

$\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{La}, \text{Bi}$) 陶瓷的制备和红外辐射性能

管浩, 程俊华, 焦宝祥, 王旭

(盐城工学院 材料工程学院, 江苏 盐城 224051)

摘要: 采用传统的固相烧结工艺制备得到 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ (CLMO), $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (CBMO) ($x=0.0\sim 0.2$) 陶瓷样品, 通过 XRD 和 FT-IR 对样品进行表征, 研究了晶体结构, 温度和不同波段下的红外发射率之间的关系。研究表明: CLMO 和 CBMO 陶瓷样品具有单一物相。晶格畸变产生了新的红外吸收带。CLMO 和 CBMO 陶瓷在 $8\sim 14\mu\text{m}$ 波段的红外发射率随着温度的升高而升高, 在 400°C 左右红外发射率发生突变。在 $3\sim 5\mu\text{m}$ 波段的红外发射率随着温度的升高而缓慢升高。CLMO 和 CBMO 陶瓷样品在 $8\sim 14\mu\text{m}$ 波段具有作为热控制材料的潜在应用前景。

关键词: $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ 陶瓷; $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ 陶瓷; 材料制备; 红外发射率

中图分类号: TN37

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2013)01-0016-05

Preparation and Infrared Radiation Properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{La}, \text{Bi}$)

GUAN Hao, CHENG Jun-hua, JIAO Bao-xiang, WANG Xu

(School of Materials Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China)

Abstract: $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ (CLMO) and $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (CBMO) ($x=0.0-0.2$) ceramics were prepared by standard solid-state reaction method. The samples were characterized with XRD and FT-IR. The relationship of the structure, temperature and normal emissivity in different wavebands was investigated. The results show that the samples have single phase. New infrared absorption occurs due to crystal distortion. In the $8-14\mu\text{m}$ waveband, the normal emissivity of CLMO and CBMO ceramics increases with increasing temperature, and the drastic change occurs at the range of 400°C . In the $3-5\mu\text{m}$ waveband, the normal emissivity of CLMO and CBMO ceramics gradually increases with increasing temperature. Therefore, CLMO and CBMO ceramics may have the potential application as thermal control materials.

Key words: $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ceramics, $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ceramics, materials preparation, infrared radiation properties

0 引言

近年来,随着科学技术的发展,红外辐射材料引起了材料研究学者的广泛关注,而热控制材料更是成为研究的热点。热控制材料是一种在光热转换条件下具有温度调节功能的材料,在节能、环保、军事等领域得到不同程度的应用。众所周知,金属的红外辐射性能要明显低于绝缘体,前人^[1-6]研究表明:具有金属-绝缘态(MI)转变特性的 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 氧化物的红外辐射性能在相转变温度前后呈现显著的变化,这种变化与样品的电导率密切相关。因此, $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 氧化物作为热控制材料具有良好的应用前景,具有相同结构的 $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 体系的研究作者还暂未见报

道。

$\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 复合氧化物属于正交晶系。具有 $3d^5 4s^2$ 电子结构的锰元素可以表现为多种价态,当采用不同价态元素取代 Ca 位时,晶格失配和 Jahn-Teller 效应引起晶格畸变,同时电子在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间发生跃迁而产生大量的载流子,这些因素都促使 $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 成为具有潜在应用价值的热控制红外辐射材料。因此,对于在电性能^[7-9]、强磁阻效应^[10]、热电性能^[11-13]方面受到广泛关注的 $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 复合氧化物进行红外辐射性能的研究具有重要的意义。

本文采用传统高温固相合成法制备得到 $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{La}, \text{Bi}$) 陶瓷样品,测试了样品在不同温度下的红外发射率,研究晶体结构,温度和红

收稿日期: 2012-11-20.

作者简介: 管浩 (1980-), 男, 江苏省人, 讲师, 主要研究方向为功能材料及器件。E-mail: guanhao@ycit.cn.

基金项目: 江苏省高校自然科学基金重大项目(09KJA430004), 校人才引进资助项目(XKR2011070)。

外发射率之间的关系, 为进一步研制温控可变发射率器件提供理论依据。

1 实验

1.1 样品制备

以分析纯 CaCO_3 、 MnO_2 、 Bi_2O_3 、 La_2O_3 为原料, 按照一定化学计量比分别为 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ (CLMO), $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (CBMO) ($x=0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 配料。配合料湿法球磨 6 h, 烘干后置于刚玉坩埚中在 1000°C 下焙烧 12 h, 烧结后的产物经过粉碎, 研磨得到黑色粉末。然后将黑色粉末压成圆片状在 1200°C 下煅烧 24 h 得到所需陶瓷样品。

1.2 样品表征

在 DX-2000 型转靶 X 射线衍射仪上进行圆片状陶瓷的物相分析, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶, 电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速度 $0.09^\circ/\text{min}$, 起始角度 20° , 终止角度 80° 。采用 NEXUS-670 型 Fourier 红外光谱仪测试样品粉末的红外性能。采用 IRE-2 型红外辐射测量仪在不同温度下测量圆片状陶瓷的红外辐射性能, 测试波段范围为 $3\sim 5\mu\text{m}$ 和 $8\sim 14\mu\text{m}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 所示为不同掺杂量的 CLMO 和 CBMO 陶瓷样品的 XRD 图谱。从图中可以看出: 所有的陶瓷样品均为正交单相结构, 没有其他杂峰, 空间群为 Pnma , 表明 La^{3+} 、 Bi^{3+} 已经进入 CaMnO_3 主晶格中; 随着掺杂量的增加, 主要衍射峰向小角度方向移动, 使得畸变性增加, 必将影响样品的红外辐射性能。

图 2 为不同掺杂系列平均 A 位离子半径 $\langle A \rangle$ 和失配因子 σ^2 随掺杂量 x 的变化关系曲线。从图中可以看出, 随着掺杂量的增加, 平均 A 位离子半径 $\langle A \rangle$ 和失配因子 σ^2 都随之增加; 我们观察到 CLMO 比 CBMO 具有更大的平均 A 位离子半径 $\langle A \rangle$ 和失配因子 σ^2 , 而 $\langle A \rangle$ 和 σ^2 的变化同样会改变 e_g 电子的转化几率和双交换作用^[14-15], 从而表现出不同的红外辐射性能。

2.2 FT-IR 分析

图 3 为 CLMO 和 CBMO 陶瓷样品的 IR 光谱。根据前人^[16]对钙钛矿结构红外光谱研究可知, 620 cm^{-1} 左右出现的吸收带对应于 Mn-O 键的伸缩振动; 随着 La^{3+} 、 Bi^{3+} 掺杂量的增加, 出于平衡价态的需要, Mn^{3+} 离子浓度增加, Mn-O 的键强增强, 使得 Mn-O 吸收带的中心频率向长波方向移动; 同时我们观察到掺杂样品所对应的 Mn-O 吸收带附近还出现了一些振动,

这是由于晶格不对称振动引起的吸收带; 此外, 所有

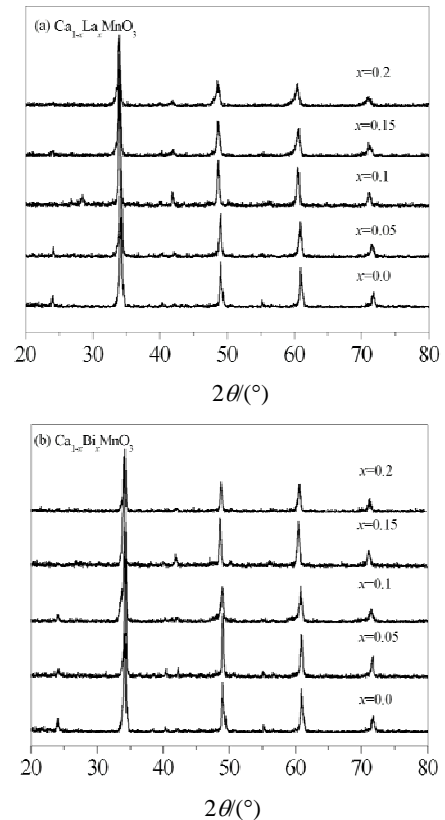


图 1 样品的 X 射线衍射图谱: (a) $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ (CLMO), (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (CBMO)

Fig.1 XRD patterns of the samples (a) $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ (CLMO) (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (CBMO)

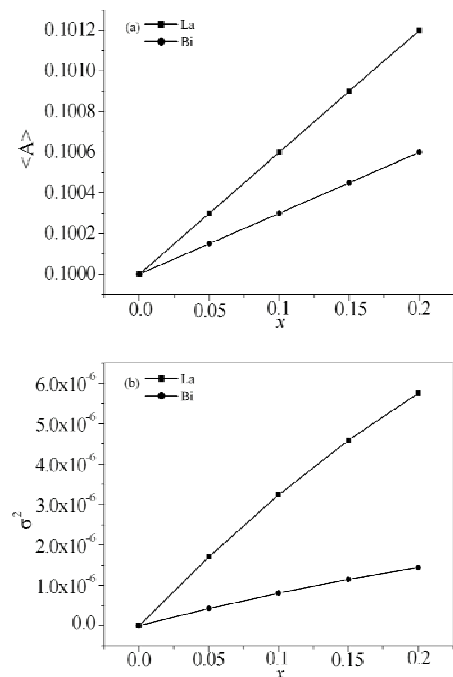


图 2 $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 样品的(a) $\langle A \rangle$, (b) σ^2 随掺杂量 x 的变化关系

Fig.2 Variation of (a) $\langle A \rangle$ and (b) σ^2 with x of $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ samples

掺杂样品在 800 cm^{-1} 左右出现了较强的吸收带,并且随着掺杂量的增加而明显增强,这可能是由于晶格畸变形成的极化子与红外辐射相互作用引起的振动,而该振动吸收带位于 $8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 波段内,根据基尔霍夫定律可以推测在 $8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 波段内样品的红外发射率随着掺杂量的增加而增加,这与下面的实验结果是一致的。

2.3 红外辐射分析

图4为 CLMO 和 CBMO 陶瓷样品在 $8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 波段的红外发射率随温度变化的曲线图。从图中可以看出,样品在 $8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 波段的红外发射率随着温度的升高而升高,并且在 400°C 左右红外发射率显著上升,其原因解释如下:当温度较低时,相邻 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 局域自旋方向趋于一致,双交换作用增强,样品表现为类金属性,红外辐射性能较低;当温度较高时, Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 局域自旋无序,阻碍了 e_g 电子转移,此时样品表现为半导体性,红外辐射性能显著提高,其转变温度 T 接近于 Michitaka Ohtaki 等人^[17]的研究结果。

图5为 CLMO 和 CBMO 陶瓷样品在 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 波段的红外发射率随温度变化的曲线图。从图中可以看出,样品在 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 波段的红外发射率随着温度的升高而缓慢升高;与 $8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 波段的红外发射率变化不同的是,在整个测试温区内没有出现明显上升的现象,说明具有较低红外发射率的样品的类金属态没有发生变化,其相关机理需做进一步研究。

为了研究不同元素掺杂对红外辐射性能的影响,室温条件下 CLMO 和 CBMO 陶瓷样品不同波段的红外发射率随掺杂量变化的曲线如图6所示。从图中可以看出,样品在 $8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 波段的红外发射率要明显高于 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 波段的红外发射率,根据普朗克定律 ($E=h\nu$) 和维恩位移定律 ($\lambda_m T=b$) 可知,光子在 $8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 波段辐射所需克服的能量要小于 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 波段的能量,同时在 $8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 波段辐射出的高能量光子数量较多,因此常温下样品在 $8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 波段的红外发射率要大于 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 波段的红外发射率。

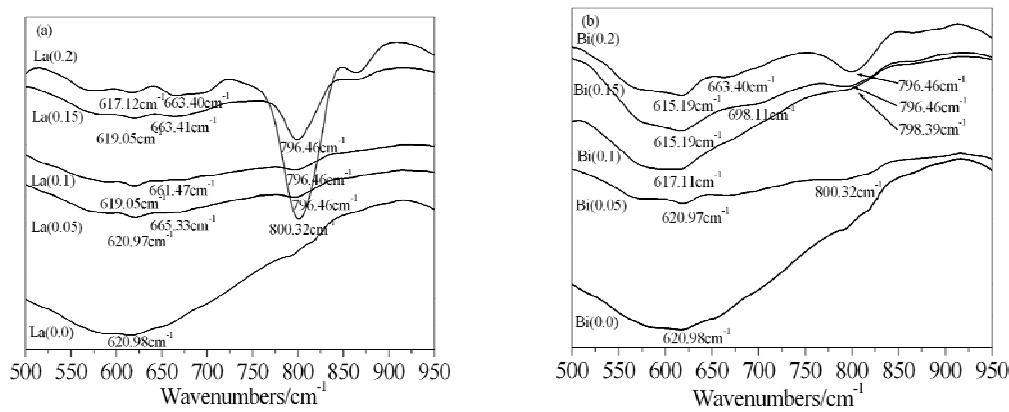


图3 样品的 IR 光谱(a) $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ (CLMO), (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (CBMO)
Fig.3 IR spectrum of the samples (a) $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ (CLMO), (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (CBMO)

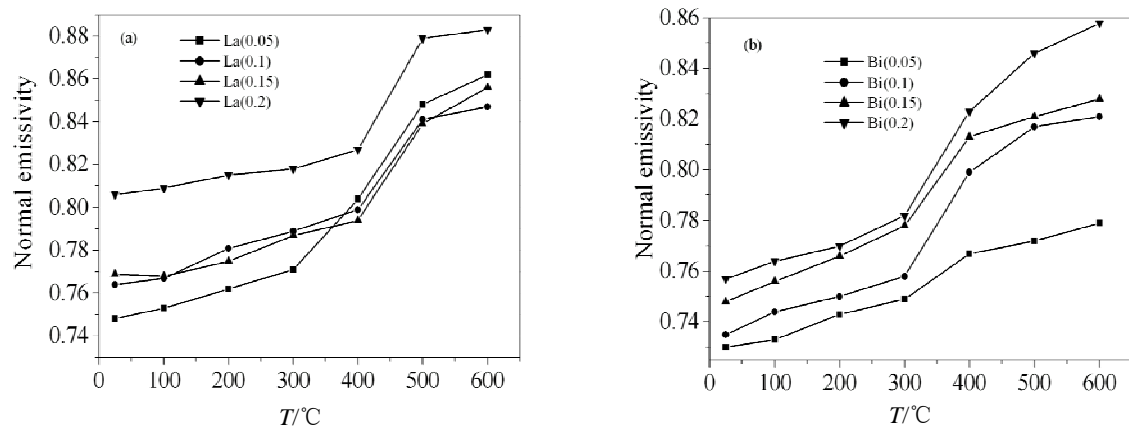


图4 $8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 波段红外发射率随温度变化关系(a) $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ (CLMO), (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (CBMO)
Fig.4 The temperature dependence of the normal emissivity of the samples (a) $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ (CLMO), (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (CBMO)

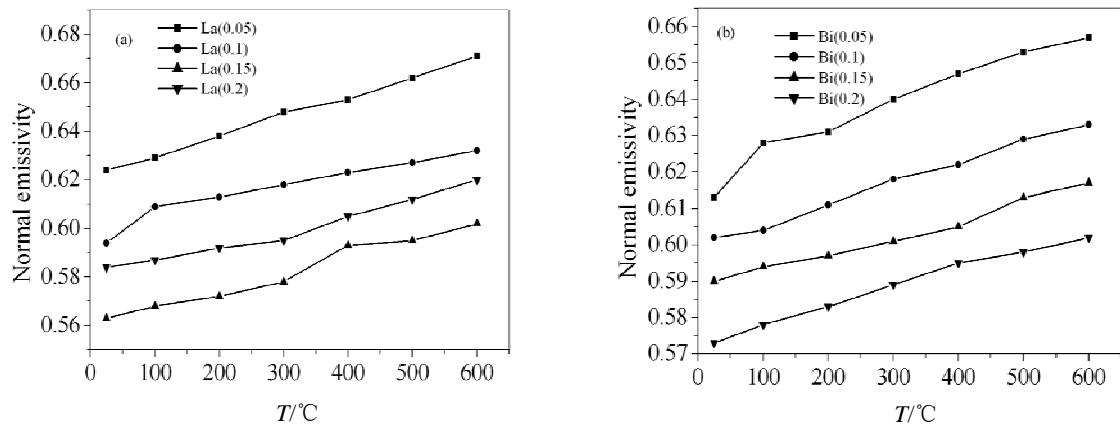


图5 3~5 μm 波段红外发射率随温度变化关系 (a) $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ (CLMO), (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (CBMO)

Fig.5 The temperature dependence of the normal emissivity of the samples (a) $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ (CLMO), (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (CBMO)

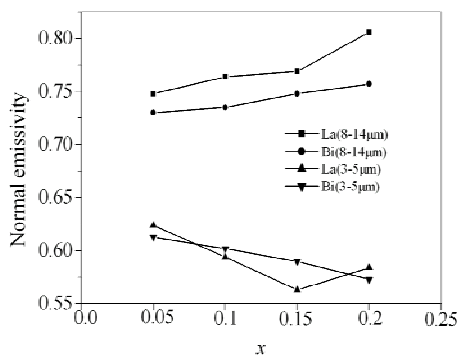


图6 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ 样品的红外发射率随掺杂量 x 的变化关系

Fig.6 Variation of the normal emissivity with x of $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ samples

我们观察到陶瓷样品在 8~14 μm 波段的红外发射率随着掺杂量的增加而增加, 并且 CLMO 陶瓷样品的红外发射率要高于 CBMO 陶瓷样品的红外发射率, 前人^[18]的研究结果表明: 在 8~14 μm 波段内, 样品的红外发射率主要与晶格畸变(失配因子 σ^2) 有关, 即晶格畸变的增强相应的增强了极性振动的非简谐性, 红外辐射性能也会得到一定程度的提高。因此, 8~14 μm 波段红外发射率的变化与图2所示的失配因子 σ^2 的变化是相一致的。

值得注意的是, CLMO 和 CBMO 陶瓷样品在 3~5 μm 波段的红外发射率的变化曲线并不一致, 我们知道在 3~5 μm 波段的光谱吸收主要取决于载流子的跃迁^[19-20]。在 CaMnO_3 陶瓷中 La^{3+} 、 Bi^{3+} 取代部分 Ca^{2+} 以后, 部分 Mn^{4+} 变为 Mn^{3+} , 随着掺杂量的进一步增加, 电子载流子浓度进一步增大, 电导率升高, 红外发射率有所下降。在 CLMO 陶瓷中, 当 $x=0.20$ 时, 红外发射率反而有所提高, 其原因可以解释如下: 在 CLMO 陶瓷样品中, 随着 La^{3+} 掺杂量的增加,

Mn-O-Mn 键角弯曲越厉害, 单电子 e_g 有效带宽变窄, 当掺杂浓度达到一定程度以后, 体系中会形成电子局域化, 双交换作用减弱, 进而使得样品电阻率在掺杂量达到一定浓度时有所升高, 红外发射率也相应随之提高。而 CBMO 陶瓷样品没有观察到此现象可能是由于所制备样品的掺杂浓度不足以使 Mn-O-Mn 键角弯曲到促成电荷有序化的要求。

3 结论

采用传统的固相烧结工艺制备得到 $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{La}, \text{Bi}$) 陶瓷样品。研究了不同元素掺杂和温度变化对不同波段红外辐射性能的影响。研究结果表明: CLMO 和 CBMO 陶瓷在 8~14 μm 波段的红外发射率随着温度的升高而升高, 在 400°C 左右发生类金属性向半导体性转变引起红外发射率的突变; 在 3~5 μm 波段的红外发射率随着温度的升高而缓慢升高; 室温条件下, 随着掺杂浓度的增加, CLMO 和 CBMO 在 8~14 μm 波段的红外发射率一直增加, 而在 3~5 μm 波段, CLMO 的红外发射率先减小后增加, CBMO 的红外发射率一直减小。

参考文献

- [1] Shimakama Y, Yoshitake T, Kubo Y, et al. A Variable emittance radiator based on metal-insulator transition of $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(25): 4864-4866.
- [2] Shimazaki K, Tachikawa S, Ohishi A, et al. Radiative and optical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) in the vicinity of metal-insulator transition temperature from 173 to 414 K[J]. *International J Thermophys*, 2001, **22**(5): 1549-1561.
- [3] Tang G, Yu Y, Chen W, et al. Thermochromic properties of manganese oxides $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$)[J]. *Mater Lett*, 2008, **62**(17-18):

- 2914-2916.
- [4] Tang G, Yu Y, Chen W, et al. The electrical resistivity and thermal infrared properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ compounds[J]. *J Alloys Comd*, 2008, **461**(1-2): 486-489.
- [5] Shen X, Xu G, Shao C. Influence of structure on infrared emissivity of lanthanum manganites[J]. *Physica B*, 2010, **405**(4): 1090-1094.
- [6] Shen X, Xu G, Shao C, et al. Temperature dependence of infrared emissivity of doped manganese oxides in different wavebands [J]. *J Alloys and Compd*, 2009, **479**(1-2): 420-422.
- [7] Ahmed A M. Bi-doping effects on the transport properties in $\text{La}_{0.7-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [J]. *Phys B*, 2004, **352**(1-4): 330-336.
- [8] Satpathy S, Popovic Z S, Vukajlovic F R. Electronic structure of the perovskite oxides: $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, **76**(6): 960-963.
- [9] Moure C, Villegas M, Fernandez J F, et al. Phase transition and electrical conductivity in the system YMnO_3 - CaMnO_3 [J]. *J Mater Sci*, 1999, **34**(11): 2565-2568.
- [10] Raveau B, Zhao Y M, Martin C, et al. Mn-site doped CaMnO_3 : creation of the CMR effect[J]. *J Solid State Chem*, 2000, **149**(1): 203-207.
- [11] Huang X, Miyazaki Y, Kajitani T. High temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{3-\sigma}$ ($0 \leq x=y \leq 0.8$) [J]. *Solid State Commun*, 2008, **145**(3): 132-136.
- [12] Cong B T, Tsuji T, Thao P X. High-temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_{3-\sigma}$ ($0 \leq x < 1$) [J]. *Physica B*, 2004, **352**(1-4): 18-23.
- [13] Zhou Y, Matsubara I, Funahashi R, et al. Influence of Mn-site doped with Ru on the high-temperature thermoelectric performance of $\text{CaMnO}_{3-\sigma}$ [J]. *Mater Res Bull*, 2003, **38**(2): 341-346.
- [14] Damay F, Martin C, Maignan A, et al. Cation disorder and size effects upon magnetic transitions in $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganites [J]. *J Appl Phys*, 1997, **82**(12): 6181-6185.
- [15] Rodriguez-Martinez L M, Attfield J P. Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites [J]. *Phys Rev B*, 1996, **54**(22): R15622-R15625.
- [16] Kim K H, Gu J Y, Choi H S, et al. Frequency shifts of the internal phonon modes in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, **77**(9): 1877-1880.
- [17] Ohtaki M, Koga H, Tokunaga T, et al. Electrical transport properties and high-temperature thermoelectric performance of $(\text{Ca}_{0.9}\text{M}_{0.1})\text{MnO}_3$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Pb}, \text{Bi}$) [J]. *J Solid State Chem*, 1995, **120**(1): 105-111.
- [18] 张英, 闻荻江. 稀土离子掺杂 Co_2O_3 - ZnO - NiO - Fe_2O_3 陶瓷在特定波段的红外辐射性能(Eng.) [J]. *硅酸盐学报*, 2008, **36**(6): 743-747.
- [19] 欧阳德刚, 胡铁山, 罗安智, 等. 高辐射材料辐射机理的研究 [J]. *钢铁研究*, 2002(1): 40-43.
- [20] 王宝明, 苏大昭, 张光寅. 红外高辐射材料的辐射特性及辐射机制 [J]. *红外研究*, 1983(2): 55-62.