

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT TỪ CỦA HỆ GÓM $Pr_{0,7}A_{0,3}MnO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$) CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN PHẢN ỨNG KẾT HỢP XỬ LÝ NHIỆT

Nguyễn Thị Dung^{1,2,3}, Nguyễn Thị Việt Chinh⁴, Nguyễn Văn Đăng¹, Trần Đăng Thành^{2,3,*}

TÓM TẮT

Hệ gốm đa tinh thể $Pr_{0,7}A_{0,3}MnO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$) có cấu trúc orthorhombic được chế tạo thành công bằng phương pháp nghiền phản ứng kết hợp với xử lý nhiệt. Thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X và dữ liệu $M(H, T)$, sự ảnh hưởng của việc thay thế cation tại vị trí A lên cấu trúc và tính chất từ của hệ $Pr_{0,7}A_{0,3}MnO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$) đã được thảo luận một cách chi tiết. Kết quả cho thấy có sự thay đổi của các tham số mạng và sự dịch chuyển đáng kể của nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C) khi thay thế một phần ion Pr^{3+} bằng các nguyên tố kiềm thổ có bán kính ion lớn hơn. Trong biến thiên từ trường 10 kOe, mẫu $A = Sr$ ($Pr_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$) nổi bật với hiệu ứng từ nhiệt lớn tại gần nhiệt độ phòng với các giá trị đặc trưng ΔS_{max} và ΔC_{pmax} cỡ 3,06 và 95,82 J/kgK.

Từ khóa: Hiệu ứng từ nhiệt, chuyển pha sắt từ - thuận từ, manganites, $Pr_{0,7}A_{0,3}MnO_3$.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm gần đây, các ôxit mangan có cấu trúc perovskite (ABO_3) với công thức chung $RE_{1-x}A_xMnO_3$, trong đó RE là nguyên tố đất hiếm hóa trị ba (La, Pr...) và A là nguyên tố hóa trị hai (Ca^{2+} , Sr^{2+} , và Ba^{2+}) là hệ vật liệu rất được quan tâm nghiên cứu về cấu trúc tinh thể và các tính chất vật lý [1,2,3,4]. Tương tác trao đổi kép (DE) giữa các ion Mn^{3+} và Mn^{4+} thông qua trung gian là ion ôxy cùng với tương tác electron-phonon mạnh xuất phát từ biến dạng Jahn-Teller của bát diện MnO_6 đã làm phát sinh nhiều đặc tính thú vị trong các vật liệu này [5,6]. Một số hiện tượng vật lý hấp dẫn như từ trở khổng lồ (CMR), chuyển pha kim loại-điện môi và hiệu ứng từ nhiệt (MCE) đã được quan sát thấy trong hệ vật liệu $RE_{1-x}A_xMnO_3$ bằng cách điều chỉnh tương tác giữa electron-electron và mạng tinh thể-electron với các kiểu rối loạn khác nhau [7,8]. Với nhiều tính chất vật lý hấp dẫn và khả năng điều chỉnh dễ dàng nên hệ vật liệu này trở thành đối tượng tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị như thiết bị ghi từ, thiết bị truyền động từ, cảm biến, và thiết bị làm lạnh từ... [9,10]. Để có thể đưa vật liệu ứng dụng vào các thiết bị thì cần phải hiểu sâu về các đặc tính vật lý của vật liệu khi

¹ Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên

² Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

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

⁴ Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

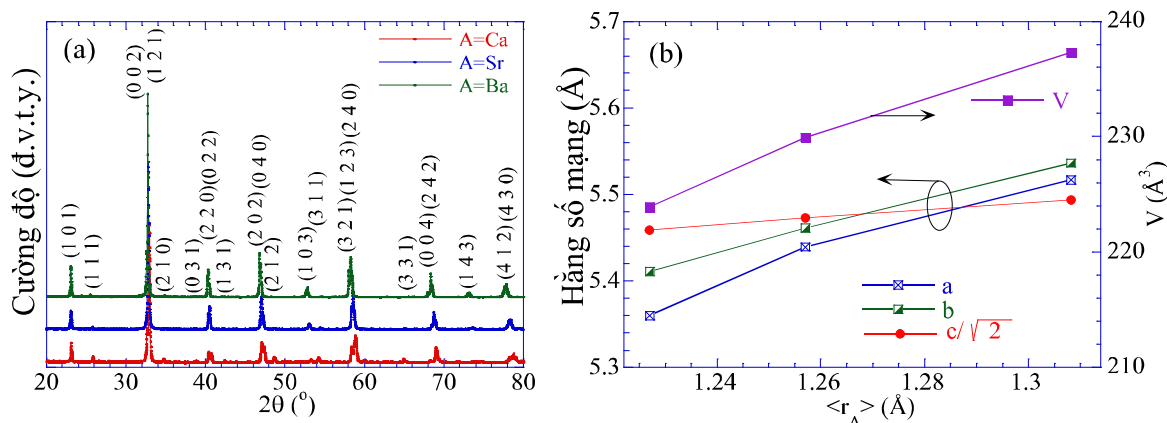
* Email: thanhtd@ims.vast.ac.vn; thanhxraylab@yahoo.com

chịu ảnh hưởng của các rối loạn khác nhau nhằm tạo ra khả năng kiểm soát và thao tác tốt đối với các thiết bị. Các tính chất khác thường của các vật liệu này có thể đạt được bằng cách đưa các cation có kích thước khác nhau vào mạng cấu trúc mà không làm thay đổi trạng thái hóa trị của ion Mn [11]. Điều này gợi ý rằng biến dạng ngẫu nhiên của các cation RE^{3+} và A^{2+} phân bố tại vị trí A trong cấu trúc perovskite $AMnO_3$ là một tham số quan trọng để điều khiển nhiệt độ chuyển pha và hiệu ứng từ trở của vật liệu [12]. Biến dạng mạng làm thay đổi độ dài liên kết Mn-O và góc liên kết Mn-O-Mn, do đó ảnh hưởng đến sự truyền điện tử giữa các ion mangan. Gần đây, nhiều công trình đã nghiên cứu ảnh hưởng của việc thay thế vị trí A bằng các ion có bán kính khác nhau đã cho thấy có sự cải thiện đáng kể về tính chất từ của vật liệu manganite [11-14]. Tuy nhiên, các nghiên cứu này chủ yếu tập trung vào các hệ manganite nền lanthanum ($RE = La$). Rất gần đây, Pal và cộng sự [15] đã nghiên cứu trường hợp $RE = Pr, Nd, Sm, Gd$ và $A = Sr$ đã chỉ ra rằng, $Pr_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ là một manganite có mômen từ khá lớn, chuyển pha điện và từ mạnh và giá trị từ trở cao ở từ trường thấp. Kết quả của Aguilar [1] và Pal [15] đã gợi ý rằng, sự không vừa khớp bán kính ion tại vị trí Pr/A trong hệ $Pr_{0,7}A_{0,3}MnO_3$ sẽ gây ảnh hưởng mạnh đến cấu trúc và tính chất từ của vật liệu. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu chi tiết cấu trúc và tính chất từ của hệ gốm đa tinh thể $Pr_{0,7}A_{0,3}MnO_3$ (với $A = Ca, Sr$ và Ba). Việc thay thế một phần Pr^{3+} bằng các ion Ca^{2+} , Sr^{2+} và Ba^{2+} có bán kính ion khác nhau cho phép chúng tôi đánh giá được sự ảnh hưởng của bán kính ion trung bình ($\langle r_A \rangle$) và độ sai khác bán kính ion tại vị trí Pr/A (σ^2) lên cấu trúc và tính chất từ của hệ vật liệu.

2. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1. Thực nghiệm

Hệ gốm đa tinh thể $Pr_{0,7}A_{0,3}MnO_3$ (với $A = Ca, Sr$ và Ba) được chế tạo bằng phương pháp nghiền phản ứng kết hợp xử lý nhiệt. Hóa chất ban đầu đã sử dụng là các bột Pr_6O_{11} , CaO , SrO , BaO và Mn có độ sạch 99,9%. Chúng được tính toán và cân theo công thức danh định $Pr_{0,7}A_{0,3}MnO_3$ (với $A = Ca, Sr, Ba$). Các hóa chất sau cân được nạp vào bình nghiền của máy nghiền cơ năng lượng cao Spex 8000D. Bình và bi nghiền được chế tạo từ thép tôi có độ cứng cao. Tỷ lệ khối lượng bi nghiền/bột là 4,8. Thời gian nghiền là 4 giờ và trong môi trường không khí. Hỗn hợp sau khi nghiền được ép thành viên với áp lực 5000 kg/cm^2 . Các viên sau đó được nung thiêu kết 12 giờ tại 1200°C trong không khí. Cấu trúc tinh thể của vật liệu được nghiên cứu thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) đo trên thiết bị Equinox 5000 (Thermo Scientific) với nguồn bức xạ Cu- K_α , bước sóng $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Từ độ phụ thuộc nhiệt độ và từ trường được đo trên thiết bị từ kế mẫu rung (VSM-Lakeshore 331) theo chiều tăng nhiệt độ, bước tăng nhiệt 2 K và trong từ trường $H = 0-10 \text{ kOe}$.



Hình 1. (a) Giản đồ XRD tại nhiệt độ phòng và (b) sự thay đổi của các thông số mạng (a , b , $c/\sqrt{2}$, và V) theo bán kính ion trung bình tại vị trí Pr/A ($\langle r_A \rangle$) của hệ $\text{Pr}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$ và Ba)

2.2. Kết quả và thảo luận

Hình 1(a) trình bày giản đồ XRD đo tại nhiệt độ phòng của ba mẫu $\text{Pr}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ (với $A = \text{Ca}, \text{Sr}$, và Ba). Kết quả phân tích định tính pha cho thấy cả ba mẫu đều đơn pha tinh thể, cấu trúc thuộc hệ orthorhombic với nhóm đối xứng không gian $Pbnm$. Có thể quan sát thấy các vạch XRD dịch dần về phía góc nhiễu xạ thấp tương ứng khi A là Ca, Sr và Ba . Từ số liệu XRD, chúng tôi đã tính được các thông số cấu trúc và liệt kê chúng trong Bảng 1. Giá trị bán kính ion của Ca^{2+} ; Sr^{2+} ; Ba^{2+} ; Pr^{3+} ; Mn^{3+} ; Mn^{4+} ; O^{2-} đã sử dụng lần lượt là 1,34; 1,44; 1,61; 1,179; 0,72; 0,67; 1,26 Å. Khi đó, việc thay thế lần lượt Ca, Sr , và Ba vào vị trí Pr dẫn đến tăng bán kính trung bình tại vị trí Pr/A ($\langle r_A \rangle = 0,7 \times r_{\text{Pr}} + 0,3 \times r_{\text{Ca/Sr/Ba}}$). Kết quả tính toán cho thấy các tham số mạng tăng dần theo bán kính ion trung bình tại vị trí Pr/A ($\langle r_A \rangle$) như đã chỉ ra trên Hình 1(b). Việc thay thế các ion Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} vào vị trí Pr^{3+} đồng thời cũng làm tăng độ sai khác bán kính ion tại vị trí Pr/A ($\sigma^2 = \sum y_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2$) và tăng thừa số dung hạn ($\tau_G = ((\langle r_A \rangle + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O))$). Trong đó, τ_G của mẫu $A = \text{Ba}$ có giá trị cao nhất (0,924), tiệm cận đến 1. Điều này gợi ý rằng cấu trúc tinh thể của $\text{Pr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ gần với cấu trúc perovskite lý tưởng ($\tau_G = 1$) hơn so với $\text{Pr}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ và $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. Theo Ellouze và Boujelben [16], ảnh hưởng của “ứng suất nội” hoặc “ứng suất hóa học” gây bởi việc thay thế tăng dần của bán kính ion tại vị trí A dẫn đến sự gia tăng biến dạng cấu trúc perovskite theo sự tăng của các góc liên kết Mn-O-Mn và độ dài liên kết Mn-O. Trong hệ cấu trúc orthorhombic, ứng suất tự phát có thể được xác định là [16]:

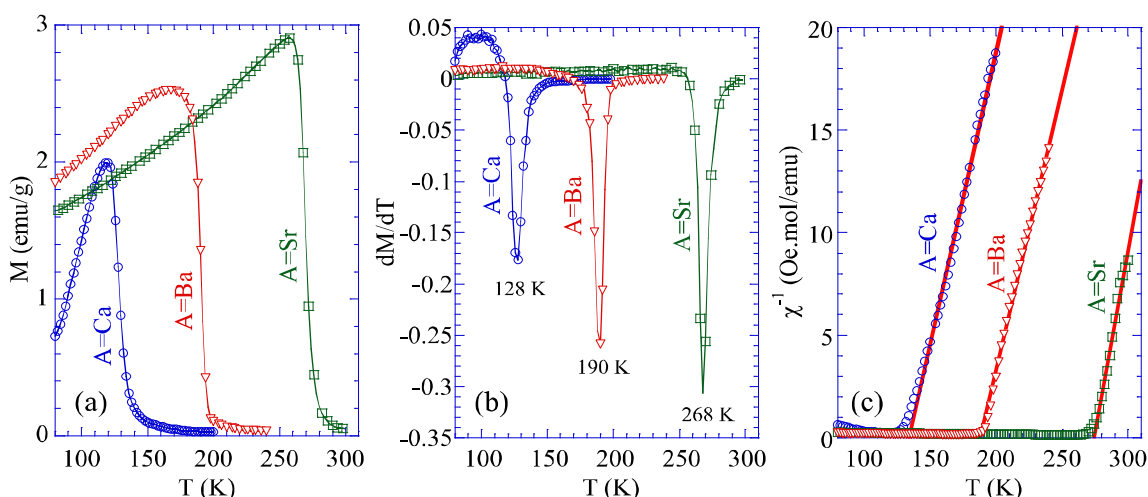
$$s = 2(a - c)/(a + c) \quad (1)$$

Trên cơ sở đó, chúng tôi đã tính được ứng suất tự phát của $\text{Pr}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ trong cấu trúc orthorhombic với $A = \text{Ca}; \text{Sr}$ và Ba tương ứng lần lượt là $s = -36,09 \times 10^{-2}$; $-34,92 \times 10^{-2}$ và $-33,90 \times 10^{-2}$. Kết quả này cho thấy ứng suất tự phát của mẫu $A = \text{Ba}$ là cao nhất, và thấp nhất với mẫu $A = \text{Ca}$, phù hợp với giá trị thừa số dung hạn đã

tính được ở trên. Như vậy, việc kết hợp giữa quá trình nghiền phản ứng với xử lý nhiệt ở 1200°C khi chế tạo $\text{Pr}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ đã không làm thay đổi kiểu cấu trúc tinh thể orthorhombic của vật liệu nhưng làm thay đổi đáng kể ứng suất cấu trúc tự phát, dẫn đến các góc Mn-O-Mn và độ dài liên kết Mn-O trong cấu trúc thay đổi một cách đồng thời [16,17,18].

Bảng 1. Các thông số cấu trúc của hệ vật liệu $\text{Pr}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ (A = Ca, Sr, Ba)

A	$\langle r_A \rangle$ (Å)	σ^2 (Å ²)	τ_G	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	s ($\times 10^{-2}$)
Ca	1,227	0,544	0,895	5,360	5,411	7,720	223,89	-36,09
Sr	1,257	1,431	0,906	5,439	5,461	7,740	229,92	-34,92
Ba	1,308	3,901	0,924	5,517	5,536	7,769	237,28	-33,90



Hình 2. (a) Đường cong $M(T)$ đo tại 100 Oe trong chế độ làm lạnh không có từ trường, (b) đạo hàm bậc nhất dM/dT theo nhiệt độ và (c) nghịch đảo độ cảm từ phụ thuộc nhiệt độ $\chi^{-1}(T) = H/M(T)$ của vật liệu $\text{Pr}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ (A = Ca, Sr và Ba)

Hình 2(a) biểu diễn đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ $M(T)$ đo tại $H = 100$ Oe trong chế độ làm lạnh không có từ trường. Kết quả cho thấy cả ba mẫu đều trải qua chuyển pha sắt từ - thuận từ (FM-PM). Khi thay đổi các nguyên tố pha tạp lần lượt là A = Ca, Ba, Sr có thể điều khiển vùng chuyển pha dịch chuyển về vùng nhiệt độ cao hơn và gần hơn với nhiệt độ phòng. Trong vùng nhiệt độ dưới nhiệt độ chuyển pha, vật liệu ở trạng thái FM, từ độ của các mẫu đều giảm bất thường khi nhiệt độ giảm. Hiện tượng này được cho là có liên quan đến sự cạnh tranh giữa các quá trình từ hóa, quá trình định hướng mômen từ và năng lượng nhiệt [19].

Nhiệt độ Curie (T_C) được ước tính từ vị trí điểm uốn của đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ (cực tiểu của dM/dT) như chỉ ra trên Hình 2(b). Giá trị T_C của $\text{Pr}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ với A = Ca, Ba, và Sr tương ứng là 128, 190, và 268 K. Theo các công bố trước đây, nhiệt độ T_C và độ rộng dải dẫn W của vật liệu có mối quan hệ tuyến tính theo biểu thức [15,20,21]:

$$T_C \propto W = w \frac{\cos\beta}{d^{3,5}} \quad (2)$$

Trong đó: w là hằng số tỉ lệ, d là độ dài liên kết Mn–O trung bình, $\beta = (\pi - \varphi)/2$ là góc quay, φ là góc liên kết Mn–O–Mn trung bình.

Thay thế một phần các vị trí trong cấu trúc bằng các nguyên tố có bán kính ion khác nhau là một trong số các cách thường được sử dụng nhằm điều chỉnh cấu trúc, nhiệt độ chuyển pha và tính chất của vật liệu. Trong các manganite, Biểu thức (2) thường được dùng để giải thích sự thay đổi của nhiệt độ T_C . Theo đó, khi một phần Pr^{3+} được thay thế lần lượt bởi Sr^{2+} hoặc Ca^{2+} , do góc liên kết Mn–O–Mn trung bình của $\text{Pr}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($\sim 160^\circ$ [22]) lớn hơn so với $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($\sim 156^\circ$ [2,23]), hệ quả là làm tăng W , dẫn đến T_C của mẫu A = Sr lớn hơn so với trường hợp A = Ca. Trong khi đó, khi thay thế một phần Pr^{3+} lần lượt bởi Sr^{2+} hoặc Ba^{2+} , do ion Ba^{2+} có bán kính lớn hơn Sr^{2+} nên các giá trị $\langle r_A \rangle$ và σ^2 trong trường hợp A = Ba sẽ lớn hơn trường hợp A = Sr. Dẫn đến độ dài liên kết Mn–O trung bình khi A = Ba sẽ lớn hơn khi A = Sr. Hệ quả là làm giảm sự xen phủ của các hàm sóng Mn-3d và O-2p dẫn đến làm suy yếu tương tác trao đổi của các ion Mn^{3+} - Mn^{4+} trong mẫu A = Ba. Khi đó T_C của vật liệu có A = Ba sẽ thấp hơn so với trường hợp A = Sr [11,15].

Nghịch đảo độ cảm từ $\chi^{-1}(T)$ xác định được từ số liệu $H/M(T)$ của các mẫu được trình bày trong Hình 2(c). Trong vùng thuận từ, các số liệu $\chi^{-1}(T)$ đã được làm khớp theo hàm Curie-Weiss: $\chi = C/(T - \theta)$, với C và θ lần lượt là hằng số Curie và nhiệt độ Curie-Weiss. Từ kết quả làm khớp chúng tôi đã xác định được mômen thuận từ hiệu dụng (μ_{eff}) của các mẫu thông qua biểu thức [24]:

$$C = \frac{N_A (\mu_{\text{eff}})^2 \mu_B^2}{3k_B} \quad (3)$$

trong đó $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ là số Avogadro, $\mu_B = 9,274 \times 10^{-21} \text{ emu}$ là magneton Bohr, và $k_B = 1,38016 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ là hằng số Boltzmann.

Về mặt lý thuyết, ta giả thiết mômen từ trong hợp chất $\text{Pr}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ là do các ion Mn^{3+} ($S = 2$) và Mn^{4+} ($S = 3$) gây ra, với hệ số Lande $g = 2$. Khi đó, giá trị mômen thuận từ lý thuyết (μ_{Spin}) có thể được tính dựa trên biểu thức:

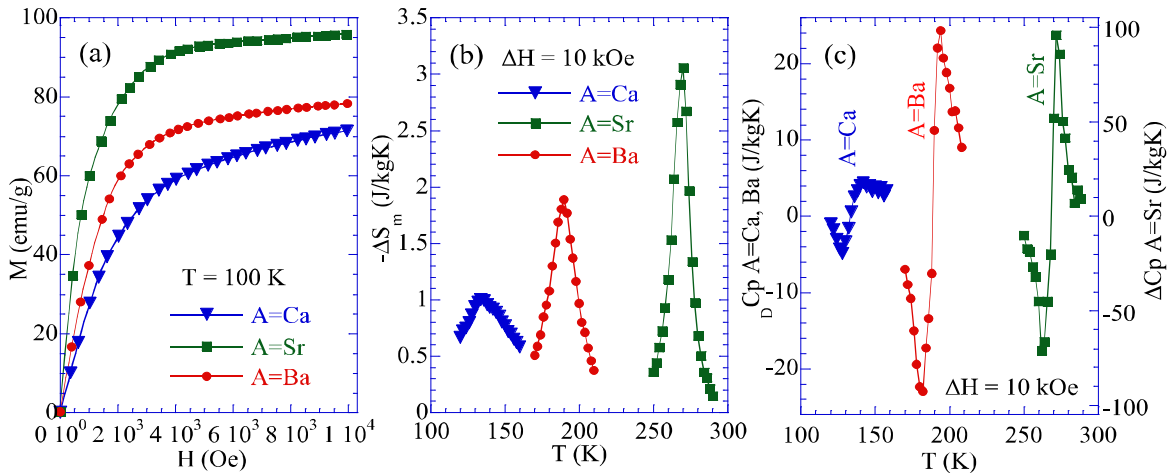
$$(\mu_{\text{Spin}})^2 = 0,7 \times (\mu_{\text{Mn}^{3+}})^2 + 0,3 \times (\mu_{\text{Mn}^{4+}})^2 \quad (4)$$

Với $\mu_{\text{Mn}^{3+}}$ và $\mu_{\text{Mn}^{4+}}$ lần lượt là mômen spin của các ion Mn^{3+} và Mn^{4+} với giá trị tương ứng là 4,9 và 3,87 μ_B . Kết quả xác định giá trị mômen thuận từ hiệu dụng μ_{eff} và mômen thuận từ lý thuyết μ_{spin} của hệ $\text{Pr}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ trong các trường hợp A = Ca, Sr và Ba được trình bày trong Bảng 2. Ta nhận thấy μ_{eff} luôn có giá trị cao hơn so với μ_{spin} . Kết quả này được cho là có sự đóng góp của các tương tác FM trong vùng nhiệt độ trên T_C , có nghĩa là có sự tồn tại của các đám sắt từ ở trong vùng thuận từ [15]. Đây cũng là lý do mà ta thu được các giá trị θ cao hơn so với nhiệt độ chuyển pha FM-PM của vật liệu.

Bảng 2. Các thông số đặc trưng từ và hiệu ứng từ nhiệt trong biến thiên từ trường 10 kOe của hệ vật liệu $\text{Pr}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ (A = Ca, Sr, Ba)

A	T_C (K)	θ (K)	μ_{eff} (μ_B)	μ_{Spin} (μ_B)	$M_{10\text{kOe},100\text{K}}$ (emu/g)	$ \Delta S_{\text{max}} $ (J/kgK)	ΔC_{Pmin} (J/kgK)	ΔC_{Pmax} (J/kgK)
Ca	128	133,9	5,30	4,62	71,57	1,01	-4,86	4,39
Sr	268	273,9	4,77	4,62	95,83	3,06	-70,92	95,82
Ba	190	190,7	5,43	4,62	78,33	1,88	-22,90	24,29

Hình 3(a) trình bày các đường cong từ hóa ban đầu $M(H)$ được đo tại nhiệt độ $T = 100$ K trong từ trường cực đại 10 kOe của hệ vật liệu $\text{Pr}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ (A = Ca, Sr, Ba). Trong vùng từ trường thấp, từ độ của các mẫu đều tăng rất nhanh, sau đó tiệm cận bão hòa trong vùng từ trường cao hơn (trên 4 kOe). Đặc trưng này thường được quan sát thấy trong trạng thái sắt từ của các manganite. Tại 100 K, trong từ trường 10 kOe, từ độ của các mẫu A = Sr, Ba và Ca có giá trị 95,83; 78,33 và 71,57 emu/g tương ứng với $T_C = 268$; 190 và 128 K. Kết quả này gợi ý rằng tương tác sắt từ trong mẫu A = Sr có cường độ mạnh nhất.



Hình 3. (a) Đường cong từ hóa ban đầu đo tại 100 K, (b) biến thiên entropy từ và (c) biến thiên nhiệt dung riêng xác định được trong biến thiên từ trường 10 kOe của hệ vật liệu $\text{Pr}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ (A = Ca, Sr và Ba)

Trên cơ sở các số liệu thực nghiệm $M(H, T)$ đo tại các nhiệt độ khác nhau quanh nhiệt độ T_C của các mẫu, chúng tôi đã tính được giá trị biến thiên entropy (ΔS_m) và biến thiên nhiệt dung riêng (ΔC_p) của vật liệu $\text{Pr}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ (A = Ca, Sr, Ba) trong biến thiên từ trường 10 kOe thông qua các biểu thức sau [25,26]:

$$\Delta S_m(T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (5)$$

$$\Delta C_p(T, H) = T \frac{\partial \Delta S_m(T, H)}{\partial T} \quad (6)$$

Hình 3(b) và 3(c) trình bày sự phụ thuộc nhiệt độ của ΔS_m và ΔC_p đã tính được theo các Biểu thức (5) và (6) cho hệ vật liệu $\text{Pr}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Đường cong $\Delta S_m(T)$ của các mẫu đều thể hiện một đỉnh cực đại ứng với chuyển pha FM-PM của vật liệu. Khi thay đổi nguyên tố pha tạp theo thứ tự $A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ thì giá trị biến thiên entropy từ cực đại tăng dần từ 1,01 tới 3,06 J/kgK (Bảng 2). Đường cong $\Delta C_p(T)$ của các mẫu thể hiện một sự thay đổi đột ngột từ tín hiệu âm (khi $T < T_C$) sang tín hiệu dương (khi $T > T_C$) ở lân cận vùng chuyển pha FM-PM. Trong đó, tiêu biểu nhất là mẫu $A = \text{Sr}$, trong biến thiên từ trường 10 kOe, ΔC_p đạt giá trị nhỏ nhất và lớn nhất tương ứng là -70,92 và 95,82 J/kgK. Điều này có nghĩa là mẫu $A = \text{Sr}$ có hiệu ứng từ nhiệt mạnh nhất trong số các mẫu nghiên cứu.

Để giải thích cho mức độ mạnh hay yếu (liên quan đến giá trị biến thiên entropy từ cao hay thấp), ta trở lại Biểu thức (5). Trong mỗi biến thiên từ trường xác định, giá trị của ΔS_m phụ thuộc đồng thời vào hai đại lượng, đó là độ lớn của từ độ M và độ sắc nét của quá trình thay đổi từ độ M theo nhiệt độ T ($\partial M/\partial T$). Có nghĩa là ΔS_m của vật liệu từ có giá trị cao khi vật liệu đó có đồng thời hai yếu tố là từ độ cao và chuyển pha từ sắc nét. Trong nghiên cứu này, mẫu $A = \text{Sr}$ có giá trị M cao nhất và chuyển pha FM-PM sắc nét nhất (Hình 2(b)), nên ΔS_m của mẫu này đạt giá trị cao nhất ($|\Delta S_{\max}| = 3,06 \text{ J/kgK}$).

3. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp nghiền phản ứng kết hợp với xử lý nhiệt chúng tôi đã chế tạo thành công hệ gồm đa tinh thể $\text{Pr}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$ và Ba). Việc thay đổi nguyên tố pha tạp có bán kính ion khác nhau đã gây ra một số biến dạng mạng tinh thể và thay đổi các thông số cấu trúc nhưng không gây ra chuyển pha cấu trúc orthorhombic. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng nhiệt độ chuyển pha FM-PM và các đặc trưng từ nhiệt của vật liệu (ΔS_m và ΔC_p) hoàn toàn có thể điều khiển được thông qua việc lựa chọn nguyên tố thay thế A . Với $A = \text{Sr}$, vật liệu thể hiện các đặc trưng từ tối ưu hơn so với hai trường hợp còn lại. Trong biến thiên từ trường 10 kOe, vật liệu $\text{Pr}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ đạt được $|\Delta S_{\max}| = 3,06 \text{ J/kgK}$ tại gần $T_C = 268 \text{ K}$ và giá trị biến thiên nhiệt dung lớn với $\Delta C_{p\min} = -70,92 \text{ J/kgK}$, $\Delta C_{p\max} = 95,82 \text{ J/kgK}$. Với các ưu điểm như dễ chế tạo và độ bền cao, vật liệu $\text{Pr}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ có thể trở thành một đối tượng tiềm năng trong ứng dụng công nghệ làm lạnh từ ở vùng gần nhiệt độ phòng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C.J. Aguilar, J.E. Diosa, E. Mosquera, J.E. Rodríguez-Páez (2020), Study of the structural and optical properties of nanoparticles of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5) obtained by a modified polymer complex method, *Materials Science and Engineering: B*, 260, 114617.

- [2] N. Jiang, Y. Jiang, Q. Lu, S. Zhao (2019), Dynamic exchange effect induced multi-state magnetic phase diagram in manganese oxide $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Journal of Alloys and Compounds*, 805, 50-56.
- [3] S. Yamada, N. Abe, H. Sagayama, K. Ogawa, T. Yamagami, and T. Arima (2019), Room-temperature low-field colossal magnetoresistance in double-perovskite manganite, *Physical review letters*, 123(12), 126602.
- [4] Y. Li, H. Zhang, X. Liu, Q. Chen, Q. Chen (2019), Electrical and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.25$) ceramics prepared by sol-gel technique, *Ceramics International*, 45(13), 16323-16330.
- [5] A.J. Millis, P.B. Littlewood, and B.I. Shraiman (1995), Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Physical review letters*, 74(25), 5144.
- [6] C. Zener (1951), Interaction between the *d*-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physical Review*, 82(3), 403.
- [7] C.A. Taboada-Moreno, F. Sánchez-De Jesús, F. Pedro-García, C.A. Cortés-Escobedo, J.A. Betancourt-Cantera, M. Ramírez-Cardona, A.M. Bolarín-Miró (2020), Large magnetocaloric effect near to room temperature in Sr doped $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 496, 165887.
- [8] S. Solanki, D. Dhruv, H. Boricha, A. Zankat, K.N. Rathod, B. Rajyaguru, R.K. Trivedi, A.D.Joshi, S. Mukherjee, P.S. Solanki, N.A.Shah, Charge transport mechanisms and magnetoresistance behavior of $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganite, *Journal of Solid State Chemistry*, 288, 121446.
- [9] B. Sievers, M. Quintero, J. Sacanell (2019), Thermal cycling memory in phase separated manganites, *Materials Today: Proceedings*, 14, 84-87.
- [10] Y. Xu, M. Meier, P. Das, M.R. Koblishka, U. Hartmann (2002), Perovskite manganites: potential materials for magnetic cooling at or near room temperature, *Crystal Engineering*, 5(3-4), 383-389.
- [11] Y. Li, H. Zhang, Q. Chen, D. Li, Z. Li, Y. Zhang (2018), Effects of A-site cationic radius and cationic disorder on the electromagnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ceramic with added Sr, Pb, and Ba, *Ceramics International*, 44(5), 5378-5384.
- [12] S. Saha, K. Das, S. Bandyopadhyay, I. Das (2017), A-site cationic disorder induced significantly large magnetoresistance in polycrystalline $\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ compound, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 442, 196-199.
- [13] G. Xiao, W. He, P. Chen, X. Wu (2019), Effect of Nd-substitution on the structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.13}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ manganites, *Physica B: Condensed Matter*, 564, 133-142.

- [14] P.P. Ma, Q.L. Lu, N. Lei, Y.K. Liu, B. Yu, J.M. Dai, S.H. Li, G.H. Jiang (2020), Effect of A-site substitution by Ca or Sr on the structure and electrochemical performance of LaMnO₃ perovskite, *Electrochimica Acta*, 332, 135489.
- [15] A. Pal, A. Rao, D. Kekuda, B.S. Nagaraja, R. Mondal, D. Biswas (2020), Investigation of cationic disorder effects on the transport and magnetic properties of perovskite Pr_{0.7-x}RE_xSr_{0.3}MnO₃ (x = 0.0, 0.2; RE = Nd, Sm, & Gd), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 332, 167011.
- [16] M. Ellouze, W. Boujelben, H. Fuess (2003), Rietveld refinement X-ray powder data of Pr_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃, *Powder Diffraction*, 18(1), 29-31.
- [17] N.T. Dung, D.C. Linh, P.D.H. Yen, S.C. Yu, N.V. Dang and T.D. Thanh (2018), Magnetic and critical properties of Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ nanocrystals prepared by a combination of the solid state reaction and the mechanical ball milling methods, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 9(2), 025010.
- [18] S. Zouari, M. Ellouze, A. Nasri, W. Cherif, E.K. Hlil, F. Elhalouani (2014), Morphology, structural, magnetic, and magnetocaloric properties of Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ nanopowder prepared by mechanical ball milling method, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 27(2), 555-563.
- [19] A.N. Ulyanov, H.D. Quang, N.E. Pismenova, and S.C. Yu (2005), EPR and resistivity study of Pr_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃ manganite, *IEEE Transactions on Magnetics*, 41(10), 2745-2747.
- [20] P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H.Y. Hwang, S-W. Cheong, J.D. Jorgensen, and D.N. Argyriou (1997), Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite A_{1-x}A_xMnO₃ (x = 0.25, 0.30), *Physical Review B*, 56(13), 8265.
- [21] T. Geng and S. Zhuang (2010), Correlations between structural effects and e_g bandwidth in manganites, *Physics Letters A*, 374(15-16), 1784-1789.
- [22] N.T. Dang, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, L.S. Dubrovinsky, Z. Jiráček, D.M. Levin, E.V. Lukin & B.N. Savenko (2013), Structural and magnetic phase transitions occurring in Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ manganite at high pressures, *JETP letters*, 97(9), 540-545.
- [23] C.S. Nelson, M.V. Zimmermann, Y.J. Kim, J.P. Hill, D. Gibbs, V. Kiryukhin, T.Y. Koo, S.-W. Cheong, D. Casa, B. Keimer, Y. Tomioka, Y. Tokura, T. Gog, and C.T. Venkataraman (2001), Correlated polarons in dissimilar perovskite manganites, *Physical Review B*, 64(17), 174405.
- [24] R. Tripathi, V.P.S. Awana, N. Panwar, G.L. Bhalla, H.U. Habermier, S.K. Agarwal and H. Kishan (2009), Enhanced room temperature coefficient of resistance and magnetoresistance of Ag-added La_{0.7}Ca_{0.3-x}Ba_xMnO₃ composites, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(17), 175002.

- [25] A.M. Tishin and Y.I. Spichkin (2016), The magnetocaloric effect and its applications, *CRC Press*.
- [26] M.H. Phan and S.C. Yu (2007), Review of the magnetocaloric effect in manganite materials, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308(2), 325-340.

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Pr}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ (A = Ca, Sr, Ba) CERAMICS PREPARED BY COMBINATION OF REACTIVE MILLING AND HEAT TREATMENT METHODS

Nguyen Thi Dung, Nguyen Thi Viet Chinh, Nguyen Van Dang, Tran Dang Thanh

ABSTRACT

$\text{Pr}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ (with A = Ca, Sr, Ba) ceramics belonging to an orthorhombic structure were successfully prepared by a combination of the reactive milling and the heat treatment methods. Based on experimental data of X-ray diffraction and $M(H, T)$, the effect of cation replacement at Pr/A-site on the structure and the magnetic properties of the $\text{Pr}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ (A = Ca, Sr, Ba) system has been carefully investigated. The results show a change in the lattice parameters and a significant shift in the ferromagnetic-paramagnetic phase transition temperature (T_C) when a part of the Pr^{3+} ion was replaced by a larger ion (Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+}). Under an applied magnetic field change of 10 kOe, $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sample stands out clearly in a large magnetocaloric effect near room temperature with the characteristic values such as $|\Delta S_{\max}|$ and $\Delta C_{p\max}$ about 3.06 and 95.82 J/kgK, respectively.

Keywords: Magnetocaloric, magnetic phase transition, manganites, $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

* Ngày nộp bài: 14/10/2020; Ngày gửi phản biện: 17/10/2020; Ngày duyệt đăng: 28/10/2020

* Lời cảm ơn: Công trình này được tài trợ một phần kinh phí bởi đề tài Khoa học và Công nghệ cấp Bộ mã số B2019-TNA-01.VL, Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên; và một phần kinh phí được hỗ trợ từ Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2019.42.