ bilayer thin film [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(17): 22003-22012.
- [11] Li X, Chen L, Hou J, et al. Improving the sensitivity of LaMnO₃

- NTC films by Al ion implantation[J]. *Vacuum*, 2023, 208: 111704.
- [12] De Andrade A M, Kullgren J, Broqvist P. Controlling the metal work function through atomic-scale surface engineering[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 589: 152932.
- [13] Ma C, Wang L, Ren W, *et al.* Temperature-induced work function changes in $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ thin films [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(83): 67738–67741.
- [14] Greiner M T, Chai L, Helander M G, *et al.* Transition metal oxide work functions; The influence of cation oxidation state and oxygen vacancies [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(21): 4557–4568.
- [15] Çoban Özkan D, Türk A, Celik E. Synthesis and characterizations of LaMnO_3 perovskite powders using sol-gel method [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(11): 15544–15562.
- [16] Toh A K J, Ng V. Tomographic imaging using conductive atomic force microscopy [J]. *Materials Characterization*, 2022, 186: 111783.
- [17] Lin L, Jacobs R, Ma T, *et al.* Work Function: Fundamentals, Measurement, Calculation, Engineering, and Applications [J]. *Physical Review Applied*, 2023, 19(3): 037001.
- [18] Mansour A E, Kim H, Park S, *et al.* Conductive polymer work function changes due to residual water: Impact of temperature-dependent dielectric constant [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2020, 6(10): 2000408.
- [19] Ishii H, Sugiyama K, Ito E, *et al.* Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces [J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(8): 605–625.
- [20] Leung T C, Kao C L, Su W S, *et al.* Relationship between surface dipole, work function and charge transfer; Some exceptions to an established rule [J]. *Physical Review B*, 2003, 68(19): 195408.
- [21] Zhang H, Wang Y, Zhai C. Construction of a novel p-n heterojunction CdS QDs/LaMnO_3 composite for photodegradation of oxytetracycline [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 144: 106568.
- [22] Flores-Lasluisa J X, Huerta F, Cazorla-Amorós D, *et al.* Manganese oxides/ LaMnO_3 perovskite materials and their application in the oxygen reduction reaction [J]. *Energy*, 2022, 247: 123456.
- [23] Xu H, Ma Y, Zhao S, *et al.* Enhancement of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ support in LaMnO_3 for the catalytic oxidation and adsorption of elemental mercury [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(68): 63559–63567.
- [24] Blackmore R H, Rivas M E, Tierney G F, *et al.* The electronic structure, surface properties, and in situ N_2O decomposition of mechanochemically synthesised LaMnO_3 [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22(34): 18774–18787.
- [25] Wang S, Yang B, Wang X, *et al.* Wafer-scale, uniform and stable Mn-Co-Fe-Zn-O thin films for NTC thermistor and its application in heat flux detecting [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2023, 357: 114403.
- [26] Yin Y, Wu J, Zhou W, *et al.* Effects of deposition temperature on microstructure, cation distribution and electrical properties of $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ thin films grown by RF magnetron sputtering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 822: 153705.
- [27] He Q, Zhang X, Hao H, *et al.* High-temperature electronic transport properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$). *Physica B: Condensed Matter*, 2008, 403(17): 2867–2871. ■
-
- (上接第 162 页)
- [13] Zhang R, Sun P, Boyer T H, *et al.* Degradation of pharmaceuticals and metabolite in synthetic human urine by UV, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, and UV/PDS [J]. *Environmental science & technology*, 2015, 49(5): 3056–3066.
- [14] Liu Y, Guo H, Zhang Y, *et al.* Highly efficient removal of trimethoprim based on peroxymonosulfate activation by carbonized resin with Co doping: Performance, mechanism and degradation pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 717–726.
- [15] Wang Q, Shao Y, Gao N, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by Al_2O_3 -based CoFe_2O_4 for the degradation of sulfachloropyridazine sodium; Kinetics and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 189: 176–185.
- [16] Giannakis S, Lin K A, Ghanbari F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 127083.
- [17] Li H, Yang Y, Li X, *et al.* Enhanced degradation mechanism of sulfamethazine by vacuum ultraviolet/persulfate [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106489.
- [18] 任彩文. 磁性纳米铁活化过硫酸盐同时去除 Cr(VI) 和三氯生/甲氧苄啶的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2020.
- [19] Zeng Z, Khan A, Wang Z, *et al.* Elimination of atrazine through radical/non-radical combined processes by manganese nano-catalysts/PMS and implications to the structure-performance relationship [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125425.
- [20] Zhao M, Xu R, Chen Z, *et al.* Kinetics and mechanisms of dimiconazole degradation by $\alpha\text{-MnO}_2$ activated peroxymonosulfate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 119850.
- [21] Feng Y, Sang W, Deng Z, *et al.* Co-N-C@ SiO_2 core@shell architectures enhanced stability to activate peroxymonosulfate (PMS) for efficient sulfamethoxazole degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 280: 119783.
- [22] 张磊. 微波活化过硫酸盐处理选矿废水中残余有机药剂的研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2021.
- [23] Song Q, Feng Y, Wang Z, *et al.* Degradation of triphenyl phosphate (TPhP) by CoFe_2O_4 -activated peroxymonosulfate oxidation process; Kinetics, pathways, and mechanisms [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 681: 331–338.
- [24] Hao H, Zhang Q, Qiu Y, *et al.* Insight into the degradation of Orange G by persulfate activated with biochar modified by iron and manganese oxides: Synergism between Fe and Mn [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101470. ■