



TÍNH CHẤT TỪ NHIỆT CỦA HỆ VẬT LIỆU PEROVSKITE NỀN MANGAN $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ VỚI A LÀ Ca, Sr và Ba

Đinh Chí Linh¹, Lê Viết Báu², Trần Đăng Thành³

TÓM TẮT

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu về hiệu ứng từ nhiệt của hệ vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ (với $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ và Ba). Sự thay thế Sr và Ba cho Ca gây ảnh hưởng đáng kể lên các thông số mạng tinh thể, đồng thời đóng vai trò quan trọng trong sự tăng nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (nhiệt độ Curie, T_C) của vật liệu. Khi $A = \text{Ca}$, vật liệu biểu hiện tính chất chuyển pha loại I với độ biến thiên entropy từ rất lớn. Khi thay thế Sr và Ba cho Ca, vật liệu chuyển sang tính chất chuyển pha loại II và độ biến thiên entropy từ giảm đáng kể, nhưng làm tăng khả năng làm lạnh của vật liệu trong một số trường hợp. Kết quả thực nghiệm cho thấy, các số liệu về độ biến thiên entropy từ phụ thuộc nhiệt độ đo tại các từ trường khác nhau của mẫu $A = \text{Ca}$ không tuân theo phương pháp đường cong phổ quát, điều này hoàn toàn ngược lại với kết quả thu được khi thay thế Sr và Ba cho Ca.

Từ khóa: Hiệu ứng từ nhiệt, vật liệu perovskite nền mangan, chuyển pha từ.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong vài thập kỉ qua, hệ vật liệu perovskite nền mangan (REMnO_3 với RE là nguyên tố đất hiếm, được gọi tắt là manganit) đã thu hút được sự quan tâm to lớn của các nhà khoa học bởi tính chất điện - từ của chúng vô cùng thú vị. Mặc dù REMnO_3 là chất điện môi - phản sắt từ, nhưng khi thay thế RE bằng một nguyên tố kiềm hoặc kiềm thổ (A) trong công thức $\text{RE}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, dẫn đến một phần ion Mn^{3+} ($t_{2g}^3e_g^1$, $S = 2$) chuyển thành ion Mn^{4+} (t_{2g}^3 , $S = 3/2$), thì các hệ vật liệu này trở thành kim loại-sắt từ và xuất hiện chuyển pha sắt từ (Ferromagnetic, FM) - thuận từ (Paramagnetic, PM). Về cơ bản, tính chất điện-từ của hệ vật liệu $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$, và Ba) đã được nhiều nhà khoa học quan tâm từ những năm 1950 [5,6]. Kết quả cho thấy, khi thay thế một phần ion La^{3+} bằng các ion kim loại hóa trị II thì vật liệu xuất hiện một số hiệu ứng điện - từ thú vị [13], điển hình như hiệu ứng từ trở khổng lồ (Colossal magnetoresistance, CMR) và hiệu ứng từ nhiệt (Magnetocaloric, MC) [9,11]. Trong số đó, hợp chất $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ được biết đến như là một vật liệu điển hình cho các hiệu ứng CMR và MC, độ lớn của các hiệu ứng này lớn hơn rất nhiều so với những kết quả thu được từ các manganit khác. Ví dụ như: hiệu ứng CMR thu được trên màng mỏng $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ có giá trị từ trở MR lớn hơn 100000% tại nhiệt độ $T = 77 \text{ K}$ trong từ trường $H = 60 \text{ kOe}$ [12] và hiệu ứng MC thu được trên đa tinh thể $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ có độ biến thiên entropy từ cực đại $|\Delta S_{\max}| = 5 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ trong biến thiên từ

¹ Nghiên cứu sinh Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

² Giảng viên khoa Kỹ thuật và Công nghệ, Trường Đại học Hồng Đức

³ Nghiên cứu viên Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam



trường $\Delta H = 10$ kOe [7]. Tuy nhiên, chuyển pha FM-PM của vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ dạng khối đơn tinh thể hay đa tinh thể luôn đi kèm với sự thay đổi về cấu trúc tinh thể, điều này được biết đến là đặc trưng của vật liệu chuyển pha loại I (First-order phase transition, FOPT) [12]. Chúng ta biết rằng, độ rộng vùng chuyển pha FM-PM của các vật liệu FOPT thường rất hẹp. Hiện tượng trễ nhiệt và trễ từ trong các vật liệu này cũng khá lớn. Những nhược điểm này đã làm hạn chế khả năng ứng dụng của vật liệu FOPT. Trong khi đó, các vật liệu chuyển pha loại II (Second-order phase transition, SOPT) thường có vùng chuyển pha FM-PM khá rộng, hầu như không có hiện tượng trễ từ và trễ nhiệt. Do vậy, để tận dụng các ưu điểm của cả hai loại vật liệu kể trên, chúng ta cần phải mở rộng vùng chuyển pha FM-PM, đồng thời phải làm giảm hiện tượng trễ nhiệt và trễ từ của vật liệu thông qua biến đổi bản chất FOPT thành SOPT. Một số biện pháp có thể áp dụng cho trường hợp vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ như: i) thay thế các ion thích hợp vào vị trí La/Ca và/hoặc Mn, ii) giảm kích thước tinh thể của vật liệu, iii) dùng các tác nhân bên ngoài như áp suất, từ trường. Trong bài báo này, chúng tôi thay thế một số ion kim loại kiềm thổ (Sr^{2+} và Ba^{2+}) vào vị trí của Ca^{2+} và nghiên cứu ảnh hưởng của chúng lên cấu trúc tinh thể, chuyển pha từ và hiệu ứng từ nhiệt của hệ vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. Kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng làm lạnh của vật liệu được cải thiện đáng kể đồng thời vùng chuyển pha FM-PM đã mở rộng và dịch về phía vùng nhiệt độ phòng, giúp vật liệu trở nên hữu ích hơn trong công nghệ làm lạnh bằng từ trường.

2. NỘI DUNG

2.1. Thực nghiệm

Sáu mẫu gốm đa tinh thể có công thức hóa học dạng $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ và Ba) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Nguyên liệu ban đầu gồm các ôxit La_2O_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 và Mn với độ sạch 99,9%, chúng được cân khối lượng theo công thức hợp phần danh định, sau đó được trộn đều và nung sơ bộ trong không khí tại 1200°C trong thời gian 24 giờ. Hỗn hợp bột sau khi nung được nghiền trộn lại, rồi ép thành viên với áp lực 3 tấn/ cm^2 và nung thiêu kết trong không khí 24 giờ tại 1400°C . Các sản phẩm cuối cùng được kiểm tra cấu trúc tinh thể bằng nhiễu xạ tia X (Bruker AXS, D8 Discover) với nguồn bức xạ Cu- K_α ($\lambda = 1,5406$ Å). Các phép đo từ độ phụ thuộc nhiệt độ $M(T)$ và từ trường $M(H)$ được thực hiện trên hệ từ kế mẫu rung (VSM) với bước tăng nhiệt độ là 2K. Để thuận tiện, chúng tôi sử dụng các kí hiệu viết tắt cho các mẫu vật liệu trong bài báo này như sau:

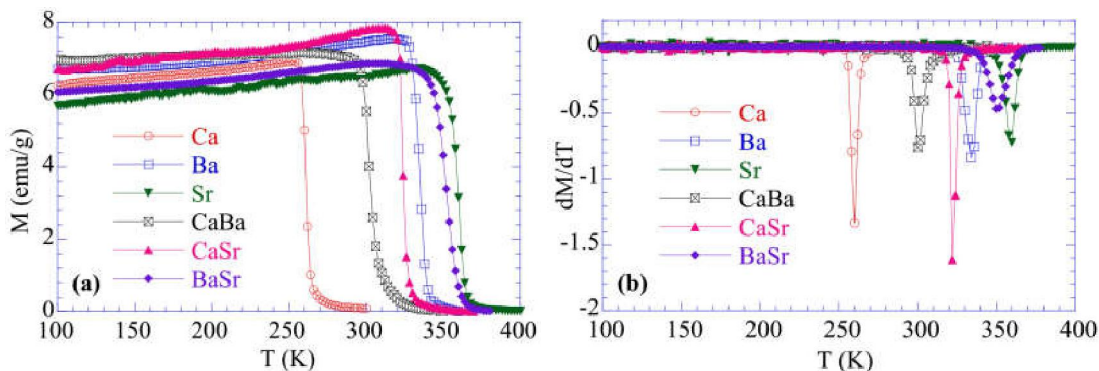
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (Ca), $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (Sr), $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ (Ba), $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,15}\text{Ba}_{0,15}\text{MnO}_3$ (CaBa), $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,15}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (CaSr) và $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,15}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (BaSr).

2.2. Kết quả và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ tia X đo tại nhiệt độ phòng của các mẫu cho thấy chúng đều đơn pha tinh thể. Các mẫu Ca, CaBa, và CaSr có hệ cấu trúc tinh thể là orthorhombic, trong khi đó các mẫu Ba, Sr và BaSr có hệ cấu trúc tinh thể là rhombohedral. Trên cơ sở số liệu nhiễu xạ tia X, các thông số mạng (a , b và c) và thể tích ô mạng (V) của pha tinh thể có trong các mẫu đã được tính toán và trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Các thông số mạng, bán kính ion trung bình tại vị trí La/A ($\langle r_A \rangle$) và nhiệt độ chuyển pha FM-PM (T_C) của hợp chất $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$

Hợp chất	Kí hiệu	Cấu trúc	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$\langle r_A \rangle$ (Å)	T_C (K)
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	Ca	Orthorhombic	5,451	5,468	7,709	229,8	1,354	260
$\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$	Ba	Rhombohedral	5,541	-	13,505	358,9	1,435	333
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	Sr	Rhombohedral	5,511	-	13,405	352,6	1,384	360
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,15}\text{Ba}_{0,15}\text{MnO}_3$	CaBa	Orthorhombic	5,428	5,503	7,751	231,5	1,395	300
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,15}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	CaSr	Orthorhombic	5,481	5,463	7,748	232,0	1,369	322
$\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,15}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	BaSr	Rhombohedral	5,535	-	13,463	356,4	1,410	350



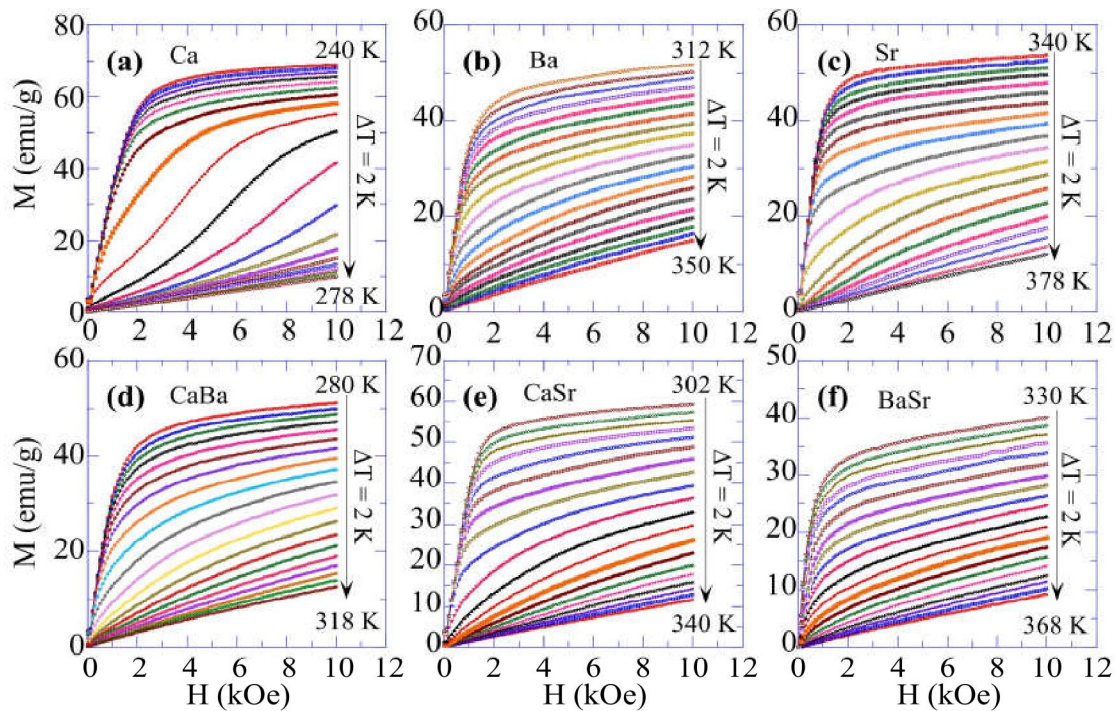
Hình 1. (a) Các đường cong $M(T)$ và (b) dM/dT phụ thuộc T , đo ở chế độ ZFC trong từ trường 100 Oe của hợp chất $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ với $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ và Ba

Từ bảng 1 ta thấy, so với giá trị V của Ca, khi thay thế Sr và Ba vào vị trí của Ca đã làm tăng đáng kể thể tích ô cơ sở. Sự thay đổi này có thể được giải thích bởi sự thay thế ion Ca^{2+} có bán kính nhỏ hơn ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,34$ Å) bằng các ion Sr^{2+} hoặc Ba^{2+} với bán kính ion lớn hơn ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,44$ Å và $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,61$ Å). Do vậy làm tăng bán kính trung bình ($\langle r_A \rangle$) của các ion tại vị trí La/A (thường được gọi là bán kính ion trung bình tại vị trí A trong cấu trúc perovskite ABO_3).

Đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ trong từ trường 100 Oe của các mẫu, đo trong chế độ làm lạnh không từ trường (Zero field cooled, ZFC) được trình bày trong hình 1 (a). Khi nhiệt độ tăng, tất cả các mẫu đều có một chuyển pha FM-PM sắc nét xảy ra ở khoảng nhiệt độ trên 250 K. Nhiệt độ xảy ra chuyển pha FM-PM phụ thuộc mạnh vào nồng độ của Ca, Sr và Ba trong hợp chất. Nhiệt độ Curie (T_C) của các mẫu được xác định tại điểm cực tiểu trên đường cong phụ thuộc nhiệt độ của vi phân bậc nhất từ độ theo nhiệt độ, dM/dT phụ thuộc T , hình 1(b). Giá trị T_C của các mẫu được trình bày trong bảng I cho thấy, nhiệt độ chuyển pha FM-PM tăng với sự gia tăng của Sr hoặc Ba trong vật liệu. Kết quả này rất phù hợp với những nghiên cứu đã được công bố trước đây [10,15]. Nhìn chung, sự gia tăng T_C của các manganit đã được các nhà khoa học giải thích dựa trên sự gia tăng của bán kính ion trung bình $\langle r_A \rangle$. Với các ion có bán kính khác nhau nằm ở vị trí A sẽ tạo ra hiện tượng

không vừa khớp bán kính, dẫn đến hình thành những biến dạng mạng địa phương trong bát diện MnO_6 , kết quả làm thay đổi độ dài liên kết Mn-O và góc liên kết Mn-O-Mn. Khi $\langle r_A \rangle$ tăng, độ dài liên kết Mn-O giảm, góc liên kết Mn-O-Mn tăng và tiệm cận dần đến giá trị 180° . Kết quả này tạo điều kiện làm tăng khả năng chồng phủ giữa các điện tử $3d$ của các ion Mn với các điện tử $2p$ của các ion oxy. Do vậy cường độ tương tác trao đổi kép (Double-exchange, DE) mang tính sắt từ tăng lên, làm tăng T_C của vật liệu [3, 4, 17]. Sự biến dạng mạng tinh thể không chỉ làm thay đổi giá trị T_C mà còn làm biến đổi bản chất chuyển pha từ và tính chất từ của vật liệu [17].

Để biết thêm thông tin liên quan đến tính chất từ của các mẫu, chúng tôi đã đo đường cong từ hóa ban đầu của chúng tại các nhiệt độ khác nhau $M(H, T)$ trong từ trường $H = 0-10$ kOe. Hình 2 trình bày bộ các đường cong $M(H, T)$ của hệ mẫu được đo tại các nhiệt độ khác nhau xung quanh vùng chuyển pha FM-PM. Ta có thể thấy, trong trạng thái sắt từ, phần lớn từ độ tăng đột ngột trong khoảng từ trường thấp ($H < 3$ kOe), sau đó tiến dần đến giá trị bão hòa trong vùng từ trường trên 4 kOe. Tuy nhiên, từ độ của các mẫu không đạt giá trị bão hòa hoàn toàn khi từ trường đã lên đến 10 kOe. Điều này được cho là có liên quan đến sự cùng tồn tại của tương tác DE mang tính sắt từ và tương tác siêu trao đổi (Superexchange, SE) mang tính phản sắt từ trong vật liệu. Ngoài ra còn có thể liên quan đến sự không đồng nhất về tính chất từ trong vật liệu. Các kết quả tương tự cũng được quan sát thấy ở nhiều hệ manganit khác. Tại mỗi giá trị từ trường nhất định, từ độ của vật liệu giảm dần khi nhiệt độ tăng, các đường cong $M(H)$ chuyển dần từ trạng thái phi tuyến tính sang tuyến tính khi vật liệu chuyển từ pha sắt từ sang pha thuận từ.



Hình 2. Bộ các đường cong $M(H, T)$ đo tại các nhiệt độ khác nhau xung quanh T_C của hợp chất $La_{0,7}A_{0,3}MnO_3$ với $A = Ca, Sr$ và Ba

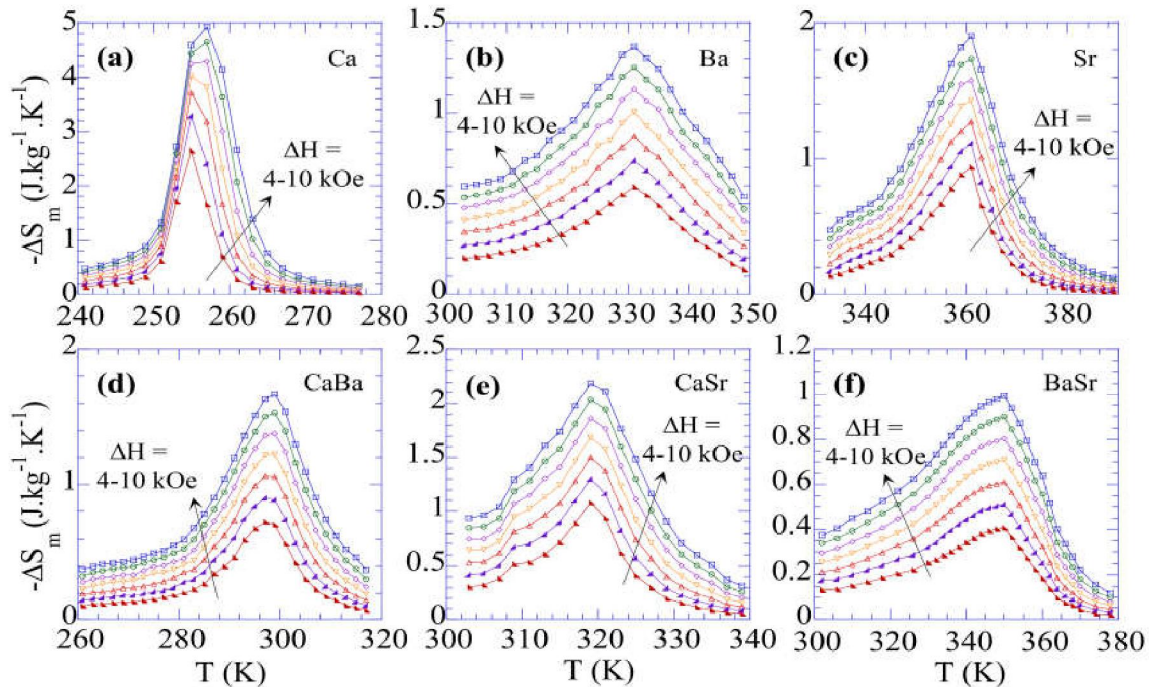
Dựa trên bộ số liệu $M(H, T)$, hiệu ứng MC của một vật liệu từ có thể được đánh giá thông qua việc xác định và nghiên cứu các đường cong $\Delta S_m(T)$. Hình 3 trình bày các đường cong $-\Delta S_m(T)$ của hệ mẫu xác định được trong các khoảng biến thiên từ trường $\Delta H = 4-10$ kOe (với bước nhảy của ΔH là 1 kOe). Trong đó, giá trị ΔS_m trong biến thiên từ trường ΔH từ 0 đến H được tính toán từ các số liệu $M(H, T)$ thông qua biểu thức:

$$\Delta S_m(T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

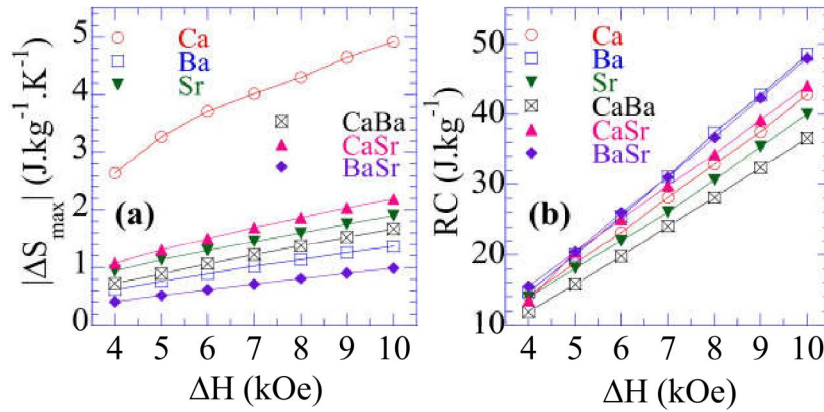
Từ hình 3 cho thấy, trên các đường cong $-\Delta S_m(T)$ xuất hiện giá trị cực đại tại lân cận nhiệt độ chuyển pha T_C . Giá trị $|\Delta S_{max}|$ tăng khi ΔH tăng. Một hiệu ứng từ nhiệt lớn có giá trị $|\Delta S_{max}|$ đạt $4,92 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ được quan sát thấy trong mẫu Ca. Tuy nhiên hiệu ứng này chỉ xảy ra trong phạm vi nhiệt độ khá hẹp (250-262 K). Ngược lại, các mẫu CaBa, CaSr, BaSr, Ba và Sr có độ biến thiên entropy từ vừa phải, nhưng hiệu ứng MC của chúng diễn ra trong phạm vi nhiệt độ rộng hơn. Để đánh giá khả năng làm lạnh của vật liệu, nhiều tác giả đã sử dụng đại lượng công suất làm lạnh tương đối (Relative cooling power, RCP). Giá trị RCP được xác định bằng tích giữa giá trị biến thiên entropy từ cực đại ($|\Delta S_{max}|$) nhân với độ rộng tại nửa chiều cao cực đại của đường cong $\Delta S_m(T)$ (δT_{FWHM}) [1].

$$\text{RCP} = |\Delta S_{max}| \times \delta T_{FWHM} \quad (2)$$

RCP là đại lượng đặc trưng cho khả năng làm lạnh của vật liệu. Nó cho biết lượng nhiệt có thể được chuyển giao giữa hai bộ phận nóng và lạnh của máy lạnh trong một chu trình nhiệt động lý tưởng.



Hình 3. Các đường cong $-\Delta S_m(T)$ phụ thuộc T xác định được trong các biến thiên từ trường khác nhau $\Delta H = 4-10$ kOe của hợp chất $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ với $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ và Ba



Hình 4. Sự phụ thuộc của $|\Delta S_{\max}|$ và RCP theo ΔH của hợp chất $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ với $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ và Ba

Hình 4 cho thấy khi so sánh các giá trị của $|\Delta S_{\max}|$ và RCP giữa các mẫu. Mẫu Ca cho $|\Delta S_{\max}|$ lớn nhất, tuy nhiên RCP của nó chỉ đạt giá trị vừa phải. Ngược lại, các mẫu Ba và BaSr có $|\Delta S_{\max}|$ thấp hơn các mẫu khác, nhưng RCP của chúng lại đạt giá trị lớn nhất trong phần lớn các khoảng biến thiên từ trường. Để thuận tiện cho việc so sánh hiệu ứng MC trong các vật liệu từ nhiệt khác nhau, chúng ta có thể sử dụng các tỉ số $|\Delta S_{\max}|/\Delta H$ và $\text{RCP}/\Delta H$. Trong trường hợp của chúng tôi, tỉ số $|\Delta S_{\max}|/\Delta H$ của hệ vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ có giá trị từ 0,10 - 0,49 $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kOe}^{-1}$, giá trị này có thể so sánh được với một số kết quả nghiên cứu trước đây. Bảng 2 cho biết giá trị các thông số liên quan đến hiệu ứng MC của hệ vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ và so sánh với một số manganit tương đồng [2,8,14,15,16,17,19]. Có thể nhận thấy mẫu Ca của chúng tôi có tỉ số $|\Delta S_{\max}|/\Delta H$ cao nhất (0,49 $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}\cdot\text{kOe}$), nhưng tỉ số $\text{RCP}/\Delta H$ của mẫu này cũng chỉ cùng bậc khi so sánh với các manganit khác.

Bảng 2. Giá trị T_C và các thông số liên quan đến hiệu ứng MC ($|\Delta S_{\max}|$, $|\Delta S_{\max}|/\Delta H$, RCP và $\text{RCP}/\Delta H$) của hệ vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ so sánh với một số manganit khác đã công bố gần đây

Hợp chất	T_C (K)	ΔH (kOe)	$ \Delta S_{\max} $ ($\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$)	$ \Delta S_{\max} /\Delta H$ ($\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}\cdot\text{kOe}$)	RCP (J/kg)	$\text{RCP}/\Delta H$ ($\text{J}/\text{kOe}\cdot\text{kg}$)	TLTK
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (PC)	260	10	4,92	0,49	42,75	4,28	Trong bài
$\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ (PC)	333	10	1,37	0,14	48,46	4,85	Trong bài
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (PC)	360	10	1,91	0,19	39,99	4,00	Trong bài
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,15}\text{Ba}_{0,15}\text{MnO}_3$ (PC)	300	10	1,67	0,17	36,62	3,66	Trong bài
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,15}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (PC)	322	10	2,19	0,22	44,00	4,40	Trong bài

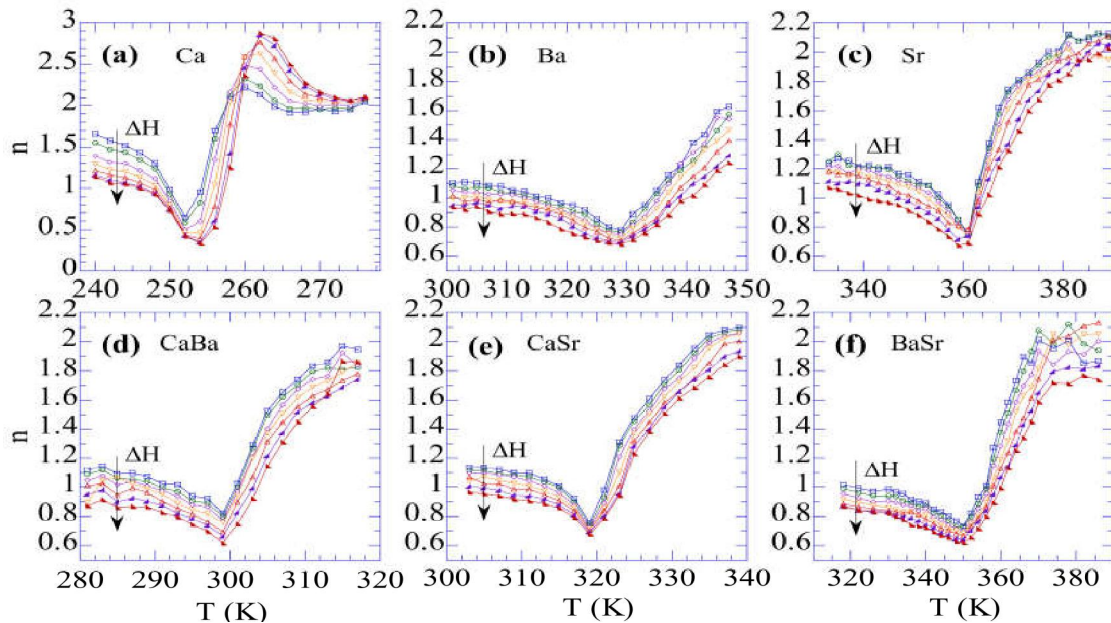
$\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,15}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (PC)	350	10	0,99	0,10	47,98	4,80	Trong bài
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,275}\text{Ba}_{0,025}\text{MnO}_3$ (NPs)	256	30	4,39	0,15	140	4,67	[14]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,25}\text{Ba}_{0,05}\text{MnO}_3$ (NPs)	258	30	4,38	0,15	140	4,67	[14]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (NPs)	235-270	45	5,00-8,60	0,11-0,19	218-243	4,84-5,40	[15]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ (SC)	275	50	10,50	0,21	462	9,24	[16]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ (SC)	308	50	7,50	0,15	374	7,48	[16]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,1}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (SC)	340	50	7,00	0,14	369	7,38	[16]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,05}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ (SC)	341	50	6,90	0,14	364	7,28	[16]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ (PC)	284	30	4,30	0,14	150	5,00	[17]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ (NPs)	297	10	1,47	0,15	54,4	5,44	[9]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,19}\text{Sr}_{0,11}\text{MnO}_3$ (NPs)	301	10	1,42	0,14	52,5	5,25	[9]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,18}\text{Sr}_{0,12}\text{MnO}_3$ (NPs)	309	10	1,38	0,19	44,3	4,43	[9]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ (PC)	294	50	6,20	0,12	234,5	4,69	[18]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ (PC)	280	50	4,62	0,09	239,6	4,79	[18]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ (PC)	255	50	3,80	0,08	240	4,80	[18]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (PC)	260	20	7,80	0,39	124	6,20	[10]
		50	10,70	0,21	278	5,56	
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,27}\text{Ba}_{0,025}\text{MnO}_3$ (PC)	260	20	6,40	0,32	109	5,45	[10]
		50	9,20	0,18	276	5,52	
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,25}\text{Ba}_{0,05}\text{MnO}_3$ (PC)	267	20	6,30	0,32	101	5,05	[10]
		50	9,10	0,18	267	5,34	
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,225}\text{Ba}_{0,075}\text{MnO}_3$ (PC)	268	20	4,10	0,21	90	4,50	[10]
		50	7,10	0,14	241	4,82	
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,1}\text{MnO}_3$ (PC)	300	20	3,10	0,16	105	5,25	[10]
		50	6,00	0,12	246	4,92	

(Ghi chú: Các ký hiệu viết tắt: PC: đa tinh thể, NPs: hạt kích thước nm, SC: đơn tinh thể, TLTK: tài liệu tham khảo)

Gần đây, Franco và cộng sự (2010) đã đưa ra những đặc điểm phổ biến của vật liệu từ nhiệt chuyển pha loại II, từ những kết quả nghiên cứu đó chúng ta có thể dự đoán được một vài thông số vật lý vượt ra khỏi điều kiện hiện có của phòng thí nghiệm. Với vật liệu chuyển pha loại II, sự phụ thuộc của độ biến thiên entropy từ cực đại vào sự biến thiên từ trường ngoài có thể được mô tả bằng quy luật hàm số mũ, $|\Delta S_{\max}| \sim \Delta H^n$. Số mũ từ trường n là đại lượng phụ thuộc nhiệt độ và từ trường, giá trị của nó có thể xác định được thông qua biểu thức [18]:

$$n(T, H) = \frac{d \ln |\Delta S_m(T, H)|}{d \ln H} \quad (3)$$

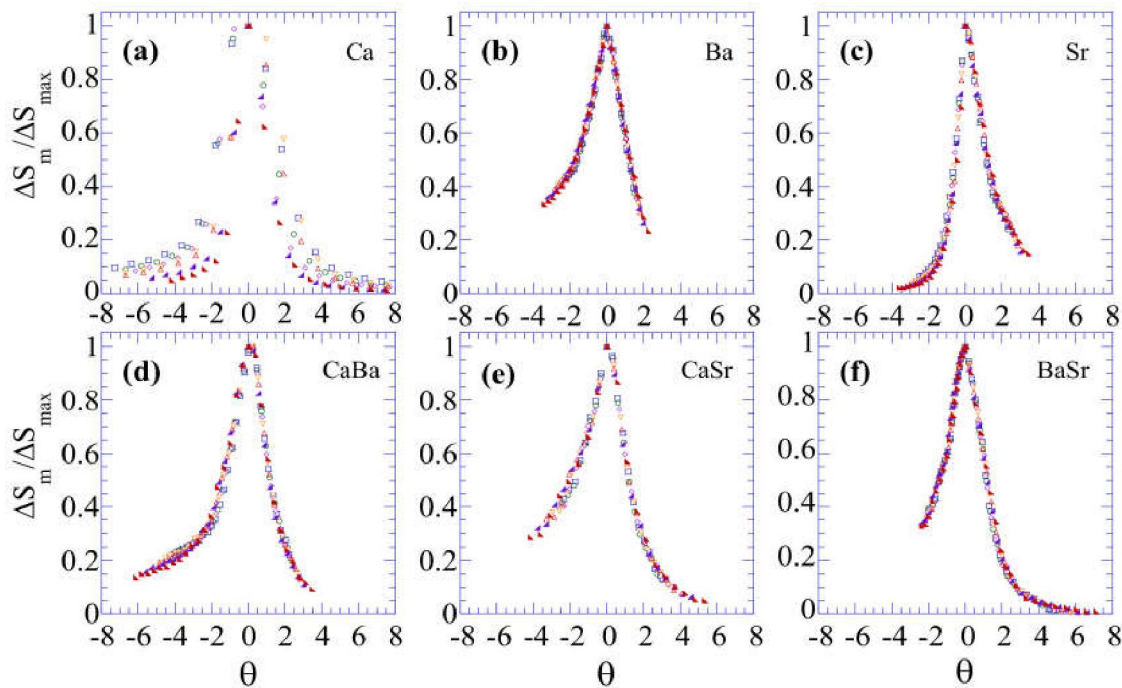
Ở đây, giá trị của n trong vùng FM có xu hướng tiệm cận đến 1 khi $T \ll T_C$ và tiệm cận đến 2 trong vùng PM khi $T \gg T_C$. Tại $T = T_C$, n có giá trị cực tiểu và không phụ thuộc từ trường [18]. Hình 5 trình bày sự biến đổi theo nhiệt độ của n trong các biến thiên từ trường khác nhau $\Delta H = 4-10$ kOe tính được theo biểu thức (3) của vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$. Từ hình 5 ta thấy, giá trị n phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ và từ trường. Với các mẫu Ba, Sr, CaBa, CaSr, BaSr (hình 5b-f), quy luật biến đổi của $n(T)$ có dạng giống như Franco và cộng sự (2010) đã mô tả. Nhìn chung, giá trị n của chúng đều tiệm cận đến 1 trong vùng FM ($T \ll T_C$) và tiệm cận đến 2 trong vùng PM ($T \gg T_C$), đạt cực tiểu tại $T \approx T_C$ (ký hiệu là $n(T_C)$). Khi biến thiên từ trường ngoài thay đổi, giá trị $n(T_C)$ thay đổi không đáng, chứng tỏ chuyển pha từ của những mẫu này tuân theo quy luật của SOPT. Từ hình 5a ta thấy, đáng điệu và quy luật $n(T)$ của mẫu Ca có nhiều điểm khác biệt so với các mẫu còn lại. Trong vùng FM ($T \ll T_C$), $n(T)$ có xu hướng tiệm cận đến giá trị lớn hơn 1. Trong vùng PM ($T \gg T_C$), giá trị $n(T)$ có sự thay đổi lớn, chúng tăng đột ngột đến cực đại ($n_{\max} > 2$) trong khoảng nhiệt độ vài Kelvin sau đó giảm dần về lân cận 2. Trong vùng lân cận chuyển pha FM-PM, giá trị cực tiểu $n(T_C)$ thay theo cả nhiệt độ và từ trường. Điều này chứng tỏ chuyển pha từ của mẫu Ca không thuộc SOPT.



Hình 5. Các đường cong n phụ thuộc T xác định được trong các biến thiên từ trường khác nhau $\Delta H = 4-10$ kOe của hợp chất $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ với $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ và Ba

Theo phương pháp đường cong phổ quát (Universal master curves method) [18], tất cả dữ liệu $\Delta S_m(T)$ trong các biến thiên từ trường ΔH khác nhau của vật liệu SOPT sẽ chồng phủ lên nhau tạo thành một đường cong duy nhất (gọi là đường cong phổ quát) thông qua những thao tác biến đổi như sau: các số liệu $\Delta S_m(T)$ được chuẩn hóa theo giá trị lớn nhất của chúng ($\Delta S_m(T)/\Delta S_{m,\max}$). Trục nhiệt độ T (K) được thay đổi tỉ lệ trở thành trục θ theo

mối liên hệ: $\theta = (T - T_C)/(T_r - T_C)$, với T_r là nhiệt độ tham khảo và có liên quan với hệ số tỉ lệ $k = \Delta S_m(T_r)/\Delta S_{m,max}$, $0 < k < 1$. Sự lựa chọn giá trị k không ảnh hưởng đến việc xây dựng đường cong phổ quát. Hình 6 biểu diễn $\Delta S_m(T)/\Delta S_{m,max}$ phụ thuộc θ cho các mẫu trong các biến thiên từ trường $\Delta H = 4-10$ kOe, với bước nhảy của ΔH là 1 kOe. Ở đây giá trị T_r được chọn tương ứng với $k = 0,6$. Ta thấy, tất cả số liệu thực nghiệm $\Delta S_m(T)$ của mẫu Ca không tập trung vào một đường cong duy nhất, hình 6(a). Trong khi đó, tất cả số liệu thực nghiệm $\Delta S_m(T)$ của mẫu pha Sr và Ba đều chồng phủ lên nhau tạo thành một đường duy nhất trong toàn dải nhiệt độ, khảo sát hình 6b-f. Từ những kết quả đánh giá $n(T)$ kết hợp với phương pháp đường cong phổ quát, chúng ta có thể khẳng định mẫu Ca là vật liệu FOPT, các mẫu còn lại đều thuộc vật liệu SOPT.



Hình 6. Các đường $\Delta S_m(T)/\Delta S_{m,max}$ trong các biến thiên từ trường khác nhau $\Delta H = 4-10$ kOe của hợp chất $La_{0,7}A_{0,3}MnO_3$ với $A = Ca, Sr$ và Ba

3. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của sự pha tạp Sr và Ba đến cấu trúc, hiệu ứng MC của hệ vật liệu $La_{0,7}A_{0,3}MnO_3$ ($A = Ca, Sr$ và Ba). Khi $A = Ca$ vật liệu có hiệu ứng MC rất lớn ($|\Delta S_{max}| \approx 5$ J/kg·K trong biến thiên từ trường $\Delta H = 10$ kOe) nhưng vùng nhiệt độ xảy ra hiệu ứng khá hẹp. Khi thay thế A bằng Sr và/hoặc Ba, độ lớn biến thiên entropy từ của vật liệu giảm đi đáng kể, tuy nhiên vùng nhiệt độ xảy ra hiệu ứng được mở rộng. Nhờ đó, khả năng làm lạnh của một số mẫu đã được cải thiện.

Trên cơ sở phương pháp đường cong phổ quát, sự phụ thuộc nhiệt độ của độ biến thiên entropy từ $\Delta S_m(T)$ trong các từ trường biến thiên ΔH khác nhau đã được xây dựng. Kết quả chỉ ra rằng, các số liệu $\Delta S_m(T)$ trong mỗi mẫu hoàn toàn tuân theo một đường cong duy nhất,



ngoại trừ mẫu A = Ca. Kết quả này chứng minh rằng, trường hợp A = Ca là vật liệu FOPT, các mẫu còn lại đều là vật liệu SOPT và tuân theo mô hình đường cong phổ quát.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin (2003), *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, Institute of Physics Publishing, Bristol, UK.
- [2] A. Dhahri, M. Jemmali, K. Taibi, E. Dhahri, E. K. Hlil (2015), *Structural, magnetic and magnetocaloric properties of $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ compounds with $x= 0, 0.05$ and 0.1* , J. Alloys Compd., vol. 618, pp. 488.
- [3] D. C. Linh, N. T. Ha, N. H. Duc, L. H. G. Nam, L. V. Bau, N. M. An, S. C. Yu, and T. D. Thanh, *Na-doped $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ compounds exhibiting a large magnetocaloric effect near room temperature*, Physica B, vol. 532, pp. 155.
- [4] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo (2001), *Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation*, Phys. Rep., vol. 344, pp. 1.
- [5] G. H. Jonker and J. H. Van Santen (1950), *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*, Physica, vol. 16, pp. 337.
- [6] J. H. Van Santen and G. H. Jonker (1950), *Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*, Physica, vol. 16, pp. 599.
- [7] L. E. Hueso, P. Sande, D. R. Miguens, J. Rivas, F. Rivadulla, M. A. Lopez-Quintela (2002), *Tuning of the magnetocaloric effect in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3 - \delta La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3 - \delta$ nanoparticles synthesized by sol-gel techniques*, J. Appl. Phys., vol. 91, pp. 9943.
- [8] M. H. Phan, S. C. Yu, N. H. Hur (2005), *Excellent magnetocaloric properties of $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.25$) single crystals*, Appl. Phys. Lett., vol. 86, pp. 072504.
- [9] M. H. Phan and S. C. Yu (2007), *Review of the magnetocaloric effect in manganite materials*, J. Magn. Magn. Mater., vol. 308, pp. 325.
- [10] N. Moutis, I. Panagiotopoulos, M. Pissas and D. Niarchos (1999), *Structural and magnetic properties of $La_{0.67}(Ba_xCa_{1-x})_{0.33}MnO_3$ perovskites ($0 \leq x \leq 1$)*, Phys. Rev. B, vol. 59, pp. 1129.
- [11] P. Ramirez (1997), *Colossal magnetoresistance*, J. Phys: Condens. Matter., vol. 9, pp. 8171.
- [12] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen (1994), *Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films*, Science, vol. 264, pp. 413.
- [13] T. D. Thanh, L. H. Nguyen, D. H. Manh, N. V. Chien, P. T. Phong, N. V. Khiem, L. V. Hong, and N. X. Phuc (2012), *Structural, magnetic and magnetotransport behavior of $La_{0.7}Sr_xCa_{0.3-x}MnO_3$ compounds*, Physica B, vol. 407, pp. 145.
- [14] T. L. Phan, Y. D. Zhang, P. Zhang, T. D. Thanh, S.C. Yu (2012), *Critical behavior and magnetic-entropy change of orthorhombic $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$* , J. Appl. Phys., vol. 112, pp. 093906.



- [15] T. D. Thanh, T. L. Phan, N. V. Chien, D. H. Manh, S.C. Yu (2014), *Second-Order Phase Transition and the Magnetocaloric Effect in $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ Nanoparticles*, IEEE Trans. Magn., vol. 50, pp. 2501504.
- [16] T. D. Thanh, D. C. Linh, N. T. U. Tuyen, T. L. Phan, S. C. Yu (2015), *Magnetic and magnetocaloric properties in Ba-doped $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ nanoparticles*, J. Alloys Compd., vol. 649, pp. 981.
- [17] T. L. Phan, N. T. Dang, T. A. Ho, T. V. Manh, T. D. Thanh, C. U. Jung, B. W. Lee, A. T. Le, A. D. Phan, S. C. Yu (2016), *First-to-second-order magnetic-phase transformation in $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Ba_xMnO_3$ exhibiting large magnetocaloric effect*, J Alloys Compod., vol. 657, pp. 818.
- [18] V. Franco and A. Conde (2010), *Scaling laws for the magnetocaloric effect in second order phase transitions: From physics to applications for the characterization of materials*, Int. J. Refrig., vol. 33, pp. 465.
- [19] W. Tang, W. J. Lu, X. Luo, B. Wang, X. B. Zhu, W. H. Song, Z.R. Yang, Y. P. Sun (2010), *Particle size effects on $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$: size-induced changes of magnetic phase transition order and magnetocaloric study*, J. Magn. Mater., vol. 322, pp. 2360.

MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF PEROVSKITE MANGANITES $La_{0.7}A_{0.3}MnO_3$ WITH A = Ca, Sr, AND Ba

Dinh Chi Linh, Le Viet Bau, Tran Dang Thanh

ABSTRACT

In this work, the magnetocaloric properties of $La_{0.7}A_{0.3}MnO_3$ (with A = Ca, Sr, and Ba) have been presented. Sr and/or Ba substitution for Ca strongly affects the lattice parameters, and it also plays an important role in enhancing their ferromagnetic-paramagnetic phase transition temperature (T_C). For A = Ca, sample exhibits the first-order behavior corresponding to a high value of the maximum magnetic entropy change ($|\Delta S_{max}|$). Meanwhile, for A = Sr and/or Ba, samples undergo a second-order phase transition, and their magnetic entropy change (ΔS_m) significantly reduces, however, the value of the relative cooling power is improved for some cases of the Sr and/or Ba substitution. Additionally, all $\Delta S_m(T)$ data obtained under different applied field changes of sample Ca do not follow the universal master curve. This behavior is in contrast with that obtained from other samples.

Keywords: Magnetocaloric effect, Perovskite manganites, magnetic phase transition.