SỰ THAY ĐỔI CẦU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN TỪ CỦA HỢP CHẤT $Pr_{0.4}\,Ca_{0.6}\,_{\rm -x}\,Sr_xMnO_3$ KHI THAY THẾ Sr CHO Ca

Phạm Thế Tân^{1,*}, Nguyễn Văn Hảo²

¹Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên, ²Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

Nghiên cứu này được thực hiện nhằm khảo sát sự thay đổi về cấu trúc và tính chất điện từ của hợp chất $Pr_{0.4}Ca_{0.6}$ - xSr_xMnO_3 khi thay thế Sr (x = 0,0; 0,3; 0,5) cho Ca. Các mẫu được chế tạo bằng phản ứng pha rắn. Các phép phân tích cấu trúc cho thấy mẫu là đơn pha và có cấu trúc dạng *orthorhomobic* thuộc nhóm đối xứng *Pnma*. Từ tính của các mẫu đều tăng theo nồng độ pha tạp *Sr*, điều này chứng tỏ, tương tác trao đổi kép chiếm ưu thế hơn trong các mẫu pha tạp *Sr*. Tại một giá trị nhiệt độ xác định các mẫu pha tạp *Sr* có điện trở suất giảm rõ rệt so với mẫu không chứa *Sr*. Quan sát thấy xuất hiện chuyển pha trật tự điện tích tại nhiệt độ T_{CO} (~ 270*K*) trong mẫu $Pr_{0.4}$ $Ca_{0.6}MnO_3$ và trong các mẫu còn lại cũng có hiện tượng này nhưng với T_{CO} thấp hơn (265 *K* đối với mẫu $Pr_{0.4}Ca_{0.3}Sr_{0.3}MnO_3$ và mẫu $Pr_{0.4}Ca_{0.1}Sr_{0.5}MnO_3$ là $T_{CO} = 175$ *K*).

Từ khóa: Tương tác trao đổi kép; nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ; perovskite; nhiệt độ chuyển pha trật tự điện tích; phương pháp phản ứng pha rắn

MỞ ĐÂU

TÓM TẮT

Các hợp chất perovskite ABO₃ biểu hiện nhiều tính chất đa dang. Khi thay thế một số nguyên tố khác vào vị trí A hoặc vị trí B, tính chất của vật liệu thay đối vô cùng hấp dẫn, đặc biệt là các tính chất điện - từ [1]. Những năm gần đây, một số tác giả nghiên cứu ảnh hưởng của sự thay thể Co cho Mn trong hợp chất La0,67Pb0,33MnO3 [1-3] đã cho thấy: Sự thay thế vào vị trí Mn làm suy yếu tương tác trao đối kép (DE) dẫn đến sự suy giảm nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C). Đối với mẫu không pha tạp, nhiệt độ T_C lớn hơn nhiệt độ phòng. Hiệu ứng từ trở khổng lồ (CMR) đạt từ 15 đến 40% trong từ trường H = 1T tại nhiệt độ T = 2 K [3]. Điều này đã mở ra khả năng ứng dung lớn của hê vật liêu trong việc làm lanh từ, chế tao các thiết bi đo từ trường và trong công nghiệp điện tử [4], ... Khi thay thể một lượng nhỏ của một vài kim loai chuyển tiếp như Cr, Ru... vào hê Pr_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃, các tác giả nhận thấy không những cấu trúc vật liệu thay đối mà trạng thái chuyển tiếp kim loai - điện môi khi đặt trong từ trường cũng dần xuất hiện [5-7]. Vì vậy, nghiên cứu ảnh hưởng của các kim loại thay thể đặc biệt là vào vị trí Ca trong hợp chất $Pr_{0.4}$ Ca_{0.6}MnO₃ vẫn là một đề tài hấp dẫn và cần được nghiên cứu sâu hơn.

Các kết quả nghiên cứu được chỉ ra ở đây đề cập đến sự thay đổi cấu trúc, các tính chất điện - từ khi thay thế Sr (x = 0,0; 0,3; 0,5) cho Ca, đặc biệt là sự thay đổi từ tính, điện trở suất cũng như nhiệt độ chuyển pha trật tự điện tích trong hệ hợp chất.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các mẫu nghiên cứu có thành phần danh định

 $Pr_{0.4}Ca_{0.6 -x}Sr_{x}MnO_{3}$ với x = 0,0, 0,3 và 0,5 được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Thành phần ban đầu gồm các bột ôxít như CaCO₃ (99%), MnO₂ (99%), Pr₂O₃ (99,9%) và SrCO₃ (99%). Căn cứ vào độ sạch, các nguyên liệu đã được tính khối lượng và đem cân theo đúng hợp thức (sai số của phép cân $\leq 0,1\%$). Hỗn hợp được nghiền trong 8 h (4 h nghiền khô và 4h trong dung dich cồn – ethanol) bằng cối mã não, sau đó mẫu được nén thành dạng đĩa hoặc tấm, nung sơ bộ ở 1050 °C trong 11 giờ và để nguội theo lò. Các mẫu được nghiền lại, ép thành viên, sau đó gia nhiệt cho quá trình nung thiêu kết, tăng dần nhiệt độ từ nhiệt độ phòng lên 1350 °C, tốc độ gia nhiệt khoảng 200 °C/ giờ, duy

^{*}Tel: 0969 277268, Email: phamthetansp@gmail.com

trì nhiệt độ với thời gian 24 giờ trong không khí, sau đó để mẫu nguội theo lò. Cấu trúc của tất cả các mẫu được kiểm tra bằng nhiễu xạ tia X (XRD) ở nhiệt độ phòng, kính hiển vi điện tử quét (SEM), các tính chất từ được xác định bằng phép đo từ kế mẫu rung (VSM), phép đo điện trở suất phụ thuộc nhiệt độ bằng phương pháp 4 mũi dò trong dải nhiệt độ từ 80 – 310 K tại.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc tinh thể

Hệ mẫu $Pr_{0.4} Ca_{0.6-x} Sr_x MnO_3$ với x = 0,0, 0,3 và 0,5 được kí hiệu lần lượt là mẫu 1, mẫu 2 và mẫu 3.



Hình 1. Ånh chụp nhiễu xạ tia X của hệ mẫu $Pr_{0.4}Ca_{0.6}$ _{-x} Sr_xMnO_3 với x = 0,0, 0,3 và 0,5

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của 3 mẫu tại nhiệt độ phòng với góc quét từ 20° đến 70° . Từ giản đồ nhiễu xạ ta không thấy xuất hiện các pha lạ và các đỉnh nhiễu xạ rất sắc nét chứng tỏ các mẫu là đơn pha hoàn toàn. Các mẫu đều có cấu trúc orthohombic thuộc nhóm đối xứng *Pnma* với các hằng số mạng cho ở bảng 1.

Bảng 1. Hằng số mạng tinh thể, thể tích ô cơ sở của hệ mẫu Pr_{0.4}Ca_{0.6-x}Sr_xMnO₃

	cuu nẹ	maa 1 T	0.4Cu $0.6 - x$	Sr _x mnO	3
Mẫu	a(Å)	b(Å)	c(Å)	c/a	$V(Å)^3$
1	5,381	5,377	7,568	1,406	218,95
2	5,395	5,376	7,376	1,367	213,93
3	5,402	5,397	7,405	1,370	215,89

Các số liệu cho thấy khi pha tạp Sr vào vị trí Ca với nồng độ khác nhau hằng số mạng thay đổi nên thể tích ô cơ sở cũng thay đổi, mẫu ban đầu có thể tích ô cơ sở lớn nhất (V = 218,95 (Å)³), mẫu pha hàm lượng Sr (x = 0,3) có thể tích ô cơ sở nhỏ nhất (V = 213,93 (Å)³). Nhưng nhìn chung, khi pha tạp thể tích ô cơ sở thay đổi theo xu hướng giảm xuống, nguyên nhân có thể do sự sai khác về bán kính ion khi thay thế (bán kính Sr²⁺: 1,44 Å, Ca²⁺: 1,34 Å).

Qua các ảnh SEM của các mẫu nghiên cứu ta thấy, ban đầu khi trải qua quá trình nung sơ bộ các thành phần trong mẫu chưa phản ứng hết, biên hạt chưa được hình thành. Tiếp tục tiến hành nung thiêu kết với nhiệt độ và thời gian tuân theo đúng quy trình chế tạo, kết quả cuối cùng cho ta một hình ảnh khá thú vị: kích thước hạt khỏ đồng đều cả ở ba mẫu và các hạt sắp xếp khá xít lại nhau (hình 2).



Hình 2. Anh SEM của hệ 3 mẫu $Pr_{0.4}Ca_{0.6}$. $_xSr_xMnO_3$ với x = 0,0, 0,3 và 0,5.

al, bl, cl: ảnh SEM các mẫu 1, 2, 3 sau khi nung sơ bộ tại 1050 °C.

a2, b2, c2: ảnh SEM các mẫu 1, 2, 3 sau khi nung thiêu kết tại 1350 °C

Trên ảnh các hạt của mẫu 3 (ảnh b3) có bọt nhỏ, còn trên cả ba mẫu xuất hiện một số lỗ trống nhỏ, theo phán đoán có thể do trong quá trình chế tạo mẫu, hàm lượng chất kết dính được bổ xung quá nhiều so với mức bình thường đến khi bay hơi chúng để lại các khoảng trống trong mẫu, tạo cho mẫu tính chất xốp và mềm hơn.

Sau khi tiến hành nung thiêu kết ở 1350 ⁰C, quan sát bề mặt mẫu ta thấy các biên hạt ở đây xuất hiện khá rõ, các hạt tinh thể tương đối đồng nhất với kích thước hạt dao động trong khoảng $1 - 2,5 \,\mu$ m.

Từ ảnh SEM ta xác định được kích thước hạt của hệ mẫu theo bảng 2:

Bảng 2.	. Kích	thước	hạt	сůа	hệ	3	mẫu

STT	Mẫu	Kích thước hạt (μm)	TB (µm)
1	Pr _{0.4} Ca _{0.6} MnO ₃	1,15 – 1,53	1,34
2	$Pr_{0.4}Ca_{0.3}Sr_{0.3}MnO_3$	1,34 - 2,25	1,80
3	$Pr_{0.4}Ca_{0.1}Sr_{0.5}MnO_3$	1,16 - 2,14	1,65

Dựa vào số liệu bảng trên ta thấy kích thước hạt của hệ mẫu phân bố từ $1,34 - 1,795 \mu m$ chứng tỏ kích thước hạt khá đồng đều, sự sai khác về kích thước chỉ biến thiên trong khoảng nhỏ. Nhưng xét cụ thể thì mẫu 1 có kích thước hạt nhỏ nhất và đồng đều nhất.

Nghiên cứu tính chất từ

Phép đo đường cong từ nhiệt của hệ mẫu $Pr_{0.4}Ca_{0.6}$ - xSr_xMnO_3 (x = 0,0, 0,3 và 0,5) trong từ trường (FC-Field Cooled) và khi không có từ trường (ZFC-Zero Field Cooled) sử dụng từ kế mẫu dung VMS trong dải nhiệt độ rộng với từ trường B=1T đã cho ta kết quả trên hình 3.



Hình 3. Đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ hệ mẫu $Pr_{0.4}Ca_{0.6 x}Sr_xMnO_3(x = 0,0, 0,3 và 0,5)$

Nhìn vào các đường cong trên hình 3 ta thấy, càng pha tạp thì sự tách nhau của đường FC và ZFC càng lớn chứng tỏ nồng độ pha tạp Sr vào vị trí Ca có ảnh hưởng lớn đến sự khác nhau giữa từ độ trong trường hợp làm lạnh có từ trường và không có từ trường, sự khác nhau này cho thấy sự cạnh tranh giữa pha sắt từ và phản sắt từ tăng lên khi pha tạp Sr, cùng với sự cạnh tranh đó trạng thái spin – glass (thuỷ tinh spin) có thể xảy ra. Dựa trên đường cong FC, ZFC ta cũng xác định được nhiệt độ bất thuận nghịch mà ở đó đường cong FC và ZFC hoàn toàn trùng nhau.

Từ hình vẽ ta thấy từ tính của các mẫu tăng dần theo nồng độ pha tạp. Cụ thể, khi mẫu không pha tạp Sr (x = 0,0) thì từ độ của mẫu rất nhỏ cỡ 10-2 emu/g nhưng với x = 0,3 và 0,5, từ độ của các mẫu tăng lên đến hai cấp (10²). Điều này có thể giải thích dựa trên cơ sở: khi thay thế Sr cho Ca do sự khác nhau về bán kính ion (bán kính Sr²⁺: 1,44 Å, Ca²⁺: 1,34 Å) nên góc liên kết Mn³⁺ - O²- Mn⁴⁺ và khoảng cách Mn³⁺ - Mn⁴⁺ thay đổi theo xu hướng dễ truyền các điện tử e_g hơn. Cường độ tương tác trao đổi kép sắt từ (DE) trong các mẫu pha tạp Sr tăng làm cho từ độ tăng.

Từ đồ thị M(T) của hệ ta còn xác định được nhiệt độ bất thuận nghịch (T_t) của các mẫu, tại nhiệt độ này có sự tách nhau của đường cong FC và ZFC. Nhiệt độ lớn hơn T_t thì dù nhiệt độ có tăng nhưng từ độ khi làm lạnh không có từ trường và khi có từ trường là như nhau. Nhưng dưới T_t thì từ độ khi làm lạnh có từ trường và không có từ trường có sự khác biệt, cụ thể từ độ của mẫu khi có từ trường sẽ lớn hơn từ độ trong trường hợp không có từ trường và pha tạp Sr với nồng độ càng lớn thì sự chênh lệch càng lớn. Nhìn chung nhiệt độ bất thuận nghịch giảm dần theo nồng độ pha tạp Sr.

Sự phụ thuộc của điện trở suất của hệ ba mẫu vào nhiệt độ ($\rho(T)$)

Trong phạm vi nghiên cứu nhóm tác giả khảo sát sự phụ thuộc điện trở suất vào nhiệt độ trong khoảng từ $30K \sim 310K$.





Nhìn vào đồ thị ta thấy nhìn chung độ lớn của điện trở suất của vật liệu này giảm theo nồng độ pha tạp Sr. Đường cong $\rho(T)$ của các mẫu pha tạp Sr có dáng điệu như của mẫu không pha tạp trong khoảng nhiệt độ từ 100 K – 300 K nhưng bị tịnh tiến đi về phía nhiệt độ thấp và dịch về phía điện trở suất giảm.

Khi nồng độ pha tạp tăng, nhiệt độ trật tự điện tích của các mẫu giảm dần, cụ thể ở mẫu 1(x=0,0) ta thấy có sự xuất hiện của nhiệt độ $T_{CO} = 270$ K), đây là nhiệt độ mà điện trở suất tăng mạnh khi nhiệt độ giảm. Một điều khẳng định rõ hơn cho sự tồn tại T_{CO} ở mẫu 1 là khi ta vẽ đồ thị sự phụ thuộc của biến thiên điện trở suất theo nhiệt độ (dLn(ρ)/dT), ta thấy tại T = 270 K điện trở suất biến thiên cực đại, tương ứng với nhiệt độ tại đó xảy ra chuyển pha trật tự điện tích ($T_{CO} = 270$ K). Thực hiện tương tự đối với mẫu 2 và mẫu 3 ta cũng thu được các kết quả lần lượt là 265 K và 175 K.

Như vậy ở cùng một nhiệt độ, độ lớn ρ giảm rõ rệt, với mẫu khi không pha tạp Sr, điện trở suất của mẫu là tương đối lớn, nghĩa là độ dẫn điện nhỏ và độ dẫn của các mẫu tăng dần với nồng độ pha tạp. Điều này cũng có thể giải thích như sau: khi pha tạp lượng hỗn hợp Mn³⁺- Mn⁴⁺ thay đổi theo xu hướng thuận lợi hơn cho tương tác trao đổi kép (DE) xảy ra. KẾT LUÂN

Các phép phân tích cấu trúc cho thấy *hệ mẫu* $Pr_{0.4}Ca_{0.6}$ $_{x}Sr_{x}MnO_{3}$ (x = 0,0, 0,3 và 0,5) đơn pha và có cấu trúc dạng *orthorhomobic* thuộc nhóm đối xứng *Pnma*. Từ tính của các mẫu đều tăng theo nồng độ pha tạp *Sr*. Các mẫu pha tạp *Sr* có điện trở suất giảm rõ rệt so với mẫu không chứa *Sr*. Nhiệt độ chuyển pha trật tự điện tích T_{CO} (~ 270*K*) với mẫu *Pr*_{0.4} $Ca_{0.6}MnO_{3}$ và trong các mẫu còn lại T_{CO} thấp hơn (265 *K* đối với mẫu *Pr*_{0.4}*Ca*_{0.3}*Sr*_{0.3}*MnO*₃ và mẫu *Pr*_{0.4} *Ca*_{0.1}*Sr*_{0.5}*MnO*₃ là $T_{CO} = 175$ *K*).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Dhahri N., et al. (2010), "Structural, magnetic and electrical properties of $La_{0.67}Pb_{0.33}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \le x \le 0.3$)", Journal of Alloys and

Compounds, 496, pp. 69-74.

2. Gritzner G., et al. (2008), "Preparation, structure and properties of $La_{0.67}Pb_{0.33}(Mn_{1-x}Co_x)O_{3-5}$ ", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 90, pp. 359-365.

3. Zentková M., et al. (2010), "Pressure effect on magnetic properties of $La_{0.67}Ca_{0.33}(Co_xMn_{1-x})O_3$ ceramics", *High Pressure Research*, 30(1),pp.12-16. 4. Buschow K.H.J., (2014), *Handbook of Magnetic Materials*, 22, pp. 76-83

5. Rao C.N.R., et al. (2001), "A comparative study of thin films of hole-doped $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ and electron-doped $Pr_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ ", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(8), pp. 1387-1391.

6. Matiullah Shah, et al.(2013), "Change of conduction mechanism in the impedance of grain boundaries in $Pr_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ ", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 332, 61-66.

7. Filippi, et al. (2008), "Two insulating phases in compressed $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ thin films", *Applied Physics Letters*, 93(14), 142110.

ABSTRACT CHANGE IN STRUCTURE AND ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF Pr_{0.4}Ca_{0.6 -x} Sr_xMnO₃ COMPOUND WITH THE SUBSTITUTION OF Sr FOR Ca

Phạm The Tan^{1*}, Nguyen Van Hao²

¹Hung Yen University of Technical Education, ²University of Sciences - TNU

This study was conducted to investigate the change in structure and electromagnetic properties of $Pr_{0.4}Ca_{0.6}$ _{-x} Sr_xMnO_3 compound, in which Sr (x = 0.0; 0.3; 0.5) substituted for Ca. The samples were prepared by solid-phase reaction method. Structural analysis showed that the sample is single-phase and an orthorhomobic structure of the symmetric *Pnma* group. The magnetic properties of samples increased according to concentrations of Sr doped, it indicated that the double-exchange interaction was more dominant in Sr-doped samples. At a given temperature, the resistivity of Sr-doped samples decreased compared to those without Sr. It is observed that the charge ordering phase was stransited at T_{CO} (~ 270K) in $Pr_{0.4}Ca_{0.3}$ $Sr_{0.3}MnO_3$ and 175K in $Pr_{0.4}Ca_{0.1}Sr_{0.5}MnO_3$).

Keywords: *Double-Exchange interaction; ferromagnetic-paramagnetic phase transition temperature; perovskite; charge-ordering phase transition temperature; solid-state reaction method*

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

^{*} Tel: 0969 277268, Email: phamthetansp@gmail.com