

A. I. Oborina, I. V. Trifanov, B. N. Ismailov, I. V. Sterekhov

## TECHNOLOGICAL SUPPORT OF QUALITY DURING MANUFACTURE OF PIPES OF WAVEGUIDES OF EXTREMELY-HIGH FREQUENCY BAND

*Results of researches of technological parameters during manufacture of pipes of waveguides from 32NKD alloy by method of mandreling.*

*Keywords: waveguide, tool – mandrel, value of pressing, shrinkage, surface roughness.*

© Оборина А. И., Трифанов И. В., Исмаилов Б. Н., Стерехов И. В., 2012

УДК 537.6; 537.9

С. И. Попков, С. В. Семенов, А. В. Шабанов, Н. В. Волков, Н. В. Михашенок

## ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ $La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3$ \*

*Методом оптической зонной плавки отработаны режимы роста и синтезированы монокристаллы  $La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3$ . Рентгеноструктурные исследования, рентген-флюоресцентный анализ, а также проведенные исследования намагниченности и сопротивления указывают на то, что получены высококачественные монокристаллы.*

*Ключевые слова: монокристалл манганита, оптическая зонная плавка.*

Замещенные оксиды марганца или манганиты  $R_{1-x}A_xMnO_3$  (R – трехвалентные редкоземельные ионы  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  и др., А – двухвалентные ионы  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) до сих пор остаются предметом интенсивных исследований, поскольку данные материалы обладают богатой фазовой диаграммой и их физические свойства оказываются чувствительными к различным внешним воздействиям, таким как магнитное и электрическое поле, транспортный ток, оптическое облучение [1–6]. Это делает материалы на основе манганитов перспективными для практических применений в устройствах спинтроники. Такое многообразие свойств объясняется примесным фазовым расслоением в системах на субмикронном масштабе [5; 6], которое обычно реализуется в виде сосуществования проводящей ферромагнитной и диэлектрической фазы с локализованными носителями. Присущий манганитам эффект колоссального отрицательного магнитосопротивления объясняется увеличением доли проводящей ферромагнитной фазы под действием магнитного поля [1; 5; 6]. Основное состояние замещенных манганитов определяется такими факторами, как катионные радиусы атомов в позициях R, а также их разупорядочением [1]. Оно может быть как ферромагнитным металлическим, так и антиферромагнитным с зарядовым упорядочением, как, например, в системах  $Pt_{0,65}(Ca_xSr_{1-x})_{0,35}MnO_3$  [7] и  $La_{0,7-x}Nd_xPb_{0,3}MnO_3$  [8]. Такое изменение основного состояния в манганитах при допировании связано с конкуренцией различных взаимодействий, имеющих очень близкие значения по энергии, что позволяет

системе находиться в состоянии фазового расслоения, при котором возможно сосуществование двух фаз с различными магнитными и электронными свойствами. Именно это и позволяет легко менять свойства системы при внешних воздействиях.

Цель данной работы заключается в отработке методики выращивания высококачественных кристаллов на примере системы  $La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3$ . Кроме того, необходимо составить характеристику на получение монокристалл.

*Синтез.* Рост кристаллов был осуществлен в печи оптической зонной плавки FZ-T-4000-H (Crystal systems, Япония). Скорость роста составляла 5 мм в час, диаметр полученного стержня ~5 мм, длина ~9 см, мощность галогенных ламп  $4 \times 1\,000$  Вт, печи FZ-T-4000-H – 72 % от максимального значения (что приблизительно соответствует температуре плавления данного состава  $t_m \sim 2200\text{--}2300$  °С). В нашем синтезе мы использовали в качестве газовой среды воздух, который продувался через зону плавления со скоростью 1 л/мин. При таком режиме стабильный монокристалл  $La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3$  начал стабильно расти с 6 см. Прекурсорами к поликристаллическому стержню, из которого получался монокристалл являлись следующие составы:  $MnO_2$  (99,9 % metal basis),  $CaCO_3$  (99,5 % metal basis) и  $La_2O_3$  (99,995 % metal basis), которые смешивались и перетирались до однородного состояния. Полученная смесь гидростатически прессовалась в цилиндрические стержни диаметром 5–8 мм и 50–120 мм длиной. Стержни спекались на воздухе при температуре 1450 °С в течение 10 ч.

\*Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 8365.

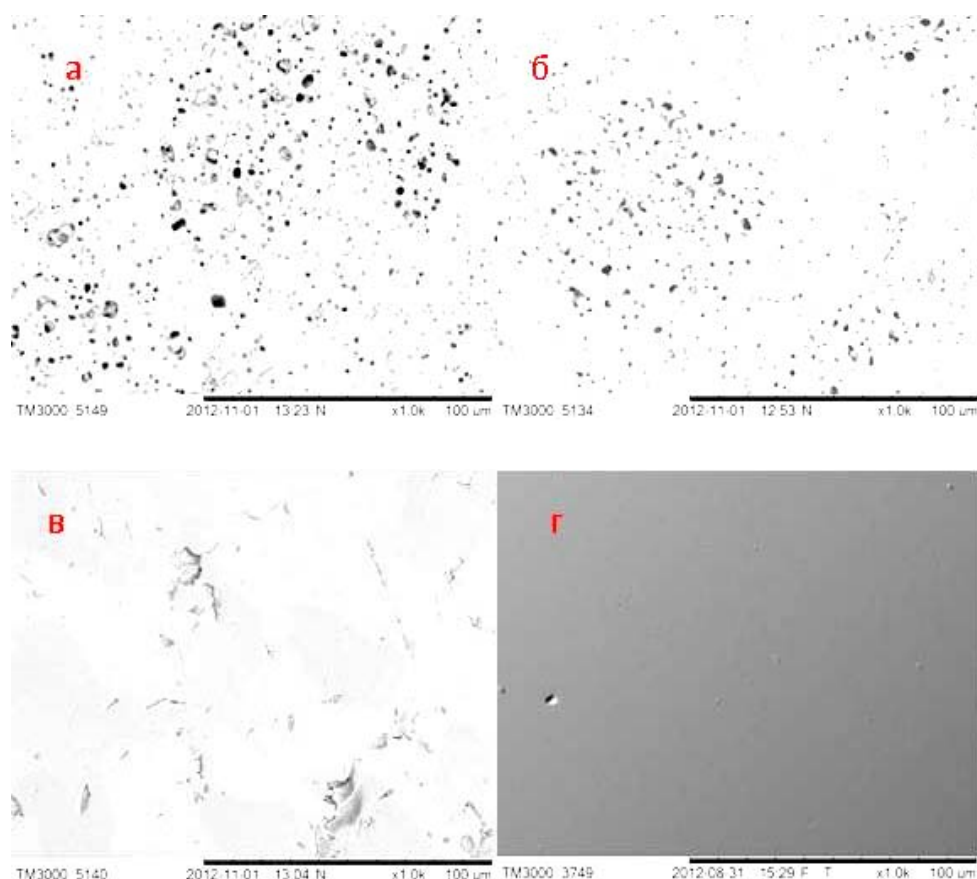


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия перпендикулярных срезов образца на различных этапах роста: а – начальная выращенная заготовка; б, в – промежуточные этапы роста; г – конечный этап стабильного роста

Морфология образца по мере роста меняется: из исходного поликристалла, обладающего пористой структурой, в конечном итоге синтезируется однородный монокристалл (рис. 1). Рентгено-флуоресцентный анализ (РФА) среза показал, что соотношение элементов соответствует химической формуле  $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ .

Монокристаллы  $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$  обладают ромбической структурой. Таким образом, в процессе синтеза был получен высококачественный монокристалл диаметром 0,5 см, длиной 3 см, пригодный для дальнейших исследований.

Измерения температурных зависимостей сопротивления образца  $R(T)$ , температурных и полевых зависимостей намагниченности  $M(T)$  и  $M(H)$  при значениях внешнего магнитного поля до 9 Т проводились на установке PPMS – 6000 (Quantum Design) (рис. 2). По данным РФА, одним из основных параметров, характеризующих различие данных срезов образцов (см. рис. 1), является отношение  $\text{Ca}/\text{Mn}$  в соединении  $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ . Оказалось, что данное отношение меняется по мере роста монокристалла. Таким образом, по мере роста кристалла наблюдается перераспределение кальция по длине стержня и достижение его равновесного содержания при стабильном росте монокристалла (срез (г)), что соответствует исходной закладке элементов.

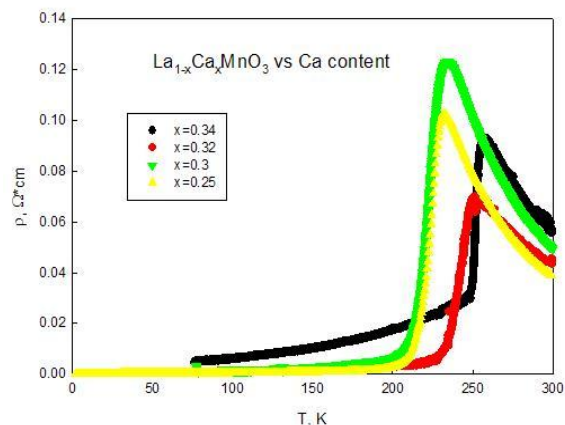


Рис. 2. Зависимости  $\rho(T)$  для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  от содержания кальция  $x = 0,25; 0,3; 0,32; 0,34$

Также на рис. 2 видно, что температура перехода металл-диэлектрик монотонно уменьшается с уменьшением концентрации кальция, что полностью согласуется с фазовой диаграммой системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [5]. Следует отметить, что одним из критериев, характеризующих качество синтезируемых образцов замещенных манганитов лантана, является амплитуда изменения сопротивления после перехода металл-диэлектрик (рис. 3).

Максимальное уменьшение сопротивления после перехода металл-диэлектрик (практически на три порядка) демонстрирует образец с  $x = 0,25$ . Такое значение соответствует лучшим кристаллам, синтезируемым в мире. Именно этот образец и исследуется в дальнейшем.

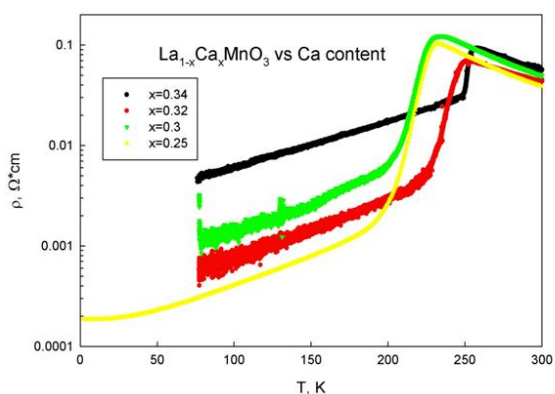


Рис. 3. Зависимости  $\rho(T)$  в координатах  $\ln(\rho) - T$

Для проведения магнитотранспортных исследований из синтезированного монокристаллического стержня был выпилен прямоугольный образец с размерами  $2 \times 2 \times 5 \text{ мм}^3$ , на котором проводились транспортные измерения и получены зависимости удельного электросопротивления  $\rho(T)$  при различных значениях внешнего магнитного поля  $H = 0$  и 9 Тесла (рис. 4). Зависимости  $\rho(T, H)$  имеют типичный для замещенных манганитов лантана вид, характеризуются переходом металл-диэлектрик, и отрицательным магнитосопротивлением (MR). Значение  $\text{MR} = [(\rho(0T) - \rho(9T)) / \rho(0T)]$  при  $T = 232 \text{ К}$  (температура перехода металл-диэлектрик) составляет 97 %.

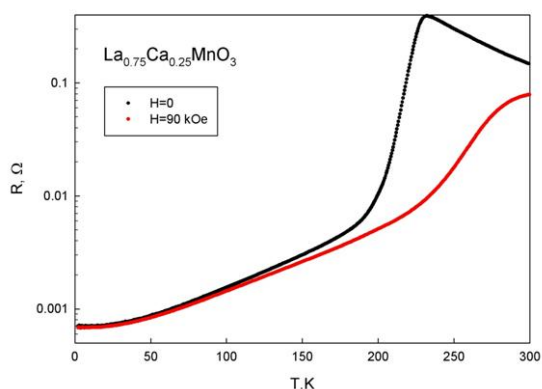


Рис. 4. Зависимости  $R(T)$  монокристалла  $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$  во внешних магнитных полях  $H = 0, 90 \text{ кЭ}$

При измерении монокристалла  $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$  была получена температурная зависимость намагниченности, измеренная во внешнем магнитном поле  $H = 10 \text{ кЭ}$ , которая является типичной для ферромагнетика (температура Кюри  $T_C = 240 \text{ К}$ ) (рис. 5). Эта температура близка к температуре перехода металл-

диэлектрик и составляет  $T_M = 232 \text{ К}$ . Такое расхождение  $T_C$  и  $T_M$  типично для качественных монокристаллов замещенных манганитов лантана.

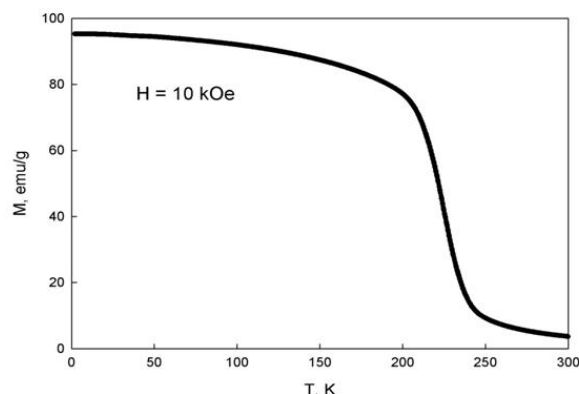


Рис. 5. Зависимость  $M(T)$  монокристалла  $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ , снятая во внешнем магнитном поле,  $H = 10 \text{ кЭ}$

Таким образом, в ходе работ по синтезу оксидных монокристаллов методом оптической зонной плавки отработаны режимы роста и синтезированы высококачественные монокристаллы состава  $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ . Рентгеноструктурные исследования, рентген-флюоресцентный анализ, а также проведенные исследования намагниченности и сопротивления указывают на то, что получены высококачественные монокристаллы.

### Библиографические ссылки

1. Intrinsic inhomogeneity in a  $(\text{La}_{0,4}\text{Eu}_{0,6})_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$  single crystal: Magnetization, transport, and electron magnetic resonance studies / N. Volkov, G. Petrakovskii, K. Patrin et al. // Phys. Rev. 2006. B 73. P. 104401.
2. Visualization of the Local Insulator-Metal Transition in  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  / M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, Y. Tokura // Science. 1998. Vol. 280. P. 1925.
3. Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites / A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura // Nature. 1997. Vol. 388. P. 50–52.
4. T. Wu, J.F. Mitchell Creation and annihilation of conducting filaments in mesoscopic manganite structures // Phys. Rev. 2006. B Vol. 74. P. 214423.
5. Tokura Y. Colossal magnetoresistive oxides (Advances in Condensed Matter Science) // New York Taylor & Francis Ltd. 2000.
6. Нараев Э. Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // УФН Т. 1996. 166. № 8. С. 833.
7. Bandwidth-control-induced insulator-metal transition in  $\text{Pr}_{0,65}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0,35}\text{MnO}_3$  and  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  / H. Yoshizawa, R. Kajimoto, H. Kawano // Phys. Rev. 1997. B. Vol. 45. P. 2729.
8. Effect of rare-earth-site cations on the physical properties of  $\text{La}_{0,7-y}\text{Nd}_y\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$  single crystals / N. Ghosh, S. Elizabeth, H. L. Bhat et al. // Phys. Rev. 2004. B. Vol. 70. P. 184436.

S. I. Popkov, S. V. Semenov, A. V. Shabanov, N. V. Volkov, N. V. Mikhashenok

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF HIGH-QUALITY SINGLE CRYSTALS  $La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3$** 

*Growth modes of single crystals  $La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3$  are developed with optical floating zone technique. X-ray, RFA, magnetization and resistivity studies performed on the crystals point out that high-quality single crystals are obtained.*

*Keywords: single crystal of manganite; optical floating zone technique.*

© Попков С. И., Семенов С. В., Шабанов А. В., Волков Н. В., Михашенок Н. В., 2012

УДК 29.19.22

В. Н. Саунин, С. В. Телегин

**МАГНИТОЖЕСТКИЕ ПЛАЗМОНАПЫЛЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ  
НА ОСНОВЕ SM-CO-СПЛАВОВ**

*Предложен способ получения магнито жестких покрытий методом плазменного напыления на основе Sm-Co сплавов, полученных электродуговым методом. Исследовано влияние технологических параметров процесса напыления и термообработки на структуру и магнитные свойства покрытий.*

*Ключевые слова: сплав Sm-Co, коэрцитивная сила, плазмотрон, напыление.*

Магнито жесткие материалы характеризуются высокими значениями остаточной индукции  $B_r$ , коэрцитивной силы  $H_c$ , а также максимальной магнитной энергией. Кроме этого, магнитные свойства должны быть стабильными во времени [1] и при воздействии окружающей среды, а именно: механических нагрузках [2], радиации, наличии внешних магнитных полей или ферромагнитных масс, температуры [3–5].

Редкоземельные элементы могут с переходными металлами и незаполненной электронной 3d-оболочкой образовывать соединения, названные интерметаллическими. При комнатной температуре они являются ферромагнетиками и характеризуются очень сильным магнитным полем – остаточной индукцией почти вдвое большей, чем у ферритов, высоким значением размагничивающего поля (коэрцитивной силой) и магнитной энергией, уровень которой превосходит все максимальные значения, известные еще до появления этих соединений. Они имеют чрезвычайно высокую магнитокристаллическую анизотропию с полями, достигающими 300 кЭ, и намагничиванием до насыщения, близкого к 12 000 Гс.

Сплав  $RCO_5$ -системы (редкоземельный металл-кобальт) из числа многих интерметаллических соединений имеет гексагональную структуру с низкой симметрией, высокую магнитную кристаллографическую анизотропию, сравнительно высокую температуру Кюри и высокое значение намагниченности насыщения. Магнитные моменты редкоземельных металлов и кобальта действуют параллельно, поэтому в качестве материалов для постоянных магнитов желательно применять соединения кобальта ( $RCO_5$ ) с редкоземельными металлами: иттрием, лантаном, церием, празеодимом, самарием и другими металлами.

Магнитные характеристики постоянных магнитов, полученных литьем из интерметаллических соединений, зависят:

- от состава сплава;
- чистоты входящих в него элементов;
- влияния входящих в него элементов;
- способа плавки и использованной атмосферы;
- стабилизирующей термической обработки (оптимальная температура стабилизирующего отжига, продолжительность отжига, атмосфера в печи, критическая скорость охлаждения), температуры и продолжительности отпуска;
- структуры сплава.

Перечисленные факторы определяют сложность поставленной задачи установления оптимальных условий тем более, что взаимозависимость факторов не поддается расчету.

Фирма Philips изготовила магнит из стандартного соединения  $SmCo_5$  с характеристиками:  $B_r = 8,7$  кГс,  $H_c = 8,4$  кЭ,

$$(BH)_{\max} = 18,5 \text{ МГс} \cdot \text{Э}.$$

Если при изготовлении порошковых магнитов на основе соединений  $RCO_5$  обеспечить высокую плотность, то стабильность характеристик этих магнитов повышается.

У сплавов редкоземельных элементов с кобальтом большая спонтанная намагниченность достигается лишь в тех соединениях, у которых подрешетки редкоземельного элемента и кобальта дают ферромагнитное упорядочение. Для оптимального использования большой спонтанной намагниченности в постоянном магните необходимо создать совершенную текстуру высокой плотности, что достигается специальными способами прессования и спекания.