

## 烧结温度对 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 结构及电学性能的影响

孙淑苗, 于 洋, 米 乐, 于 云, 曹韞真, 宋力昕

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院特种无机涂层重点实验室, 上海 200050)

**摘 要:** 采用传统固相反应法合成了双掺杂  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.15$ ) 粉体, 研究了烧结温度对  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.15$ ) 结构、微观形貌和金属-绝缘体相转变温度的影响规律。结果表明: 烧结温度的升高对微观形貌及结构影响较小, 双掺杂有效改善了材料体系的相转变温度。当烧结温度为  $1400^\circ\text{C}$ , 掺杂量  $x=0$  增加至  $x=0.05$  时, 材料体系为正交相, 相转变温度从  $-20^\circ\text{C}$  升高至  $6^\circ\text{C}$ 。掺杂量继续增加至  $x=0.15$ , 材料体系从正交相转变为六方相, 相转变温度升高至  $17^\circ\text{C}$ 。当掺杂量相同时, 相转变温度随烧结温度的升高而升高。具有上述智能相变特性的材料体系可以作为长寿命卫星主动热控技术的重要候选材料。

**关 键 词:**  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  陶瓷; 烧结温度; 相转变温度

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Effect of Sintering Temperature on Structure and Electric Performance of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Ceramic

SUN Shu-Miao, YU Yang, MI Le, YU Yun, CAO Yun-Zhen, SONG Li-Xin

(Key Laboratory of Inorganic Coating Materials CAS, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academic of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Double-doped  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.15$ ) powders were synthesized by traditional solid-state reaction method. Effects of sintering temperature on structure, micro morphology and metal-insulator phase transition temperature of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ceramic were systemically studied. The results showed that sintering temperature had little influence on crystallinity or micro morphology of as-prepared ceramic, while double-doping effectively changed the phase transition temperature of the ceramics. When the ceramics sintered at  $1400^\circ\text{C}$ , the metal-insulator phase transition temperature increased from  $-20^\circ\text{C}$  to  $6^\circ\text{C}$  and the ceramics stabilized in orthorhombic structure as the doping level varying from  $x=0$  to  $x=0.05$ . At the doping level  $x=0.15$ , the crystal structure changed from rhombohedral to orthorhombic and the metal-insulator transition temperature was  $17^\circ\text{C}$ . Under the same doping concentration, the metal-insulator phase transition temperature of the ceramics increased with the increase of sintering temperature. The above mentioned material may be an ideal candidate for active thermal control technology of long life satellites.

**Key words:**  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ceramic; sintering temperature; The metal-insulator phase transition temperature

钙钛矿结构掺杂锰酸镧  $\text{LaMnO}_3$  类材料在一定温度区间具有金属-绝缘体的相变特点, 通常采用二价碱金属, 如  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  等一种或两种低

价阳离子替代绝缘体  $\text{LaMnO}_3$  中的部分高价  $\text{La}^{3+}$  离子得到  $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)(\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x)\text{O}_3$ 。双交换掺杂量  $x$  在特定范围内时,  $\text{LaMnO}_3$  在一定温度范围内发生

金属-绝缘的可逆相转变,由此引发其光热与电性能的变化,在相变温度以上时表现为绝缘态,具有较高的辐射率。在相变温度以下时表现为金属态,具有较低的辐射率。因此  $\text{LaMnO}_3$  具有随环境温度变化可自适应调控辐射率的特性。该类材料是航天器主动热控技术的理想候选材料<sup>[1-5]</sup>。

通常,航天器的实际工作温度区间为 $-20^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$ ,为实现该温度区内辐射率的最大变化值,相转变温度的最佳区间在 $0^\circ\text{C}\sim 10^\circ\text{C}$ 。目前,研究较多的二价取代主要是  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  ( $r_{\text{Ba}^{2+}}=0.161\text{ nm}$ ,  $r_{\text{Sr}^{2+}}=0.144\text{ nm}$ ,  $r_{\text{Ca}^{2+}}=0.134\text{ nm}$ ), 其中  $\text{Ca}^{2+}$  半径与  $\text{La}^{3+}$  ( $r_{\text{La}^{3+}}=0.136\text{ nm}$ ) 相差最小,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  体系的相转变区间最小,相转变速度最快,温度发生急剧变化时辐射率对温度变化最敏感。当掺杂量  $x=1/3$  时,  $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}=2:1$ , 体系的双交换作用最强,相转变温度最高达到 $-20^\circ\text{C}$ 左右,但该温度还不能满足实际工程的应用需求。掺杂部分比  $\text{Ca}^{2+}$  半径大的元素,如  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  等,可以有效解决上述相变温度低的问题。离子半径大小顺序  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ , 为了减少掺杂对  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  体系温度敏感的影响,用  $\text{Sr}^{2+}$  取代部分  $\text{Ca}^{2+}$ , 并通过调节掺杂比例控制相转变温度在 $0^\circ\text{C}\sim 10^\circ\text{C}$ <sup>[6-9]</sup>。

固相反应法是锰酸镧类材料的常用制备方法。其中,烧结是固相反应的一个重要过程,是材料获得预期显微结构并使其性能充分发挥的关键工序。Wang 等<sup>[10]</sup>研究了  $1100^\circ\text{C}$  和  $1600^\circ\text{C}$  下烧结的  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  物理特性。Hwang 等<sup>[11]</sup>研究了单晶与  $1300^\circ\text{C}$  和  $1700^\circ\text{C}$  下烧结的多晶  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  物理现象的差异。本工作首先采用固相反应法制备出结晶性良好的  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.15$ ) 粉体,然后采用单轴静压法成型后烧结获得纯相的陶瓷,重点研究了烧结温度对材料结构、微观形貌及相转变温度的影响规律,为该类材料在航天器主动热控技术中的实际应用提供材料研究基础。

## 1 实验方法

### 1.1 试样制备

原料:分析纯  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 。

为获得理想化学计量比的样品,称量前需对原料进行除水处理,将分析纯  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MnO}_2$  置于  $200^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥 8 h。 $\text{La}_2\text{O}_3$  中含有  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  和  $\text{La}(\text{OH})_3$ , 且  $\text{La}_2\text{O}_3$  易与空气中的水蒸气发生反应生成  $\text{La}(\text{OH})_3$ , 因此使用前  $\text{La}_2\text{O}_3$  需在  $900^\circ\text{C}$  下热处理 6 h, 以除去杂质和吸收及反应的水分子。

粉体制备:按  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$  和  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  化学计量比称量经预处理后的原料。首先以玛瑙球和无水乙醇为球磨介质进行机械混合 8 h; 然后将混合好的料浆倒入平板容器中,放入  $80^\circ\text{C}$  烘箱去除无水乙醇; 最后将烘干后的粉料装入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚,放入马弗炉中进行  $1200^\circ\text{C}$  预烧。

陶瓷片制备:在预烧处理后的粉体中加入浓度为 7% 的 PV 液作为粘结剂进行造粒,用 5.0 MPa 左右的压力压制成  $\phi 30\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的圆片。将压好的圆片分别在  $1350^\circ\text{C}$ 、 $1400^\circ\text{C}$ 、 $1450^\circ\text{C}$ 、 $1480^\circ\text{C}$ 、 $1500^\circ\text{C}$  和  $1530^\circ\text{C}$  下烧结 12 h 得到试验样品。

### 1.2 性能表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD D2PHASER) 对  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$  和  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  进行物相分析,扫描角度  $2\theta$  为  $10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用扫描电镜 (日本日立 S-3400) 观察材料的晶粒形状大小、晶界气孔及缺陷等微观形貌。采用四探针法 (PPMS-9dxl) 在  $-100^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$  温度范围内测量其电阻-温度曲线,计算其相转变温度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉体物相分析

图 1 为制备的  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.15$ ) 粉体的 XRD 图谱,从图 1(a, b) 可以看出,当掺杂量  $x=0$  和  $x=0.05$  时,粉体具有单相正交对称结构。随着掺杂量  $x$  的增加,衍射峰向小角度方向移动。当掺杂量增加至  $x=0.15$  时,衍射峰发生了分裂,样品由正交结构转变为六方结构<sup>[12-13]</sup>。

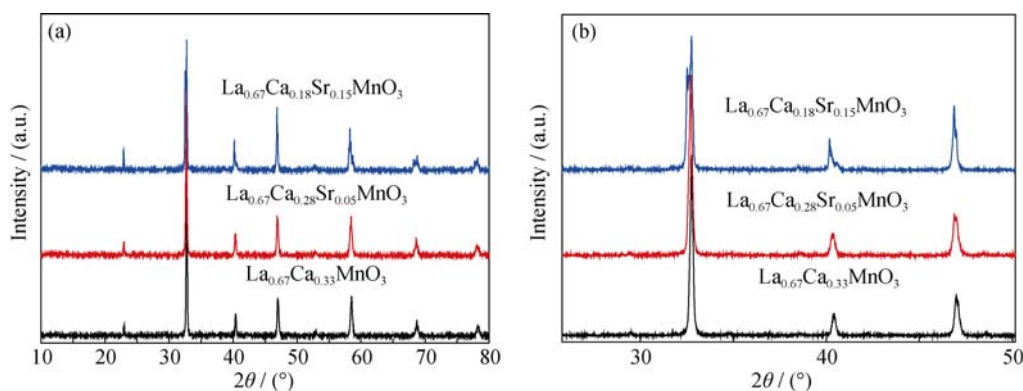
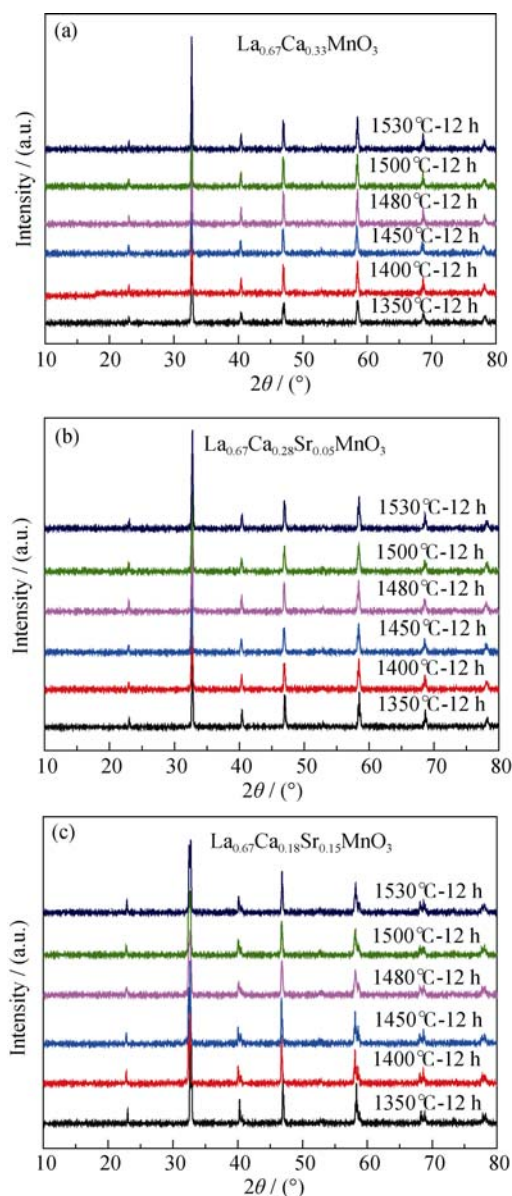
根据布拉格方程

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (1)$$

$d$  为晶面间距,  $2\theta$  为衍射角,  $\lambda$  为衍射波的波长,  $n$  为反射级数。当  $\lambda$  保持不变,  $d$  变大 ( $r_{\text{Sr}^{2+}}=0.144\text{ nm}$  >  $r_{\text{Ca}^{2+}}=0.134\text{ nm}$ ) 时,  $\sin\theta$  变小。因此,由图 1(b) 可以看出,随着掺杂浓度的增大,  $\theta$  向小角度方向偏移,表明  $\text{Sr}^{2+}$  已经进入了钙钛矿结构晶体内部。

### 2.2 不同温度烧结陶瓷的物相分析

制备好的  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.15$ ) 粉体经造粒,等静压压片后的样品放入马弗炉中,分别在  $1350^\circ\text{C}$ 、 $1400^\circ\text{C}$ 、 $1450^\circ\text{C}$ 、 $1480^\circ\text{C}$ 、 $1500^\circ\text{C}$  及  $1530^\circ\text{C}$  下烧结 12 h 得到陶瓷薄片。图 2 为不同掺杂量的  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.15$ ) 陶瓷薄片的 XRD 图谱,从中可以看出,经不同温度烧结,样品的衍射峰位置与图 1 中粉体的衍射峰位置相同,说明烧结并未影响材料的晶体结构。但当烧结温度

图1  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.15$ ) 粉末的 XRD 图谱(a)及其放大图谱(b)Fig. 1 (a) XRD patterns and (b) enlarged XRD patterns of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.15$ ) powders图2 不同温度烧结  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  陶瓷的 XRD 图谱Fig. 2 XRD patterns of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ceramic sintered at different temperatures(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.05$ ; (c)  $x=0.15$ 

由  $1350^\circ\text{C}$  升高至  $1530^\circ\text{C}$  时, 衍射峰变得窄而尖锐, 结晶度增强。烧结是在表面能驱动下, 由粉体变成致密体的过程。可以有单组元或多组元参加, 但组元之间并不发生化学反应。从结晶化学观点来看, 烧结体除可见的收缩外, 微观晶相组成并未变化, 仅仅是晶相显微组织上排列致密和结晶程度更完善, 当然随着粉末体变为致密体, 物理性能也随之发生变化。因此烧结仅仅指粉料加热而致密化的简单物理过程, 烧结温度的升高并不能改变衍射峰的位置, 不会使晶体结构发生改变。但烧结温度的升高可使粉体结晶更加完善, 增强材料的结晶度。

### 2.3 不同温度烧结陶瓷的微观形貌

从图 3 可以看出, 对于  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  和  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$  体系, 当烧结温度从  $1350^\circ\text{C}$  升高至  $1530^\circ\text{C}$  时, 陶瓷晶粒明显长大, 气孔减少, 致密度提高, 形成了结晶性良好的陶瓷, 并未出现晶粒异常长大和析出细小晶粒的过烧现象。但对于  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  体系, 当烧结温度升高至  $1530^\circ\text{C}$  时, 样品出现了过烧现象, 晶粒大小不一, 大晶粒周围伴随着小晶粒的析出, 这是晶粒异常长大的结果。这是由于烧结温度过高时, 晶界移动速度加快, 某些晶粒的生长速率会明显高于其他晶粒, 从而引起晶粒生长不均匀<sup>[14]</sup>。上述结果说明, 随着 Sr 掺杂量的增大, 体系中形成了 Sr 的固溶体, 降低了体系的烧结温度, 提高烧结温度会导致材料过烧。

由烧结机理可知, 提高烧结温度对固相扩散有利, 固相扩散主要包括体积扩散和表面扩散, 体积扩散导致陶瓷致密化, 表面扩散只能改变气孔形状而不能引起晶粒中心距的逼近, 不会使陶瓷致密。因此为了实现陶瓷最大致密化, 减少气孔的影响, 同时避免发生过烧的现象, 本实验选择  $1400^\circ\text{C}$  为最佳的烧结温度。

### 2.4 不同温度烧结陶瓷的相转变温度

通常根据电阻/电阻率随温度的变化趋势来判断钙

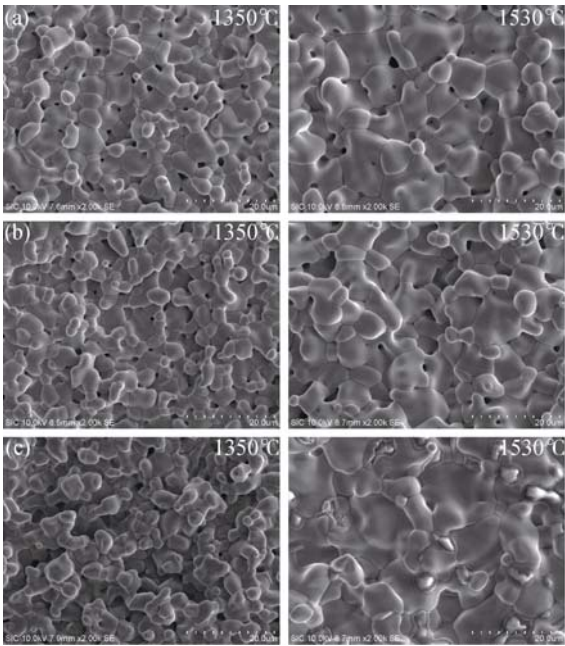


图 3 不同温度烧结 12 h 得到的  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM images of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  sintered at different temperatures for 12 h  
(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.05$ ; (c)  $x=0.15$

钛矿结构锰氧化物是否发生金属-绝缘体的相转变, 当  $\text{d}\rho/\text{d}T > 0$  ( $\text{d}R/\text{d}T > 0$ ) 时, 为金属态。当  $\text{d}\rho/\text{d}T < 0$  ( $\text{d}R/\text{d}T < 0$ ) 时, 为绝缘态。相转变温度( $T_{\text{M}}$ )对应  $\text{d}\rho/\text{d}T$  ( $\text{d}R/\text{d}T$ ) 正负符号改变的温度点。

表 1 为通过图 4 拟合计算的不同温度/不同材料体系的相变温度值。结合图 4 与表 1 数据可以看出, 不同温度烧结的  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0$ 、0.05、0.15) 材料均发生了明显的金属-绝缘体相转变。在相同烧结温度下, 金属-绝缘体相转变温度随掺杂量的增大而升高, 例如当烧结温度为 1400 °C 时, 掺杂量从  $x=0$  增加至  $x=0.05$  时, 相转变温度从 -20 °C 升高至 6 °C; 当掺杂量继续增加至  $x=0.15$  时, 相转变温度升高至 17 °C。这主要是由于随着掺杂量的增多, 体系中双交换作用增强。第一, 化合物中  $\text{Mn}^{4+}$  浓度的增加使  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$  通道增加, 便于电子的输运, 使 Mn 离子自旋取向一致; 第二,  $\text{LaMnO}_3$  化合物中由于公差因子  $t$  偏离 1 导致结构畸变, 增加比  $\text{La}^{3+}$  半径大

的离子比例, 使  $t$  逐渐接近于 1, 减少结构畸变, 使局域 Mn 离子之间自旋夹角( $\theta$ )减小, 双交换积分增大, 有利于双交换作用<sup>[15-16]</sup>。因此, 在体系  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  中采用部分  $\text{Sr}^{2+}$  取代  $\text{Ca}^{2+}$ , 尽管两者的价态相同, 掺杂浓度的变化并不会改变  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  的比例, 但由于  $\text{Sr}^{2+}$  半径大于  $\text{Ca}^{2+}$  半径, 可以通过减少晶格畸变程度而增强双交换作用, 进而提高相转变温度。

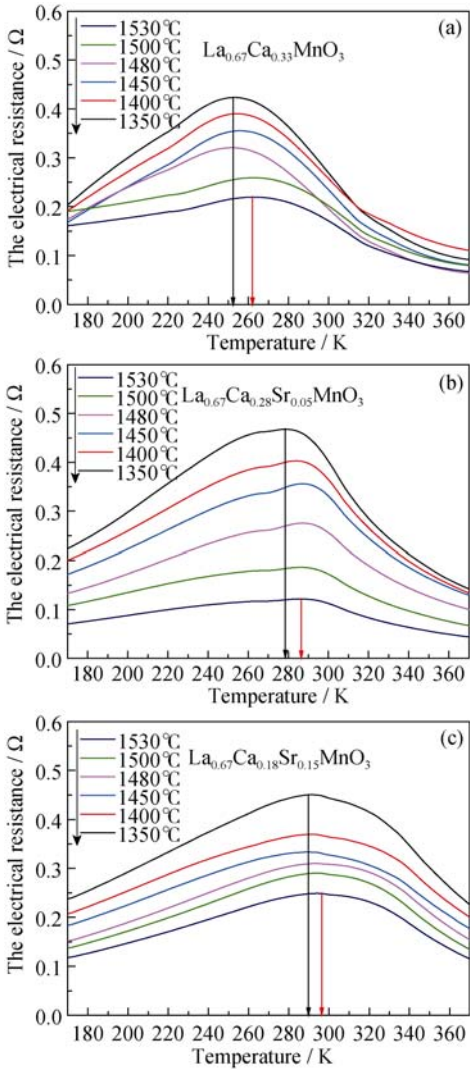


图 4 不同温度烧结 12 h 得到的  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  的电阻-温度曲线  
Fig. 4 Electrical resistance versus temperature of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  sintered at different temperatures for 12 h  
(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.05$ ; (c)  $x=0.15$

表 1 不同温度烧结的  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0$ 、0.05、0.15) 的金属-绝缘体相转变温度  
Table 1 The metal-insulator transition temperatures of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0$ 、0.05、0.15) sintered at different temperatures

Temperature/°C	1350	1400	1450	1480	1500	1530
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$	-22	-20	-17	-16	-13	-12
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$	5	6	9	12	14	15
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	15	17	20	21	22	24



对于同一掺杂体系,当烧结温度从  $1350^\circ\text{C}$  升高到  $1530^\circ\text{C}$ ,电阻有所降低,金属-绝缘体相转变温度升高。这主要是由于烧结温度对陶瓷晶粒尺寸的影响,进而导致其电学性能发生变化造成的。由图3也可以看到,烧结温度的升高有利于晶粒长大和晶粒间接触面积的改善,气孔减少,提高陶瓷的致密度。烧结温度低,晶粒尺寸小,晶界增加。晶界周围存在着大量的非配位原子,延伸缺陷应力场的作用使得在晶界周围形成绝缘层,它一方面直接增加材料的电阻率,另一方面,在锰氧化合物中,它还影响晶界附近 Mn 离子间的键长和键角,从而影响 Mn 离子之间的双交换作用,影响电子以自旋极化隧穿的方式从一个晶粒到另一个晶粒的过程。低温烧结样品比高温烧结样品具有更小的晶粒尺寸,因此存在较多的晶界,晶界附近的 Mn 离子间的双交换作用减弱,并且隧穿电子在晶界周围受到的散射增强,导致金属-绝缘体相转变温度( $T_{\text{MI}}$ )的降低,低温电阻增加<sup>[17-19]</sup>,这与图4的结果相一致。

### 3 结论

1)  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.15$ ) 粉体随掺杂量的增大,衍射峰向小角度方向偏移,  $x=0.15$  时晶体结构从正交相转变为六方相,  $\text{Sr}^{2+}$  取代  $\text{Ca}^{2+}$  进入钙钛矿结构的晶体内部。

2) 随着 Sr 掺杂量的增多,体系中形成的 Sr 固溶体降低了样品的烧结温度。当烧结温度为  $1350^\circ\text{C}$  时,晶粒大小均匀,晶界明显,继续升高烧结温度至  $1530^\circ\text{C}$  时,  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  样品出现过烧现象,因此最佳烧结温度在  $1400^\circ\text{C}$  左右。

3) 双掺杂有效地实现了相转变温度的智能调控。当掺杂量  $x=0$  增加至  $x=0.05$  时,材料体系为正交相,相转变温度从  $-20^\circ\text{C}$  升高至  $6^\circ\text{C}$  掺杂量继续增加至  $x=0.15$ ,材料体系从正交相转变为六方相,相转变温度升高至  $17^\circ\text{C}$ 。当掺杂量相同时,相转变温度随着烧结温度的升高而升高。具有上述智能相变特性的材料体系可以作为长寿命卫星主动热控技术的重要候选材料。

### 参考文献:

- [1] SHEN Y J, WANG C B, LI L, *et al.* Effect of Sr doping on structure and emittance of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  smart thermal control films. *Key Engineering Materials*, 2014, **603**(1): 902–905.
- [2] ZHENG Q, JIANG W H, YU Y, *et al.* Research of painting-type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  smart thermal control coating. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(3): 245–248.
- [3] TANG G, YU Y, CAO Y, *et al.* The electrical resistivity and thermal infrared properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **461**(1): 486–489.
- [4] TANG G, YU Y, CAO Y, *et al.* The thermochromic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  compounds. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, **92**(10): 1298–1301.
- [5] FANG J, XUAN Y, LI Q, *et al.* Investigation on the coupling effect of thermochromism and microstructure on spectral properties of structured surfaces. *Applied Surface Science*, 2012, **258**(18): 7140–7145.
- [6] FAN D, LI Q, XUAN Y, *et al.* Temperature-dependent infrared properties of Ca doped  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  compositions with potential thermal control application. *Applied Thermal Engineering*, 2013, **51**(1): 255–261.
- [7] TANG G, YU Y, CAO Y, *et al.* Thermochromic properties of manganese oxides  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Ba}$ ). *Materials Letters*, 2008, **62**(17): 2914–2916.
- [8] OKUDA T, TOMIOKA Y, ASAMITSU A, *et al.* Low-temperature properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  single crystals: comparison with  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . *Physical Review B*, 2000, **61**(12): 8009–8015.
- [9] ALWI H A, EWE L S, IBRAHIM Z, *et al.* Thermal diffusivity and conductivity of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0$  to  $0.10$ ). *Advanced Materials Research*, 2012, **501**(2): 319–323.
- [10] WANG X L, DOU S X, LIU H K, *et al.* Large low-field magnetoresistance over a wide temperature range induced by weak-link grain boundaries in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . *Applied Physics Letters*, 1998, **73**(3): 396–398.
- [11] HWANG H Y, CHEONG S W, ONG N P, *et al.* Spin-polarized intergrain tunneling in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3-x}\text{MnO}_3$ . *Physical Review Letters*, 1996, **77**(10): 2041–2044.
- [12] ZI ZHENGHUA, SHI HAIYAN, ZHANG SHUBO, *et al.* Analysis of crystal structure about  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  materials with Rietveld method. *Physics Experimentation*, 2001, **8**(8): 17–20.
- [13] LI J H, XUE Y J, CHEN N, *et al.* Crystal structure study on  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0.0, 0.1$ ) by neutron diffraction. *Atomic Energy Science and Technology*, 2008, **42**(11): 980–983.
- [14] SHEN Z J, BING L N. Influence of sintering temperature on the dielectric properties of barium titanate ceramics synthesized by solid state reaction. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society*, 2015, **34**(2): 320–325.
- [15] ULYANOV A, KIM J, KANG Y, *et al.* Oxygen deficiency as a driving force for metamagnetism and large low field magnetocaloric effect in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  manganites. *Journal of Applied Physics*, 2008, **104**(11): 113916.
- [16] JU HL, SOHN H. Role of grain boundaries in double exchange manganite oxides  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A}=\text{Ba}, \text{Ca}$ ). *Solid State Communications*, 1997, **102**(6): 463–466.
- [17] MAHESH R, MAHENDIRAN R, RAYCHAUDHURI A K, *et al.* Effect of particle size on the giant magnetoresistance of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . *Applied Physics Letters*, 1996, **68**(16): 2291–2293.
- [18] DEY P, NATH T K. Enhanced grain surface effect on the temperature-dependent behavior of spin-polarized tunneling magnetoresistance of nanometric manganites. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(16): 162501 1–3.
- [19] YUAN S L, LIN M H, LI Z Y, *et al.* Effect of annealing temperature on electrical transport in  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ . *Solid State Communications*, 2002, **121**(6): 291–294.