

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

LÊ THỊ TUYẾT NGÂN

NGHIÊN CỨU PHA GRIFFTH VÀ SỰ LIÊN QUAN ĐẾN
TÍNH CHẤT TỪ, TỪ NHIỆT CỦA HỆ



Chuyên ngành: Vật liệu điện tử

Mã số: 9 44 01 23

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

Hà Nội, 2023

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn khoa học 1: PGS. TS. Phạm Thanh Phong

Người hướng dẫn khoa học 2: PGS. TS. Nguyễn Văn Đăng

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ... giờ ..', ngày ... tháng ... năm 2023.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

Họ lanthanide manganites $\text{Ln}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ (Ln là các nguyên tố đất hiếm, A' là các ion kim loại hóa trị một hoặc hai) được nghiên cứu rộng rãi vì chúng thể hiện nhiều hiệu ứng vật lý thú vị như hiệu ứng từ điện trở khổng lồ (CMR), hiệu ứng từ nhiệt lớn (MCE),... Gần đây, một vài nghiên cứu về sự xuất hiện của pha Griffith và mối quan hệ của nó với các tính chất vật lý trong các vật liệu manganites đã làm cho các nội dung nghiên cứu của vật liệu này được mở rộng thêm và những hiểu biết về tính chất vật lý của chúng càng thêm sâu sắc. Đầu tiên các lý thuyết như tương tác trao đổi kép (DE), hiệu ứng méo mạng Jahn – Teller và sự tách pha đã được đưa ra nhằm giải thích bản chất vật lý của manganites. Tuy vậy, sự xuất hiện hiện tượng đa pha từ và tính dẫn đa dạng của các manganites đòi hỏi cần phải bổ sung một vài mô hình mới để có thể giải thích chính xác hơn các tính chất vật lý của các manganites, điển hình là mối quan hệ giữa tính chất chuyển và tính chất từ cũng như sự xuất hiện các bất thường tại vùng thuận từ của các manganites pha tạp có chuyển pha sắt từ - thuận từ.

Xét riêng về đặc điểm chuyển pha và các tham số tới hạn của manganites tại nhiệt độ Curie (T_C), cho đến nay đã có nhiều nghiên cứu cho thấy manganites hầu như không tuân theo một cách nghiêm ngặt bất kỳ một mô hình lý thuyết nào. Các giá trị thực nghiệm của các tham số tới hạn thường lệch so với các mô hình lý thuyết, thậm chí trong cùng một hợp chất cũng có nhiều công bố khác nhau cho các giá trị này. Có nhiều lý do để giải thích sự khác biệt nói trên, trong đó một cách tự nhiên câu hỏi về pha Griffith có phải là một trong các nguyên nhân ảnh hưởng đến tính chất tới hạn của manganites cũng được đặt ra để quan tâm tìm hiểu và nghiên cứu.

Do đó, nghiên cứu các dị thường và ảnh hưởng của sự xuất hiện các polaron cũng như pha Griffith lên tính chất điện từ là một chủ đề mới của vật lý chất rắn. Ban đầu, pha Griffith được hiểu là pha từ tồn tại trong các hệ sắt từ Ising, trong đó một phần liên kết từ bị biến mất kèm theo sự xuất hiện các cụm sắt từ trong pha thuận từ của vật liệu. Về mặt lý thuyết, pha Griffith chỉ xuất hiện trong các hệ pha loãng sắt từ Ising, tuy nhiên về sau nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng, pha này cũng có thể xuất hiện trong các hệ sắt từ khác (chẳng hạn hệ Heizenberg,...) và cách thức nhận diện nó càng được mở rộng thông qua nhiều kỹ thuật thực nghiệm khác nhau. Dấu hiệu dễ nhận thấy nhất của pha Griffith chính là quan hệ phi tuyến giữa nghịch đảo của cảm ứng từ một chiều với nhiệt độ trong pha thuận từ. Tuy nhiên dấu hiệu này là chung cho cả pha Griffith và các polaron sắt từ trong vùng thuận từ. Do vậy nếu không chú ý đến các tiêu chuẩn và các bằng chứng thực nghiệm khác, các kết luận đưa ra về bản chất đa pha từ của vật liệu sẽ không thuyết phục. Vì vậy nghiên cứu điều kiện xuất hiện pha Griffith và ảnh hưởng của nó đến các tính chất vật lý, đặc biệt là các tham số tới hạn, hiệu ứng từ nhiệt cũng như tính chất dẫn điện của các manganites là một trong những nội dung quan trọng cần được làm sáng tỏ thêm.

Trong số các họ lanthanide manganites, hệ vật liệu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO) và $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) là hai họ điển hình bởi chúng đặc trưng cho hầu hết các tính chất quan trọng của manganites. Đặc biệt khi pha tạp các ion kim loại vào vị trí của La(Ca, Sr) hoặc Mn thì cấu trúc, tính chất từ, tính chất dẫn điện, các hiệu ứng MCE, CMR thay đổi rất nhanh. $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ và $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ dạng khối hoặc đơn tinh thể là hai vật liệu thường được quan tâm nghiên cứu nhiều nhất vì chúng là các manganites sắt từ điển hình [3], [10]. Nếu như $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ là vật liệu có biến thiên entropy từ (ΔS_M) lớn nhưng là chuyển pha từ loại một nên thường bị trễ nhiệt khi bị từ hóa, vì vậy trong ứng dụng làm lạnh, điều này sẽ ảnh hưởng đến chất lượng của các thiết bị. Trong khi $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ thuộc kiểu chuyển pha từ loại hai, mặc dù có ΔS_M bé hơn song do không có hiện tượng trễ nhiệt và dải nhiệt độ làm việc rộng nên rõ ràng tốt hơn về hiệu quả kinh tế khi ứng dụng trong kỹ thuật làm lạnh. Từ phân tích trên cho thấy việc tìm kiếm vật liệu có đầy đủ ưu điểm của hai loại vật liệu trên là nỗ lực của nhiều nhóm nghiên cứu trên thế

giới. Các nghiên cứu về chủ đề này chỉ ra rằng bằng cách thay đổi tỷ phần pha của La và Ca/Sr theo một tỷ lệ thích hợp hoặc có thể thay thế một phần La, Ca/Sr và Mn bởi các ion kim loại khác; hoặc thay đổi kích thước hạt của các vật liệu trên không chỉ đáp ứng một phần các tiêu chí của các ứng dụng trong kỹ thuật làm lạnh tại nhiệt độ phòng mà còn giúp cho việc tìm hiểu sâu hơn các tính chất vật lý của manganites. Không những thế, việc chủ động thay đổi các thông số chế tạo vật liệu cũng sẽ làm xuất hiện các pha từ mới, trong đó có pha Griffith, điều này làm cho bức tranh vật lý trong vật liệu sẽ trở nên phức tạp hơn, nhưng nghiên cứu sâu về nó sẽ mang đến nhiều thông tin thú vị về vai trò của các pha từ trong các mối quan hệ tương quan giữa tính chất từ, tính chất dẫn và các hiệu ứng quan trọng khác của vật liệu.

Guo và các cộng sự đã tìm thấy giá trị cực đại của ΔS_M trong vật liệu $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ có kích thước 300 nm tại $T_C = 224$ K và trong từ trường 1,5 T vào khoảng 4,7 J/kgK. Giá trị này lớn hơn cả giá trị của Gd trong cùng điều kiện tác dụng của từ trường (4,2 J/kgK tại $T_C = 293$ K). Do đó tiếp tục nghiên cứu sâu về tính chất từ của vật liệu này cũng như các vật liệu có nồng độ của Ca lân cận giá trị 0,25 là một chủ đề quan trọng và thú vị. Do đó chúng tôi chọn và chế tạo hệ nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$) bằng phương pháp sol-gel để tiếp tục nghiên cứu nhằm bổ sung những thông tin vật lý cho hệ vật liệu này.

Bên cạnh việc thay đổi kích thước hạt, nhiều công trình nghiên cứu cũng đã chỉ ra rằng việc chủ động pha tạp các ion kim loại vào vị trí của Mn cũng là những giải pháp hữu hiệu và khả thi không chỉ làm tăng cường giá trị của ΔS_M tại nhiệt độ phòng, mà còn làm thay đổi các cấu trúc từ và tính chất dẫn của vật liệu, hứa hẹn quan sát thấy nhiều hiệu ứng vật lý thú vị. Trong số các ion kim loại thường sử dụng, ion phi từ Cu và ion từ Co là hai ion kim loại thể hiện nhiều đặc tính phức tạp khi pha tạp chúng vào vị trí của ion Mn.

Các nghiên cứu lý thuyết kết hợp với thực nghiệm chứng tỏ ion Cu trong vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ có thể tồn tại cả 3 hóa trị khác nhau, đó là +1, +2 và +3. Điều này ảnh hưởng rất lớn đến cấu trúc và các tính chất vật lý của hệ vật liệu này. Các nghiên cứu về ảnh hưởng của Cu lên tính chất từ của hệ cho thấy T_C của hệ hầu như không đổi cho đến nồng độ của Cu không quá 0,04 ($x \leq 0,04$) và giá trị của ΔS_M cũng thu được khá lớn nếu so với các vật liệu manganites khác tuy nhiên chưa có bất kỳ nghiên cứu nào khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Cu cao hơn đến cấu trúc và các tính chất vật lý khác trong vật liệu, vì thế việc lựa chọn pha tạp nồng độ của Cu cao hơn là một bài toán mới đặt ra để tiếp tục nghiên cứu.

Trong số các ion từ, ion Co thể hiện nhiều đặc trưng về hóa trị và trạng thái spin rất phức tạp. Nó có thể tồn tại hóa trị +2, +3 và +4 và trạng thái spin có thể là spin thấp, spin trung gian và spin cao. Do đó, khi pha tạp ion Co vào vị trí của Mn sẽ phát sinh nhiều đặc trưng vật lý liên quan đến cả hóa trị và trạng thái spin của nó. Cho đến nay, hầu hết các nghiên cứu về vấn đề này chỉ tập trung vào hai hệ vật liệu chính, đó là $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ và $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$. Các kết quả thu được là rất khác nhau, đặc biệt là trạng thái spin của Co trong vật liệu. Tùy theo trạng thái spin của Co mà tính chất từ của chúng đi từ phản sắt từ, sắt từ, thủy tinh spin hoặc đồng thời tồn tại cả 3 pha từ trên trong cùng một vật liệu. Sự đa dạng và phức tạp của tính chất từ trong hai hệ vật liệu $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ và $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ đã làm cho nó trở nên thú vị và tiếp tục nhận được sự quan tâm nghiên cứu trong cộng đồng vật lý chất rắn những năm gần đây, dù trước đó hàng chục năm đã có nhiều nghiên cứu sâu sắc liên quan đến hai hệ này. Tuy vậy, trạng thái spin của ion Co cũng như vai trò của pha Griffith (nếu có) lên tính chất vật lý của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ cho đến nay vẫn chưa được quan tâm nghiên cứu một cách sâu sắc, do đó việc lựa chọn pha tạp ion Co vào vị trí của Mn với các nồng độ khác nhau để khảo sát ảnh hưởng của nó lên các tính chất điện – từ của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ cũng là một bài toán tiếp tục được đặt ra để giải quyết.

Việc lựa chọn 3 hệ vật liệu trên để chế tạo và nghiên cứu không chỉ nhằm tìm hiểu các bài toán đã

nêu trên mà quan trọng hơn là liệu pha Griffith có xuất hiện trong các vật liệu đó hay không và ảnh hưởng thế nào đến các tính chất vật lý khác của vật liệu? Đây chính là nội dung nghiên cứu chính của luận án.

Các manganites không những là đối tượng nghiên cứu cơ bản hết sức thú vị mà còn là vật liệu đầy tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau trong kỹ thuật và đời sống. Dựa trên tình hình thực tế và các điều kiện nghiên cứu như thiết bị thí nghiệm, tài liệu tham khảo, khả năng cộng tác nghiên cứu với các nhóm nghiên cứu trong nước và nước ngoài, chúng tôi cho rằng việc nghiên cứu và giải quyết các vấn đề nêu trên là hoàn toàn khả thi và có thể cho nhiều kết quả khả quan. Với những lý do đã nêu, chúng tôi đã lựa chọn vấn đề nghiên cứu của luận án là: **“Nghiên cứu pha Griffith và sự liên quan đến tính chất từ, từ nhiệt của hệ $La_{1-x}(Ca,Sr)_xMn_{1-y}(Cu,Co)_yO_3$.”**

Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Mục tiêu của luận án là: (i) Tìm ra nguyên nhân của sự xuất hiện pha Griffith (nếu có) và làm sáng tỏ được ảnh hưởng của sự xuất hiện pha Griffith (nếu có) lên hiệu ứng từ nhiệt, các tham số tới hạn trong vật liệu nano $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0,20; 0,22, 0,25$) và vật liệu khối $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Cu$ và Co) (ii) Xác định được ảnh hưởng của kích thước hạt và sự pha tạp của ion phi từ (Cu) và ion từ (Co) lên các tính chất từ tính của ba hệ vật liệu và (iii) từ các số liệu thực nghiệm, nghiên cứu và đánh giá mối tương quan giữa các hiệu ứng từ nhiệt, các tham số tới hạn của các vật liệu trên trong điều kiện đa pha từ.

Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

Nội dung của luận án bao gồm: Phần tổng quan về vật liệu perovskite ABO_3 (cấu trúc, tính chất từ và tính chất dẫn của vật liệu), các kỹ thuật thực nghiệm, các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của kích thước hạt lên tính chất vật lý của hệ vật liệu nano $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$) và ảnh hưởng của ion phi từ (Cu) và ion từ tính (Co) lên tính chất vật lý của hệ vật liệu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Cu$ và Co). Đồng thời với các số liệu thực nghiệm thu được, chúng tôi đã phân tích và biện luận ảnh hưởng của các pha từ lên hiệu ứng từ nhiệt, các tham số tới hạn và mối liên quan của các tính chất này trong vật liệu.

Các nội dung chính của luận án được trình bày trong 5 chương:

Chương 1. Cấu trúc và từ tính của các vật liệu manganites

Chương 2. Hiệu ứng từ nhiệt và các tham số tới hạn trong các vật liệu manganites

Chương 3. Các kỹ thuật thực nghiệm

Chương 4. Nghiên cứu tính chất từ, hiệu ứng từ nhiệt và các tham số cận chuyển pha trong hệ vật liệu nano $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$)

Chương 5. Ảnh hưởng của sự thay thế ion Cu lên tính chất từ, tính chất chuyển pha, hiệu ứng từ nhiệt và pha Griffith trong hệ vật liệu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ và ảnh hưởng của sự thay thế ion Co lên tính chất từ, pha Griffith trong hệ vật liệu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$.

Các kết quả nghiên cứu chính của luận án đã được công bố trong 8 bài báo khoa học chuyên ngành, bao gồm: 7 bài báo được đăng trên tạp chí quốc tế thuộc danh mục ISI, 1 bài báo đăng trên các tạp chí trong nước.

Chương 1. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT TỪ CỦA CÁC VẬT LIỆU MANGANITES

1.1. Cấu trúc tinh thể, các cấu trúc từ và các pha từ của manganites

Qua phân tích giản đồ pha của hai hệ $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ và hệ $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ cho thấy điều đặc biệt là tại lân cận trên của nhiệt độ T_C người ta quan sát thấy sự biến đổi dị thường của trạng thái từ làm xuất hiện trạng thái đa pha từ, cụ thể có sự tồn tại các cụm sắt từ định xứ trên nền thuận từ. Sự cạnh tranh của các tương tác từ đã làm xuất hiện nhiều trạng thái và hiệu ứng hết sức đáng quan tâm trong các manganites pha tạp như: các chuyển pha kim loại điện môi (M-I), chuyển pha trật tự điện tích (CO), các

hiệu ứng từ trở khổng lồ (CMR), hiệu ứng từ nhiệt (MCE), đặc biệt là sự xuất hiện pha Griffith... Pha Griffith này là gì? Phần tiếp theo chúng tôi trình bày tên gọi và các đặc trưng vật lý chủ yếu của pha từ mới này.

1.2. Sự xuất hiện pha Griffith trong các manganites

1.2.1. Pha Griffith và mô hình Griffith

Trong nghiên cứu của mình, Griffiths (1969) đã mô tả một hệ sắt từ Ising pha loãng ngẫu nhiên, trong đó chỉ một phần các vị trí ô mạng được chiếm bởi các spin. Tính chất dị thường này tồn tại trong dải nhiệt độ $T_C^{rand} < T < T_G$, trong đó T_C^{rand} là nhiệt độ bất trật tự phụ thuộc vào trật tự sắt từ và T_G là nhiệt độ Griffith. Do sự phân tán của các cụm spin sắt từ trong pha thuận từ nên trật tự sắt từ quãng ngắn định xứ trong mẫu và hình thành nên một pha từ mới được gọi là pha Griffith (GP).

Mô hình Griffith cho rằng pha Griffith chỉ xuất hiện trong các hệ spin phù hợp với mô hình Ising ngẫu nhiên. Tuy nhiên hầu hết các hợp kim trên và các oxit phức hợp như các manganites pha tạp lại tuân theo mô hình ngẫu nhiên ba chiều (3D) Heisenberg hơn là mô hình Ising. Do đó ngoài mô hình GP ban đầu (mô hình Ising pha loãng từ và mô hình Ising ngẫu nhiên) cần phải đưa thêm các mô hình vật lý khác với các tiêu chuẩn đặc biệt để xác định pha GP trong các manganites.

1.2.2. Dấu hiệu và cách xác định pha Griffith

Ban đầu, pha Griffith được hiểu là pha từ tồn tại trong các hệ sắt từ Ising, trong đó một phần liên kết từ bị biến mất và kèm theo sự xuất hiện các cụm sắt từ trong pha thuận từ của vật liệu. Pha Griffith không chỉ xuất hiện trong các hệ pha loãng sắt từ Ising mà còn trong các hệ nano.

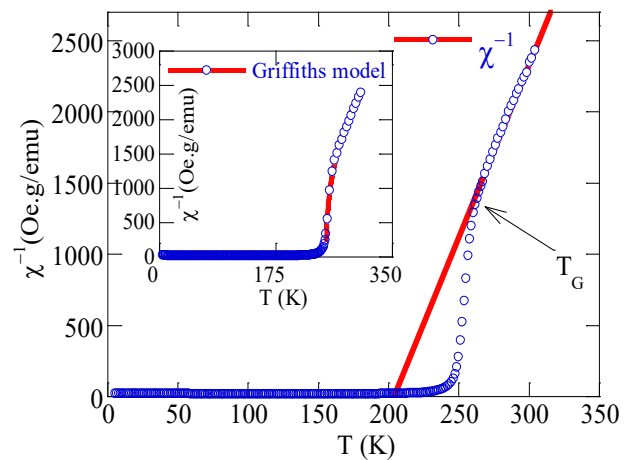
Trên Hình 1.9 cho thấy một trong các đặc trưng quan trọng của GP là sự lệch khỏi định luật Curie - Weiss của cảm ứng thuận từ χ_0 trong từ trường thấp tại nhiệt độ $T \approx T_G > T_C$. Sự lệch khỏi quy luật tuyến tính Curie-Weiss là do sự xuất hiện các cụm sắt từ trong vùng thuận từ của vật liệu làm phát sinh một pha từ mới tương tự pha Griffiths hoặc có thể là do sự tồn tại các polaron từ. Đặc tính của pha Griffith trong các manganites được thể hiện qua các dấu hiệu cùng xuất hiện đồng thời sau:

(i) Với cường độ từ trường tác dụng thấp, trong vùng thuận từ, định luật Curie – Weiss không nghiệm đúng. Điều này là do sự phân bố của các cụm sắt từ trong vùng thuận từ của mẫu.

(ii) Trong từ trường có cường độ đủ lớn, trong vùng thuận từ, sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ một chiều $\chi^{-1}(T)$ tuân theo hàm Curie-Weiss: $\chi^{-1}(T) \sim (T - \theta_p)/C$ (1.3) trong đó C là hằng số Curie và θ_p là nhiệt độ Weiss. Nguyên nhân được cho là sự phân cực của các spin trên bề mặt của các cụm sắt từ.

(iii) Độ cảm từ một chiều trong từ trường tác dụng thấp được mô tả bởi biểu thức $\chi^{-1}(T) \sim (T - T_C^{rand})^{1-\lambda_{GP}}$ ($0 < \lambda_{GP} < 1$) (1.4) trong đó T_C^{rand} là nhiệt độ bất trật tự phụ thuộc vào số lượng các vùng sắt từ tồn tại trong pha thuận từ của mẫu và λ_{GP} hệ số Griffiths tiến đến giá trị không trong vùng thuận từ.

(iv) Giá trị của mô men từ hiệu dụng trên nhiệt độ T_G lớn hơn rất nhiều mô men từ hiệu dụng của hai ion Mn tự do do các cụm sắt từ tạo ra từ hơn hai ion Mn



Hình 1.9. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo cảm ứng từ một chiều của mẫu $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Hình phụ biểu diễn đường làm khớp theo mô hình Griffiths.

Tiến trình xác định pha GP có thể tóm tắt qua các bước sau đây:

Bước 1: Tiến hành khảo sát chi tiết nghịch đảo độ cảm từ xoay chiều (được định nghĩa $\chi^{-1} = H/M$) theo nhiệt độ, trong các từ trường khác nhau.

Bước 2: Làm khớp các đường $\chi^{-1}(T)$ phụ thuộc nhiệt độ theo Phương trình (1.3) và (1.4), kết hợp với điều kiện xuất hiện GP sau đây:

+ GP chỉ xuất hiện trong dải nhiệt độ bất trật tự từ và nhiệt độ Griffiths ($T_C^{Rand} < T < T_G$) nếu sự phụ thuộc nhiệt độ của $\chi^{-1}(T)$ lệch khỏi quy luật tuyến tính. Xác định nhiệt độ T_G là nhiệt độ giới hạn trên xuất hiện GP và nhiệt độ bất trật tự T_C^{Rand} là nhiệt độ giới hạn dưới xuất hiện GP.

+ Trong vùng thuận từ, với cường độ từ trường tác dụng thấp, định luật Curie – Weiss không còn nghiệm đúng, nghịch đảo độ cảm từ một chiều theo nhiệt độ $\chi^{-1}(T)$ tuân theo Phương trình (1.4):

$\chi^{-1}(T) \sim (T - T_C^{Rand})^{1-\lambda_{GP}}$ ($0 < \lambda_{GP} < 1$), còn với từ trường có cường độ đủ lớn, sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ một chiều $\chi^{-1}(T)$ tuân theo định luật Curie – Weiss. Từ việc làm khớp số liệu ($\chi^{-1}(T)$ theo Phương trình (1.4) tìm giá trị hệ số Griffiths λ_{GP} thỏa mãn điều kiện ($0 < \lambda_{GP} < 1$), nhiệt độ T_C^{Rand} và nhiệt độ T_G . Lưu ý T_C^{Rand} và λ_{PM} và λ_{GP} cũng có thể được tìm theo phương pháp A.K. Pramanik và A. Banerjee.

Bước 3: So sánh giá trị của spin hiệu dụng và spin trung bình của các ion Mn tự do hoặc mô men hiệu dụng (μ_{eff}^{exp}) và mô men trung bình lý thuyết (μ_{eff}^{theo}) của các ion Mn tự do. Điều kiện phân biệt đây là pha GP hay polaron từ là: giá trị của mô men từ hiệu dụng (hoặc giá trị của spin hiệu dụng) phải lớn hơn mô men từ trung bình lý thuyết (hoặc spin trung bình lý thuyết) của hai ion Mn tự do.

Một dấu hiệu quan trọng khác để nhận biết pha GP là các cụm sắt từ trật tự quãng ngắn nên sẽ không có từ độ tự phát trong vùng $T_C < T < T_G$. Đây là một trong những tiêu chí quan trọng để nhận diện GP và được sử dụng nhiều trong các nghiên cứu sau.

1.3.2. Giảm đồ xuất hiện pha Griffith trong một số hệ manganites.

Qua việc phân tích giảm đồ pha của của ba hệ manganite tiêu biểu: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$; $La_{1-x}Ba_xMnO_3$, chúng tôi nhận thấy rằng rõ ràng GP chỉ xuất hiện ở nồng độ pha tạp nhất định và không tuân theo mô hình Ising. Những nghiên cứu GP về sau còn cho thấy nguyên nhân xuất hiện GP hiện nay vẫn còn nhiều tranh luận. Thậm chí về sau, một số báo cáo còn cho thấy pha Griffith còn xuất hiện trong các vật liệu nano manganites.

Rõ ràng các nghiên cứu về GP trên từng hợp chất manganites riêng lẻ là rất phong phú, nhưng việc đưa ra một bức tranh toàn cảnh về sự xuất hiện GP cũng như nguyên nhân xuất hiện nó trong các hệ vật liệu khối có pha tạp các ion kim loại khác và hệ vật liệu nano manganites còn chưa tổng quát. Bên cạnh đó các công trình nghiên cứu trong nước đến nay chưa đề cập nhiều đến sự hình thành pha Griffith và ảnh hưởng của nó đến các tính chất điện – từ của các hệ manganites pha tạp vẫn chưa được nghiên cứu một cách chi tiết. Do đó, chúng tôi tiếp tục thực hiện nghiên cứu liệu có sự xuất hiện GP trong hệ nano $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$) và hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ pha tạp ion Cu và Co lên vị trí của Mn. Nếu có thì ảnh hưởng của nó đến các tính chất vật lý của vật liệu sẽ như thế nào? Các kết quả nghiên cứu được trình bày chi tiết, cụ thể trong các Chương 4, 5 của luận án.

Chương 2. HIỆU ỨNG TỪ NHIỆT VÀ CÁC THAM SỐ TỚI HẠN TRONG CÁC VẬT LIỆU MANGANITE

Trong chương này chúng tôi trình bày các nội dung liên quan đến hiệu ứng từ nhiệt, các tham số tới hạn trong các manganites và các phương pháp xác định các thông số ấy. Đồng thời chúng tôi cũng chỉ ra mối quan hệ giữa GP và các tham số cận chuyển pha và MCE trong vật liệu từ.

Độ lớn của MCE phụ thuộc mạnh vào bản chất chuyển pha tức là bản chất các tương tác sắt từ trong các manganites. Sự xuất hiện của pha GP cũng góp phần ảnh hưởng đến mối tương quan này. Ngay từ khi phát hiện GP trong các vật liệu từ, một vài nghiên cứu đã chỉ ra mối quan hệ giữa GP và hiệu ứng CMR trong các manganites, tuy nhiên cũng có báo cáo cho thấy thực sự GP hầu như không hề liên quan đến các hiệu ứng này. Ảnh hưởng của sự xuất hiện GP với các tham số cận chuyển pha và hiệu ứng MCE cũng được nhiều nghiên cứu đề cập đến.

Nghiên cứu của các tác giả Gu, Gordon, Salamon cho thấy vấn đề thiếu entropy từ (missing entropy) của các manganites được bắt nguồn từ sự hình thành GP. Tuy nhiên nhiều nghiên cứu gần đây lại cho rằng sự xuất hiện GP đã làm tăng cường hiệu ứng từ nhiệt. Khi có GP, do sự cạnh tranh mạnh mẽ của các pha từ, hiệu ứng từ nhiệt đã được tăng cường. Sự cạnh tranh như vậy góp phần bổ sung vào sự thay đổi biến thiên entropy và do đó pha Griffiths là một trong những nguyên nhân gây ra tính chất MCE mạnh. Một nghiên cứu đáng chú ý gần đây về mối quan hệ giữa GP và các tham số cận chuyển pha trên vật liệu có cấu trúc perovskite kép (double perovskite) Gd_2CoMnO_6 của Das và cộng sự đã đưa ra một tiêu chuẩn quan trọng để phân biệt pha GP và trạng thái từ tính tương tự GP (nhưng không phải GP) trong mẫu. Do đó để có kết luận có phải GP tạo ra sự thay đổi đó hay sự lệch khỏi hàm Curie-Weiss không phải là GP mà là một pha từ khác, bên cạnh các tiêu chuẩn đã đề cập trong Phần 1.2 của Chương 1, lý thuyết Yang-Lee là một công cụ tốt để phân tích thêm.

Có thể thấy GP có phải là điều kiện tiên quyết để gây ra hiệu ứng từ nhiệt không lồ hay không vẫn đang là chủ đề hấp dẫn tiếp tục thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học. Điều khiển sự xuất hiện pha Griffith nhằm tăng cường phẩm chất của vật liệu trở thành một hướng nghiên cứu mới cho các ứng dụng thực tế của manganites. Cho đến nay, những nghiên cứu điều kiện xuất hiện pha Griffith và ảnh hưởng của nó đến các tính chất vật lý đặc biệt là các tham số tới hạn, hiệu ứng từ nhiệt cũng như tính chất dẫn điện của các manganites mặc dù đã được nghiên cứu song vẫn chưa có bức tranh thống nhất về mối quan hệ này.

Chương 3. CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

Luận án được tiến hành bằng phương pháp thực nghiệm, kết hợp với phân tích số liệu bởi các mô hình lý thuyết khác nhau. Các hệ mẫu được dùng trong luận án gồm:

Hệ mẫu $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$) có kích thước hạt nano được chế tạo bằng phương pháp sol-gel nhằm nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước hạt lên sự xuất hiện GP và mối quan hệ giữa GP (nếu có) với hiệu ứng MCE và các tham số cận chuyển pha của vật liệu. Các mẫu chế tạo bằng phương pháp sol-gel được thực hiện tại trường Đại học Dongguk (Hàn Quốc).

Hệ mẫu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ và $0,12$) và hệ mẫu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($x = 0; 0,5; 0,7; 0,75; 0,8; 0,85; 0,95$ và 1) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn được thực hiện tại trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên, trường Đại học Hồng Đức và Phòng thí nghiệm Vật lý các Vật liệu Từ và Siêu dẫn, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Hai hệ mẫu này được chế tạo để khảo sát ảnh hưởng của các ion kim loại chuyển tiếp lên sự xuất hiện GP và mối quan hệ giữa GP (nếu có) với hiệu ứng MCE và các tham số cận chuyển pha của vật liệu.

Hình thái cấu trúc và thành phần của mẫu được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và phân tích phổ tán sắc năng lượng (EDX). Các phép đo nghiên cứu cấu trúc, tính chất từ của mẫu được tiến hành trên các thiết bị thí nghiệm: Hệ từ kế mẫu rung (VSM), hệ đo thương mại MPMS và hệ PPMS 6000.

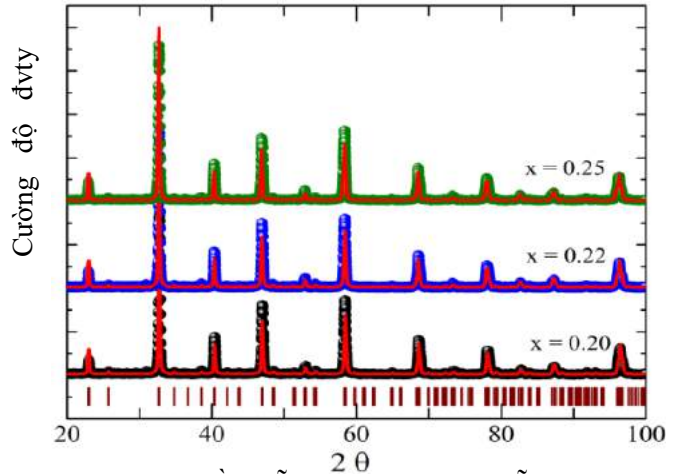
**Chương 4. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT TỪ, HIỆU ỨNG TỪ NHIỆT
VÀ CÁC THAM SỐ CẬN CHUYỂN PHA TRONG HỆ VẬT LIỆU NANO
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$)**

4.1. Đặc điểm cấu trúc và kích thước tinh thể của hệ vật liệu nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Bột $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$) thu được bằng phương pháp sol-gel. Các mẫu được ký hiệu lần lượt là $x = 0,2$, $x = 0,22$ và $x = 0,25$ tương ứng với nồng độ của Ca trong mẫu là 20%; 22% và 25%. Hình 4.1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X và kết quả phân tích Rietveld của các mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$) ở nhiệt độ phòng. Kết quả phân tích Rietveld từ phần mềm Fullprof cho thấy các mẫu đều có cấu trúc trực thoi (orthorhombic) thuộc nhóm không gian *Pnma*. Các thông số cấu trúc được chỉ ra trong Bảng 4.1

Hình 4.2 trình bày ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) của 3 mẫu $x = 0,20$ (Hình (a)), $x = 0,22$ (Hình (b)) và $x = 0,25$ (Hình(c)). Có thể thấy các hạt có dạng hình giả cầu với kích thước trung bình cỡ 60 nm cho mẫu $x = 0,20$, 90 nm cho mẫu $x = 0,22$ và 80 nm cho $x = 0,25$. Kích thước hạt thu được bằng SEM lớn hơn kích thước được tính theo công thức của Scherrer (Bảng 4.1). Điều này bởi thực tế là mỗi hạt từ ảnh SEM là hạt thật của mẫu, trong khi kích thước hạt từ nhiễu xạ tia X là kích thước tinh thể. Nhìn chung kích thước tinh thể xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X thường nhỏ hơn kích thước hạt thu được từ quan sát trực tiếp qua phương pháp hiển vi điện tử quét.

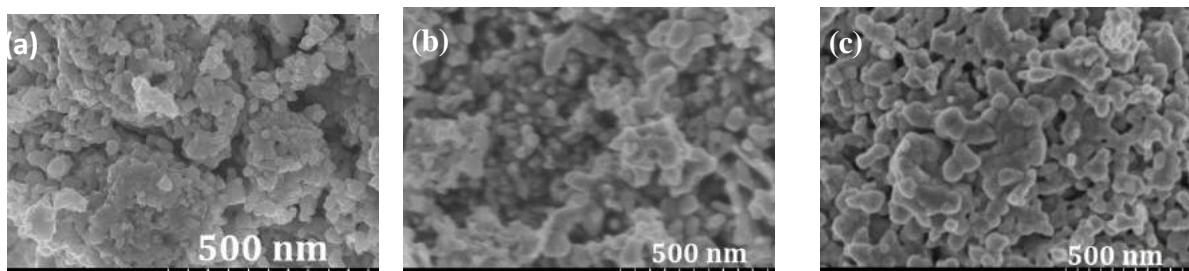
Để so sánh thành phần các nguyên tố trong mẫu với thành phần danh định, phân tích



Hình 4.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ mẫu nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$) được chế tạo bằng phương pháp sol-gel.

Bảng 4.1. Các thông số cấu trúc ở nhiệt độ phòng của hệ mẫu nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$).

Thông số cấu trúc	$x = 0,20$	$x = 0,22$	$x = 0,25$
Nhóm không gian	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> (Å)	5,4761	5,4671	5,4609
<i>b</i> (Å)	7,4794	7,7171	7,7195
<i>c</i> (Å)	5,4968	5,488	5,4730
<i>V</i> (Å ³)	233,26	231,54	230,72
<Mn-O> (Å)	1,959	1,963	1,959
<Mn-O-Mn> (°)	161,9	160,5	161,6
<i>D</i> _{XRD} (nm)	30	50	40
<i>D</i> _{SEM} (nm)	60	90	80
< <i>W</i> >	0,0937	0,0931	0,0938



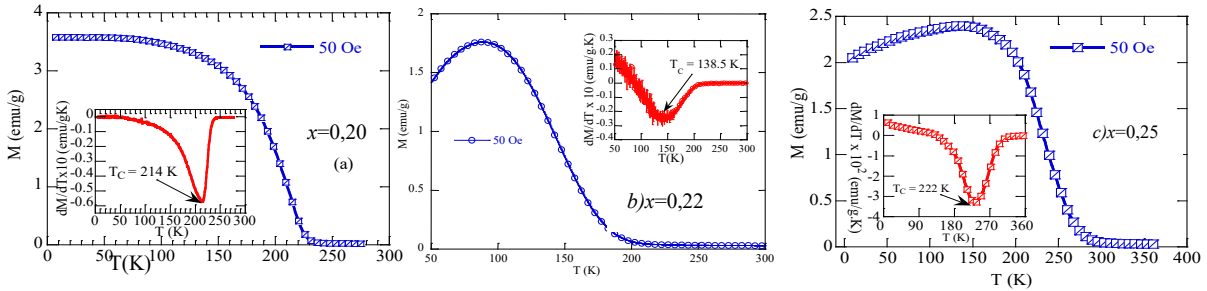
Hình 4.2. Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) của hệ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ tương ứng giá trị $x = 0,20$ (Hình (a)); $x = 0,22$ (Hình (b)) và $x = 0,2$ (Hình (c)).

EDX cũng đã được chúng tôi thực hiện. Kết quả đo phổ tán sắc năng lượng của 2 mẫu $x = 0,20$ và $0,25$ cho thấy không có vạch phổ đặc trưng của bất kỳ nguyên tố nào khác nên hai hệ mẫu đã chế tạo không bị lẫn tạp chất. Thành phần phần trăm nguyên tử của các nguyên tố được xác định từ giản đồ tán sắc năng lượng cho thấy các nguyên tố này bị lệch khỏi thành phần danh định không đáng kể, chứng tỏ trong quá trình chế tạo mẫu, lượng nguyên tố bị hao hụt là không nhiều.

4.2. Đặc điểm của pha Griffith trong hệ vật liệu nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$)

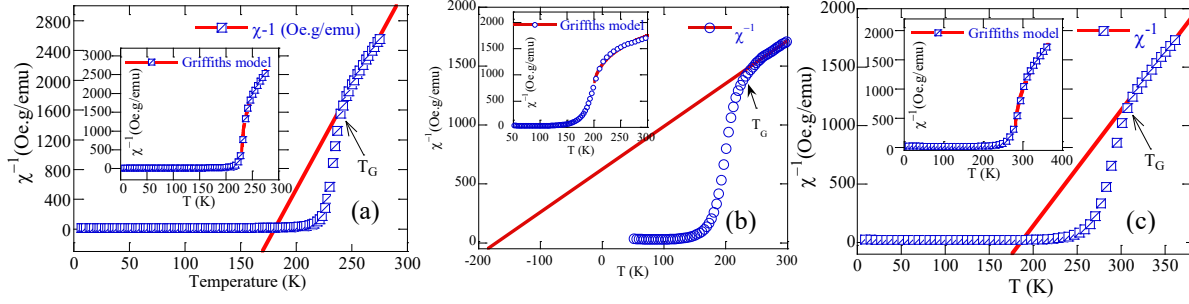
Sự phụ thuộc nhiệt độ của các đường cong từ hóa $M(T)$ của 3 mẫu trong từ trường 50 Oe, được biểu diễn trong hình 4.4. Nhiệt độ Curie (T_C) của các mẫu được xác định tại điểm cực tiểu của đạo hàm dM/dT tương ứng là 214 K, 138,5 K và 222 K. Nhiệt độ T_C của 2 mẫu $x = 0,20$ và $0,25$ đều cao hơn nhiệt độ T_C của các mẫu khối cùng thành phần, cụ thể $x = 0,20$ (183 K) và $x = 0,25$ (177 K). Trong khi đó, nhiệt độ T_C của mẫu $x = 0,22$ là 138,5 K lại nhỏ hơn nhiệt độ T_C của mẫu khối $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$ (189 K). Sự thay đổi của T_C trong các mẫu của chúng tôi là không tuyến tính, trái ngược với giản đồ pha của hệ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Kết quả này cho thấy kích thước nano của mẫu đã ảnh hưởng khá lớn đến trạng thái sắt từ của mẫu. Từ Công thức (4.1): $W \approx \frac{\cos(1/2(\pi - (Mn-O-Mn)))}{d_{Mn-O}^{3,5}}$ cho thấy bề rộng dải dẫn (W) tăng khi góc liên kết θ tăng và độ dài liên kết d_{Mn-O} giảm, điều này làm tăng cường độ tương tác trao đổi kép FM. Đây chính là lý do làm cho giá trị của T_C tăng khi kích thước hạt giảm. Nhận định này phù hợp với sự thay đổi của W trong 3 mẫu của chúng tôi (Bảng 4.1).



Hình 4.4. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của $x = 0,20$ (a), $x = 0,22$ (b) và $x = 0,25$ (c) tại từ trường 50 Oe. Hình phụ trong các hình là đạo hàm của từ độ theo nhiệt độ để xác định nhiệt độ chuyển pha của các mẫu.

Hình 4.5 biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo cảm ứng từ một chiều $\chi^{-1}(T)$ (được định nghĩa $\chi^{-1} = H/M$) của 3 mẫu $x = 0,20$ (a), $x = 0,22$ (b) và $x = 0,25$ (c) đo trong từ trường 50 Oe. Sự lệch khỏi quy luật tuyến tính Curie-Weiss là do sự xuất hiện các cụm sắt từ trong vùng thuận từ của vật liệu làm phát sinh một pha từ mới tương tự pha Griffith hoặc có thể là do sự tồn tại các polaron từ trong vùng này. Theo Hình 4.5 nghịch đảo độ cảm ứng từ một chiều χ^{-1} trong vùng thuận từ PM (bắt đầu từ khoảng nhiệt độ lớn hơn 240 K; 200 K và 296 K tương ứng cho mẫu $x = 0,20$ (a), $x = 0,22$ (b) và $x = 0,25$ (c) được làm khớp theo Phương trình (1.3) (đường thẳng màu đỏ) cho thấy rằng trên vùng nhiệt độ này hệ tuân theo định luật Curie-Weiss. Nhiệt độ Curie-Weiss (θ_{CW}) thu được từ kết quả làm khớp lần lượt là 180 K, -193 K và 186 K tương ứng cho các mẫu $x = 0,20$, $x = 0,22$ và $x = 0,25$. Giá trị âm của θ_{CW} của mẫu $x = 0,22$ cho thấy nguyên nhân xuất hiện hiện tượng bất thường về từ tính của mẫu có thể là khác với 2 mẫu còn lại. Vì vậy để giải thích chính xác nguyên nhân hình thành pha từ lạ này, chúng tôi trước hết sử dụng mô hình GP để tìm kiếm các tham số đặc trưng và so sánh nó với lý thuyết. Hình phụ của trong Hình 4.5 mô tả đường làm khớp (màu đỏ) theo mô hình này. Từ kết quả làm khớp, các tham số đặc trưng



Hình 4.5. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ một chiều của mẫu nano $x = 0,20$ (a); $x = 0,22$ (b) và $x = 0,25$ (c) đo tại từ trường 50 Oe. Đường thẳng màu đỏ là đường làm khớp theo định luật Curie -Wess. Hình phụ là đường làm khớp theo Phương trình

$$(1.4) \chi^{-1}(T) \sim (T - T_C^{Rand})^{1-\lambda_{GP}} \quad (0 < \lambda_{GP} < 1).$$

như nhiệt độ bất trật tự từ (T_C^{Rand}), nhiệt độ Griffiths (T_G), hệ số GP (λ_{GP}) thu được và được liệt kê trong Bảng 4.2. Giá trị của $\lambda_{GP} = 0,63$; $0,77$ và $0,6$ tương ứng với các mẫu $x = 0,20$, $x = 0,22$ và $x = 0,25$ phù hợp với điều kiện xuất hiện pha Griffith trong các manganites.

Để khẳng định chắc chắn pha từ này là GP, chúng tôi tiếp tục so sánh giá trị mô men thuận từ hiệu dụng thực nghiệm μ_{eff}^{exp} được tính từ Công thức (1.7) với mô men thuận từ hiệu dụng lý thuyết (μ_{eff}^{theo}). Các giá trị thu được của (μ_{eff}^{theo}) và (μ_{eff}^{exp}) cho cả 3 mẫu được trình bày trên Bảng 4.2. So sánh 2 giá trị này, có thể thấy rằng chúng thỏa mãn tiêu chuẩn thứ (iv) về sự xuất hiện GP. Do đó có thể khẳng định đây là pha GP tồn tại trong cả 3 mẫu.

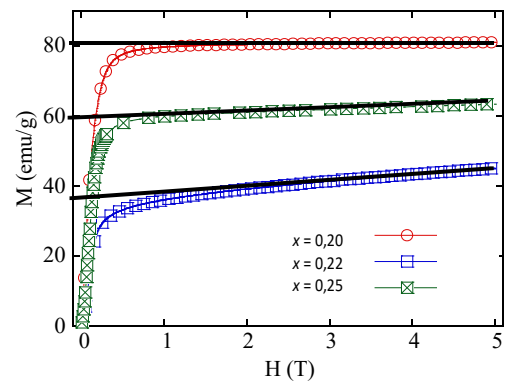
Để có kết luận chính xác về sự xuất hiện

GP trong mẫu, chúng tôi đã khảo sát mô men từ bão hòa của cả 3 mẫu (lý thuyết và thực nghiệm) từ đường cong từ hóa tại 5 K trong từ trường 5 T. Hình 4.6 trình bày đường cong từ hóa của 3 mẫu và cách thức xác định từ độ bão hòa thực nghiệm (M_{sat}^{exp}) của chúng. Giá trị thu được lần lượt là 80,5 emu/g; 35,2 emu/g và 59,2 emu/g cho các mẫu $x = 0,20$; $x = 0,22$ và $x = 0,25$. Từ các kết quả trên, mô-men từ bão hòa (μ_{sat}^{exp}). Kết quả μ_{sat}^{exp} của 3 mẫu lần lượt là 3,18 μ_B ; 1,38 μ_B và 2,29 μ_B tương ứng với mẫu $x = 0,20$; $x = 0,22$ và $x = 0,25$. Từ đó chúng tôi, suy ra giá trị μ_{sat}^{theo} lần lượt cho các mẫu $x = 0,20$; $x = 0,22$ và $x = 0,25$ là 3,8 μ_B , 3,78 μ_B và 3,75 μ_B . Các kết quả này đều lớn hơn μ_{sat}^{exp} chứng tỏ trong các mẫu đều không tồn tại liên kết spin-quỹ đạo. Như vậy sự dập tắt liên kết này là nguyên nhân chính làm xuất hiện GP trong cả 3 mẫu.

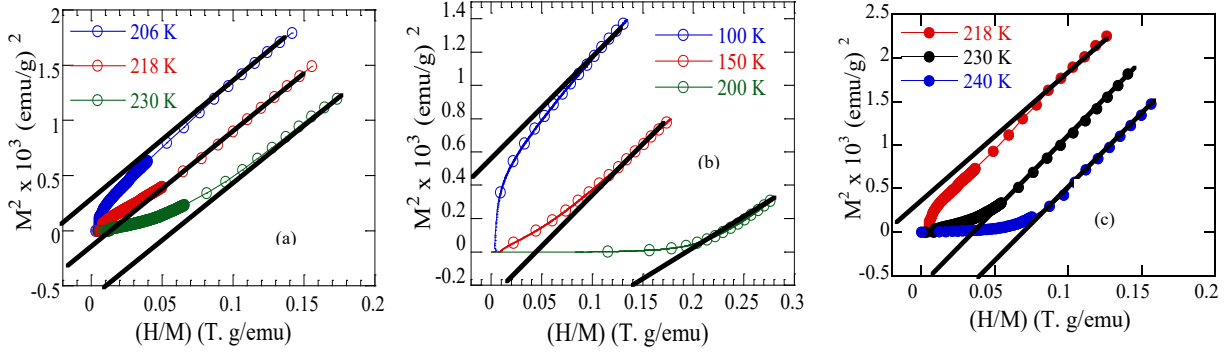
Một trong những đặc điểm cơ bản của GP là sự tồn tại của các cụm sắt từ với kích thước hữu hạn nhưng không phải là dấu hiệu của từ độ tĩnh quãng dài (static long-range), do đó

Bảng 4.2. Các thông số vật lý thu được từ quá trình làm khớp theo định luật CW, mô hình GP, mô - men thuận từ hiệu dụng thực nghiệm μ_{eff}^{exp} và mô - men thuận từ hiệu dụng lý thuyết μ_{eff}^{theo} cho hệ LCMO.

Thông số	$x = 0,20$	$x = 0,22$	$x = 0,25$
	$H = 50$ Oe	$H = 50$ Oe	$H = 50$ Oe
T_C (K)	214	138,5	222
θ_P (K)	180	-193	186
$C \times 10^2$	3,66	30,2	10,09
(emu.K/Oe.g)			
μ_{eff}^{exp} (μ_B)	8,07	23,05	13,24
μ_{eff}^{theo} (μ_B)	4,71	4,69	4,66
T_G (K)	240	201	296
T_C^{Rand} (K)	230	196	280
λ_{GP}	0,63	0,77	0,60



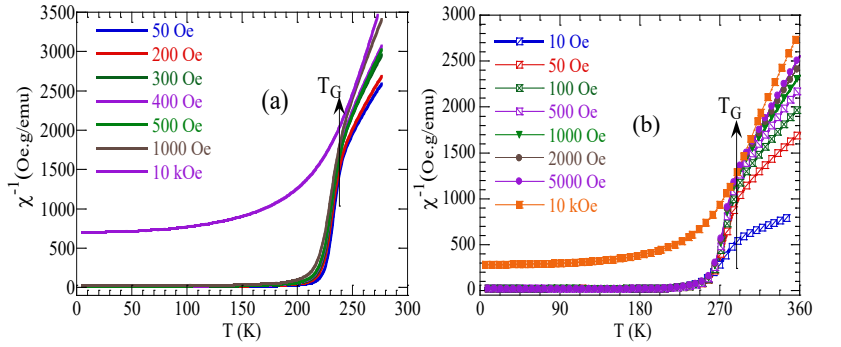
Hình 4.6. Đường cong từ hóa đẳng nhiệt tại 5 K của 3 mẫu trong từ trường 5 T.



Hình 4.8. Các đường Arrott tại vài nhiệt độ trong vùng $T_C < T < T_G$ của 3 mẫu $x = 0,20$ (a); $x = 0,22$ (b) và $x = 0,25$ (c).

trong vùng $T_C < T < T_G$, từ độ bão hòa của vật liệu $M_{\text{spont}} = 0$. Điều này có thể nhìn thấy trong Hình 4.8. Đặc trưng này một lần nữa khẳng định đây là GP trong cả 3 mẫu của chúng tôi.

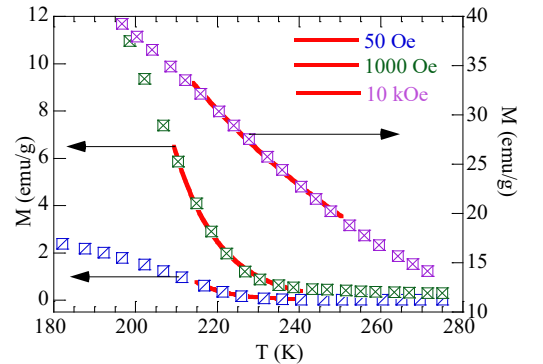
Hình 4.9 biểu diễn nghịch đảo độ tác dụng khác nhau cho mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$. Có thể nhận thấy rằng khi từ trường lên đến 10 kOe, quan hệ phi tuyến giữa và nhiệt độ $\chi^{-1}(T)$ hầu như biến mất đồng nghĩa với quan hệ tuyến tính Curie-Weiss được thiết lập hoàn toàn trong vùng thuận từ trong từ trường 10 kOe. Điều này cho thấy khi tăng cường độ từ trường, trạng thái dị thường trong vùng thuận từ của mẫu bị phá vỡ dần và trạng thái này bị dập tắt hoàn toàn khi từ trường đủ lớn.



Hình 4.9. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ một chiều của mẫu $x = 0,20$ (a) và $x = 0,25$ (b).

Sử dụng mô hình GP và định luật Curie-Weiss, chúng tôi xác định hệ số λ_{GP} và tính mô men hiệu dụng của mẫu đại diện $x = 0,20$ và $x = 0,25$ trong các từ trường khác nhau. Với mẫu $x = 0,25$, cho thấy chúng đều có giá trị lớn hơn nhiều so với momen từ lý thuyết của hai ion Mn, trong khi giá trị của mômen từ hiệu dụng trong mẫu $x = 0,20$ chỉ xấp xỉ 2 lần momen từ lý thuyết của hai ion Mn, song trong cả 2 mẫu hệ số $\lambda_{GP} = 0$ trong từ trường 10 kOe, có nghĩa ở trên nhiệt độ T_G tồn tại pha thuận từ hoàn toàn và hệ tuân theo định luật Curie – Weiss. Các kết quả trên đều có thể kết luận các dị thường trên chính là GP.

Tuy nhiên vì mô men từ hiệu dụng của mẫu $x = 0,20$ không thỏa mãn hoàn toàn tiêu chuẩn GP nên chúng tôi đã sử dụng lý thuyết của Galitski và cộng sự $M(H, T) \sim \exp[-C(T/H)]$ (4.5) mô tả mối quan hệ của trạng thái mất trật tự với GP để kiểm chứng lần nữa, Trong đó hằng số C tỷ lệ nghịch với tổng các momen từ (μ_{ave}) của các đám sắt từ trong vùng xuất hiện GP và có giá trị $C = k_B/\mu_{\text{ave}}$. Trên nhiệt độ T_C , từ độ của mẫu $x = 0,20$ phù hợp khá tốt khi làm khớp theo Phương trình (4.5) trong từ trường $H = 1$ kOe và $H = 10$ kOe và được thể hiện trong Hình 4.10. Giá trị hằng số C thu được từ quy luật trên lần lượt là $0,283 \times 10^{-3}$ kOe/K, $0,587 \times 10^{-3}$ kOe/K và $0,989 \times 10^{-3}$ kOe/K tương ứng với $H = 50$ Oe, $H = 1$ kOe và H



Hình 4.10. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ $M(T)$ của $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ có kích thước nano trong từ trường 1 và 10 kOe. Đường màu đỏ là đường làm khớp theo Phương trình (4.5).

= 10 kOe. Mặt khác có thể thấy rằng mô men từ giảm dần khi từ trường tác dụng tăng, là do sự tăng cường của nền thuận từ trong vùng này.

Như vậy khi từ trường đủ lớn pha GP bị phá vỡ và hệ thể hiện như một vật liệu sắt từ thông thường. Sự xuất hiện của GP trong nano LCMO được giải thích là do sự cạnh tranh của tương tác sắt từ (FM) và phản sắt từ (AFM) trên lớp vỏ làm cho tương tác spin - quỹ đạo bị dập tắt và phát sinh những cụm sắt từ trong vùng thuận từ của vật liệu khi kích thước hạt giảm xuống như đã được minh họa trong sơ đồ pha theo các mô hình lý thuyết gần đây. Bên cạnh các dấu hiệu nhận biết GP như trên, Saha và cộng sự còn đề xuất xem xét thêm trạng thái từ tính của vật liệu trong vùng từ trường tác dụng thấp để nhận diện GP xuất hiện trong mẫu.

Nếu vật liệu xuất hiện GP thì trong vùng nhiệt độ $T_C < T < T_G$, đỉnh của dM/dH biến mất dần nhưng mối quan hệ phi tuyến giữa dM/dH và từ trường vẫn quan sát thấy. Hình 4.11 biểu diễn đạo hàm của từ độ theo từ trường $H \leq 2,5$ kOe cho mẫu đại diện $x = 0,20$ là một minh họa tốt cho các nhận định trên. Kết quả này là một bằng chứng quan trọng nữa chứng tỏ GP có mặt trong $x = 0,20$.

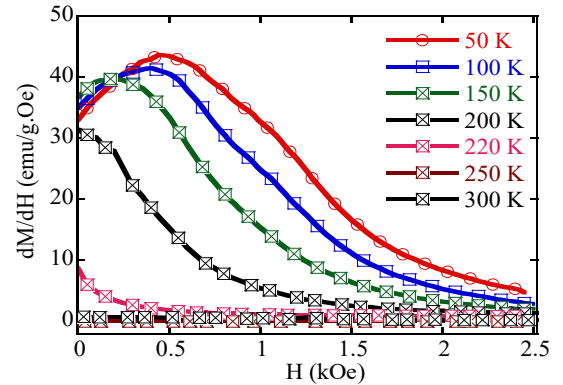
Để có kết luận sâu sắc hơn về sự xuất hiện GP trong các mẫu, điều quan trọng là tìm hiểu ảnh hưởng của hiệu ứng áp suất bề mặt khi kích thước hạt giảm. Các giá trị này lần lượt cho cả 3 mẫu $x = 0,20$; $x = 0,22$ và $x = 0,25$ là $OS_{//} = 0,309$; $0,341$ và $0,343$ và $OS_{\perp} = 1,077$; $1,090$ và $1,092$. Như vậy sự có mặt của các sức căng bề mặt trong vật liệu làm thay đổi liên kết Mn - O - Mn và sự khác biệt nhỏ giữa OS_{\perp} và $OS_{//}$ tạo nên trạng thái đồng bằng của các cụm FM nhỏ trong lõi của các hạt. Trạng thái bền của GP trong vùng PM cũng có thể được giải thích rõ ràng bằng cách sử dụng một giản đồ năng lượng. Thế năng U có thể được tính toán bởi $U \sim k_B T_G$ và lần lượt có giá trị là 21 meV, 17 meV và 25 meV cho 3 mẫu $x = 0,20$, $x = 0,22$ và $x = 0,25$. Năng lượng từ trường (E_{mag}) do sự hình thành các cụm FM trong vùng GP tương ứng với $H = 10$ kOe là ~ 3 meV. Do đó, $E_{mag} < U$, nhưng năng lượng liên quan đến bề mặt áp suất (~ 54 meV) là cao hơn. Do đó, các cụm FM bị ghim và nó cần nhiệt năng cỡ bằng U để đạt được trạng thái PM thuần túy. Do đó, áp suất bề mặt tại vùng GP có thể là nguồn, ngăn các cụm FM đạt đến trạng thái PM ngay trên T_C . Do đó, giản đồ năng lượng cũng đã giải thích rõ nguồn gốc của GP cũng như trạng thái bền của nó trong vùng PM trong vật liệu $La_{1-x}Ca_xMnO_3$.

Như vậy chúng tôi đã chứng minh được sự hiện diện của Griffiths trong các mẫu, nguyên nhân xuất hiện pha Griffiths từ sự cạnh tranh của tương tác sắt từ và phản sắt từ và sự dập tắt liên kết spin-quỹ đạo trong vật liệu. Pha Griffiths trong mẫu $La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3$, và $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$ hoàn toàn biến mất trong từ trường 10 kOe. Vai trò của lớp vỏ phi từ trong việc hình thành GP đã được phân tích và lý giải dựa trên các bằng chứng thực nghiệm.

4.3. Các tham số tới hạn của hệ vật liệu nano $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0,20$ và $0,25$)

Trong nội dung phần này chúng tôi giải thích mối quan hệ giữa pha Griffiths với các tham số chuyển pha trong vật liệu nano $La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3$ và nano $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$.

Để xác định trật tự chuyển pha từ trong các mẫu, chúng tôi sử dụng số liệu $M(H, T)$ để xây dựng họ các đường cong Arrott. Các đường cong Arrott của mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$ được xây dựng. Kết quả



Hình 4.11. Đạo hàm của từ độ theo từ trường dM/dH theo từ trường tại các nhiệt độ trên và dưới T_C cho mẫu đại diện $x = 0,20$.

cho thấy toàn bộ các đường biểu diễn M^2 phụ thuộc H/M đều cho độ dốc là dương, chứng tỏ chuyển pha trong mẫu của chúng tôi là chuyển pha loại hai.

Để xác định các tham số tới hạn của vật liệu từ chuyển pha loại hai, chúng tôi sử dụng phương pháp MAP và KF từ các kết quả đo $M(H,T)$, sau đó các kết quả sẽ được kiểm chứng theo lý thuyết đồng dạng. Đây là hai phương pháp khá hoàn chỉnh trong việc xác định các tham số tới hạn của vật liệu từ. Bằng phương pháp MAP bộ các số liệu tham số tới hạn được xác định là giá trị $\beta = 0,505$, $\gamma = 1,004$ với $T_C = 213,24$ K đối mẫu $x = 0,20$ và $\beta = 0,521$; $\gamma = 0,940$ với $T_C = 221,63$ K

đối mẫu $x = 0,25$ trong khi đó bằng phương pháp KF giá trị $\beta = 0,499$, $\gamma = 1,007$ với $T_C = 213,27$ K đối mẫu $x = 0,20$ và $\beta = 0,529$; $\gamma = 0,939$ với $T_C = 221,25$ K đối mẫu $x = 0,25$ đã được xác định. Số mũ tới hạn còn lại (δ) được xác định bằng cách làm khớp số liệu $M(H,T)$ đo tại nhiệt độ gần T_C nhất theo Phương trình (2.49): $M = DH^{\frac{1}{\delta}}$. Giá trị δ thu được là $\delta = 3,060$ và $\delta = 2,870$ lần lượt của các mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$. Ngoài ra, theo lý thuyết đồng dạng, số mũ δ cũng có thể được tính từ quan hệ đồng dạng Windom, cụ thể, β , γ và δ liên hệ với nhau bởi Biểu thức (2.50): $\delta = 1 + \gamma/\beta$. Giá trị δ được ước tính là 2,804; 2,988 từ các giá trị γ ; β từ phương pháp MAP và 2,775; 2990 từ phương pháp KF lần lượt tương ứng cho mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$. Kết quả này cho thấy rằng số mũ tới hạn β và γ được tìm thấy bằng các phương pháp khác nhau là gần nhau. Sự khác biệt nhỏ có thể là do các sai số thực nghiệm. Có thể thấy rằng số mũ tới hạn của mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$ gần với số mũ của mô hình trường trung bình. Điều này chứng tỏ sự tồn tại của trật tự từ quãng dài trong mẫu. Sự hình thành pha GP lân cận nhiệt độ chuyển pha trong mẫu duy trì trật tự từ quãng dài trong khoảng nhiệt độ dưới T_C có lẽ là yếu tố chính dẫn đến trạng thái từ này.

Để bổ sung các đánh giá về tính chính xác của bộ tham số chuyển pha tìm được của vật liệu cũng như vai trò của GP lên các tham số này chúng tôi sử dụng lý thuyết nhóm tái chuẩn hóa của Fisher và cộng sự. Các giá trị của các tham số rút gọn khác như $\nu = \gamma/\sigma$, β/ν được tính và so sánh với các mô hình lý thuyết như được chỉ ra trong Bảng 4.5. Bởi các giá trị của các tham số tới hạn không thuộc mô hình phổ quát nào nên sử dụng mô hình của Suzuki đề xuất là thay vì xem xét sự khác biệt theo nhiệt độ của các số mũ, chúng ta có thể khảo sát độ dài tương quan $\xi(T) \approx |T_C - T|^{-\nu}$ (4.10) theo nhiệt độ tương ứng với các giá trị khác nhau của σ , ở đây $\xi(T)$ liên hệ với σ thông qua “số mũ độ dài” ν bởi công thức $\nu = \gamma/\sigma$.

Từ Bảng 4.5 có thể nhìn thấy rằng các tham số rút gọn không hoàn toàn trùng khớp với bất kỳ mô hình lý thuyết nào nên có khả năng tồn tại một giá trị khác của độ dài tương quan trong mẫu. Do đó có thể kết luận rằng các bất trật tự nội tại và trạng thái không đồng nhất từ có trong $x = 0,20$ và $x = 0,25$. Sự hiện

Bảng 4.5. Các tham số rút gọn của $x=0,20$ và $x = 0,25$ và mô hình lý thuyết.

Mẫu	d	n	σ	Mô hình lý thuyết	$\nu = \frac{\gamma}{\sigma}$	$\frac{\beta}{\nu}$	$\frac{\gamma}{\nu}$
$x = 0,20$	3	1	1,509		0,665	0,795	1,509
		2	1,507		0,666	0,794	1,507
		3	1,507		0,666	0,794	1,507
		∞	1,503		0,668	0,792	1,564
$x = 0,25$	3	1	1,344		0,699	0,757	1,344
		2	1,371		0,686	0,771	1,371
		3	1,388		0,677	0,781	1,388
		∞	1,454		0,646	0,819	1,454
				MFT	0,5	1	2
				3D-Ising	0,63	0,516	1,969
				3D-XY	0,67	0,515	1,964
				3D-Heisenberg	0,705	0,518	1,966
				Đối xứng cầu	1	0,5	2

diện của các trạng thái này là điều kiện tiên quyết để xuất hiện GP trong hệ như đã trực chỉ ra trong các nghiên cứu trước. Điều này còn được minh chứng qua độ rộng chuyển pha được chỉ ra trong các mẫu, trong đó cực tiểu của dM/dT là dải rộng và không sắc nét như các mẫu khối thông thường.

Thông thường mô hình Ising gắn liền với sự xuất hiện của pha Griffiths, tuy nhiên trong các vật liệu nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$), sự xuất hiện pha Griffiths lại đi kèm với gần đúng trường trung bình. Điều này phù hợp với các nghiên cứu gần đây của GP, đó là để xuất hiện pha Griffiths, hệ phải tuân theo gần đúng một mô hình chuyển pha phổ quát nào đó chứ không nhất thiết phải là mô hình Ising cổ điển

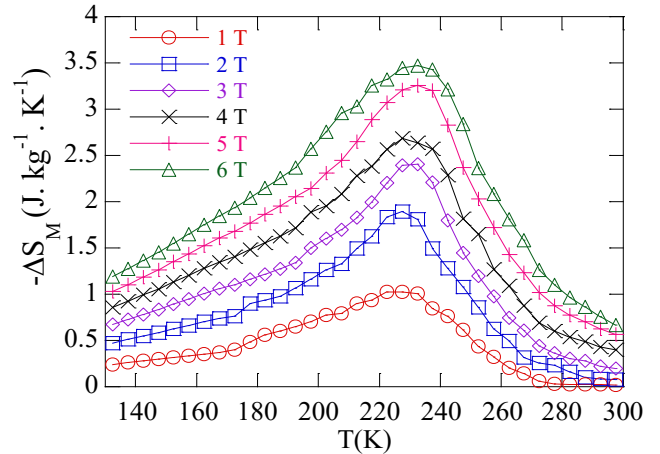
4.5. Hiệu ứng từ nhiệt của hệ vật liệu nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20$ và $0,25$).

Hiệu ứng từ nhiệt trong các mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20$ và $0,25$) được chúng tôi khảo sát trong mối quan hệ với GP và hiệu ứng kích thước hạt.

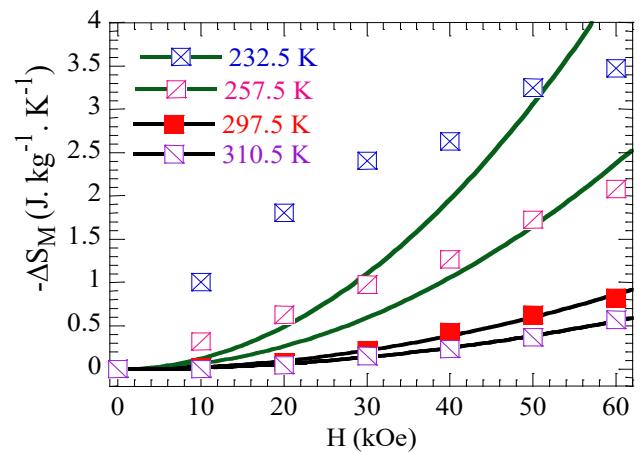
4.5.1. Hiệu ứng từ nhiệt trong vật liệu $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$

Hình 4.22 trình bày độ biến thiên entropy từ theo nhiệt độ của mẫu $x = 0,25$ trong biến thiên từ trường từ 1 đến 6T. Từ Hình 4.22 có thể nhận thấy $\Delta S_M(T)$ tăng khi cường độ từ trường tăng và đạt cực đại tại nhiệt độ T_C . Chẳng hạn giá trị lớn nhất của ΔS_M là $1,9 \text{ J/kg.K}$ trong từ trường $H = 2 \text{ T}$ gần tương đương với kết quả thu được của Guo và cộng sự ($|\Delta S_M^{max}| = 2 \text{ J/kg.K}$ tại $\Delta H = 1,5 \text{ T}$). Như vậy sự xuất hiện GP trong vật liệu đã ảnh hưởng đáng kể đến $|\Delta S_M^{max}|$. Trong trường hợp vật liệu có GP, do sự xuất hiện các cụm FM trong vùng thuận từ, nên khi vật liệu bị từ hóa, có thể việc giảm đột ngột từ độ tại lân cận nhiệt độ Curie (từ vùng sắt từ sang thuận từ) không thuận lợi như trường hợp vật liệu chỉ có pha thuận từ dưới nhiệt độ Curie, do đó biến thiên entropy từ không thể cao như mong muốn.

Hình 4.23 trình bày biến thiên entropy theo từ trường tại các nhiệt độ trên và dưới T_G . Rõ ràng chúng ta chỉ có thể quan sát thấy quan hệ $\Delta S_M \sim H^2$ xuất hiện trong vùng trên T_G (vùng thuận từ thuần túy), trong khi vùng $T_C < T < T_G$, quan hệ này là không thỏa mãn, đồng nghĩa với việc tồn tại các tương tác sắt từ quãng ngắn. Ngoài ra cần chú ý rằng việc gia tăng tuyến tính của ΔS_M theo từ trường trong vùng này là vì từ độ không đạt giá trị bão hòa ngay trong từ trường cao. Vì thế GP có thể là lý do cho sự tồn tại của biến thiên entropy từ trong dải nhiệt độ rộng lên đến $\Delta H = 10 \text{ kOe}$, và trong từ trường lớn hơn, do GP biến mất nên tính bất đối xứng của ΔS_M giảm đi.



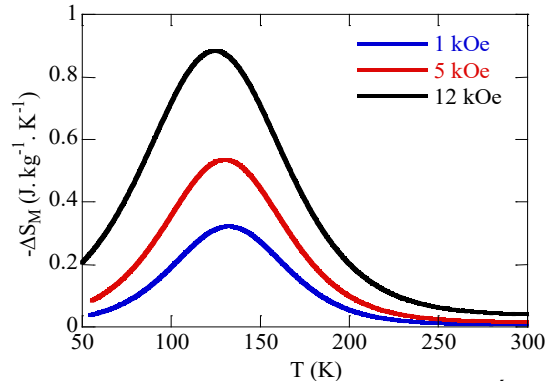
Hình 4.22. Sự phụ thuộc nhiệt độ biến thiên entropy từ trong các từ trường khác nhau của mẫu $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$.



Hình 4.23. Sự phụ thuộc từ trường của biến thiên entropy từ của $x = 0,25$ tại các nhiệt độ trong vùng trên và dưới T_G .

4.5.2. Hiệu ứng từ nhiệt của vật liệu nano $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$.

Các thông số liên quan đến hiệu ứng từ nhiệt của vật liệu nano $x = 0,22$, được chúng tôi ước lượng bằng mô hình hiện tượng luận dựa trên lý thuyết trường phân tử. Sự phụ thuộc nhiệt độ của ΔS_M cho mẫu $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$ trong các từ trường 1 kOe, 5 kOe và 12 kOe được chỉ ra trong Hình 4.27. Giá trị cực đại của biến thiên entropy từ thu được tại từ trường 12 kOe là $\Delta S_M^{max} = 0,95 \text{ J/kg.K}$. Thông thường sự thay đổi lớn của biến thiên entropy từ trong các manganite có nguồn gốc từ sự thay đổi đột ngột của từ độ quanh T_C . Tương tự mẫu $x = 0,22$, sự xuất hiện của GP tại vùng thuận từ có thể làm giảm sự thay đổi đột ngột này, do đó độ lớn của ΔS_M^{max} sẽ bị ảnh hưởng, tuy nhiên trong trường hợp này, do sự xuất hiện của pha AFM mạnh hơn so với mẫu $x = 0,25$ nên giá trị lớn của ΔS_M^{max} có thể so sánh được với các vật liệu khác.



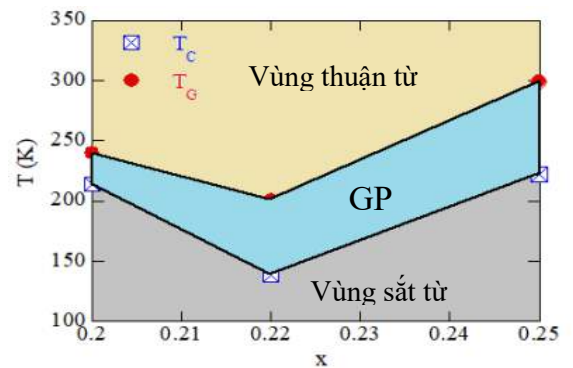
Hình 4.27. Sự phụ thuộc nhiệt độ của biến thiên entropy từ của mẫu $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$ trong các từ trường 1, 5 và 12 kOe.

Pha Griffith đã ảnh hưởng đến tính chất từ của vật liệu $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$ và làm tăng cường giá trị của biến thiên entropy từ và biến thiên nhiệt dung của vật liệu. Điều này có nhiều ý nghĩa trong việc ứng dụng của vật liệu cho kỹ thuật làm lạnh bằng vật liệu từ.

Như vậy, trong trường hợp của mẫu $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$, biến thiên entropy từ tăng không đáng kể so với giá trị cao nhất đạt được gần đây trong vật liệu này, điều này là do sự xuất hiện pha FM lân cận dưới T_C làm cho độ biến thiên của từ độ theo nhiệt độ lân cận T_C không cao như kỳ vọng, ngược lại sự xuất hiện tương tác phản sắt từ mạnh trong vật liệu $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$ lại cho biến thiên entropy từ lớn hơn trong vật liệu này.

4.6. Giản đồ pha từ của hệ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20$; $x = 0,22$ và $x = 0,25$)

Giản đồ pha biểu diễn giai đoạn xuất hiện pha GP trong hệ khối $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ cho thấy GP xuất hiện trong dải $0,18 \leq x \leq 0,33$ và trong đó tại nồng độ $x = 0,2$ không xuất hiện GP. Ngoài ra, chúng ta cũng có thể quan sát thấy xu hướng thu hẹp khoảng cách giữa T_C và T_G khi tăng nồng độ x từ 0,18 đến 0,25. Sự thu hẹp này tăng lên khi pha tạp Ca được tăng lên về mức "tối ưu" tại nồng độ pha tạp $x = 0,33$. Tuy nhiên kết quả của chúng tôi cho thấy tại nồng độ $x = 0,2$ xuất hiện GP và có sự mở rộng khoảng cách giữa T_C và T_G trên giản đồ pha tương ứng với việc tăng nồng độ pha tạp từ 0,2 lên 0,25 trong hệ nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (Hình 4.30). Vùng GP được giới hạn trên bởi dải nhiệt độ T_G và giới hạn dưới bởi dải nhiệt độ T_C , do sự xuất hiện các cụm FM trên vùng PM và diện tích vùng GP tăng dần. Như đã phân tích ở trên, sự dập tắt tương tác spin-quỹ đạo và vai trò của lớp vỏ đã làm xuất hiện GP trong hệ nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, đặc biệt GP xuất hiện ngay tại nồng độ $x = 0,20$ trái với quan sát trong mẫu khối.



Hình 4.30. Giản đồ xuất hiện GP của hệ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20$; $x = 0,22$ và $x =$

Chương 5. ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ THAY THẾ ION Cu LÊN TÍNH CHẤT TỪ, TÍNH CHẤT CHUYÊN PHA, HIỆU ỨNG TỪ NHIỆT VÀ PHA GRIFFITH TRONG HỆ VẬT LIỆU $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ VÀ ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ THAY THẾ ION Co LÊN TÍNH CHẤT TỪ, PHA GRIFFITH TRONG HỆ VẬT LIỆU $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

5.1. Cấu trúc và tính chất từ của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ và $0,12$)

Trong chương này, những kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của sự thay thế các ion phi từ Cu và ion từ Co lên cấu trúc, tính chất từ, hiệu ứng từ nhiệt, các mô hình cận chuyển pha và pha Griffith của hệ vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Cu}$ và Co) được trình bày chi tiết.

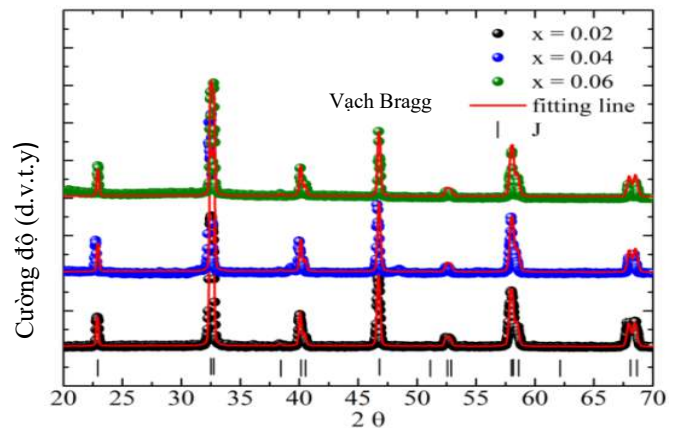
5.1.1. Ảnh hưởng của sự thay thế các ion Cu lên cấu trúc của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ và $0,12$).

Hình 5.1 và 5.2 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X và kết quả phân tích Rietveld của các mẫu. Đối chiếu với thư viện tinh thể học, tất cả các mẫu đều có cấu trúc mặt thoi (rhombohedral) thuộc nhóm không gian $R\bar{3}c$. Các mẫu $x = 0,02; x = 0,04$ và $x = 0,06$ (Hình 5.1) đều không quan sát thấy các đỉnh lạ và các

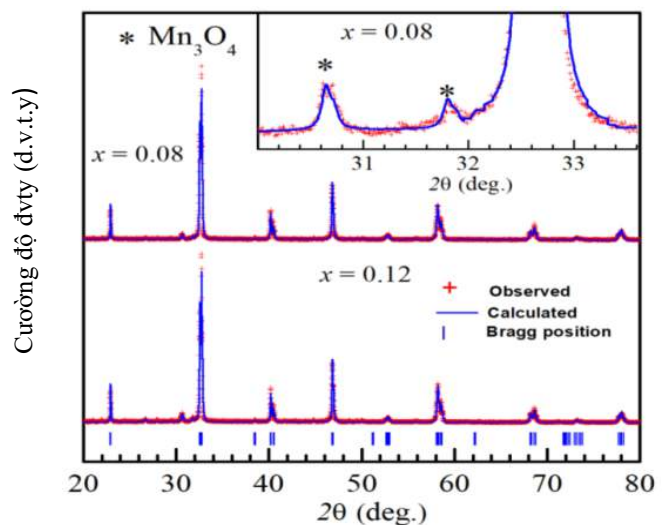
thông số mạng thu được tương tự của các tác giả khác, điều này xác nhận rằng các nguyên tử Cu đã thay thế vào vị trí của Mn (vị trí 6e) của mạng tinh thể.

Tuy nhiên có một lượng nhỏ của Mn_3O_4 xuất hiện trong cả hai mẫu $x = 0,08$ và $x = 0,12$ như được chỉ ra trong Hình 5.2, song Mn_3O_4 là chất thuận từ ở trên 50 K, do đó không đóng góp lên trạng thái sắt từ của các mẫu. Từ Hình 5.2 cho thấy không có sự chuyển dịch của các đỉnh đặc trưng khi nồng độ pha tạp Cu tăng dần. Vì vậy, không có ứng suất nào tồn tại trong các mẫu và do đó các biến dạng sinh ra từ các cấu trúc địa phương được giảm thiểu.

Các hằng số mạng, thể tích ô cơ sở và các tham số khác được liệt kê trong Bảng 5.1. Từ Bảng 5.1 có thể nhận thấy sự thay đổi các tham số mạng tinh thể a , c và thể tích ô cơ sở trong các mẫu từ $x = 0,02$ đến $x = 0,06$ không đáng kể. Khi nồng độ Cu tăng lên đến 12%, thể tích ô cơ sở giảm nhanh. Góc liên kết $\theta(\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn})$ giảm dần trong khi độ dài liên kết $d_{\text{Mn}-\text{O}}$ và bề rộng dải dẫn (W) tăng lên khi gia tăng nồng độ pha tạp của Cu. Bán kính ion của Cu^{2+} (0,73 Å) lớn hơn bán kính của ion Mn^{3+} (0,645 Å) và Mn^{4+} (0,53 Å), do đó nếu ion Cu^{2+} thay thế cho ion Mn sẽ dẫn đến sự mở rộng thể tích ô cơ sở. Vì thấy sự giảm thể tích ô cơ sở khi pha tạp Cu trong các mẫu của chúng tôi cho thấy phần lớn ion Cu trong mẫu có hóa trị +3. Với việc tăng nồng độ pha tạp Cu, tỉ số $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ thay đổi, dẫn đến thông số mạng thay đổi.



Hình 5.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $x = 0,02; x = 0,04$ và $x = 0,06$.



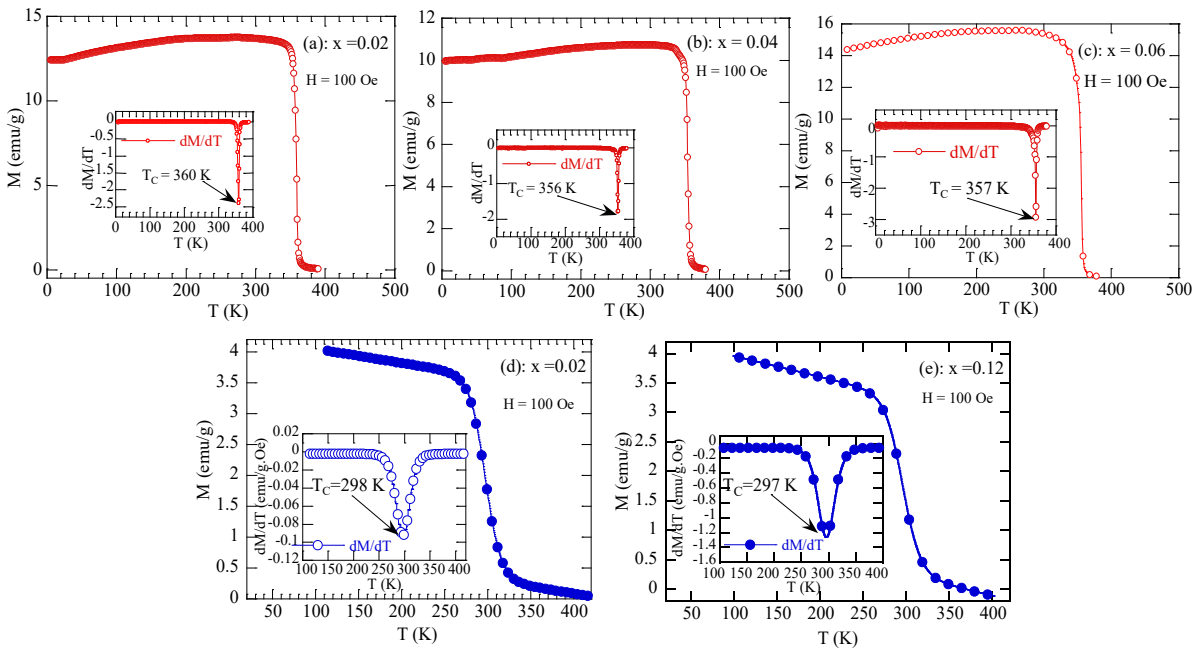
Hình 5.2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $x = 0,08$ và $x = 0,12$.

Bảng 5.1. Các tham số cấu trúc, nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C) và mô-men thuận từ hiệu dụng thực nghiệm (μ_{eff}^{exp}) và lý thuyết (μ_{eff}^{theo}) của hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$.

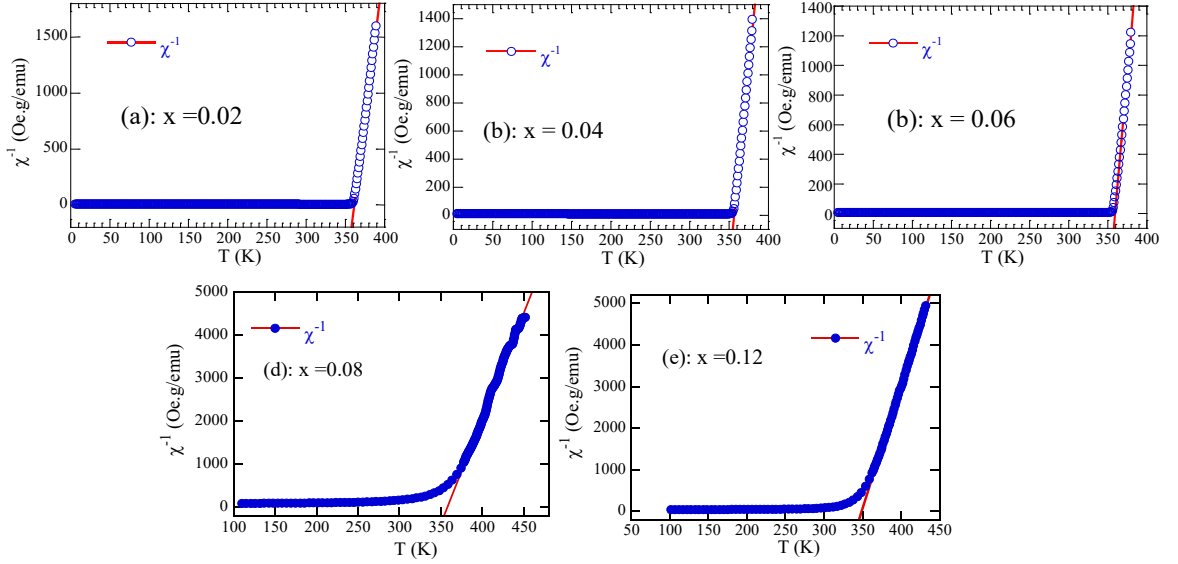
Mẫu	$x = 0,02$	$x = 0,04$	$x = 0,06$	$x = 0,08$	$x = 0,12$
a (Å)	5,5052	5,5056	5,5021	5,4958	5,4929
c (Å)	13,356	13,344	13,342	13,346	13,344
V (Å ³)	350,56	350,04	349,79	349,08	348,66
Mn-O (°)	170,20	169,20	169,12	168,30	167,10
Mn-O-Mn (Å)	1,940	1,945	1,946	1,948	1,949
W ($\times 10^{-2}$)	9,833	9,745	9,728	9,693	9,675
T_C (K)	360	356	357	298	297
θ_w (K)	361	357	359	357	349
μ_{eff}^{exp} (μ_B)	5,57	5,56	5,57	6,10	5,57
μ_{eff}^{theo} (μ_B)	4,59	4,55	4,52	4,49	4,43

5.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ thay thế Cu lên tính chất từ của hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0,02; 0,04$ và $0,06$)

Ảnh hưởng của của nồng độ thay thế Cu lên từ độ của các mẫu được thể hiện trên phép đo từ độ theo nhiệt độ ở chế độ FC (làm lạnh có từ trường) trong từ trường tác dụng 100 Oe được trình bày trong Hình 5.3. Với các mẫu $x = 0,02; 0,04$ và $0,06$, chuyển pha từ rất sắc nét và T_C được xác định từ đạo hàm dM/dT có giá trị lần lượt là 360 K và 356 K và 357 K, trong khi hai mẫu còn lại có độ rộng chuyển pha lớn và T_C lần lượt là 298 K và 297 K. Rõ ràng T_C của mẫu $x = 0,02$ xấp xỉ T_C của $x = 0,0$ (364 K) và giảm chậm đến $x = 0,06$ sau đó T_C giảm nhanh khi nồng độ của Cu tăng lên. Xu hướng giảm T_C phù hợp với sự gia tăng méo mạng địa phương bắt nguồn từ tích phân truyền giữa các quỹ đạo 3d của ion Mn và quỹ đạo



Hình 5.3. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ trong từ trường $H = 100$ Oe.



Hình 5.4. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ một chiều của của $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ trong từ trường $H = 100$ Oe. Đường thẳng là đường làm khớp theo luật Curie - Weiss.

2p của ion Oxi. Đại lượng bề rộng dải dẫn W được định nghĩa theo Phương trình (4.1) thường được sử dụng để đánh giá độ lớn này, do đó T_C phụ thuộc vào độ lớn bề rộng dải dẫn W . Như có thể nhìn thấy trong Bảng 5.1, W giảm khi nồng độ của Cu tăng lên cho thấy độ xen phủ giữa các quỹ đạo 3d của ion Mn và quỹ đạo 2d của ion Oxi giảm, làm suy yếu tương tác DE và dẫn đến giảm T_C .

Hình 5.4 trình bày sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo cảm ứng từ một chiều $\chi^{-1}(T)$ (được định nghĩa $\chi^{-1} = H/M$) của tất cả các mẫu được đo trong từ trường 100 Oe. Trong vùng thuận từ, các mẫu đều tuân theo định luật Curie – Weiss. Đường làm khớp (màu đỏ) cho thấy sự phù hợp của định luật Curie – Weiss với số liệu thực nghiệm. Nhiệt độ θ_p của các mẫu được cho trong Bảng 5.1 và đều có giá trị dương, chứng tỏ trong vùng thuận từ tồn tại tương tác FM của các spin sắt. Hơn nữa, nhiệt độ θ_p lớn hơn nhiệt độ T_C và điều này có thể được lý giải là do sự tồn tại của trật tự tương tác sắt từ FM khoảng ngắn trong mẫu. Tuy nhiên các cụm sắt từ này lại không làm xuất hiện GP trong các mẫu. Giá trị của C thu được từ quá trình làm khớp được sử dụng để tính mô-men từ hiệu dụng thực nghiệm theo Công thức (1.7) và được chỉ ra trong Bảng 5.1. Để so sánh với mô-men thuận từ hiệu dụng lý thuyết, chúng tôi giả thuyết rằng các mẫu đều đúng hợp thức và mô-men thuận từ của các ion Mn^{3+} , Mn^{4+} , Cu^{2+} và Cu^{3+} chỉ từ đóng góp của các spin và trạng thái spin của các ion trên đều là spin cao. Do đó, mô-men thuận từ hiệu dụng lý thuyết được xác định theo công thức sau:

$$\mu_{eff}^{theo} = \sqrt{0,7(1-x)[\mu_{eff}^2(\text{Mn}^{3+})] + 0,3(1-x)[\mu_{eff}^2(\text{Mn}^{4+})] + 0,7x[\mu_{eff}^2(\text{Cu}^{3+})] + 0,6x[\mu_{eff}^2(\text{Cu}^{2+})]} \quad (5.1)$$

trong đó $\mu_{eff}(\text{Mn}^{4+}) = 3,87 \mu_B$, $\mu_{eff}(\text{Mn}^{3+}) = 4,90 \mu_B$, $\mu_{eff}(\text{Cu}^{2+}) = 1,73 \mu_B$ và $\mu_{eff}(\text{Cu}^{3+}) = 2,83 \mu_B$. Mô - men từ lý thuyết μ_{eff}^{theo} được tính và chỉ ra trong Bảng 5.1. Rõ ràng mô-men từ hiệu dụng lý thuyết đều nhỏ hơn mô-men từ hiệu dụng thực nghiệm, chứng tỏ có sự hiện diện của polaron Zener và méo mạng Jahn-Teller (JT) địa phương xảy ra trên nhiệt độ T_C .

Như đã được trình bày trong phần tổng quan, nguyên nhân xuất hiện GP trong $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ là do các biến dạng Jahn-Teller (JT). Tuy nhiên khi pha tạp Cu vào vị trí của Mn, GP đã không xuất hiện, điều này có thể là do số lượng các ion JT động đã giảm xuống. Như đã biết trong $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, biến dạng JT chỉ tồn tại đối với điện tử mức e_g của các ion Mn^{3+} . Khi pha tạp Cu vào mẫu, các ion Cu^{2+} gây ra biến

dạng JT, trong khi ion Cu^{3+} không gây ra biến dạng này. Để cân bằng điện tích, sự thay thế Cu^{2+} sẽ làm tăng lượng ion Mn^{4+} và giảm ion Mn^{3+} . Trong khi đó, ion Cu^{3+} chỉ được thay thế trực tiếp cho ion Mn^{3+} . Kết hợp ảnh hưởng sự thay thế của cả hai ion Cu^{2+} và Cu^{3+} rõ ràng tỷ lệ giữa các ion JT (Mn^{3+} và Cu^{2+}) so với các ion không JT (Mn^{4+} và Cu^{3+}) sẽ giảm. Các cặp ion $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ được gọi là *dimers* hoặc *dimerons* tạo nên các cụm sắt từ nhỏ và khi các *dimerons* hình thành ở nhiệt độ trên T_C (ở đây liên quan đến T_G), thì nghịch đảo độ cảm từ không tuân theo định luật Curie-Weis. Việc pha tạp Cu vào vị trí Mn trong hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ như đã phân tích trên dẫn đến gia tăng các JT tĩnh (Mn^{4+} , Cu^{3+}) do đó GP không xuất hiện.

5.1.3. Xác định trật tự chuyển pha và các tham số chuyển pha của $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,02; 0,04; \text{ và } 0,06$) bằng biến thiên entropy từ của vật liệu.

Trong phần này, chúng tôi sử dụng phương pháp dựa vào mối quan hệ giữa biến thiên entropy và các tham số tới hạn do Franco và cộng sự đề xuất để tìm các tham số tới hạn.

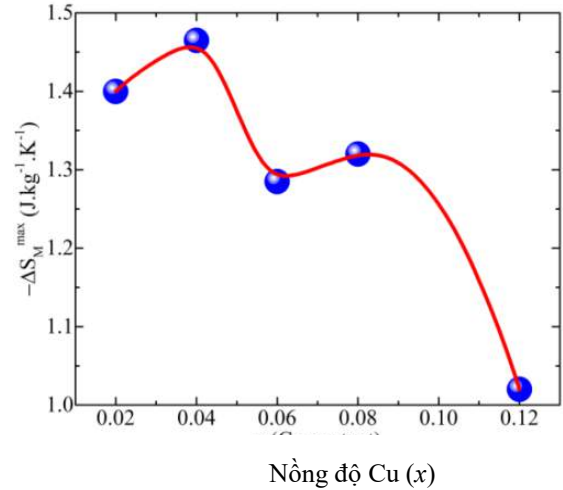
Từ bộ số liệu $M(H)$ của mẫu chúng tôi dựng các đường cong Arott (M^2 theo M/H) tại các nhiệt độ quanh nhiệt độ T_C . Hệ số góc của các đường này đều có giá trị dương nên chuyển pha từ tính của mẫu là chuyển pha loại hai. Tuy nhiên, tất cả các đường thẳng không song song với nhau, cho thấy trật tự từ của các mẫu không hoàn toàn tuân theo mô hình trường trung bình. Từ số liệu $M(H,T)$ ở các nhiệt độ khác nhau, sự phụ thuộc nhiệt độ của biến thiên entropy từ $\Delta S_M(T)$ có thể được tính gần đúng. Sử dụng công thức (2.60) $|\Delta S_M^{max}| \sim H^n$ để làm khớp $|\Delta S_M^{max}|$ theo H , giá trị của n tìm được tương ứng cho các mẫu. Sử dụng các bộ số liệu n và δ tương ứng của ba mẫu, kết hợp hai Phương trình (2.60) (phương trình tỷ lệ Widom) và Phương trình (2.61) (Franco và cộng sự đề xuất) các tham số β và γ được xác định, cụ thể: với mẫu $x = 0,02$, β và γ tại $T = 359$ K tương ứng là 0,4372 và 1,2709; tại $T = 361$ K tương ứng là 0,4641 và 1,1623. Với mẫu $x = 0,04$, β và γ tại $T = 355$ K tương ứng là 0,4177 và 1,7433; tại $T = 357$ K tương ứng là 0,4486 và 1,2024. Với mẫu $x = 0,06$, β và γ tại $T = 355$ K tương ứng là 0,463 và $\gamma = 1,105$; tại $T_C = 357$ K, tương ứng là 0,459 và 1,013. Các tham số tới hạn được tính toán theo phương pháp biến thiên entropy từ gần với mô hình trường trung bình, chứng tỏ trật tự tương tác sắt từ khoảng dài tồn tại trong các mẫu. Sự thay thế Cu cho Mn làm pha loãng mạng từ, tuy nhiên, các tham số tới hạn được ước tính vẫn có độ lệch khá nhỏ so với mô hình trường trung bình, điều này có thể do sự không đồng nhất từ tính của mẫu phát sinh từ các nguyên nhân như hiện tượng tách pha, tác động từ việc thay thế tại vị trí B gây ra sự mất trật tự từ tính từ cạnh tranh của các tương tác DE và tương tác SE hoặc do sự phân kỳ của độ dài tương quan giữa các cụm sắt từ tại điểm tới hạn của các dao động ion do khuyết thiếu cation

5.1.4. Ước lượng các tham số đặc trưng của hiệu ứng từ nhiệt của $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,92}\text{Cu}_{0,08}\text{O}_3$ và $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,88}\text{Cu}_{0,12}\text{O}_3$ bằng mô hình hiện tượng luận.

Trong Mục 5.1.2, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của sự thay thế một phần Cu lên vị trí của Mn trong $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,02; 0,04$ và $0,06$). Kết quả cho thấy khi nồng độ của Cu tăng, tất cả các mẫu đều chuyển pha từ loại hai với T_C giảm từ 360 K đến 357 K và giá trị của ΔS_M tại T_C trong từ trường 10 kOe cũng giảm tương ứng từ 1,40 J/kg.K đến 1,06 J/kg.K. Kết quả trên cho thấy nếu tăng nồng độ của Cu đến một giá trị nào đó, T_C của mẫu sẽ giảm đến gần nhiệt độ phòng và ΔS_M mặc dù cũng giảm theo song có thể vẫn còn giá trị cao nhằm tìm kiếm vật liệu phù hợp với định hướng ứng dụng trong kỹ thuật làm lạnh tại nhiệt độ phòng. Do các hạn chế về phép đo, trong phần này chúng tôi ước lượng các tham số của hiệu ứng từ nhiệt trong các mẫu $x = 0,08$ và $x = 0,12$ bằng mô hình hiện tượng luận. Dựa vào các kết quả này, chúng tôi xây dựng một bức tranh về biến thiên entropy từ của cả hệ.

Để nhận biết ảnh hưởng của việc thay thế cation Cu lên ΔS_M^{max} trong hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, ΔS_M^{max} theo nồng độ của Cu trong từ trường 1 T trong mẫu được minh họa trong Hình 5.17. Hình 5.17 cho thấy khi nồng độ x tăng từ 0,02 đến 0,04, ΔS_M tăng từ 1,40 J/kgK đến giá trị cực đại là 1,47 J/kgK. Khi tăng nồng độ Cu lên 6% thì ΔS_M giảm còn 1,29 J/kgK, sau đó ΔS_M lại tăng lên đến 1,32 J/kgK khi nồng độ Cu là $x = 0,08$. Cuối cùng, ΔS_M đạt đến giá trị 1,02 J/kgK khi nồng độ Cu là 12%. Giá trị khác nhau của ΔS_M khi thay thế nồng độ Cu trong các mẫu này có thể được giải thích bằng trạng thái oxi hóa của ion Cu có thể là 2+ và 3+ ở trong vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

Ảnh hưởng của sự thay thế một phần Cu lên vị trí của Mn đã làm cho nhiệt độ Curie giảm đến gần nhiệt độ phòng và giá trị cực đại của biến thiên entropy từ giảm song giá trị cũng khá cao. Điều này có



Hình 5.17. Sự phụ thuộc nồng độ pha tạp x (Cu) của biến thiên entropy từ cực đại tại từ trường $H = 1$ T.

nhiều ý nghĩa trong việc ứng dụng vật liệu cho kỹ thuật làm lạnh bằng vật liệu từ.

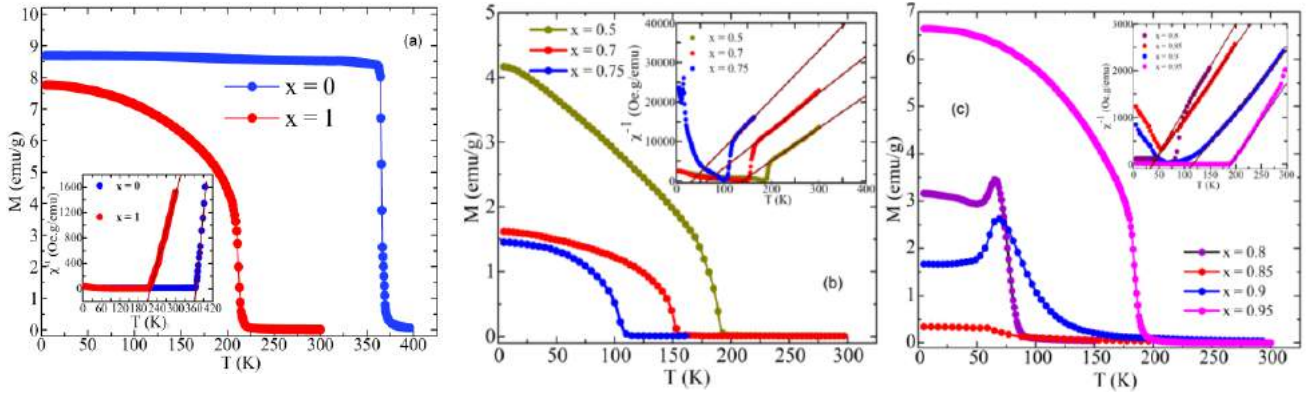
5.2. Tính chất từ của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Cho đến nay đã có nhiều nghiên cứu tính chất từ và tính chất dẫn của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 2 luận án liên quan đến hệ vật liệu này. Đó là các luận án của PGS. TS Lê Viết Báu (năm 2006) và luận án của TS. Đinh Chí Linh (năm 2021). Nội dung nghiên cứu của hai tác giả trên tập trung vào hiệu ứng pha loãng mạng từ, trạng thái thủy tinh spin, hiệu ứng từ nhiệt và các tham số cận chuyển pha. Cho đến nay, trạng thái spin của Co và sự xuất hiện của GP trong hệ cobaltite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ đã được nghiên cứu sâu trong nhiều công trình song vấn đề này vẫn chưa được nghiên cứu trong hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Vì vậy, trong nội dung này chúng tôi trình bày chi tiết kết quả nghiên cứu các trạng thái spin của ion Co, sự xuất hiện pha Griffith (nếu có) cũng như vai trò của pha Griffith lên tính chất vật lý của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

Các mẫu đa tinh thể $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Các mẫu đều có cấu trúc tinh thể thuộc hệ mặt thoi thuộc nhóm đối xứng không gian $R\bar{3}c$ như hợp chất mẹ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$.

5.2.1. Trạng thái spin của ion Co trong hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

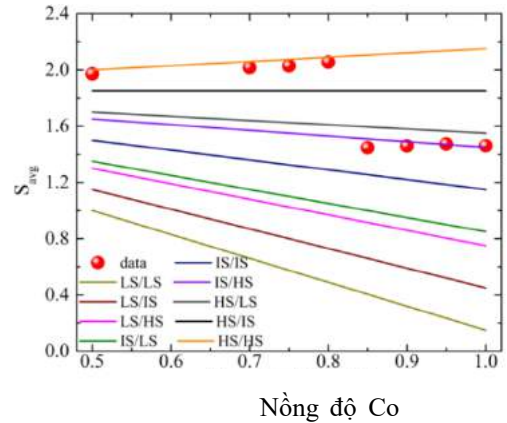
Hình 5.20 biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ $M(T)$ của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,5; 0,7; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9$ và $0,95$) dưới từ trường tác dụng 100 Oe trong chế độ làm lạnh có từ trường (FC). Nhiệt độ T_C được xác định từ đạo hàm của từ độ theo nhiệt độ (dM/dT) và được liệt kê trong Bảng 5.5. Sự thay đổi của T_C có những điểm đáng chú ý sau: Với các mẫu không pha tạp ($x = 0$ và $x = 1$), T_C là 365 K cho $x = 0$ ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$) và 220 K cho $x = 1$ ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$). Khi nồng độ của Co tăng lên T_C giảm xuống đến 80 K ($x = 0,8$), chứng tỏ sự yếu đi của các tương tác FM. Khi mức pha tạp coban tiếp tục tăng, T_C tăng dần từ 80 K ($x = 0,8$) lên 220 K ($x = 1$), chứng tỏ tương tác FM trong các mẫu này được tăng cường trở lại. Giá trị nồng độ $x = 0,8$ là giá trị ngưỡng của Co được pha tạp tại vị trí Mn, tại giá trị này T_C bắt đầu thay đổi ngược lại. Rõ ràng ảnh hưởng của Co lên T_C của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ là hết sức phức tạp.



Hình 5.20. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của các mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ trong chế độ làm lạnh có từ trường (FC) trong từ trường tác dụng là 100 Oe. Hình phụ trong mỗi hình biểu diễn nghịch đảo độ cảm từ ($1/\chi$) của các mẫu theo nhiệt độ.

Để xác định trạng thái spin của ion Co, nghịch đảo độ cảm từ $\chi^{-1}(T)$ của tất cả các mẫu được làm khớp theo định luật Curie – Weiss: $\chi^{-1}(T) = C/(T - \theta_{CW})$ trong đó C là hằng số Curie và θ_{CW} là nhiệt độ Curie – Weiss. Kết quả được chỉ ra trong hình phụ của Hình 5.20. Rõ ràng quan hệ tuyến tính theo hàm Curie – Weiss trong các mẫu $0,5 \leq x \leq 0,8$, bị vi phạm, chúng tỏ sự tồn tại một pha từ mới trong vùng thuận từ của mẫu. Hằng số Curie và nhiệt độ Curie – Weiss thu được từ kết quả làm khớp được chỉ ra trong Bảng 5.5. Có thể nhận thấy sự thay đổi của θ_{CW} tương tự như T_C .

Từ sự cân bằng điện tích trong hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), trạng thái ôxi hóa trong mẫu có thể tồn tại 3 trường hợp sau: (i) Co^{2+} và Co^{3+} , (ii) Co^{2+} và Co^{4+} và (iii) Co^{3+} và Co^{4+} . Chúng tôi tính toán spin hiệu dụng và spin (S_{spin}) thuận từ lý thuyết trong các trường hợp trên, kết quả chỉ có trường hợp (iii) phù hợp. Hình 5.24 trình bày các trường hợp khả dĩ của spin của ion Co và spin của các mẫu thu được từ thực nghiệm. Quan sát từ Hình 5.24, có thể nhận thấy rằng trạng thái spin cao của cả ion Co^{3+} và Co^{4+} phù hợp với $0,5 \leq x \leq 0,8$ (đường màu cam), trong khi trạng thái spin trung bình (IS) cho ion Co^{3+} và trạng thái spin cao (HS) cho ion Co^{4+} phù hợp với $0,8 < x \leq 1$ (đường màu tím trong Hình 5.24). Điều này phù hợp với sự thay đổi của T_C trong hệ mẫu. Thật vậy T_C



Hình 5.24. Sự phụ thuộc nồng độ pha tạp Co (x) của Spin trung bình (S_{avg}) của các mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Các đường liền nét thể hiện spin trung bình lý thuyết của các trạng thái spin khác nhau của ion Co^{3+} và ion Co^{4+} .

Bảng 5.5. Nhiệt độ Curie (T_C), nhiệt độ Curie-Weiss (θ_{CW}), nhiệt độ chuyển pha spin glass và spin hiệu dụng (S_{eff}) của $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

Nồng độ (x)	0	0,5	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	1
T_C (K)	365	188	150	100	80	96	122	190	220
θ_{CW} (K)	367	140	65	34	32	45	98	194	218
$C \times 10^{-2}$ (K.emu/T.g)	0,193	0,128	0,133	0,134	0,137	0,767	0,778	0,791	0,781
S_{eff} (μ_B)	2,475	1,971	2,016	2,028	2,056	1,446	1,459	1,473	1,461

giảm trong vùng $0,5 \leq x \leq 0,8$ tương ứng với việc giảm cường độ của tương tác DE. Điều này tương thích với sự có mặt của trạng thái spin cao của cả ion Co^{3+} và Co^{4+} , bởi tương tác giữa 2 ion Co trong trạng thái này là tương tác phản sắt từ. Sự hiện diện của các ion Co^{3+} (IS) và Co^{4+} (HS) trong các mẫu còn lại đã tăng cường tương tác FM giữa cặp Co^{3+} (IS)- Mn^{4+} (HS), Co^{4+} (HS)- Mn^{3+} (HS), Co^{4+} (HS)- Mn^{4+} (HS) và Co^{3+} (IS)- Co^{4+} (HS) nên T_C tăng, phù hợp với các quan sát thí nghiệm trong khoảng $0,8 < x \leq 1,0$.

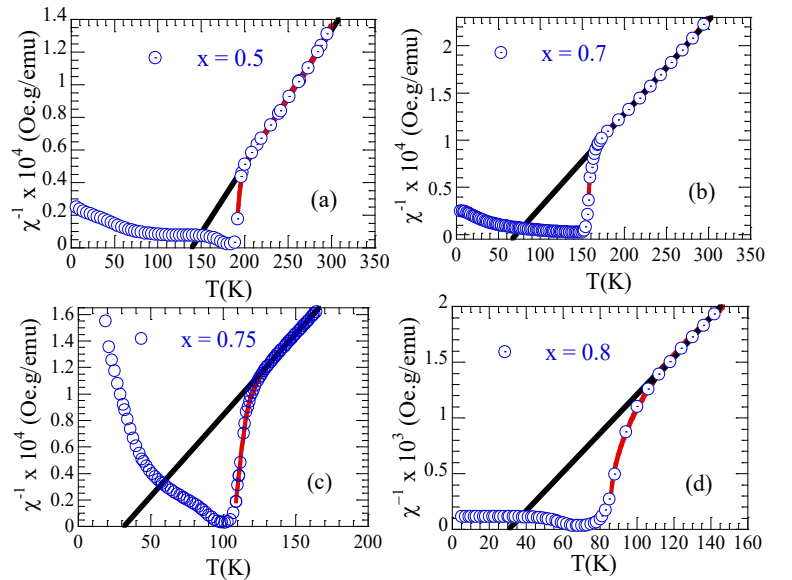
Tóm lại, từ việc xác định trạng thái spin của các ion Co, chúng ta có thể chia các hợp chất $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,0 < x \leq 1,0$) thành hai nhóm: (i) $0 < x \leq 0,8$, các ion Co^{3+} và Co^{4+} đều ở trạng thái spin cao, và sự giảm T_C trong vùng này tương ứng với sự giảm tương tác FM trong các mẫu và (ii) trên nồng độ $x = 0,8$; trạng thái spin của các ion Co là trung gian cho ion Co^{3+} và cao cho ion Co^{4+} , do đó T_C tăng lên khi bổ sung các tương tác FM giữa các ion Co^{4+} và Co^{3+} trong các mẫu. Như vậy, các ion Co^{4+} giữ nguyên trạng thái spin cao trong toàn bộ dải pha tạp, trong khi các ion Co^{3+} chuyển từ trạng thái spin cao sang trạng thái spin trung gian tại $x = 0,8$. Sự thay đổi nhiệt độ Curie và giá trị của mô-men của hệ có thể được giải thích do sự cạnh tranh của tương tác FM và AFM, bắt nguồn từ sự tồn tại của các trạng thái spin khác nhau của các ion Co trong các mẫu nghiên cứu,

5.2.2. Sự xuất hiện pha Griffith trong hệ vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Như đã trình bày trong Hình 5.20, sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ một chiều $\chi^{-1}(T)$ của các mẫu $0,5 \leq x \leq 0,8$ lệch khỏi quy luật tuyến tính Curie-Weiss trong vùng $T_C < T < T_G$. Trạng thái bất thường như vậy có thể là GP hoặc các polaron sắt từ trong vùng thuận từ.

Từ bộ số liệu sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ đo tại từ trường 50 Oe, trên Hình 5.26 biểu diễn $\chi^{-1}(T)$ của 4 mẫu $x = 0,5$; $x = 0,7$; $x = 0,75$ và $x = 0,8$, trong đó đường màu đen là đường làm khớp theo định luật Curie - Weiss và đường màu đỏ là đường làm khớp theo mô hình Griffith (1.4): $\chi^{-1} \approx (T - T_C^{Rand})^{1-\lambda_{GP}}$, $0 < \lambda < 1$ với T_C^{Rand} là nhiệt độ bất trật tự từ. Giá trị của số mũ λ thu được lần lượt là 0,68; 0,61; 0,58 và 0,56 cho các mẫu $x = 0,5$; $x = 0,7$; $x = 0,75$ và $x = 0,8$, trong khi T_C^{Rand} tương ứng là 191K, 154 K, 112 K và 85 K. Giá trị của λ thỏa mãn điều kiện xuất hiện GP trong các manganite, tuy nhiên cần phải có những minh chứng rõ ràng hơn để khẳng định đây thực sự là GP trong các mẫu.

Một trong những quan sát thực nghiệm quan trọng khẳng định sự tồn tại của pha Griffiths là không quan sát thấy từ độ tự phát trong vùng nhiệt độ $T_C < T < T_G$, tức là không có sự hiện diện của trật tự tĩnh từ quãng dài. Do đó để xác nhận khẳng định này, chúng tôi đã nghiên cứu đường Arrott trong vùng $T_C < T < T_G$ cho 4 mẫu (Hình 5.27). Rõ ràng từ Hình 5.27 cho thấy khẳng định này là



Hình 5.26. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ của các mẫu $x = 0,5$, $x = 0,7$; $x = 0,75$ và $x = 0,8$ trong từ trường 50 Oe. Đường thẳng màu đen là đường làm khớp theo định luật Curie-Weiss ở vùng nhiệt độ cao. Đường màu đỏ trong các hình là đường làm khớp theo phương trình

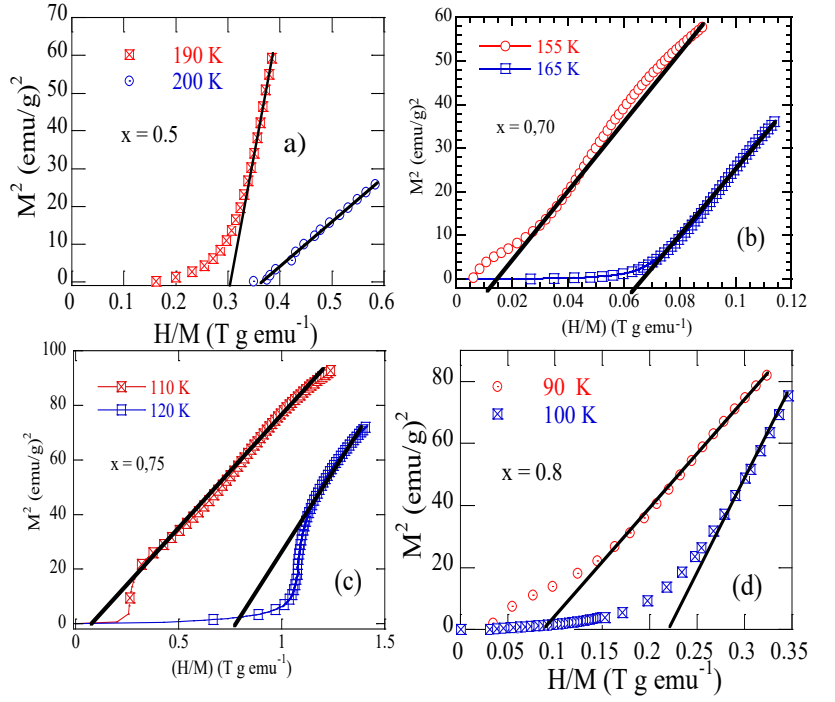
$$\chi^{-1}(T) \sim A(T - T_C^{Rand})^{1-\lambda}.$$

đúng nên pha từ dị thường trên T_C trong các mẫu $x = 0,5$, $x = 0,7$; $x = 0,75$ và $x = 0,8$ là GP.

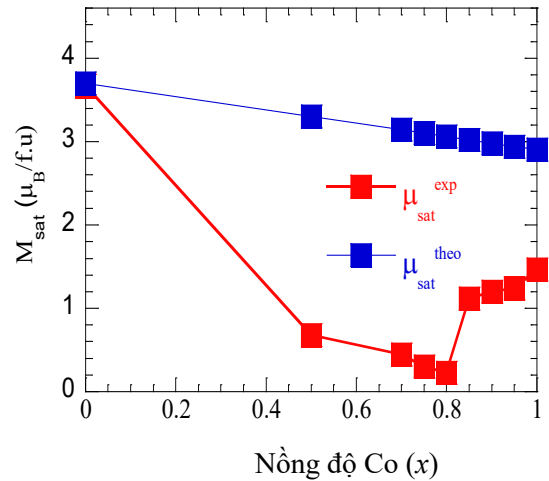
Để có thể minh họa rõ ràng hơn nhận định trên, chúng tôi tiến hành tính mô-men bão hòa lý thuyết (μ_{sat}^{theo}) và thực nghiệm (μ_{sat}^{exp}) của các mẫu từ đường Arrott tại 5 K. Hình 5.28 (c) biểu diễn sự phụ thuộc nồng độ pha tạp Co (x) của mô-men từ bão hòa lý thuyết và thực nghiệm của $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Kết quả cho thấy mô-men từ bão hòa thực nghiệm (μ_{sat}^{exp}) giảm dần khi Co thay Mn đến giá trị $x = 0,8$. Sau đó μ_{sat}^{exp} đột ngột tăng lên với $x \geq 0,85$, trong khi mô-men từ bão hòa lý thuyết (μ_{sat}^{theo}) giảm tuyến tính theo chiều tăng của nồng độ Co trong mẫu. Sự chênh lệch lớn giữa mô-men thực nghiệm và mô-men từ lý thuyết chứng tỏ tương tác SE đã làm giảm đáng kể giá trị của μ_{sat}^{exp} .

Thật vậy, tương tác DE chỉ xảy ra khi điện tử ở mức e_g của ion có hóa trị thấp hơn chuyển sang mức e_g của ion có hóa trị cao hơn, do đó trong các mẫu thuộc $0,8 < x \leq 1$, tương tác phản sắt từ giữa các ion Co^{3+} (HS) và ion Co^{4+} (HS) đã làm giảm đáng kể từ độ bão hòa của các mẫu, khi nồng độ Co lên đến $x = 0,5$, từ độ bão hòa giảm mạnh làm xuất hiện GP trong các mẫu $0,5 \leq x \leq 0,8$, đi kèm với trạng thái dẫn kiểu điện môi trong dải rộng từ $x = 0,5$ đến $x = 0,95$. Với các mẫu thuộc $0,8 < x \leq 1$, bên cạnh tương tác DE của ion Mn^{3+} và Mn^{4+} còn có tương tác DE giữa các ion Co^{3+} (IS) và ion Co^{4+} (HS) với cường độ yếu, do đó từ độ bão hòa có tăng song không đạt đến giá trị lý thuyết. Từ phân tích trên, chúng tôi cho rằng chính các liên kết phản sắt từ Co^{3+} (HS)-O- Co^{4+} (HS) đã bẻ gãy các tương tác FM quãng dài trong mẫu và làm hình thành các cụm sắt từ quãng ngắn là nguyên nhân hình thành GP trong các mẫu $0,5 < x \leq 0,8$.

Như vậy, trong các mẫu của chúng tôi, sự xuất hiện của GP rất có thể là do sự cạnh tranh giữa các tương tác AFM giữa Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{3+} , Mn^{4+} - O^{2-} - Mn^{4+} và Co^{3+} (HS)- O^{2-} - Co^{4+} (HS) phá vỡ cấu hình tương tác FM của Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+} .



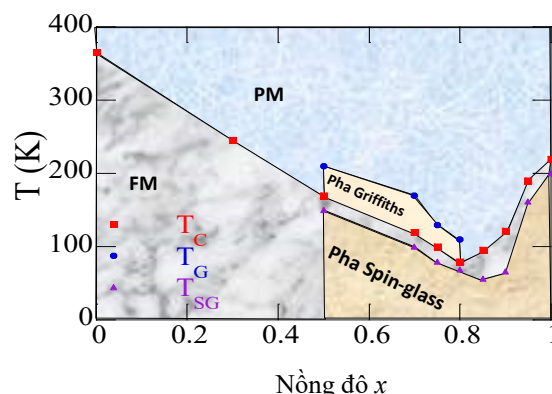
Hình 5.27. Các đường Arrott ở nhiệt độ $T_C < T < T_G$ của các mẫu $x = 0,5$, $x = 0,7$; $x = 0,75$ và $x = 0,8$. Đường thẳng là đường làm khớp ở vùng nhiệt độ cao.



Hình 5.28. Sự phụ thuộc nồng độ của ion Co của mô-men từ bão hòa lý thuyết và thực nghiệm của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

5.2.3. Giảm độ pha của hệ vật liệu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Trên cơ sở các số liệu nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ, chuyển pha thủy tinh spin, thủy tinh đám và nhiệt độ Griffith, giản đồ pha từ của hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{1-x}Mn_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) đã được chúng tôi xây dựng và trình bày trên Hình 5.29. Như hình Hình 5.29, chúng ta thấy, giản đồ pha có thể được chia thành các vùng pha sắt từ (FM), thuận từ (PM), và thủy tinh spin (SG). Trong vùng nồng độ $0 \leq x < 0,5$, mẫu chỉ thể hiện một chuyển pha duy nhất là chuyển pha thuận từ - sắt từ tại T_C . Khi nồng độ Co tăng lên và trong vùng $0,5 \leq x \leq 0,8$, mẫu tồn tại 3 loại chuyển pha: Chuyển pha thuận từ - GP, chuyển pha GP- sắt từ và chuyển pha sắt từ-thủy tinh spin (hoặc thủy tinh đám spin). Cuối cùng trong vùng $0,8 < x \leq 1$, mẫu tồn tại 2 loại chuyển pha, đó là chuyển pha thuận từ - sắt từ và chuyển pha sắt từ - thủy tinh spin (hoặc thủy tinh đám spin). Sự thay thế Co đã làm cho trật tự sắt từ bị phá vỡ nhanh chóng và hệ chuyển vào trạng thái thủy tinh spin trong dải nồng độ rộng của Co.



Hình 5.29. Sơ đồ pha từ của hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$), trong đó FM: sắt từ, PM: thuận từ.

KẾT LUẬN

Từ các nội dung nghiên cứu đã được trình bày, một số kết quả chính đã đạt được của luận án có thể tóm tắt như sau:

1- Chế tạo thành công 3 hệ mẫu: (i) Hệ mẫu nano $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (với $x = 0,2; 0,22$ và $0,25$) bằng phương pháp sol-gel. (ii) Hệ mẫu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,12$) và (iii) hệ mẫu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Ngoại trừ mẫu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,92}Cu_{0,08}O_3$ và $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,88}Cu_{0,12}O_3$ không đơn pha, các mẫu còn lại đều có chất lượng cao, đáp ứng tốt cho mục đích nghiên cứu của luận án.

2- Đã quan sát thấy sự xuất hiện pha Griffith trong 2 hệ mẫu $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ và $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ nhưng không tìm thấy pha Griffith trong hệ mẫu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$.

* Với hệ mẫu nano $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, sự xuất hiện pha Griffiths trong hệ là do sự dập tắt liên kết spin - quỹ đạo khi kích thước hạt giảm đến thang nano. Với mẫu $La_{0,78}Ca_{0,22}MnO_3$, đi kèm với đặc trưng trên còn có sự xuất hiện tương tác phản sắt từ mạnh. Khảo sát sự phụ thuộc từ trường của pha Griffiths trong 2 mẫu $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$ và $La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3$ cho thấy hệ số Griffiths giảm dần theo từ trường và pha Griffiths bị dập tắt hoàn toàn trong từ trường 10 kOe. Sự xuất hiện và triệt tiêu của pha Griffiths đã được giải thích dựa trên mô hình vô-lõi của vật liệu có kích thước nano thông qua việc so sánh mô-men từ hiệu dụng thực nghiệm với mô-men từ lý thuyết.

* Pha Griffith không hình thành trong hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,12$). Điều này có liên quan đến việc giảm biến dạng JT động khi ion Cu tồn tại trong mẫu với 2 hóa trị +2 và +3.

* Quan sát thấy pha Griffith trong hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) tại giá trị của Co trong khoảng $0,5 \leq x \leq 0,8$. Sự xuất hiện của pha Griffith được giải thích dựa vào các tương tác sắt từ và phản sắt từ giữa các ion Co và Mn trong mẫu. Kết quả cho thấy sự xuất hiện tương tác phản sắt từ giữa các ion Co^{3+} và Co^{4+} có spin cao trên nền sắt từ là nguyên nhân làm xuất hiện pha Griffiths.

3- Nghiên cứu ảnh hưởng pha Griffith tới các tham số cận chuyển pha, hiệu ứng từ nhiệt của các hệ mẫu:

* Các tham số cận chuyển pha trong các mẫu $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ và $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ gần với mô hình trường trung bình, điều này được lý giải dựa trên mối quan hệ với sự xuất hiện pha Griffith. Pha Griffiths đã làm tăng cường tương tác lưỡng cực – lưỡng cực quãng dài giữa các spin trong hệ. Các tham số tới hạn của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,02; 0,04$ và $0,06$) tìm được từ biến thiên entropy từ của mẫu. Sau đó được kiểm tra bằng phương pháp KF và lý thuyết đồng dạng. Kết quả cho thấy cả 3 mẫu đều tuân theo mô hình trường trung bình và cả hai phương pháp đều cho các giá trị như nhau của các tham số tới hạn. Điều này bổ sung thêm một phương pháp mới để xác định các tham số cận chuyển pha bên cạnh phương pháp MAP và KF.

* Hiệu ứng từ nhiệt của mẫu nano $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$ và hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,08$ và $0,12$) đã được đánh giá thông qua số liệu $M(T)$ tại các từ trường khác nhau bằng cách sử dụng mô hình hiện tượng luận. Đây là một phương pháp đơn giản song dự đoán được nhiều tham số vật lý của hiệu ứng từ nhiệt. Giá trị lớn nhất của biến thiên entropy từ trong từ trường 12 kOe là $0,95 \text{ J/kg.K}$ cho thấy vật liệu nano $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$ hứa hẹn tiềm năng ứng dụng trong kỹ thuật làm lạnh bằng từ tính. Sự xuất hiện pha Griffith đã làm tăng cường hiệu ứng từ nhiệt trong mẫu. Trong khi đó, sự thay đổi của biến thiên entropy từ cực đại theo nồng độ của Cu trong hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ được khảo sát chi tiết theo nồng độ của Cu.

5. Trên cơ sở các kết quả thực nghiệm, giản đồ xuất hiện pha Griffith của hệ mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,2; 0,22$ và $0,25$) và giản đồ các pha từ của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) đã được xây dựng. Kết quả cho thấy pha Griffith tồn tại trong mẫu $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$, điều này không quan sát thấy trong mẫu khối cùng thành phần. Với hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) pha GP xuất hiện trong dải nồng độ $0,5 \leq x \leq 0,8$ tương ứng với sự có mặt các ion Co^{3+} và Co^{4+} ở trạng thái spin cao.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Khảo sát sự tồn tại, nguyên nhân hình thành và ảnh hưởng của pha Griffith lên tính chất từ của ba hệ perovskite manganites. Cụ thể:

* Hệ mẫu nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,2; 0,22$ và $0,25$): sự xuất hiện pha Griffith trong hệ có liên quan đến sự dập tắt liên kết spin - quỹ đạo. Với mẫu $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$, đi kèm với đặc trưng trên còn có sự xuất hiện tương tác phản sắt từ mạnh. Sự xuất hiện và triệt tiêu của pha Griffith trong hai mẫu $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ và $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ được giải thích dựa trên mô hình vô-lõi của vật liệu có kích thước nano.

* Pha Griffith không hình thành trong hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,12$). Điều này có liên quan đến việc giảm biến dạng JT động khi ion Cu tồn tại trong mẫu với 2 hóa trị +2 và +3.

* Sự xuất hiện pha Griffith trong hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) tại nồng độ pha tạp của Co trong khoảng $0,5 \leq x \leq 0,8$ liên quan đến sự cạnh tranh tương tác sắt từ và phản sắt từ của các ion Co^{3+} và Co^{4+} có spin cao và ion Mn trong mẫu.

2. Trên cơ sở các kết quả thực nghiệm, giản đồ xuất hiện pha Griffith của hệ mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,2; 0,22$ và $0,25$) và giản đồ các pha từ của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) đã được xây dựng.

3. Giải thích thành công mối quan hệ giữa sự xuất hiện pha Griffith với các tính chất từ nhiệt, tính chất từ tại vùng lân cận chuyển pha, vùng thuận từ của vật liệu manganites bằng các mô hình vật lý phù hợp.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. “Magnetic and transport behaviors of Co substitution in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskit”, *J. Alloys Compd.*, Vol. 911, pp1. L.T.T.Ngan, N.T.Dang, N.X.Phuc, L.V.Bau, N.V.Dang, D.H.Manh, P.H.Nam, L.H.Nguyen, P.T.Phong, “Magnetic and transport behaviors of Co substitution in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskit”, *J. Alloys Compd.*, Vol. 911, pp. 164967, 2022.
2. L. T. T. Ngan, N. T. Dang, P. H. Nam, D. T. Khan, L. H. Nguyen, L. V. Bau, N. V. Dang, V. Q. Nguyen and P. T. Phong, “Prediction of Magnetocaloric Effects of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ Compounds ($x = 0.08$ and 0.12) Using a Phenomenological Model”, *J. Electron. Mater.*, vol. 50, no. 3, pp. 978–986, 2021..
3. L. T. T. Ngan, P. H. Nam, N. V. Dang, L. H. Nguyen, and P. T. Phong, “Griffith-Like Phase in Co-Substituted $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ”, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 8, pp. 3466–3471, 2019.
4. P.T. Phong, L.T.T. Ngan, L.V. Bau, N.M. An, L.T.H. Phong, N.V. Dang, and IN-JA LEE., “Critical Phenomena and Estimation of Spontaneous Magnetization by Magnetic Entropy Analysis of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.94}\text{Cu}_{0.06}\text{O}_3$,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 1, pp. 385–394, 2018.
5. P. T. Phong, L.T.T. Ngan, N.V. Dang, L.H. Nguyen, P.H. Nam, D.M. Thuy, N.D. Tuan, L.V. Bau, I.J. Lee., “Griffiths-like phase, critical behavior near the paramagnetic-ferromagnetic phase transition and magnetic entropy change of nanocrystalline $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 449, pp. 558–566, 2018.
6. P. T. Phong, L.T.T. Ngan, L.V. Bau, P.H. Nam, P.H. Linh, N.V. Dang, In Ja Lee., “Study of critical behavior using the field dependence of magnetic entropy change in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.02$ and 0.04),” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 18, pp. 16859–16865, 2017.
7. P. T. Phong, L.T.T. Ngan, L.V. Bau, N.X. Phuc, P.H. Nam, L.T.H. Phong, N.V. Dang, In-Ja Lee., “Magnetic field dependence of Griffith phase and critical behavior in $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 475, no. November 2018, pp. 374–381, 2019.
8. Phạm Thanh Phong, Phạm Hồng Nam, Tạ Ngọc Bách, Lưu Hữu Nguyên, Lê Viết Bá, Lê Thị Tuyết Ngân, Nguyễn Văn Đăng, “Pha Griffith và ước lượng hiệu ứng từ nhiệt trong vật liệu nano $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$,” *T. N. U. Journal*, vol. 203, no. 10, pp. 3–10, 2019.