



## بررسی برخی از ویژگی‌های الکتریکی و اپتیکی منگنات کلسیم تهیه شده به روش واکنش حالت جامد و سل-ژل

سمیه کفاش، طاهره قربانی مقدم، احمد کمپانی\*، سیدمحمد حسینی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

(دریافت مقاله: ۹۱/۱/۱۹، نسخه نهایی: ۹۱/۶/۲۸)

**چکیده:** در این پژوهش، نمونه‌های  $\text{CaMnO}_3$  به دو روش واکنش حالت جامد و سل-ژل (ژل سوزی) با دمای برشتن  $800^\circ\text{C}$  تهیه شدند. ساختار و میانگین اندازه‌ی ذرات پودرهای به دست آمده به ترتیب با پراش پرتو  $X$  (XRD) و میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) بررسی شدند. نتایج نشان می‌دهند که میانگین اندازه‌ی ذرات به دست آمده از روش سل-ژل در حدود  $85\text{ nm}$  است. گاف اپتیکی نمونه‌ها از نمودار بیناب جذبی اندازه‌گیری و برای نمونه‌های تهیه شده به روش واکنش حالت جامد برابر  $3.40\text{ eV}$  و برای روش سل-ژل برابر  $3.46\text{ eV}$  به دست آمدند. همچنین تشکیل ساختار پروسکایت نمونه‌ها به روش بیناب سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. اندازه‌گیری مقاومت ویژه‌ی الکتریکی نمونه‌ها در بازه‌ی دمایی  $300\text{--}550\text{ K}$  نشان داد که با افزایش دما مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد و مقاومت الکتریکی نمونه‌ی تهیه شده به روش سل-ژل کمتر از نمونه‌ی تهیه شده به روش واکنش حالت جامد است.

**واژه‌های کلیدی:** واکنش حالت جامد؛ روش سل-ژل؛ ساختار پروسکایت؛ منگنات کلسیم.

### مقدمه

ظرفیتی است. این ترکیب‌ها، به دلیل داشتن رسانندگی الکتریکی بالا، واکنش پذیری الکترو کاتالیستی و پایداری در دمای بالا به عنوان الکتروود در محیط‌های اکسید کننده و نیز ساخت سلول‌های سوختی اکسیدی جامد (SOFC) به کار می‌روند [۳]. افزون بر این، این ترکیب‌ها به عنوان مواد ترموالکتریک اکسیدی نوع P که در ژنراتورها به کار می‌روند، بسیار مورد توجه‌اند [۴]. ساختار بلوری آن‌ها راستگوشی است که با بیراهی کوچکی از شبکه مکعبی به دست می‌آید. برای منگنات کلسیم سازوکار رسانندگی گرمایی مربوط به پرش پلارون‌های کوچک بین یون‌های دوگانه  $\text{Mn}^{3+}$  و  $\text{Mn}^{4+}$  است و با توجه به این که نیمرسانای ضعیف نوع n است، مقادیر رسانندگی گوناگونی از  $0.1$  تا  $3/6$  زیمنس بر سانتی متر در دمای اتاق گزارش شده‌اند که به مواد آغازین، روش تفجوشی و

بیش از پنجاه سال است که پژوهش‌هایی روی منگنات‌های ظرفیت مخلوط (برای نمونه  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ) انجام می‌شود. اما هنوز این دسته از مواد جزء ترکیب‌های نو به حساب می‌آیند و به خاطر کاربردهای گسترده‌شان در حوزه‌های گوناگون فناوری به گونه‌ی گسترده‌ای بررسی می‌شوند. یکی از ویژگی‌های اصلی این مواد، رابطه‌ی نزدیک بین ویژگی‌های تراپردی الکتریکی و مغناطیسی آنهاست [۱]. گذارهای فاز گوناگونی که منگنات‌های مخلوط از خود نشان می‌دهند، همانند گذار فلز عایق، فرومغناطیس به پارامغناطیس و پادفرومغناطیس به پارامغناطیس به شدت میدان مغناطیسی کاربستی بستگی دارند [۲]. منگنات کلسیم یکی از گونه‌های اکسیدهای پروسکایت و ترکیب پایه برای بسیاری از منگنات‌های چند

\* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۳۱۳۱۳۶۶، نامبر: ۸۷۹۶۹۸۳ (۰۵۱۱)، پست الکترونیکی: ahmadkompany@yahoo.com

شد. برای رسیدن به اطمینان از تشکیل فازهای مورد نظر و نیز تعیین ساختار بلوری و محاسبه‌ی ثابت‌های شبکه در دمای اتاق، از الگوی پراش پرتو X، استفاده شد. الگوهای پراش پرتوی X نمونه‌ها با استفاده از هدف مسی و قدرت تفکیک ۰/۰۲ تا ۰/۰۵ برای  $2\theta$  و در گستره‌ی زاویه‌ی ۱۰ تا ۷۰ درجه با دستگاه XRD با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم در آزمایشگاه تحقیقاتی دانشگاه دامغان تهیه شدند. پس از تعیین ساختار و گروه فضایی، اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی شرر محاسبه شد:

$$D = \frac{k\lambda}{w\cos\theta} \quad (1)$$

در این رابطه  $D$ ،  $\lambda$  و  $\theta$  و  $w$  به ترتیب اندازه‌ی بلورک‌ها، طول موج تابشی Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ )، زاویه‌ی قله‌ی براگ و پهنا در نیم ارتفاع (بر حسب رادیان) هستند.  $k$  ثابتی است که به چگونگی ریخت بلورک‌ها وابسته است و از ۰/۸۹ تا ۱/۳۹ رادیان تغییر می‌کند. در این جا  $k = 1$  انتخاب شده است. بیناب TEM از میکروسکوپ الکترونی تراکسیلی LEO912AB و بیناب‌های FTIR در گستره‌ی عدد موجی  $400$  تا  $4000$   $\text{cm}^{-1}$  از دستگاه اسپکتروفتومتر (shimadzu ۴۳۰۰) به دست آمد. اندازه‌گیری مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌ها ( $\rho$ ) در گستره‌ی دمای اتاق تا حدود  $277^\circ\text{C}$  انجام شد. برای اندازه‌گیری دما از دماسنج رقمی با دقت ۰/۱ درجه استفاده شد. نمونه‌ها را در کوره‌ی الکتریکی گرم کرده و در هر مرحله مقاومت و دمای نمونه یادداشت شدند.

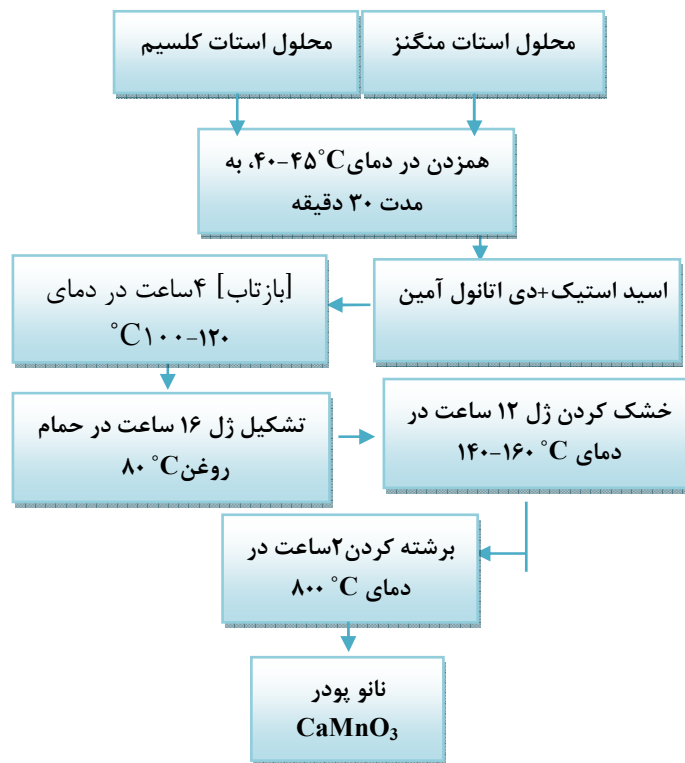
#### بحث و برداشتها

الگوهای پراش پرتو X: شکل‌های ۲ و ۳، الگوهای پراش پرتو X منگنات کلسیم در دو دمای  $700^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهند. با توجه به شکل ۲ در دمای  $700^\circ\text{C}$  شدت قله‌های وابسته به فاز راستگوشی ضعیف است، در شکل ۳ شدت زیاد قله‌ها نشان دهنده‌ی این است که ساختار پروسکایت راستگوشی به خوبی شکل گرفته است. افزون بر این، قله‌های ناخالصی وابسته به فازهای ثانویه می‌تواند به اکسید منگنز و کلسیم وابسته باشند [۸-۱۱]. ثابت‌های شبکه‌ی حاصل از تحلیل الگوی پراش، با مقادیر به دست آمده از نرم افزار Celeref همخوانی دارند و چکیده‌ی نتایج آن در جدول ۱ آورده شده‌اند [۱۲-۱۴].

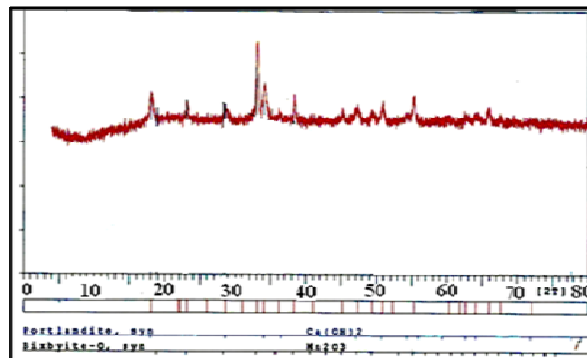
اندازه‌ی ذرات بستگی دارد [۳]. از دیدگاه رفتار مغناطیسی، این ترکیب عایق پادفررومغناطیس نوع G است، که در دمای  $120\text{K}$  به فاز پارامغناطیس گذار می‌کند [۵]. وجود کلسیم در ترکیب منگنات موجب ایجاد یون‌های  $\text{Mn}^{+4}$  و در پی آن برهم‌کنش‌های ابرتبادلی پادفررومغناطیس  $\text{Mn}^{+4}-\text{O}-\text{Mn}^{+4}$  می‌شود. برپایه‌ی گزارش‌های مورو و همکارانش [۵] و نیز ژنگ و گرین بلت [۶]، تفجوشی منگنات کلسیم در هوا و در دماهای بالاتر از  $800^\circ\text{C}$  موجب کاهش اکسیژن در نمونه می‌شود. کاهش اکسیژن، همانند تزریق الکترون به نمونه، موجب افزایش یون‌های  $\text{Mn}^{+3}$  و در پی آن ایجاد برهم‌کنش‌های تبادلی دو گانه  $\text{Mn}^{+3}-\text{O}-\text{Mn}^{+4}$  خواهد شد. در این پژوهش سنتز ترکیب  $\text{CaMnO}_3$  به دو روش واکنش حالت جامد و سل-ژل در دمای تفجوشی پایین مورد نظر است. ساختار و اندازه‌ی میانگین پودرهای حاصل از پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی تراکسیلی (TEM) بررسی شدند. همچنین از پودرهای برشته شده، نمونه‌هایی به شکل قرص تهیه و پس از تفجوشی، خواص اپتیکی و الکتریکی آنها اندازه‌گیری شدند.

#### روش کار

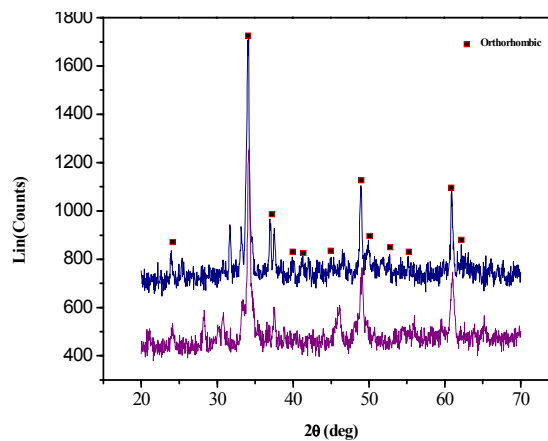
در این پژوهش پودرهای منگنات کلسیم از استات کلسیم  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  و استات منگنز  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  به دو روش واکنش حالت جامد و سل-ژل تهیه شدند. در روش واکنش حالت جامد مواد با نسبت مولی یکسان وزن و سپس درون ظرف در داری با مقداری اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) مخلوط شدند. پس از خشک کردن محلول، پودر حاصل در دماهای مختلف برشته شده و سرانجام در دمای  $800^\circ\text{C}$  ساختار پروسکایت مورد نظر شکل گرفت [۶]. در روش سل-ژل برای تهیه‌ی نانو پودر منگنات کلسیم مراحل زیر به ترتیب انجام شدند. تهیه‌ی محلول از یک فرایند گرمادهی ملایم، تشکیل کامل پیوندها و هیدروکسی‌ها و به دست آوردن یک سل مناسب و پایدار، تبخیر همگی حلال‌ها و فراهم آوردن یک ژل شفاف، فرآیند گرمادهی مستقیم در دماهای بالا برای خشک کردن ژل و باقی ماندن ترکیب‌های کربن‌دار آلی و سرانجام برشته کردن پودرهای حاصل از فرآیند خشک کردن. گردش کار تمامی مراحل انجام شده در شکل ۱ آورده شدند. از پودرهای برشته شده به دو روش یاد شده، قرص‌هایی تهیه و در دمای  $900^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت تفجوشی شدند [۳، ۷]. آهنگ گرمایش و سرمایش برای همه‌ی نمونه‌ها  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ، انتخاب



شکل ۱ گردش کار روش سل-ژل برای تهیه‌ی نانو پودر  $\text{CaMnO}_3$ .



شکل ۲ الگوی پراش پرتو X نمونه تهیه‌ی شده به روش سل-ژل برشته شده در دمای  $700^\circ\text{C}$ .



شکل ۳ الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های تهیه شده به روش الف) واکنش حالت جامد و ب) سل-ژل پس از برشته‌ن در دمای  $800^\circ\text{C}$ .

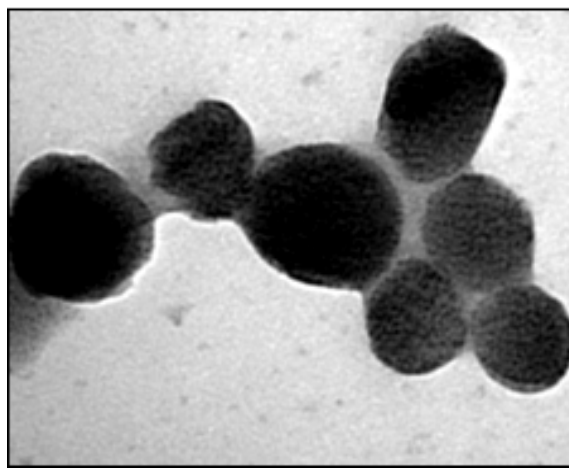
جدول ۱ نتایج به دست آمده از آنالیز پراش پرتو ایکس.

روش	دمای برشتن (°C)	زاویه $2\theta$ (درجه)	$d_{hkl}$	$hkl$	فاز	پارامتر شبکه (Å)
واکنش حالت جامد	۸۰۰	۳۴,۰۶۸	۲,۶۲	۲۲۰	راستگوشی	$a = ۵,۳۵$
		۴۸,۹۴۷	۱,۸۵	۱۰۰		$b = ۷,۳۴$
		۶۰,۸۸۸	۱,۵۲	۱۲۲		$c = ۵,۲۸$
سل-ژل	۸۰۰	۳۴,۱۷۴	۲,۶۲	۲۲۰	راستگوشی	$a = ۵,۲۸$
		۴۸,۰۷۸	۱,۸۵	۱۰۰		$b = ۷,۴۵$
		۶۰,۹۹	۱,۵۱	۱۲۲		$c = ۵,۲۶$

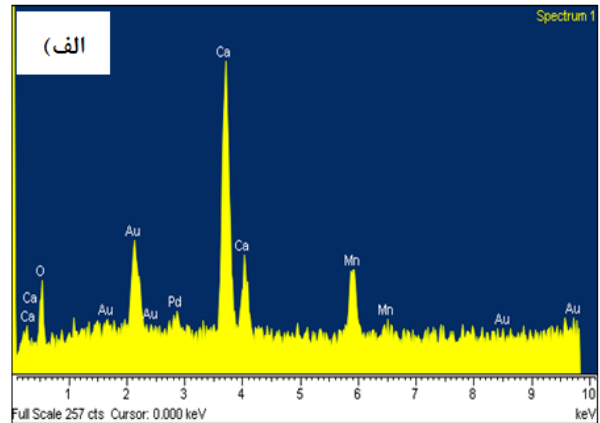
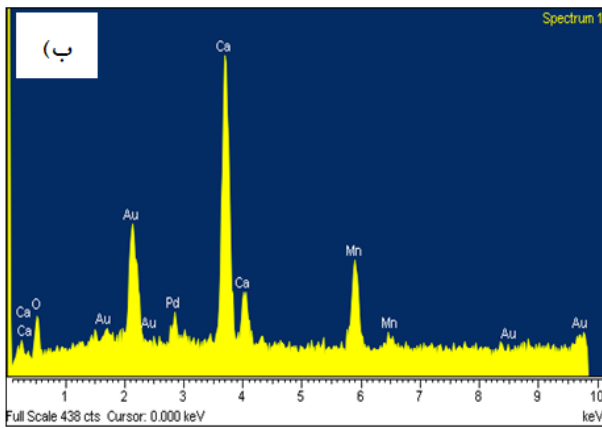
مربوط به نمونه‌های منگنات کلسیم آورده شده‌اند. در هر دو بیناب، دو قله جذبی در گستره‌ی  $۴۰۰\text{ cm}^{-۱}$  تا  $۶۵۰\text{ cm}^{-۱}$  دیده می‌شوند که می‌تواند به نوسان‌های کششی پیوندهای فلز-اکسیژن (M-O) و خمشی پیوندهای اکسیژن-فلز-اکسیژن (O-M-O) در ساختار پروسکایت  $\text{CaMnO}_3$  وابسته باشند [۱۵]. در بیناب عبوری مربوط به نمونه‌ی تهیه شده به روش واکنش حالت جامد در گستره‌ی  $۵۵۰\text{ cm}^{-۱}$  قله‌ی جذبی وابسته به پیوند O-Mn-O است که در نمونه‌ی تهیه شده به روش سل-ژل دیده نمی‌شود. معمولاً قله‌های دیده شده در  $۱۳۰۰\text{ cm}^{-۱}$  تا  $۱۷۳۰\text{ cm}^{-۱}$  می‌توانند مربوط به ارتعاش‌های کششی  $\text{COO}$  و ارتعاش‌های خمشی  $\text{CH}_3$  وابسته باشند که ممکن است نوسان‌های خمشی وابسته به مولکول‌های آب نیز در این ناحیه وجود داشته باشند. افزون بر این پیوندهای دیده شده در ناحیه‌ی  $۲۸۰۰\text{ cm}^{-۱}$  تا  $۳۰۰۰\text{ cm}^{-۱}$  به ارتعاش‌های متقارن و نامتقارن کششی گروه  $\text{CH}_3$  وابسته‌اند و در ناحیه‌ی

تصویر میکروسکوپ الکترونی TEM: برای بررسی شکل و تعیین اندازه‌ی دقیق نانو ذرات تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) بهره گرفته شد. شکل ۴، تصویر TEM حاصل از پودر  $\text{CaMnO}_3$  تهیه شده به روش سل-ژل و برشته شده در دمای  $۸۰۰^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد. با توجه به آن، دیده می‌شود که نانو ذرات کروی هستند و میانگین اندازه، نانو ذرات حدود  $85\text{ nm}$  است.

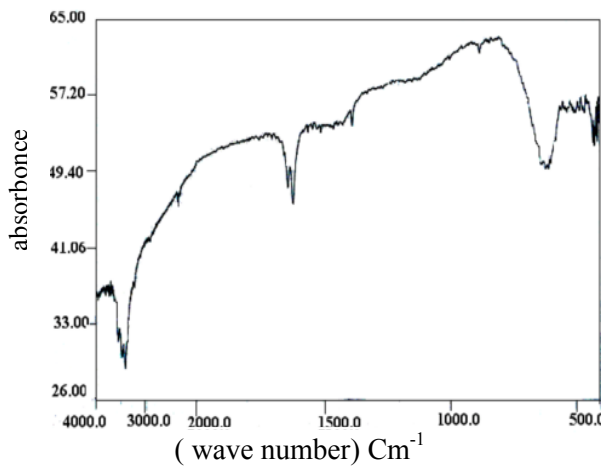
بیناب EDS: بیناب پراکندگی انرژی (EDS) به دست آمده از پودرهای تهیه شده به روش واکنش حالت جامد و سل-ژل برشته شده در دمای  $۸۰۰^\circ\text{C}$  در شکل ۵ آورده شده است. بررسی این بیناب روشی استاندارد برای شناسایی و مقایسه‌ی نسبت عناصر در نمونه است. با توجه به شکل ۵ نسبت  $\frac{\text{Ca}}{\text{Mn}}$  در هر دو نمونه بیشتر از یک است. قله‌های ریز  $\text{Au}$  و  $\text{Pd}$  به پوشش طلا و وسایل به کار رفته در بیناب گیری وابسته‌اند. بیناب عبوری FTIR: در شکل‌های ۶ و ۷ بیناب‌های FTIR



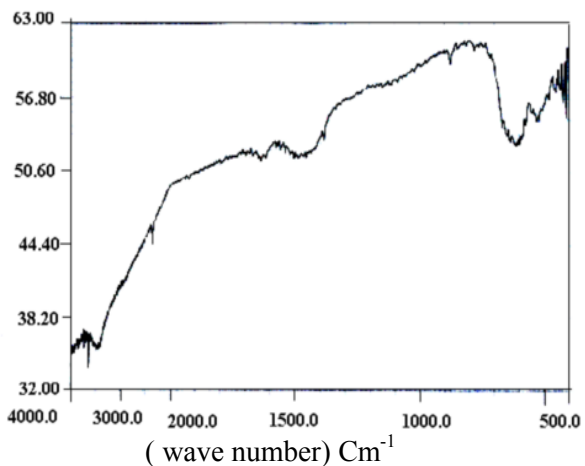
شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM از نمونه‌ی پودر تهیه شده به روش سل-ژل.



شکل ۵. بیناب‌های EDS نمونه‌های تهیه شده به روش (الف) واکنش حالت جامد و (ب) سل-ژل.



شکل ۷. بیناب FTIR عبوری از نمونه تهیه شده به روش سل-ژل.



شکل ۶. بیناب FTIR عبوری از نمونه تهیه شده به روش واکنش حالت جامد.

$$\alpha = \frac{2.303 \times A}{D(\text{nm})} \quad (2)$$

که در آن  $A$  مقدار جذب اپتیکی پودرها و  $D$  میانگین اندازه ی بلورک‌های به دست آمده از رابطه‌ی شرر است. همچنین از فرمول معروف تاوک که در زیر آورده شده است می‌توان گاف انرژی ( $E_g$ ) را به دست آورد [۱۶].

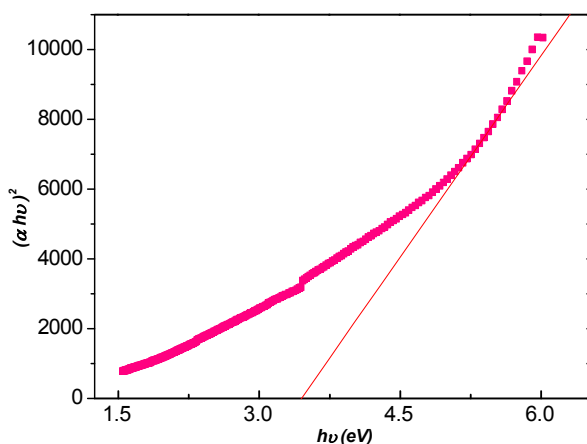
$$ahv = \alpha \cdot (E_g - hv)^n \quad (3)$$

در این رابطه  $\alpha$  ضریب جذب،  $h\nu$  انرژی فوتون فرودی،  $\alpha$  یک ثابت است و نمای  $n$  نوع گاف اپتیکی را مشخص می‌کند.  $\text{CaMnO}_3$  دارای گاف مستقیم است [۱۷، ۱۸] و بنابراین می‌توان گاف اپتیکی منگنات کلسیم را از شیب نمودار  $(ahv)^2$  بر حسب  $h\nu$ ، به دست آورد. نمودار  $(ahv)^2$  بر حسب  $h\nu$

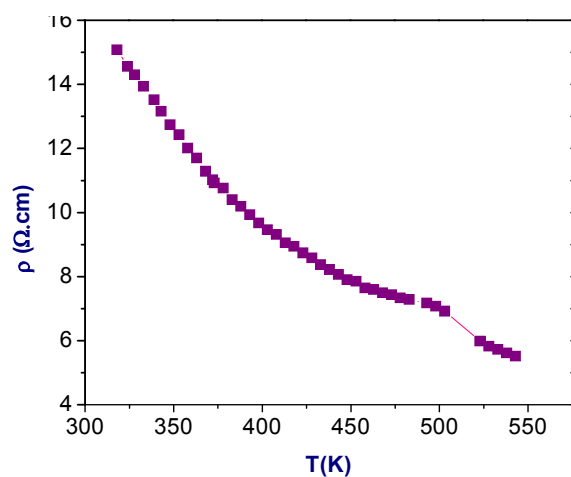
$3000 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3600 \text{ cm}^{-1}$  همپوشانی بسامدهای OH در گروه‌های فلزی متصل به گروه OH و نوسان‌های کششی هیدروکسیل آزاد وابسته به مولکول‌های الکل در ژل است [۱۵، ۱۰]. از تمام این بررسی‌ها و با برازش بیناب‌های EDS و FTIR به این نتیجه می‌رسیم که قله جذبی اول در گستره‌ی عدد موج  $400 \text{ cm}^{-1}$  وابسته به Ca-O و قله‌ی جذبی دوم در گستره‌ی عدد موج  $600 \text{ cm}^{-1}$  وابسته به Mn-O است.

#### ویژگی‌های نوری در ناحیه‌ی UV

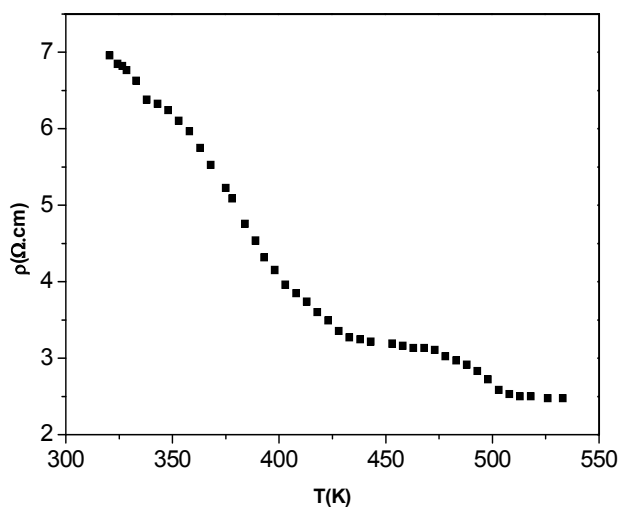
برای به دست آوردن گاف اپتیکی از نمونه‌ها در ناحیه فرابنفش ( $\lambda = 200\text{-}400 \text{ nm}$ ) بیناب جذبی گرفته شد، که از آن می‌توان ضریب جذب پودرها را بنا بر رابطه‌ی زیر محاسبه کرد:



شکل ۹ نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  برای نمونه پودر  $\text{CaMnO}_3$  تهیه شده به روش سل-ژل.



شکل ۱۰ نمودار تغییرات مقاومت ویژه نسبت به دما برای قرص تهیه شده از پودرهای سنتز شده به روش واکنش حالت جامد.



شکل ۱۱ نمودار تغییرات مقاومت ویژه نسبت به دما برای قرص تهیه شده از پودرهای سنتز شده به روش سل-ژل.

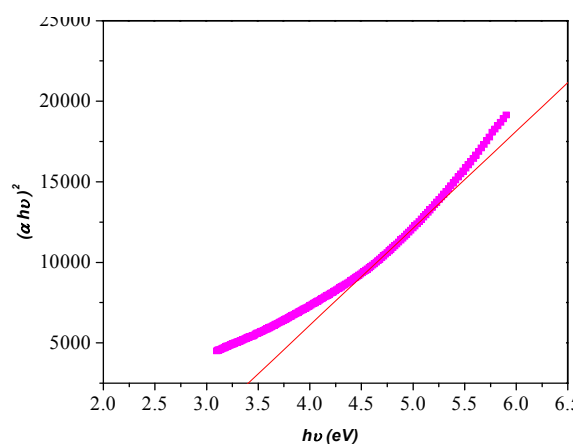
برای نمونه‌ی برشته شده در دمای ۸۰۰ درجه‌ی سلسیوس در شکل‌های ۸ و ۹ آورده شده‌اند که با توجه به این نمودارها گاف اپتیکی محاسبه شده در نمونه‌ی تهیه شده به روش سل-ژل ۳/۴۶ الکترون ولت و با روش واکنش حالت جامد ۳/۴۰ الکترون ولت است [۱۹].

#### اندازه گیری مقاومت ویژه الکتریکی

برای اندازه‌گیری مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌ها ( $\rho$ ) از مدار ساده‌ای استفاده شد که در آن وجوه بالا و پایین قرص‌ها را به میلی اهم متر دیجیتالی وصل کرده و مقاومت ویژه‌ی ( $\rho$ )، با این فرض که در اثر گرمای نمونه تغییر بعد ندهد، از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (۴)$$

نتایج اندازه‌گیری  $\rho(T)$  برای نمونه‌های تهیه شده به روش واکنش حالت جامد و سل-ژل، در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ آورده شده‌اند. از مقایسه‌ی دو نمودار، با توجه به سازوکار رسانندگی الکتریکی در منگنیت‌ها یک گذار نیم‌رسانا-فلز در بازه‌ی دمایی ۴۵۰-۵۰۰ کلوین دیده می‌شود. علت این رفتار می‌تواند به گذار ساختار از حالت راستگوشی به لوزی رخ باشد، در نتیجه مقاومت در این بازه‌ی دمایی افزایش می‌یابد. کاهش مقاومت نیز در بالای دمای گذار می‌تواند به کاهش بی‌نظمی شبکه (ساختار راستگوشی اولیه) وابسته باشد، چون این تغییر در ساختار بلوری موجب کاهش انرژی گاف شد، بنابراین رسانندگی افزایش و مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد.



شکل ۸ نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  برای نمونه پودر  $\text{CaMnO}_3$  تهیه شده به روش واکنش حالت جامد.

## برداشت

پودرهای  $\text{CaMnO}_3$  به دو روش واکنش حالت جامد و سل-ژل در دمای برشتن  $800^\circ\text{C}$  تهیه شدند. ساختار و اندازه ی پودرهای به دست آمده از پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و بیناب پراکندگی انرژی (EDS) سرشتی یابی شدند. گاف اپتیکی نمونه‌ها از نمودار بیناب جذبی بررسی و مشخص شد که برای نمونه‌های تهیه شده به روش سل-ژل مقدار گاف  $3.46\text{ eV}$  و برای نمونه‌های تهیه شده به روش واکنش حالت جامد  $3.40\text{ eV}$  است. همچنین تشکیل ساختار پروسکایت نمونه‌ها به روش بیناب سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) بررسی و ارزیابی شدند. اندازه‌گیری مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌ها در بازه‌ی دمایی  $300\text{--}550\text{ K}$  نشان داد که با افزایش دما مقاومت الکتریکی در هر دو نوع نمونه‌ها کاهش می‌یابد.

## مراجع

- [6] Qingdi Zhou, Brendan J. Kennedy, "Thermal expansion and structure of orthorhombic  $\text{CaMnO}_3$ ", J. Phys. Chem. Solids 67, (2006) 1595–1598.
- [7] H. Taguchi, Y. Kuniyoshi, M. Nagao, "Synthesis of  $\text{CaMnO}_3$  and electrical properties under various relative pressures of water vapor", J. Mater. Sci. let, (2004) 675-676.
- [8] J.W. Park, D.H. Kwak, S.H. Yoon, S.C. Choi, "Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted  $\text{CaMnO}_3$  at high temperature", J. Alloys Compd 478, (2009) 550-555.
- [9] Izaskun Gil de Muro, Maite Insausti, Luis Lezama, Teo' filo Rojo, "Morphological and magnetic study of  $\text{CaMnO}_3$ -x oxides obtained from different routes", J. Solid State Chem 178, (2005) 928–936.
- [10] D. Flahaut, T. Mihara and R. Funahashi, N. Nabeshima, K. Lee, H. Ohta and K. Koumoto, "Thermoelectrical properties of A-site substituted  $\text{Ca}_{1-x}\text{RexMnO}_3$  system", j. Appl. Phys 100, (2006) 084911.
- [11] Anita Dasu, "Studies of Mixed-Anion Manganites and Other Compounds", Youngstown state university, 23August, (2008).
- [12] W. Paszkowicz, J. Piętosza, "on the orthorhombic distortion of  $\text{CaMnO}_3$ - $\delta$ ", Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, al. Lotnikow 32/46, (2007) 02-668 Warsaw, Poland.
- [13] M.E. Melo Jorge, A. Correia dos Santos, M.R. Nunes, "Effects of synthesis method on stoichiometry, structure and electrical conductivity of  $\text{CaMnO}_3$ - $\delta$ ", Int. J. Inorg. Mater 3, (2001) 915–921.
- [14] M. E. Melo Jorge, M. R. Nunes, R. Silva Maria, D. Sousa, "Metal-Insulator Transition Induced by Ce Doping in  $\text{CaMnO}_3$ ", Chem. Mater 17, (2005) 2069-2075.
- [15] P. Duran, J. Tartaj, F. Robio, C. Moure, O.Pena, "Preparation and power characterization of spinle-type  $\text{CoxNiMn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0/2 \leq x \leq 1/2$ ) by the ethylene glycol-metal nitrate polymerized complex process", J. Eur. Ceram. Soc 24, (2004) 3035-3042.
- [1] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, "Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation", Phys. Rep 344, (2001) 1-153.
- [2] J. A. Souza, J. J. Neumeier, R. K. Bollinger, B. McGuire, C. A. M. dos Santos, H. Terashita, "Magnetic susceptibility and electrical resistivity of  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$ , and  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.13 \leq x \leq 0.45$ ) in the temperature range 300–900 K", Phys. Rev. B 76, (2007) 024407.
- [3] S. Boskovi, J. Duki, B. Matovi, Lj. Zivkovic, M. Vlaji, V. Krsti, "Nanopowders properties and sintering of  $\text{CaMnO}_3$  solid state reactions", J. Alloys Compd, (2008) 282–287.
- [4] J. W. Park, D.H. Kwak, S.H. Yoon, S.C. Choi, "Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted  $\text{CaMnO}_3$  at high temperature", J. Alloys Compd 487, (2009) 550–555.
- [5] I. Gil de Muro, M. Insausti, L. Lezama, T. Rojo, "Morphological and magnetic study of  $\text{CaMnO}_3$ - $\delta$  oxides obtained from different routes", J. Solid State Chem 178 (2005), 928-936.

- [18] L. V. Nomerovannaya, A. A. Makhnev, A. M. Balbashov, "Ellipsometric Study of the Optical Properties of  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$  Single Crystals ( $x=0-0.2$ ) under  $n$ -Type Doping", Fiz. Tverd. Tela 2, (2006) 291-296
- [19] Satadeep Bhattacharjee, Eric Bousquet, Philippe Ghosez, "Engineering Multiferroism in  $\text{CaMnO}_3$ ", Phys. Rev. Lett 102, (2009) 117602.
- [16] Y .P. Jiang, X. G. Tang, Q. X. Liu, Q. Li, A. L. Ding, "Optical properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  thin film on Pt-coated Si substrates measured spectroscopic ellipsometry in UV-vis-NIR region", Mater. Sci. Eng. B 137, (2007) 304-309.
- [17] J. R. Sun, S. Y. Zhang, B. G. Shen, H. K. Wong, "Rectifying and photovoltaic properties of the heterojunction composed of  $\text{CaMnO}_3$  and Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$ ", Appl. Phys. Lett., 86, (2005) 053503.