

ẢNH HƯỞNG CỦA Sr LÊN TÍNH CHẤT TỪ VÀ HIỆU ỨNG TỪ NHIỆT CỦA VẬT LIỆU $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Nguyễn Thị Dung^{1,2,3}, Đinh Chí Linh^{2,3},
Nguyễn Văn Đăng¹, Vũ Đình Lâm^{2,3}, Trần Đăng Thành^{2,3*}

¹Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên,

²Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,

³Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

TÓM TẮT

Các mẫu đa tinh thể $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ với $0 \leq x \leq 0,3$ có cấu trúc orthorhombic đã được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Các số liệu từ nhiệt $M(T,H)$ trong dải nhiệt độ $T = 100 - 300$ K được đo trong các từ trường khác nhau $H = 0,1; 2; 4; 6; 8$ và 10 kOe cho thấy hệ vật liệu $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ có tính chất sắt từ trong vùng nhiệt độ thấp và tính chất thuận từ trong vùng nhiệt độ cao. Nhiệt độ chuyển pha sắt từ-thuận từ (T_C) tăng tuyến tính từ 132 K lên 268 K khi nồng độ Sr tăng từ $x = 0$ đến $x = 0,3$. Hiệu ứng từ nhiệt lớn của các mẫu vật liệu đã được nghiên cứu thông qua các số liệu từ nhiệt $M(T,H)$. Trong biến thiên từ trường 10 kOe, giá trị biến thiên entropy từ cực đại đạt $|\Delta S_{\max}| = 3,44$ J/kgK và khả năng làm lạnh đạt $\text{RCP} = 61,6$ J/kg.

Từ khóa: Hiệu ứng từ nhiệt; chuyển pha sắt từ-thuận từ; biến thiên entropy từ; perovskites

MỞ ĐẦU

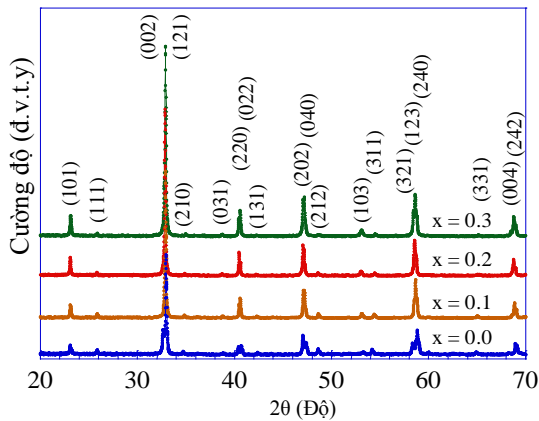
Trong những năm gần đây, hệ vật liệu perovskites đã được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu bởi chúng có một số tính chất đặc biệt thú vị, thể hiện tiềm năng ứng dụng to lớn trong khoa học kỹ thuật, điển hình như hiệu ứng từ trở khổng lồ (colossal magnetoresistance, CMR), hiệu ứng từ nhiệt (magnetocaloric, MC), tính chất siêu dẫn, trật tự điện tích, hoặc trạng thái thủy tinh spin, và các tính chất chuyển pha điện, từ. Trong số đó, hiệu ứng CMR, MC và các chuyển pha điện, từ của một số hệ vật liệu perovskites nền manganite (gọi tắt là manganites) với công thức chung $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($R = \text{La, Pr, Nd}$; và A là các nguyên tố hóa trị 2+ như Ca, Sr, Ba, Pb) được quan tâm nhiều hơn cả. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng các tính chất điện-từ của các manganites $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ bị ảnh hưởng mạnh bởi độ dài liên kết Mn-O và góc liên kết Mn-O-Mn. Do đó việc điều chỉnh bán kính ion trung bình tại vị trí R/A và/hoặc thay đổi tỷ số $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ sẽ làm ảnh hưởng mạnh đến cường độ của các tương tác trao đổi kép (DE) và tương tác siêu trao đổi (SE) [1]. Bên cạnh đó, các hiệu ứng CMR và MC trong các

manganites cũng có thể dễ dàng điều khiển được bằng cách pha tạp hoặc thay thế một phần các ion tại vị trí R/A và/hoặc Mn. Tổng quan các kết quả nghiên cứu cho thấy cường độ hiệu ứng CMR và MC thường xảy ra mạnh nhất khi $x = 0,3$ (liên quan đến tỷ số $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 7/3$) [2,3]. Nguyên nhân được cho là với tỷ số $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 7/3$, tương tác DE của $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ chiếm ưu thế hơn so với các tương tác SE giữa các cặp ion $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$ và $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}$. Ngược lại, tương tác SE sẽ chiếm ưu thế và làm suy yếu các tương tác DE trong vật liệu khi $x > 0,3$ hoặc $x < 0,3$ [3]. Trong số các hiệu ứng điện-từ của các manganites, hiệu ứng MC hiện đang là một trong những vấn đề thu hút được sự quan tâm đặc biệt của các nhà khoa học [2,4-6]. Tuy nhiên, các nghiên cứu thường được tập trung vào các hệ vật liệu $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ với A là các kim loại kiềm hoặc kiềm thổ. Các nghiên cứu về tính chất từ nói chung và hiệu ứng MC nói riêng của hệ vật liệu $\text{Pr}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ chưa được quan tâm sâu sắc. Nghiên cứu gần đây trên các hệ vật liệu $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [7] và $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [8] cho thấy chuyển pha sắt từ - thuận từ, tương tác từ và hiệu ứng MC của chúng có thể điều khiển được thông qua nồng độ thay thế Ca^{2+} hoặc Sr^{2+} . Các nghiên cứu

* Tel: 0988 707211; Email: thanhxraylab@yahoo.com

này sẽ hoàn thiện hơn nếu được quan tâm đến sự thay thế đồng thời của Ca^{2+} và Sr^{2+} vào vị trí Pr^{3+} hoặc khảo sát ảnh hưởng nồng độ thay thế các ion này lên tính chất từ và hiệu ứng MC của vật liệu.

Liên quan đến phương pháp nghiên cứu hiệu ứng MC của vật liệu, hệ thức Maxwell thường được áp dụng cho bộ số liệu đường cong từ hóa ban đầu $M(H,T)$ đo tại các nhiệt độ khác nhau để xác định giá trị biến thiên entropy từ ΔS_m . Tuy nhiên, việc đo bộ số liệu $M(H,T)$ thường tốn nhiều thời gian và đòi hỏi độ chính xác cao trong việc khống chế nhiệt độ. Trên cơ sở số liệu thực nghiệm từ nhiệt $M(T)$, Hamad [9] đã đề xuất một mô hình hiện tượng luận giúp việc xác định các giá trị ΔS_m của vật liệu trở nên đơn giản và tiết kiệm hơn. Trong một công bố gần đây, Thanh và cộng sự [10] đã thực hiện việc so sánh kết quả xác định ΔS_m của hệ vật liệu $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ bằng hệ thức Maxwell và mô hình hiện tượng luận của Hamad cho thấy kết quả xác định từ hai cách tiếp cận hoàn toàn phù hợp với nhau.



Hình 1. Giản đồ XRD tại nhiệt độ phòng và các chỉ số Miller của hệ vật liệu PCSMO.

Từ những vấn đề trên, chúng tôi đã tiến hành chế tạo hệ vật liệu $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (PCSMO) với $0 \leq x \leq 0,3$ và nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Sr lên tính chất từ và hiệu ứng MC của chúng. Trong đó, hiệu ứng MC của vật liệu được nghiên cứu thông qua mô hình hiện tượng luận áp dụng cho bộ số liệu từ nhiệt $M(T,H)$ đo tại các từ trường khác nhau. Kết quả cho thấy nhiệt độ chuyển

pha sắt từ-thuận từ (T_C) tăng từ 132 K lên 268 K khi x tăng từ 0 đến 0,3. Hệ vật liệu thể hiện hiệu ứng MC lớn với giá trị biến thiên entropy từ cực đại $|\Delta S_{\text{max}}|$ đạt 3,44 J/kgK và khả năng làm lạnh (RCP) đạt 61,6 J/kg trong biến thiên từ trường 10 kOe.

THỰC NGHIỆM

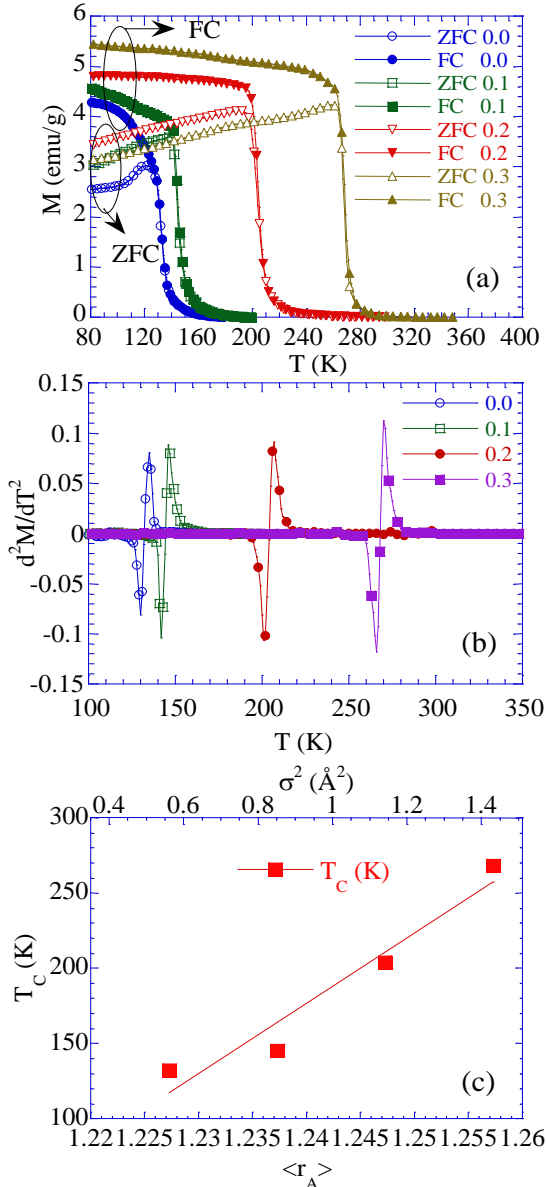
Các mẫu đa tinh thể PCSMO được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn với các hóa chất ban đầu gồm Pr_6O_{11} , CaCO_3 , SrCO_3 và Mn kim loại có độ sạch trên 99,99%. Hóa chất sau khi cân theo hợp thức danh định được nghiền trộn bằng cối mã nã, ép viên và nung sơ bộ ở nhiệt độ 1200°C trong 24 giờ. Sản phẩm sau đó được nghiền trộn lần hai và ép viên, cuối cùng được nung thiêu kết tại nhiệt độ 1300°C trong thời gian 48 giờ. Trong cả hai lần, mẫu đều được nung trong môi trường không khí. Phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên thiết bị XRD Bruker AXS (D8 Discover) nhằm đánh giá định tính pha và nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu. Tính chất từ và hiệu ứng MC được nghiên cứu thông qua số liệu từ nhiệt $M(T,H)$ đo trong các từ trường khác nhau trên thiết bị VSM trong vùng nhiệt độ $T = 100-300$ K với bước tăng nhiệt độ là 2 K.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày giản đồ XRD mẫu bột đo tại nhiệt độ phòng của các mẫu. Kết quả phân tích pha tinh thể cho thấy các vạch nhiễu xạ đều rất sắc nét. Tất cả các vạch XRD này đều thuộc pha tinh thể PCSMO, cấu trúc orthorhombic, nhóm đối xứng không gian $Pbnm$ và được đánh dấu bởi các bộ chỉ số Miller (hkl) như chỉ ra trên hình 1.

Từ các số liệu XRD, các thông số mạng a , b , c , và V của pha tinh thể PCSMO đã được tính toán và trình bày trong bảng 1. Ta có thể thấy các giá trị hằng số mạng có xu hướng tăng nhẹ khi nồng độ Sr tăng. Sự thay đổi này được cho là có nguyên nhân từ sự thay thế Sr^{2+} với bán kính ion ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,44$ Å) lớn hơn cho $\text{Pr}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ với bán kính ion nhỏ hơn ($r_{\text{Pr}^{3+}} = 1,179$ Å và $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,34$ Å) ở vị trí A trong cấu trúc ABO_3 . Việc thay thế này gây ảnh hưởng đến bán kính ion trung bình tại vị trí A ($\langle r_A \rangle$), độ sai khác bán kính ion tại vị trí A ($\sigma^2 = \sum y_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2$) và thừa số dung hạn

Goldsmith ($\tau_G = (\langle r_A \rangle + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$), trong đó r_A , r_B và r_O lần lượt là bán kính ion tại các vị trí A, B và O trong cấu trúc ABO_3 . Kết quả tính toán trình bày trong bảng 1 cho thấy các thông số $\langle r_A \rangle$, σ^2 và τ_G tăng đơn điệu khi nồng độ Sr tăng. Trong đó, τ_G tăng từ 0,924 đối với $x = 0$ đến 0,935 đối với $x = 0,3$; gợi ý rằng tính bất trật tự trong cấu trúc của PCSMO giảm dần khi nồng độ Sr tăng.



Hình 2. (a) Đường cong từ nhiệt $M(T)$ đo trong chế độ làm lạnh có từ trường (FC) và làm lạnh không có từ trường (ZFC) tại $H = 100$ Oe, (b) biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ của đạo hàm bậc hai từ độ theo nhiệt độ d^2M/dT^2 , (c) sự thay đổi của T_C theo $\langle r_A \rangle$ và σ^2 của hệ vật liệu PCSMO

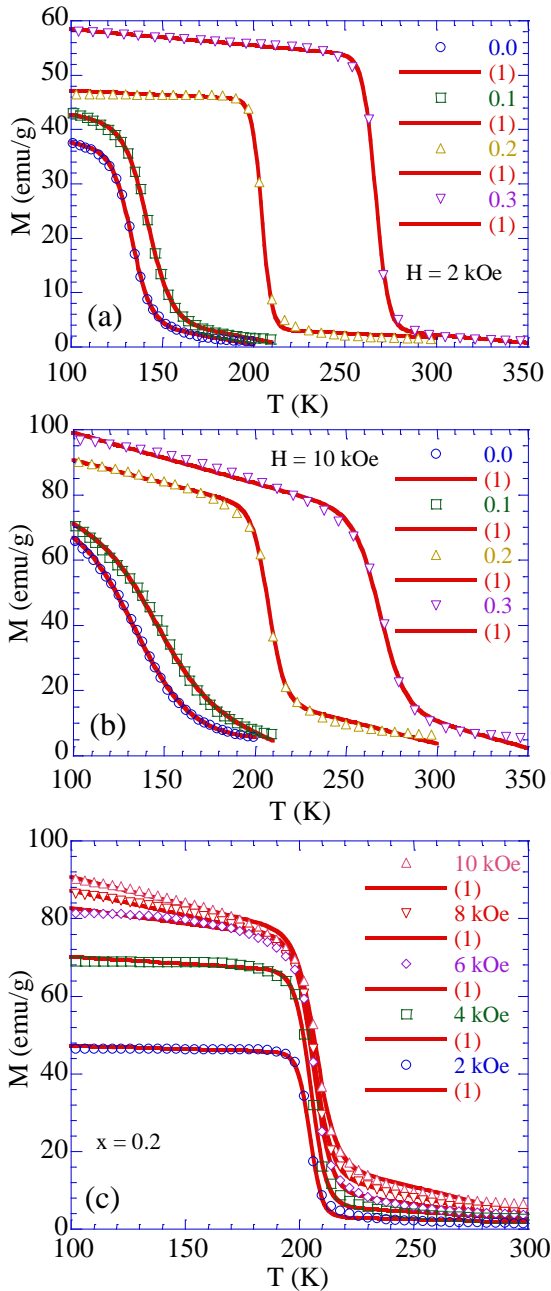
Bảng 1. Các thông số cấu trúc của hệ vật liệu PCSMO

Thông số	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$x = 0$	5,367	5,401	7,719	223,752
$x = 0,1$	5,397	5,428	7,723	226,245
$x = 0,2$	5,423	5,449	7,731	228,450
$x = 0,3$	5,456	5,467	7,739	230,839

Thông số	$\langle r_A \rangle$ (Å)	σ^2 ($\times 10^{-2}$ Å ²)	τ_G
$x = 0$	1,227	0,544	0,924
$x = 0,1$	1,237	0,860	0,928
$x = 0,2$	1,247	1,155	0,931
$x = 0,3$	1,257	1,431	0,935

Hình 2(a) trình bày đường cong từ nhiệt $M(T)$ đo tại từ trường 100 Oe trong chế độ làm lạnh có (FC) và không có từ trường (ZFC) của PCSMO. Chúng tôi đã quan sát thấy một chuyển pha từ trạng thái sắt từ ở vùng nhiệt độ thấp sang trạng thái thuận từ ở vùng nhiệt độ cao. Nhiệt độ chuyển pha T_C của các mẫu được xác định tại điểm uốn của đường cong $M(T)$ trong vùng chuyển pha. Tại đó đạo hàm bậc hai của từ độ phụ thuộc nhiệt độ có giá trị bằng không ($d^2M/dT^2 = 0$) [11] như được chỉ ra trong hình 2(b). Bằng cách này, giá trị T_C xác định được cho các mẫu lần lượt là 132, 145, 204 và 268 K ứng với $x = 0; 0,1; 0,2$ và $0,3$.

Để thuận tiện, chúng tôi biểu diễn sự thay đổi của T_C theo $\langle r_A \rangle$ và σ^2 như trong hình 2(c), trong đó đường thẳng liền nét chỉ mang tính minh họa cho sự thay đổi tuyến tính của T_C . Rõ ràng sự tăng của T_C có liên quan đến sự tăng của $\langle r_A \rangle$ và σ^2 . Quy luật về sự biến đổi này đã được quan sát và giải thích trên hệ vật liệu $La_{0,7}Ca_{0,3-x}Sr_xMnO_3$ [12,13]. Khi Sr thay thế cho Pr/Ca trong vị trí A đã làm tăng $\langle r_A \rangle$ và σ^2 . Sự tăng của $\langle r_A \rangle$ và σ^2 đã gây ra một biến dạng địa phương trong bát diện MnO_6 , kết quả là độ dài liên kết Mn-O và góc liên kết Mn-O-Mn bị thay đổi. Các yếu tố này tạo điều kiện làm tăng sự chồng phủ giữa các orbital $3d$ của ion Mn và $2p$ của ion oxy, góp phần làm tăng cường độ tương tác sắt từ DE $Mn^{+3}-O^{2-}-Mn^{+4}$ [14,15]. Kết quả này được xem là một minh chứng về sự không vừa khớp bán kính ion tại vị trí A và $\langle r_A \rangle$, là một trong những tham số quan trọng trong việc điều khiển nhiệt độ T_C của vật liệu.



Hình 3. Số liệu thực nghiệm $M(T)$ (các ký hiệu) được làm khớp theo biểu thức (1) (các đường liền nét) tại một số từ trường khác nhau $H = 2-10$ kOe của hệ vật liệu PCSMO. (a) $H = 2$ kOe, (b) $H = 10$ kOe và (c) $x = 0,2$

Trong hình 3, chúng tôi trình bày đại diện một số đường cong từ nhiệt $M(T,H)$ đo tại các từ trường 2, 4, 6, 8 và 10 kOe (biểu diễn bởi các ký hiệu) của hệ vật liệu PCSMO. Khi từ trường ngoài áp đặt lên mẫu tăng, từ độ của mẫu tăng lên nhưng quy luật thay đổi của từ độ M theo nhiệt độ của các mẫu đều có dạng

tương tự như trong hình 2(a). Theo Hamad [9], từ độ M phụ thuộc nhiệt độ T của một vật liệu có chuyển pha sắt từ-thuận từ có thể được biểu diễn bởi biểu thức

$$M(T) = \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) [\tanh(A(T_C - T))] + BT + C \quad (1)$$

trong đó M_i là giá trị ban đầu, M_f là giá trị cuối cùng của từ độ xung quanh vùng chuyển pha. $A = 2(B - S_C)/(M_i - M_f)$ và $C = \frac{1}{2}(M_i - M_f) - BT_C$, với B và S_C lần lượt là độ nhạy từ độ trong vùng sắt từ trước khi chuyển pha và tại nhiệt độ chuyển pha T_C .

Sử dụng biểu thức (1), chúng tôi đã tiến hành làm khớp các số liệu thực nghiệm $M(T,H)$ của các mẫu đo tại các từ trường khác nhau (biểu diễn bằng các đường liền nét trong hình 3). Đồng thời xác định giá trị của các tham số M_i , M_f , T_C , A , B và T_C . Bảng 2 trình bày đại diện giá trị các tham số M_i , M_f , T_C , A , B và T_C của hệ vật liệu PCSMO thu được trong từ trường 10 kOe. Để đánh giá độ tin cậy của quá trình làm khớp, chúng tôi sử dụng hệ số tương quan bình phương (R^2). Theo đó, khi R^2 tiệm cận giá trị bằng 1 thì phép làm khớp được xem như đáng tin cậy.

Kết quả làm khớp trình bày trong bảng 2 cho thấy giá trị R^2 thu được nằm trong khoảng 0,9962 - 0,9987. Hơn nữa, giá trị T_C xác định được từ việc làm khớp khá phù hợp với kết quả xác định được từ d^2M/dT^2 phụ thuộc T . Do vậy, có thể kết luận rằng các số liệu thực nghiệm $M(T,H)$ của PCSMO hoàn toàn có thể được làm khớp tốt bởi biểu thức (1), giá trị của các tham số M_i , M_f , T_C , A , B và T_C thu được là đáng tin cậy.

Bảng 2. Các tham số làm khớp số liệu thực nghiệm theo biểu thức (1) của hệ vật liệu PCSMO thu được trong từ trường 10 kOe

Tham số	$x = 0$	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,3$
T_C (K)	132,4	145,9	207,1	268,7
M_i (emu/g)	67,92	69,34	74,67	76,67
M_f (emu/g)	12,89	11,67	16,13	18,69
A ($\times 10^{-3} K^{-1}$)	35,935	44,999	112,761	112,725
B ($\times 10^{-2}$ emu/gK)	-11,921	-15,962	-14,166	-15,471
R^2	0,9987	0,9979	0,9976	0,9962

Theo Hamad [9], sự biến đổi của ΔS_m theo nhiệt độ của vật liệu từ dưới tác dụng của từ trường thay đổi từ 0 đến H trong điều kiện đoạn nhiệt được xác định như sau:

$$\Delta S_m = \left[\frac{-A}{2}(M_i - M_f) \operatorname{sech}^2(A(T_C - T)) + B \right] H \quad (2)$$

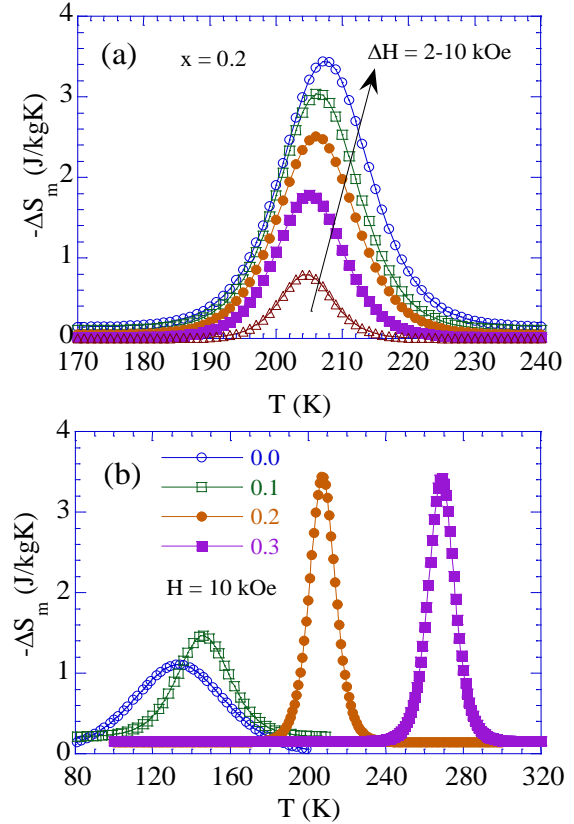
Khi đó, đường cong $\Delta S_m(T)$ xuất hiện một giá trị cực đại ($|\Delta S_{\max}|$) tại $T = T_C$ ứng với $\operatorname{sech}^2[A(T_C - T)] = 1$. Theo đó, giá trị $|\Delta S_{\max}|$ được xác định thông qua biểu thức:

$$\Delta S_{\max} = \left[\frac{-A}{2}(M_i - M_f) + B \right] H \quad (3)$$

Sử dụng giá trị các tham số M_i , M_f , T_C , A , B và T_C thu được từ kết quả làm khớp đưa vào biểu thức (2), chúng tôi xác định được sự biến đổi của ΔS_m theo nhiệt độ của vật liệu từ dưới tác dụng của từ trường thay đổi từ 0 đến H (với $H = 2, 4, 6, 8$ và 10 kOe) như được chỉ ra trong hình 4. Chúng ta nhận thấy tất cả các giá trị của ΔS_m đều mang dấu âm. Theo Hussain [16], dấu của các giá trị ΔS_m trong đường cong $\Delta S_m(T)$ chứa đựng thông tin quan trọng liên quan đến chuyển pha từ xảy ra trong vật liệu. Theo đó, dấu dương của ΔS_m cho biết chuyển pha từ của vật liệu là chuyển pha phản sắt từ, dấu âm của ΔS_m có liên quan đến một chuyển pha của trật tự sắt từ sang thuận từ hoặc của một chất thuận từ [16]. Đối chiếu với trường hợp chúng tôi đang nghiên cứu, dấu âm của ΔS_m quan sát được phù hợp với chuyển pha sắt từ-thuận từ của vật liệu như đã đề cập trong phần trên.

Hình 4 cho thấy với mỗi giá trị biến thiên từ trường, ΔS_m thay đổi như một hàm của nhiệt độ và giá trị tuyệt đối của chúng đạt được cực đại $|\Delta S_{\max}|$ xảy ra xung quanh T_C . Trong biến thiên từ trường 10 kOe, giá trị $|\Delta S_{\max}|$ của các mẫu đạt được là 1,11; 1,47; 3,44 và 3,42 J/kgK tương ứng với $x = 0; 0,1; 0,2$ và $0,3$ (bảng 3). Các giá trị này hoàn toàn so sánh được với các kết quả đã công bố về hệ vật liệu $\text{Pr}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ như: vật liệu $\text{Pr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($|\Delta S_{\max}| = 2,81$ J/kgK tại $\Delta H = 13,5$ kOe) [17], vật liệu $\text{Pr}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{MnO}_3$ ($|\Delta S_{\max}| = 2,48$ J/kgK tại $\Delta H = 20$ kOe) [18] và vật liệu tổ hợp

$\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ ($|\Delta S_{\max}| = 3,3 - 3,5$ J/kgK tại $\Delta H = 10$ kOe) [19].



Hình 4. Trình bày đại diện các đường cong $-\Delta S_m(T)$ tính toán được trong các biến thiên từ trường khác nhau $H = 2, 4, 6, 8$ và 10 kOe của mẫu $x = 0,2$ (a) và với $H = 10$ kOe hệ vật liệu PCSMO (b).

Tuy nhiên, trong biến thiên từ trường $\Delta H = 10$ kOe, giá trị $|\Delta S_{\max}| = 3,44$ và $3,42$ J/kgK thu được trên các mẫu $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,1}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ($x = 0,2$) và $\text{Pr}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($x = 0,3$) là cao hơn giá trị đã thu được trên mẫu đơn tinh thể $\text{Pr}_{0,63}\text{Sr}_{0,37}\text{MnO}_3$ ($|\Delta S_{\max}| = 2,57$ J/kgK) [20] và mẫu đa tinh thể $\text{Pr}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($|\Delta S_{\max}| = 1,75$ J/kgK). Đồng thời, giá trị $|\Delta S_{\max}| = 1,11-3,44$ J/kgK thu được trên các mẫu $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ cũng cao hơn so với các giá trị đã công bố cho hệ vật liệu $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ với $x = 0,25-0,29$ ($|\Delta S_{\max}| = 2,5 - 5,0$ J/kgK tại $\Delta H = 50$ kOe) [7] và $\text{Pr}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ ($|\Delta S_{\max}| = 1,71$ J/kgK tại $\Delta H = 30$ kOe) [21] nếu so sánh chúng trong cùng một giá trị biến thiên từ trường ΔH .

Bên cạnh việc đánh giá và so sánh giá trị của $|\Delta S_{\max}|$, khả năng làm lạnh ($RCP = |\Delta S_{\max}| \times \delta T_{FWHM}$) của vật liệu cũng là một tham số rất quan trọng và đáng quan tâm. Từ các đường cong $-\Delta S_m(T)$ của các mẫu, chúng tôi đã xác định được độ rộng tại nửa chiều cao cực đại của đường cong $-\Delta S_m(T)$ (δT_{FWHM}) của các mẫu. Bảng 3 trình bày các giá trị δT_{FWHM} và RCP tiêu biểu thu được trong biến thiên từ trường 10 kOe của hệ vật liệu PCSMO.

Bảng 3. Các giá trị của $|\Delta S_{\max}|$, δT_{FWHM} và RCP xác định được trong biến thiên từ trường 10 kOe của hệ vật liệu PCSMO

Tham số	$x = 0,0$	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,3$
$ \Delta S_{\max} $ (J/kgK)	1,11	1,47	3,44	3,42
δT_{FWHM} (K)	55,5	36,4	16,5	17,5
RCP (J/kg)	61,6	53,5	56,7	59,9

Các giá trị RCP thu được của hệ PCSMO là khá cao và hoàn toàn so sánh được với các kết quả đã công bố trước đây cho các vật liệu tương tự như $\text{Pr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$ (RCP = 57 J/kg tại $\Delta H = 13,5$ kOe) [17], $\text{Pr}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{MnO}_3$ (RCP = 101,58 J/kg tại $\Delta H = 20$ kOe) [18] và $\text{Pr}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ (RCP = 143,64 J/kg tại $\Delta H = 30$ kOe) [21]. Mặc dù giá trị $|\Delta S_{\max}|$ của vật liệu PCSMO với $x = 0,2$ và $0,3$ cao hơn so với Gd kim loại ($|\Delta S_{\max}| = 2,8$ J/kgK [22]), nhưng giá trị RCP của chúng chỉ đạt 89,4 - 94,5% giá trị RCP của Gd. Tuy nhiên, với những ưu điểm như giá thành thấp, phương pháp chế tạo đơn giản, khả năng điều chỉnh T_C linh hoạt và điện trở suất lớn [23], hệ vật liệu PCSMO sẽ được xem xét như là một trong số các ứng cử viên sáng giá cho công nghệ làm lạnh bằng từ trường trong vùng nhiệt độ gần nhiệt độ phòng.

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp phản ứng pha rắn, chúng tôi đã chế tạo thành công hệ vật liệu $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (với $0 \leq x \leq 0,3$) hoàn toàn đơn pha tinh thể, đúng hợp thức danh định và có độ kết tinh tốt. Hệ vật liệu PCSMO có tính chất sắt từ trong vùng nhiệt độ thấp và tính chất thuận từ trong vùng nhiệt độ cao. Sự tăng của

nhiệt độ T_C và các tham số mạng khi nồng độ Sr tăng đã được quan sát và giải thích dựa trên cơ sở sự gia tăng cường độ tương tác DE giữa các ion Mn^{3+} và Mn^{4+} . Đây là kết quả của sự gia tăng bán kính ion trung bình ($\langle r_A \rangle$) và độ sai khác bán kính ion tại vị trí A (σ^2) khi nồng độ Sr tăng. Sử dụng cách tiếp cận mô hình lý thuyết Hamad, hiệu ứng từ nhiệt của PCSMO đã được nghiên cứu thông qua các thông số đặc trưng như đường cong $\Delta S_m(T, H)$, giá trị $|\Delta S_{\max}|$ và RCP. Các giá trị khá cao $|\Delta S_{\max}| = 3,44$ J/kgK và RCP = 61,6 J/kg (tương đương 94,5% giá trị RCP của Gd kim loại) đã ghi nhận được trong từ trường biến thiên 10 kOe gợi ý hệ vật liệu PCSMO rất có tiềm năng ứng dụng trong công nghệ làm lạnh bằng từ trường.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được tài trợ bởi đề tài khoa học công nghệ chọn lọc cấp cơ sở năm 2018, mã số CSCL.01.18, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Hueso L.E., Sande P., Miguéns D.R., Rivas J., Rivadulla F., and López -Quintela M.A., (2002), "Tuning of the magnetocaloric effect in $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_{3-\delta}$ nanoparticles synthesized by sol-gel techniques", J. Appl. Phys. 91, pp. 9943.
- Phan M.H. and Yu S.C., (2007), "Review of the magnetocaloric effect in manganese materials", J. Magn. Mater. 308, pp 325.
- Ramirez A. P., (1997), "Colossal magnetoresistance", J. Phys.: Condens. Matter. 9, pp. 8171.
- Lampen P., Bingham N.S., Phan M.H., Kim H., Osofsky M., Pique A., Phan T.L., Yu S.C. and Srikanth H., (2013), "Impact of reduced dimensionality on the magnetic and magnetocaloric response of $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ ", Appl. Phys. Lett. 102, pp. 062414.
- Zhang P., Lampen P., Phan T.L., Yu S.C., Thanh T.D., Dan N.H., Lam V.D., Srikanth H., Phan M.H., (2013), "Influence of magnetic field on critical behavior near a first order transition in optimally doped manganites: The case of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$)", J. Magn. Mater. 348, pp. 146.

6. Hsini M., Khadhraoui S., Zaidi N., Alrowaili Z.A., (2018), “*Modeling the magnetocaloric effect of $La_{0.67}Pb_{0.33}MnO_3$ by the Mean-field theory*”, J. Supercond. Nov. Magn. 31, pp. 3717.
7. Ho T.A., Thanh T.D., Yu Y., Tartakovsky D.M., Ho T.O., Thang P.D., Le A.T., Phan T.L., Yu S.C., (2015), “*Critical behavior and magnetocaloric effect of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$* ”, J. Appl. Phys. 117, pp. 17D122.
8. Thanh T.D., Lee T.H., Phan T.L., Tuan D.A., and Yu S.C. (2014), “*Influences of the first -to-second order magnetic phase transformation on the transport properties of $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Ba_xMnO_3$* ”, J. Appl. Phys. 115, pp. 17C706.
9. Hamad M.A., (2014), “*Giant isothermal entropy change In (111)-oriented PMN-PT thin film*”, Supercond J., Nov. Magn. 27, pp. 269.
10. Thanh T.D., Linh D.C., Yen P.D.H., Bau L.V., Ky V.H., W Z., Piao H.G., An N.M., Yu S.C., (2018), “*Magnetic and magnetocaloric properties in second-order phase transition $La_{1-x}K_xMnO_3$ and their composites*”, Physica B 532, pp. 166.
11. Assouidia N., Walhaa I., Nourib K., Dhahria E., Bessais L., (2018), “*Effect of synthesis route on structural, magnetic and magnetocaloric aspects and critical behavior of $La_{0.6}Ca_{0.3}Ag_{0.1}MnO_3$* ”, J. Alloys Compd. Article In Press, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.191>.
12. Thanh T.D., Nguyen L.H., Manh D.H., Chien N.V., Phong P.T., Khiem N.V., Hong L.V., Phuc N.X., (2012), “*Structural, magnetic and magnetotransport behavior of $La_{0.7}Sr_xCa_{0.3-x}MnO_3$ compounds*”, Physica B.407. pp. 145.
13. A.N. Ulyanov, G.V. Gusakov, V.A. Borodin, N.Yu. Starosstyuk, A.B. Mukhin., (2001), “*Ferromagnetic ordering temperature and internal pressure in manganites $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$* ” Solid State Commun. 118. pp. 103.
14. Linh D.C., Ha N.T., Duc N.H., Nam L.H.G., Bau L.V., An N.M., Yu S.C., Thanh T.D., (2018), “*Na-doped $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ compounds exhibiting a large magnetocaloric effect near room temperature*”, Physica B. 532, pp. 155.
15. Phong P.T., Dang N.V., Nam P.H., Phong L.T.H., Manh D.H., An N.M., In-Ja Lee., (2016), “*Prediction of magnetocaloric effect in $La_{0.8}Sr_xCa_{0.2-x}MnO_3$ compounds ($x = 0.05, 0.1$ and 0.15) with a first-order magnetic phase transition*”, J. Alloys Compd. 683, pp. 67.
16. Hussain I., Anwar M.S., Khan S.N., Shahee A., Rehman Z.U., Koo, B.H., (2017), “*Magnetocaloric effect and magnetic properties of the isovalent Sr^{2+} substituted Ba_2FeMoO_6 double perovskite*”, Ceramics International 43. pp. 10080.
17. Phan M.H., Peng H.X., Yu S.C., Hanh D.T., Tho N.D., Chau N.,(2006), “*Large magnetocaloric effect in $Pr_{1-x}Pb_xMnO_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) perovskites*”, J.Appl. Phys. 99, pp. 08Q108.
18. Khelifa H.B., Regaieg Y., Cheikhrouhou-Koubaa W., Koubaa M., Cheikhrouhou A., (2015), “*Structural, magnetic and magnetocaloric properties of K-doped $Pr_{0.8}Na_{0.2-x}K_xMnO_3$ manganites*”, J Alloys Compd. 650, pp. 676.
19. Bhatt R.C., Awana V.P.S., Kishan H., Srivastava P.C., J. Alloys., (2015), “*Near room temperature magneto-transport (TCR & MR) and magnetocaloric effect in $Pr_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3:Ag_2O$ composite*”, J. Alloys Compd. 619. pp. 151.
20. Phan M.H., Peng H.X., Yu S.C., (2005), “*Large magnetic entropy change in nanocrystalline $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$* ”, J. Appl. Phys 97. pp. 10M306.
21. Fan J., Pi L., Zhang L., Tong W., Ling L., Hong B., Shi Y., Zhang W., Lu D., Zhang Y., (2011), “*Magnetic properties and magnetocaloric effect of Sr-doped $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ compounds*”, Physica B 406 , pp. 2289.
22. Wang D., Han Z., Cao Q., Huang S., Zhang J., and Du Y., (2005), “*The reducedcurie temperature and magnetic entropy changes in $Gd_{1-x}In_x$ alloys*”, J. Alloys Compds. 396, pp. 22.
23. Moya X., Hueso L.E., Maccherozzi F., Tovstolytkin A.I., Podyalovskii D.I., Ducati C., Phillips L.C., Ghidini M., Hovorka O., Berger A.,Vickers M.E., Defay E., Dhési S.S., Mathur N.D., (2013), “*Giant and reversible extrinsic magnetocaloric effects in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ films due to strain*”, Nat. Mater. 12, pp. 52.

ABSTRACT

**THE INFLUENCE OF SR CONCENTRATION
ON THE MAGNETIC PROPERTIES AND MAGNETOCALORIC EFFECTS
OF $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ COMPOUNDS**

**Nguyen Thi Dung^{1,2,3}, Dinh Chi Linh^{2,3},
Nguyen Van Dang¹, Vu Dinh Lam^{2,3}, and Tran Dang Thanh^{2,3*}**

¹University of Science – TNU,

²Graduate University of Science and Technology – VAST,

³Institute of Materials Science - VAST

Polycrystalline $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) with orthorhombic structure were synthesized by solid-state reaction method. The temperature dependence of magnetization was measured from 100 K to 300 K under different applied fields. We pointed out that $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ compounds exhibiting the ferromagnetic property at low temperature and the paramagnetic behaviors at high temperature region. The Curie temperature T_C was increased from 132 to 268 K with increasing Sr content from 0 to 0.3, respectively. A large magnetocaloric effect near room temperature has been observed. Under an applied magnetic field of 10 kOe, the values of maximum magnetic entropy change ($|\Delta S_{\max}|$) and relative cooling power (RCP) are about 3.44 J/kgK and 61.6 J/kg, respectively.

Keywords: *Magnetocaloric effects; Ferromagnetic-paramagnetic; Magnetic entropy change; Perovskites*

Ngày nhận bài: 14/11/2018; Ngày hoàn thiện: 20/11/2018; Ngày duyệt đăng: 15/12/2018

* Tel: 0988 707211; Email: thanhxraylab@yahoo.com