

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**



LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

Hà Nội – Năm 2023

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



LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

Chuyên ngành: Vật liệu điện tử

Mã số: 9 44 01 23

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- PGS.TS. Phạm Thanh Phong
- PGS.TS. Nguyễn Văn Đăng

Hà Nội – Năm 2023

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận án này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Phạm Thanh Phong và PGS.TS. Nguyễn Văn Đăng cùng sự hợp tác của các đồng nghiệp. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận án là trung thực, nếu sai tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.

Thái Nguyên, ngày tháng năm 2023

Tác giả luận án

Lê Thị Tuyết Ngân

LỜI CẢM ƠN

Sau một thời gian học tập và nghiên cứu, luận án “**Nghiên cứu pha Griffith và sự liên quan đến tính chất từ, từ nhiệt của hệ $La_{1-x}(Ca,Sr)_xMn_{1-y}(Cu,Co)_yO_3$** ” đã được hoàn thành. Thành quả này không chỉ từ sự cố gắng và nỗ lực của bản thân mà còn từ sự giúp đỡ, hỗ trợ tích cực của nhiều cá nhân và tập thể.

Lời đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc tới PGS.TS. Phạm Thanh Phong và PGS.TS. Nguyễn Văn Đăng – những người thầy đã trực tiếp tận tình hướng dẫn, giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi nhất cho tôi trong suốt thời gian thực hiện luận án. Tôi học từ Quý Thầy không chỉ trong nghiên cứu khoa học mà còn rất nhiều lĩnh vực khác trong công tác và cuộc sống. Quý Thầy luôn là người mẫu mực, sáng tạo, đủ kiên nhẫn để động viên, khích lệ đúng lúc giúp tôi có thể vượt qua nhiều khó khăn để hoàn thành được luận án này.

Tôi xin chân thành cảm ơn sự giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi được học tập và nghiên cứu tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến các thầy cô Khoa Vật lý - Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên, trường Đại học Hồng Đức, Phòng Vật lý vật liệu từ và siêu dẫn, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, trường Đại học Tôn Đức Thắng và Đại học Dongguk (Hàn Quốc) đã hướng dẫn, giúp đỡ tôi trong chế tạo mẫu, trang bị kiến thức chuyên môn cũng như tạo mọi điều kiện thuận lợi giúp tôi hoàn thành luận án này.

Tôi xin cảm ơn PGS. TS Lê Viết Bái, trường Đại học Hồng Đức đã hỗ trợ tôi rất nhiều trong chế tạo mẫu, cảm ơn PGS. TS. Đỗ Hùng Mạnh, TS. Phạm Hồng Nam, Viện Khoa học Vật liệu đã giúp đỡ tôi trong việc đo đạc các tính chất vật lý của mẫu. Các phép đo từ trong từ trường cao được hỗ trợ về kinh phí rất lớn của Giáo sư In-Ja Lee (Khoa Hóa học các vật liệu tiên tiến, Đại học Dongguk-Hàn Quốc) và những bàn luận về kết quả đo hết sức sâu sắc của Giáo sư Jesus Oswaldo Moran (Đại học Quốc gia Colombia). Đây là sự giúp đỡ hết sức quý báu mà tôi luôn luôn ghi nhớ và biết ơn.

Tôi xin chân thành cảm ơn lãnh đạo Sở GD&ĐT Thái Nguyên, lời tri ân đến Ban giám Hiệu THPT Lý Nam Đế, Thành phố Phổ Yên, Thái Nguyên, nơi tôi đang công tác đã tạo điều kiện về thời gian để tôi hoàn thành luận án này.

Sau cùng, tôi xin cảm ơn sự giúp đỡ tận tình của các thầy cô giáo, bạn bè và những người thân đã động viên, tạo điều kiện tốt nhất cho tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Tác giả luận án

Lê Thị Tuyết Ngân

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT	iv
DANH MỤC CÁC BẢNG	v
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ	vi
MỞ ĐẦU	1
Chương 1. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT TỪ CỦA VẬT LIỆU	
MANGANITES	7
1.1. Cấu trúc tinh thể, các cấu trúc từ và các pha từ của manganites	7
1.1.1. Cấu trúc tinh thể của manganites $Ln_{1-x}A'_xMnO_3$	7
1.1.2. Các cấu trúc từ và các pha từ trong các manganites	8
1.2.3. Giản đồ pha của hệ $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ và hệ $La_{1-x}Ca_xMnO_3$	10
1.2. Sự xuất hiện pha Griffith trong các manganites	13
1.2.1. Pha Griffith và mô hình Griffith	14
1.2.2. Dấu hiệu và cách xác định pha Griffith	16
1.2.3. Giản đồ pha Griffith trong một số hệ manganites	22
Kết luận chương 1	30
Chương 2. HIỆU ỨNG TỪ NHIỆT VÀ CÁC THAM SỐ TỐI HẠN	
TRONG VẬT LIỆU MANGANITES	31
2.1. Hiệu ứng từ nhiệt (MCE)	31
2.1.1. Cơ sở nhiệt động lực học của hiệu ứng từ nhiệt	31
2.1.2. Hiệu ứng từ nhiệt trong vật liệu manganites	33
2.1.3. Các phương pháp xác định các tham số vật lý của hiệu ứng từ nhiệt của vật liệu	36
2.2. Các tham số tối hạn tại lân cận chuyển pha từ trong các vật liệu từ	40
2.2.1. Các loại chuyển pha	40
2.2.2. Các mô hình cận chuyển pha và tham số cận chuyển pha của vật liệu từ	42
2.2.3. Các phương pháp xác định tham số cận chuyển pha	45
2.3. Mối quan hệ giữa hiệu ứng từ nhiệt và các tham số cận chuyển pha trong các vật liệu manganites có pha Griffith.	49
Kết luận chương 2	54
Chương 3. CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM	55
3.1. Phương pháp chế tạo mẫu	55
3.1.1. Chế tạo mẫu bằng phương pháp phản ứng pha rắn	55

3.1.2. Chế tạo mẫu bằng phương pháp sol-gel tạo phức.....	57
3.2. Xác định cấu trúc và thành phần của mẫu	59
3.2.1. Phép đo nhiễu xạ tia X.....	59
3.2.2. Kỹ thuật hiển vi điện tử quét (SEM).....	60
3.2.3. Phân tích thành phần hóa học bằng phổ tán sắc năng lượng (EDX).....	62
3.3. Các phép đo từ nhiệt và đường cong từ nhiệt	62
Kết luận chương 3	64
Chương 4: NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT TỪ, HIỆU ỨNG TỪ NHIỆT VÀ	
CÁC THAM SỐ CẬN CHUYỂN PHA TRONG HỆ VẬT	
LIỆU NANO $La_{1-x}Ca_xMnO_3$	65
4.1. Đặc điểm cấu trúc và kích thước tinh thể của hệ vật liệu nano $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0,2$; $x = 0,22$ và $x = 0,25$).....	65
4.2. Đặc điểm của pha Griffith trong hệ vật liệu nano $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0,20$; $0,22$ và $0,25$).	68
4.3. Các tham số tới hạn của hệ vật liệu nano $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0,20$ và $0,25$).....	81
4.3.1. Đặc điểm chuyển pha của hệ vật liệu nano $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0,20$ và $0,25$).	81
4.3.2. Các tham số tới hạn của hệ vật liệu nano $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0,20$ và $0,25$).....	82
4.5. Hiệu ứng từ nhiệt của hệ vật liệu $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0,2$ và $0,25$).	93
4.5.1. Hiệu ứng từ nhiệt trong vật liệu nano $La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3$	93
4.5.2. Hiệu ứng từ nhiệt trong vật liệu nano $La_{0,78}Ca_{0,22}MnO_3$	95
4.6. Giảm đồ pha từ của hệ $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0,25$; $0,22$ và $0,20$).....	98
Kết luận chương 4	99
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 $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$	100
5.1. Cấu trúc và tính chất từ của hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0,02$; $0,04$;	
$0,06$; $0,08$ và $0,12$)	101
5.1.1. Ảnh hưởng của sự thay thế các ion Cu lên cấu trúc của hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0,02$; $0,04$; $0,06$; $0,08$ và $0,12$)	101

5.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ thay thế Cu lên tính chất từ của hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ và $0,12$)	103
5.1.3. Xác định trật tự chuyển pha và các tham số chuyển pha của $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0,02; 0,04;$ và $0,06$) bằng biến thiên entropy từ của vật liệu.	107
5.1.4. Ước lượng các tham số đặc trưng của hiệu ứng từ nhiệt của $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,92}Cu_{0,08}O_3$ và $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,88}Cu_{0,12}O_3$	114
5.2. Tính chất từ của hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$)	119
5.2.1. Trạng thái spin của ion Co trong hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$).	119
5.2.2. Sự xuất hiện pha Griffith trong hệ vật liệu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$)	126
5.2.3. Giản đồ pha của hệ vật liệu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$).....	130
Kết luận chương 5	131
KẾT LUẬN CHUNG	132
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN CỦA TÁC GIẢ.....	134
TÀI LIỆU THAM KHẢO	135

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

1. Danh mục các ký hiệu

Ký hiệu	Ý nghĩa
β	Số mũ tới hạn liên quan đến M_S
γ	Số mũ tới hạn liên quan đến χ_0^{-1}
δ	Số mũ tới hạn liên quan đến M_S tại nhiệt độ T_C
ν	Số mũ dài
$\xi(T)$	Độ dài tương quan theo nhiệt độ
λ_{GP}	Hệ số Griffith
λ_{PM}	Hệ số trong vùng thuận từ theo mô hình Griffith
λ	Bước sóng tia X
λ_m	Hằng số trường phân tử
μ_B	Magneton Bohr
μ_0	Độ từ thâm
μ_{eff}^{theo}	Momen từ lý thuyết
μ_{eff}^{exp}	Momen từ hiệu dụng
μ_{sat}^{theo}	Mô men từ bão hòa lý thuyết
μ_{sat}^{exp}	Mô men từ bão hòa thực nghiệm
θ	Nhiệt độ rút gọn
σ^2	Phương sai bán kính ion trung bình
$\rho(r)$	Điện trở suất
θ_{CW}	Nhiệt độ Weiss
θ	Góc nhiễu xạ Bragg
ΔS_M	Biến thiên entropy từ
ΔS_{max}	Biến thiên entropy từ cực đại
ΔH	Độ biến thiên từ trường
a, b, c	Các hằng số mạng
$A, B, C, D, E, F, G, DE, SE$	Cấu trúc từ kiểu $A, B, C, D, E, F, G, DE, SE$
B_J	Hàm Brillouin tại một giá trị J nhất định
C	Hằng số Curie
\mathbf{C}	Hằng số tỷ lệ nghịch với tổng các momen từ
d	Đường kính hạt
d_{hkl}	Khoảng cách giữa hai mặt phẳng mạng tinh thể gần nhất

D_{SEM}	Kích thước hạt đo bằng SEM
D_{XRD}	Kích thước hạt trung bình của tinh thể
E_{mag}	Năng lượng từ trường
g	Hệ số Lande
G	Năng lượng tự do
H_m	Trường phân tử
HS	Trạng thái spin cao
H, h	Từ trường
hkl	Bộ chỉ số Mille
IS	Trạng thái spin trung gian
J	Giá trị của mô-men động lượng toàn phần
J_{ij}	Hằng số tương tác
$J(r)$	Tích phân trao đổi
k_B	Hằng số Boltzmann
m	Số thành phần của véc tơ spin
m	Từ độ của một hạt
M	Từ độ
M_s	Từ độ tự phát
M_{sat}^{exp}	Từ độ bão hòa
n	Số mũ phụ thuộc từ trường của biến thiên entropy từ
N_A	Số Avogadro
N	Số lượng spin
n	Số điện tử không kết cặp
$OS_{ }$	Sức căng bề mặt trên mặt phẳng ab
OS_{\perp}	Sức căng bề mặt trên mặt phẳng c
p	Xác suất
p_C	Xác suất ngưỡng
P_s	Áp suất
$\langle r_A \rangle; \langle r_B \rangle$	Bán kính ion trung bình của các ion tại vị trí A và B
r_O	Bán kính ion oxi
S_{eff}	Spin hiệu dụng
S_{eff}^{theo}	Spin lý thuyết
S	Tổng entropy
S_e	Entropy điện tử
S_L	Entropy mạng

S_m	Entropy từ
S_{avg}	Giá trị trung bình spin thực nghiệm
S_{spin}	Giá trị spin lý thuyết
S_{eff}	Giá trị spin hiệu dụng
S	Sức căng bề mặt
T	Nhiệt độ
T_G	Nhiệt độ Griffith
T_C^{Rand}	Nhiệt độ bất trật tự
T_C	Nhiệt độ Curie
T_{CO}	Nhiệt độ chuyển pha trật tự điện tích
T_{MI}	Nhiệt độ chuyển pha kim loại – điện môi
T_N	Nhiệt độ Neel
$T_{rl}; T_{rl}$	Các nhiệt độ tham chiếu
T_B	Nhiệt độ khóa
t	Thừa số dung hạn
U	Thế năng
V	Thể tích ô cơ sở
W	Bề rộng dải dẫn
χ^{-1}	Nghịch đảo độ cảm từ
χ_0^{-1}	Nghịch đảo độ cảm từ ban đầu

2. Danh mục các chữ viết tắt

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AFM	Antiferromagnetic	Phản sắt từ
AFM-I	Antiferromagnetic -Insulator	Phản sắt từ - điện môi
CAFM	Canting Antiferromagnetic	Phản sắt từ nghiêng
CG	Cluster-glass	Thủy tinh đám
CMR	Colossal magnetoresistance	Hiệu ứng từ điện trở khổng lồ
CO	Charge order	Trật tự điện tích
CMR	Colossal Magnetoresistance	Từ điện trở khổng lồ
DE	Double exchange	Tương tác trao đổi kép
đ.v.t.y	Arbitrary units	Đơn vị tùy ý
EDX	Energy dispersive X-ray Spectroscopy	Phương pháp đo phổ tán xạ năng lượng tia X
FC	Field cool	Làm lạnh có từ trường

FM	Ferromagnetic	Sắt từ
FM-I	Ferromagnetic - Insulator	Sắt từ - điện môi
FM-M	Ferromagnetic- Metal	Sắt từ - kim loại
FOPT	First order phase transition	Chuyển pha bậc một
GMCE	Giant magnetocaloric effect	Hiệu ứng từ nhiệt lớn
GP	Griffiths phase	Pha Griffiths
<i>HS</i>	High-spin	spin cao
<i>IS</i>	Intermediate spin	Spin trung gian
JT	Jahn - Teller	Jahn - Teller
KF	Kouvel – Fisher	Kouvel – Fisher
LCMO	$La_{1-x}Ca_xMnO_3$	$La_{1-x}Ca_xMnO_3$
LSMO	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$
<i>LS</i>	Low-spin	Spin thấp
<i>LSDA</i>	Local spin - density approximations	Phép phân tích mật độ spin địa phương
Luận án	Thesis	LA
MAP	Modify Arrott plots	Thay đổi các đường Arrott
MCE	Magnetocaloric effect	Hiệu ứng từ nhiệt
MFT	Mean field theory	Trường trung bình
MR	Magnetic refrigeration	Máy làm lạnh bằng công nghệ từ
<i>MR</i>	Magnetoresistance	Từ trở
<i>NS</i>	Normalized slope	Hệ số góc tương đối
OO	Order orbital	Trật tự quỹ đạo
PM	Paramagnetic	Thuận từ
PM-I	Paramagnetic - Insulator	Thuận từ - điện môi
PM-M	Paramagnetic - Metal	Thuận từ - kim loại
<i>RCP</i>	Relative cooling power	Khả năng làm lạnh tương đối
SE	Super exchange	Tương tác siêu trao đổi
SEM	Scanning Electron Microscopy	Kỹ thuật hiển vi điện tử quét
SG	spin – glass	Thủy tinh spin
SOPT	Second order phase transition	Chuyển pha bậc hai
TLTK	Reference	Tài liệu tham khảo
TMFT	Tricritical mean field theory	Trường trung bình tam tới hạn
XRD	X ray diffraction	Nhiều xạ tia X
ZFC	Zero field cool	Làm lạnh không có từ trường

3. Một số thuật ngữ được dịch từ Tiếng Anh sử dụng trong luận án

Broken	Đứt gãy
Critical behavior	Trạng thái tới hạn
Critical isotherm	Đường đẳng nhiệt tới hạn
Cubic	Lập phương
Core – shell	Lõi – vỏ
Disorder	Sự mất trật tự
Diffusion limited aggregation	Sự kết tụ khuếch tán bị giới hạn
Driving conditions	Điều kiện truyền động
Double perovskite	Cấu trúc perovskite kép
Electron spin resonance spectrum - ESRP	Phổ cộng hưởng điện tử spin
Hexagonal	Tứ giác
Interaction volume	Thể tích tương tác
Intrinsic disorder	Bất trật tự nội tại
FM clusters	Đám sắt từ
Frustrated magnetization	Bất thỏa từ
Local anisotropic field	Trường dị hướng địa phương
Magnetic interaction order	Trật tự tương tác từ
Magnetic dimensionality	Vec tơ từ
Magnetic order	Trật tự từ
Magnetoelastic	Năng lượng từ đàn hồi
Missing entropy	Thiếu entropy từ
Metamagnetic	Giả từ
Normalized slope	Hệ số góc tương đối
Orthorhombic	Trực giao
Phenomenological model	Mô hình hiện tượng luận
Phase separation	Tách pha
Phase diagram	Giản đồ pha
Precursors	Tiền chất
Redox titration method	kỹ thuật chuẩn độ ôxi hóa khử
Reference temperature	Nhiệt độ tham chiếu
Renormalization group theory	Lý thuyết nhóm tái chuẩn hóa
Rietveld refinement	Phân tích Rietveld
Rhombohedral	Mặt thoi
Static long-range	Trật tự tĩnh từ quãng dài
Scaling hypothesis	Lý thuyết đồng dạng

Scaling plots
Short-range
Small-angle neutron
Self-consistent mean-field

Thermomagnetic curve
Universality class
Surface effect
Widom scaling relation
Volume thermal expansion

Các đường đồng dạng
Quãng ngắn
Kỹ thuật tán xạ neutron góc hẹp
Lý thuyết trường trung bình tự
đồng nhất
Đường cong từ nhiệt
Lớp phổ quát
Hiệu ứng bề mặt
Quan hệ đồng dạng Widom
Phép đo giãn nở nhiệt

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 2.1. Các tham số tới hạn của các mô hình khác nhau	45
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 $0,25$).	66
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	72
Bảng 4.3. Hằng số Curie (C), mô men từ hiệu dụng (μ_{eff}) và hệ số <i>Griffiths</i> (λ) của mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$ trong các từ trường khác nhau.	76
Bảng 4.4. So sánh các số mũ tới hạn của mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$ bằng các phương pháp MAP, KF, CI (đường đẳng nhiệt tới hạn - critical isotherm) với các số mũ của các mô hình lý thuyết khác nhau và một số manganites khác.....	89
Bảng 4.5. Các tham số rút gọn của $x = 0,20$ và $x = 0,25$ và mô hình lý thuyết.	92
Bảng 4.6. Các thông số rút ra từ việc làm khớp theo Phương trình (2.19) cho mẫu $x = 0,22$ trong các từ trường 1, 5 và 12 kOe.....	96
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 $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	102
Bảng 5.2. So sánh các số mũ tới hạn của mẫu $x = 0,02; x = 0,04$ và $x = 0,06$ bằng các phương pháp biến thiên entropy từ, KF, CI (đường đẳng nhiệt tới hạn - critical isotherm) với các số mũ của các mô hình lý thuyết khác nhau và cùng với một số manganites khác trong tài liệu..	113
Bảng 5.3. Các thông số rút ra từ việc làm khớp theo Phương trình (2.19) cho mẫu $x = 0,08$ và $x = 0,12$ trong từ trường 5, 8 và 10 kOe.	115
Bảng 5.4. Nhiệt độ T_C và các thông số liên quan của MCE cho hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ so với với một số manganites khác..	117
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 $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	121

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Cấu trúc perovskite lý tưởng (a) và sự sắp xếp của các bát diện trong cấu trúc (b).....	7
Hình 1.2. Cấu trúc từ kiểu $A, B, C, D, E, F, G, DF, CE, DE$ có thể có trong cấu trúc perovskite. Hình tròn dấu (+) màu đỏ biểu thị hướng spin lên và hình tròn dấu (-) màu xanh biểu thị hướng spin xuống.....	9
Hình 1.3. Trật tự điện tích của các ion Mn^{3+} và Mn^{4+} nồng độ pha tạp $x = 1/2$. Trật tự quỹ đạo của d_z^2 của ion Mn^{3+} khi nồng độ $x = 0$ và hình c) kết hợp giữa trật tự điện tích và trật tự quỹ đạo khi $x = 1/2$	10
Hình 1.4. Giảm đồ pha từ của hệ $La_{1-x}Sr_xMnO_3$	11
Hình 1.5. Giảm đồ pha điện - từ của hệ $La_{1-x}Ca_xMnO_3$	12
Hình 1.6. Phổ cộng hưởng điện tử spin (Electron spin resonance spectrum (ESRP) của $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0,125$) trong dải nhiệt độ 205 K - 253 K.....	14
Hình 1.7. Sơ đồ biểu diễn mối quan hệ giữa nhiệt độ và xác suất $p(a)$ theo (a) mô hình Ising pha loãng từ và (b) theo mô hình Ising ngẫu nhiên mô tả sự cạnh tranh của các vùng sắt từ và phản sắt từ.....	14
Hình 1.8. Sơ đồ biểu diễn mối quan hệ giữa nhiệt độ và xác suất $p(a)$ theo mô hình Ising pha loãng từ và vị trí nhiệt độ $T_C(p)$ của hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ và $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$	15
Hình 1.9. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo cảm ứng từ một chiều của mẫu $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$. Hình phụ biểu diễn đường làm khớp theo mô hình Griffiths.....	16
Hình 1.10. Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ cảm từ một chiều trong mẫu $Pr_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{1-y}Ga_yO_3$ ($y = 0,0$) ở từ trường khác nhau. Với $H = 10$ kOe, sự phụ thuộc này tuân theo định luật Curie – Weiss.....	17
Hình 1.11. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ của mẫu $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_3$ trong các từ trường 10 Oe và 1 kOe.....	18
Hình 1.12. (a) Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ và (b) sự phụ thuộc của λ_{GP} với nồng độ thay thế $x = 0,3; 0,35$ và $0,40$ trong các trường khác nhau trong hệ $La_{1-x}Pb_xMnO_{3\pm y}$	19
Hình 1.13. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo cảm ứng từ một chiều trong từ trường tăng dần 0 – 150 Oe của mẫu $La_{0,73}Ba_{0,27}MnO_3$	19
Hình 1.14. Sự phụ thuộc nhiệt độ rút gọn T/T_C của nghịch đảo độ cảm từ $\chi^{-1}(T)$ nhân với từ độ bão hòa trong mẫu (LSMO); (LCMO) và (LPMO).....	21

Hình 1.15. Đường Arrott tại 10 K của hệ mẫu $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0,8 \leq x \leq 0,92$).....	22
Hình 1.16. Giảm đồ pha biểu diễn giai đoạn xuất hiện pha GP trong hệ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0,06 \leq x \leq 0,16$).....	22
Hình 1.17. Giảm đồ pha biểu diễn giai đoạn xuất hiện pha GP trong giảm đồ pha của đơn tinh thể $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($0,10 \leq x \leq 0,33$).....	24
Hình 1.18. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ trở của mẫu đa tinh thể $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ trong các từ trường khác nhau.....	25
Hình 1.19. Giảm đồ pha biểu diễn sự xuất hiện pha GP trong hệ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0,18 \leq x \leq 0,33$)	26
Hình 1.20. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo cảm ứng từ một chiều của mẫu đơn tinh thể và gốm $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	28
Hình 2.1. Mô phỏng về hiệu ứng từ nhiệt.	31
Hình 2.2. Giảm đồ S - T mô tả về sự phụ thuộc nhiệt độ của entropy S trong vật liệu sắt từ khi từ trường biến thiên từ $H_0 = 0$ đến $H_1 > H_0$	32
Hình 2.3. Biểu diễn ΔT_{ad}^{max} theo ΔS_M^{max} của một số vật liệu từ nhiệt ở nhiệt độ phòng trong từ trường $\Delta H = 2$ T.....	34
Hình 2.4. Sự phụ thuộc nhiệt độ của biến thiên entropy từ của các mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,2; 0,25; 0,33$) trong từ trường $H = 1,5$ T	34
Hình 2.5. Sự phụ thuộc nhiệt độ của biến thiên entropy từ của các mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ trong các từ trường $H = 10, 15$ và 19 kOe.....	35
Hình 2.6. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ trong từ trường không đổi (minh họa cho vài đại lượng trong Biểu thức (2.19)).	39
Hình 2.7. Sơ đồ pha điển hình của hệ thống nhiệt động lực học ở trạng thái cân bằng cho thấy ba trạng thái riêng biệt của vật chất.	40
Hình 2.8. Đồ thị sự phụ thuộc của entropy theo nhiệt độ trong chuyển pha loại một (a) và chuyển pha loại hai (b). Nhiệt dung riêng đo được tại nhiệt độ chuyển pha T_C có đỉnh vô cùng sắc nét đối với chuyển pha loại một (c) và có đỉnh gián đoạn hoặc phân kỳ đối với chuyển pha loại hai (d).....	41
Hình 2.9. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ tương đối của (Ga, Mn). Chuyển pha loại hai xảy ra ở nhiệt độ T_C	42
Hình 2.10. Ví dụ họ đường Arrott cho vật liệu FeGe	46
Hình 2.11. Sự phụ thuộc nhiệt độ của NS của vật liệu FeGe	47
Hình 2.12. Các đường đồng dạng xung quanh nhiệt độ T_C với $\beta = 0,248$ và $\gamma = 0,995$ được xác định từ MAP (hình phụ biểu diễn trong thang log-log) của mẫu $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	49

Hình 2.13. Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ cảm từ một chiều (a) và biến thiên entropy từ (b) của hệ. Hình (a) cho thấy GP chỉ xuất hiện trong mẫu $x = 0,3$	50
Hình 2.14. Sự phụ thuộc từ độ và độ cảm từ theo nhiệt độ của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{V}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0,05$ và $0,1$), trong đó hình (e) và (f) cho thấy GP xuất hiện trong 2 mẫu $x = 0,05$ và $x = 0,1$	51
Hình 2.15. RCP của hệ $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15; 0,2$ và $0,25$) trong từ trường tác dụng khác nhau	52
Hình 2.16. Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ cảm từ trong mẫu $\text{Gd}_2\text{CoMnO}_6$. Hình phụ bên trên minh họa kiểu GP tiêu chuẩn.....	52
Hình 2.17. Các đường đồng dạng quanh nhiệt độ T_C của mẫu $\text{Gd}_2\text{CoMnO}_6$. Hình phụ bên dưới được vẽ theo thang log-log.	53
Hình 2.18. Sự chùng chập của các đường $M(H)$ tại các nhiệt độ khác nhau theo Phương trình (2.63) của mẫu $\text{Gd}_2\text{CoMnO}_6$	54
Hình 3.1. Sơ đồ chế tạo mẫu gốm bằng phương pháp phản ứng pha rắn.	56
Hình 3.2. Quy trình xử lý nhiệt trong chế tạo $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$	56
Hình 3.3. Quy trình chế tạo mẫu bằng phương pháp sol-gel.	57
Hình 3.4. Sơ đồ tổng hợp oxit phức hợp bằng phương pháp sol-gel.	58
Hình 3.5. Mô hình hình học của hiện tượng nhiễu xạ tia X.....	59
Hình 3.6. Sơ đồ cấu tạo của kính hiển vi điện tử quét (SEM).	61
Hình 3.7. Hình ảnh các thiết bị đo:(a) Hệ PPMS (b) Hệ VSM; (c) Hệ MPMS SQUID	63
Hình 4.1. Giải 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.....	65
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 $x = 0,25$ (a); $x = 0,22$ (b) và $x = 0,2$ (c)	67
Hình 4.3. Giải đồ tán sắc năng lượng của các mẫu $x = 0,20$ (a) và $x = 0,25$ (b). Các số trong dấu (...) chỉ độ lệch % của thành phần các nguyên tố so với thành phần danh định.....	67
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.	68
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)	
$\chi^{-1}(T) \sim (T - T_C^{Rand})^{(1-\lambda_{GP})}, 0 < \lambda_{GP} < 1$	71
Hình 4.6. Đường cong từ hóa đẳng nhiệt tại 5 K của 3 mẫu trong từ trường 5 T.	73
Hình 4.7. Đường biểu diễn theo thang log-log của nghịch đảo cảm ứng từ một chiều theo $(T/T_C^{Rand} - 1)$ của 3 mẫu $x = 0,20$ (a); $x = 0,22$ (b) và $x = 0,25$ (c).	74
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)	75
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) trong các từ trường khác nhau.	75
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).	77
Hình 4.11. Đạo hàm của từ độ theo từ trường (dM/dH) tại các nhiệt độ trên và dưới T_C cho mẫu đại diện $x = 0,20$.	78
Hình 4.12. Giảm đồ năng lượng giải thích sự hình thành pha GP).	80
Hình 4.13. Các đường từ hóa đẳng nhiệt quanh nhiệt độ Curie của mẫu $x = 0,20$ (a) và $x = 0,25$ (b). Hình phụ trong các hình (a) và (b) là họ các đường Arrot	81
Hình 4.14. Các đường Arrott điều chỉnh (MAP) ($M^{1/\beta}$ phụ thuộc $(H/M)^{1/\gamma}$) tại các nhiệt độ khác nhau theo: (a) Mô hình Trường trung bình (MFM), (b) mô hình 3D-Heisenberg, (c) mô hình 3D-Ising và (d) mô hình trường trung bình tam tới hạn (TMFM) của mẫu $x = 0,20$.	83
Hình 4.15. Các đường Arrott điều chỉnh (MAP) ($M^{1/\beta}$ phụ thuộc $(H/M)^{1/\gamma}$) tại các nhiệt độ khác nhau theo: (a) Mô hình Trường trung bình (MFM), (b) mô hình 3D-Heisenberg, (c) mô hình 3D-Ising và (d) mô hình trường trung bình tam tới hạn (TMFM) của mẫu $x = 0,25$.	84
Hình 4.16. Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ dốc tương đối (NS) của $x = 0,20$ (a) và $x = 0,25$ (b).	84
Hình 4.17. Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ từ hóa tự phát $M_S(T)$ và nghịch đảo độ cảm từ ban đầu $\chi_0^{-1}(T)$ và các đường làm khớp tương ứng theo các Phương trình (2.47) và (2.48) của các mẫu $x = 0,20$ (a) và $x = 0,25$ (b) tại lân cận chuyển pha FM - PM.	85
Hình 4.18. Sự phụ thuộc nhiệt độ của $M_S(T)/(dM_S(T)/dT)^{-1}$ và $\chi_0^{-1}(T)/(d\chi_0^{-1}(T)/dT)^{-1}$ của mẫu $x = 0,20$ (a) và $x = 0,25$ (b). Các đường	

liền nét trong hình là đường làm khớp theo Phương trình (2.58) và (2.59).....	86
Hình 4.19. (a) Sự phụ thuộc từ trường của từ độ tại nhiệt độ T_C của mẫu $x = 0,20$ (a) và $x = 0,25$ (b). Hình phụ biểu diễn sự phụ thuộc trên theo thang ln-ln. Đường liền nét trong hình phụ là đường làm khớp theo Phương trình (2.49)	87
Hình 4.20. Các đường đồng dạng quanh nhiệt độ T_C biểu diễn $M/ \varepsilon ^\beta$ phụ thuộc $H/ \varepsilon ^{\beta+\gamma}$ với các giá trị β và γ thu được từ phương pháp MAP của mẫu $x = 0,20$ (a) và $x = 0,25$ (b). Hình phụ biểu diễn sự phụ thuộc trên theo thang log-log của các mẫu.	88
Hình 4.21. Các đường MAP của các mẫu $x = 0,20$ (a) và $x = 0,25$ (b) được dựng với giá trị β và γ phù hợp.....	88
Hình 4.22. Sự phụ thuộc nhiệt độ của biến thiên entropy từ trong các từ trường khác nhau của mẫu $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$	93
Hình 4.23. Sự phụ thuộc từ trường của biến thiên entropy từ của của mẫu $x = 0,25$ tại các nhiệt độ trong vùng trên và dưới T_G	94
Hình 4.24. Giá trị cực đại của biến thiên entropy trong các từ trường khác nhau của mẫu $x = 0,25$. Đường liền nét trong hình là đường làm khớp theo Phương trình (2.60).....	95
Hình 4.25. Sự phụ thuộc nhiệt độ rút gọn của $\Delta S_M / \Delta S_M^{max}$ của mẫu $x = 0,25$ trong các từ trường khác nhau	95
Hình 4.26. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của mẫu $x = 0,22$ trong các từ trường 1 kOe, 5 kOe và 12 kOe và đường làm khớp theo Phương trình (2.19).....	96
Hình 4.27. Sự phụ thuộc nhiệt độ của biến thiên entropy từ của mẫu $x = 0,22$ trong các từ trường 1, 5 và 12 kOe.....	96
Hình 4.28. Sự phụ thuộc nhiệt độ của biến thiên nhiệt dung đẳng áp của mẫu $x = 0,22$ trong các từ trường 1 kOe, 5 kOe và 12 kOe tính theo Phương trình (2.27))	97
Hình 4.29. Các đường cong của $\Delta S_M / \Delta S_S^{max}$ trong các từ trường 1 kOe, 5 kOe và 12 kOe trong hệ tọa độ mới của mẫu $x = 0,22$	98
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 $x = 0,25$).....	98
Hình 5.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $x = 0,02$; $x = 0,04$ và $x = 0,06$	101
Hình 5.2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $x = 0,08$ và $x = 0,12$	102

Hình 5.3. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ 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.	104
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	105
Hình 5.5. Mô hình hình thành GP	106
Hình 5.6. Các đường cong từ hóa ban đầu của mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c) đo tại các nhiệt độ khác nhau.	107
Hình 5.7. Các đường Arrott quanh T_C của mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c)..	108
Hình 5.8. Sự phụ thuộc nhiệt độ của biến thiên entropy từ của mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c)..	108
Hình 5.9. Các đường chuẩn hóa của biến thiên entropy của các mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c) theo trục tọa độ mới θ	109
Hình 5.10. Giá trị cực đại của biến thiên entropy trong các từ trường khác nhau của các mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c). Đường liền nét trong hình là đường làm khớp theo Phương trình $ \Delta S_M^{max} \sim H^n$	110
Hình 5.11. Sự phụ thuộc từ trường của từ độ tại nhiệt độ gần T_C của các mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c). Hình phụ trong các hình biểu diễn sự phụ thuộc trên theo thang ln-ln. Đường liền nét trong hình phụ là đường làm khớp theo Phương trình (2.49)	110
Hình 5.12. Các đường MAP của các mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c) được dựng với giá trị β và γ phù hợp..	111
Hình 5.13. Các đường đồng dạng quanh nhiệt độ T_C với β và γ thu được từ phương pháp biến thiên entropy từ của các mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c)..	112
Hình 5.14. Sự phụ thuộc của $M_s(dM_s(T)/dT)^{-1}$ và $\chi_0^{-1}(T)/(d\chi_0^{-1}(T)dT)^{-1}$ theo nhiệt độ và các đường làm khớp các Phương trình (2.58) và (2.59) của các mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c)..	112
Hình 5.15. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của các mẫu $x = 0,08$ (a) và $x = 0,12$ (b) trong các từ trường $H = 5, 8$ và 10 kOe và đường làm khớp theo Biểu thức (2.19)..	114
Hình 5.16. Sự phụ thuộc nhiệt độ của các đại lượng biến thiên entropy từ, biến thiên nhiệt độ đoạn nhiệt và biến thiên nhiệt dung đẳng áp của các	

mẫu $x = 0,08$ (a), (c), (e) và $x = 0,12$ (b), (d), (f) trong các từ trường $H = 5, 8$ và 10 kOe..	115
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.....	116
Hình 5.18. Giá trị cực đại của biến thiên entropy trong các từ trường khác nhau của mẫu $x = 0,08$ (a) và mẫu $x = 0,12$ (b). Đường liền nét trong hình là đường làm khớp theo Phương trình (2.60).....	117
Hình 5.19. Sự phụ thuộc nhiệt độ rút gọn của $\Delta S_M / \Delta S_M^{max}$ của các mẫu $x = 0,08$ (a) và $x = 0,12$ (b) trong các từ trường $H = 5, 8$ và 10 kOe.....	118
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 100 Oe. Hình phụ trong mỗi hình biểu diễn nghịch đảo độ cảm từ (I/χ) của các mẫu theo nhiệt độ.....	120
Hình 5.21. Cấu hình điện tử và mô men từ lý thuyết của các ion Co trong bát diện CoO_6	122
Hình 5.22. Sự phụ thuộc nồng độ pha tạp $\text{Co}(x)$ 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^{2+} và ion Co^{3+}	124
Hình 5.23. Sự phụ thuộc nồng độ pha tạp $\text{Co}(x)$ 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^{2+} và ion Co^{4+}	124
Hình 5.24. Sự phụ thuộc nồng độ pha tạp $\text{Co}(x)$ 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+}	125
Hình 5.25. 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.....	126
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 $\chi^{-1}(T) \approx (T - T_C^{Rand})^{-\lambda_{GP}}$	127

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.....	128
Hình 5.28. Sự phụ thuộc nồng độ của ion Co của mô-men từ bão hòa lý thuyết và thực nghiệm của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	129
Hình 5.29. Sơ đồ pha từ của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), trong đó FM: sắt từ, PM: thuận từ.....	130

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Họ lantanide 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 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 [1], [2], [12]. 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 [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9]. 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 phân liên kết từ bị biến mất kèm theo sự xuất hiện các cụm sắt từ trong pha thuận từ của vật liệu [3]. 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 chuyển pha loại một và loại hai 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 [11] 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 [12], [13]. 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 [14], [15], [16]. 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 [17], [18], 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 [19]. 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 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ [20], [21], [22]. 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 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 mục tiêu của luận án 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 $La_{1-x}(Ca,Sr)_xMn_{1-y}(Cu,Co)_yO_3$.”***

2. Mục tiêu nghiên cứu.

(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 tính (Co) lên các tính chất từ 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.

3. Phương pháp nghiên cứu.

Luận án được tiến hành bằng phương pháp thực nghiệm, kết hợp với phân tích số liệu bởi các mô hình vật lý khác nhau để có thể quan sát được sự xuất hiện hiện tượng đa pha từ trong vật liệu và ảnh hưởng của chúng đến các thông số vật lý khác. Các mẫu sử dụng trong luận án đều là mẫu đa tinh thể được chế tạo bằng phương pháp sol-gel hoặc phản ứng pha rắn tại trường Đại học Thái Nguyên, trường Đại học Hồng Đức, Phòng Vật lý vật liệu từ và siêu dẫn, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, trường Đại học Tôn Đức Thắng và Đại học Dongguk (Hàn Quốc). 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 đặc trưng tính chất dẫn điện, tính chất từ được tiến hành trên hệ MPMS SQUID đặt tại Viện nghiên cứu tiêu chuẩn và khoa học Hàn Quốc (Korea Research Institute of Standards and Science, KRISS),

hệ đo các tính chất vật lý (PPMS 6000) của Khoa Vật lý, Đại học Công nghệ và Sư phạm Colombia (Faculty of Physics, Technological and Pedagogical University of Colombia). Ngoài ra một số ít phép đo từ trong từ trường thấp được thực hiện trên hệ từ kế mẫu rung (VSM) của Phòng Vật lý vật liệu từ và siêu dẫn thuộc Viện Khoa học Vật liệu.

4. Nội dung nghiên cứu.

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 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ và ảnh hưởng của ion phi từ (Cu) và ion từ (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.

Bố cục của luận án

Ngoài phần danh mục các công trình đã công bố và danh mục tài liệu tham khảo, luận án có 133 trang, bao gồm phần mở đầu, 5 chương nội dung và kết luận.

Trong đó, hai chương đầu giới thiệu tổng quan về các vấn đề nghiên cứu, chương tiếp theo giới thiệu về các kỹ thuật thực nghiệm và hai chương cuối trình bày các kết quả của luận án. Cụ thể như sau:

Chương 1. Cấu trúc và tính chất từ của 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 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$

Chương 5. Ảnh hưởng của sự thay thế các 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 $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$.

5. Những đóng góp mới của luận án

- 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 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0,2; 0,22$ và $0,25$): sự xuất hiện pha Griffith trong hệ có liên quan đến sự dập tắt liên kết spin - quỹ đạo. Với mẫu $La_{0,78}Ca_{0,22}MnO_3$, đi kèm với đặc trưng trên còn có sự xuất hiện tương tác phản sắt từ mạnh. Sự xuất hiện

và triết 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 vỏ-lõi của vật liệu có kích thước na-nô.

* 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.

- 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.

- 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.

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 VẬT LIỆU MANGANITES

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

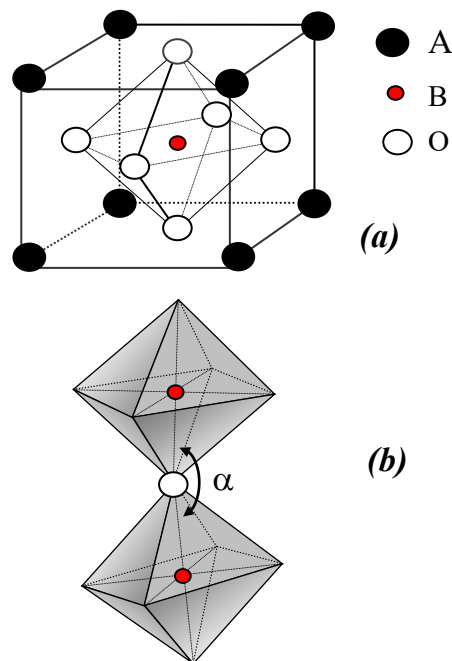
1.1.1. Cấu trúc tinh thể của manganites $Ln_{1-x}A'_xMnO_3$

Hệ vật liệu lanthanide manganites $Ln_{1-x}A'_xMnO_3$ với A' là các ion kim loại hóa trị một hoặc hai là ô-xit đa kim loại có cấu trúc perovskite ABO_3 , trong đó ion Ln và ion A' ở vị trí A và ion Mn tại vị trí B. Trong trường hợp lý tưởng, cấu trúc tinh thể kiểu perovskite của lanthanide manganites có dạng hình lập phương với các cation Ln nằm ở đỉnh của hình lập phương, ion ôxy nằm ở tâm sáu mặt hình lập phương (được gọi là các ion *ligand*) tạo thành một bát diện đều BO_6 bao quanh cation Mn nằm ở tâm của hình lập phương (Hình 1.1a).

Ôxit phức hợp ABO_3 có cấu trúc kiểu perovskite chỉ khi cation B có bán kính ion đủ bé để lọt vào lỗ hổng tám mặt do sáu ôxy tạo nên, cation A cùng với anion ôxy sắp xếp theo kiểu cầu lập phương nên bán kính ion của chúng phải tương đương nhau ($r_A \approx r_O$; $r_B \ll r_A$). Chúng ta có thể nhìn thấy được sự sắp xếp của hai bát diện kề nhau của cấu trúc trong Hình 1.1b. Trường hợp perovskite lập phương lý tưởng góc liên kết B - O - B là $\alpha = 180^\circ$ và độ dài liên kết giữa ion B và các ion ôxy ở đỉnh của bát diện là như nhau. Tuy nhiên trong trường hợp méo mạng, tùy theo thành phần hóa học của vật liệu, cấu trúc tinh thể sẽ không còn là hình lập phương, độ dài liên kết B - O sẽ không đồng nhất và góc liên kết B - O - B sẽ khác 180° và do đó làm ảnh hưởng đến các tính chất vật lý của perovskite. Mức độ ổn định của cấu trúc và sự thay đổi các loại cấu trúc tinh thể khác nhau được đặc trưng bởi “*thừa số dung hạn*” (tolerance factor) Goldschmidt (t):

$$t = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)} \quad (1.1)$$

trong đó, $\langle r_A \rangle$ và $\langle r_B \rangle$ lần lượt là bán kính ion trung bình của các ion tại vị trí A và B, r_O là bán kính ion ôxy. Tùy thuộc vào giá trị của t (tương ứng khi pha tạp) thì cấu



Hình 1.1. Cấu trúc perovskite lý tưởng (a) và sự sắp xếp của các bát diện trong cấu trúc (b).

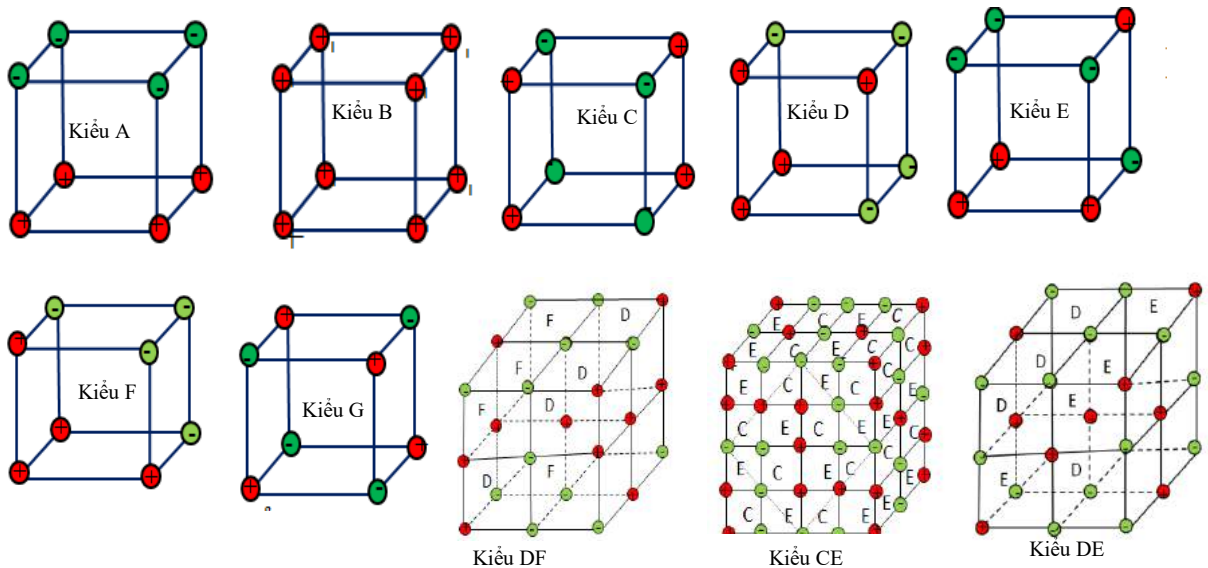
trúc tinh thể của vật liệu sẽ thay đổi. Cấu trúc perovskite được cho là bền vững khi t nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1. Khi t gần bằng 1, hệ có cấu trúc perovskite lập phương. Còn khi t giảm, cấu trúc mạng tinh thể chuyển đổi thành hệ trục thoi (orthohombic) với $0,96 < t < 1$ và sau đó đến hệ mặt thoi (rhombohedral) với $8 < t < 0,96$ [23].

Trong họ lantanide manganite, LaMnO_3 được chú ý đến nhiều vì nó là chất điện môi phản sắt từ nhưng khi thay thế một phần ion La^{3+} bởi các ion kiềm thổ hóa trị hai như Ba, Ca, Sr (gọi chung là các ion A') thì hợp chất $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ sẽ tạo ra sự thay đổi trạng thái hóa trị của các ion Mn để duy trì tính trung hòa về điện tích. Nếu như mangan trong LaMnO_3 chỉ có một trạng thái hóa trị duy nhất là +3, thì khi thay thế một phần ion La^{3+} bằng các ion hóa trị hai, một phần ion Mn^{3+} đã chuyển thành ion Mn^{4+} để cân bằng hóa trị trong hợp chất $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$, dẫn đến tồn tại đồng thời hai trạng thái hóa trị của mangan là Mn^{3+} và Mn^{4+} . Mặt khác sự không vừa khớp về kích thước ion của các ion thay thế cho ion La^{3+} sẽ dẫn đến sự biến dạng cấu trúc tinh thể tương ứng với sự thay đổi thừa số dung hạn t . Kết hợp cả hai đặc điểm trên, tính chất điện - từ của hệ pha tạp $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ biến đổi trong một khoảng rất rộng từ phản sắt từ cho đến sắt từ, từ điện môi cho tới kim loại, với rất nhiều biểu hiện vật lý hết sức phong phú.

1.1.2. Các cấu trúc từ và các pha từ trong các manganites

Rất nhiều công bố của Helmholtz và cộng sự [24], J. Jin và cộng sự [25], Xiong và cộng sự [26]... cho thấy các manganites pha tạp biểu hiện hiệu ứng từ điện trở khổng lồ và hiệu ứng từ nhiệt ngay tại nhiệt độ Curie, do đó đến nay vật liệu này vẫn tiếp tục nhận được sự quan tâm đặc biệt không chỉ trong nghiên cứu thực nghiệm mà cả nghiên cứu lý thuyết. Việc đưa ra các mô hình tương tác từ để giải thích các tính chất vật lý cũng như điều chỉnh tính chất từ của vật liệu thông qua việc điều khiển các yếu tố cấu trúc của các manganites là rất quan trọng.

Đối với các chất sắt từ không phải kim loại, tính chất từ của chúng liên quan mật thiết đến sự có mặt của các ion kim loại chuyển tiếp trong thành phần. Trong các vật liệu manganites, các ion Mn được ngăn cách đủ xa bởi các anion oxi (có bán kính khá lớn) nên có rất ít sự xen phủ quỹ đạo 3d - 3d giữa chúng một cách trực tiếp, nên cường độ tương tác trao đổi trực tiếp giữa các ion này thường là rất bé. Vì thế các tương tác gián tiếp của các ion Mn thông qua ion ôxi có ảnh hưởng chủ yếu đến tính chất điện - từ của hệ [27], [28], [29]. Đó là các tương tác siêu trao đổi (super exchange – SE) và tương tác trao đổi kép (double exchange – DE) [1]. Các tương tác điển hình này đã góp phần giải thích các tính chất vật lý của vật liệu manganites và đã được mô tả chi tiết trong một số luận án được thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam [27], [28], [29].



Hình 1.2. Cấu trúc từ kiểu *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G*, *DF*, *CE*, *DE* có thể có trong cấu trúc perovskite. Hình tròn dấu (+) màu đỏ biểu thị hướng spin lên và hình tròn dấu (-) màu xanh biểu thị hướng spin xuống [30].

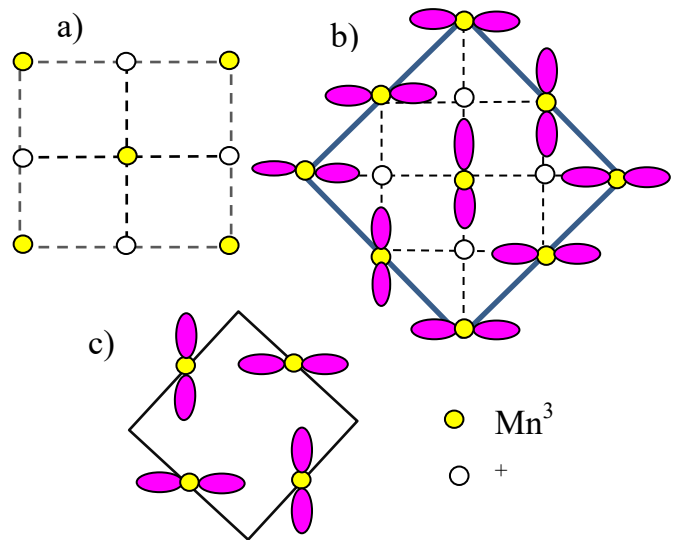
Trong hợp chất mẹ LaMnO_3 và các thành phần lân cận nó, mangan chỉ có một trạng thái hóa trị là +3, do đó chỉ tồn tại tương tác siêu trao đổi và trật tự từ là phản sắt từ (AFM) kiểu *A* (Hình 1.2). Tuy nhiên, trên Hình 1.2 cũng cho thấy ngoài kiểu *B* (trật tự sắt từ) còn tồn tại nhiều kiểu như *A*; *C*; *E*; *F*; *G* của pha phản sắt từ (AFM) và kéo theo một ô đơn vị từ được mở rộng [30].

Ngoài ra, các kiểu cấu trúc từ có thể kết hợp với nhau, ví dụ như kiểu *CE* thì được bố trí xen kẽ giữa kiểu *C* và kiểu *E*; kiểu *DE*; kiểu *DF* hay kiểu *AB* là phản sắt từ nghiêng (CAF) với AF theo trục *a*, nhưng FM theo trục *c* (Hình 1.2) [30]. Bức tranh tương tác, cấu trúc cũng như các pha điện - từ của hệ $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (*A* = Sr, Ca, Ba...) sẽ trở nên phức tạp bởi lúc này tồn tại 2 ion Mn^{3+} và Mn^{4+} với các tỷ phần khác nhau trong hệ, do đó tùy theo tỷ phần pha tạp (dẫn đến sự thay đổi tỷ phần của $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$), nhiều pha từ khác nhau sẽ xuất hiện chẳng hạn ngoài trật tự sắt từ (FM), trật tự phản sắt từ (AFM) còn xuất hiện trật tự điện tích (CO - charge ordering) và trật tự quỹ đạo (OO - orbital ordering), điều này được minh họa trên Hình 1.3 [31].

Trật tự điện tích được ưu tiên ở vùng nhiệt độ thấp cùng với nồng độ pha tạp thường là các phân số đặc biệt như $x = 1/2$; $1/8$ và $3/4$... được minh họa trên Hình 1.3(a) [31]. Chuyển pha trật tự điện tích tại nhiệt độ T_{CO} liên quan đến hiện tượng méo mạng tinh thể làm cho các điện tử dẫn 3d trở nên định xứ tại vị trí Mn và tạo thành một mạng tinh thể tuần hoàn. Kanamori [32] cũng đã chỉ ra rằng trong các

manganites với hóa trị hỗn hợp sẽ xảy ra hiện tượng méo mạng Jahn – Teller (JT) có tính định xứ.

Trật tự quỹ đạo xảy ra tại $x = 0$, khi các lớp điện tử d chiếm một quỹ đạo không đối xứng, như được minh họa trong ở Hình 1.3(b). Từ đây người ta có thể giải thích trật tự tương tác phản sắt từ kiểu A của hợp chất LaMnO_3 được xem như là trật tự quỹ đạo. Cuối cùng, Hình 1.3(c) minh họa cặp điện tích và trật tự quỹ đạo dự kiến khi $x = 1/2$. Trong dải nồng độ pha tạp $0 < x < 0,5$, tính chất sắt từ và tính chất dẫn kiểu kim loại được thiết lập và trật tự sắt từ xuất hiện theo cả ba hướng và được gọi là kiểu B như biểu diễn trên Hình 1.2.



Hình 1.3. Hình (a) trật tự điện tích của các ion Mn^{3+} và Mn^{4+} khi nồng độ pha tạp $x = 1/2$. Hình (b) trật tự quỹ đạo của d_z^2 của ion Mn^{3+} khi nồng độ $x = 0$ và Hình c) kết hợp giữa trật tự điện tích và trật tự quỹ đạo khi $x = 1/2$ [31].

Hệ quả trực tiếp của sự cạnh tranh giữa các polaron, tương tác DE và méo mạng JT đã dẫn đến sự xuất hiện nhiều pha từ với các cấu trúc khác nhau như đã trình bày ở trên và kèm theo đó là sự thay đổi về cấu trúc tinh thể, cấu trúc điện tử, tính chất từ và tính chất dẫn điện. Sự đồng thời xuất hiện và cạnh tranh lẫn nhau của nhiều pha từ làm cho các manganites xuất hiện nhiều hiện tượng vật lý thú vị. Từ các kết quả về cấu trúc tinh thể, cấu trúc điện tử, tính chất từ, tính chất điện, các nhóm nghiên cứu đã xây dựng giản đồ pha từ và các trật tự từ cho các hệ manganites. Vì có sự liên quan trực tiếp đến các kết quả sẽ được đề cập trong các Chương 4 và 5 của luận án, trong phần tiếp theo chúng tôi sẽ trình bày giản đồ pha của hệ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ và hệ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

1.2.3. Giản đồ pha của hệ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ và hệ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Hình 1.4 trình bày giản đồ pha của hệ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ do A. Urushibara và cộng sự xây dựng lần đầu tiên vào năm 1995 [10] trong dải nồng độ pha tạp $0 < x < 0,6$, sau đó được hoàn thiện bởi Fujishiro (1998) [33]. Sự thay thế La bởi các ion Sr có bán kính ion lớn hơn đã làm tăng thừa số dung hạn và gây ra sự chuyển pha cấu trúc hình thoi - trực thoi (orthohombic – rhombohedral) kèm theo với chuyển pha từ tại lân cận $x = 0,17$ [10].

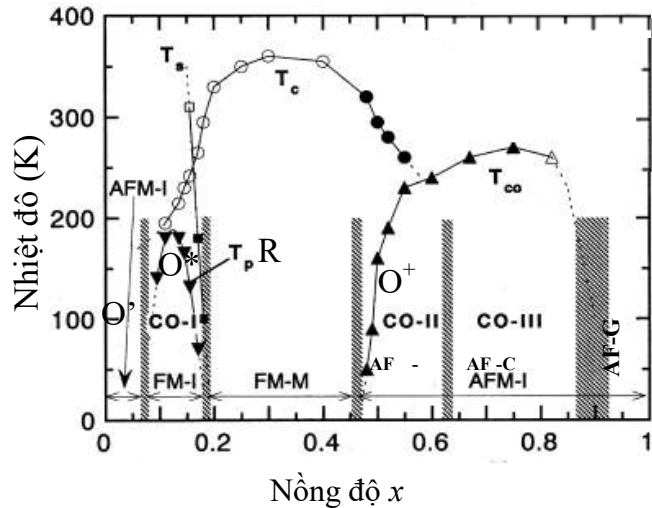
Các pha từ của hệ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ được chia làm hai vùng phân cách bởi dải nhiệt độ chuyển pha sắt từ T_C (hình tròn rỗng trên Hình 1.4) nối liền dải nhiệt độ chuyển pha trật tự điện tích T_{CO} (hình tam giác). Từ giản đồ pha này và kết hợp với các số liệu công bố về điện trở và từ trở, ảnh hưởng của nồng độ pha tạp x trong $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ có thể được tóm tắt như sau:

- Ở vùng nhiệt độ trên

nhiệt độ chuyển pha T_C và T_{CO} (hình tròn rỗng và hình tam giác trên Hình 1.4) có sự chuyển đổi từ pha thuận từ - điện môi (PM-I) sang pha thuận từ - kim loại (PM-M) xảy ra xung quanh $x = 0,3$. Nhiệt độ chuyển pha T_C (hình tròn rỗng trên Hình 1.4) tăng dần theo x và T_C đạt giá trị cực đại (~ 360 K) tại vị trí xung quanh $x = 0,3$.

- Dưới vùng nhiệt độ chuyển pha T_C và T_{CO} chúng ta thấy xuất hiện rất nhiều các pha từ khác nhau: Ở nồng độ pha tạp thấp ($0 \leq x \leq 0,1$) xuất hiện pha phản sắt từ điện môi (AFM-I) tương ứng cấu trúc trực thoi (vùng được ký hiệu O'). Trong vùng pha tạp tiếp theo $0,1 \leq x \leq 0,15$ các spin sắt xếp theo trật tự sắt từ điện môi (FM-I) và có cấu trúc trực thoi (vùng được ký hiệu O^*) sau đó là pha sắt từ kim loại (FM-M) với cấu trúc tứ diện (vùng ký hiệu R) được hình thành trong vùng pha tạp $x > 0,15$ và tăng dần cho đến giá trị $x = 0,3$. Tại nồng độ $x = 0,5$; trạng thái trật tự phản sắt từ AFM kiểu A được thiết lập và giữ ổn định. Khi nồng độ pha tạp lớn hơn, trật tự phản sắt từ được thiết lập lần lượt cũng thay đổi theo thứ tự kiểu A trong vùng CO - I sang kiểu C trong vùng CO - II và sang kiểu G trong vùng CO-III. Ngoài ra, tại các vị trí đặc biệt (nồng độ x thường là các phân số) và ở nhiệt độ thấp, giản đồ pha còn xuất hiện ba chuyển pha trật tự điện tích (CO) tại các vị trí lần lượt $x = 1/8$ (vùng CO - I), $x = 1/2$ (vùng CO - II), và $x = 2/3$ (vùng CO - III) [33].

Tiếp theo là giản đồ pha của hệ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (Hình 1.5) do Schiffer cùng cộng sự (1995) [34] và Rao cùng cộng sự (1996) [35] xây dựng dựa trên các số liệu thực nghiệm về từ độ và điện trở và cuối cùng được hoàn chỉnh bởi Cheong và Hwang (1999) [36]. Hệ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ có bán kính ion Ca^{2+} (1,16 Å) gần với bán kính của ion La^{3+} (1,18 Å) và hầu như giữ nguyên cấu trúc trực thoi (orthorhombic) cho đến nhiệt độ dưới 700 K trong cả dải nồng độ pha tạp [35].



Hình 1.4. Giản đồ pha từ của hệ

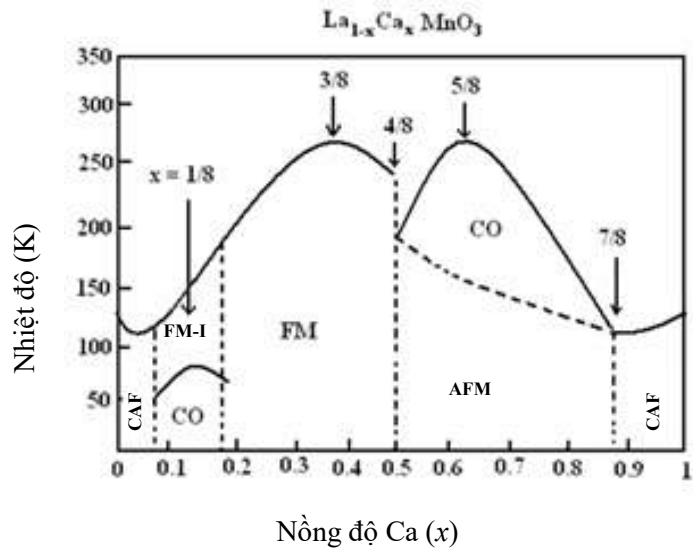
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [33].

Hình 1.5 [12] trình bày giản đồ pha điện - từ của hệ mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Đường liền nét phân định ranh giới giữa trạng thái thuận từ với các trạng thái có trật tự từ, các đường nét đứt biểu thị ranh giới giữa các pha từ tương ứng với các cấu trúc từ khác nhau. Có thể thấy, khi nhiệt độ trên 275 K các chất trong toàn bộ dải nồng độ pha tạp đều ở trạng thái thuận từ - điện môi (PM - I) thì ở vùng nhiệt độ thấp, một bức tranh đầy màu sắc tương ứng các pha từ khác nhau xuất hiện. Nếu như hai hợp chất ở biên pha là LaMnO_3 ($x = 0$) có cấu trúc phản sắt từ loại A và CaMnO_3 ($x = 1$) có cấu trúc từ phản sắt từ loại G trong toàn dải nhiệt độ thấp thì tại các giá trị của $x = N/8$ ($N = 1, 3, 4, 5$ và 7 , trạng thái từ của hệ xuất hiện nhiều đặc điểm đặc biệt thú vị như sau:

+ Với nồng độ pha tạp $x = 1/8$ ($x = 0,175$), hệ có hai chuyển pha, đầu tiên là trật tự sắt từ - điện môi (FM-I), sau đó là chuyển pha sang trạng thái trật tự điện tích (CO). Khi nồng độ x từ 0,175 đến 0,5 xuất hiện hiệu ứng CMR, vật liệu có nhiệt độ chuyển pha kim loại - điện môi (T_{MI}) gần với nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C). Cũng trong vùng nồng độ này, Papavassiliou và các cộng sự [37] sử dụng phổ kỹ thuật cộng hưởng từ hạt nhân đã quan sát thấy vùng sắt từ dưới dải nhiệt độ chuyển pha M- I (kim loại - điện môi) là không đồng nhất, nó gồm 3 vùng khác biệt: vùng sắt từ kim loại (FM-M) đồng nhất ở nhiệt độ thấp, và hai vùng còn lại là sự trộn giữa pha sắt từ kim loại (FM-M) và sắt từ điện môi (FM-I).

+ Với $x = 3/8$ (0,375), nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ đạt cực đại kèm theo đó là chuyển pha kim loại - điện môi (M-I). Trong khi đó ở vị trí $x = 5/8$ (0,625) nhiệt độ chuyển pha điện tích đạt cực đại. Tại biên pha $x = 4/8$ ($x = 0,5$) đầu tiên có chuyển pha sắt từ FM sau đó đồng thời xuất hiện cụm pha điện môi phản sắt từ và trật tự điện tích (AFM - CO) tại nhiệt độ thấp. Khi nồng độ Ca lên đến 87% trở lên trạng thái của hệ chuyển hoàn toàn sang trạng thái phản sắt từ nghiêng.

Giản đồ pha của hai hệ đều chỉ ra rằng khi x đạt giá trị xung quanh 1/3 thì trạng thái từ đạt giá trị cao nhất về cả ba phương diện: từ độ bão hòa, nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ và tính dẫn kim loại. Để giải thích các tính chất vật lý của các



Hình 1.5. Giản đồ pha từ của hệ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [12].

manganites pha tạp, tương tác trao đổi kép (DE) là chưa đủ. Các tính chất vật lý này cũng có thể bị ảnh hưởng bởi các thông số nội tại như sự không vừa khớp của kích thước cation pha tạp tại vị trí A [12], mức độ pha tạp, sự khuyết thiếu của oxy và hiệu ứng polaron do sự liên kết mạnh giữa điện tử và phonon liên quan đến méo mạng Jahn-Teller (JT). Do đó hiệu ứng méo mạng Jahn – Teller và sự tách pha [1], [2] đã được đề xuất và cũng đã được trình bày khá kỹ trong các luận án được thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam [27], [28], [29] nhằm giải thích chính xác hơn các tính chất vật lý của manganites.

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. Điều thú vị là hai hiệu ứng vật lý có nhiều ứng dụng trong thực tế là CMR và MCE cũng xuất hiện xung quanh nhiệt độ T_C . Liệu hai vấn đề trên có liên quan với nhau hay không? Đó là một câu hỏi quan trọng và là bài toán mở cho nhiều nghiên cứu gần đây của các phòng thí nghiệm vật lý trên thế giới liên quan đến chủ đề này.

Bằng cách phân tích cẩn thận các thí nghiệm liên quan đến các phép đo tính chất từ và nhiệt dung, Salamon và cộng sự [3] cho rằng từ điện trở khổng lồ chính là sự kỳ dị của các pha từ đặc biệt trong vùng lân cận nhiệt độ T_C . Tuy nhiên pha từ đặc biệt này là gì? Nó có phải là các polaron từ như đã được chứng minh bằng lý thuyết và quan sát thấy trong thực nghiệm của các nghiên cứu trước đó hay là một pha từ mới chưa từng được đề cập. Ảnh hưởng của nó đến các tính chất đã biết của manganites thực sự là một chủ đề thú vị đáng để cho các phòng thí nghiệm từ của thế giới quan tâm nghiên cứu. Thực tế là cho đến nay, mối tương quan giữa pha từ mới này và tính chất dẫn điện cũng như trạng thái chuyển trong các manganites vẫn là chủ đề của các cuộc thảo luận đang diễn ra sôi nổi và thu hút nhiều mối quan tâm của các nhà vật lý trên thế giới. 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

Trong các manganites pha tạp, do sự cạnh tranh và đồng tồn tại của tương tác sắt từ và phản sắt từ trong vùng thuận từ, nên làm xuất hiện các polaron sắt từ định xứ, tuy nhiên Griffith [3] chứng minh rằng pha từ mới này không phải là các polaron sắt từ đã biết mà là một pha từ mới mà sự tồn tại của nó được chứng minh không chỉ bằng lý thuyết mà cả thực nghiệm. Griffith là người đầu tiên chỉ ra sự tồn tại của pha từ này nên tên của ông được đặt cho nó: pha Griffith (GP) [3], [38]. Các bằng chứng thực nghiệm sau đã minh chứng cho nhận định đó:

- (i) Phát hiện tín hiệu cộng hưởng sắt từ (FMR) yếu trên nền tín hiệu cộng

hưởng electron trên dải nhiệt độ T_C trên mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,125$) [4] như chỉ ra trên Hình 1.6.

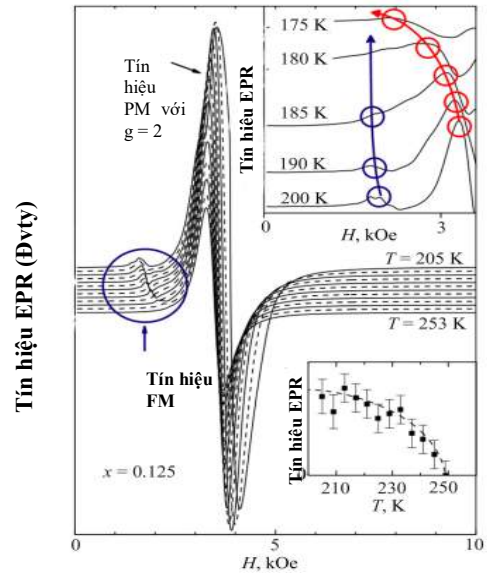
(ii) Sự xuất hiện dải từ dị thường trong vùng thuận từ nên vùng này không tuân theo định luật Curie-Weiss.

(iii) Các giá trị tham số tới hạn của chúng khác với mô hình lý thuyết chuyển pha bậc hai.

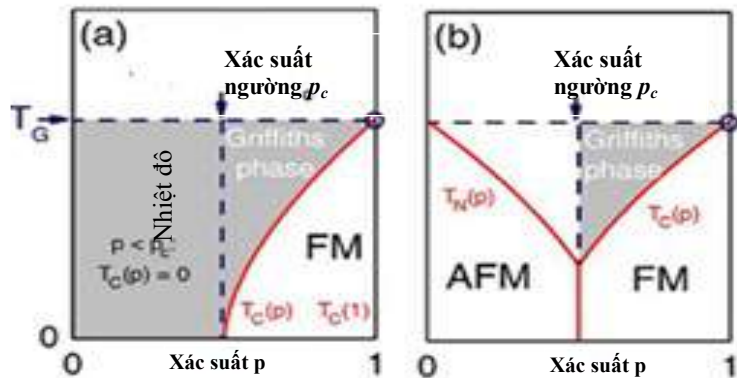
Trong nội dung phần này chúng tôi chủ yếu đề cập đến các mô hình vật lý liên quan quá trình xuất hiện đám sắt từ trong vùng thuận từ làm xuất hiện pha từ mới – GP. Dấu hiệu, đặc trưng, cách xác định và gián đồ xuất hiện pha Griffith trong một số hệ manganites được trình bày chi tiết sau đây.

1.2.1. Pha Griffith và mô hình Griffith

Trong nghiên cứu của mình, Griffith (1969) [3] 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)** [3]. Griffith đã chứng minh về mặt lý thuyết rằng xác suất tồn tại các cụm sắt từ trong vùng nhiệt độ $T_C < T < T_G$ là có thể xảy ra và tính chất dị thường này chỉ tồn tại trong các mẫu sắt từ Ising pha loãng ngẫu nhiên (Hình 1.7) [39]. Một cách



Hình 1.6. Phổ cộng hưởng điện tử spin (ESRP) của hệ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,125$) trong dải nhiệt độ 205 K - 253 K [4], [41].



Hình 1.7. Sơ đồ biểu diễn mối quan hệ giữa nhiệt độ và xác suất $p(a)$ theo mô hình Ising pha loãng từ a) và theo mô hình Ising ngẫu nhiên b) [39], [41].

đơn giản, hãy xét một hệ spin Ising với các spin có thể hướng “lên” hoặc “xuống”. Hamiltonian của hệ chứa các tương tác trao đổi J_{ij} giữa các cặp spin lân cận gần nhất i, j [40]:

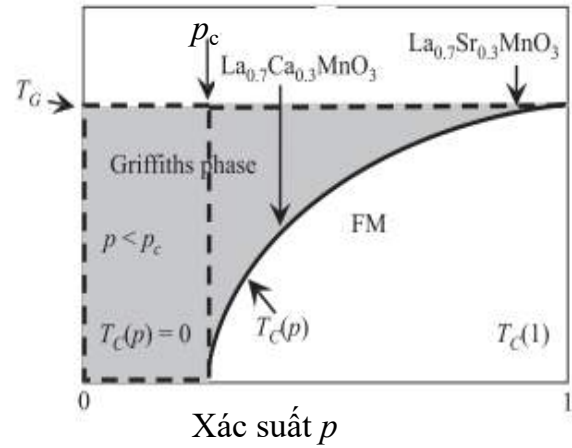
$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} S_i S_j \quad (1.2)$$

Theo mô hình này, hệ số tương tác J_{ij} giữa các spin có hai giá trị là J và 0 với các xác suất tương ứng là p và $(1-p)$. Mỗi quan hệ giữa nhiệt độ và xác suất p được chỉ ra trong ra trong Hình 1.7 [39], [41]. Nếu $p < p_c$, trật tự sắt từ quãng dài không được thiết

lập, trong khi với $p \geq p_c$, pha trật tự sắt từ quãng dài tồn tại tại nhiệt độ rút gọn $T_C(p)$ dưới nhiệt độ Curie $T_C(p=1)$, trong đó xác suất ngưỡng có giá trị là p_c . Nhiệt độ này chính là nhiệt độ Griffith (T_G). Trong vùng $T_C(p) < T < T_C$ hệ tồn tại các cụm sắt từ trong pha thuận từ và được xem là pha Griffith. Hình 1.8 [4] trình bày vị trí (tương đối) của nhiệt độ Curie của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LCMO) với $T_C(p) = 220$ K và hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO) với $T_C(p) = 370$ K theo mô hình Ising pha loãng từ.

Tiếp theo lý thuyết của Griffith, Bray [42] đã mở rộng thêm bằng cách cho rằng bất kỳ một phân bố liên kết từ nào có tác dụng làm giảm nhiệt độ chuyển pha từ và xuất hiện trạng thái dị thường trong vùng nhiệt độ giữa T_C^{rand} và T_G thì vùng này được gọi là pha Griffith. Do ảnh hưởng đó, pha Griffith được hình thành trong vùng nhiệt độ giữa trạng thái trật tự hoàn toàn ở trên T_C và trạng thái bất trật tự dưới T_G . Đây chính là vùng thuận từ song ở đó có sự tồn tại của các cụm sắt từ. Nghiên cứu tiếp theo của Burgy và cộng sự [43] còn cho thấy do sự cạnh tranh giữa pha sắt từ kim loại và trật tự điện tích (hoặc phản sắt từ) trong lân cận vùng chuyển pha của mẫu cũng thúc đẩy sự hình thành pha Griffith.

Như vậy theo các quan điểm trên, pha Griffith chỉ xuất hiện trong các hệ spin phù hợp với mô hình Ising ngẫu nhiên. Về nguyên tắc, mô hình này có thể được áp dụng cho các hợp kim hai thành phần tồn tại đồng thời pha sắt từ và các pha phi từ. 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. Điều này có nghĩa rằng trong các hệ trộn pha, tồn tại trạng thái tương tự như thuận từ Heisenberg trong khoảng nhiệt độ trên T_C không thể được gọi là pha



Hình 1.8. Sơ đồ biểu diễn mối quan hệ giữa nhiệt độ và xác suất $p(a)$ theo mô hình Ising pha loãng từ và vị trí nhiệt độ $T_C(p)$ của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ và $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ [4].

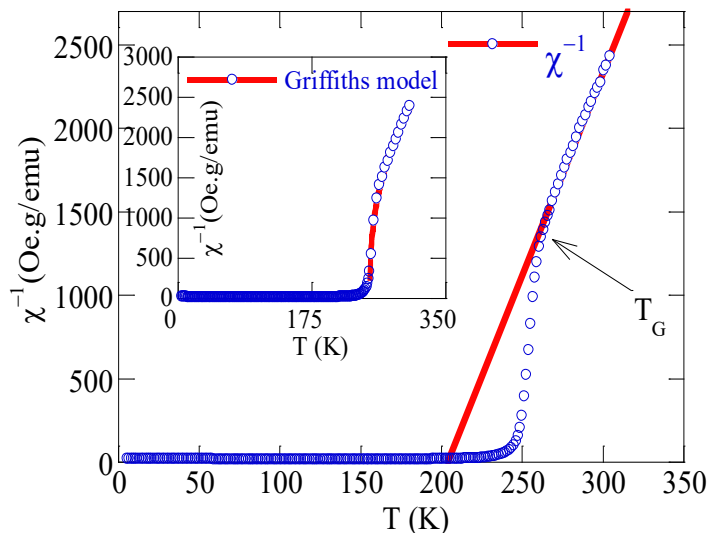
Griffith theo nghĩa hẹp. Tuy nhiên, Rosenberg [44] lưu ý rằng việc mô tả chính xác sự xuất hiện pha Griffith không chỉ cho hệ ba chiều Heisenberg, mà còn ngay cả với mô hình Ising phản sắt từ đến nay vẫn còn nhiều vấn đề đang được tiếp tục nghiên cứu và thảo luận. Do đó ngoài mô hình GP ban đầu (mô hình Ising pha loãng từ và mô hình Ising ngẫu nhiên như đã trình bày trên) 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 theo mô hình Griffith như đã trình bày trên, 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 định xứ 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.

Dấu hiệu nhận biết đơn giản nhất của pha Griffith chính là quan hệ phi tuyến giữa nghịch đảo cảm ứng từ và nhiệt độ trong pha thuận từ. Hình 1.9 [45] cho thấy một trong các đặc trưng của GP là sự lệch khỏi định luật Curie - Weiss của nghịch đảo cảm ứng thuận từ $\chi^{-1}(T)$ trong từ trường thấp tại nhiệt độ $T \approx T_G > T_C$. Đây là một trong dấu hiệu quan trọng của pha GP [39]. Sự phụ thuộc mạnh vào từ trường của $\chi^{-1}(T)$ và sự xuất hiện đỉnh trong phổ cộng hưởng thuận từ thường được giải thích bởi sự hình thành GP trong manganites. Tuy nhiên dấu hiệu này là chung cho cả pha Griffith và các polaron sắt từ trong vùng thuận từ. Mặt khác, phần lớn các nghiên cứu về nguyên nhân xuất hiện pha Griffith trong các manganites gắn liền với các bất trật tự gây ra do sự thay thế ion đất hiếm bởi các ion kim loại hóa trị hai, do đó để phân biệt đâu là pha Griffith, đâu là các polaron sắt từ vẫn là câu hỏi chưa được giải đáp rõ ràng nên cần đưa ra các tiêu chuẩn và dấu hiệu khác để nhận biết sự tồn tại của GP trong mẫu.

Kết hợp với các nghiên cứu thực nghiệm của nhiều tác giả, chúng tôi có thể đưa ra các đặc trưng của GP trong các manganites và chúng thường xuất hiện đồng thời như sau [3], [46]:



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 [45].

(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 xuất hiện của các cụm sắt từ định xứ 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: $\chi^{-1}(T) = C/(T - \theta_{CW})$ trong đó C là hằng số Curie và θ_{CW} là nhiệt độ Weiss (Hình 1.10 [47]). 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 [3], [41], [48]: $\chi^{-1}(T) \approx (T - T_C^{Rand})^{1-\lambda_{GP}}$, $0 < \lambda_{GP} < 1$

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

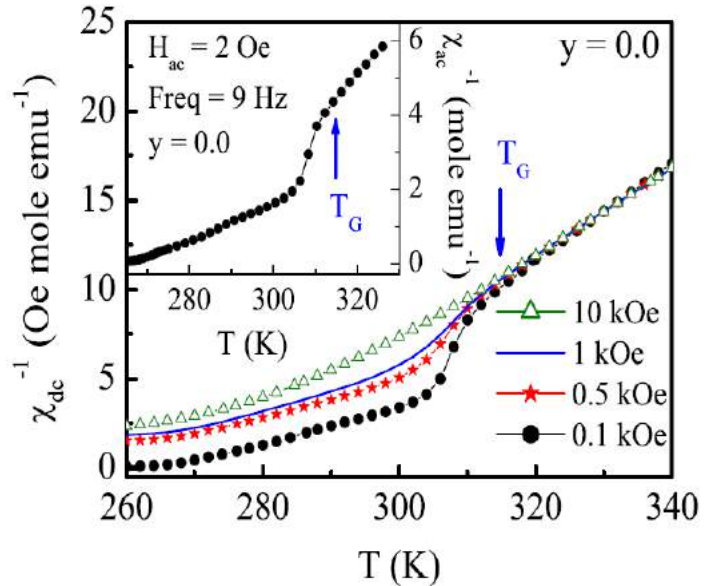
Nghiên cứu của Zhou cùng các cộng sự [46] và nghiên cứu Salamon và cộng sự [3] đã đưa ra bằng chứng xác định sự tồn tại của GP là bốn đặc tính trên phải xuất hiện đồng thời. Tuy nhiên về sau, nhiều nghiên cứu bổ sung thêm một số tiêu chuẩn nhận diện GP thông qua từ độ tự phát và các tham số chuyển pha. Vấn đề này sẽ được chúng tôi tiếp tục trình bày ở chương sau.

Như đã biết, trong vùng thuận từ thuần túy của các vật liệu từ, sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ một chiều $\chi^{-1}(T)$ tuân theo hàm Curie-Weiss [40]:

$$\chi^{-1}(T) = C/(T - \theta_{CW}) \quad (1.3)$$

trong đó $C = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3k_B}$ là hằng số Curie; θ_{CW} là nhiệt độ Weiss và μ_{eff} là moment từ

hiệu dụng thực nghiệm. Khi có sự hiện diện của pha Griffith, hàm Curie – Weiss chỉ đúng trong vùng nhiệt độ trên T_G và mối quan hệ tuyến tính không còn thỏa mãn



Hình 1.10. Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ cảm từ một chiều trong mẫu $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_3$ ($y = 0,0$) ở từ trường khác nhau. Với $H = 10$ kOe, sự phụ thuộc này tuân theo định luật Curie – Weiss [47].

trong vùng $T_C < T < T_G$ (Hình 1.11) [41]. Sự lệch khỏi quy luật tuyến tính Curie - Weiss là do sự xuất hiện các cụm sắt từ định xứ 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 trong vùng này như đã đề cập ở trên. Do đó để xác định chính xác có phải sự bất thường này là pha Griffiths hay không, trước hết cần phải sử dụng mô hình pha Griffiths được mô tả bởi [3], [41], [48]:

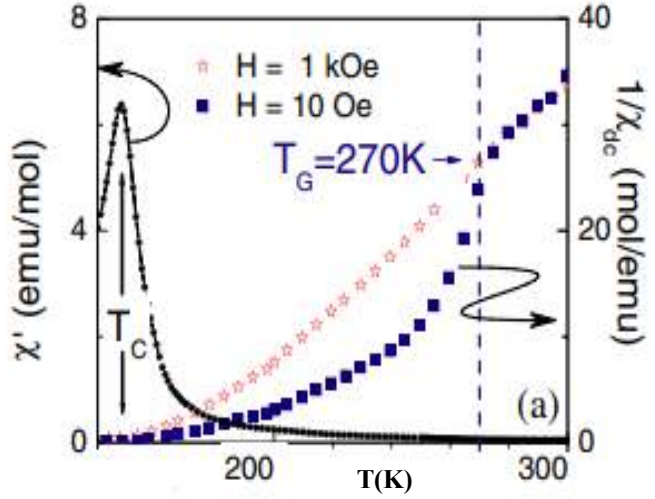
$$\chi^{-1}(T) \approx (T - T_C^{Rand})^{-\lambda_{GP}}, 0 < \lambda_{GP} < 1 \quad (1.4)$$

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} tiến đến không trong vùng thuận từ.

Từ sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ một chiều $\chi^{-1}(T)$ và mô hình GP, chúng ta có thể xác định các thông số liên quan của GP, bao gồm: Nhiệt độ bất trật tự từ T_C^{Rand} , nhiệt độ Griffiths (T_G) (thể hiện hình chỉ mũi tên ngang trên Hình 1.11 [41]) và hệ số Griffiths (λ_{GP}).

Tuy nhiên trong nhiều trường hợp, giá trị của λ_{GP} thu được từ Phương trình (1.4) lại không có ý nghĩa vật lý, do đó để xác định chính xác giá trị này, A. K. Pramanik và A. Banerjee [47] đã đề xuất phương pháp khác nhằm khắc phục sai sót trên, đó là biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ $(T - T_C^{Rand})$ của nghịch đảo cảm ứng từ một chiều $\chi^{-1}(T)$ theo thang log-log. Các giá trị của hệ số mũ trong vùng GP và vùng thuận từ (λ_{GP} và λ_{PM}) thu được từ hệ số của các đường thẳng làm khớp trong hai vùng tương ứng. Theo phương pháp này, λ_{PM} được tính với giả thiết là $\theta_{CW} = T_C^{Rand}$, sau đó hiệu chỉnh T_C^{Rand} để λ_{PM} tiến gần đến không. Điều này có nghĩa ở trên nhiệt độ T_G pha GP biến thành pha thuận từ hoàn toàn và hệ tuân theo định luật Curie - Weiss. Với giá trị của T_C^{Rand} thu được giá trị tương ứng của λ_{GP} cũng được tìm thấy.

Rõ ràng có thể thấy sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo cảm ứng từ một chiều $\chi^{-1}(T)$ theo quy luật lũy thừa ở Phương trình (1.4) khác với quy luật Curie - Weiss, trong đó có số mũ λ_{GP} là hệ số Griffiths cho phép xác định độ lệch khỏi trạng thái Curie - Weiss do sự hình thành các cụm sắt từ định xứ trên nền thuận từ



Hình 1.11. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ của mẫu $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ trong các từ trường 10 Oe và 1 kOe [41].

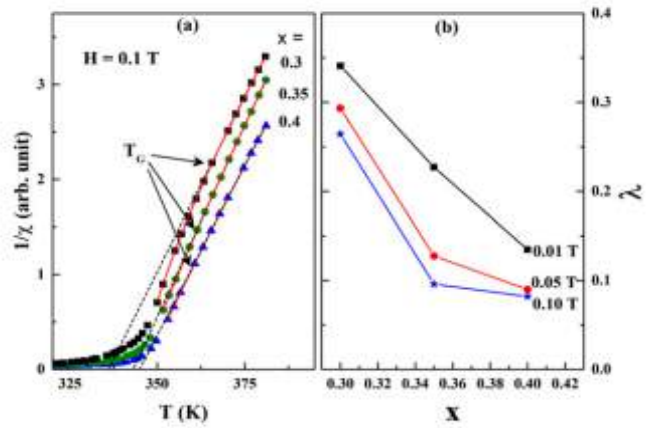
(PM) trong vùng nhiệt độ trên T_C . Giá trị của λ_{GP} phù hợp với điều kiện xuất hiện GP trong các manganites là $0 < \lambda_{GP} < 1$. Giá trị của λ_{GP} là thước đo độ lệch so với giá trị trạng thái FM “thuần nhất”. Do đó, giá trị càng cao của λ_{GP} tương ứng với trạng thái mất trật tự hơn, ngược lại giá trị thấp của λ_{GP} tương ứng với tỷ phần bé của GP. Ảnh hưởng của nồng độ chất thay thế và độ lớn của từ trường lên giá trị của λ_{GP} được thể hiện trong Hình 1.12 [49]. Trạng thái mất trật tự lớn nhất cũng như độ lệch khỏi định luật Curie - Weiss của nghịch đảo cảm ứng thuận từ $\chi^{-1}(T)$ lớn nhất được quan sát thấy trong mẫu $x = 0,3$ (Hình 1.12 (a)) tương ứng với giá trị λ_{GP} lớn ((Hình 1.12 (b)) và với sự tăng nồng độ x ở vị trí A cho thấy trạng thái mất trật tự bị triệt tiêu tương ứng giá trị của λ_{GP} thấp.

Trạng thái GP chỉ được quan sát trong vùng nhiệt độ $T_C < T < T_G$. Tỷ phần GP được mô tả theo công thức sau [47]:

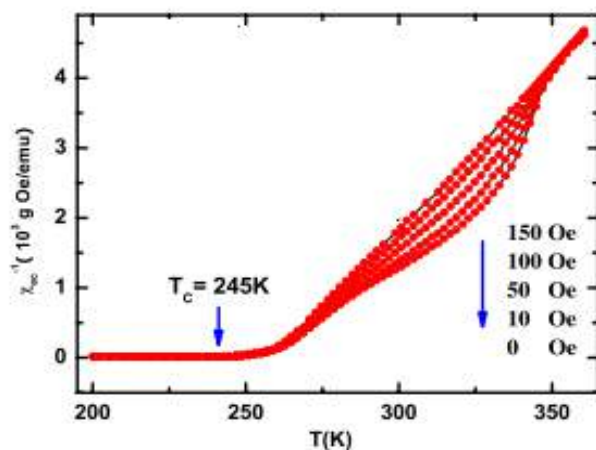
$$\%GP = \frac{T_G - T_C}{T_C} \cdot 100 \quad (1.5)$$

Sagar Ghorai và cộng sự [50] trong nghiên cứu gần đây đã thấy rằng cả hai giá trị λ_{GP} và GP% của mẫu khối đa tinh thể $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ đều giảm khi từ trường tăng. Cụ thể λ_{GP} được tìm thấy là 0,29; 0,24 và 0,12 và %GP cũng giảm tương ứng là 15%, 13% và 12% khi từ trường tác dụng tăng 10 Oe; 50 Oe và 100 Oe.

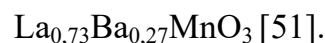
Hình 1.13 [51] trình bày sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo cảm ứng từ xoay chiều của mẫu $\text{La}_{0,73}\text{Ba}_{0,27}\text{MnO}_3$ trong từ trường tác dụng từ 0 – 150 Oe. Tại từ



Hình 1.12. (a) Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ và (b) sự phụ thuộc của λ_{GP} với nồng độ thay thế $x = 0,3; 0,35$ và $0,40$ trong các trường khác nhau trong hệ



Hình 1.13. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo cảm ứng từ một chiều trong từ trường tăng dần 0 – 150 Oe của mẫu



trường 150 Oe pha GP đã bị dập tắt hoàn toàn, khi đó nghịch đảo độ cảm từ tăng tuyến tính tuân theo định luật Curie-Weiss.

Từ nghiên cứu của Deisenhofer và cộng sự [41], chúng ta có thể xác định sự xuất hiện của pha GP 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 vùng 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 của GP và nhiệt độ bất trật tự T_C^{Rand} là nhiệt độ giới hạn dưới của GP.

+ Trong vùng thuận từ, với cường độ từ trường tác dụng thấp, định luật Curie – Weiss không nghiệm đúng, nghịch đảo độ cảm từ một chiều $\chi(T)$ tuân theo phương trình $\chi^{-1}(T) \approx (T - T_C^{Rand})^{1-\lambda_{GP}}$, $0 < \lambda_{GP} < 1$, và khi từ trường có cường độ đủ lớn, sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ một chiều $\chi(T)$ tuân theo định luật Curie – Weiss. Từ việc làm khớp số liệu của $\chi(T)$ theo Phương trình (1.4), chúng ta có thể tìm được hệ số Griffiths λ_{GP} thỏa mãn điều kiện ($0 < \lambda_{GP} < 1$). Lưu ý T_C^{Rand} , λ_{PM} và λ_{GP} chỉ có thể tìm được chính xác theo phương pháp của A. K. Pramanik và A. Banerjee [47].

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 pha GP với 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, trong đó mô men thuận từ hiệu dụng lý thuyết (μ_{eff}^{theo}) trong các manganites $\text{Ln}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ được tính bằng công thức [52]:

$$\mu_{eff}^{theo} = \sqrt{(1-x)(\mu_{eff}^2 \text{Mn}^{3+}) + x\mu_{eff}^2 (\text{Mn}^{4+})} \quad (1.6)$$

với $\mu_{eff}(\text{Mn}^{3+}) = 4,9 \mu_B$ và $\mu_{eff}(\text{Mn}^{4+}) = 3,87 \mu_B$ [52].

Mối quan hệ hằng số Curie C với giá trị thực nghiệm của spin hiệu dụng S_{eff} trên nhiệt độ T_C và mô-men từ hiệu dụng (μ_{eff}^{exp}) được xác định bằng công thức [40]:

$$C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S_{eff} (S_{eff} + 1)}{3k_B} = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (1.7)$$

trong đó S_{eff} là spin hiệu dụng, μ_{eff}^{exp} là momen từ hiệu dụng, g là hệ số Lande, k_B là

hằng số Boltzmann, và μ_B là magneton Bohr. Từ các số liệu thực nghiệm $\chi^{-1}(T)$ chúng ta có thể xác định được hằng số C và sau đó tính toán được các giá trị μ_{eff}^{exp} và S_{eff} theo Công thức (1.7).

Để phân biệt GP với các polarons thì bốn tiêu chuẩn như đã trình bày phải xuất hiện đồng thời để đảm bảo cho sự xuất hiện các pha Griffith.

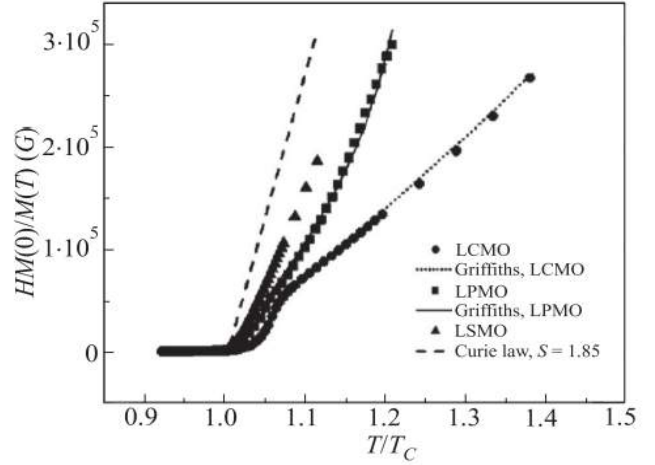
Hình 1.14 [5] biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ rút gọn (T/T_C) của nghịch đảo độ cảm từ rút gọn $\chi(T)$ được chuẩn hóa bởi từ độ

bão hòa nhiệt độ thấp $M(0)$ của một vài manganites $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO); $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LCMO) và $\text{La}_{0,66}(\text{PbCa})_{0,34}\text{MnO}_3$ (LPMO) theo mô hình Griffith. Đường nét đứt biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ của một chất sắt từ cổ điển (spin trung bình ($S_{eff} = 1,85$) và $T_C = 360$ K) thể hiện sự phù hợp với định luật Curie – Weiss được viết lại [5]:

$$\frac{H.M(0)}{M(T)} = \frac{M(0)}{\chi} = \frac{3k_B T_C}{g\mu_B(S_{eff} + 1)} \left(\frac{T}{T_C} - 1 \right) \quad (1.8)$$

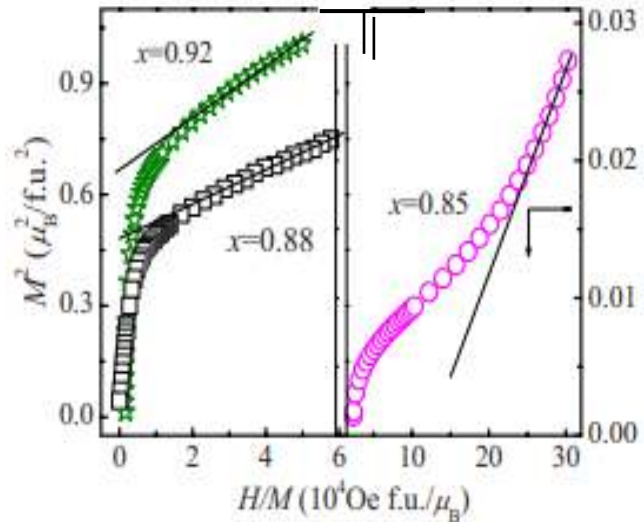
Đường liền nét là kết quả của pha Griffiths từ số liệu thực nghiệm của các mẫu với spin hiệu dụng ước tính bằng $S_{eff} = 3,5$ cho LSMO và $S_{eff} = 6$ cho LCMO, lớn hơn nhiều spin lý thuyết của ion Mn là $S_{eff} = 1,85$ (spin trung bình của $S_{Mn^{4+}} = 3/2$ và $S_{Mn^{3+}} = 2$). Điều này chứng tỏ trạng thái từ của mẫu trong vùng thuận từ là do sự đóng góp của vùng sắt từ chứa nhiều hơn hai ion Mn. Đây là các đám sắt từ (FM clusters) phân bố riêng chứ không phải là các liên kết tương tác giữa các ion sắt từ thông thường. Ngoài ra, Salamon cũng xác định trật tự tương tác sắt từ khoảng dài tồn tại trên mẫu. Sự tồn tại của trật tự sắt từ quãng ngắn ($\sim 10 - 20$ Å) ở trên nhiệt độ T_C trong mẫu $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ đã được phát hiện bằng phép đo tán xạ neutron (SANS) góc hẹp bởi Teresa và cộng sự [53]. Các thực nghiệm tán xạ neutron đàn hồi của Hennion và các cộng sự [54] cũng đã phát hiện ra sự có mặt của các đám sắt từ có bán kính xấp xỉ 9 Å trong hệ LCMO.

Như đã trình bày trong phần trên, một dấu hiệu quan trọng khác để nhận biết pha GP là sự tồn tại các cụm sắt từ trật tự quãng ngắn nên sẽ không có từ độ tự phát



Hình 1.14. Sự phụ thuộc nhiệt độ rút gọn T/T_C của nghịch đảo độ cảm từ $\chi^{-1}(T)$ nhân với từ độ bão hòa trong mẫu (LSMO); (LCMO) và (LPMO) [4].

trong vùng $T_C < T < T_G$. Do đó theo đề xuất của Tong và cộng sự [55], một hệ thỏa mãn tiêu chí trên thì có thể kết luận là GP xuất hiện trong mẫu. Họ đã nghiên cứu chi tiết sự xuất hiện GP trong hệ $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ và quan sát thấy rằng với các mẫu xuất hiện GP thì từ độ tự phát bằng 0 (ví dụ mẫu $x = 0,85$ trong Hình 1.15) trong vùng $T_C < T < T_G$, trong khi với các mẫu không có GP thì từ độ tự phát khác 0 (ví dụ mẫu $x = 0,92$ và $0,88$ trong Hình 1.15). Đây là một trong những tiêu chí quan trọng kèm thêm giúp cho việc nhận diện GP chính xác hơn.



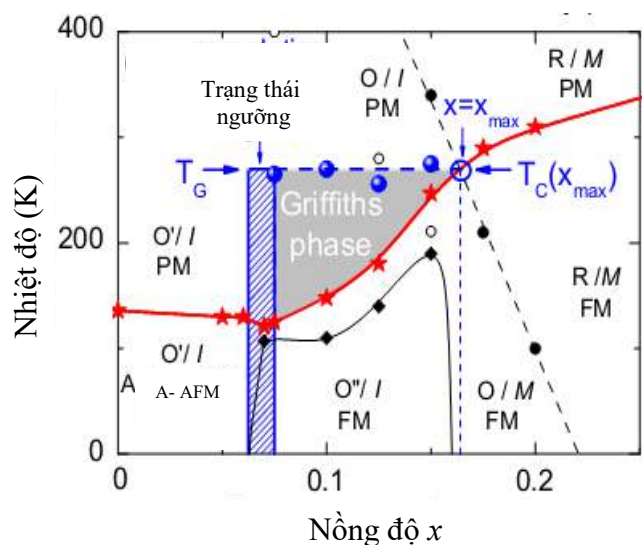
Hình 1.15. Đường Arrott tại 10 K của hệ mẫu $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0,8 \leq x \leq 0,92$) [55].

Kể từ khi phát hiện GP trong các manganites, nhiều nghiên cứu hệ thống đã được thực hiện nhằm xây dựng giản đồ pha có GP của các hệ. Các nghiên cứu này hầu hết thực hiện trên các manganites và cobatiles, vì hai hệ này thể hiện hầu hết các tính chất từ đặc trưng của các vật liệu từ cấu trúc giải thích nguyên perovskite. Trong phần này, chúng tôi chỉ trình bày giản đồ pha của một vài hệ và nguyên nhân hình thành GP của chúng.

1.2.3. Giản đồ pha Griffith trong một số hệ manganites

Pha Griffiths đã được được báo cáo trong phạm vi các manganites pha tạp dựa trên nhiều phép đo vật lý. Sự hiện diện của nó phản ánh ảnh hưởng của các trạng thái bất trật tự trong quá trình chuyển pha phức tạp của các manganites và các thông số liên quan. Chúng bao gồm cả nguồn gốc của sự triệt tiêu nhanh chóng các đặc trưng của pha Griffiths bởi từ trường.

Hình 1.16 trình bày giản đồ pha từ của hệ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$,



Hình 1.16. Sơ đồ biểu diễn giai đoạn xuất hiện pha GP trong sơ đồ pha nhiệt độ (T) và nồng độ (x) của hệ mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [41].

trong đó pha GP xuất hiện trong dải $0,06 \leq x \leq 0,16$. Giản đồ được xây dựng bởi J. Deisenhofer cùng các cộng sự [41] dựa trên kết quả các phép đo cộng hưởng từ spin (ESR) và độ cảm từ theo nhiệt độ. Quan sát từ hình này có thể thấy T_G là giao điểm giữa đường biên nhiệt độ chuyển pha T_C (đường màu đỏ) với đường biên giữa pha trật tự điện tích và pha trật tự sắt từ (đường nét đứt màu đen) tương ứng với xác suất $p(x_{\max}) = 1$ được tìm thấy ở $x = 0,16$. Từ giản đồ pha, Burgy và cộng sự [43] cho rằng do sự cạnh tranh giữa pha sắt từ kim loại và trật tự điện tích (hoặc phản sắt từ) trong lân cận vùng chuyển pha của mẫu, thúc đẩy sự xuất hiện của pha Griffith. Xác suất ngưỡng được xác định có giá trị là $p_C = 0,3116$ [41] tại dải nồng độ x hẹp từ $0,06 < x_c < 0,075$ (vùng gạch sọc màu xanh). Theo lý thuyết Griffith, nếu $p < p_C = 0,3116$ tương ứng $x < x_c$ ($0,06 < x_c < 0,075$), pha GP không được thiết lập, trong khi với $p \geq p_C$, pha trật tự sắt từ quãng dài tồn tại tại nhiệt độ rút gọn $T_C(p)$ ($p_C = 0,3116$, $x = 0,06$) dưới nhiệt độ Curie T_C ($p = 1$; $x = 0,16$), đây chính là vùng xuất hiện GP. Khi nồng độ $x > 0,16$ pha Griffiths biến mất. Tuy nhiên vùng xuất hiện GP cũng không tuân theo mô hình Ising như nghiên cứu của Oleaga và cộng sự [56] và Vojta [57]. Các nghiên cứu này cho thấy khi $x < 0,1$ hệ tuân theo mô hình 3D-Heisenberg, khi $x > 0,28$ hệ thuộc mô hình 3D-Ising và hệ không tuân theo bất kỳ mô hình phổ quát nào cho các giá trị còn lại của x . Deisenhofer cùng các cộng sự [41] cho rằng sự dập tắt các bất trật tự kết hợp với sự thay đổi các biến dạng Jahn-Teller (JT) tinh là nguyên nhân chính sinh ra GP. Nguyên nhân của sự bất trật tự là do sự thay thế ngẫu nhiên của La^{3+} bởi ion Sr^{2+} . Biến dạng JT thường được quan sát thấy từ sự biến dạng hình học của bát diện trong cấu trúc perovskite, phát sinh từ sự thay đổi trạng thái năng lượng của điện tử mức e_g của ion Mn^{3+} , trong khi mức e_g của Mn^{4+} là trống, do đó không có các điện tử JT. Biến dạng này còn được gọi là biến dạng JT động. Tuy nhiên cặp đôi $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ cũng tạo ra biến dạng JT yếu hơn vì chúng có cặp điện tử - lỗ trống dùng chung, và thường được gọi là các “dimer” [58] hoặc “dimeron” [59]. Như vậy hàng rào thế mà điện tử phải vượt qua sẽ lớn hơn cho trường hợp các ion Mn^{3+} cô lập và sự có mặt của ion Mn^{4+} trong mẫu sẽ làm giảm các biến dạng JT động. Nếu các “dimeron” được tạo ra trên nhiệt độ T_C , chúng ta sẽ quan sát thấy sự lệch khỏi định luật Curie-Weiss của nghịch đảo độ cảm ứng từ một chiều của hệ và bản thân các “dimeron” cũng làm tăng cường tương tác trao đổi kép thông qua các điện tử dẫn. Xung quanh nhiệt độ T_C , các “dimeron” sẽ hình thành các cụm sắt từ nhỏ và sự phát triển của các cụm này tương tự như quá trình khuếch tán trong giới hạn kết tụ [50]. Sự hình thành các cụm spin phụ thuộc vào số lượng các biến dạng mạng cục bộ và sự sẵn có của các cặp điện tử - lỗ trống trong hợp chất. Xác suất $p(x)$ để tồn tại liên kết FM tăng tỷ lệ theo nồng độ x , bởi vì sự gia tăng số lượng của cặp tương tác $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ đã tăng cường

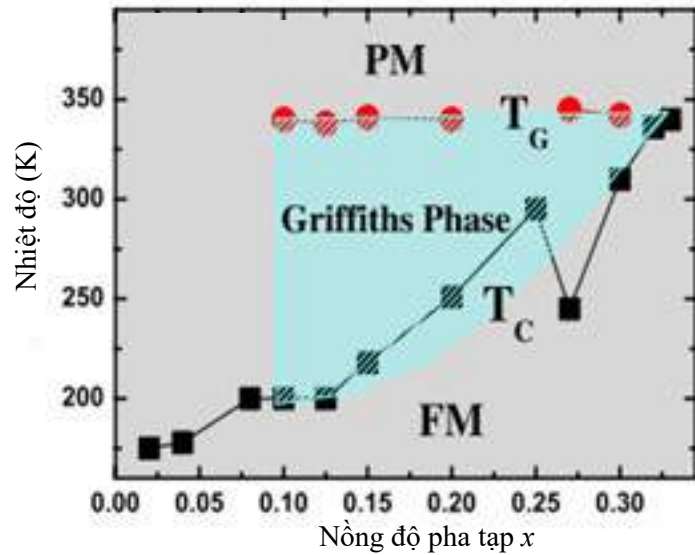
trao đổi kép - tương tác FM. Méo mạng Jahn-Teller (JT) chỉ xảy ra từ các ion Mn^{3+} , do đó khi nồng độ ion Mn^{4+} tăng lên, méo mạng JT giảm xuống và trạng thái trật tự tăng lên.

Hình 1.17 [6] là giản đồ pha xuất hiện pha Griffiths cho hệ đơn tinh thể $La_{1-x}Ba_xMnO_3$. Giản đồ pha được xây dựng từ các phép đo cộng hưởng từ spin (ESR) của Eremina và cộng sự cùng với các kết quả thực

nghiệm của nghiên cứu trình bày trong [6]. Giản đồ pha cho thấy pha Griffith chỉ xuất hiện trong dải nồng độ $0,1 \leq x \leq 0,33$ (vùng ký hiệu màu xanh). Khi tăng nồng độ Ba, nhiệt độ T_C tăng (trừ mẫu $x = 0,27$), tuy nhiên lưu ý tại nồng độ pha tạp $x = 0,27$ nhiệt độ T_C giảm xuống và bằng 245 K. Giá trị này nằm giữa nhiệt độ T_C của mẫu pha tạp Ca và pha tạp Sr ở cùng nồng độ $x = 0,27$. Các tham số tới hạn gần mô hình Heisenberg hơn khi x giảm từ 0,3 xuống 0,27. Tuy nhiên, pha Griffiths vẫn còn tồn tại tại nồng độ này nhưng rất bé và bị triệt tiêu ngay trong từ trường thấp 150 Oe và giá trị $\lambda_{GP} = 0,170$ nhỏ hơn rất nhiều so với giá trị được báo cáo trong manganites pha tạp khác (λ_{GP} từ 0,3 - 0,8).

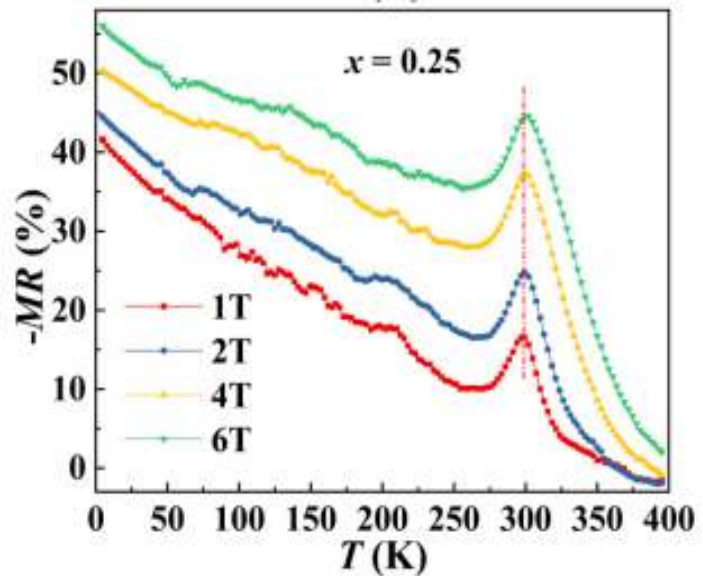
Sự hình thành GP trong hệ này cũng có nguyên nhân tương tự như trường hợp của hệ $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, tuy nhiên các tác giả [6] đã xem xét chi tiết ảnh hưởng của thừa số dung hạn “ t ” lên sự thay đổi cấu trúc tinh thể của mẫu. Giá trị của t và độ lệch chuẩn $\sigma^2 = \sum y_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2$ cung cấp một cách định lượng độ bất trật tự cấu trúc của hệ đang xét. Sử dụng công thức này, các tác giả nhận thấy GP chỉ xuất hiện trong các mẫu có cấu trúc trực thoi, với $0,92899 \leq t \leq 0,94687$ tương ứng với $0,0762 \leq \sigma \leq 0,2997$, tức là cấu trúc ít suy biến hơn, cho thấy các biến dạng do cấu trúc gây ra bị dập tắt. Như vậy các bất trật tự phát sinh từ độ lớn của σ tại vị trí của A tương ứng với sự hình thành và phát triển của GP trong hệ.

Đồng thời, Jiang và cộng sự [6] cho rằng pha Griffith không phải là điều kiện tiên quyết cho sự hình thành hiệu ứng CMR trong hệ $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($0,10 \leq x \leq 0,33$). Tong và cộng sự [55] cũng cho rằng pha Griffith không nhất thiết phải gắn



Hình 1.17. Giản đồ pha biểu diễn giai đoạn xuất hiện pha GP trong giản đồ pha của đơn tinh thể $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($0,10 \leq x \leq 0,33$) [6].

liên với hiệu ứng CMR trong các manganites. Họ chỉ ra rằng các vùng biến dạng do ứng suất kết hợp với sự dập tắt các bất trật tự trong cấu trúc có thể là một cách tiếp cận khác để tìm hiểu sự xuất hiện của các pha Griffith. Trong các manganites, các liên kết từ cục bộ giữa các ion Mn có thể bị thay đổi bởi sự thay thế một phần ion Mn bởi các ion khác. Sự thay thế này có ảnh hưởng mạnh đến quá trình tách pha và làm xuất

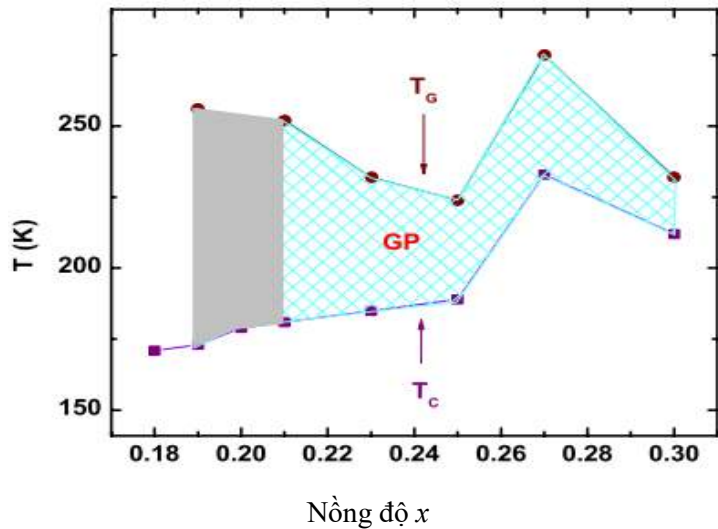


Hình 1.18. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ trở của mẫu đa tinh thể $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ trong các từ trường khác nhau [60].

hiện hiệu ứng CMR trong vật liệu manganites. Kết quả của sự thay thế ấy phụ thuộc vào trạng thái hóa trị và sự không đồng nhất về mặt hóa học của các ion pha tạp. Bên cạnh đó, các hiệu ứng khác như hiệu ứng từ nhiệt (MCE) cũng xuất hiện khi thực hiện sự thay thế này. Ngoài ra các tác giả cũng quan sát thấy pha Griffith trong các vật liệu này. Vì thế hiệu ứng CMR cần phải được khảo sát trong mối tương quan với sự xuất hiện của pha Griffith được sinh ra từ các quá trình nhiệt động học kết hợp với các hiệu ứng sinh ra do sự pha tạp ion như hiệu ứng tách pha, hiệu ứng pha loãng mạng từ và hiệu ứng tự bẫy (self-trapping) và sự hình thành của các polaron. Báo cáo gần đây của Zhang và cộng sự [60] đã cho rằng do sự xuất hiện GP, điện trở suất trong các mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($0,15 \leq x \leq 0,25$) đã thay đổi đáng kể tại nhiệt độ chuyển pha T_C trong các từ trường khác nhau, hiệu ứng từ trở (MR) được tăng cường trong vùng nhiệt độ GP và đặc biệt, hiệu ứng từ trở (MR) lớn nhất tại nhiệt độ phòng ($MR \sim 44,7\%$ ở 60 kOe) được quan sát thấy trong mẫu với nồng độ $x = 0,25$ (Hình 1.18). Rõ ràng sự xuất hiện GP và vai trò của nó lên CMR vẫn đang tiếp tục là chủ đề được nghiên cứu.

Hình 1.19 là giản đồ biểu diễn giai đoạn xuất hiện pha Griffith trong hệ mẫu khối $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0,18 \leq x \leq 0,3$). Giản đồ được xây dựng trên các kết quả thực nghiệm của Jang và các cộng sự [61]. Như đã trình bày trong Hình 1.5 chuyển pha kim loại - điện môi (M – I) (cũng là vùng màu xám Hình 1.19) xuất hiện trong dải nồng độ $0,19 \leq x_c \leq 0,20$, đặc biệt với nồng độ $x = 1/8$, hệ tồn tại hai trạng thái sắt từ điện môi và trật tự điện tích. Điều thú vị là sự xuất hiện pha GP cùng các đặc trưng

gần ranh giới này có thể gắn với “sự mất trật tự” (disorder) các cụm sắt từ bắt đầu ngay sau vùng xám này (vùng $0,19 \leq x_c \leq 0,20$). Pha GP được giới hạn là vùng vạch gạch màu xanh, trong đó giới hạn trên là dải nhiệt độ T_G (là nhiệt độ GP cũng là nhiệt độ chuyển pha PM) và giới hạn dưới là dải T_C (dưới). Pha Griffith chấm dứt gần với ranh giới chuyển pha kim loại – điện môi (M – I) ở nồng độ $x = 0,33$.



Hình 1.19. Biểu đồ pha biểu diễn sự xuất hiện pha GP trong $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0,18 \leq x \leq 0,33$) [61].

Sự biến mất của các bất trật tự là nguyên nhân tạo ra GP trong hệ, trong đó sự phân bố một cách ngẫu nhiên của các ion với các bán kính khác nhau tại vị trí A đã ảnh hưởng lớn đến độ không vừa khớp của các ion thay thế. Như vậy bên cạnh ảnh hưởng của méo mạng JT động do ion Mn^{3+} gây ra, sự không vừa khớp của các bán kính ion thay thế làm thay đổi độ lớn của góc liên kết Mn-O-Mn và độ dài liên kết Mn-O. Sự thay đổi này làm cho các phân mạng sắt từ Mn-O-Mn càng thêm mất trật tự. Hơn thế nữa, các bất trật tự từ cũng bị ảnh hưởng bởi các nguồn gốc hóa học của các ion thay thế tại vị trí của Mn và A. Tuy nhiên cả hai đều có tác dụng riêng biệt. Sự thay đổi các ion tại A gây ra: (i) sự thay đổi cấu trúc hoặc thừa số dung hạn (t), (ii) thay đổi độ lệch chuẩn (σ^2) của bán kính ion và (iii) thay đổi tỷ số $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Sự phân bố góc liên kết và độ dài liên kết bị ảnh hưởng bởi tất cả các yếu tố này. Hầu hết các nghiên cứu gần đây liên quan đến GP trong manganites là do các bất trật tự từ sự thay thế ion tại vị trí A, song chưa quan tâm đến vai trò của sự thay đổi liên kết Mn-O-Mn, do đó mặc dù có nhấn mạnh đến rối loạn cấu trúc do sự đóng góp từ các yếu tố khác nhau, nhưng dường như vẫn chưa có sự đồng thuận về nguyên nhân chính xác gây ra sự bất trật tự trong các hệ có GP.

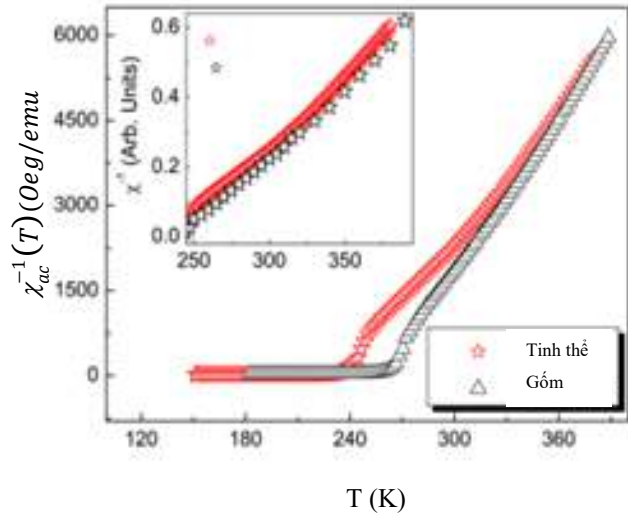
Rõ ràng cấu trúc vùng GP của hệ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ có sự khác biệt khi so sánh với hệ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ và $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$. Vùng GP có xu hướng thu hẹp khoảng cách giữa T_C và T_G khi pha tạp Ca được tăng lên về mức “tối ưu” tại nồng độ pha tạp $x = 0,33$. Qua biểu đồ pha của của ba hệ, chúng ta có thể nhận thấy rằng pha GP rõ ràng chỉ xuất hiện ở nồng độ pha tạp thấp. Hệ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ chỉ xuất hiện trong dải nồng độ rất thấp từ $0,06 \leq x \leq 0,16$ trong khi đó hệ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ và $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ được mở rộng lên đến $x = 0,33$. Các yếu tố như vậy cũng thể hiện trong $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$,

trong khi với hệ $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, các giá trị T_G được báo cáo hầu như không đổi (chúng giảm khoảng 6% trong dải nồng độ từ $x = 0,85$ đến $0,9$) [61]. Cũng tại vùng nồng độ này, trên dải nhiệt độ chuyển pha M - I theo phân tích giản đồ pha Hình 1.5, vật liệu có nhiệt độ chuyển pha kim loại - điện môi (T_{MI}) gần với nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C). Sự xuất hiện của pha kim loại đi kèm với CMR.

Mô hình Griffiths sau này đã được tổng quát hóa cho các trường hợp hợp tương tác từ bị đứt gãy (broken), bao gồm cả mô hình GP trong giới hạn lượng tử. Trong mô hình GP cổ điển, các liên kết trao đổi bị phá vỡ ngẫu nhiên nhưng khi bị phá vỡ, chúng vẫn cố định tương đối trong mạng tinh thể. Điều này không phù hợp trong các manganites được pha tạp. Liên kết giữa các ion $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ phụ thuộc vào sự định hướng của các spin lõi ($S = 3/2$). Năng lượng trao đổi kép cho một cặp $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ phụ thuộc vào tương tác bên ngoài. Khi mức độ trật tự địa phương gia tăng (ví dụ: trong ảnh hưởng của từ trường bên ngoài), năng lượng trao đổi kép tăng lên. Điều này dẫn đến sự ổn định và tăng trưởng của cụm sắt từ và độ dẫn điện của cụm sắt từ tăng lên. Kết quả là một cụm sắt từ có thể hình thành lớn hơn dự kiến so với các mô hình GP cổ điển. Bên cạnh đó tính chất chuyển và các tham số tới hạn trong dải nhiệt độ từ $T_C(p) < T < T_G$ không phù hợp với lý thuyết (Landau) về chuyển pha bậc hai, do đó để nghiên cứu điều kiện xuất hiện pha Griffith và ảnh hưởng của nó đến các tính chất chuyển cần thiết lập các quan hệ tỷ lệ, sự hỗ trợ của phương pháp nhóm tái chuẩn hóa và phương pháp mô phỏng để xác định các tham số tới hạn. Từ bộ các số mũ tới hạn này, trật tự tương tác từ được phân loại theo các mô hình đặc trưng.

Tuy còn có nhiều ý kiến khác nhau, song phần lớn các báo cáo gần đây đều giải thích sự xuất hiện pha Griffith trong các manganites pha tạp là do sự kết hợp giữa hiệu ứng ứng suất do sự không vừa khớp bán kính ion tại vị trí thay thế và sự dập tắt các bất trật tự trong mẫu, điều này tạo nên các spin sắt từ trong vùng thuận từ. Vì thế so sánh với các vật liệu đơn tinh thể, GP có thể được tăng cường bởi trạng thái bất trật tự lớn hơn trong các vật liệu đa tinh thể [62] và [63]. Salamon và cộng sự [3] đã nghiên cứu mô hình vật lý “pha Griffith” trong tinh thể $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ bằng cách phân tích cẩn thận các thí nghiệm liên quan đến các phép đo tính chất từ, nhiệt dung và cho rằng “*Từ điện trở khổng lồ chính là sự kỳ dị Griffith*”. Tuy nhiên cần lưu ý ở đây là bằng chứng về chuyển pha từ loại một (FOMT) trong hệ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ với $0,25 \leq x \leq 0,35$ chỉ được phát hiện trong các báo cáo [62], [63] sau thời điểm công bố giả thuyết của Salamon và cộng sự về sự tương quan giữa CMR và pha Griffith. Sự tồn tại đồng thời pha sắt từ và thuận từ trong một khoảng nhiệt độ nào đó trên T_C trong các hệ chuyển pha từ loại một là không phù hợp với sự hình thành và phát triển pha Griffith ở nhiệt độ dưới T_G , bởi các hệ chuyển pha từ loại

một hầu hết là các hệ ba chiều Heizenberg [3], [39]. Các phép đo chi tiết về sự phụ thuộc nhiệt độ của độ cảm từ xoay chiều $\chi_{ac}(T)$ và từ độ trong khoảng nhiệt độ rộng hơn được trình bày trong [64] đã cho thấy tính chất phi tuyến của $\chi_{ac}^{-1}(T)$ ở vùng thuận từ trong mẫu gốm $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. Để giải thích, Souza và cộng sự [64] lập luận rằng trong trường hợp này sự xuất hiện của các polaron sắt từ nhỏ (do trao đổi kép giữa các cặp ion Mn) đã làm tăng mật độ



Hình 1.20. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo cảm ứng từ một chiều của mẫu đơn tinh thể và gốm $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ [65].

của pha sắt từ trong quá trình làm lạnh mẫu nên đã làm thay đổi hằng số Curie. Ở vùng nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ Curie, những polaron bắt đầu tương tác và gây ra tính phi tuyến ở vùng thuận từ khi mẫu bị làm lạnh thêm. Trong khi đó, nghiên cứu toàn diện về tính chất từ, cộng hưởng sắt từ (FMR) và cộng hưởng thuận từ điện tử (EPR) của cả mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ đơn tinh thể và gốm, các tác giả trong [65], [66] đã chứng minh có sự khác biệt đáng chú ý trong trạng thái thuận từ của hai mẫu. Mối quan hệ giữa nhiệt độ và độ nghịch đảo của cảm ứng từ trong vùng thuận từ là hết sức tuyến tính trong khoảng nhiệt độ từ 350 K đến 600 K trong mẫu đơn tinh thể (Hình 1.20) [65]. Sự khác nhau này là do trong mẫu đơn tinh thể có sự hiện diện đồng thời của các polaron trật tự tĩnh và các polaron trật tự động. Cả hai đều nảy sinh từ trật tự điện tích trong pha thuận từ của mẫu. Các polaron trật tự tĩnh xuất hiện dưới nhiệt độ 400 K đã làm cho tương tác trao đổi giữa các ion là không đồng nhất và trạng thái này xảy ra đặc biệt mạnh ngay trên nhiệt độ T_C . Ảnh hưởng phức tạp của tương tác sắt từ và các polaron mạng tĩnh tương ứng với sự xuất hiện quan hệ phi tuyến của $\chi_{dc}^{-1}(T)$ trong mẫu đơn tinh thể ngay trên nhiệt độ T_C . Tuy nhiên cần lưu ý ở đây là quan hệ phi tuyến bắt đầu tại nhiệt độ T_G ở hai mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ đơn và đa tinh thể lại khác nhau đến 24 K. Nhưng khi tiến hành làm khớp dải nhiệt độ $T > T_C$ của $\chi_{dc}^{-1}(T)$ bởi Phương trình (1.4) thì đều thu được cùng một giá trị $\lambda_{GP} = 0,32$ cho cả hai mẫu. Giá trị này đúng bằng giá trị thu được của Salamon và cộng sự trên mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ đa tinh thể [3]. Mặc dù giá trị của λ_{GP} nằm trong điều kiện xuất hiện của pha Griffith ($0 < \lambda_{GP} < 1$) [3], [39], [41],

[42], [43] song giá trị này chỉ phù hợp với pha Griffith lượng tử trong trường hợp đặc biệt của các fermion ở gần $T = 0$ [64]. Như vậy theo quan điểm của các tác giả này, pha GP không xuất hiện trong vật liệu chuyển pha loại một $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ đơn và đa tinh thể.

Ngoài ra, như đã trình bày, một trong các dấu hiệu của pha GP là sự lệch khỏi luật Curie - Weiss của nghịch đảo cảm ứng thuận từ $\chi(T)$ trong từ trường thấp tại nhiệt độ $T \approx T_G > T_C$ [39]. Tuy nhiên cần lưu ý rằng trạng thái từ dị thường trong khoảng nhiệt độ $T_C < T < T_G$ cũng quan sát thấy trong các hệ không đồng nhất về hóa học. Các hệ này chứa các cụm sắt từ với kích thước tương đối lớn với nhiệt độ Curie lớn hơn so với hệ cùng thành phần nhưng đồng nhất về mặt hóa học. Đặc biệt là trong nhiều trường hợp sự xuất hiện của pha Griffith lại làm biến mất hiệu ứng CMR. Điều này đặt ra một vấn đề là pha Griffith xuất hiện có nguồn gốc nhiệt động học hay là do sự không đồng nhất về mặt hóa học của các mẫu? Sự không đồng nhất nội tại hoặc ngoại lai có vai trò khác nhau trong các mẫu, trong đó sự không đồng nhất nội tại như đã biết là có nguồn gốc nhiệt động [3], chúng thường bị ảnh hưởng bởi từ trường tác dụng, nhiệt độ và các yếu tố khác và điều này đã được dự đoán theo mô hình tách pha và khác biệt với các hiện tượng không đồng nhất có nguyên nhân từ bên ngoài [67].

Sự phụ thuộc mạnh vào từ trường của $\chi(T)$ và sự xuất hiện đỉnh trong phổ cộng hưởng thuận từ thường được giải thích bởi sự hình thành GP trong manganites. Trong các hợp chất có sự hiện diện của pha Griffith, nhiệt độ Curie phụ thuộc vào thành phần của các ion pha tạp [46], do đó có thể nói nguyên nhân tồn tại pha Griffith đang là một vấn đề còn tranh luận [6], [41], [43], [46], [55], [61]. Phần lớn các nghiên cứu về nguyên nhân xuất hiện pha Griffith trong các manganites gắn liền với các bất trật tự gây ra do sự thay thế ion đất hiếm bởi các ion kim loại hóa trị hai, do sự kết hợp giữa hiệu ứng ứng suất do sự không vừa khớp bán kính ion tại vị trí thay thế và sự dập tắt các bất trật tự trong mẫu, điều này tạo nên các spin sắt từ trong vùng thuận từ. Vì thế so sánh với các vật liệu đơn tinh thể, GP có thể được tăng cường bởi trạng thái bất trật tự lớn hơn trong các vật liệu đa tinh thể [69].

Từ các phân tích giản đồ pha GP các hệ trên, chúng ta có thể nhận thấy các kiểu bất trật tự khác nhau có thể sinh ra các trạng thái GP khác nhau bao gồm cả độ bất trật tự cao của các vật liệu đa tinh thể xuất hiện trong các vật liệu nano manganites như $\text{Sm}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$ [70], $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ [71]. Tuy vậy, nguyên nhân sinh ra GP từ các bất trật tự này thực ra cũng chưa được hiểu biết một cách đầy đủ.

Như vậy, qua giản đồ pha của của ba hệ mẫu LSMO, LBMO và LCMO chúng ta nhận thấy rằng pha GP rõ ràng 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 [3], [50], [70], [72]. Thậm chí về sau, một số báo cáo còn cho thấy pha Griffith còn xuất hiện trong các vật liệu nano manganites như: $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ [46], $\text{Sm}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$ [70], $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ [71], $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,1}\text{Ca}_{0,1}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ [73], $\text{Pr}_2\text{CoMnO}_6$ [74]... Các hiệu ứng bề mặt và sự tách pha trên bề mặt các hạt nano từ được cho là nguyên nhân gây ra sự xuất hiện của GP trong các hệ nano [46].

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 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$) và hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ 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.

Kết luận Chương 1

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 được xuất hiện là do sự hình thành các cụm spin sắt từ trong pha thuận từ nên trật tự sắt từ quăng ngắn định xứ trong nền thuận từ của mẫu. Sự xuất hiện GP liên quan đến hiệu ứng từ điện trở khổng lồ và từ nhiệt lớn. Dấu hiệu, cách xác định GP và các mô hình lý thuyết nhằm giải thích sự xuất hiện của nó trong các manganites cũng đã được đề cập đến. Sự xuất hiện các dị thường phụ thuộc rất mạnh vào thành phần hóa học của vật liệu, đặc biệt là các vật liệu manganites pha tạp. Tùy theo thành phần, nồng độ của các ion pha tạp và nhiệt độ nung thiêu kết, cấu trúc của vật liệu có thể là cấu trúc lập phương (cubic), trực giao (orthorhombic), tứ giác (hexagonal)... và ứng với mỗi cấu trúc khác nhau có thể có hoặc không có sự xuất hiện các dị thường này.

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

2.1. Hiệu ứng từ nhiệt (MCE)

Hiệu ứng từ nhiệt (magnetocaloric effect – MCE) lần đầu tiên được nhà vật lý người Đức Warburg tìm thấy vào năm 1881. Từ những phân tích quá trình nhiệt động của hiệu ứng từ nhiệt, Debye (1926) và W. Giaque (1927) đã đưa ra một quan điểm táo bạo là ứng dụng hiệu ứng này để xây dựng một hệ thống làm lạnh theo chu trình làm lạnh [75]. Năm 1933, hệ thống làm lạnh đầu tiên được W.F.Giaque và đồng nghiệp của ông là D. P. MacDougall chế tạo thành công [75]. Năm 2017, hãng Cooltech đã giới thiệu một tủ làm mát từ 500 lít đầy đủ chức năng với tải trọng 30 kg và nhiệt độ không khí bên trong tủ là +2°C. Điều đó đã chứng minh rằng điện lạnh từ là một công nghệ đã trưởng thành, có khả năng thay thế các giải pháp làm lạnh bằng khí nén cổ điển. So sánh với chu trình làm lạnh bằng cách nén khí, chu trình làm lạnh dựa trên MCE hiệu quả, kinh tế và dễ tiếp cận hơn [76].

2.1.1. Cơ sở nhiệt động lực học của hiệu ứng từ nhiệt

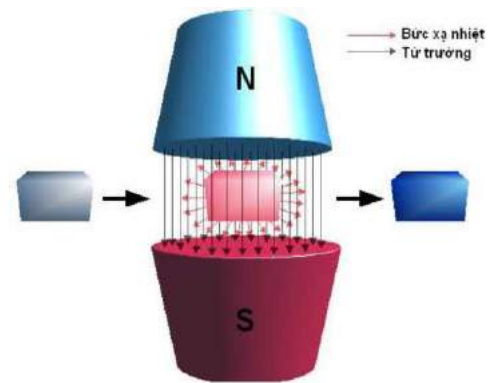
Khi vật liệu từ được đưa vào từ trường, các mô-men từ sẽ có xu hướng sắp xếp định hướng theo từ trường. Hiệu ứng từ nhiệt chính là sự thay đổi nhiệt độ trong quá trình đoạn nhiệt của một vật liệu từ dưới tác dụng của từ trường ngoài. Hình 2.1 minh họa bằng hình ảnh hiệu ứng từ nhiệt. Bản chất của hiện tượng này là sự thay đổi entropy từ của hệ do sự tương tác của các phân mạng từ với từ trường ngoài.

Theo nhiệt động lực học, trong vật liệu từ, entropy của nó được coi như là một tổng của ba sự đóng góp [77]:

$$S(T, H) = S_m(T, H) + S_L(T, H) + S_e(T, H) \quad (2.1)$$

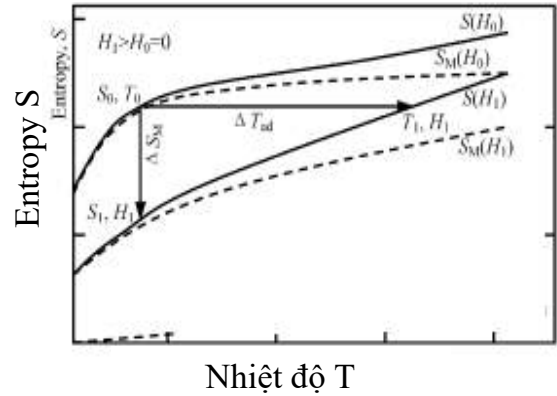
Trong đó S_m là entropy liên quan đến trật tự từ (entropy từ), S_L là entropy liên quan đến nhiệt độ của hệ (entropy mạng) và S_e là entropy liên quan đến trạng thái của điện tử (entropy điện tử). Thường S_e bé và không ảnh hưởng bởi từ trường nên có thể bỏ qua.

Hình 2.2 [77] là sơ đồ $S - T$ thể hiện mối quan hệ giữa entropy từ S và nhiệt độ T như sau: Khi vật liệu bị từ hóa, mô-men từ của chúng có xu hướng sắp xếp theo từ trường (tức là tăng mức độ trật tự) làm cho entropy từ bị giảm (đường mũi tên thẳng đứng hướng xuống dưới trong Hình 2.2 [77] thể hiện entropy giảm). Do tổng entropy của vật liệu không đổi nên entropy của mạng tinh thể phải tăng lên để



Hình 2.1. Mô phỏng về hiệu ứng từ nhiệt.

bù vào sự giảm của entropy từ. Do vậy vật nóng lên trong quá trình từ hóa ở điều kiện đoạn nhiệt hay dẫn đến tăng nhiệt độ ΔT_{ad} của khối vật liệu và được minh họa là đường mũi tên nằm ngang trong Hình 2.2 [77]. Ngược lại, khi vật liệu bị khử từ, mô-men từ của chúng lại có xu hướng sắp xếp một cách hỗn độn làm cho entropy từ của vật tăng lên. Theo nguyên lý bảo toàn entropy, entropy mạng tinh thể phải giảm đi để bù trừ phần tăng đó và làm vật bị lạnh đi khi bị khử từ.



Hình 2.2. Biểu đồ $S - T$ mô tả về sự phụ thuộc nhiệt độ của entropy S trong vật liệu sắt từ khi từ trường biến thiên từ $H_0 = 0$ đến $H_1 > H_0$ [77].

Như vậy trong hai quá trình trên, nhiệt độ của vật thay đổi trái chiều. Sự thay đổi nhiệt độ (ΔT_{ad}) trong quá trình đoạn nhiệt và sự thay đổi entropy từ trong điều kiện đẳng nhiệt là hai tham số chủ yếu được sử dụng để xác định đặc tính MCE của vật liệu từ.

MCE có thể được nghiên cứu bằng cách tiếp cận nhiệt động lực học qua hệ thức Maxwell hoặc Clausius-Clapeyron [78]. Các hệ thức Maxwell chủ yếu được sử dụng trong chuyển pha từ loại hai. Để suy ra các hệ thức Maxwell, chúng ta bắt đầu với biểu thức tính nội năng của một hệ từ tính tuân theo định luật thứ nhất của nhiệt động lực học:

$$dU = TdS - pdV + HdM \quad (2.2)$$

Trong đó, U là nội năng, V là thể tích, S là tổng entropy và M là độ từ hoá của vật liệu. Thông thường, các nghiên cứu thực nghiệm được thực hiện ở áp suất không đổi nhưng nhiệt độ và từ trường thay đổi, dẫn đến năng lượng tự do Gibbs của một hệ vật liệu từ cô lập đặt trong từ trường H , tại nhiệt độ T và áp suất p có thể được biểu diễn như sau:

$$G(T, H, p) = U - TS + pV - HM \quad (2.3)$$

Lấy vi phân hàm G ta được:

$$dG = dU - d(TS - pV + HM) = Vdp - SdT - MdH \quad (2.4)$$

Lấy đạo hàm bậc hai của hàm G theo T và đạo hàm bậc hai của hàm G theo từ trường H :

$$\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,p} = - \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{H,p} = - \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H,p} \quad (2.6)$$

Từ Phương trình (2.5) và (2.6) ta có thể thu được hệ thức Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (2.7)$$

Lấy tích phân hai vế theo từ trường từ H_1 đến H_2 , ta thu được biểu thức xác định độ biến thiên entropy từ do sự thay đổi từ trường:

$$\Delta S_M = [S_{H_1}(T) - S_{H_2}(T)]_T = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.8)$$

Dấu của đạo hàm sẽ xác định dấu của biến thiên entropy từ ΔS_M .

Nhân cả hai vế của (2.7) với $T.dS$ kết hợp với các phương trình cơ bản $CdT = dQ$ và $dQ = -TdS$, sau đó lấy tích phân theo H từ H_1 đến H_2 ta được độ biến thiên nhiệt độ đoạn nhiệt:

$$\Delta T_{ad} = [T_{H_1}(S) - T_{H_2}(S)]_S = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C(T,H)} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.9)$$

Như vậy, theo các nguyên lý nhiệt động lực học về mối quan hệ giữa từ và nhiệt thì dưới tác dụng của từ trường, các đại lượng đặc trưng của MCE như biến thiên entropy từ (ΔS_M), biến thiên nhiệt độ đoạn nhiệt (ΔT_{ad}), biến thiên nhiệt dung đẳng áp ($\Delta C_{P,H}$) của vật liệu sẽ thay đổi. Đây là các cơ sở lý thuyết quan trọng để ứng dụng hiệu ứng từ nhiệt vào kỹ thuật làm lạnh.

MCE có thể được quan sát thấy cực đại trong các Biểu thức (2.8) và (2.9) khi độ từ hóa thay đổi đột ngột, tức là giai đoạn cực đại sẽ gần với giai đoạn chuyển tiếp pha.

Ngoài các các đại lượng đặc trưng như biến thiên entropy từ (ΔS_M), biến thiên nhiệt độ đoạn nhiệt (ΔT_{ad}), biến thiên nhiệt dung đẳng áp ($\Delta C_{P,H}$) cho phép xác định độ lớn của của MCE, một đại lượng quan trọng khác đặc trưng cho khả năng làm lạnh của vật liệu là khả năng làm lạnh tương đối (RCP), một thông số quyết định khác được sử dụng để chọn vật liệu cho các ứng dụng thực tế. RCP có thể được tính bằng biểu thức sau [23]:

$$RCP = \left| \Delta S_M^{\max} \right| \times \delta T_{FWHM} \quad (2.10)$$

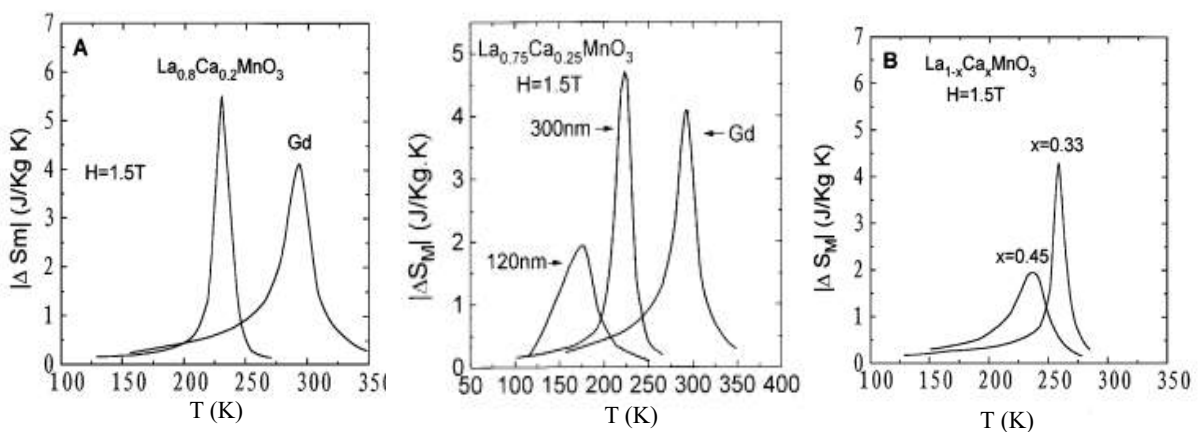
trong đó δT_{FWHM} là độ bán rộng của một nửa đường cong entropy cực đại $\Delta S_M^{\max}(T)$.

2.1.2. Hiệu ứng từ nhiệt trong vật liệu manganites

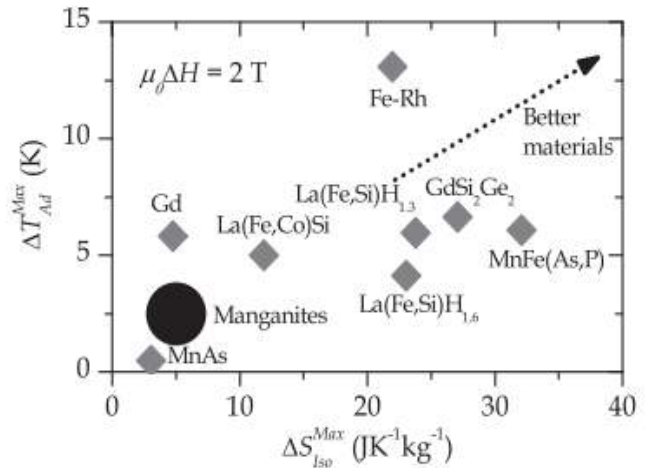
Năm 2007, Phan và Yu [23] đã hệ thống các vật liệu từ nhiệt trong đó chỉ ra nhóm các vật liệu từ nhiệt mới là các manganites sắt từ, đồng thời phân tích tính chất

chất điện và từ của các vật liệu này. Vật liệu manganites có thể ứng dụng trong công nghệ làm lạnh ở các nhiệt độ trong phạm vi nhiệt độ phòng [23] mặc dù biến thiên entropy từ và biến thiên nhiệt độ đoạn nhiệt của chúng là khá thấp (Hình 2.3) [78]. Điểm mạnh của các manganites là giá thành rẻ, dễ chế tạo với khối lượng lớn. Vì vậy, trong phần này, chúng tôi trình bày hiệu ứng từ nhiệt của một số hệ manganites tiêu biểu liên quan đến luận án.

So với hợp chất mẹ (LaMnO_3), cường độ của các tương tác điện từ trong các manganites pha tạp thay đổi rất lớn và do đó ảnh hưởng mạnh lên các tính chất vật lý của chúng, đặc biệt họ lanthanite manganites $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ (với A' là Ca; Sr; Ba; Pd; Na...) là một trong những vật liệu có ΔS_M^{max} đủ lớn đáp ứng những yêu cầu ứng dụng của kỹ thuật làm lạnh tại nhiệt độ phòng. Để có thể tìm kiếm giá trị ΔS_M^{max} lớn tại nhiệt độ phòng, một số tác giả đã thay thế đồng thời vị trí của La bởi các ion Sr và Ca, hoặc Ba và Ca. Mặc dù ΔS_M^{max} thu được còn thấp song nhiệt độ Curie có thể dễ dàng điều chỉnh từ 250 K đến 350 K bằng cách thay đổi thích hợp nồng độ của các ion pha tạp. Tuy nhiên trong vật liệu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,33$), Guo và cộng sự [79] đã thu được $\Delta S_M^{\text{max}} = -5,5 \text{ J/kg.K}$ tại nhiệt độ 230 K cho mẫu $x = 0,2$; $\Delta S_M^{\text{max}} = -4,7 \text{ J/kg.K}$ tại nhiệt độ 224 K cho mẫu $x = 0,25$ và $\Delta S_M^{\text{max}} = -4,3 \text{ J/kg.K}$ tại nhiệt độ 260 K cho mẫu $x = 0,33$ trong biến thiên từ trường $\Delta H = 1,5 \text{ T}$



Hình 2.4. Sự phụ thuộc nhiệt độ của biến thiên entropy từ của các mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,2; 0,25; 0,33$) trong từ trường $H = 1,5 \text{ T}$ [11], [79].

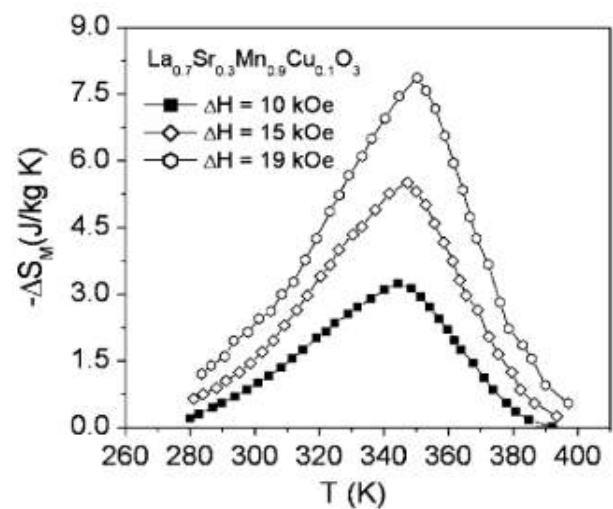


Hình 2.3. Biểu diễn $\Delta T_{ad}^{\text{max}}$ theo ΔS_M^{max} của một số vật liệu từ nhiệt ở nhiệt độ phòng trong từ trường $\Delta H = 2 \text{ T}$ [78].

(Hình 2.4) [11], [79]. Các giá trị này là lớn hơn so với Gd ($\Delta S_M^{max} = -4,2$ J/kg.K) trong cùng điều kiện đo. Họ cho rằng do các thăng giáng nhiệt quá lớn quanh nhiệt độ Curie đã làm cho từ độ của mẫu quanh nhiệt độ này giảm đột ngột nên ΔS_M^{max} đạt giá trị khá cao. R.Tlili và các cộng sự [80] nghiên cứu hiệu ứng từ nhiệt trong hợp chất chuyển pha từ loại hai $\text{La}_{0,7}(\text{Sr},\text{Ba})_{0,3}\text{MnO}_3$ bằng cách sử dụng mô hình hiện tượng luận. Điều thú vị là nhiệt độ Curie (T_C) đã giảm từ 322 xuống 300 K khi giảm từ trường và giá trị cực đại của biến thiên entropy từ là 1,5 J/kgK trong $\Delta H = 20$ kOe. Tương tự Mira và các cộng sự đã tìm thấy $\Delta S_M^{max} = -1,5$ J/kgK tại 370 K trong $\Delta H = 1$ T cho mẫu $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ [23]. Trong khi đó, ở điều kiện tương tự, nhóm của Phan đã thu được $\Delta S_M^{max} = -2,12$ J/kgK tại 305 K trong mẫu $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$. R.Szymczaka và các cộng sự tìm thấy ΔS_M^{max} trong manganites $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ với $x = 0,3; 0,35$ và $0,4$ vượt quá ΔS_M^{max} của Gadolinium [23]. Trong manganite $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, hiệu ứng từ nhiệt rất cao và đạt 8 J/kg.K với $\Delta H = 2$ T. Đó là giá trị cao nhất từng quan sát được đối với manganites pha tạp, lớn hơn giá trị được biết đến đối với Gadolinium [23].

Trong thực tế, $\text{La}_{0,7}(\text{CaSr})_{0,3}\text{MnO}_3$ thường đóng vai trò là những hợp chất ban đầu cho những nghiên cứu về MCE và điều chỉnh nhiệt độ T_C về vùng nhiệt độ phòng. Gần đây, Châu và các cộng sự [81] đã nghiên cứu ảnh hưởng của sự thay thế một phần Cu lên vị trí Mn trong manganites $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05; 0,1$). Họ cho thấy với từ trường thay đổi trong khoảng $\Delta H = 1,35$ T, ΔS_M^{max} đạt đến giá trị - 1,96 J/kg K và - 2,07 J/kg.K tương ứng với $x = 0,05$ và $x = 0,1$. Sau đó, Phan cùng các cộng sự [17] đã cải thiện đáng kể MCE của những mẫu này bằng cách tối ưu hóa điều kiện chế tạo. Khi $\Delta H = 1$ T, ΔS_M^{max} của các mẫu pha tạp Cu được tìm thấy là -3,05 J/kg.K ở 345 K cho $x = 0,05$ và ΔS_M^{max} của $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ là -3,24 J/kg.K ở 347 K trong $\Delta H = 10$ kOe (Hình 2.5), trong khi đó khi so sánh với kim loại Gd ΔS_M^{max} là 2,8 J/kg.K ở 294 K [23].

Rõ ràng vật liệu này có triển vọng cho kỹ thuật làm lạnh cao hơn nhiệt độ phòng. Trong một nghiên cứu khác, Phan và cộng sự [82] cũng tìm thấy sự thay đổi entropy từ



Hình 2.5. Sự phụ thuộc nhiệt độ của biến thiên entropy từ của các mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ trong các từ trường $H = 10, 15$ và 19 kOe [17].

trong mẫu manganites $\text{La}_{0,845}\text{Sr}_{0,155}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ pha tạp Cu và Co. Giá trị entropy từ của mẫu tăng khi nồng độ x tăng. Tuy nhiên, nhiệt độ Curie trong số các mẫu này đã giảm xuống rất thấp dưới nhiệt độ phòng, do đó không đáp ứng được trong kỹ thuật làm lạnh ở nhiệt độ phòng. Các nghiên cứu trên còn cho thấy khi thay thế một trong các ion kim loại Sr, Ba hay Pb cho Ca trong $\text{La}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb})\text{MnO}_3$ thường dẫn đến sự tăng T_C nhưng lại giảm ΔS_M^{max} .

Gần đây, Sagar Ghorai và các cộng sự [50] đã nghiên cứu hiệu ứng từ nhiệt của hệ vật liệu $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ có nhiệt độ Curie gần nhiệt độ phòng (318 K), tuy nhiên giá trị cực đại của biến thiên entropy từ giảm vì từ độ bão hòa giảm. Tuy nhiên, do có thể dễ dàng điều khiển T_C về gần nhiệt độ phòng nên nếu phối hợp cả MCE và T_C thì các vật liệu này đều có thể sản xuất chất làm lạnh từ thích hợp tại nhiệt độ phòng. Trong luận án này, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của thay thế một phần Cu lên vị trí của Mn trong $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ và $0,12$) bằng cách 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^{max} mặc dù cũng giảm theo song vẫn có giá trị cao nhằm tìm kiếm vật liệu phù hợp với định hướng ứng dụng trong kỹ thuật làm lạnh.

2.1.3. Các phương pháp xác định các tham số vật lý của hiệu ứng từ nhiệt của vật liệu

Để xác định các tham số vật lý liên quan của hiệu ứng từ nhiệt trong các vật liệu từ, người ta thường dùng phương pháp đo trực tiếp hoặc xác định gián tiếp thông qua các đại lượng vật lý khác.

2.1.3.1. Phương pháp đo trực tiếp

Mẫu cần đo đặt vào buồng cách nhiệt được tiếp xúc với cảm biến nhiệt độ và buồng cách nhiệt có thể điều khiển nhiệt độ. Đặt từ trường vào để từ hóa và khử từ mẫu đo, cảm biến nhiệt độ sẽ ghi lại trực tiếp sự biến đổi nhiệt độ của vật liệu. Ưu điểm của phương pháp này là đo trực tiếp biến thiên nhiệt độ đoạn nhiệt ΔT_{ad} nhưng khó thực hiện hơn do phải tạo cho vật không có sự trao đổi nhiệt trong quá trình đo, đòi hỏi điều kiện tiến hành thực nghiệm khá phức tạp. Hơn nữa, phương pháp trực tiếp đòi hỏi cấu hình của nhiệt kế vi sai, với một điểm tiếp xúc với mẫu và chịu tác động của từ trường trong buồng nhiệt độ. Ở đó vì có sự thay đổi của từ trường rất nhanh nên nguồn điện kí sinh sinh ra bởi cảm ứng của dây cặp nhiệt làm cho kết quả đo không được chính xác. Bên cạnh đó những tiêu hao nhiệt trong sự tiếp xúc giữa cặp nhiệt điện và mẫu, tiêu hao nhiệt qua các dây dẫn với cặp nhiệt điện, tiêu hao do bức xạ nhiệt và sự nóng lên bởi dòng điện xoáy... cũng làm ảnh hưởng đến phép đo. Phương pháp này chỉ thích hợp khi tổng nhiệt lượng của mẫu rất lớn so với nhiệt lượng của bình chứa mẫu nhận được từ mẫu.

2.1.3.2. Phương pháp đo gián tiếp

Phương pháp đo trực tiếp thông thường dùng để xác định độ lớn của ΔT_{ad} , nhưng nói chung là khó đạt được độ chính xác và khó khăn trong cách thực hiện, ngay cả những kỹ thuật đo gián tiếp để xác định ΔT_{ad} như phương pháp nhiệt âm, các phép đo độ giãn nở nhiệt và hiện tượng từ giảo trong chế độ đoạn nhiệt và đẳng nhiệt... cũng luôn phức tạp và cho sai số lớn và ít được sử dụng. Vì vậy, hiện nay để xác định các đại lượng vật lý liên quan đến hiệu ứng từ nhiệt, người ta chủ yếu là sử dụng phương pháp đo gián tiếp thông qua xác định biến thiên entropy từ $\Delta S_m(T, H)$, từ đó xác định biến thiên nhiệt độ đoạn nhiệt. Cách này có độ chính xác không cao, nhưng lại dễ tiến hành nên được dùng phổ biến nhất. Bằng cách này, biến thiên entropy từ $\Delta S_M(T, H)$ được xác định thông qua các số liệu được đo trực tiếp từ phép đo từ độ $M(H, T)$ phụ thuộc vào từ trường H ở các nhiệt độ T khác nhau và được liên hệ với nhau qua biểu thức:

$$\Delta S_M(T, H) = \frac{\partial}{\partial T} \int_{H_1}^{H_2} M(H, T) dH \quad (2.11)$$

Theo ý nghĩa toán học thì tích phân $\int_{H_1}^{H_2} M(H, T) dH$ chính là phần diện tích

chấn bởi đường cong từ hóa $M(H)$ và trục hoành. Như vậy, để đo biến thiên entropy từ, ta chỉ việc đo một loạt các đường cong từ hóa đẳng nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau, sau đó xác định diện tích chấn bởi đường cong từ hóa và trục hoành, khi đó giá trị $\Delta S_M(T, H)$ là hiệu các diện tích liên tiếp chia cho biến thiên nhiệt độ ∂T . Sau đó, ΔT_{ad} được xác định thông qua Biểu thức (2.9).

Tuy nhiên trong thực tế, biến thiên entropy từ thường được đánh giá bằng một số phương pháp ước lượng gần đúng [83]. Một trong các cách đó là sử dụng trực tiếp số liệu thực nghiệm của sự phụ thuộc từ độ của mẫu theo nhiệt độ, $M(T)$, dưới tác dụng của các từ trường [83] có độ lớn khác nhau. Khi đó từ Phương trình (2.11), có thể được tính gần đúng theo công thức:

$$\Delta S_M(T, H) = \sum_i \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_i} + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_{i+1}} \right] \times \frac{1}{2} \times \Delta H_i \quad (2.12)$$

Một phương pháp khác và rất phổ biến là sử dụng đường từ hóa đẳng nhiệt tại các nhiệt độ khác nhau, trong đó khoảng cách các nhiệt độ đo càng nhỏ thì độ chính xác càng cao. Khi độ từ hóa được đo trong từ trường và nhiệt độ thay đổi không liên tục, biến thiên entropy từ ΔS_M có thể được ước lượng bởi công thức gần đúng [23]:

$$\Delta S_M(T, H) = \sum_i \left[\left(\frac{M_i - M_{i+1}}{T_i - T_{i+1}} \right) \right] \Delta_{H_i} \quad (2.13)$$

trong đó, M_i và M_{i+1} là các giá trị thực nghiệm của độ từ hóa đo được ở các nhiệt độ T_i và T_{i+1} trong từ trường có độ lớn là H .

Độ biến thiên entropy từ còn có thể tính được từ các kết quả đo nhiệt dung $C(T, H)$ theo các biểu thức [23]:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^T \frac{C(T, H) - C(T, 0)}{T} dT \quad (2.14)$$

trong đó, $C(T, H)$ và $C(T, 0)$ là các giá trị nhiệt dung tại từ trường H và khi chưa có từ trường ($H = 0$).

Do đó, độ biến thiên nhiệt độ đoạn nhiệt ΔT_{ad} có thể được đánh giá theo phương trình:

$$\Delta T_{ad} = - \int_0^H \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.15)$$

Xiong và cộng sự [84] đã đề xuất một phương pháp cho phép đánh giá mối quan hệ giữa entropy từ và điện trở suất $\rho(r)$ của vật liệu manganite bằng công thức:

$$\Delta S_M(T, H) = -\alpha \int_0^H \left[\frac{\partial \ln(\rho)}{\partial T} \right]_H dH \quad (2.16)$$

trong đó, α là một hệ số có giá trị bằng 21,72 emu/g.

Ngoài ra, còn có thể sử dụng các công thức của Landau [85] để tính giá trị biến thiên entropy từ bằng cách đạo hàm bậc nhất năng lượng tự do Gibbs theo nhiệt độ bởi công thức:

$$\Delta S_M(T, H) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H = - \frac{1}{2} \frac{\partial A}{\partial T} M^2 - \frac{1}{4} \frac{\partial B}{\partial T} M^4 \quad (2.17)$$

trong đó $A(T)$ và $B(T)$ là các thừa số Landau bao gồm cả năng lượng từ đàn hồi (magnetoelastic) trong năng lượng tự do Gibbs, được xác định từ thực nghiệm bằng cách vẽ đường Arrott H/M theo M^2 .

Gần đây, Hamad [86] đã đề xuất một cách tính mới dựa theo mô hình hiện tượng luận. Mô hình này được trình bày dưới đây.

2.1.3.3. Ước lượng các tham số đặc trưng của hiệu ứng từ nhiệt của vật liệu bằng mô hình hiện tượng luận.

Phương pháp do Hamad [86] đề xuất cho phép xác định các đại lượng của hiệu ứng từ nhiệt từ phép đo sự phụ thuộc của từ độ của mẫu theo nhiệt độ $M(T)$ đã nhận được nhiều quan tâm của cộng đồng nghiên cứu. Đây là một mô hình hiện tượng

luận (phenomenological model) và đã được nhiều báo cáo [80], [87] xác nhận là phù hợp với các dữ liệu thực nghiệm.

Theo lý thuyết trường phân tử, từ độ của mỗi nguyên tử (m) tỷ lệ với trường ngoài (H) bởi phương trình $H = \lambda_m m$ với λ_m tham số trao đổi trong trường phân tử, do đó sự phụ thuộc nhiệt độ (T) của từ độ (M) của vật liệu sắt từ được cho bởi:

$$M = Ng\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_0 g \mu_B \lambda_m}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

Ở đây, N là số nguyên tử của vật liệu trên một đơn vị thể tích, μ_0 là độ từ thẩm của chân không, g là thừa số Landé, μ_B là magneton Bohr, và k_B là hằng số Boltzmann.

Khai triển gần đúng biểu thức (2.18) quanh nhiệt độ T_C , ta có:

$$M(T) = \left(\frac{M_i - M_f}{2}\right) \tanh[A(T_C - T)] + BT + C \quad (2.19)$$

M_i và M_f là giá trị từ độ tại nhiệt độ đầu và cuối của quá trình chuyển pha sắt từ - thuận từ của mẫu (Hình 2.6). Các tham số A , B và C trong Biểu thức (2.19) liên hệ với nhau bởi:

$$A = \frac{2\left(B - \left.\frac{dM}{dT}\right|_{T=T_C}\right)}{M_i - M_f} \quad (2.20) \quad \text{và}$$

$$C = \left(\frac{M_i - M_f}{2}\right) - BT_C \quad (2.21)$$

Ngoài ra, độ nhạy từ tính tại nhiệt độ chuyển pha (S_C) cho phép đánh giá giá trị của ΔS_M được cho bởi biểu thức:

$$S_C = \left.\frac{dM}{dT}\right|_{T=T_C} \quad (2.22)$$

Đạo hàm Biểu thức (2.19) theo nhiệt độ ta có:

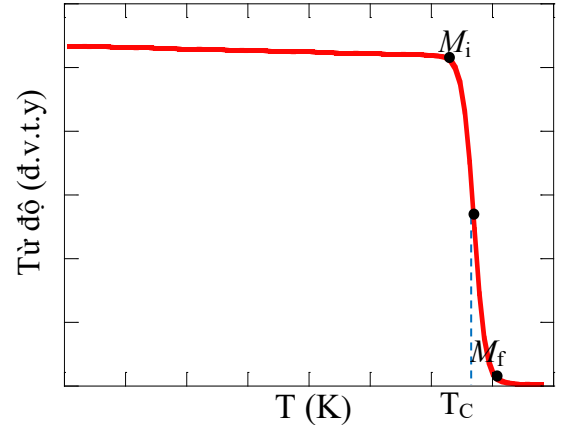
$$\frac{dM}{dT} = -AM \operatorname{sech}^2[A(T_C - T)] + B \quad (2.23)$$

với lưu ý là $M = \left(\frac{M_i - M_f}{2}\right)$. Thay thế Phương trình (2.23) vào Phương trình

$$(2.8), \text{ ta được: } \Delta S_M = \int_0^{H_{\max}} (-AM \operatorname{sech}^2[A(T_C - T)] + B) dH \quad (2.24)$$

$$\text{Cuối cùng: } \Delta S_M = (-AM \operatorname{sech}^2[A(T_C - T)] + B) H_{\max} \quad (2.25)$$

Bằng việc làm khớp số liệu $M(T)$ tại các từ trường khác nhau với Biểu thức



Hình 2.6. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ trong từ trường không đổi (minh họa cho vài đại lượng trong Biểu thức (2.19) [86].

(2.19) ta sẽ thu được giá trị của các tham số M_i, M_f, A, B, C và T_C và thay thế các tham số này vào Phương trình (2.25) sẽ thu được kết quả độ biến thiên entropy ΔS_M .

Nhiệt dung đẳng áp ($\Delta C_{P,H}$) của vật liệu liên hệ với biến thiên entropy từ bởi:

$$\Delta C_{P,H} = T \frac{\delta \Delta S_M}{\delta T} \quad (2.26)$$

Do đó, kết hợp Biểu thức (2.25), nhiệt dung của vật liệu là:

$$\Delta C_{P,H} = -TA^2(M_i - M_f) \operatorname{sech}^2 [A(T_C - T) \tanh(A(T_C - T))] H_{\max} \quad (2.27)$$

Cuối cùng, từ mối quan hệ giữa biến thiên nhiệt độ đoạn nhiệt (ΔT_{ad}) và từ độ được xác định thông qua biểu thức:

$$\Delta T_{ad} = -\frac{T}{C_p} \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_E dH \quad (2.28)$$

Do đó ta có:

$$\Delta T_{ad} = \frac{A_1 T M}{C_p} \left[\operatorname{sech}^2 (A_1 (T_C - T)) + A_2 \right] H_{\max} \quad (2.29)$$

với C_p là nhiệt dung đẳng áp của mẫu.

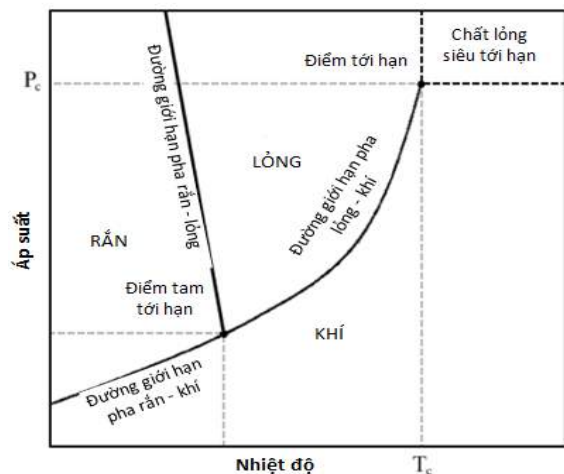
Vì kỹ thuật đo từ độ M theo nhiệt độ T (đo $M(T)$) bao giờ cũng thuận lợi hơn so với kỹ thuật đo từ độ M theo từ trường H (đo $M(H)$), do đó xác định các tham số từ nhiệt bằng mô hình hiện tượng luận từ số liệu $M(T)$ là một phương pháp tiết kiệm được thời gian và chi phí thực nghiệm hơn.

2.2. Các tham số tới hạn tại lân cận chuyển pha từ trong các vật liệu từ

2.2.1. Các loại chuyển pha

Quá trình chuyển pha là quá trình mà vật chất chuyển từ pha này sang pha khác kèm theo sự thay đổi của các hàm nhiệt động.

Hình 2.7 [88] cho thấy ví dụ về các pha và sự chuyển pha của vật chất. Có hai loại chuyển pha: chuyển pha không liên tục gắn liền với quá trình giải phóng nhiệt và chuyển pha liên tục không xảy ra sự mất mát nhiệt. Dựa trên các đặc trưng của năng lượng tự do quanh biên pha, Ehrenfest lần đầu tiên đề xuất chuyển pha loại một và chuyển pha loại hai cho các vật liệu



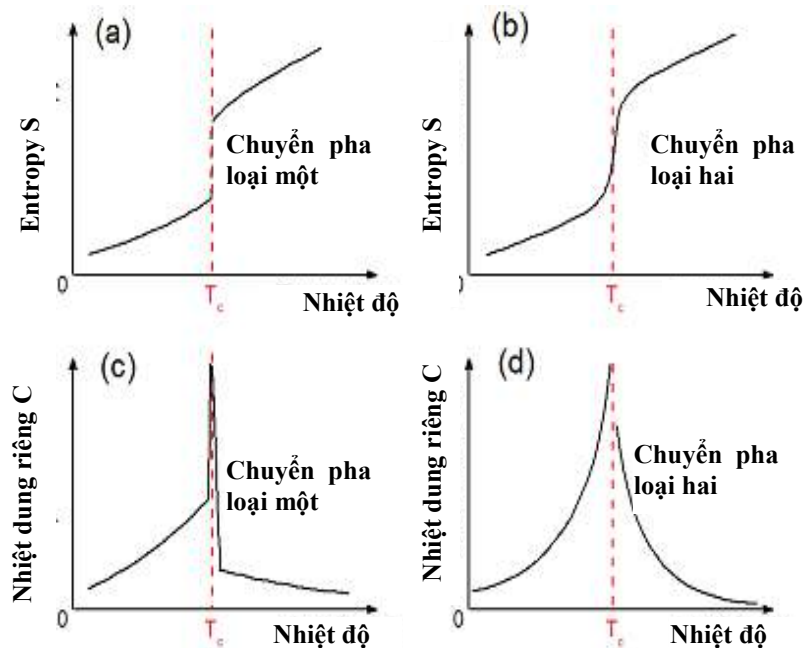
Hình 2.7. Sơ đồ pha điển hình của hệ thống nhiệt động lực học ở trạng thái cân bằng cho thấy ba trạng thái riêng biệt của vật chất [88].

[88]. Theo nhiệt động lực học, năng lượng tự do là đại lượng phụ thuộc vào nội năng và mức độ sắp xếp trật tự của các nguyên tử, phân tử của hệ, được xác định bởi:

$$G = H - TS \quad (2.30)$$

trong đó H là enthalpy, T nhiệt độ tuyệt đối, S entropy. Có thể thấy rằng năng lượng tự do luôn giảm theo nhiệt độ, vì theo nhiệt động học thì H và S ít thay đổi theo nhiệt độ. Chuyển pha xảy ra nếu pha mới ổn định hơn, tức là có năng lượng tự do nhỏ hơn. Chuyển pha loại một (FOPT) là chuyển pha mà đạo hàm bậc một của năng lượng tự do theo nhiệt độ (thường được gọi là entropy- $\partial G/\partial T$) là hàm không liên tục và ngược lại là chuyển pha loại hai (SOPT). Tuy nhiên, Ehrenfest không xem xét đến tính phân kỳ của đạo hàm bậc hai của năng lượng tự do ($\partial^2 G/\partial T^2$).

Mô hình vật lý hoàn chỉnh về chuyển pha được L. D. Landau đưa ra vào năm 1937. Lần đầu tiên, Landau đã đưa ra hai khái niệm ẩn nhiệt (latent heat) và tính đối xứng của hệ để giải thích quá trình chuyển pha. Theo ông, chuyển pha liên tục là loại chuyển pha có sự phá vỡ đối xứng và nếu không có sự phá vỡ tính đối xứng thì luôn đi kèm với quá trình ẩn nhiệt. Vì thế theo cách phân loại mới này, chuyển pha loại một (không liên tục) liên quan mật thiết với quá trình ẩn nhiệt và sự không liên tục của entropy S (Hình 2.8(a)) và trong thực nghiệm, nhiệt dung riêng (đạo hàm bậc một của entropy S) sẽ xuất hiện một đỉnh sắc nét ngay tại nhiệt độ tới hạn (hay còn gọi là nhiệt độ chuyển pha) (Hình 2.8(c)), ngược lại chuyển pha loại hai là loại chuyển pha với entropy S là hàm liên tục (Hình 2.8(b)) và không kèm

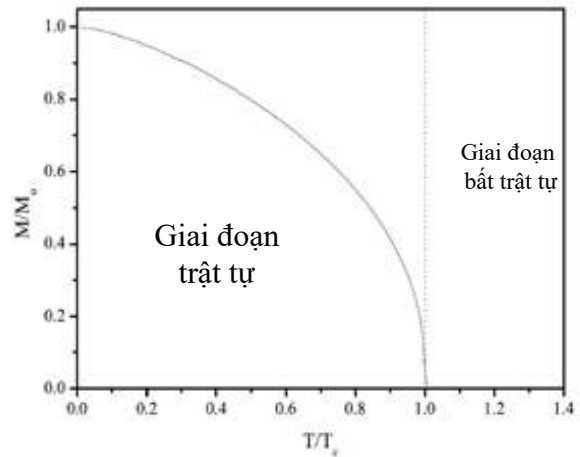


Hình 2.8. Đồ thị sự phụ thuộc của entropy theo nhiệt độ trong chuyển pha loại một (a) và chuyển pha loại hai (b). Nhiệt dung riêng đo được tại nhiệt độ chuyển pha T_c có đỉnh vô cùng sắc nét đối với chuyển pha loại một (c) và có đỉnh gián đoạn hoặc phân kỳ đối với chuyển pha loại hai (d).

theo bất kỳ quá trình ủ nhiệt nào. Như có thể nhìn thấy trên Hình 2.8(d), đạo hàm bậc hai của năng lượng tự do (nhiệt dung) có sự nhảy vọt hoặc có sự gián đoạn thành hai hàm bậc hai ngay tại nhiệt độ chuyển pha. Điều này phụ thuộc vào sự thăng giáng của quá trình tới hạn.

Cách tiếp cận của Landau đối với quá trình chuyển pha loại hai cũng bao gồm việc đưa ra ý tưởng về các tham số trật tự bằng không ở một trạng thái nào đó tương tự như tính đối xứng của hàm Hamilton ở trạng thái cơ bản và khác không ở trạng thái khác trong đó tính đối xứng của hệ bị phá vỡ. Trong hầu hết các trường hợp, tham số trật tự biến mất ở nhiệt độ cao của quá trình chuyển pha. Nói chung các hệ thống thường đạt trạng thái trật tự cao khi nhiệt độ thấp bởi các tương tác giữa các nguyên tử có thể vượt qua những ảnh hưởng của chuyển động nhiệt. Vì vậy, tham số trật tự là độ đo tính trật tự của hệ.

Chẳng hạn trong hệ sắt từ, tham số trật tự của hệ là độ từ hóa tự phát M_s . Trong trường hợp này, điểm tới hạn được gọi là nhiệt độ Curie T_C mà ở đó có sự tách từ pha thuận từ ở nhiệt độ trên T_C sang pha sắt từ ở nhiệt độ dưới T_C . Độ từ hoá tự phát bằng không trong pha thuận từ ở nhiệt độ trên T_C , và khác không trong pha sắt từ ở nhiệt độ dưới T_C . Điều này được minh họa trong hình 2.9 [88]. Tham số trật tự là một đại lượng vật lý phân biệt rõ ràng giữa các pha. Cho đến nay đã có nhiều mô hình xem xét đặc trưng chuyển pha của các hệ từ.



Hình 2.9. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ tương đối của (Ga, Mn). Chuyển pha loại hai xảy ra ở nhiệt độ T_C [88].

2.2.2. Các mô hình cận chuyển pha và tham số cận chuyển pha của vật liệu từ

Vì có liên quan với sự xuất hiện của GP nên trong phần này chúng tôi trình bày một cách sơ lược các mô hình chuyển pha và các tham số tới hạn tại lân cận nhiệt độ chuyển pha trong các vật liệu từ.

Mô hình cơ bản đầu tiên được phát triển để tìm hiểu về sự chuyển pha loại hai của các vật liệu từ là lý thuyết trường trung bình [88]. Khi hệ chịu sự tác động của từ trường ngoài có độ lớn là h , từ độ của một hạt (m) theo lý thuyết trường trung bình tự đồng nhất (self-consistent mean-field) là phương trình của $\beta = 1/k_B T$ và h :

$$m = \tanh\left(\frac{\beta z J m}{2} + \beta h\right) \quad (2.31)$$

trong đó $k_B T_C = \frac{zJ}{2}$, z là số các hạt gần nhất và J là hệ số tương tác giữa các hạt đang xét với các hạt gần nhất.

Trong từ trường h đủ nhỏ, tương ứng giá trị nhỏ của m tại T_C , hàm hyperbolic tangent tại T_C có thể khai triển gần đúng $\tanh x \approx x - \frac{1}{3}x^3$:

$$m \approx \left(\frac{T_C}{T}m + \frac{h}{k_B T}\right) - \frac{1}{3}\left(\frac{T_C}{T}m + \frac{h}{k_B T}\right)^3 \quad (2.32)$$

Vì điều kiện $\frac{h}{k_B T} \ll m$ thỏa mãn nên chúng ta có thể mở rộng Phương trình (2.32) đến gần đúng bậc hai $0(h)$:

$$m = \left(\frac{T_C}{T}m + \frac{h}{k_B T}\right) - \frac{1}{3}\left(\frac{T_C}{T}\right)^3 m^3 - \left(\frac{T_C}{T}\right)^2 m^2 \frac{h}{k_B T} \quad (2.33)$$

Sắp xếp lại Phương trình (2.33) ta được:

$$\left(1 - \frac{T_C}{T}\right)m + \frac{1}{3}\left(\frac{T_C}{T}\right)^3 m^3 = \frac{h}{k_B T} \left[1 - \left(\frac{T_C}{T}\right)^2 m^2\right] \quad (2.34)$$

Suy ra:

$$h = k_B T \left[\frac{\left(1 - \frac{T_C}{T}\right)m + \frac{1}{3}\left(\frac{T_C}{T}\right)^3 m^3}{1 - \left(\frac{T_C}{T}\right)^2 m^2} \right] \quad (3.35)$$

Khi m nhỏ, chúng ta có thể khai triển mẫu số của Phương trình (2.35) từ Công thức $1/(1-\delta) \approx 1 + \delta$ và giữ lại đến gần đúng $0(m^3)$:

$$h = k_B T \left\{ \left(1 - \frac{T_C}{T}\right)m + \left[\left(1 - \frac{T_C}{T}\right)\left(\frac{T_C}{T}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{T_C}{T}\right)^3 \right] m^3 \right\} \quad (2.36)$$

Vì chỉ quan tâm đến trạng thái vật lý của hệ gần T_C , nên xét trường hợp $T \rightarrow T_C$ và giữ các hệ số tương ứng của m và m^3 , ta có:

$$h = k_B T \left[\left(1 - \frac{T_C}{T}\right)m + \frac{1}{3}m^3 \right] \quad (2.37)$$

Do đó, $\frac{h}{m} = A + Bm^2$ (2.38) được gọi là phương trình Arrott-Noakes

Ta có 3 định nghĩa cho các tham số tới hạn của vật liệu như sau:

i) Tham số δ đặc trưng cho từ độ (m) của vật liệu tại T_C :

Từ phương trình (2.37), xét $T = T_C$, ta có:

$$h = k_B T m^3 \sim m^\delta \text{ hoặc } m \sim h^{(1/\delta)} \text{ với } \delta = 3 \quad (2.39)$$

ii) Tham số β đặc trưng cho từ độ (m) của vật liệu tại $T < T_C$ và $h = 0$:

Trong trường hợp này, Phương trình (2.37) trở thành:

$$\left(1 - \frac{T_C}{T}\right) m + \frac{1}{3} m^3 = 0 \quad (2.40)$$

Suy ra $m = 0$ hoặc $\left(1 - \frac{T_C}{T}\right) = \frac{1}{3} m^2$ (2.41). Chú ý rằng $m = 0$ khi $T > T_C$ và $m \neq 0$ khi $T < T_C$ nên:

$$m = \pm \sqrt{\frac{3(T_C - T)}{T}} \quad (2.42)$$

Gọi $\varepsilon = (T - T_C) / T_C$ là nhiệt độ rút gọn, do đó Phương trình (2.42) trở thành:

$$m = \pm \sqrt{3\varepsilon} \sim \varepsilon^\beta \text{ với } \beta = 1/2 \quad (2.43)$$

Cần chú ý rằng tại $h = 0$, m chính là từ độ tự phát của vật liệu m_0 .

iii) Tham số γ đặc trưng cho độ cảm từ (χ) của vật liệu tại $T > T_C$ và $h = 0$:

Từ định nghĩa của độ cảm từ $\chi = \lim_{h \rightarrow 0} \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_T$, ta có:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial m} \right)_T = k_B T \left[\left(1 - \frac{T_C}{T}\right) + \frac{1}{3} m^2 \right] \quad (2.44)$$

Khi $T \rightarrow T_C^+$, ta có $m = 0$ và vì thế

$$\left(\frac{\partial h}{\partial m} \right)_T = k_B T \left(1 - \frac{T_C}{T}\right) = k_B (T - T_C) \quad (2.45)$$

$$\text{Do đó: } \chi = \lim_{h \rightarrow 0} \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_T = \frac{1}{k_B (T - T_C)} \sim \frac{1}{|\varepsilon|^\gamma} \text{ với } \gamma = 1 \quad (2.46)$$

Như vậy, đối với các vật liệu từ chuyển pha loại hai, trạng thái từ của chúng được mô tả bởi tập hợp các tham số tới hạn, thông thường là bộ ba tham số β, γ và δ tương ứng với các mô hình vật lý khác nhau mô tả trạng thái từ xung quanh điểm tới hạn T_C . Các tham số này được nhóm thành các lớp với các giá trị nhất định và được gọi là các lớp phổ quát (universality class) và thường được gọi là các tham số tới hạn hoặc tham số cận chuyển pha.

Do đó để có sự hiểu biết đầy đủ các đặc trưng cơ bản của vật liệu từ tại nhiệt độ chuyển pha, các tham số tới hạn cần phải được xác định. Vấn đề này được giải quyết dựa trên việc phân tích sự phụ thuộc từ trường và nhiệt độ của từ độ của mẫu quanh nhiệt độ chuyển pha $M(H, T)$. Bằng cách này chúng ta có thể tìm thấy các

tham số đặc trưng của quá trình chuyển pha và so sánh nó với lý thuyết để suy ra vật liệu từ thuộc vào lớp nào. Trong phạm vi của luận án này, chúng tôi chỉ tập trung tìm hiểu ba tham số quan trọng là β , γ và δ của các vật liệu từ chuyển pha loại hai. Các số mũ này tìm được thông qua các phương trình sau:

$$M(T) = M_0(-\varepsilon)^\beta \quad T \rightarrow T_C, H = 0, \varepsilon < 0, T \leq T_C \quad (2.47)$$

$$\chi(T) = (H_0 / M_0)(\varepsilon)^{-\gamma} \quad T \rightarrow T_C, H = 0, \varepsilon > 0, T \geq T_C \quad (2.48)$$

$$M = DH^{\frac{1}{\delta}} \quad \text{tại} \quad T = T_C, \varepsilon = 0 \quad (2.49)$$

Trong đó M_0 , H_0 , D là các biên độ tới hạn.

Các tham số β , γ và δ liên hệ với nhau theo phương trình tỷ lệ Widom [89]:

$$\delta = 1 + (\gamma/\beta) \quad (2.50)$$

Trong hầu hết các trường hợp, các giá trị β , γ và δ của vật liệu chuyển pha từ loại hai là không giải được, tuy nhiên dựa vào các một vài mô hình vật lý để có thể tìm chúng hoặc sử dụng phương pháp số để tính ra chúng. Mô hình trường trung bình, mô hình Ising 2 chiều có thể tính được dựa vào động học cân bằng trong khi mô hình Ising 3 chiều và mô hình Heisenberg có thể tính xấp xỉ bằng kỹ thuật số. Các số hạng cận chuyển pha của các mô hình này có thể tóm tắt trong Bảng 2.1 [88].

Bảng 2.1. Các tham số tới hạn của các mô hình khác nhau [88].

Mô hình	β	γ	δ
Trường trung bình (MFT)	0,5	1	3
Ising 2 chiều (2D)	1/8	7/4	15
Ising 3 chiều (3D)	0,326	1,237	4,8
Heisenberg 3 chiều (3D)	0,365	1,396	4,8
Trường trung bình tam tới hạn (TMFT)	0,25	1	5

2.2.3. Các phương pháp xác định tham số cận chuyển pha

Các tham số cận chuyển pha có thể được xác định thông qua phương pháp điều chỉnh đường cong Arrott (Modified Arrott Plot-MAP); Kouvel-Fisher (KF) và biến thiên entropy từ. Do có liên quan đến Chương 4 và Chương 5 của luận án, trong phần này chúng tôi trình bày chi tiết các phương pháp trên:

2.2.3.1. Phương pháp điều chỉnh các đường cong Arrott (Modified Arrott Plot-MAP)

Phương pháp này được suy ra từ phương trình trạng thái Arrott-Noakes [90]:

$$H^{1/\gamma} = a(T - T_C M^{1/\beta} + bM^{(1/\beta + 1/\gamma)}) \quad (2.51)$$

Biến đổi phương trình trên ta được:

$$\frac{H}{M} = \frac{T}{T_0} \left[\left(1 - \left(\frac{M}{M_S} \right)^{1/\beta} \right)^{-1/2} - \frac{T_\lambda}{T} \right]^\gamma \quad (2.52)$$

Tại lân cận nhiệt độ chuyển pha, phương trình trên trở thành:

$$(H/M)^{1/\gamma} = (T - T_C) / T_C + (M / M_1)^{1/\beta} \quad (2.53)$$

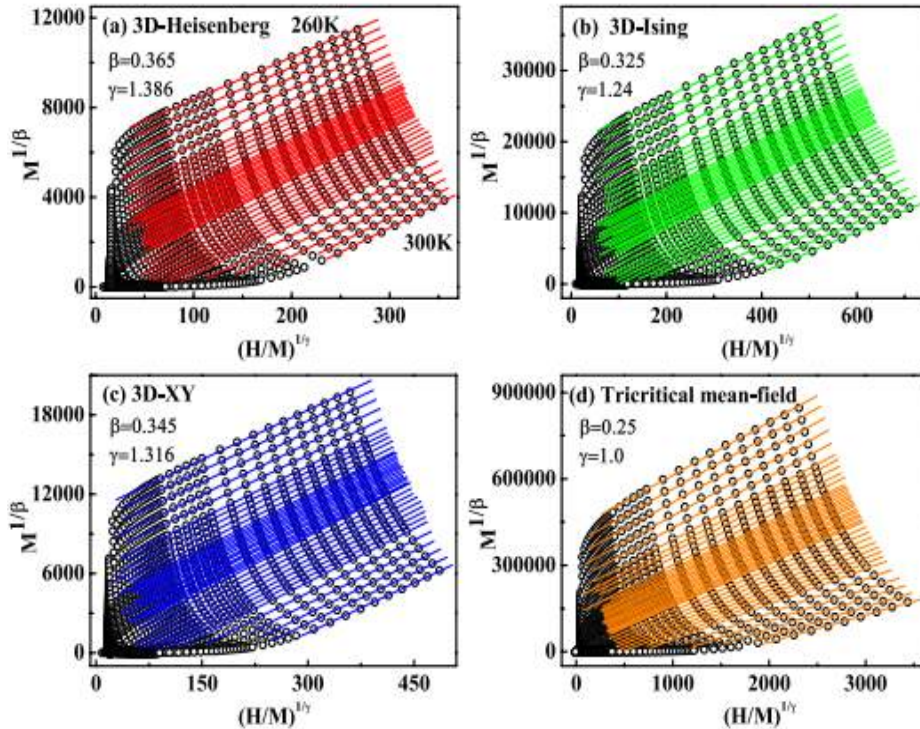
$$(H/M)^{1/\gamma} = a\varepsilon + b(M)^{1/\beta} \quad (2.54)$$

trong đó a , b , M_1 là hằng số, β và γ là các tham số tới hạn của vật liệu.

Theo phương pháp này, từ số liệu các đường từ hóa đẳng nhiệt $M(H)$ lân cận T_C , người ta dựng các đường $M^{1/\beta}$ theo $(H/M)^{1/\gamma}$. Nếu β và γ là phù hợp thì các đường này sẽ tạo thành một tập hợp các đường thẳng song song và đường tại T_C phải đi qua gốc tọa độ. Tuy nhiên trong hầu hết các trường hợp điều này không xảy hoặc các đường này đều song song với nhau trong các mô hình vật lý khác nhau. Hình 2.10 [91] cho thấy các họ đường cong Arrott điều chỉnh của 3 mô hình 3D Heisenberg, 3D Ising và 3D-XY của mẫu FeGe đều song song với nhau. Do đó để tìm kiếm mô hình phù hợp nhất, người ta hay sử dụng kỹ thuật so sánh hệ số góc ra tương đối (normalized slope):

$$NS = S(T)/S(T_C) \quad (2.55)$$

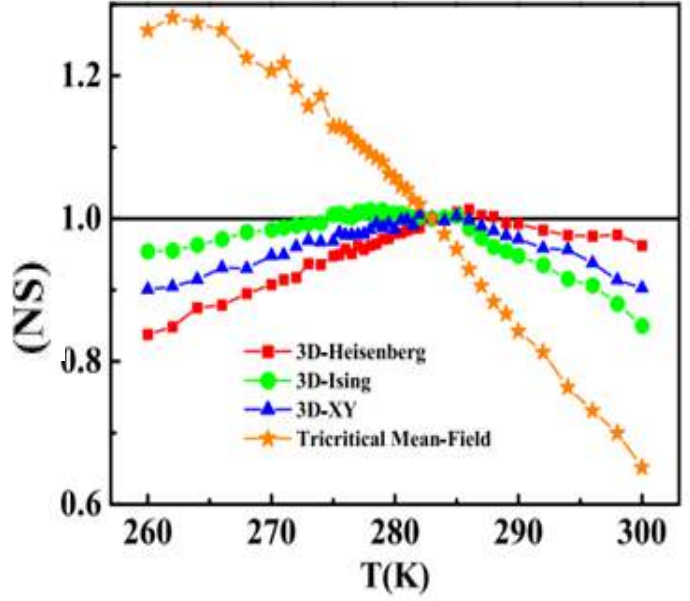
Trong đó: $S(T) = dM^{1/\beta} / d(H/M)^{1/\gamma}$. Bằng cách so sánh các giá trị này với "1", chúng ta có thể xác định mô hình vật lý chính xác nhất để xác định các tham số



Hình 2.10. Ví dụ họ đường Arrot cho vật liệu FeGe [91].

cận chuyển pha. Hình 2.11 [91] trình bày sự phụ thuộc nhiệt độ của NS của FeGe. Có thể nhận thấy rằng ở nhiệt độ dưới T_C , mô hình 3D Ising có thể mô tả chính xác bản chất vật lý của hệ, trong khi trên T_C , mô hình 3D Heisenberg là phù hợp hơn.

Sử dụng các phương trình (2.47) và (2.48) và dự đoán từ NS các giá trị chính xác của β và γ có thể xác định được, trong khi tham số thứ ba δ liên quan đến đường đẳng nhiệt tới hạn được tìm thấy từ việc làm khớp số liệu từ hoá $M(H)$ tại nhiệt độ T_C với Phương trình (2.49).



Hình 2.11. Sự phụ thuộc nhiệt độ của NS của vật liệu FeGe [91].

2.2.3.2. Phương pháp Kouvel-Fisher (KF)

Một phương pháp nữa để xác định các tham số cận chuyển pha là phương pháp Kouvel-Fisher [88], [92]. Cơ sở của phương pháp Kouvel-Fisher bắt nguồn từ việc đạo hàm hai Phương trình (2.47) và (2.48) [88].

Đạo hàm Phương trình (2.47) theo ta có:

$$M \sim \varepsilon^\beta \Rightarrow \frac{dM_s(T)}{d\varepsilon} = \beta \cdot \frac{M}{\varepsilon} \Rightarrow \frac{dM_s(T)}{dT} = \frac{dM_s(T)}{d\varepsilon} \cdot \frac{d\varepsilon}{dT} \quad (2.56)$$

$$\varepsilon = \frac{T_C - T}{T_C} \Rightarrow \frac{d\varepsilon}{dT} = -\frac{1}{T_C} \quad (2.57)$$

Thay Phương trình (2.56) vào (2.55) ta được: $\frac{dM_s(T,0)}{d\varepsilon} = -\beta \cdot \frac{M}{T_C - T}$

Hay:

$$\frac{M_s(T,0)}{dM_s(T,0)/dT} = \frac{T - T_C}{\beta} \quad (2.58)$$

Tương tự đạo hàm Phương trình (2.48) theo ε ta thu được:

$$\frac{\chi_0^{-1}(T)}{d\chi_0^{-1}(T)/dT} = \frac{T - T_C}{\gamma} \quad (2.59)$$

Theo phương pháp này, $\frac{M_s(T,0)}{dM_s(T,0)/dT}$ và $\frac{\chi_0^{-1}(T)}{d\chi_0^{-1}(T)/dT}$ theo T là các đường thẳng có hệ số góc $1/\beta$ và $1/\gamma$ tương ứng. Số mũ δ cũng được xác định tương tự như phương pháp MAP.

Phương pháp MAP và KF là hai phương pháp khá phù hợp và tiện lợi, bổ sung cho nhau để xác định tính chính xác của các mô hình vật lý mô tả trạng thái cận chuyển pha của vật liệu.

2.2.3.3. Phương pháp biến thiên entropy

Do những khó khăn trong việc lựa chọn chính xác các mô hình vật lý để mô tả trạng thái tới hạn và phải qua nhiều biến đổi trung gian để xác định các tham số tới hạn của vật liệu nên phương pháp MAP nói chung thường gặp phải sai số khá lớn [93]. Để khắc phục, biến thiên entropy từ (ΔS_M) có thể được sử dụng nhằm xác định các tham số trên. Theo tương quan Widom [89], các tham số β , γ và δ được liên hệ với nhau được từ Biểu thức (2.50). Do đó để xác định giá trị của ba tham số trên cần phải có một phương trình liên hệ giữa β và γ . Theo Oesterreicher và Parker [94], trong các hệ chuyển pha từ loại hai, biến thiên entropy cực đại và từ trường liên hệ với nhau bởi Công thức:

$$|\Delta S_M^{max}| \sim H^n \quad \text{với } n = 2/3 \quad (2.60)$$

Tuy nhiên trong thực nghiệm hầu hết n đều lệch khỏi giá trị này. Gần đây, Franco và cộng sự [95] đề xuất một công thức mới mô tả chính xác hơn mối quan hệ giữa các tham số trên:

$$n = 1 + \frac{(\beta - 1)}{(\beta + \gamma)} \quad (2.61)$$

Do đó, nếu có giá trị của n và δ , chúng ta có thể dễ dàng suy ra giá trị của β và γ .

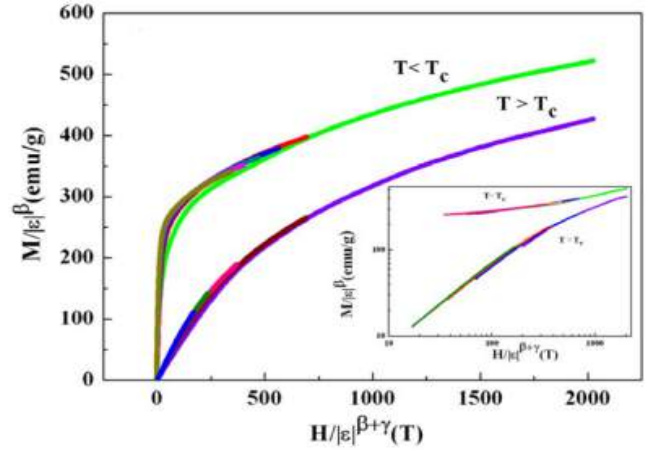
2.2.3.4. Quan hệ đồng dạng

Nói chung quy trình xác định các số mũ theo MAP phải lặp đi lặp lại nhiều lần cho đến khi các đường Arott rút gọn phải song song với nhau và tại T_C đường này phải qua gốc tọa độ. Khi đó các tham số thu được mới phản ánh chính xác bản chất chuyển pha của hệ. Một cách khác để kiểm tra tính chính xác của các tham số này là sử dụng lý thuyết đồng dạng Windom (Windom scaling). Theo lý thuyết này, phương trình (2.47) có thể được viết là [88]:

$$M(H, \varepsilon) |\varepsilon^{-\beta}| = f_{\pm} \left(H / |\varepsilon^{\beta+\gamma}| \right) \quad (2.62)$$

trong đó f_+ khi $T > T_C$ và f_- khi $T < T_C$ thường là các hàm phân tích. Ở đây f_+ cho vùng nhiệt độ $T > T_C$ và f_- cho vùng nhiệt độ $T < T_C$. Phương trình (2.62) cho thấy

nếu chọn đúng tỷ lệ quan hệ và lựa chọn đúng các giá trị β , γ và δ thì $M/|\varepsilon|^\beta$ là hàm của $H/|\varepsilon|^{\beta+\gamma}$ sẽ chia các đường cong thành hai nhánh riêng biệt, một nhánh đối với vùng $T < T_C$ và nhánh kia đối với vùng $T > T_C$ (Hình 2.12). Thông thường các số mũ tới hạn được tìm từ thực nghiệm thường để đưa ra các tham số không phản ánh đúng bản chất trật tự từ của hệ, nên lý thuyết đồng dạng (scaling hypothesis) là một công cụ quan trọng để kiểm chứng lại độ chính xác các tham số tới hạn tìm được từ phép đo thực nghiệm. Các trạng thái sắt từ quanh nhiệt độ Curie được nghiệm đúng theo lý thuyết đồng dạng thì chứng tỏ rằng các tham số tới hạn tìm thấy là hợp lý, chính xác và phù hợp.

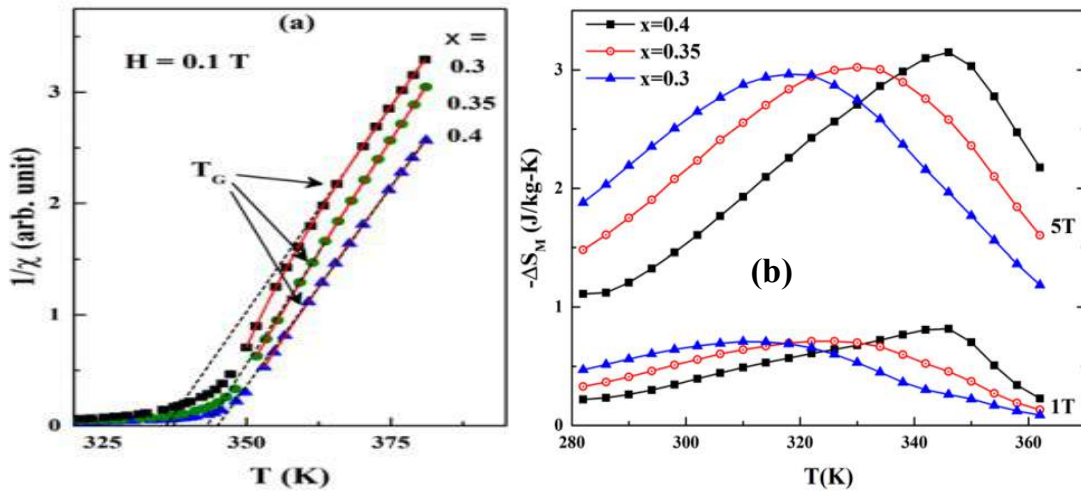


Hình 2.12. Các đường đồng dạng xung quanh nhiệt độ T_C với $\beta = 0,248$ và $\gamma = 0,995$ được xác định từ MAP (hình phụ biểu diễn trong thang log-log) của mẫu $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ [185].

2.3. Mối quan hệ giữa hiệu ứng từ nhiệt và các tham số cận chuyển pha trong các vật liệu manganites có pha Griffith

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 [3], [43], [60] tuy nhiên cũng có báo cáo cho thấy thực sự GP hầu như không hề liên quan đến các hiệu ứng này [46], [55]. Burgy và cộng sự [43] cho rằng một hệ có sự cạnh tranh cao của các pha từ khác nhau sẽ xuất hiện các hiệu ứng CMR “khổng lồ”, song Tong và cộng sự [55] quan sát thấy sự xuất hiện của GP trong hệ $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0,80 \leq x \leq 0,92$) không đồng nghĩa với sự tồn tại của hiệu ứng CMR. Điều này cũng đúng cho $\text{La}_{0,79}\text{Ca}_{0,21}\text{MnO}_3$ đơn tinh thể với các tham số cận chuyển pha ($\delta = 20 \pm 1$; $\gamma = 1,71 \pm 0,1$; $\beta = 0,09 \pm 0,01$) lệch rất xa bất kỳ mô hình vật lý phổ quát nào [96].

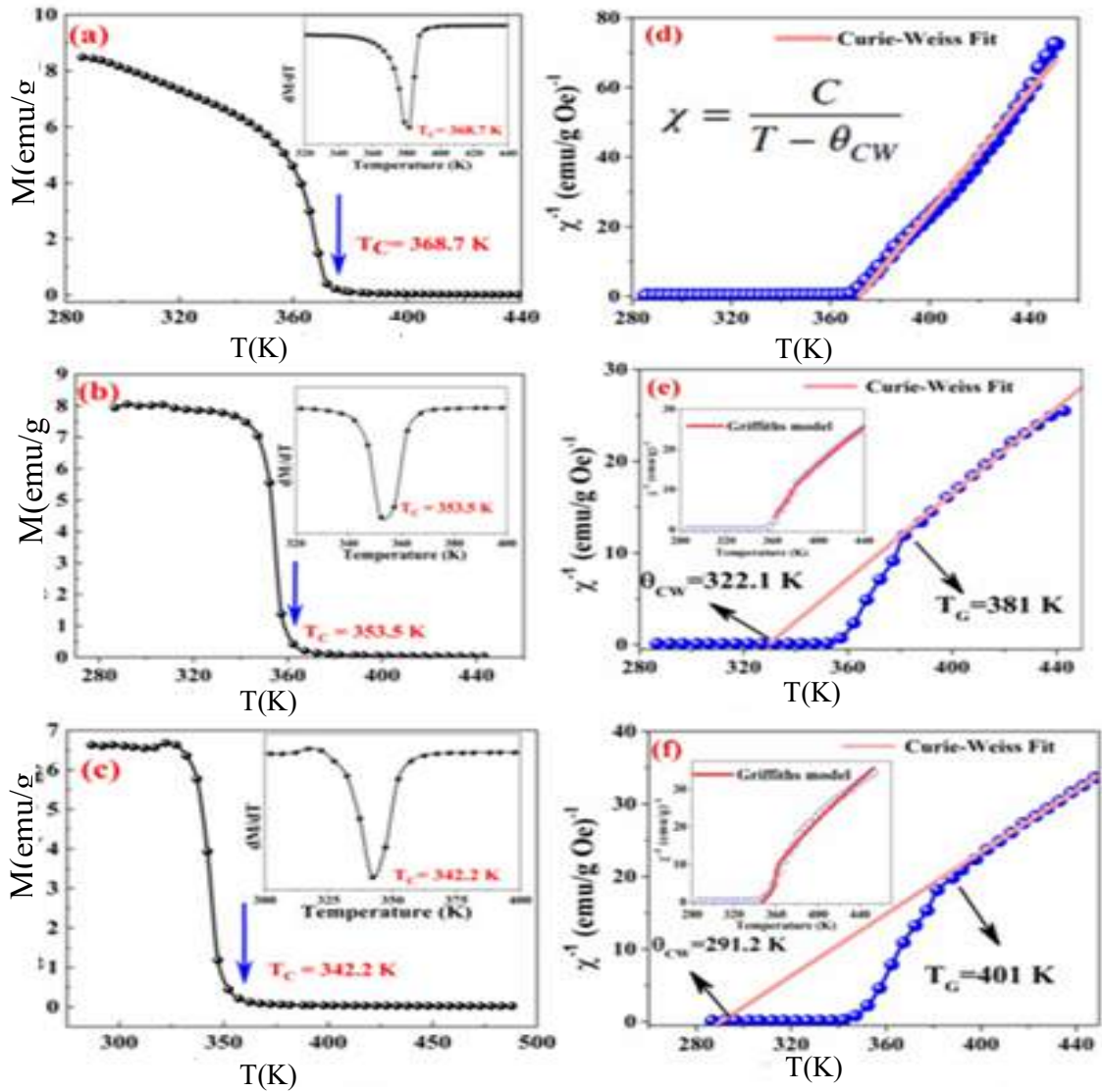
Ảnh hưởng của sự xuất hiện GP với các tham số cận chuyển pha và hiệu ứng MCE cũng được nhiều nghiên cứu đề cập đến. Nghiên cứu của Gu [97] cho thấy vấn đề thiếu entropy từ (missing entropy) của các manganites được bắt nguồn từ sự hình thành GP. Đây cũng là kết luận chung trong nghiên cứu của Gordon [98]. Salamon [5] cũng cho rằng sự hình thành các cụm FM ngẫu nhiên phía trên T_C dẫn đến pha Griffith và thấy rằng biến thiên entropy từ dưới nhiệt độ phòng giảm đáng



Hình 2.13. Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ cảm từ một chiều (a) và biến thiên entropy từ (b) của hệ. Hình (a) cho thấy GP chỉ xuất hiện trong mẫu $x = 0,3$ [49].

kê so với đánh giá ban đầu. Entropy bị thiếu có thể do các cụm spin hiệu dụng ở nhiệt độ cao có trật tự tương tác từ quãng ngắn. Tuy nhiên nhiều nghiên cứu gần đây lại cho rằng sự xuất hiện GP đã làm tăng cường hiệu ứng từ nhiệt [49], [60], [99]. Gorai và các cộng sự [49] đã phân tích ảnh hưởng của GP lên các tham số cận chuyển pha của $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_{3\pm y}$ ($x = 0,3, 0,35$ và $0,4$). Họ quan sát thấy trạng thái chuyển pha của hệ tuân theo mô hình trường trung bình. Trật tự sắt từ quãng dài được thiết lập là kết quả của các tương tác sắt từ quãng dài của các cụm FM. Tuy nhiên GP chỉ xuất hiện trong mẫu $x = 0,3$ và trạng thái của các cụm FM trong mẫu đã làm tăng giá trị của RCP lên đến $258\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ tại từ trường 5 T (Hình 2.13).

Jagadish Kumar cùng các cộng sự [99] đã nghiên cứu chi tiết mối liên quan của GP và MCE trong vật liệu khối $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{V}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0,05$ và $0,1$). Họ nhận thấy T_C giảm từ $368,7\text{ K}$ ($x = 0$) đến $342,2\text{ K}$ ($x = 0,1$), đồng thời với sự xuất hiện GP trong 2 mẫu có pha tạp Vanadi (Hình 2.14). Mặc dù các tham số tới hạn của cả 3 mẫu không thuộc lớp phổ quát nào song bằng cách nghiên cứu sự phụ thuộc của ΔS_M^{max} theo từ trường bởi hàm số $\Delta S_M^{max} = aH^n$, họ tìm thấy n gần với giá trị $0,666$ của mô hình trường trung bình cho trật tự tương tác quãng dài, điều đó cho thấy các tương tác từ quãng dài vẫn tồn tại trong các mẫu dù ion V là ion phi từ làm giảm T_C của cả hệ. Giá trị của ΔS_M^{max} tăng từ 1 J/kgK ($x = 0$) đến $1,41\text{ J/kgK}$ ($x = 0,1$), mặc dù từ độ bão hòa của mẫu giảm khi nồng độ của ion V tăng lên. Nguyên nhân là việc pha tạp của V đã làm thay đổi các thừa số cấu trúc và tương tác DE, do đó tăng cường trật tự spin, kết quả là có sự thay đổi đột ngột từ độ quanh T_C , vì thế ΔS_M^{max} tăng khi nồng độ V tăng lên. Như vậy có thể thấy trạng thái từ quan sát được cho 2 mẫu pha tạp là hệ quả của việc hình thành GP. Điều này góp phần làm tăng cường ΔS_M^{max} trong các mẫu pha tạp.



Hình 2.14. Sự phụ thuộc từ độ và độ cảm từ theo nhiệt độ của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{V}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0,05$ và $0,1$), trong đó hình (e) và (f) cho thấy GP xuất hiện trong 2 mẫu $x = 0,05$ và $x = 0,1$ [99].

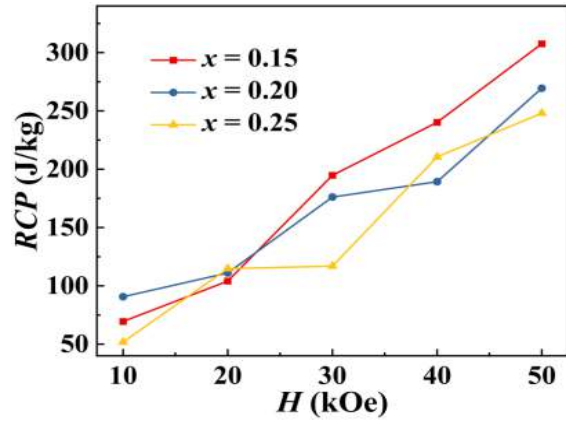
Zhang [60] đã nghiên cứu mối liên quan giữa GP và CMR trong hợp chất $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15; 0,2$ và $0,25$). Khi tăng nồng độ pha tạp của ion Ba^{2+} , nhiệt độ T_G và T_C của $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ tăng lên, GP được tăng cường. Tỷ lệ GP đạt 27,7% cho mẫu $x = 0,20$. Điện trở suất giảm và pha sắt từ - kim loại (FM- M) trong vùng PM tăng khi tăng x từ 0,15 đến 0,25, điều này cho thấy bề rộng dải dẫn giảm và tương tác trao đổi kép được tăng cường. Đáng chú ý MR tại nhiệt độ phòng là khá lớn ($\sim 44,7\%$) được quan sát thấy trong mẫu $x = 0,25$ trong từ trường 60 kOe, điều này có liên quan đến sự hiện diện của GP. Hơn nữa, MCE cũng bị ảnh hưởng bởi GP. Giá trị của ΔS_M^{max} đạt tới 3,04 J/kg.K và RCP (công suất làm mát) có giá trị 248,1 J/kg gần nhiệt độ phòng (Hình 2.15) với mẫu $x = 0,25$ dưới tác động của $\Delta H = 50$ kOe. Ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Ba^{2+} lên MCE của hệ chủ yếu là do

ảnh hưởng của chiều dài liên kết và góc liên kết của mẫu khi thay thế Ba vào vị trí của La [100], điều này đã làm thay đổi diện tích vùng FM và tác động mạnh đến độ lớn của ΔS_M^{max} . Đồng thời, sự hiện diện của GP đã cung cấp các điều kiện truyền động (greater driving conditions) tốt hơn để gia tăng tính sắt từ khi có từ trường tác dụng trong mẫu, điều này đã làm tăng cường MCE [60]. Tác giả cho rằng trong trạng thái tới hạn, sự xuất hiện GP ở trên nhiệt độ T_C trong mẫu có thể gây ra cộng hưởng FM trong vùng PM và cải thiện MR và MCE gần nhiệt độ phòng [60].

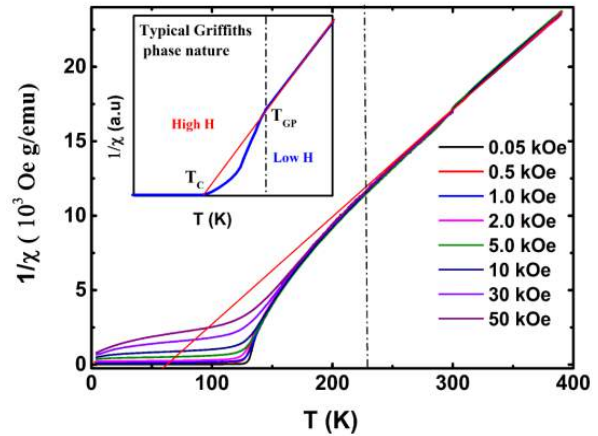
Một nghiên cứu đáng chú ý gần đây về mối quan hệ giữa GP và các tham số cận chuyển pha trên vật liệu manganites có cấu trúc perovskite kép (double perovskite) Gd_2CoMnO_6 của Das và cộng sự [101]. Trong nghiên cứu này, họ đã đưa ra một tiêu chuẩn quan trọng để phân biệt pha GP và trạng thái từ tính tương tự GP (nhưng không phải GP) trong mẫu. Hình 2.16

[101] mô tả sự phụ thuộc nhiệt độ của độ cảm từ của trong các từ trường khác nhau. Có thể nhận thấy ngay trong từ trường 50 kOe, sự phụ thuộc này cũng lệch khỏi hàm Curie-Weiss, tuy nhiên sự dị thường này có phải là GP hay không, Das và cộng sự tiếp tục khảo sát sâu hơn các tham số cận chuyển pha và sử dụng lý thuyết Yang-Lee [102] để đưa ra kết luận.

Hình 2.17 [101] chỉ ra các đường đồng dạng (scaling plots) của mẫu với $\beta = 1,18$ và $\delta = 1,55$. Có thể thấy hệ tuân theo một cách nghiêm ngặt quan hệ đồng dạng Widom (Widom scaling relation), chứng tỏ các tham số cận chuyển pha tìm được bằng phương pháp MAP phản ánh chính xác trạng thái từ của mẫu quanh nhiệt độ chuyển pha, tuy nhiên có thể thấy hệ không tuân theo bất kỳ một mô hình cận chuyển pha phổ quát nào. Do đó để có kết luận có phải GP tạo ra sự thay đổi đó hay



Hình 2.15. RCP của hệ $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($x = 0,15; 0,2$ và $0,25$) trong từ trường tác dụng khác nhau [60].



Hình 2.16. Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ cảm từ trong mẫu Gd_2CoMnO_6 . Hình phụ bên trên minh họa kiểu GP tiêu chuẩn [101].

sự lệch khỏi hàm Curie-Weiss (Hình 2.17) không phải là GP mà là một pha từ khác, bên cạnh các tiêu chuẩn đã đề cập trong Phần 1.3 của Chương 1, lý thuyết Yang-Lee [102] là một công cụ tốt để phân tích thêm. Trong trường hợp có tồn tại GP, lý thuyết đồng dạng bị phá vỡ do bản chất không phân tích của độ từ hóa. Từ lý thuyết Yang-Lee về sự chuyển pha, người ta có thể suy ra một quan hệ đồng dạng của độ từ hóa gần đúng cho sự chuyển pha từ trạng thái FM sang GP, được đưa ra bởi công thức sau [103]:

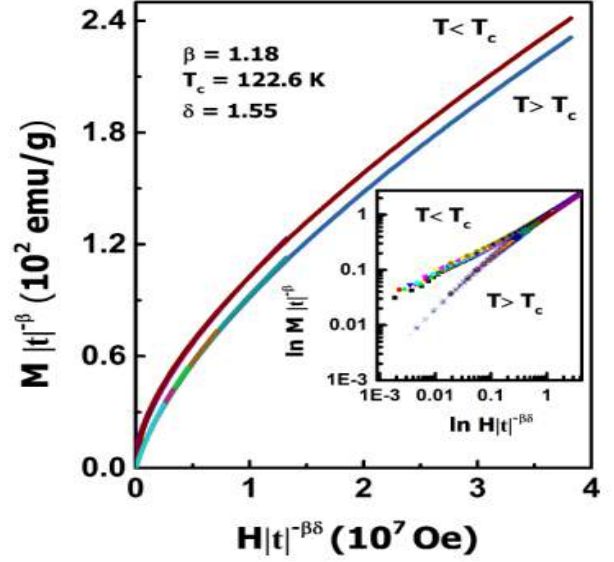
$$\frac{M(h,t)}{\mu} = e^{-\left(\frac{A(t)}{\pi}\right)} \left[f_M \left(\frac{A(t)}{h} \right) + o(h) \right] \quad (2.63)$$

$$\text{Ở đây:} \quad f_M(x) = -g_0 \text{Im} \left[\exp\left(\frac{ix}{2}\right) E_1\left(\frac{ix}{2}\right) \right] \quad (2.64)$$

và $E_1(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt$ (2.65) với μ là mô men từ của 1 hạt, $h = \mu H / k_B T_C$ và $A(t) = A_0 t^{2-\beta}$, A_0 là hằng số và β là tham số cận chuyển pha. Từ phương trình (2.63), chúng ta có thể dự đoán rằng nếu trạng thái dị thường xuất hiện trong vùng thuận từ là GP thì các đường $M(H)$ sẽ chồng chập vào nhau thành một đường cong duy nhất trong hệ trục $M e^{(A/\pi)}$ theo A/h .

Hình 2.18 [101] cho thấy các đường này không tuân theo lý thuyết Yang-Lee, do đó pha từ mới trong pha thuận từ của mẫu $\text{Gd}_2\text{CoMnO}_6$ không phải là GP. Từ kết quả nghiên cứu trên và mối quan hệ giữa GP và trong các manganites, chẳng hạn $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ [3], [101], nếu có GP, định luật đồng dạng phải được thỏa mãn.

Trong trường hợp này, hàm $M(h,t) \rightarrow \frac{\mu g_0 \pi}{2}$ khi $h \rightarrow 0$ và $A \rightarrow 0$. Do đó, nếu số mũ δ là đủ lớn thì hàm $M(h,t)$ sẽ không liên tục. Do đó trong các vật liệu từ có CMR với sự hiện diện của GP, số mũ δ được phát hiện là lớn bất thường [3], [5], [6]. Chẳng hạn nghiên cứu của Salamon và cộng sự [5] trong các mẫu đơn tinh thể $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,66}(\text{Pb,Ca})_{0,34}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ có tồn tại GP đã cho các giá



Hình 2.17. Các đường đồng dạng quanh nhiệt độ T_C của mẫu $\text{Gd}_2\text{CoMnO}_6$. Hình phụ bên dưới được vẽ theo thang log-log [101].

trị tham số tới δ lớn thay đổi từ 5,1 đến 16,9. Thậm chí giá trị lớn bất thường của δ đã được xác định lên đến $\delta=21$ trong mẫu $\text{La}_{0,79}\text{Ca}_{0,21}\text{MnO}_3$ [4] và $\delta=28$ trong mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ [5]. Ngược lại, giá trị bé của δ ($\delta=1,55$) trong $\text{Gd}_2\text{CoMnO}_6$ chứng tỏ trạng thái trên không phải là GP.

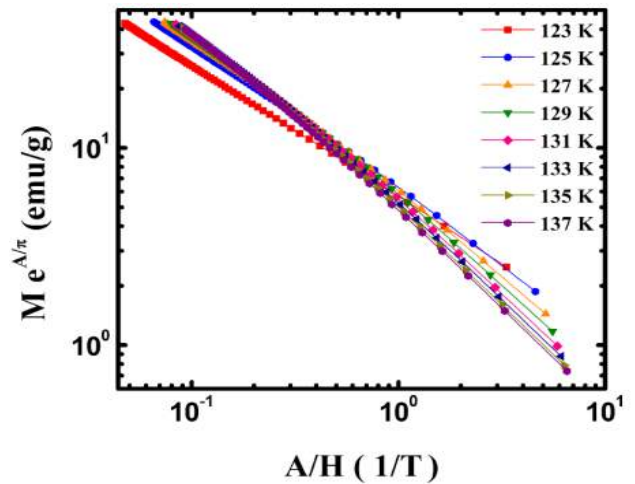
Như vậy, qua các nghiên cứu trên, trong các manganites pha Griffiths tồn tại đồng thời với CMR, hiệu ứng từ nhiệt (MCE). Khi có GP, do sự cạnh tranh mạnh mẽ của các pha

từ, hiệu ứng từ nhiệt được tăng cường [104]. 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 [104]. Từ các kết quả trên, có thể thấy GP có phải là điều kiện tiên quyết để gây ra hiệu ứng từ nhiệt lớn hay không vẫn đang là chủ đề hấp dẫn tiếp tục thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học. Cho đến nay mối tương quan giữa CMR, MCE với sự hiện diện của GP trong các manganites vẫn đang còn có nhiều ý kiến khác nhau. Tuy nhiên những khám phá hiện tại có ý nghĩa to lớn bởi vì nó sẽ khơi dậy mối quan tâm sâu sắc hơn đối với manganite nhằm đánh giá vai trò của GP trong các hiệu ứng CMR, MCE. Do đó, 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.

Kết luận Chương 2

Trong chương này chúng tôi đã 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. Tuy nhiên 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.



Hình 2.18. Sự chồng chập của các đường $M(H)$ tại các nhiệt độ khác nhau theo Phương trình (2.63) của mẫu $\text{Gd}_2\text{CoMnO}_6$ [101].

Chương 3. CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

Từ mục tiêu nghiên cứu của luận án, chúng tôi đã tiến hành chế tạo mẫu bằng hai phương pháp là phương pháp phản ứng pha rắn và phương pháp sol-gel. Sau đó thực hiện một số phép đo khảo sát tính chất đặc trưng của các mẫu nghiên cứu. Chi tiết của các nội dung trên sẽ được trình bày dưới đây.

3.1. Phương pháp chế tạo mẫu

Các hệ mẫu được dùng trong luận án gồm:

Hệ mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, ($x = 0,20; 0,22$ 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.

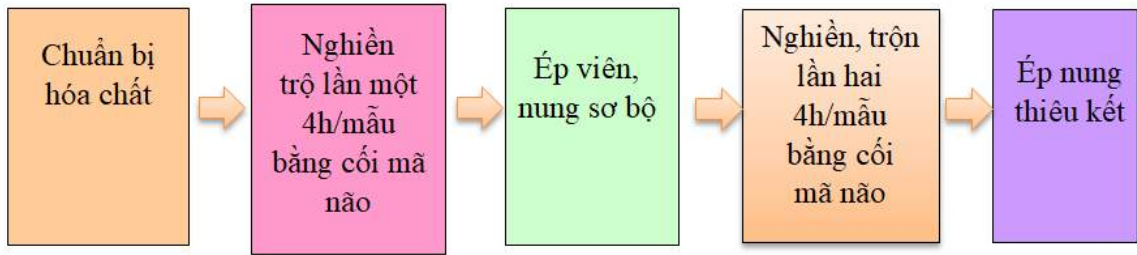
Hệ mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ và $0,12$) và hệ mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,5; 0,7; 0,75; 0,8; 0,85; 0,95$ và 1) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Hai hệ 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.

3.1.1. Chế tạo mẫu bằng phương pháp phản ứng pha rắn

Phương pháp phản ứng pha rắn (Solid-state reaction methods -SSRM), hay phương pháp gốm, là một phương pháp tổng hợp đơn giản, phổ biến để thu được vật liệu đa tinh thể từ hỗn hợp các nguyên liệu rắn ban đầu từ tác dụng trực tiếp với nhau không qua pha khác. Phản ứng pha rắn chỉ xảy ra đáng kể khi nhiệt độ phản ứng đạt đến ít nhất bằng khoảng 2/3 nhiệt độ nóng chảy thấp nhất của một trong các pha rắn tham gia phản ứng. Sản phẩm cuối cùng thu được cũng là một pha rắn.

Động học của phản ứng pha rắn là động học của quá trình khuếch tán và nó chỉ xảy ra tại bề mặt tiếp xúc giữa các pha gồm hai quá trình sau: (i) quá trình tạo mầm để phá vỡ một số liên kết cũ trong các chất ban đầu sau đó hình thành các liên kết mới của pha rắn và (ii) quá trình lớn lên của mầm tinh thể để pha mới được ổn định nhiệt động ở nhiệt độ cao. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng thực hiện phản ứng và tốc độ của phản ứng ở trạng thái rắn bao gồm: điều kiện phản ứng, đặc tính cấu trúc của chất phản ứng, diện tích bề mặt của chất rắn, khả năng phản ứng của chúng, tốc độ khuếch tán phụ thuộc vào nhiệt độ và các sai khuyết tinh thể, tốc độ tạo mầm của pha rắn tạo thành và sự thay đổi năng lượng tự do nhiệt động liên quan đến phản ứng.

Ưu điểm của phương pháp phản ứng ở trạng thái rắn là tính đơn giản về mặt hóa học và quy mô sản xuất lớn, vật liệu chế tạo bằng phương pháp gốm thường có độ kết tinh khá cao và cho kích thước tinh thể lớn (cỡ μm), nhưng có nhiều hạn chế

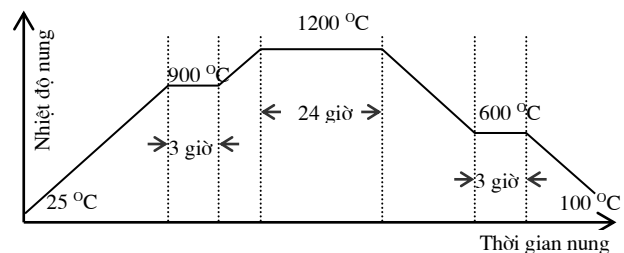


Hình 3.1. Sơ đồ chế tạo mẫu gốm bằng phương pháp phản ứng pha rắn.

như sản phẩm thu được có tính đồng nhất và độ tinh khiết hóa học không cao, kích thước hạt lớn, sự phân bố kích thước hạt rộng, bề mặt riêng nhỏ, tốn nhiều năng lượng, khó thực hiện khi trong hệ phản ứng có chất dễ bay hơi (PbO , Bi_2O_3)...

Trong luận án này, chúng tôi đã tiến hành chế tạo hai hệ vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Cu}$ và Co) bằng phương pháp pha rắn và có thể mô tả như Hình 3.1.

Hoá chất ban đầu được sử dụng gồm La_2O_3 ; SrCO_3 và MnO_2 ; Co_2O_3 ; CuO với độ sạch đạt trên 99,9%. Sau khi được cân theo đúng hợp phần, hỗn hợp các ôxít của các kim loại được nghiền, trộn sau đó ép viên và nung thiêu kết. Khi nung mẫu ở nhiệt độ cao (khoảng 2/3 nhiệt độ nóng chảy) thì phản ứng xảy ra. Hình 3.1 tóm tắt quá trình chế tạo mẫu bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Để tạo tính đồng nhất cao trong hỗn hợp thì hỗn hợp các hóa chất cần cân theo đúng tỷ phần danh định được trộn đều và nghiền trong môi trường cồn trong 6 giờ bằng cối mã não. Hỗn hợp thu được ép thành từng viên với khối lượng mỗi viên khoảng 2 gam dưới áp suất $5 \cdot 10^4 \text{N/cm}^2$, sau đó nung sơ bộ ở nhiệt độ 900°C trong thời gian 24 giờ và để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Các viên mẫu thu được tiếp tục phá vỡ ra, nghiền lại lần thứ hai trong khoảng 4 giờ, ép viên dưới áp suất $5 \cdot 10^4 \text{N/cm}^2$. Sau đó mẫu đem nung thiêu kết ở nhiệt độ 1200°C trong thời gian 24 giờ. Tốc độ gia nhiệt và hạ nhiệt khi nung sơ bộ và thiêu kết là 2°C/phút . Tại nhiệt độ 600°C , các mẫu được giữ lại trong 3 giờ để ổn định pha cấu trúc và tránh hiện tượng khuyết thiếu ôxy khi thiêu kết. Hình 3.2 mô tả sơ đồ quy trình nung thiêu kết mẫu. Các mẫu được chế tạo bằng phản ứng pha rắn trong luận án này được thực hiện tại Đại học Khoa học – Đại học 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.



Hình 3.2. Quy trình nung thiêu kết trong chế tạo $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$.

3.1.2. Chế tạo mẫu bằng phương pháp sol-gel tạo phức

Phương pháp sol-gel là một phương pháp chế tạo vật liệu rắn có hình dạng mong muốn ở cấp độ nano từ các phân tử nhỏ. Trong những năm gần đây, phương pháp sol-gel đã được ứng dụng thành công trong nhiều lĩnh vực, ví dụ như quá trình tổng hợp thủy tinh, lớp phủ oxit bảo vệ, bột kích thước nano, bột gốm, đặc biệt là vật liệu tổ hợp oxit và vật liệu siêu dẫn oxit có nhiệt độ tới hạn cao khó điều chế bằng phương pháp truyền thống [105].

Các bước của phương pháp sol-gel [105] thực hiện theo quy trình như trên Hình 3.3.

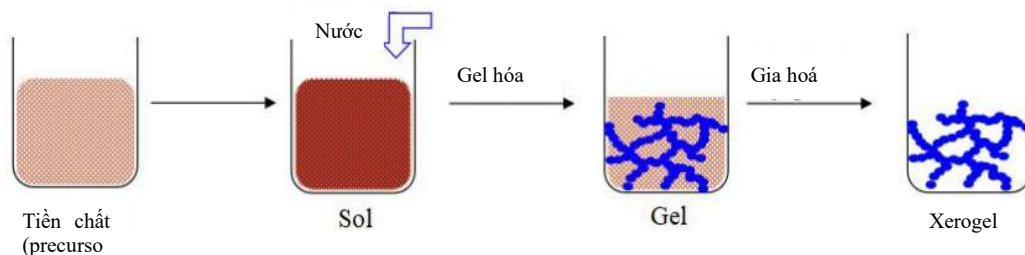
Tiền chất (precursors) thường sử dụng là các hợp chất có chứa một thành phần có hoạt tính hóa học cao như là alkoxide kim loại hoặc muối vô cơ kim loại.

Sol là một hệ keo có đặc tính lỏng. Hạt sol là các hạt rắn phân tán, đến một thời điểm nhất định thì hút lẫn nhau để trở thành những phân tử lớn hơn, đến kích thước cỡ 1 - 100 nm trong chất lỏng. Chúng chuyển động liên tục không đều được gọi là chuyển động Brown. Sol có các đặc tính sau: i) kích thước hạt nhỏ nên lực hút là không đáng kể. ii) Lực tương tác giữa các hạt là lực Van der Waals. iii) Chuyển động của các hạt là chuyển động Brown.

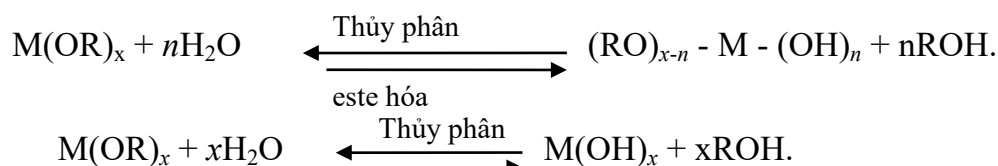
Gel là một trạng thái mà chất lỏng và rắn phân tán vào nhau. Tăng nồng độ dung dịch, thay đổi độ pH hoặc tăng nhiệt độ nhằm hạ hàng rào cản tĩnh điện cho các hạt tương tác để các hạt kết tụ với nhau, tạo thành gel.

Quá trình hóa học của phương pháp sol-gel trước tiên là phân tán các nguyên liệu thô trong dung môi, sau đó trải qua phản ứng thủy phân để tạo thành monome hoạt động. Các monome hoạt động được polyme hóa và bắt đầu trở thành sol, sau đó là gel với cấu trúc không gian nhất định được hình thành. Sau khi làm khô và xử lý nhiệt được hạt có kích thước cỡ nm. Như vậy quá trình Sol - gel hình thành với 2 dạng phản ứng chính là phản ứng thủy phân và phản ứng ngưng tụ như sau [105]:

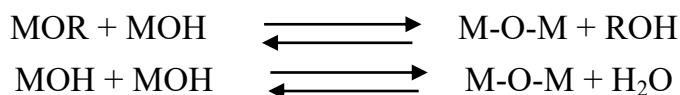
+ Phản ứng thủy phân thay thế nhóm alkoxide (-OR) trong liên kết kim loại - alkoxide bằng nhóm hydroxyl (-OH) để tạo thành liên kết kim loại - hydroxyl:



Hình 3.3. Sơ đồ tổng hợp oxit phức hợp bằng phương pháp sol-gel [105].



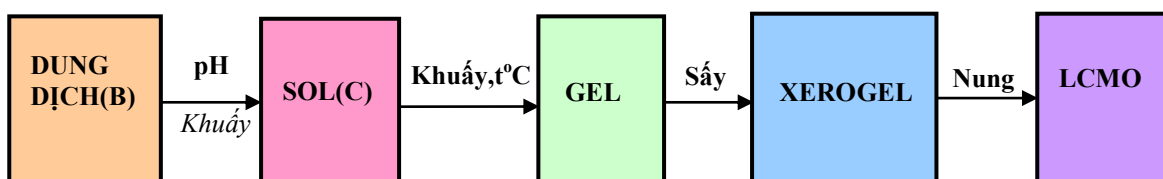
+ Phản ứng ngưng tụ tạo nên cầu liên kết kim loại - oxi - kim loại, là cơ sở cấu trúc cho các màng oxit kim loại theo phương trình sau:



Các thông số ảnh hưởng chủ yếu đến quá trình sol-gel: độ pH, bản chất và nồng độ của chất xúc tác, nhiệt độ, dung môi, tỉ số $\text{H}_2\text{O}/\text{M}$.

So với các phương pháp khác, phương pháp sol-gel có nhiều điểm ưu điểm nổi trội như [105]: Tạo ra sản phẩm có độ tinh khiết cao và tạo ra sự đồng nhất trong pha ở mức độ phân tử; có thể điều chỉnh được các tính chất vật lý như sự phân bố kích thước mao quản, số lượng mao quản của sản phẩm và có thể điều chế mẫu ở nhiệt độ thấp và bổ sung dễ dàng một số thành phần. Tuy nhiên phương pháp sol-gel có một số nhược điểm là: Không tiện lợi cho việc tổng hợp vật liệu khối lượng lớn, hoá chất ban đầu thường nhạy cảm với độ ẩm. Ngoài ra, do vấn đề thay đổi hình dạng khi ngưng tụ, co ngót và ứng suất khi xử lý nhiệt, nên quá trình chế tạo phải hết sức cẩn thận, tỉ mỉ. Bên cạnh đó, chi phí cao đối với vật liệu thô, hao hụt nhiều trong quá trình tạo màng và dễ bị rạn nứt khi xử lý ở nhiệt độ cao.

Trong luận án này, chúng tôi chế tạo vật liệu nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO) ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$) bằng phương pháp sol-gel. Các tiền chất là các muối $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ được tính toán theo đúng tỷ lệ về số mol xác định từ công thức $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$). Axit citric có nồng độ 1 mol được cho vào hỗn hợp các muối trên với tỷ lệ số mol giữa axit và tổng số mol kim loại là 1,6:1. Quy trình chế tạo có thể tóm tắt theo sơ đồ trên Hình 3.4. Dung dịch B là dung dịch của axit citric và các muối $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ được trộn theo tỷ lệ hợp phần và số mol quy định và được điều chỉnh độ pH vào khoảng 6,5 - 7,0 bằng cách nhỏ từ từ dung dịch NH_3 vào hỗn hợp. Khuấy đều dung dịch B bằng



Hình 3.4. Sơ đồ tổng hợp oxit phức hợp bằng phương pháp sol-gel tạp phức.

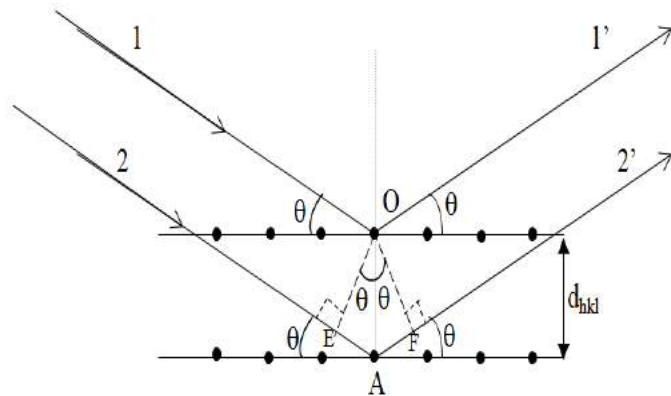
máy khuấy từ trong thời gian 60 phút được sol(C). Tách nước từ sol (C) bằng cách cho bay hơi ở nhiệt độ 65°C ta được gel ướt trong suốt. Tiếp tục, gel hóa bằng cách gia nhiệt nhanh ở nhiệt độ $160\text{--}200^{\circ}\text{C}$ trong điều kiện khuấy từ liên tục ta được gel ướt. Gia hóa bằng cách đem sấy gel ướt ở nhiệt độ 300°C và làm nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng ta được xerogel. Sau đó đem nung xerogel ở nhiệt độ 300°C trong 4 giờ và làm nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng ta thu được bột LCMO. Bột LCMO được ép thành viên và đem nung thiêu kết ở nhiệt độ 900°C trong thời gian 5 giờ, sau đó làm nguội về nhiệt độ phòng.

Các mẫu chế tạo bằng phương pháp sol-gel được thực hiện tại trường Đại học Đại học Dongguk (Hàn Quốc).

3.2. Xác định cấu trúc và thành phần của mẫu

3.2.1. Phép đo nhiễu xạ tia X

Nhiễu xạ tia X (XRD – X-ray Diffraction) là một trong những phương pháp hiệu quả và được sử dụng phổ biến trong nghiên cứu cấu trúc tinh thể và thành phần của vật liệu. Tinh thể bao gồm một cấu trúc trật tự theo ba chiều với tính tuần hoàn đặc trưng dọc theo trục tinh thể học. Khoảng cách giữa các nguyên tử hay ion trong tinh thể của chất rắn kết tinh chỉ vài Å khá tương đồng bước sóng tia X (từ 0,2 đến 10 nm). Nhiễu xạ tia X là hiện tượng các chùm tia X nhiễu xạ trên các mặt tinh thể của chất rắn tạo nên các cực đại và cực tiểu nhiễu xạ. Xét một chùm tia X có bước sóng λ chiếu tới một tinh thể chất rắn dưới góc tới θ chúng bị phản xạ. Do tinh thể có tính chất tuần hoàn, các mặt tinh thể sẽ cách nhau những khoảng đều đặn d_{hkl} (Hình 3.5), đóng vai trò giống như các cách tử nhiễu xạ và tạo ra hiện tượng nhiễu xạ của các tia X. Tia X có năng lượng cao nên có khả năng xuyên sâu vào vật liệu và gây ra phản xạ trên nhiều mặt mạng tinh thể (hkl) ở sâu phía dưới. Từ Hình 3.5 ta thấy hiệu quang trình giữa hai tia phản xạ 1' và 2' từ hai mặt phẳng liên tiếp bằng $2d\sin\theta$. Sóng phản xạ trên mỗi mặt phẳng sẽ giao thoa với nhau có những điểm ở đó chúng luôn tăng cường lẫn nhau tạo nên cực đại giao thoa và khi đó có thể nhận được chùm tia nhiễu xạ có cường độ lớn. Cực đại giao thoa giữa các sóng phản xạ nằm tại các điểm



Hình 3.5. Mô hình hình học của hiện tượng nhiễu xạ tia X.

có hiệu đường đi của hai sóng bằng một số nguyên lần bước sóng, do đó cường độ chùm nhiễu xạ chỉ đạt giá trị cực đại khi chúng thỏa mãn điều kiện phản xạ Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

(n là số nguyên nhận các giá trị 1, 2,...)

Từ Phương trình (3.1) có thể thấy ảnh nhiễu xạ của mỗi mẫu sẽ thể hiện các đặc trưng cơ bản của tinh thể mẫu đó. Dựa trên việc phân tích các giản đồ nhiễu xạ thu được của tia X sau khi tương tác với mẫu, người ta có thể đưa ra thông tin về pha tinh thể, độ kết tinh, các hằng số cấu trúc và kích thước tinh thể của vật liệu. Ngoài ra, qua kỹ thuật mở rộng vạch nhiễu xạ, kích thước hạt tinh thể và ứng suất mạng trong các hạt bột có thể được xác định. Ảnh hưởng của thiết bị, kích thước hạt nhỏ và ứng suất mạng trong từng hạt là nguyên nhân làm cho các vạch nhiễu xạ tia X mở rộng. Ngoài ra, các đóng góp riêng của từng ảnh cũng sẽ ảnh hưởng tới sự mở rộng vạch nhiễu xạ tia X nên có thể tách riêng khi dùng các kỹ thuật chuẩn hóa.

Kích thước tinh thể trung bình (nm) được xác định bằng cách sử dụng công thức Scherrer [106]:

$$D_{XRD} = \frac{0,9\lambda_{bs}}{B'\cos\theta} \quad (3.2)$$

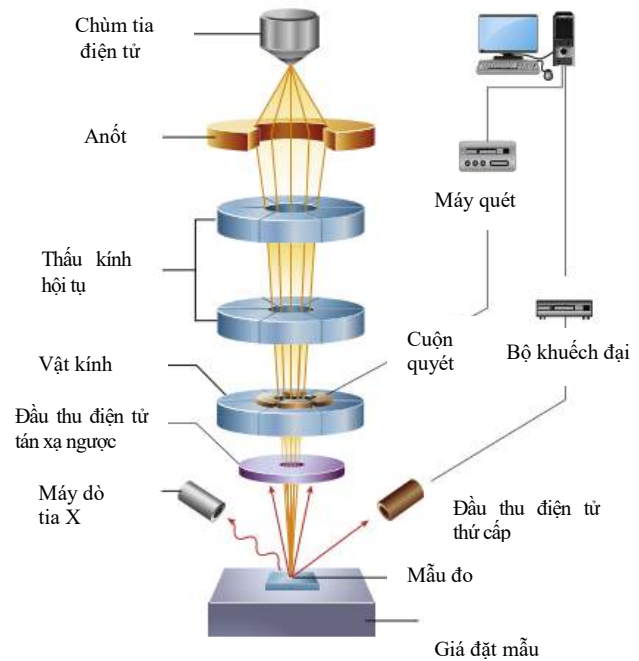
với D_{XRD} là kích thước trung bình của hạt tinh thể, λ_{bs} là bước sóng của nguồn phát xạ tia X được dùng, B' là độ rộng vạch ở một nửa giá trị cường độ cực đại tính theo radian (line broadening at half the maximum intensity (FWHM)) và θ là góc Bragg ứng với vạch cực đại đó. Phương pháp này đã bỏ qua ảnh hưởng sự mở rộng vạch do ứng suất nhưng nếu chỉ quan tâm đến xu hướng thay đổi kích thước tinh thể thì kỹ thuật đơn giản này vẫn có thể chấp nhận được.

Cấu trúc, kích thước và thành phần các pha của các mẫu sử dụng trong Luận án được phân tích qua phổ nhiễu xạ tia X thực hiện trên nhiễu xạ kế D5000-SIEMENS ở nhiệt độ phòng với bức xạ Cu- k_{α} ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam và X-Pert PRO MPD (PANalytical, Hà Lan) của trường Đại học Quốc gia Changwon, Hàn Quốc. Kích thước hạt và ứng suất tinh thể của các mẫu được xác định từ bề rộng vạch nhiễu xạ tia X theo phương pháp Warren-Averbach [107].

3.2.2. Kỹ thuật hiển vi điện tử quét (SEM)

Kỹ thuật hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy - SEM) là kỹ thuật để phân tích cấu trúc bề mặt và xác định hình dạng của vật liệu. Ưu điểm của phương pháp SEM là có thể thu được những bức ảnh chất lượng cao, rõ nét với độ phóng đại có thể thay đổi từ 10 đến 105 lần, ảnh hiển thị 3 chiều và không đòi hỏi phức tạp trong khâu chuẩn bị mẫu.

Hình 3.6 [108] cho thấy sơ đồ cấu tạo của một kính hiển vi điện tử quét SEM điển hình, bao gồm các bộ phận chính: súng điện tử (gồm nguồn điện tử và cực dương tăng tốc), thấu kính hội tụ để hội tụ điện tử chùm tia điện tử lên bề mặt mẫu, cuộn dây quét hoặc cặp tấm làm lệch hướng điều khiển chùm tia điện tử lên bề mặt mẫu, một buồng chân không chứa mẫu vật và một loạt các máy dò để thu thập các tín hiệu phát ra từ mẫu vật. Để thu được ảnh SEM thì tiến trình các bước ghi ảnh được thực hiện như sau [108]: Chùm điện tử



Hình 3.6. Sơ đồ cấu tạo của kính hiển vi điện tử quét (SEM) [108].

(thường có năng lượng nằm trong khoảng từ 0,2 keV đến 40 keV) phát ra từ súng điện tử được gia tốc bởi điện thế của a-nốt (1- 30kV) qua hệ thống thấu kính điện tử, được hội tụ bởi một hoặc hai thấu kính thành một điểm có đường kính khoảng 0,4 nm đến 5 nm lên bề mặt mẫu. Chùm tia đi qua các cặp cuộn dây quét hoặc cặp tấm làm lệch hướng trong cột điện tử, thường là trong thấu kính cuối cùng, làm lệch chùm tia theo trục x và y . Khi chùm điện tử sơ cấp tương tác với mẫu, các điện tử sẽ mất năng lượng do sự tán xạ và hấp thụ ngẫu nhiên lặp đi lặp lại trong một thể tích hình giọt nước của mẫu được gọi là thể tích tương tác (interaction volume).

Sự trao đổi năng lượng giữa chùm điện tử và mẫu dẫn đến sự phản xạ của các điện tử năng lượng cao bằng tán xạ đàn hồi, phát xạ các điện tử thứ cấp bằng tán xạ không đàn hồi và phát ra bức xạ điện từ, mỗi loại có thể được phát hiện bằng máy dò chuyên dụng. Dòng tia được hấp thụ bởi mẫu vật cũng có thể được phát hiện và sử dụng để tạo ra hình ảnh về sự phân bố của dòng điện từ mẫu vật. Cho chùm tia quét trên mẫu và quét một cách đồng bộ, một tia điện tử trên màn hình của đèn hình, thu và khuếch đại một loạt tín hiệu nào đó từ mẫu phát ra để làm thay đổi cường độ sáng của tia điện tử quét trên màn hình, hình ảnh thu được là bản đồ phân bố cường độ tín hiệu được phát ra từ vùng quét của mẫu vật. Độ sáng tối trên ảnh cho biết độ lồi lõm của mẫu. Với ảnh phóng đại bằng phương pháp quét không có yêu cầu mẫu phải lát mỏng và phẳng nên hiển vi điện tử quét cho phép quan sát mặt mấp mô một cách khá rõ nét.

3.2.3. Phân tích thành phần hóa học bằng phổ tán sắc năng lượng (EDX)

Phương pháp đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX -Energy dispersive X-ray Spectroscopy) là kỹ thuật phân tích các thành phần nguyên tố hoặc các đặc tính hóa học của vật rắn. EDX có cấu tạo gồm bốn thành phần chính: nguồn kích thích (chùm điện tử hoặc chùm tia X), các máy dò tia X, bộ xử lý xung, máy phân tích. Phương pháp này dựa vào việc ghi lại phổ tia X phát ra từ vật rắn do tương tác với các bức xạ thường là bức xạ của chùm điện tử có năng lượng cao trong các kính hiển vi điện tử. Để kích thích sự phát ra tia X đặc trưng từ một mẫu vật, chùm điện tử có năng lượng lớn được chiếu vào vật rắn, nó sẽ đâm xuyên sâu vào nguyên tử vật rắn và tương tác với các lớp điện tử bên trong của nguyên tử. Tương tác này dẫn đến việc tạo ra các tia X có bước sóng đặc trưng tỉ lệ với nguyên tử số (Z) của nguyên tử theo định luật Mosley [109]. Tần số tia X phát ra đặc trưng với nguyên tử của mỗi chất có mặt trong chất rắn được một đầu thu bán dẫn đặt gần bề mặt mẫu thu nhận và nhờ máy phân tích biên độ đa kênh biểu diễn theo tần số thu được. Việc ghi nhận phổ tia X phát ra từ vật rắn sau đó phân tích vị trí, cường độ các vạch phổ tia X đặc trưng sẽ cho biết sẽ cho thông tin về các nguyên tố hóa học có mặt trong mẫu đồng thời cho thông tin hàm lượng của các nguyên tố hóa học tại vị trí chùm điện tử tương tác với mẫu đo. Số lượng và năng lượng của tia X phát ra từ một mẫu vật có thể được đo bằng máy quang phổ tán sắc năng lượng. Vì năng lượng của tia X đặc trưng cho sự khác biệt về năng lượng giữa hai lớp vỏ và cấu trúc nguyên tử của nguyên tố phát ra, EDX cho phép đo thành phần nguyên tố của mẫu vật [110].

Độ chính xác của phương pháp EDX ở cấp độ một vài phần trăm (thông thường ghi nhận được sự có mặt của các nguyên tố có tỉ phần cỡ 3-5% trở lên). Độ chính xác của việc phân tích định lượng thành phần mẫu bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố khác nhau. Nhiều nguyên tố sẽ xuất hiện hiệu ứng chồng chập các đỉnh tia X của các nguyên tố khác nhau do đó phương pháp này tỏ ra không hiệu quả với các nguyên tố nhẹ (ví dụ B, C...). Trong khi đó, độ chính xác của thành phần được đo cũng bị ảnh hưởng bởi bản chất của mẫu.

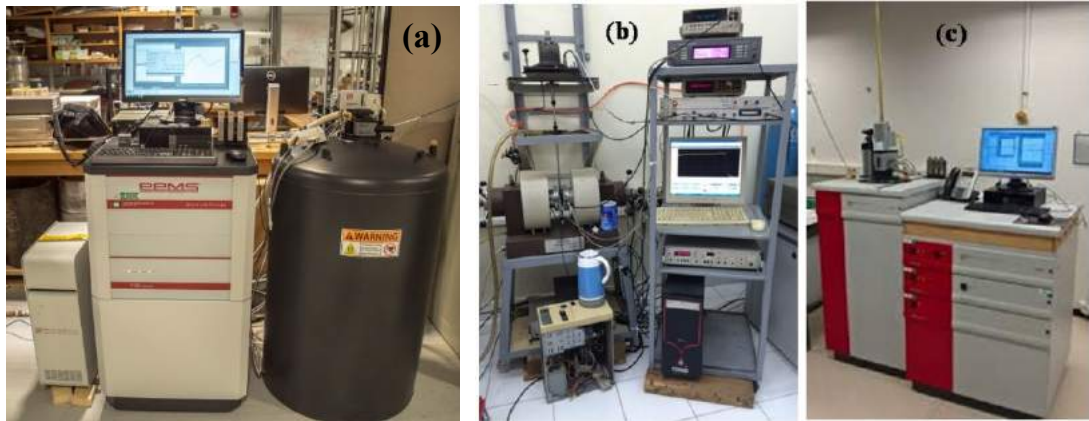
Các phép đo ảnh SEM và phân tích phổ tán sắc năng lượng của các mẫu sử dụng trong luận án được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét MIRA II (Tescan) và thiết bị phân tích EDX đi kèm của Trung tâm thí nghiệm, Đại học Quốc gia Changwon (Hàn Quốc).

3.3. Các phép đo từ nhiệt và đường cong từ nhiệt

Các phép đo từ độ phụ thuộc nhiệt độ (còn gọi là các phép đo từ nhiệt) của các mẫu trong từ trường thấp không những cho phép chúng ta đánh giá được tính chất từ, cơ chế tạo từ trường, độ cảm từ, hiệu ứng từ nhiệt, xác định nhiệt độ chuyển

pha sắt từ - thuận từ T_C (được xác định bằng đạo hàm dM/dT), trật tự chuyển pha, tham số cận chuyển pha, mà còn có thể cho phép đánh giá được các thành phần pha tạp vào biên có thực sự vào mạng cấu trúc của pha chính và ảnh hưởng đến nhiệt độ chuyển pha T_C của vật liệu hay không. Đặc biệt chúng ta có thể thu được các thông tin về tính chất thủy tinh từ và dị hướng từ ngẫu nhiên qua đó rất hữu hiệu trong việc xác định hiệu ứng thủy tinh-spin (spin-glass) với hai chế độ đo làm lạnh mẫu trong từ trường $M_{FC}(T)$ và không có từ trường $M_{ZFC}(T)$.

Ở chế độ làm lạnh có từ trường (FC- field cooled), phép đo sự phụ thuộc của từ độ theo nhiệt độ có thể tóm tắt như sau: ban đầu mẫu được làm nóng lên trên nhiệt độ Curie (một nhiệt độ nào đó ở trạng thái thuận từ ($T > T_C$)) sau đó mẫu được làm lạnh xuống đến nhiệt độ thấp nhất T_{\min} mà hệ đo có thể đạt đến dưới nhiệt độ chuyển pha trong từ trường đo có giá trị H nào đó. Tiếp theo tăng dần nhiệt độ theo



Hình 3.7. Hình ảnh các thiết bị đo:

(a) Hệ PPMS (b) Hệ VSM; (c) Hệ MPMS SQUID.

một tốc độ không đổi và ghi số liệu của từ độ theo nhiệt độ ta được đường cong từ nhiệt (thermomagnetic curve). Còn ở chế độ làm lạnh không có từ trường (ZFC-zero field cooled) thì mẫu được làm lạnh từ trạng thái thuận từ đến T_{\min} sau đó cấp từ trường cho mẫu và ghi nhận số liệu đo từ độ theo nhiệt độ tăng dần. Các thông số về tốc độ gia nhiệt, từ trường đo và các thông số không chế tín hiệu thu phải ở cùng một chế độ để đảm bảo cho thông tin chính xác về tính chất từ của mẫu trong cả hai chế độ đo ZFC và FC. Do đó chúng ta cần phải đo từ độ ở chế độ ZFC trước và giữ nguyên giá trị từ trường đặt vào mẫu để tiếp tục đo từ độ của mẫu ở chế độ FC để tránh sai số do từ dư có trong buồng đặt mẫu.

Một số phép đo $M(T)$ trong từ trường đến 12 kOe và dải nhiệt độ từ 80 K đến 500 K được thực hiện trên hệ từ kế mẫu rung (VSM) tự xây dựng của Phòng Vật lý vật liệu từ và siêu dẫn thuộc Viện Khoa học Vật liệu (Hình 3.7b). Phép đo $M(T)$ trong từ trường lên đến 10 kOe và trong dải nhiệt độ từ 5 K đến 400 K được thực

hiện trên hệ thương mại MPMS SQUID đặt tại Viện nghiên cứu tiêu chuẩn và khoa học Hàn Quốc (Korea Research Institute of Standards and Science, KRISS). Hệ MPMS (Hình 3.7c) có độ nhạy đạt cỡ 10^{-8} emu, dải nhiệt độ đo từ 5-400 K và khoảng từ trường hoạt động từ -50 kOe đến 50 kOe. Trong khi các phép đo $M(H)$ trong từ trường lên đến 60 kOe được thực hiện trên hệ đo thương mại PPMS 6000 (Hình 3.7a) của Khoa Vật lý, Đại học Công nghệ và Sư phạm Colombia (Faculty of Physics, Technological and Pedagogical University of Colombia). Hệ đo PPMS 6000 là hệ đo thương mại do hãng Quantum Design sản xuất với nhiệt độ đo từ 1,9 K đến 1000 K, từ trường từ 0,01 Oe đến $7 \cdot 10^4$ Oe và độ nhạy rất cao ($5 \cdot 10^{-6}$ emu). Khả năng điều chỉnh nhiệt độ cao ($\pm 0,01$ K). Chương trình đo hoàn toàn tự động thuận tiện cho người sử dụng, tuy nhiên khá tốn kém vì phải dùng Heli để làm lạnh nam châm và điều khiển nhiệt độ buồng mẫu.

Kết luận Chương 3

Hệ mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$) được chế tạo bằng các phương pháp sol-gel. 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 $0,12$) và hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Một số kỹ thuật thực nghiệm như: phép đo nhiễu xạ tia X, kỹ thuật hiển vi điện tử quét (SEM), phân tích thành phần hóa học bằng phổ tán sắc năng lượng (EDX), các phép đo từ nhiệt... được trình bày một cách tổng quan. Các phép đo nghiên cứu cấu trúc, tính chất từ của mẫu được tiến hành trên các thiết bị thí nghiệm tại trường Đại học Dongguk (Hàn Quốc), Đại học Công nghệ và Sư phạm Colombia và Phòng Vật lý vật liệu từ và siêu dẫn, Phòng thí nghiệm trọng điểm thuộc Viện Khoa học Vật liệu. Đây là các thiết bị thương mại hiện đại, có độ chính xác và độ tin cậy cao. Các kết quả thực nghiệm sẽ được chúng tôi phân tích và bàn luận trong Chương 4 và Chương 5.

Chương 4. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT TỪ, HIỆU ỨNG TỪ NHIỆT VÀ CÁC THAM SỐ CẬN CHUYỂN PHA TRONG HỆ VẬT LIỆU NANO $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

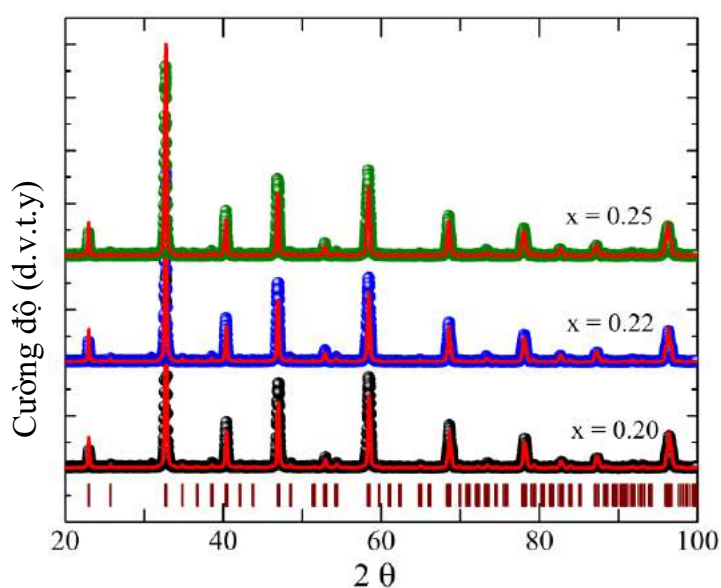
Như đã trình bày trong Chương 2, trong các manganites, hệ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ biểu hiện biến thiên entropy từ lớn ngay tại nhiệt độ Curie, đặc biệt đại lượng này là lớn nhất trong các manganites có đặc trưng từ điện trở khổng lồ [23]. Vật liệu $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ với kích thước hạt 300 nm có biến thiên entropy từ cực đại (ΔS_S^{max}) cỡ 4,7 J/kg.K trong từ trường 1,5 T, lớn hơn biến thiên entropy từ cực đại của Gd trong cùng điều kiện [11], [79]. Tuy nhiên theo hiểu biết của chúng tôi, tính chất tới hạn của vật liệu nano $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ cho đến nay vẫn chưa được nghiên cứu. Bên cạnh đó, sự xuất hiện của GP trong hệ nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$) cũng chưa được tìm hiểu sâu. Do đó trong chương này chúng tôi trình bày những nội dung nghiên cứu các vấn đề trên và tìm hiểu mối quan hệ giữa sự xuất hiện GP đến tính chất từ của vật liệu, đặc biệt là hiệu ứng từ nhiệt và tính chất chuyển pha.

Với mong muốn tạo ra vật liệu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ kích thước nano có độ tinh khiết cao và đồng nhất, chúng tôi đã sử dụng phương pháp sol – gel để điều chế, sau đó tiến hành nung thiêu kết nhằm ổn định pha tinh thể.

4.1. Đặc điểm cấu trúc và kích thước tinh thể của hệ vật liệu nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,2; x = 0,22$ và $x = 0,25$)

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 được ép thành viên và nung nóng ở nhiệt độ 900°C trong thời gian 5 giờ, sau đó làm nguội về nhiệt độ phòng. 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%. Các đặc trưng về cấu trúc của vật liệu được nghiên cứu bằng giản đồ nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét (SEM).

Hình 4.1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X và kết quả phân tích Rietveld của các mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ở



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.

hiệt 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 $Pnma$ trong đó các ion Mn chiếm vị trí 4b với tọa độ $(0, 0, \frac{1}{2})$ và được bao quanh bởi 6 ion oxi tạo thành bát diện MnO_6 trong khi đó các ion La/Ca chiếm vị trí 4c với tọa độ $(x, \frac{1}{4}, z)$. Các thông số cấu trúc như hằng số mạng (a, b, c) , thể tích ô cơ sở (V) , độ dài liên kết Mn - O và góc liên kết Mn - O - Mn của pha tinh thể của mẫu được chỉ ra trong Bảng 4.1.

Trong giới hạn của phép đo và từ kết quả phân tích Rietveld, có thể quan sát thấy rằng hầu như không có bất kỳ vạch nhiễu xạ của hóa chất ban đầu hoặc các pha trung gian. Chỉ số χ^2 vào khoảng 2.0 cho thấy có sự tương thích rất tốt giữa số liệu thực nghiệm và phổ chuẩn. Từ bảng 4.1 có thể nhìn thấy thể tích của ô cơ sở (V) giảm nhẹ khi nồng độ Ca tăng, điều này là do sự thay thế một phần ion của ion La^{3+} (1,36 Å) bởi ion Ca^{2+} (1,32 Å) có bán kính ion nhỏ hơn tại vị trí A.

Để xác định kích thước trung bình của tinh thể, Công thức Scherrer (3.2):

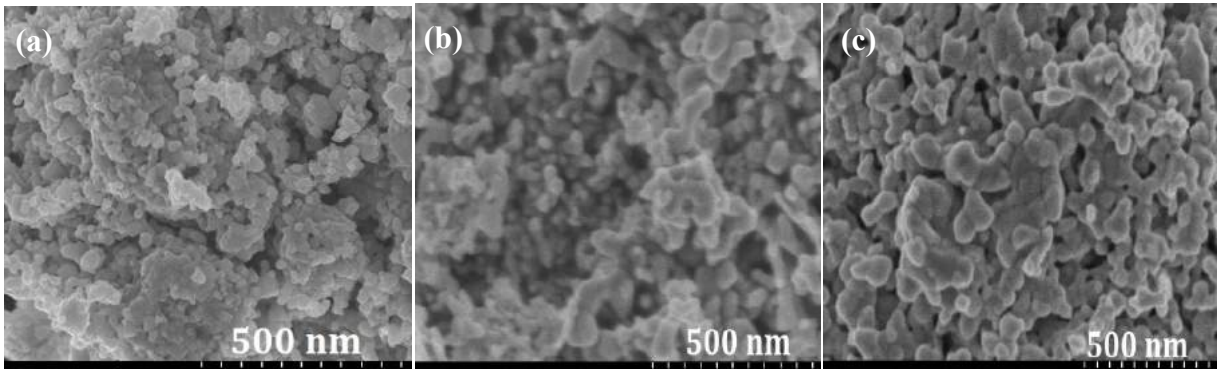
$$D_{XRD} = \frac{K\lambda}{B' \cos\theta}$$

đã được sử dụng, với $K = 0,9$; λ là bước sóng của nguồn phát xạ tia X

được dùng khi khảo sát (1.5406 Å); θ là góc nhiễu xạ Bragg và B' là bề rộng vạch ở một nửa giá trị cường độ cực đại ($FWHM$) của đỉnh nhiễu xạ. Kết quả cho thấy kích thước trung bình của mẫu $x = 0,20$; $x = 0,22$ và $x = 0,25$ lần lượt được tính là 30 nm, 50 nm và 40 nm (Bảng 4.1).

Bảng 4.1. Các thông số cấu trúc ở nhiệt độ phòng của hệ mẫu nano $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0,20$; $0,22$ và $0,25$).

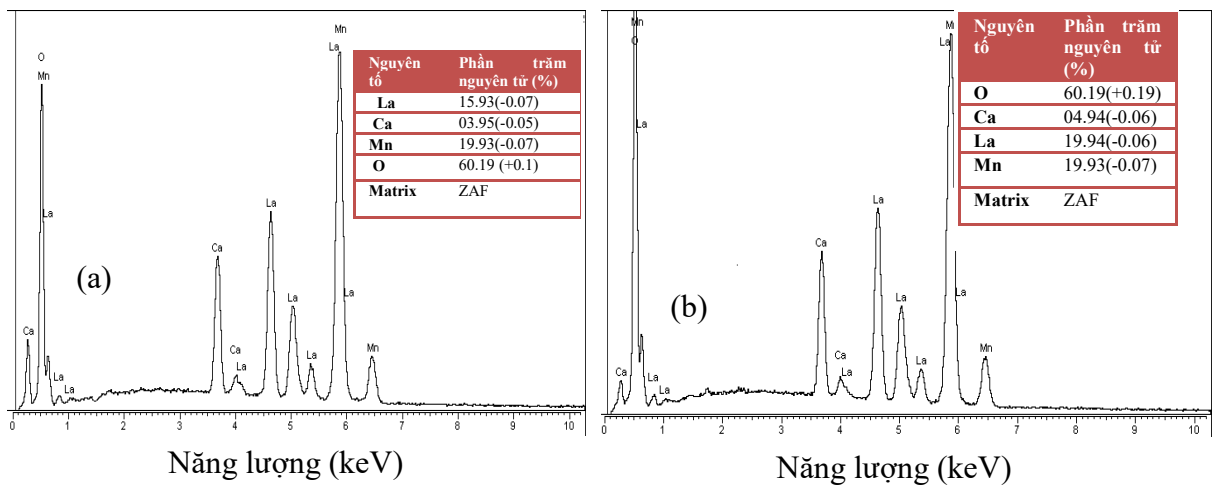
Thông số cấu trúc	$x = 0,20$	$x = 0,22$	$x = 0,25$
Nhóm không gian	$Pnma$	$Pnma$	$Pnma$
a (Å)	5,4761	5,4671	5,4609
b (Å)	7,4794	7,7171	7,7195
c (Å)	5,4968	5,488	5,4730
V (Å ³)	233,26	231,54	230,72
<Mn-O> (Å)	1,959	1,963	1,959
<Mn-O-Mn> (°)	161,9	160,5	161,6
D_{XRD} (nm)	30	50	40
D_{SEM} (nm)	60	90	80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

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. 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. Ngoài ra, ảnh SEM còn cho thấy có hiện tượng kết dính các hạt với nhau tạo thành các đám hạt. Tuy nhiên hầu như các hạt đều tồn tại dưới dạng đơn phân tán.

Để so sánh thành phần các nguyên tố trong mẫu với thành phần danh định, phân tích EDX đã được thực hiện. Hình 4.3 là kết quả đo phổ tán sắc năng lượng của 2 mẫu $x = 0,20$ (a) và $x = 0,25$ (b). Các đỉnh thu được tương ứng với thành phần

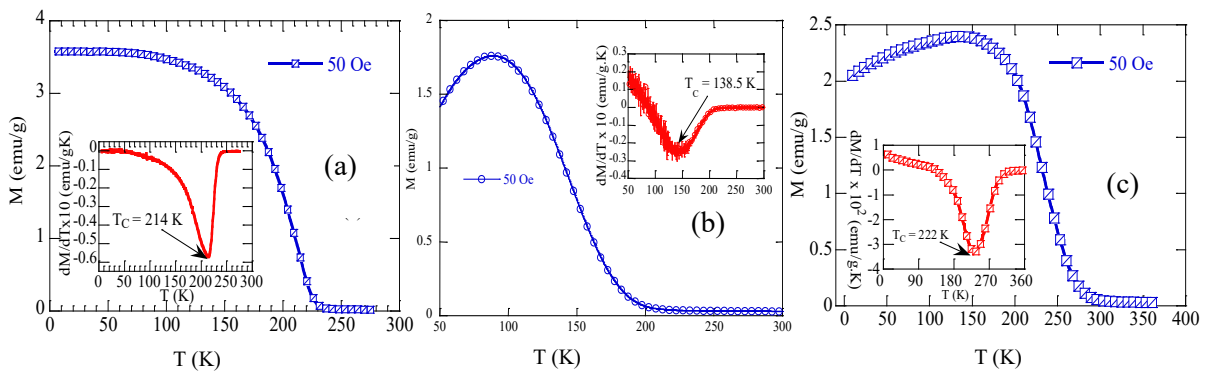


Hình 4.3. Giải đồ tán sắc năng lượng của các mẫu $x = 0,20$ (a) và $x = 0,25$ (b) Các số trong dấu (...) chỉ độ lệch % của thành phần các nguyên tố so với thành phần danh định.

phần trăm nguyên tử của các nguyên tố La, Ca, Mn và O trong hợp chất, ngoài ra 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 được liệt kê trong bảng của Hình 4.3 tương ứng 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 $x = 0,25$ đều cao hơn nhiệt độ T_C của các mẫu khối cùng thành phần, cụ thể $x = 0,20$ (183 K) [111] và $x = 0,25$ (177 K) [112]. 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) [111]. Giá trị T_C của mẫu $x = 0,20$ gần với T_C của các hạt $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ kích thước tinh thể cỡ 28 nm [113], nhưng thấp hơn $T_C = 224$ K của mẫu $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ kích thước tinh thể cỡ 71 nm [7] và $T_C = 256$ K cũng của mẫu $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ kích thước tinh thể cỡ 71,2 nm do Dorra Turki chế tạo [114]. Tất cả các mẫu so sánh đều được điều chế bằng phương pháp sol - gel. Trên thực tế, nhiều nghiên cứu liên quan đến ảnh hưởng của kích thước hạt lên nhiệt độ chuyển pha của hệ LCMO đưa ra những kết quả trái ngược nhau. Dey và Nath [115] đã nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước hạt lên đặc tính chuyển pha của các hạt nano $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ và nhận thấy T_C hầu như không đổi trong khi nhiệt độ chuyển pha kim loại – điện môi (T_{MI}) giảm dần theo chiều giảm của kích thước hạt. Tương tự, Lopez- Quintela và các đồng nghiệp [116] quan sát thấy nhiệt độ T_C là



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.

nhau đối với tất cả các mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ có kích thước hạt trong khoảng từ 60 nm - 500 nm. Tuy nhiên, từ độ bão hòa lại giảm tuyến tính với tỷ lệ bề mặt/thể tích.

Để giải thích các tính chất trên, mô hình lõi - vỏ (core - shell) thường được sử dụng. Theo mô hình này, phần lõi biểu hiện các tính chất và trật tự sắt từ giống như mẫu khối, nhưng lớp vỏ sẽ chứa hầu hết các sai hỏng mạng và sự khuyết thiếu oxy so với hợp thức nên trạng thái bất trật tự từ trên lớp vỏ lớn hơn phần lõi, do đó lớp vỏ xử sự như trạng thái thuận từ (mô men từ bằng không). Trong các nghiên cứu của Dey và Nath [115], Lopez- Quintela và các cộng sự [116], T_C gần như giống nhau bởi dù kích thước hạt giảm sâu, song độ hợp thức và sự khuyết thiếu oxy trong các mẫu hầu như không đáng kể, trong khi sự giảm từ độ bão hòa chủ yếu là do sự gia tăng thành phần phi từ của lớp ngoài cùng với sự giảm thành phần từ của phần lõi khi kích thước hạt giảm.

Tuy nhiên, hầu hết các công trình nghiên cứu về ảnh hưởng của kích thước hạt lên nhiệt độ chuyển pha của mẫu đều cho thấy khi kích thước hạt càng nhỏ thì nhiệt độ Curie càng thấp. Nguyên nhân là do sự phá vỡ đáng kể trật tự sắt từ khoảng dài khi kích thước hạt giảm xuống thang na-nô [117]. Ngoài ra, có thể nhận thấy có sự xuất hiện nhiệt độ khóa T_B trên đường ZFC của các mẫu. Đây là đặc trưng chung cho các mẫu nano siêu thuận từ [70], trong đó vùng dưới nhiệt độ T_B là vùng các mômen từ bị khóa. Ngược lại, Siwach và cộng sự [118] đã quan sát thấy cả T_C và T_{MI} của hạt nano $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ đều tăng tỷ lệ với độ tăng của kích thước hạt. Họ cho rằng nhiệt độ T_{MI} tăng theo kích thước hạt chủ yếu là do sự tăng cường tán xạ tại biên hạt của các hạt mang điện khi kích thước hạt nhỏ hơn bởi mật độ bất trật tự tỷ lệ nghịch với kích thước hạt. Trong khi đó, Venkataiaha và cộng sự [119] khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết lên tính chất chuyển của các hạt nano $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ nhận thấy kết quả trái ngược với các nghiên cứu trên, tức là khi kích thước hạt tăng, T_C lại giảm. Kết quả tương tự cũng được Dutta và cộng sự [120] quan sát thấy trong mẫu nano $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$. Dựa theo kết quả phân tích Rietveld, Dutta và cộng sự phát hiện ra rằng sự gia tăng kích thước hạt tương ứng với sự gia tăng chiều dài liên kết $d_{\text{Mn-O}}$ và giảm góc liên kết $\theta = \langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$, kết quả là làm giảm T_C . Các kết quả tương tự cũng được quan sát thấy trong các báo cáo khác [121], [122].

Để giải thích sự thay đổi của T_C trong nghiên cứu của mình, Dutta và cộng sự [120] đưa ra giả thuyết rằng có thể tồn tại một giá trị tới hạn của kích thước hạt, tại đó sự thay đổi của T_C có chiều hướng khác nhau. Yang cùng các cộng sự [123] đã chỉ ra rằng dưới giá trị kích thước tới hạn, nhiệt độ Curie của mẫu có thể là bị ảnh hưởng mạnh bởi kích thước hạt. Trong khi đó trên giá trị kích thước tới hạn thì kích thước hạt hầu như không ảnh hưởng đến T_C . Tuy nhiên cả hai nghiên cứu đều không

chỉ ra làm thế nào để xác định kích thước tới hạn trên mà chủ yếu xác định thông qua thực nghiệm.

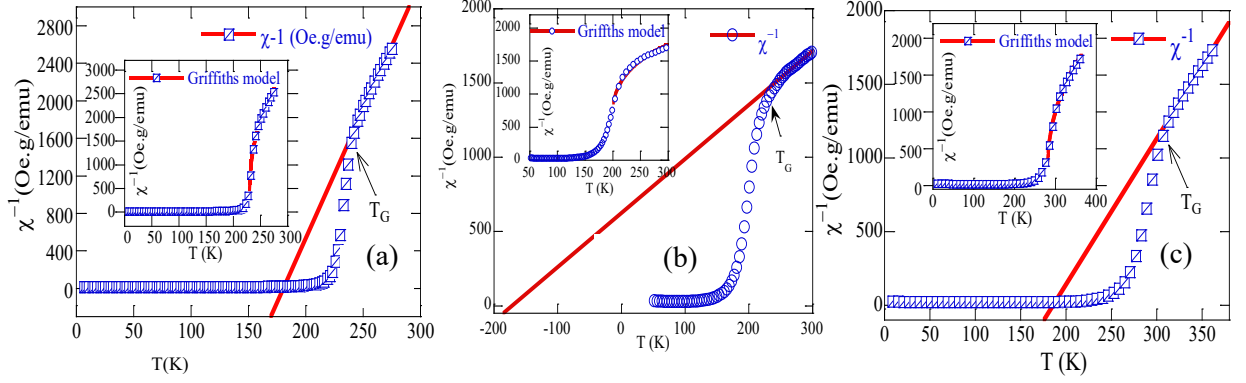
Sự thay đổi của T_C trong các mẫu cùng thành phần nhưng có kích thước hạt khác nhau đòi hỏi phải tìm kiếm một thông số vật lý khác để lý giải cho kết quả này. Đó là sự suy giảm của tương tác trao đổi kép (DE) khi giảm kích thước hạt và thay đổi nồng độ thay thế của ion La bởi ion Ca.

Theo lý thuyết Zener, giá trị T_C giảm là do sự suy yếu của tương tác trao đổi kép (DE), điều này liên quan đến độ xen phủ giữa quỹ đạo 3d của ion Mn và quỹ đạo 2p của ion oxi, tức T_C liên quan mật thiết với bề rộng dải dẫn (W - the charge carrier bandwidth) và tính linh động của các điện tử. Bởi bề rộng dải dẫn phụ thuộc vào góc liên kết ($\theta = \langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$) và độ dài liên kết ($d_{\text{Mn-O}}$) theo công thức [49]:

$$W \approx \frac{\cos(1/2(\pi - \langle \text{Mn-O-Mn} \rangle))}{d_{\text{Mn-O}}^{3,5}} \quad (4.1)$$

Từ Công thức 4.1 cho thấy bề rộng dải dẫn (W) tăng khi góc liên kết θ tăng và độ dài liên kết $d_{\text{Mn-O}}$ giảm, điều này làm tăng cường độ tương tác trao đổi kép FM. Đây chính là lý do chính 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). W giảm từ mẫu $x = 0,2$ đến $x = 0,22$, tương ứng với T_C giảm từ 214 K đến 138,5 K, sau đó W tăng lên trong mẫu $x = 0,25$; giá trị này lớn hơn W của $x = 0,20$; tương ứng với giá trị $T_C = 222$ K của $x = 0,25$. Như vậy sự thay đổi của T_C trong các mẫu của chúng tôi là không tuyến tính, trái ngược với giản đồ pha của hệ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ được trình bày trong Chương 1 (Hình 1.5). Thật vậy giản đồ pha của hệ này cho thấy, các mẫu sắt từ tồn tại trong khoảng $0,19 \leq x \leq 0,5$, trong đó T_C tăng liên tục đến giá trị cực đại tại $x = 0,33$ sau đó giảm dần, trong khi hệ mẫu của chúng tôi lại không theo quy luật này. Như vậy sự thay đổi của T_C trên giản đồ pha chỉ đúng cho mẫu khối trong khi với mẫu nano, vấn đề này lại phụ thuộc nhiều vào kích thước hạt. Kích thước hạt nano đã ảnh hưởng đến độ lớn của bề rộng dải dẫn và do đó làm thay đổi giá trị của T_C , kết quả là sự thay đổi của T_C không còn tuyến tính nữa. Điều này còn thể hiện rõ hơn khi nghiên cứu nghịch đảo cảm ứng từ một chiều 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 cả 3 mẫu đo trong từ trường 50 Oe. Có thể nhận thấy rằng trong vùng thuận từ, bắt đầu từ nhiệt độ T_G hệ không tuân theo định luật Curie-Weiss. 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



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-Weiss. Hình phụ là đường làm khớp theo Phương trình (1.4): $\chi^{-1}(T) \sim (T - T_C^{Rand})^{-(1-\lambda_{GP})}$, $0 < \lambda_{GP} < 1$.

[39]. 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 0,20; 0,22 và 0,25) 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 tính chất từ của mẫu có thể là khác với 2 mẫu còn lại, bởi giá trị âm của nhiệt độ Curie-Weiss chứng tỏ tồn tại tương tác phản sắt từ mạnh trong mẫu, vì vậy nhiệt độ T_B của mẫu $x = 0,22$ có vai trò như nhiệt độ Neel ($T_N \approx 91$ K) tương tự với các mẫu phản sắt từ kinh điển. Sự khác nhau giữa θ_{CW} và T_N cho biết mẫu $x = 0,22$ tồn tại hiện tượng bất thỏa từ (frustrated magnetization) và thừa số bất thỏa từ [124] xác định bởi tỷ số $\theta_{CW}/T_N \approx 171/91 = 1,87$ là bé, do đó trạng thái bất thỏa từ là không quá cao khi so với các mẫu phản sắt từ kinh điển. 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 trong Hình 4.5 mô tả đường làm khớp (màu đỏ) theo mô hình này (Phương trình (1.4)). Từ kết quả làm khớp, các tham số đặc trưng như nhiệt độ bất trật tự từ (T_C^{Rand}), nhiệt độ Griffiths (T_G), hệ số GP (λ_{GP}) thu được và 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 [4], tuy nhiên số mũ $\lambda_{GP} = 0,63$ của mẫu $x = 0,2$ lớn hơn một chút so với số mũ ($\lambda_{GP} = 0,27$) của mẫu nano $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ có kích thước 71 nm [7]. Sự khác biệt này cho thấy sự mở rộng của pha Griffith trong mẫu của chúng tôi.

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 suy từ Công thức (1.7)

$$(\mu_{eff}^{exp})^2 = \frac{3k_B}{N_A \mu_B^2} C \text{ với mô men thuận từ hiệu dụng lý thuyết } \mu_{eff}^{theo} \text{ được tính bằng}$$

Công thức (1.6): $\mu_{eff}^{theo} = \sqrt{(1-x)\mu_{eff}^2(Mn^{3+}) + x\mu_{eff}^2(Mn^{4+})}$ với $\mu_{eff}(Mn^{3+}) = 4,9\mu_B$ và $\mu_{eff}(Mn^{4+}) = 3,87\mu_B$. Các giá trị thu được của μ_{eff}^{exp} và μ_{eff}^{theo} 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.

Tuy nhiên như đã đề cập ở trên, nguyên nhân sinh ra GP trong 3 mẫu có thể là khác nhau. Theo các nghiên cứu đầu tiên về vấn đề này, hầu hết đều chỉ ra GP xuất hiện trong các vật liệu từ là do sự không đồng nhất về mặt hóa học của các ion pha tạp, hiệu ứng pha loãng mạng từ và ảnh hưởng của trật tự từ cũng như các cơ chế tách pha khác [12] hoặc do sự dập tắt các bất trật tự từ sinh ra từ sự cạnh tranh mạnh mẽ của các tương tác AFM khi kích thước giảm, dẫn đến là sự hình thành các cụm FM ở nhiệt độ trên T_C . Hệ quả là làm xuất hiện các trật tự sắt từ quãng ngắn định xứ trong vùng thuận từ của các vật liệu từ. Như vậy thành phần chính ảnh hưởng đến sự xuất hiện GP chính là sự cạnh tranh của các tương tác từ và các bất trật tự nội tại (intrinsic disorder) [125]. Tuy nhiên tùy thuộc vào độ lớn của tương tác AFM, hệ cũng có thể không xuất hiện GP. Như vậy quan hệ tương đối về độ lớn

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	$x = 0,20$ ($H = 50\text{Oe}$)	$x = 0,22$ ($H = 50\text{Oe}$)	$x = 0,25$ ($H = 50\text{Oe}$)
$T_C (K)$	214	138,5	222
$\theta_{CW} (K)$	180	-193	186
$C \times 10^2$ (emu.K/Oe.g)	3,66	30,2	10,09
$\mu_{eff}^{exp} (\mu_B)$	8,07	23,05	13,24
$\mu_{eff}^{theo} (\mu_B)$	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

của tương tác FM và AFM sẽ làm hệ có GP hay không có GP.

Thông thường trong các hệ manganites, do ảnh hưởng của trường tinh thể bát diện BO_6 , các điện tử lớp ngoài cùng của ion Mn^{3+} và ion Mn^{4+} bị suy biến trên các mức e_g và t_{2g} . Tùy thuộc vào độ lớn của trường tinh thể (phụ thuộc vào hiện tượng méo mạng Jahn-Teller, tức là các bất trật tự cấu trúc), các điện tử này hoặc chỉ

có liên kết spin - spin, spin - quỹ đạo hoặc liên kết mô - men xung lượng quỹ đạo toàn phần. Độ lớn của các liên kết này sẽ ảnh hưởng đến mối quan hệ tương đối của cường độ tương tác AFM và FM. Do đó 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. M_{sat}^{exp} được xác định bằng cách ngoại suy các đường từ hóa tại 5 K trong vùng từ trường cao đến $H = 0$. 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 M_{sat}^{exp} (μ_B trên 1 đơn vị công thức - $\mu_B/f.u$ thu được từ biểu thức:

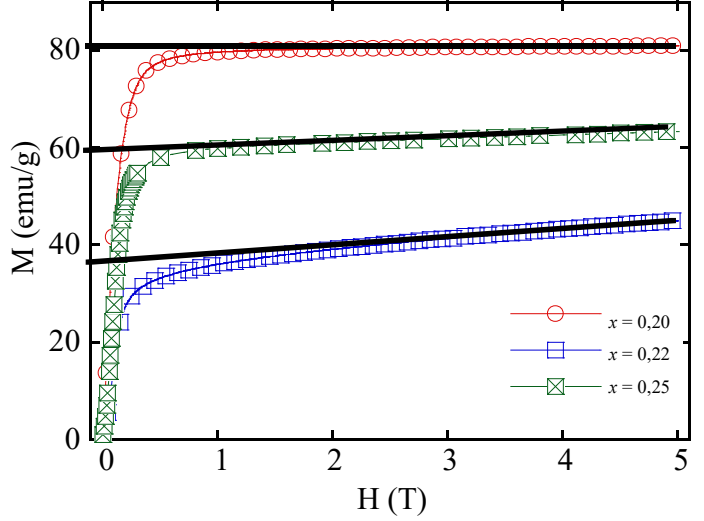
$$\mu_{sat}^{exp}(\mu_B/f.u) = M_{sat}^{exp} M_m / N_a \mu_B \quad (4.2)$$

Kết quả μ_{sat}^{exp} lần lượt là $3,18 \mu_B$, $1,38 \mu_B$ và $2,29 \mu_B$ tương ứng với $x = 0,20$; $x = 0,22$ và $x = 0,25$. Giả sử hệ không tồn tại liên kết spin - quỹ đạo, khi đó mô-men từ spin lý thuyết được tính bằng công thức (giả thiết tất cả các spin của các điện tử trên mức e_g và t_{2g} ion Mn^{3+} và Mn^{4+} đều định hướng song song với trường ngoài):

$$\mu_{sat}^{theo}(\mu_B/f.u) = (1-x)M_{Mn^{3+}} + xM_{Mn^{4+}} \quad (4.3)$$

$$\mu_{sat}^{theo}(\mu_B/f.u) = 2\mu_B \left[(1-x) \times \frac{4}{2} + x \times \frac{3}{2} \right] \quad (4.4)$$

Suy ra giá trị μ_{sat}^{theo} lần lượt cho các mẫu $x = 0,20$; $x = 0,22$ và $x = 0,25$ là $3,8 \mu_B$, $3,78 \mu_B$ và $3,75 \mu_B$. Các kết quả này đều lớn hơn μ_{sat}^{exp} chứng tỏ trong các mẫu đều không tồn tại liên kết spin - quỹ đạo.

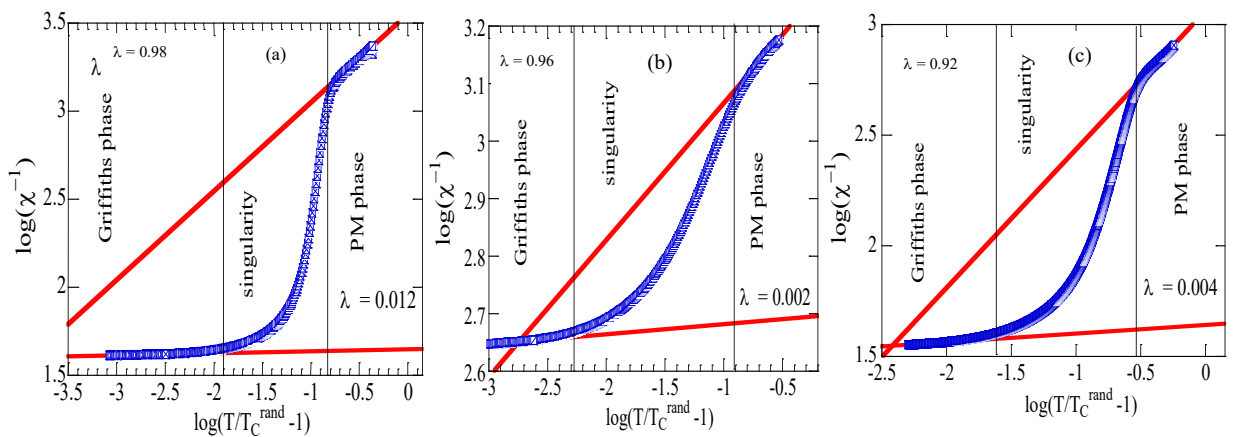


Hình 4.6. Đường cong từ hóa đẳng nhiệt tại 5 K của 3 mẫu trong từ trường 5 T.

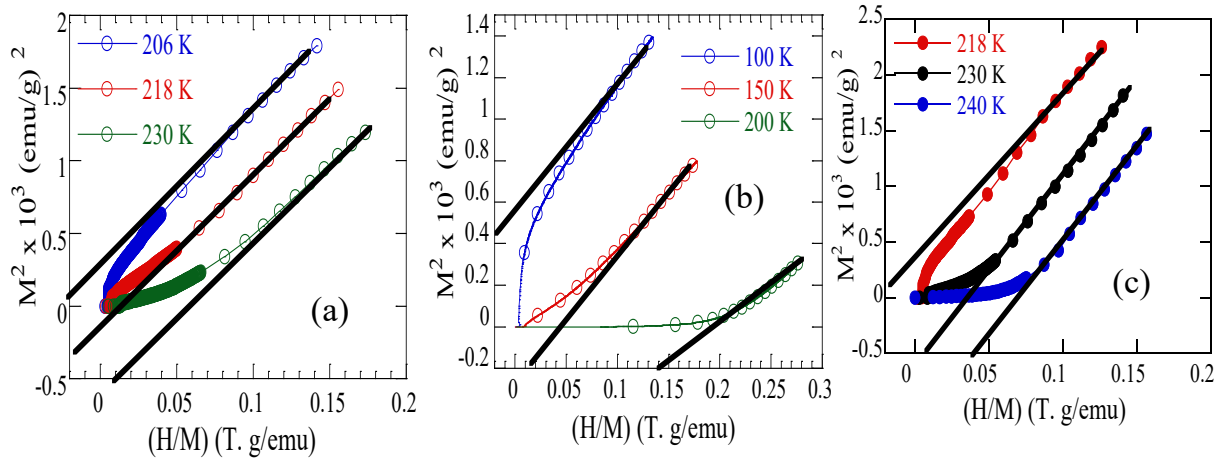
Như vậy sự dập tắt liên kết spin-quỹ đạo là nguyên nhân chính làm xuất hiện GP trong cả 3 mẫu [126]. Điều này có thể là do khi kích thước hạt giảm xuống thang na-nô, tương tác spin - quỹ đạo bị phá vỡ, hệ chỉ tồn tại liên kết spin - spin. Tuy nhiên với mẫu $x = 0,22$ bên cạnh lý do trên còn cho thấy sự bất trật tự từ diễn ra mạnh hơn so với 2 mẫu còn lại làm phát sinh tương tác phản sắt từ ở nhiệt độ thấp và hình thành GP trong vùng thuận từ.

Như vậy với các hệ có GP, trên nhiệt độ T_C , mẫu sẽ tồn tại 3 vùng khác nhau, đó là vùng thuận từ, vùng chuyển tiếp và vùng GP. Ngoài ra như đã trình bày ở Chương 1, giá trị của λ_{GP} tìm thấy từ Phương trình (1.4) có thể không đúng bản chất vật lý. Giá trị chính xác của λ_{GP} chỉ có thể tìm được bằng cách sử dụng thang log-log. Điều này chỉ có thể quan sát thấy khi biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo cảm ứng từ theo thang log-log như chỉ ra trong Hình 4.7.

Giá trị của hệ số (λ_{GP}) được tìm thấy trong 2 vùng với giả thiết rằng $T_C^{Rand} = \theta_{CW}$ thì $\lambda_{GP} \sim 0$ trong vùng thuận từ và $\lambda_{GP} \neq 0$ trong vùng GP [127]. Tuy nhiên đối với các hệ có trạng thái bất trật tự từ, tức là hệ có T_C và θ_{CW} khác biệt nhau quá lớn ($T_C \gg \theta_{CW}$) như $x = 0,22$ thì để có lời giải đúng bản chất vật lý, chúng ta phải chọn $T_C^{Rand} = T_C$ [128]. Khi đó giá trị của λ_{GP} được tính từ hệ số góc (a) của đường thẳng làm khớp trong 2 vùng tương ứng theo công thức $\lambda_{GP} = 1 - a$. Hệ số góc của các đường làm khớp cho 2 vùng thuận từ và GP cho 3 mẫu lần lượt là: (i) Vùng thuận từ: 0,988 ($x = 0,20$), 0,998 ($x = 0,22$) và 0,996 ($x = 0,25$) và (ii) vùng GP: 0,002 ($x = 0,20$), 0,04 ($x = 0,22$) và 0,08 ($x = 0,25$). Do đó giá trị của λ_{GP} trong vùng thuận từ là 0,012 ($x = 0,20$), 0,002 ($x = 0,22$) và 0,004 ($x = 0,25$) và (ii) vùng GP: 0,98 ($x = 0,20$), 0,96 ($x = 0,22$) và 0,92 ($x = 0,25$). Theo Jiang và cộng sự [6] trong một hệ thực, do GP tồn tại trong pha bất trật tự PM, nên rất khó để có được $\lambda_{PM} = 0$ tại vùng PM. Tuy nhiên, sự tương tác giữa các cụm sắt từ này có cường độ không đáng kể nên trạng thái từ trong vùng này có thể được xem là trạng thái PM thuần



Hình 4.7. Đường biểu diễn theo thang log-log của nghịch đảo cảm ứng từ một chiều theo $(T/T_C^{Rand} - 1)$ của 3 mẫu $x = 0,20$ (a); $x = 0,22$ (b) và $x = 0,25$ (c).



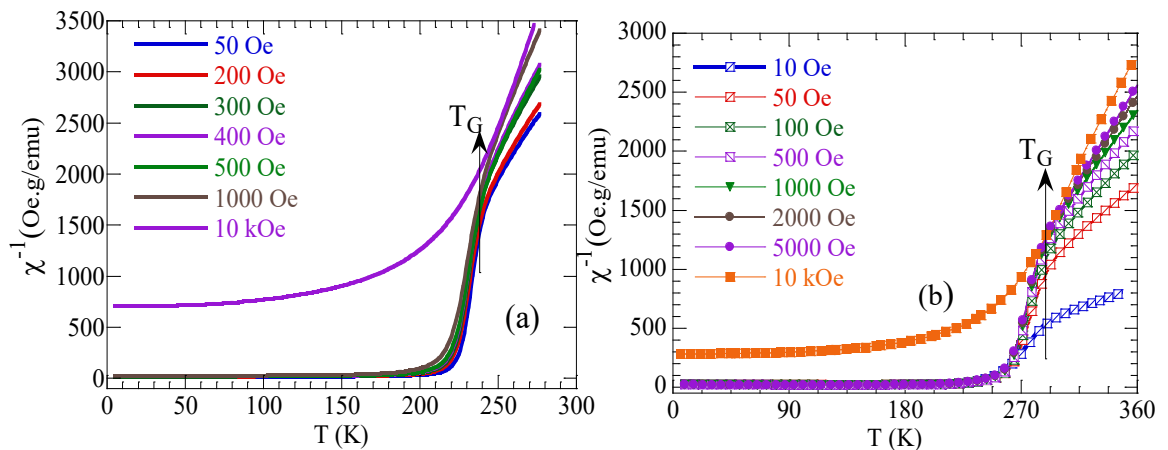
Hình 4.8. Các đường Arrott tại vài nhiệt độ trong vùng $T_C < T < T_G$ của 3 mẫu $x = 0,20$ (a); $x = 0,22$ (b) và $x = 0,25$ (c).

túy. Giá trị của λ_{GP} lớn hơn rất nhiều so với giá trị tìm thấy theo Phương trình (1.4) chứng tỏ tỷ phần của GP rất lớn 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 trật tự tĩnh từ quãng dài (static long-range), do đó trong vùng $T_C < T < T_G$, từ độ bão hòa của vật liệu $M_{spont} = 0$. 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.

Một yếu tố cần lưu ý là nhiệt độ T_C^{Rand} bắt nguồn từ đóng góp của các cụm sắt từ trong pha thuận từ, không chỉ dự đoán sự hiện diện của pha Griffiths trong mẫu mà còn thể hiện các đặc tính của các cơ chế phân cực khác nhau [114]. Nhiệt độ này có thể biến mất nếu từ trường tác dụng là đủ lớn.

Hình 4.9 biểu diễn nghịch đảo độ cảm từ xoay chiều $\chi^{-1}(T)$ theo nhiệt độ trong các từ trường 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 $\chi^{-1}(T)$ và nhiệt độ



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) trong các từ trường khác nhau.

Bảng 4.3. Hằng số Curie (C), mô men từ hiệu dụng (μ_{eff}) và hệ số Griffiths (λ_{GP}) của mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$ trong các từ trường khác nhau.

Mẫu $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ ($x = 0,20$)				Mẫu $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ ($x = 0,25$)			
Từ trường (Oe)	C ($\frac{\text{emu.K}}{\text{Oe.g}}$)	μ_{eff} (μ_B)	λ_{GP}	Từ trường (Oe)	C ($\frac{\text{emu.K}}{\text{Oe.g}}$)	μ_{eff} (μ_B)	λ_{GP}
50	$3,66 \cdot 10^{-2}$	8,07	0,67	10	0,2492	20,79	0,65
200	$3,632 \cdot 10^{-2}$	8,03	0,66	50	0,1009	13,24	0,60
300	$3,222 \cdot 10^{-2}$	7,56	0,647	100	0,0827	11,98	0,57
400	$3,021 \cdot 10^{-2}$	7,32	0,625	500	0,0733	11,28	0,55
500	$3,029 \cdot 10^{-2}$	7,33	0,610	1000	0,0665	10,74	0,53
1000	$2,608 \cdot 10^{-2}$	6,82	0,593	2000	0,0612	10,30	0,51
10000	$2,715 \cdot 10^{-2}$	7,16	0,00	10000	0,0459	8,93	0,00

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.

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. Giá trị của hằng số Curie, số mũ λ_{GP} và mô men từ hiệu dụng của mẫu được chỉ ra trong Bảng 4.3.

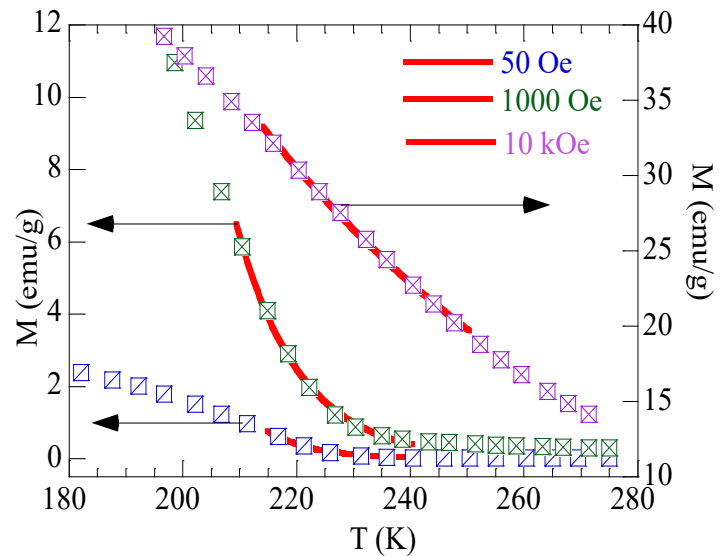
Từ Bảng 4.3, có thể nhận thấy rằng trong cả 2 mẫu, hệ số GP (λ_{GP}) giảm dần khi từ trường tăng và bằng không trong từ trường 10 kOe. Điều này là do sự phân cực của các spin vỏ của các cụm sắt từ làm cho tất cả các vùng đều bị từ hóa và do đó trạng thái từ của hệ lúc này là như nhau [41], [51].

Kết quả tính toán mômen từ hiệu dụng trong các từ trường khác nhau cho các mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$ được trình bày trên Bảng 4.3. 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 lý thuyết của Galitski và cộng sự [129]:

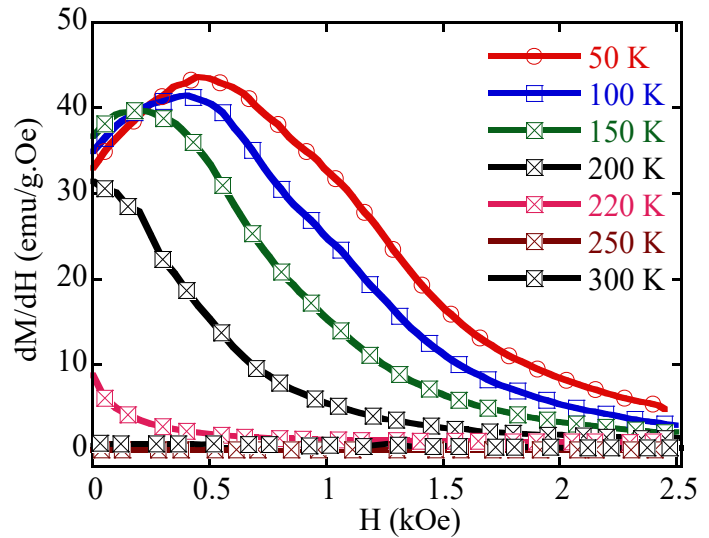
$$M(H,T) \sim \exp\left[-C\left(\frac{T}{H}\right)\right] \quad (4.5)$$

Công thức (4.5) mô tả mối quan hệ của trạng thái mất trật tự với GP để kiểm chứng lần nữa đây có phải GP, 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 là $C = k_B/\mu_{ave}$, trong đó k_B là hằng số Boltzmann ($1,38 \times 10^{-16}$ erg/K). 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 các từ trường $H = 50$ Oe, 1 kOe và 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 $H = 10$ kOe. Kết quả thu được tương tự trong các vật liệu $\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [130], $\text{Ca}_{0,85}\text{Dy}_{0,15}\text{MnO}_3$ [131] và $\text{Ca}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{MnO}_3$ [132]. 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. Bằng cách sử dụng mối quan hệ giữa C và μ_{ave} chúng ta có thể tính được kích thước trung bình của các cụm sắt từ tại 50 Oe với giả sử các cụm sắt từ có dạng hình cầu, do đó từ giá trị của C tìm thấy ở trên, suy ra $\mu_{ave} = 2,35 \times 10^{-13}$ emu = $2,5 \times 10^3 \mu_B$. Lưu ý rằng mô men từ bão hòa thực nghiệm là $3,18 \mu_B$ nên kích thước của cụm sắt từ vào khoảng 6,2 nm, tương tự như kết quả công bố gần đây của Saha và cộng sự [133] trong vật liệu nano $\text{La}_{0,4}(\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{0,6}\text{MnO}_3$. 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 [46], [134]. Ảnh hưởng của lớp vỏ phi từ lên sự xuất hiện GP trong các mẫu sẽ được chúng tôi bàn luận thêm ở phần sau.



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).

Bên cạnh các dấu hiệu nhận biết GP như trên, Saha và cộng sự [135] còn đề xuất xem xét thêm trạng thái từ của vật liệu trong vùng từ trường tác dụng thấp để nhận diện GP xuất hiện trong mẫu. Thông thường, trong vùng FM, đạo hàm của từ độ theo từ trường (dM/dH) trong từ trường thấp sẽ xuất hiện các đỉnh và đỉnh này dịch chuyển về phía từ trường thấp hơn khi nhiệt độ tăng lên, ngược lại trong vùng thuận từ, các đường dM/dH tại



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

các nhiệt độ khác nhau là hoàn toàn tuyến tính. 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 $x = 0,20$.

Trong các hệ manganites pha tạp, cấu trúc và tính chất từ có quan hệ chặt chẽ với nhau, do đó bất đồng nhất từ bắt nguồn từ các bất trật tự trong cấu trúc của vật liệu [136]. Các bất trật tự này phát sinh chủ yếu từ sự gia tăng sự không vừa khớp của các ion khác nhau tại vị trí A trong cấu trúc perovskite, đại lượng này được định nghĩa bởi công thức:

$$\sigma^2 = \sum y_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2 \quad (4.6)$$

Sự không vừa khớp này tạo ra áp suất hóa học tại vị trí A, dẫn đến góc liên kết Mn – O – Mn và độ dài liên kết Mn – O lệch khỏi giá trị lý tưởng. Khi kích thước hạt giảm đến thang nano, các bất trật tự càng tăng thêm làm ảnh hưởng đến các đặc trưng từ của vật liệu vì các tương tác trao đổi kép và siêu trao đổi phụ thuộc rất mạnh vào độ dài liên kết và góc liên kết giữa ion Mn và ion O. Do ảnh hưởng của hiệu ứng áp suất bề mặt trong tinh thể nano, độ dài liên kết Mn - O giảm, tác động đến trật tự chuyển pha từ của vật liệu. Hơn nữa theo Zhang và cộng sự [137] thế năng giữa các hạt trong vật liệu nano cản trở việc thiết lập trật tự từ quãng dài trong mẫu. Vì thế với những vật liệu có chuyển pha rộng như quan sát thấy trong

các mẫu của chúng tôi, tương tác trao đổi kép xảy ra với khoảng cách rất nhỏ giữa các hạt và các nguyên tử nằm ở rìa của hai hạt gần nhau. Do đó, các hạt hoặc chồng lên nhau một phần để tạo nên các chuỗi Mn - O - Mn hoặc các ion Mn và ion O lân cận tạo thành cầu Mn - O - Mn để đáp ứng tiêu chí của tương tác trao đổi kép. Do đó, nếu các sai hỏng cấu trúc tăng lên, khoảng cách giữa các hạt sẽ tăng lên và do đó cản trở việc thiết lập trật tự từ quãng dài.

Từ các lập luận trên, chúng tôi cho rằng 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. Để thực hiện khảo sát này, cần xem xét áp suất bề mặt hoạt động như vật liệu bị tác dụng của áp suất thủy tĩnh cao [138]. Kết quả là các biến dạng về cấu trúc và các ứng suất bề mặt phát triển mạnh trong hệ. Theo đó áp suất được tính bởi công thức:

$$P_s = 2S / d \quad (4.7)$$

Trong đó S là sức căng bề mặt và d là đường kính của các hạt với giả thiết các hạt có dạng cầu. Do đó áp suất bề mặt tăng khi giảm kích thước hạt và với các hạt nhỏ hơn thì áp suất bề mặt lớn hơn.

Sức căng bề mặt trên mặt phẳng ab được tính bởi công thức:

$$OS_{//} = \frac{2(b-a)}{(b+a)} \quad (4.8)$$

Trên trục c sức căng bề mặt được tính bởi công thức:

$$OS_{\perp} = \frac{2(a+b-c/\sqrt{2})}{(a+b+c/\sqrt{2})} \quad (4.9)$$

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 $OS_{//}$ và OS_{\perp} tạo nên trạng thái đóng băng của các cụm FM nhỏ trong lõi của các hạt [139]. Do đó các spin bề mặt được định xứ ngay lập tức tại nhiệt độ lớn hơn T_C trong khi hệ trải qua quá trình chuyển pha FM [139]. Tuy nhiên, do hiệu ứng của áp suất bề mặt, các bất trật tự cấu trúc và khuyết tật tại ranh giới các hạt cũng như bất đồng nhất về từ trong các hạt nano, các cụm FM lõi nhỏ (mỗi cụm chứa một vài ion Mn) bị khóa theo cách mà nó làm phát sinh các tương tác trao đổi khác nhau để tạo ra các trật tự từ địa phương với các vùng có độ cảm từ cao, song trật tự từ này không phải là tương tác quãng dài [5]. Kết quả của tổ hợp các hiệu ứng này làm tăng cường số lượng các cụm sắt từ, hình thành nên GP trong mẫu. Vì vậy các cụm từ này không thể đạt đến trạng thái PM một cách hoàn

toàn ngay ở vùng nhiệt độ trên T_C do năng lượng nhiệt không đủ phá vỡ và do đó, tương tác FM quăng ngăn được quan sát tại vùng trên T_C . Khi nhiệt độ tăng cao hơn, các cụm từ này cũng nhận được đủ năng lượng để vượt qua hàng rào thế năng và pha PM thực sự được quan sát thấy trên nhiệt độ T_G .

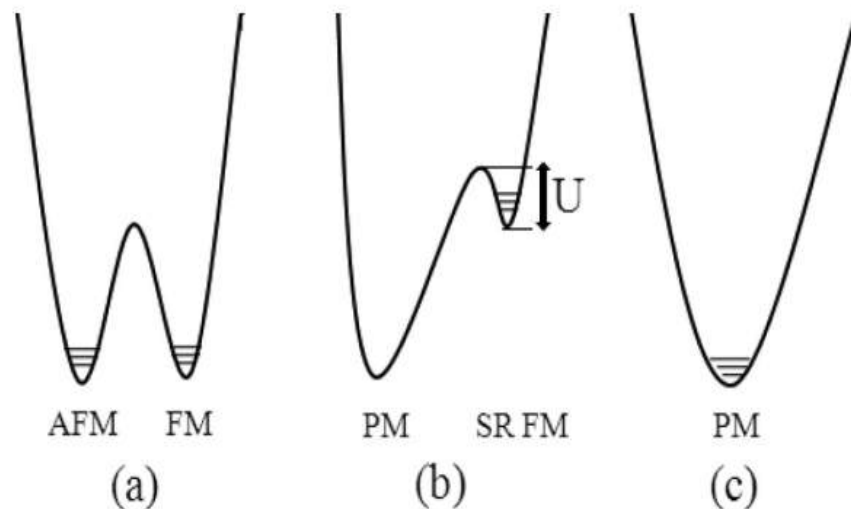
Dựa vào nghiên cứu của Saha và cộng sự [135], trạng thái bền của GP trong vùng PM cũng có thể được giải thích rõ ràng bằng cách sử dụng giản đồ năng lượng được chỉ ra trong Hình 4.12. Hai cực tiểu tương ứng cho FM và AFM trong vùng $T < T_C$ (Hình 4.12(a)) với trạng thái cơ bản của hệ thống là trạng thái kiểu thủy tinh spin. Năng lượng ghim các cụm được coi là thế năng tương tác sắt từ quăng ngăn (SR FM). Do đó, trạng thái bền của GP được đặc trưng bởi thế năng ghim (U) trong vùng $T_C < T < T_G$ (Hình 4.12(b)).

Cách duy nhất để vượt qua rào cản thế năng U là cung cấp đủ năng lượng cho các hạt, trong trường hợp này chính là nhiệt năng. Do đó, tại một nhiệt độ tới hạn nhất định (ở đây là T_G), các cụm từ của hệ thu được năng lượng nhiệt đủ lớn và toàn bộ hệ đạt trạng thái PM thực sự (Hình 4.12(c)). Thế năng U có thể được tính toán bởi công thức [135]:

$$U \sim k_B T_G \quad (4.10)$$

Chúng 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, mặc dù $E_{\text{mag}} < U$, nhưng năng lượng liên quan đến bề mặt áp suất (~ 54 meV) [135] là cao hơn nên 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 cung cấp năng lượng ngăn các cụm FM đạt đến trạng



Hình 4.12. Giản đồ năng lượng giải thích sự hình thành pha GP [135].

thái PM ngay trên T_C . Vì vậy giản đồ năng lượng từ Hình 4.12 giải thích rõ nguồn gốc của GP cũng như trạng thái bên của nó trong vùng PM trong vật liệu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

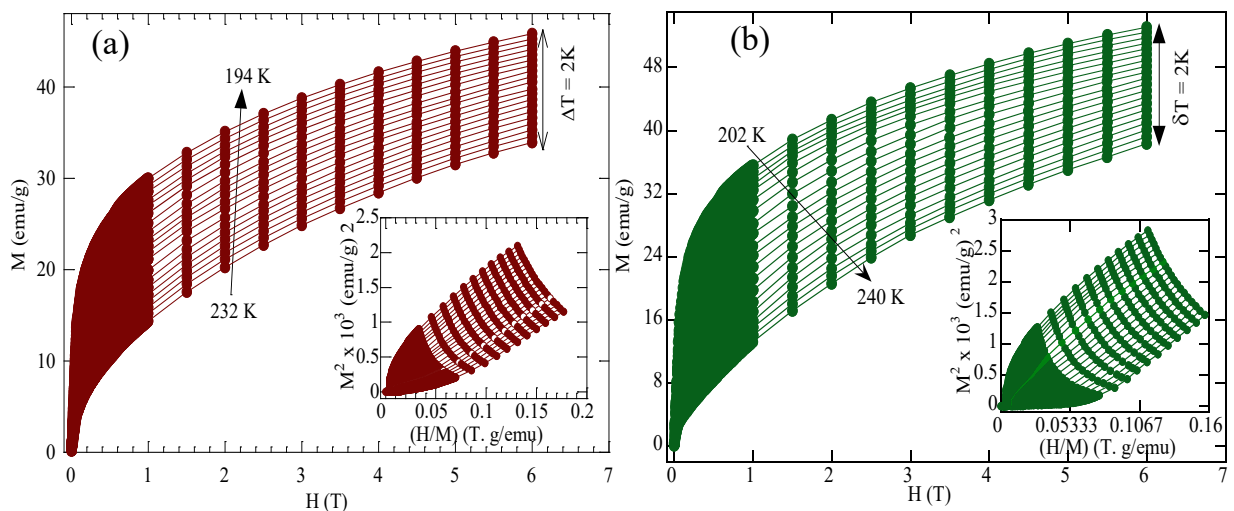
Tuy nhiên như nhiều báo cáo đã chỉ ra điều kiện cần của GP là trạng thái chuyển pha của hệ phải gần với các mô hình chuyển pha phổ quát đã biết. Do đó trong phần tiếp theo chúng tôi tiến hành xác định đặc điểm chuyển pha, các tham số tới hạn và xác định trật tự sắt từ tồn tại trong mẫu để giải thích nguyên nhân sự xuất hiện pha GP trong mẫu $x = 0,20$; $x = 0,22$ và $x = 0,25$.

4.3. Các tham số tới hạn của hệ vật liệu nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20$ và $0,25$)

Để tìm kiếm mối quan hệ qua lại giữa sự tồn tại GP và tính chất tới hạn của manganates $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, trong điều kiện thực nghiệm có được, chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu tính chất tới hạn của hai mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$.

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

Để hiểu rõ hơn giai đoạn chuyển pha và các tương tác từ của mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20$ và $0,25$), chúng tôi đã thực hiện các phép đo từ độ đẳng nhiệt trong từ trường lên đến 6 T tại các nhiệt độ xung quanh nhiệt độ chuyển pha FM-PM. Các dữ liệu $M(H)$ được biểu diễn trong phạm vi nhiệt độ từ 194 K - 232 K đối với mẫu $x = 0,20$ (Hình 4.13 (a)) và từ 202 K - 240 K đối với mẫu $x = 0,25$ (Hình 4.13(b)) với khoảng nhiệt độ đo là 2 K. Quan sát tất cả các đường từ hóa đẳng nhiệt tại các nhiệt độ nghiên cứu, có thể nhận thấy rằng từ độ tăng mạnh ở vùng trường thấp và sau đó từ độ của các mẫu bắt đầu tăng chậm theo từ trường tác dụng. Tuy nhiên, ngay cả trong từ trường 6 T từ độ của các mẫu đều không đạt đến trạng thái bão



Hình 4.13. Các đường từ hóa đẳng nhiệt quanh nhiệt độ Curie của mẫu và $x = 0,20$ (a) và $x = 0,25$ (b). Hình phụ trong các hình (a) và (b) là họ các đường Arrott.

hòa. Đây là đặc điểm chung của các mẫu na nô từ. Các liên kết sắt từ ở bề mặt bị phá vỡ và do đó tạo thành một lớp “chết từ”, làm giảm mômen từ khi kích thước hạt giảm dần [140].

Để xác định trật tự chuyển pha từ trong các mẫu, chúng tôi sử dụng số liệu $M(H, T)$ ở trên để xây dựng họ các đường cong Arrott. Các đường cong Arrott của mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$ được trình bày trong hình phụ của Hình 4.13. Thông thường tiêu chí Banerjee [141] dựa vào dấu của độ dốc đường Arrott cung cấp thông tin liên quan đến kiểu chuyển pha của vật liệu từ, cụ thể là độ dốc của các đường Arrott là âm tương ứng với chuyển pha loại một và độ dốc dương tương ứng với chuyển pha loại hai.

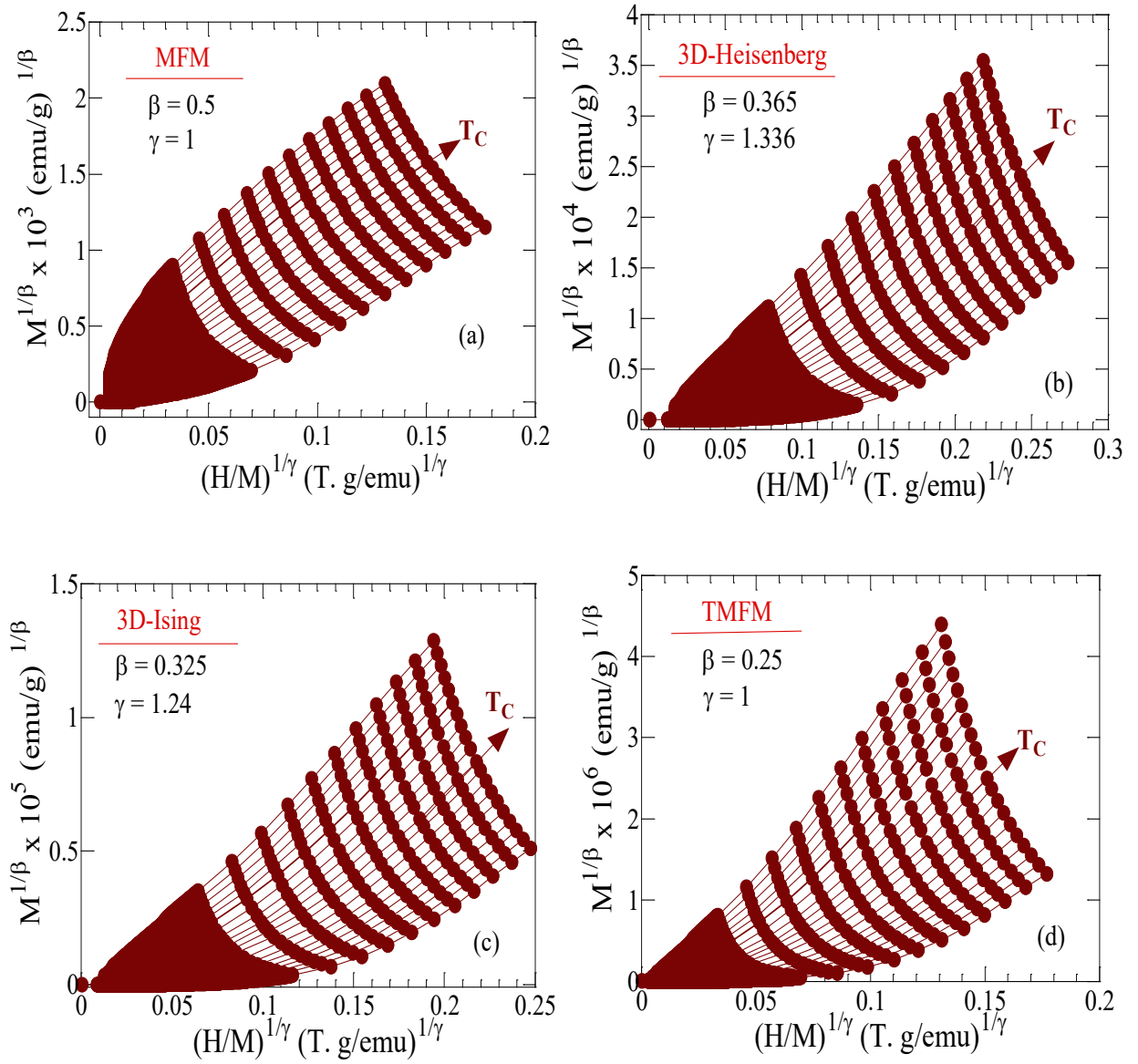
Có thể thấy toàn bộ các đường biểu diễn M^2 phụ thuộc H/M đều cho độ dốc là dương, chứng tỏ chuyển pha trong mẫu của chúng tôi là chuyển pha loại hai. Điều này phù hợp với kết quả tìm thấy trong các hạt nano $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ [62], [142]. Ngược lại, Turki và cộng sự [114] đã quan sát thấy chuyển pha loại một trong mẫu na nô $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$. Tuy nhiên loại chuyển pha của các vật liệu na nô là khá phức tạp, phụ thuộc nhiều vào kích thước. Chẳng hạn, Xi và cộng sự [113] tổng hợp $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ nhưng với ba kích thước hạt khác nhau bằng phương pháp sol-gel và nhận thấy rằng mẫu 43 nm tương ứng với chuyển pha loại một trong khi hai mẫu 17 nm và 28 nm là chuyển pha loại hai.

Tiêu chí Banerjee là thuận tiện trong thực nghiệm, song trong trường hợp vật liệu nằm trong vùng giao của hai loại chuyển pha thì tiêu chí này lại không đáng tin cậy, do đó dựa vào đường cong rút gọn của biến thiên entropy từ [95] sẽ có kết quả đáng tin cậy hơn.

4.3.2. Các tham số tới hạn của hệ vật liệu nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20$ và $0,25$)

Để xác định các tham số tới hạn của vật liệu chuyển pha từ loại hai, thông thường người ta hay 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. Từ các đường cong Arrott chúng tôi thu được trong Mục 4.3.1, các đường Arrott điều chỉnh (MAP) được xây dựng từ phương trình trạng thái Arrott-Noakes (2.54).

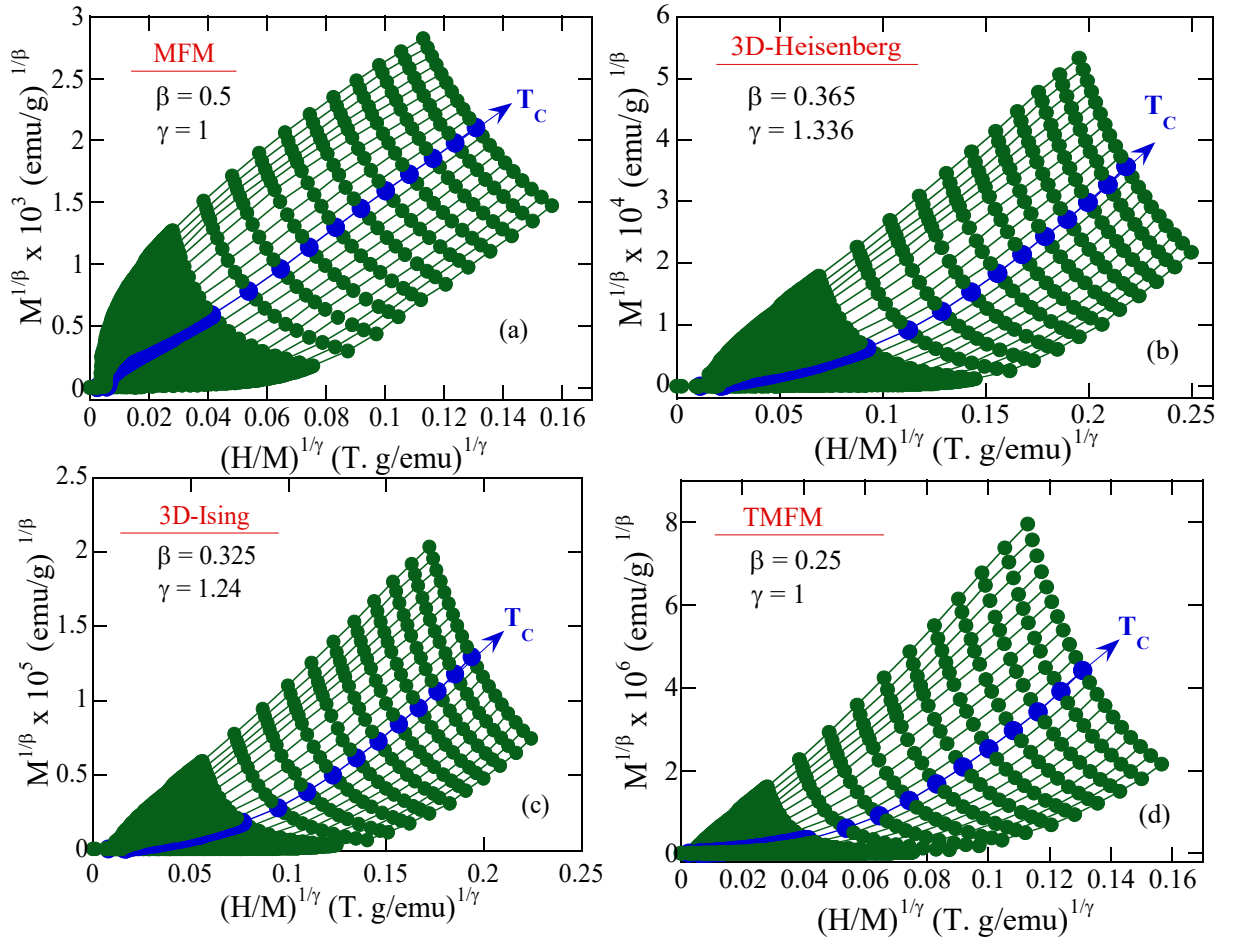
Các đường đẳng nhiệt MAP của $M^{1/\beta}$ theo $(H/M)^{1/\gamma}$ của mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$ được xây dựng ở các nhiệt độ khác nhau bằng cách sử dụng số mũ tới hạn được lấy từ bốn mô hình sau: Mô hình trường trung bình (MFM) với $\beta = 0,5$ và $\gamma = 1$; mô hình 3D-Heisenberg với $\beta = 0,365$; $\gamma = 1,336$; mô hình 3D - Ising với $\beta =$



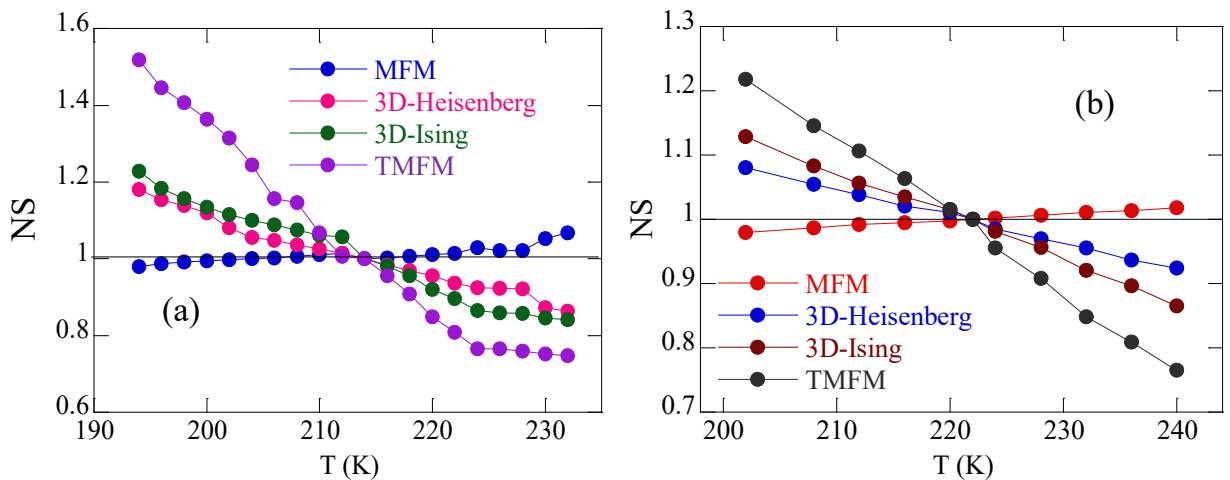
Hình 4.14. Các đường Arrott điều chỉnh (MAP) ($M^{1/\beta}$ phụ thuộc $(H/M)^{1/\gamma}$) tại các nhiệt độ khác nhau theo: (a) Mô hình trường trung bình (MFM), (b) mô hình 3D-Heisenberg, (c) mô hình 3D-Ising và (d) mô hình trường trung bình tam tới hạn (TMFM) của mẫu $x = 0,20$.

0,325; $\gamma = 1,24$ và mô hình trường trung bình tam tới hạn (TMFM) $\beta = 0,25$; $\gamma = 1$ lần lượt cho các mẫu $x = 0,20$ (Hình 4.14) và $x = 0,25$ (Hình 4.15).

Trong các mô hình trên, có vẻ như mô hình trường trung bình phản ánh tương đối chính xác đặc trưng chuyển pha của 2 mẫu. Tuy nhiên, để xác định mô hình nào là phù hợp nhất, chúng tôi đã tính toán độ dốc tương đối (NS) của chúng và so sánh nó với đơn vị [91], trong đó NS được định nghĩa theo Công thức (2.55): $NS = S(T)/S(T_c)$. Hình 4.16 trình bày các đường biểu diễn của NS theo T cho bốn mô hình khác nhau của $x = 0,20$ và $x = 0,25$. Mô hình phù hợp nhất phải là mô hình



Hình 4.15. Các đường Arrott điều chỉnh (MAP) ($M^{1/\beta}$ phụ thuộc $(H/M)^{1/\gamma}$) tại các nhiệt độ khác nhau theo: (a) Mô hình Trường trung bình (MFM), (b) Mô hình 3D-Heisenberg, (c) Mô hình 3D-Ising và (d) mô hình trường trung bình tam tới hạn (TMFM) của mẫu $x = 0,25$.

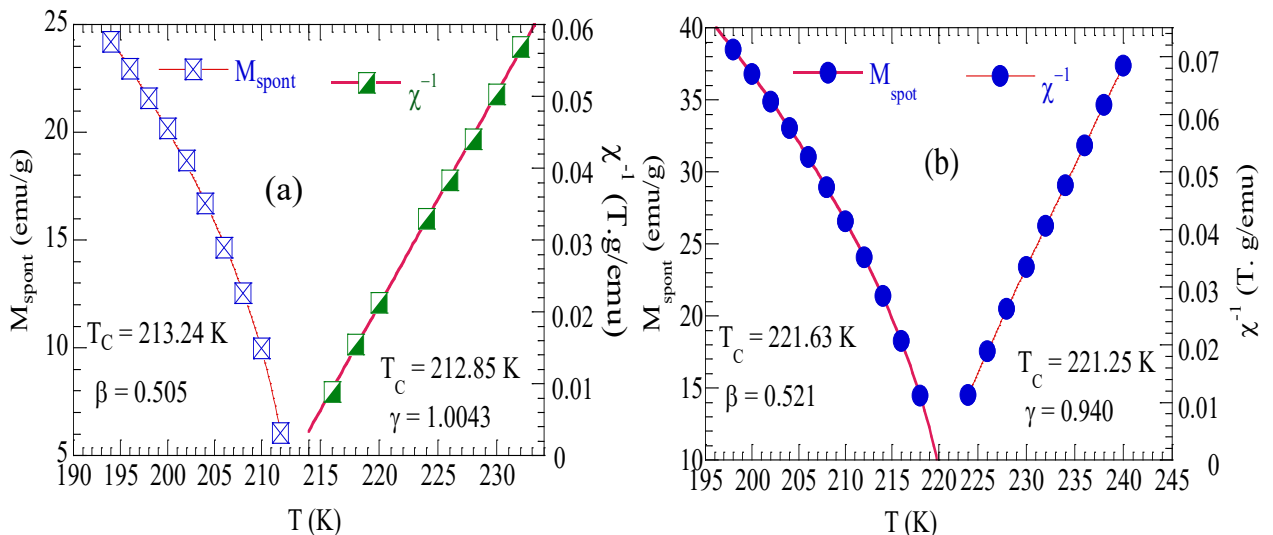


Hình 4.16. Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ dốc tương đối (NS) của mẫu $x = 0,20$ (a) và mẫu $x = 0,25$ (b).

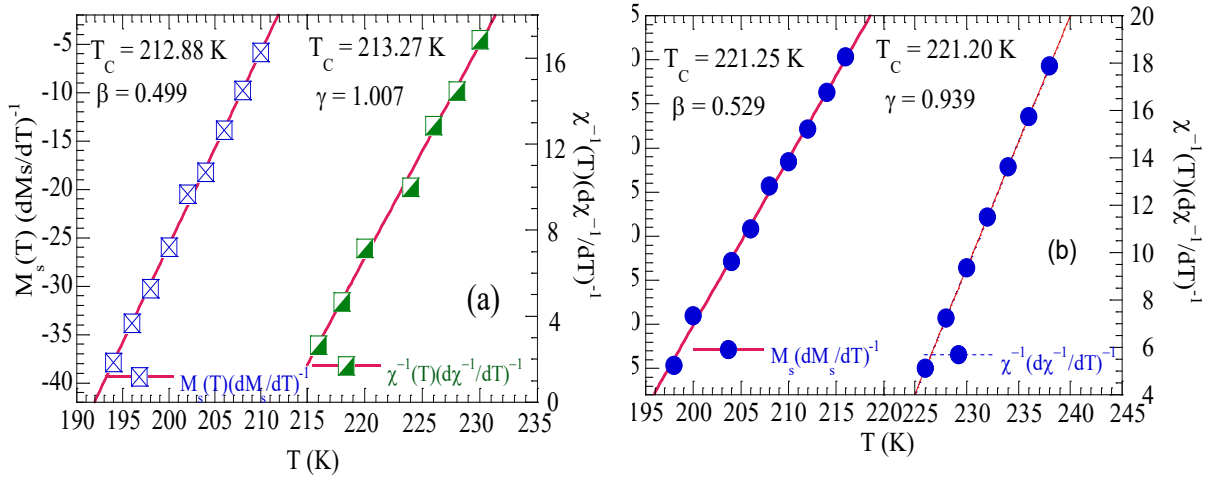
hình có giá trị NS rất gần với đơn vị. Hình 4.16 cho thấy NS của mô hình trường trung bình là gần với “1” đồng nghĩa với mô hình trường trung bình phản ánh tốt nhất trật tự từ của mẫu và do đó có thể được sử dụng để ước tính các tham số cận chuyển pha của hệ. Những kết quả này cho thấy cả hai mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$ tồn tại trật tự tương tác FM khoảng dài hơn là trật tự tương tác FM khoảng ngắn. Kết quả tương tự cũng đã được tìm thấy trong các mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ với kích thước 23 nm và 40 nm [8].

Từ các phân tích trên, từ độ tự phát $M_S(T)$ và nghịch đảo độ cảm từ $\chi_0^{-1}(T)$ được xác định bằng cách ngoại suy tuyến tính các đường cong biểu diễn M^2 phụ thuộc H/M trong vùng từ trường cao.

Hình 4.17(a) và Hình 4.17(b) cho thấy sự phụ thuộc nhiệt độ của từ hóa tự phát $M_S(T)$ và nghịch đảo độ cảm từ $\chi_0^{-1}(T)$ của các mẫu tương ứng $x = 0,20$ và $x = 0,25$. Làm khớp các số liệu thực nghiệm (các đường liền nét) theo các Biểu thức (2.47) và (2.48), các tham số tới hạn tương ứng thu được. Tập hợp mới của số mũ tới hạn và nhiệt độ Curie thu được bằng cách này được chỉ ra trong hình và cũng được liệt kê trên Bảng 4.4. Theo đó, nhiệt độ chuyển pha FM-PM của mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$ tương ứng là 213,14 K và 221,63 K và khá phù hợp với giá trị T_C mà chúng tôi thu được từ việc xác định cực tiểu theo đạo hàm dM/dT từ đường cong từ nhiệt $M(T)$ (Bảng 4.4).



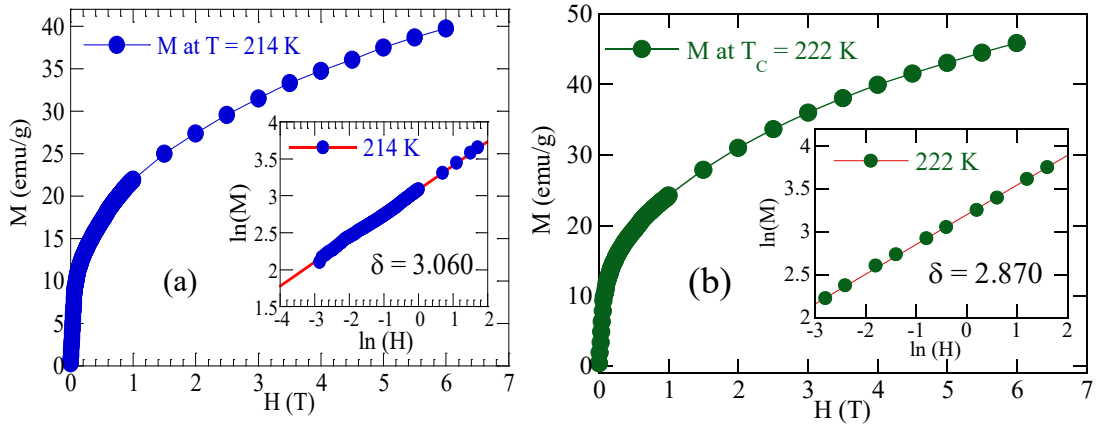
Hình 4.17. Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ từ hóa tự phát $M_S(T)$ và nghịch đảo độ cảm từ ban đầu $\chi_0^{-1}(T)$ và các đường làm khớp tương ứng theo các phương trình (2.47) và (2.48) của các mẫu $x = 0,20$ (a) và $x = 0,25$ (b) tại lân cận chuyển pha FM - PM.



Hình 4.18. Sự phụ thuộc nhiệt độ của $M_s(T)/(dM_s(T)/dT)^{-1}$ và $\chi_0^{-1}(T)/(d\chi_0^{-1}(T)/dT)^{-1}$ của mẫu $x = 0,20$ (a) và mẫu $x = 0,25$ (b). Các đường liền nét trong hình là đường làm khớp theo Phương trình (2.58) và (2.59).

Tiếp theo chúng tôi sử dụng phương pháp KF để kiểm chứng các số mũ tới hạn của mẫu. Các giá trị β và γ được xác định từ phương pháp KF được suy ra từ các Phương trình (2.58) và (2.59). Theo phương pháp này, nghịch đảo hệ số góc của đường các $\frac{M_s(T,0)}{dM_s(T,0)/dT}$ theo T và $\frac{\chi_0^{-1}(T)}{d\chi_0^{-1}(T)/dT}$ theo T cho các giá trị β và γ tương ứng. Hình 4.18(a) và 4.18(b) biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ của $\frac{M_s(T,0)}{dM_s(T,0)/dT}$ và $\frac{\chi_0^{-1}(T)}{d\chi_0^{-1}(T)/dT}$ tương ứng của các mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$. Bằng cách này, giá trị $\beta = 0,499$, $\gamma = 1,007$ với $T_C = 213,27$ K cho mẫu $x = 0,20$ và $\beta = 0,529$; $\gamma = 0,939$ với $T_C = 221,25$ K cho mẫu $x = 0,25$ tương tự với các giá trị tìm thấy bằng phương pháp MAP thu được trước đó. Các giá trị ước tính của số mũ β và γ và T_C được tổng hợp trong Bảng 4.4.

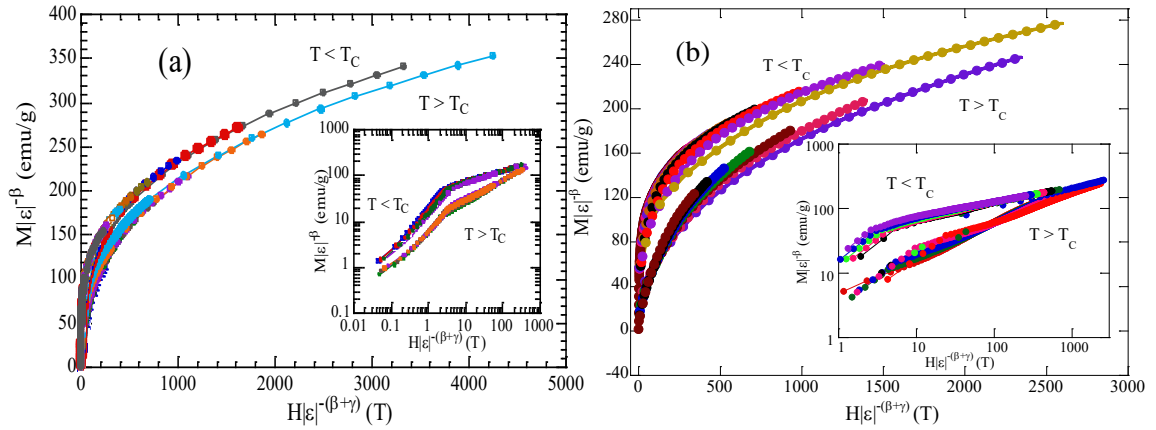
Số mũ tới hạn còn lại (δ) được xác định bằng cách làm khớp số liệu $M(H,T)$ đo tại nhiệt độ gần T_C nhất theo Phương trình (2.49). Hình 4.19 trình bày sự phụ thuộc từ trường của từ độ tại T_C của mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$. Hình phụ biểu diễn sự phụ thuộc trên theo thang ln-ln. Đường liền nét trong hình phụ là đường làm khớp theo Phương trình (2.49). Trong vùng trường cao, đường làm khớp có hệ số góc $1/\delta$. Giá trị δ thu được là $\delta = 3,060$ và $\delta = 2,870$ lần lượt của các mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$ và được liệt kê trong Bảng 4.4. Ngoài ra, theo lý thuyết đồng dạng, số mũ δ cũng có thể được tính từ quan hệ đồng dạng Windom [89], cụ thể, β , γ và δ liên hệ với nhau bởi Biểu thức (2.50). Giá trị δ được ước tính là 2,804; 2,988 từ các giá trị $\gamma; \beta$ từ phương pháp MAP và 2,775; 2990 từ phương pháp KF lần lượt



Hình 4.19. (a) Sự phụ thuộc từ trường của từ độ tại nhiệt độ T_C của mẫu $x = 0,20$ (a) và $x = 0,25$ (b). Hình phụ biểu diễn sự phụ thuộc trên theo thang ln-ln. Đường liền nét trong hình phụ là đường làm khớp theo Phương trình (2.49) xác định giá trị δ bằng cách sử dụng mối tương quan Windom kết hợp số liệu thực nghiệm của mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$.

tương ứng cho mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$ (Bảng 4.4). 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.

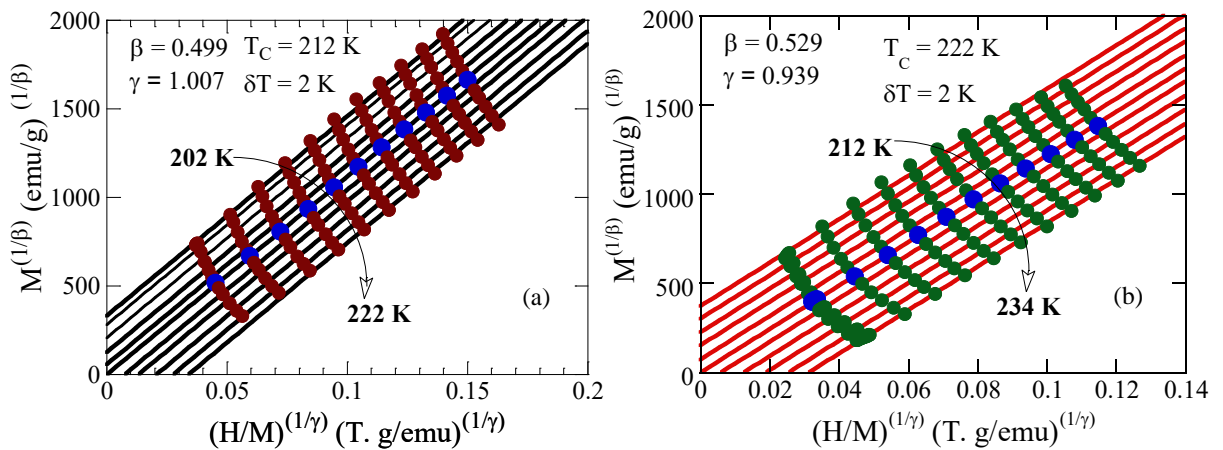
Để kiểm tra sự chính xác của các tham số tới hạn, một phương pháp rất hữu hiệu là sử dụng lý thuyết đồng dạng bằng cách khảo sát hàm M/ε^β theo $H/\varepsilon^{\beta+\gamma}$ tại các nhiệt độ khác nhau của các mẫu theo Phương trình (2.62). Nếu các tham số tới hạn thu được là chính xác thì các đường M/ε^β theo $H/\varepsilon^{\beta+\gamma}$ sẽ chồng phủ lên nhau và chia chúng thành hai vùng riêng biệt trên và dưới T_C . Điều này có thể nhìn thấy trên Hình 4.20(a) tương ứng với $x = 0,20$ và Hình 4.20(b) tương ứng với $x = 0,25$. Hình phụ trên Hình 4.20 là kết quả biểu diễn các đường đồng dạng M/ε^β theo $H/\varepsilon^{\beta+\gamma}$ của $x = 0,20$ (hình (a)) và $x = 0,25$ (Hình (b)) theo thang log-log. Rõ ràng, các số liệu $M(H, T)$ tại các nhiệt độ lân cận T_C được chia về hai phía và tạo thành hai nhánh tương ứng với hai vùng nhiệt độ dưới và trên T_C . Tuy nhiên trong vùng từ trường dưới 5 kOe, một phần số liệu của M/ε^β lệch khỏi đường cong rút gọn. Nguyên nhân của hiện tượng này là do quá trình quay các mô men từ của mẫu trong từ trường thấp khi bị từ hóa hoặc ảnh hưởng của sự không chính xác trong việc tính toán hệ số khử từ. Mặt khác, các vật liệu từ mềm như manganites thường không đồng nhất về cấu trúc từ nên các mô-men từ có thể còn bị ảnh hưởng của các trường dị hướng địa phương (local anisotropic field) gây ra do sự bất đồng nhất đó. Sự bất đồng nhất này gây ra sự phân tán các số liệu biểu diễn trong vùng từ trường thấp. Sự phân tán càng lớn chứng tỏ độ bất đồng nhất từ của vật liệu càng cao [143]. Quan sát biểu diễn M/ε^β theo $H/\varepsilon^{\beta+\gamma}$ bằng thang log-log trong 2 mẫu $x = 0,20$ và



Hình 4.20. Các đường đồng dạng quanh nhiệt độ T_C biểu diễn $M/|\varepsilon|^\beta$ phụ thuộc $H/|\varepsilon|^{\beta+\gamma}$ với các giá trị β và γ thu được từ phương pháp MAP của mẫu $x = 0,20$ (a) và $x = 0,25$ (b). Hình phụ biểu diễn sự phụ thuộc trên theo thang log-log của các mẫu.

$x = 0,25$ (Hình 4.20), có thể nhận thấy sự phân tán này không đáng kể, chứng tỏ mẫu khá đồng nhất về cấu trúc từ, điều này là một lợi thế của phương pháp sol-gel trong chế tạo vật liệu. Từ các minh chứng trên, có thể nhận thấy rằng trạng thái từ được nghiệm đúng theo lý thuyết đồng dạng, chứng tỏ rằng các tham số tới hạn tìm thấy bằng các phương pháp này là phù hợp, phản ánh đúng chuyển pha trật tự từ của hai mẫu.

Ngoài ra, một phương pháp khác cũng có thể được sử dụng để kiểm tra độ chính xác của các tham số tới hạn tìm được là dựng các đường Arrott mới với trục tung là $M^{1/\beta}$ và trục hoành là $(H/M)^{1/\gamma}$, trong đó các đường Arrott này phải song song với nhau và đường tại T_C phải qua góc tọa độ. Hình 4.21 minh họa rõ ràng quy luật trên, chứng tỏ các tham số tới hạn mà chúng tôi tìm được mô tả chính xác trật tự chuyển pha của mẫu.



Hình 4.21. Các đường MAP của các mẫu $x = 0,20$ (a) và $x = 0,25$ (b) được dựng với giá trị β và γ phù hợp.

Bảng 4.4 liệt kê các giá trị của số mũ tới hạn của mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$ cũng như các giá trị thu được từ các mô hình lý thuyết [144] và các kết quả thực nghiệm khác đối với các manganites tương tự để so sánh.

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. Các nghiên cứu khác cũng báo cáo xu hướng tương tự đối với hạt nano $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ có kích thước 23 nm và 40 nm [8] và $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ có kích thước 23 nm [145]. Tuy nhiên, trong hầu hết các hạt nano $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$, số mũ tới hạn lại khá gần với mô hình 3D - Heisenberg hoặc mô hình 3D – Ising [9]. Đây

Bảng 4.4. So sánh các số mũ tới hạn của mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$ bằng các phương pháp MAP, KF, CI (đường đẳng nhiệt tới hạn - critical isotherm) với các số mũ của các mô hình lý thuyết khác nhau và một số manganites khác.

Hợp chất	Phương pháp	T_C	β	γ	δ	TLTK
$\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ ($x = 0,25$)	MAP	221,63	0,521	0,940	2,804	LA
	KF	221,25	0,529	0,939	2,775	LA
	CI				2,870	
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,20}\text{MnO}_3$ ($x = 0,20$)	MAP	213,24	0,505	1,004		LA
	KF	212,88	0,499	1,007		LA
	CI				2,99	
	CI				3,060	
MFT			0,5	1,0	3,0	[144]
Mô hình 3D- Heisenberg			0,365	1,336	4,80	[144]
Mô hình Ising			0,325	1,242	4,82	[144]
TMFT			0,25	1,0	5,0	[144]
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ (1–2 T)		185,6	0,349	1,231	4,524	[9]
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ (2–3 T)		188,5	0,316	1,081	4,421	[9]
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ (3–4 T)		190,4	0,281	0,992	4,534	[9]
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ (4–5 T)		194,0	0,272	0,910	4,341	[9]
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ (5–6 T)		195,3	0,259	0,918	4,552	[9]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (40 nm)	MAP	261	0,485	1,051	3,1	[8]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (23 nm)	MAP	252	0,525	0,893	2,7	[8]
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (16 nm)	MAP	236	0,621	0,825	2,7	[8]
$\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$	MAP	294	0,47	1,06	3,10	[145]

là những mô hình mô tả trật tự tương tác quăng ngắn trong mẫu. Tuy nhiên gần đây, người ta đã phát hiện ra rằng tương tác từ của $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ phụ thuộc độ lớn từ trường tác dụng, đặc biệt trong khoảng từ 5 - 6 T, mô hình trường trung bình tam tới hạn xuất hiện trong mẫu [9]. Như đã đề cập trong phần trên, trật tự từ quăng ngắn là tương tác chủ đạo trong các vật liệu na nô manganites, điều này được giải thích từ ảnh hưởng của lớp vỏ phi từ trong mô hình lõi-vỏ quen thuộc của các hạt na nô. Do đó trật tự từ quăng dài xuất hiện trong 2 mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$ là do các trạng thái dị hướng từ hoặc các liên kết khoảng dài lưỡng cực giữa các cụm sắt từ tác động đến quá trình chuyển pha FM - PM và làm ảnh hưởng đến các số mũ tới hạn. Lập luận trên đồng nghĩa với việc loại trừ đóng góp vượt trội của lớp vỏ lên trạng thái chuyển pha của vật liệu, tương tự như các trường hợp T_C không thay đổi theo chiều giảm kích thước trong vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ [117]. Trong trường hợp này, sự hình thành pha GP lân cận nhiệt độ chuyển pha trong mẫu duy trì trật tự từ quăng dài trong khoảng nhiệt độ dưới T_C có lẽ là yếu tố chính dẫn đến trạng thái từ này. Kết luận này cần phải được kiểm chứng sâu hơn bằng các phép đo cộng hưởng từ, tuy nhiên trong điều kiện của chúng tôi điều này là không thể thực hiện được. Tuy nhiên chúng ta có thể xem xét vai trò của việc giảm kích thước hạt đến thang nano lên sự hình thành các trật tự từ này và sẽ được trình bày trong phần tiếp theo.

Như đã đề cập ở trên, các giá trị tới hạn của 2 mẫu $x = 0,20$ và $x = 0,25$ cho thấy có một độ lệch khá nhỏ so với giá trị các số mũ của mô hình trường trung bình. Theo lý thuyết chuyển pha và các hiện tượng tới hạn, các số mũ tới hạn là không phụ thuộc vào các cấu trúc vi mô của toàn hệ do sự phân kỳ của độ dài tương quan và thời gian tương quan tại điểm tới hạn trong các vật liệu chuyển pha loại hai.

Điều này có nghĩa là bộ tham số cận chuyển pha gần như giống nhau trong các hệ vật lý khác nhau. Tuy nhiên, trong đa số các trường hợp thực tế, do các mẫu hầu như là bất đồng nhất từ, đặc biệt là các mẫu có dị thường như GP, bộ tham số này sẽ thay đổi tùy theo độ lớn của các trường dị hướng địa phương hoặc các liên kết lưỡng cực quăng dài giữa các cụm sắt từ [146]. Ví dụ, các tương tác này có thể làm tăng cường tương tác lưỡng cực - lưỡng cực, do đó nếu hệ tuân theo mô hình 3D Heisenberg, thì bộ số mũ tới hạn thu được sẽ khác với số mũ của mô hình này [147]. Do đó 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, lý thuyết nhóm tái chuẩn hóa (renormalization group theory) của Fisher và cộng sự [148] đã được sử dụng. Theo lý thuyết này độ dài trao đổi (r) là một đại lượng quan trọng đặc trưng cho lớp phổ quát của chuyển pha từ trong các hệ đồng nhất từ. Vì vậy, chúng ta có thể sử dụng đại lượng độ dài trao đổi như một công cụ hữu

ích kiểm chứng kiểu tương tác FM của vật liệu tìm được từ các phương pháp khác cũng như ảnh hưởng của GP lên tương tác từ của chúng.

Trong giới hạn của lý thuyết nhóm tái chuẩn hóa, phân tích sự suy giảm của tương tác từ trong hệ cho ta mối quan hệ:

$$J(r) \approx r^{-(d+\sigma)} \quad (4.11)$$

Trong đó r là khoảng cách giữa các spin, d là số chiều của không gian và σ là hệ số dương, đặc trưng cho khoảng tương tác của các spin. Giữa số mũ γ và σ quan hệ với nhau bởi biểu thức [148]:

$$\gamma = 1 + \frac{4}{d} \left(\frac{m+2}{m+8} \right) \Delta\sigma + \frac{8(m+2)(m-4)}{d^2(m+8)^2} \times \left[1 + \frac{2G\left(\frac{d}{2}\right)(7m+20)}{(m-4)(m+8)} \right] \Delta\sigma^2 \quad (4.12)$$

Trong đó m là số chiều của các vec tơ từ tính (magnetic dimensionality). Biến thiên $\Delta\sigma = \sigma - \frac{d}{2}$ (4.13) và tham số $G\left(\frac{d}{2}\right) = 3 - \frac{1}{4}\left(\frac{d}{2}\right)^2$ (4.14). Trong các vật liệu ba chiều đẳng hướng ($d=3$), ta có $J(r) \approx r^{-(3+\sigma)}$. Nếu khoảng tương tác của các spin nằm trong giới hạn $\sigma > 2$, hệ tuân theo mô hình 3D – Heisenberg và sự suy giảm của tương tác là nhanh hơn hàm r^{-5} . Nếu $\sigma \leq 3/2$, mô hình trường trung bình là phù hợp và sự suy giảm của tương tác chậm hơn hàm $r^{-4.5}$. Để tìm giá trị của σ , chúng tôi đã thay thế γ của $x = 0,20$ và $x = 0,25$ trong cả 4 trường hợp của $\{d, m\} = \{3, 1\}$, $\{3, 2\}$, $\{3, 3\}$ và $\{3, \infty\}$. Sau đó 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 [149] 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 theo nhiệt độ tương ứng với các giá trị khác nhau của σ được cho bởi công thức:

$$\xi(T) \approx |T_C - T|^{-\nu} \quad (4.15)$$

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. Theo lý thuyết về GP của McCoy [150] một hệ không thuần nhất ngẫu nhiên với các bất trật tự từ khi bị dập tắt sẽ tồn tại độ dài tương quan thứ hai tương ứng với hệ đó. Thông thường, trong các hợp chất đa tinh thể với kích thước trung bình của các hạt là nhỏ và ξ vượt quá kích thước hạt khi nhiệt độ tiến gần đến T_C . Do đó, các nhiễu loạn cấu trúc hoặc ảnh hưởng bởi các

trường địa phương có thể được bỏ qua và hệ tuân theo mô hình trường trung bình. Tuy nhiên, khi ζ xấp xỉ với độ đo của các rối loạn, ảnh hưởng của tạp chất là đáng kể mặc dù quy mô độ đo tạp chất nhỏ so với kích thước hạt của hệ. Điều này có thể dẫn đến độ lệch của các tham số tới hạn so với các mô hình lý thuyết. Do đó, sự bổ sung thang đo độ dài tương quan trong mẫu chứng minh tình trạng rối loạn hiện có, có thể giúp làm xuất hiện và ổn định tương tác từ quãng ngắn hoặc GP, đồng thời chứng minh được bản chất từ không đồng nhất trong hệ. Theo Müller-Krumbhaar [151] khi hệ tồn tại mạng tinh thể không đồng nhất, đồng nghĩa với sự khuyết thiếu các spin Heisenberg sẽ làm tăng giá trị của β . Do đó, giá trị cao của β cho thấy sự phát triển chậm của trật tự từ dưới T_C và nó có thể là hậu quả của các nhiễu loạn hoặc trạng thái không đồng nhất từ trong hệ. Hơn nữa, độ lệch của các giá trị quan trọng từ mô hình trường trung bình cũng đã được giải thích với sự gia tăng các bất trật tự cấu trúc do sự thay thế các ion tại vị trí A của cấu trúc perovskite [152]. Do vậy có thể kết luận rằng các bất trật tự nội tại và trạng thái không đồng nhất từ xuất hiện trong $x = 0,20$ và $x = 0,25$. Sự hiện diện của các trạng thái này là điều kiện tiên quyết để xuất hiện GP trong hệ như đã được chỉ ra trong các nghiên cứu trước đây [39], [47]. Điều này còn được minh chứng qua độ rộng chuyển pha được chỉ ra mẫu trong các mẫu, trong đó cực tiểu của dM/dT là dải rộng và không sắc nét như các khối thông thường.

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

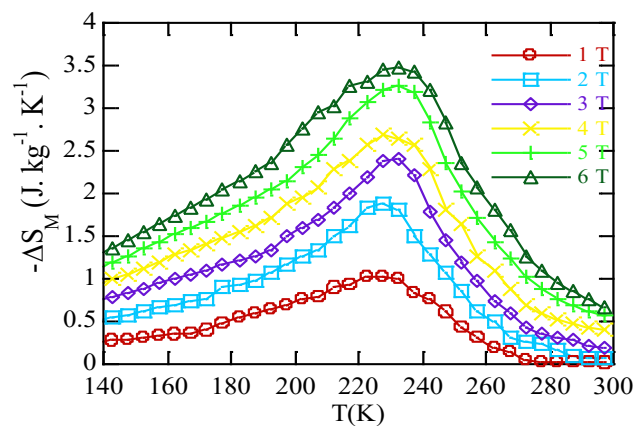
Mẫu	d	m	σ	Mô hình lý thuyết	$\nu = \frac{\gamma}{\sigma}$	$\frac{\beta}{\nu}$	$\frac{\gamma}{\nu}$
$x = 0,20$	3	1	1,509		0,665	0,795	1,509
		2	1,507		0,666	0,794	1,507
		3	1,507		0,666	0,794	1,507
		∞	1,503		0,668	0,792	1,564
$x = 0,25$	3	1	1,344		0,699	0,757	1,344
		2	1,371		0,686	0,771	1,371
		3	1,388		0,677	0,781	1,388
		∞	1,454		0,646	0,819	1,454
				Trường trung bình	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

4.5. Hiệu ứng từ nhiệt của hệ vật liệu nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,22$ và $0,25$)

Guo và cộng sự [11] đã quan sát thấy biến thiên entropy từ cực đại trong từ trường 1,5 T của vật liệu $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ vào khoảng 2 J/kgK cho kích thước 120 nm và 4,7 J/kgK cho kích thước 300 nm. Giá trị 4,7 J/kg.K lớn hơn giá trị đạt được của Gd trong cùng điều kiện. Vì thế trong phần này, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của GP đến biến thiên entropy từ của $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ từ các đường từ hóa đẳng nhiệt. Ngoài ra, sự xuất hiện tương tác phản sắt từ mạnh trong mẫu $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$ hình thành pha GP nên cũng rất cần khảo sát biến thiên entropy từ để tìm hiểu ảnh hưởng của cả GP và tương tác phản sắt từ mạnh trong mẫu. Do các giới hạn về điều kiện thực nghiệm, chúng tôi khảo sát biến thiên entropy từ của mẫu $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ thông qua $M(H)$, trong khi mẫu $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$ bằng mô hình hiện tượng luận. Các kết quả được trình bày dưới đây:

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 J/kg.K trong từ trường $H = 2\text{T}$ gần tương đương với kết quả thu được của Guo và cộng sự [11] ($|\Delta S_M^{max}| = 2 \text{ J/kg.K}$ tại $\Delta H = 1,5 \text{ T}$). Tuy nhiên, Hamad [153] lại tìm thấy $|\Delta S_M^{max}| = 3,75 \text{ J/kg.K}$ tại $\Delta H = 2 \text{ T}$ trong mẫu khối có cùng thành phần. Như vậy sự xuất hiện GP trong vật liệu đã ảnh hưởng đáng kể đến $|\Delta S_M^{max}|$. Thông thường để có biến thiên entropy từ cao, hệ phải thỏa mãn 1 trong 2 điều kiện: (i) từ độ quanh nhiệt độ Curie phải cao. Do đó các vật liệu khối hoặc vật liệu nano có kích thước lớn hơn sẽ có từ độ cao hơn vì tỷ số bề mặt trên thể tích giảm, đồng nghĩa với ảnh hưởng của lõi nhiều hơn so với lớp vỏ “chết từ” và (ii) sự thay đổi đột ngột về từ độ tại lân cận nhiệt độ Curie, điều này thường xảy ra trong các vật liệu chuyển pha loại một. Trong trường hợp vật liệu có GP, do sự xuất hiện các cụm FM định xứ 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 trạng thái sắt từ sang thuận từ)



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

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 [154]. Tuy nhiên cần lưu ý rằng, bên cạnh ảnh hưởng của GP còn có ảnh hưởng của kích thước hạt nano trong mẫu $x = 0,25$. Bởi kích thước này nhỏ hơn rất nhiều so với công trình của Guo và cộng sự và Hamad, nên ảnh hưởng của nó lên $|\Delta S_M^{max}|$ là đáng kể.

Thông thường, một hệ sắt từ có trật tự quãng dài sẽ có biến thiên

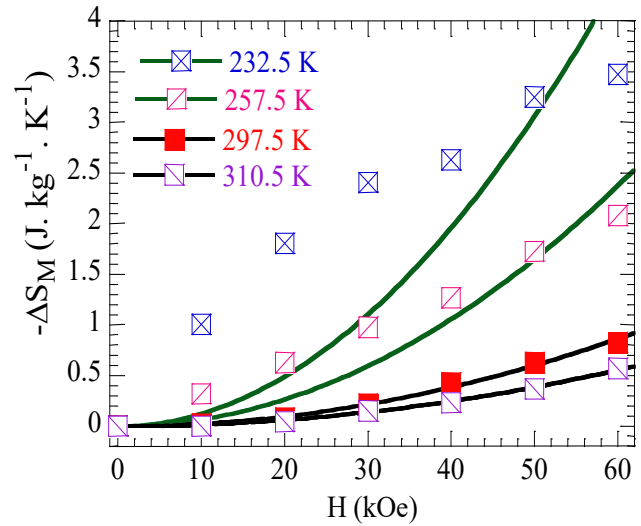
entropy từ với 2 nhánh đối xứng qua nhiệt độ T_C , và nếu trật tự từ tính quãng ngắn tồn tại trong hệ thì ta sẽ có 2 nhánh là bất đối xứng [155]. Rõ ràng điều này có thể quan sát thấy trong Hình 4.23. Do đó về mặt hình thức có thể kết luận rằng, hệ tồn tại các cụm sắt từ quãng ngắn trong vùng thuận từ. Do đó để kiểm chứng giả thuyết này, chúng tôi đã sử dụng lý thuyết của Pakhira và cộng sự [155]. Theo lý thuyết này, biến thiên entropy từ tại các nhiệt độ trong vùng thuận từ quan hệ với độ lớn của từ trường bởi công thức:

$$\Delta S_M \approx H^2 / 2T^2 \quad (4.16)$$

Xét tại một nhiệt độ xác định, $\Delta S_M \sim H^2$. 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 $\Delta H = 10$ kOe, và trong từ trường lớn hơn, do GP biến mất nên tính bất đối xứng của ΔS_M giảm đi.

Theo Oesterreicher và Parker [94], trong các hệ chuyển pha từ loại hai, biến thiên entropy từ cực đại và từ trường liên hệ với nhau bởi Biểu thức (2.60).

Bằng cách làm khớp các giá trị của biến thiên entropy cực đại tại các từ trường khác nhau như được chỉ ra trong Hình 4.24, giá trị của $n = 0,644$. Giá trị này gần với giá trị của trường trung bình ($n = 2/3$).



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 .

Để kiểm chứng loại chuyển pha từ của mẫu $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$, bên cạnh phương pháp dựa vào tiêu chí Banerjee, mô hình hiện tượng luận do Franco và cộng sự [156] đề xuất nghiên cứu nguồn gốc chuyển pha trong các vật liệu từ thường được sử dụng. Theo mô hình này, nếu tất cả các đường cong rút gọn $\Delta S_M / \Delta S_M^{\max}$ tại các từ trường khác nhau chồng phủ vào một đường duy nhất trong một hệ tọa độ thích hợp, thì chuyển pha từ tính của vật liệu là chuyển pha loại hai, ngược lại là chuyển pha loại một. Theo phương pháp này, trục nhiệt độ trên và dưới T_C được thay bằng một nhiệt độ rút gọn θ , được tính theo biểu thức [156]:

$$\theta = \begin{cases} -(T - T_C) / (T_{r1} - T_C); & T \leq T_C \\ -(T - T_C) / (T_{r2} - T_C); & T \geq T_C \end{cases} \quad (4.17)$$

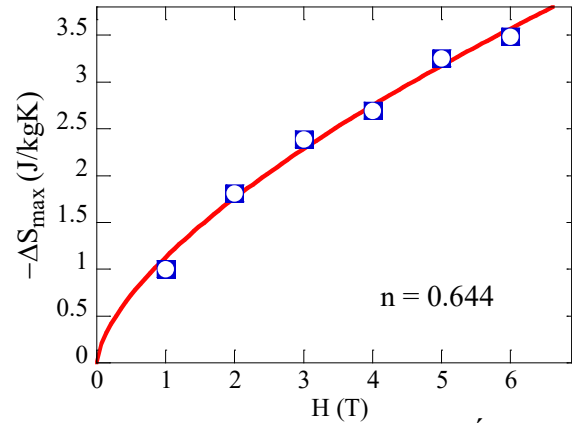
trong đó T_{r1} và T_{r2} là nhiệt độ tại đó

$$\Delta S' = \frac{\Delta S_M(T_r)}{\Delta S_M^{\max}} = 0,5.$$

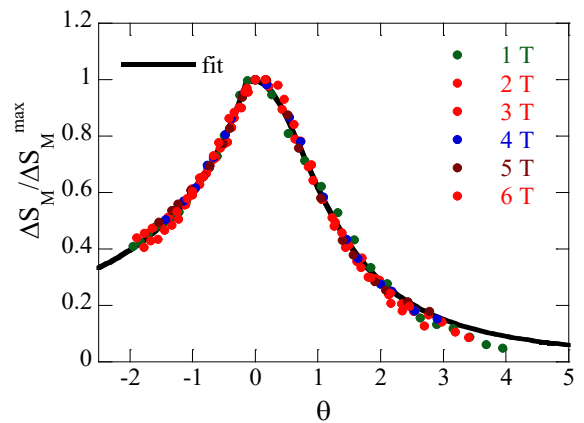
Hình 4.25 cho thấy thấy trong các từ trường khác nhau thì các đường cong trùng khít lên nhau tạo thành một đường cong duy nhất. Kết quả này chứng tỏ chuyển pha từ của mẫu là chuyển pha loại hai, tương thích với tiêu chí Banerjee đã được trình bày ở phần trên.

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 $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$ ($x = 0,22$) được chúng tôi ước lượng bằng mô hình hiện tượng luận dựa trên lý thuyết trường phân tử. Để xác định loại chuyển pha và đánh giá độ biến thiên entropy từ, các đại lượng này thường được xác định thông qua phép đo sự phụ thuộc từ độ theo từ trường $M(H)$ của mẫu. Tuy nhiên kỹ thuật đo $M(H)$ đòi hỏi nhiều chi phí, thời gian dài hơn so với phép đo $M(T)$ do đó trong phần này chúng tôi đánh giá hiệu ứng từ nhiệt của mẫu nano $x = 0,22$ theo phương pháp



Hình 4.24. Giá trị cực đại của biến thiên entropy trong các từ trường khác nhau của mẫu $x=0,25$. Đường liền nét trong hình là đường làm khớp theo Phương trình (2.60).



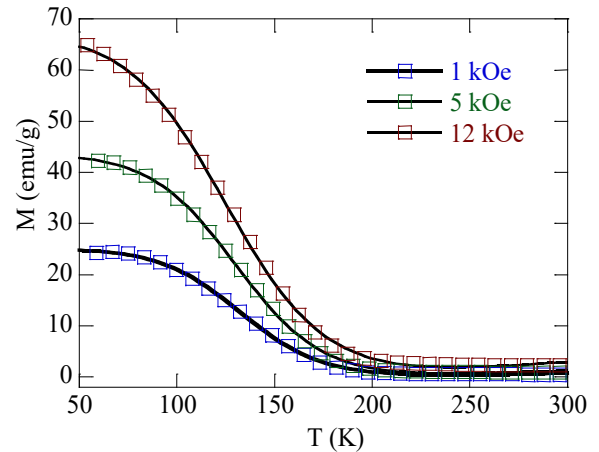
Hình 4.25. Sự phụ thuộc nhiệt độ rút gọn của $\Delta S_M / \Delta S_M^{\max}$ của $x = 0,25$ trong các từ trường khác nhau.

ít tốn kém hơn là tính toán các đại lượng trên thông qua phép đo sự phụ thuộc từ độ theo nhiệt độ $M(T)$ trong các từ trường khác nhau.

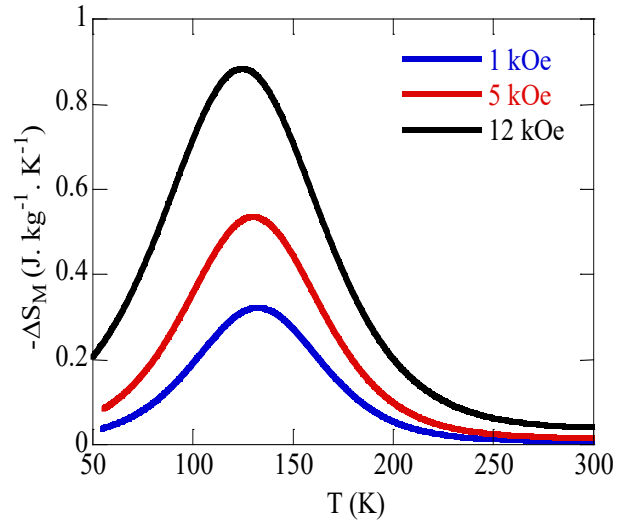
Hình 4.26 trình bày sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$ trong các từ trường 1 kOe, 5 kOe và 12 kOe và đường làm khớp theo Phương trình (2.19). Có thể thấy đường làm khớp khá phù hợp với giá trị thực nghiệm, điều này cho thấy mô hình lý thuyết trên là phù hợp tốt để tính toán các thông số của hiệu ứng từ nhiệt. Các giá trị M_i , M_f , T_C , B và

$S_C = \left. \frac{dM}{dT} \right|_{T=T_C}$ được chỉ ra trong Bảng

4.6. Sự phụ thuộc nhiệt độ của ΔS_M cho mẫu $x = 0,22$ trong các từ trường 1 kOe, 5 kOe và 12 kOe được tính từ Biểu thức (2.25) được chỉ ra trong hình 4.27. Giá trị cực đại của biến thiên entropy từ thu được tại từ trường 12 kOe là $\Delta S_M^{max} = 0,95$ J/kg.K. Giá trị này gần bằng với giá trị 1.01 J/kg.K trong từ trường 12 kOe của mẫu khối $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,05}\text{Ca}_{0,15}\text{MnO}_3$ [157] và 1,5 J/kg.K trong từ trường 1 kOe của mẫu khối $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,125}\text{Ca}_{0,125}\text{MnO}_3$ [79]. Cả hai mẫu đều được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Thông thường sự thay đổi lớn của biến thiên entropy từ trong



Hình 4.26. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của vật liệu $x = 0,22$ trong các từ trường 1 kOe, 5 kOe và 12 kOe và đường làm khớp theo Phương trình (2.19).



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.

Bảng 4.6. Các thông số rút ra từ việc làm khớp theo Phương trình (2.19) cho mẫu $x = 0,22$ trong các từ trường 1, 5 và 12 kOe.

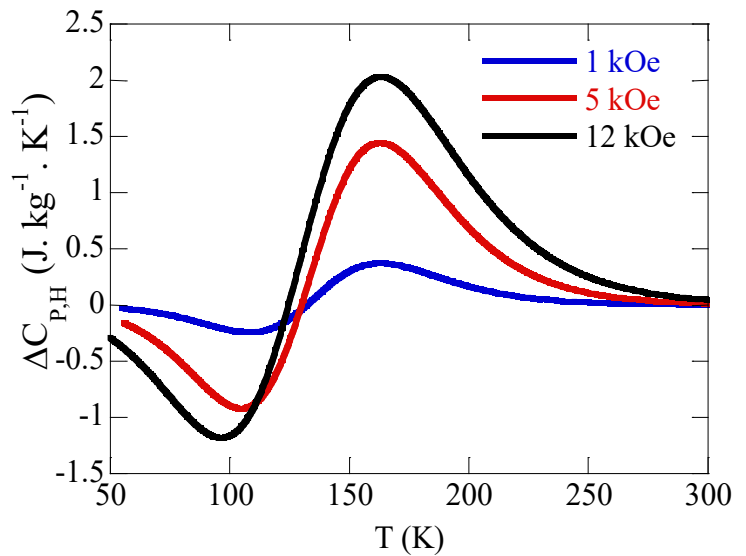
H (kOe)	M_i (emu/g)	M_f (emu/g)	T_C (K)	B (emu/gK)	S_C (emu/gK)
1	27,384	0,8978	132	0,00749	-0,6129
5	47,647	1,1416	130	0,01483	-1,0102
12	73,175	0,1070	125	0,02994	-1,3522

các manganite có nguồn gốc từ sự thay đổi đột ngột của từ độ quanh T_C . Tương tự mẫu $x = 0,25$; 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.

Thông thường trong các vật liệu phản sắt từ, biến thiên entropy từ sẽ thay đổi dấu theo nhiệt độ và/hoặc từ trường tác dụng, đây là hệ quả của chuyển pha “giả từ” (metamagnetic) do từ trường gây ra từ trạng thái AFM sang FM ở nhiệt độ dưới T_N . Tuy nhiên tỷ phần của 2 pha AFM/FM có thể được thay đổi bởi độ lớn của từ trường. Trong trường hợp từ trường chưa đủ lớn, pha AFM chiếm tỷ phần đáng kể do đó chuyển pha “giả từ” không thể thực hiện được. Trong trường hợp của $x = 0,22$, mặc dù tương tác phản sắt từ là khá mạnh khi so với các vật liệu sắt từ khác song sự phụ thuộc nhiệt độ của biến thiên entropy từ tương tự như các vật liệu chuyển pha từ loại hai và ảnh hưởng của pha AFM đã làm tăng cường đáng kể của ΔS_S^{max} .

Hình 4.28 chỉ ra sự phụ thuộc nhiệt độ của $\Delta C_{P,H}$ được tính từ Biểu thức (2.27). Như có thể nhìn thấy trên hình, giá trị của $\Delta C_{P,H}$ thay đổi từ âm sang dương quanh nhiệt độ Curie. Như đã biết tổng giá trị tuyệt đối của 2 cực trị càng lớn, càng ảnh hưởng đến chu trình biến đổi nhiệt của hệ thống làm lạnh. Trong trường hợp của chúng tôi giá trị này vào khoảng 3,5 J/kg.K trong từ trường 12 kOe. Đây là một giá trị khá lớn nếu so sánh với các manganites khác [158], do đó vật liệu này hứa hẹn tiềm năng ứng dụng trong kỹ làm lạnh.

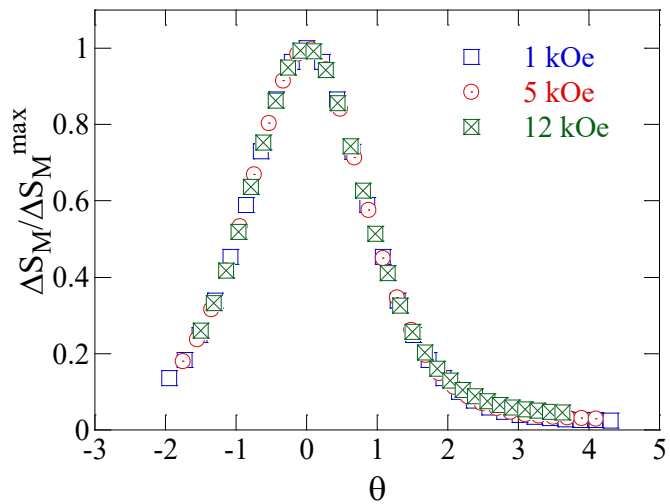
Để kiểm tra loại chuyển pha của mẫu, chúng tôi đã sử dụng hệ tọa độ mới với $\theta = \pm 1$ được mô tả tương tự như trong trường hợp của mẫu $x = 0,25$ để xây dựng sự phụ thuộc của ΔS_M vào nhiệt độ tương đối. Ở đây T_{r1} và T_{r2} là nhiệt độ tại giá trị $\Delta S_M^{max}/2$. Hình 4.29 trình bày các đường cong $\Delta S_M/\Delta S_S^{max}$ của $x = 0,22$ trong hệ



Hình 4.28. Sự phụ thuộc nhiệt độ của biến thiên nhiệt dung đẳng áp của mẫu $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$ trong các từ trường 1 kOe, 5 kOe và 12 kOe tính theo Biểu thức (2.27).

tọa độ mới. Có thể nhận thấy rằng các đường cong này chồng lấp lên nhau chứng tỏ chuyển pha từ của hệ là chuyển pha từ loại hai.

Pha Griffith đã ảnh hưởng đến tính chất từ của mẫu $x = 0,22$ 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.

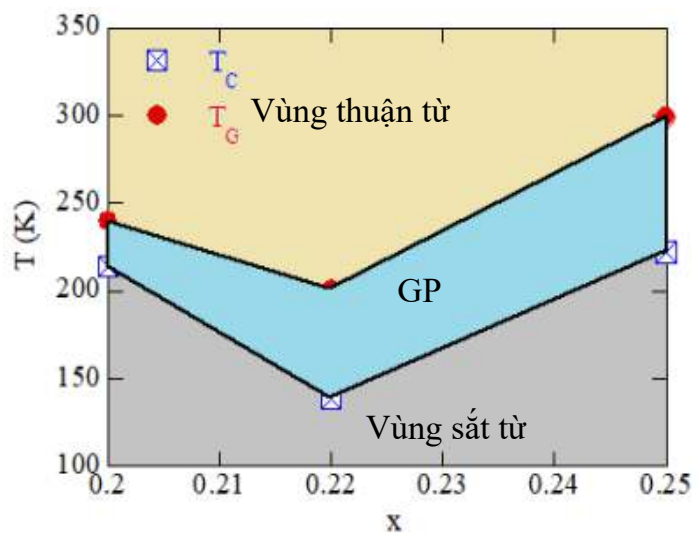


Hình 4.29. Các đường cong của $\Delta S_M / \Delta S_S^{max}$ trong các từ trường 1 kOe, 5 kOe và 12 kOe trong hệ tọa độ mới của mẫu $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$.

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

Trong Chương 1, Hình 1.19, chúng tôi đã trình bày giản đồ biểu diễn giai đoạn xuất hiện pha GP trong hệ vật liệu khối $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0,18 \leq x \leq 0,33$) và cho thấy 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 nồng độ Ca 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 $x = 0,2$ 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 $x = 0,25$).

Kết luận Chương 4

Cấu trúc, tính chất từ, pha Griffith, đặc điểm chuyển pha, các tham số tới hạn và hiệu ứng từ nhiệt của mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$) đã được chúng tôi khảo sát một cách hệ thống. Mọi quan hệ giữa sự pha Griffiths với hiệu ứng từ nhiệt và các tham số cận chuyển pha trong vật liệu đã được xem xét và lý giải dựa theo các bằng chứng thực nghiệm. Những kết quả chính chúng tôi thu được từ chương này được tóm tắt như sau:

- Chế tạo thành công 3 hệ mẫu nano là $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$ và $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ bằng phương pháp sol-gel. Khảo sát cấu trúc và tính chất từ của vật liệu.

- Tìm thấy sự hiện diện của Griffiths trong các mẫu, nguyên nhân xuất hiện pha Griffith từ sự cạnh tranh và đồng tồn tại 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 $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$, và $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ 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.

- Đã tính toán các tham số tới hạn lân cận nhiệt độ chuyển pha từ phương pháp MAP và KF. Các tham số tới hạn thu được thỏa mãn với lý thuyết đồng dạng. Trật tự từ trong mẫu được khảo sát qua các mô hình lý thuyết khác nhau đều cho thấy tương tác từ quãng dài hiện diện trong mẫu và chuyển pha từ của mẫu là chuyển pha loại hai.

- Giải thích mối quan hệ giữa pha Griffiths với các tham số chuyển pha trong vật liệu nano $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ và nano $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$. 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.

- Hiệu ứng từ nhiệt trong các mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ được khảo sát trong mối quan hệ với GP và hiệu ứng kích thước hạt. 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 GP 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.

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

Trong Chương 4 chúng tôi đã trình bày các kết quả nghiên cứu cấu trúc, tính chất từ nhiệt, các tham số chuyển pha và ảnh hưởng của GP lên các tính chất vật lý của hệ vật liệu nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20; 0,22$ và $0,25$).

Bên cạnh giảm kích thước hạt, việc pha tạp các ion kim loại vào vị trí của Mn cũng làm thay đổi các cấu trúc từ và tính dẫn của vật liệu, xuất hiện nhiều hiệu ứng vật lý thú vị. Nhiều nghiên cứu [13], [12] cho thấy chỉ cần pha tạp một lượng nhỏ các nguyên tố 3d (Fe, Co, Ni, hoặc Cu) hoặc các nguyên tố p (Al, Mg, Ti) vào vị trí Mn của $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, nhiệt độ Curie (T_C) giảm đi nhanh chóng và tính chất chuyển cũng như tính chất từ thay đổi rất mạnh, hứa hẹn quan sát thấy nhiều hiệu ứng vật lý mới hoặc tăng cường các tính chất đã có trong vật liệu ban đầu.

Trong số các ion kim loại thường sử dụng, ion phi từ Cu và ion từ Co là hai ion phát sinh nhiều vấn đề phức tạp khi pha tạp chúng vào vị trí của ion Mn.

Một số báo cáo cho thấy tính chất của manganite pha tạp Cu rất khó dự đoán và giải thích [14], [15], [16] bởi trạng thái hóa trị của đồng có thể là +2 [14] hoặc hỗn hợp của +1, +2, và +3 [15], [16]. Các nghiên cứu gần đây đã chứng minh rằng hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ [16], [17], [18] có biến thiên entropy từ lớn, thích hợp cho các ứng dụng trong kỹ thuật làm lạnh bằng từ trường. Châu và cộng sự [18] đã nghiên cứu cấu trúc và tính chất từ nhiệt của $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ và nhận thấy ΔS_M^{max} đạt giá trị 5,2 J/kgK và 5,51 J/kgK trong $\Delta H = 15$ kOe khi nồng độ của Cu tương ứng là $x = 0,05$ và $x = 0,1$. Giá trị lớn của ΔS_M^{max} được quy cho sự giảm đột ngột từ độ tại T_C của chuyển pha loại một trong 2 mẫu này. Tuy nhiên, các tác giả không chỉ ra bất kỳ bằng chứng thực nghiệm nào chứng minh rằng quá trình chuyển pha của 2 mẫu trên là loại một. Do đó đặc điểm tới hạn lân cận T_C cần được nghiên cứu chi tiết để hiểu rõ hơn về bản chất của quá trình chuyển pha và trật tự tương tác từ của hệ cũng như liệu hệ này có xuất hiện GP hay không? Nếu có, GP sẽ ảnh hưởng ra sao đến các tính chất vật lý của vật liệu?

Cũng như ion phi từ Cu, ion từ Co tồn tại các hóa trị +2, +3 và +4 với cả ba cấu hình spin thấp (LS), spin trung gian (IS) và spin cao (HS) [19] nên khi pha tạp Co vào vị trí của Mn sẽ phát sinh nhiều trạng thái từ phức tạp, có thể nảy sinh GP trong hệ. Tuy nhiên, chưa có bất kỳ một bằng chứng thực nghiệm nào cho thấy sự

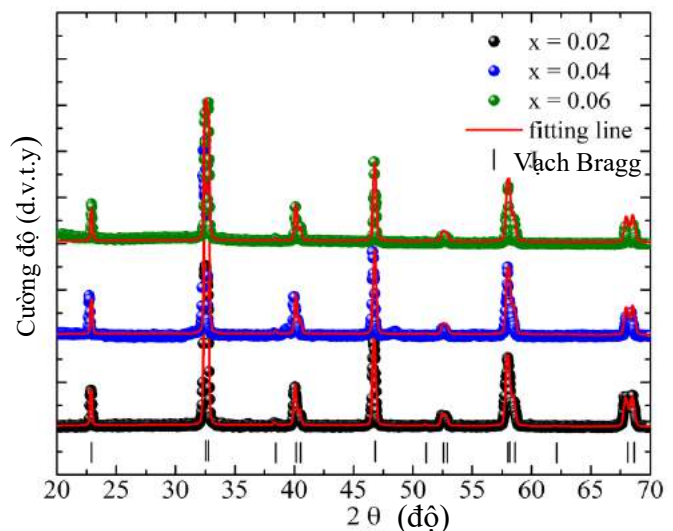
xuất hiện GP trong hệ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [20], [21], [22] đặc biệt với hệ hỗn hợp $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, liệu GP có xuất hiện hay không vẫn chưa có công trình nào đề cập đến. Do đó, vấn đề này cần được nghiên cứu sâu hơn.

Trong chương này, những kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của sự thay thế các ion phi từ Cu và ion từ tính 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 = Cu và Co) được trình bày chi tiết.

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 $0,12$)

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. Vị trí các đỉnh tương tự với vị trí của mẫu $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_{2,91}$ (JCPDS 50-0308), trong đó vị trí tương ứng của các nguyên tử La(Sr) là 6a ($0\ 0\ \frac{1}{4}$), Mn(Cu) là 6b ($0\ 0\ 0$) và O là 18e ($x\ 0\ \frac{1}{4}$), trong đó $x = 0,45$. Kết quả này phù hợp với kết quả của Kim và cộng sự khi nghiên cứu chi tiết cấu trúc của $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,20$) bằng kỹ thuật nhiễu xạ nơ-trôn. Các tác giả nhận thấy rằng cấu trúc mặt thoi được ổn định cho đến nồng độ của Cu là 20% đi kèm với tính dẫn điện môi xảy ra trong mẫu 20% Cu, điều này có thể do sự thay đổi cường độ tương tác Mn-O-Mn và nồng độ hạt tải điện trong các mẫu pha tạp nhiều Cu. Sau đó nhóm đã nghiên cứu cấu trúc điện tử của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ bằng cách kết hợp quang phổ điện tử tia X, lý thuyết hàm mật độ và phép phân tích mật độ spin địa phương (LSDA và LSDA+U - local spin - density approximations) nhận thấy rằng

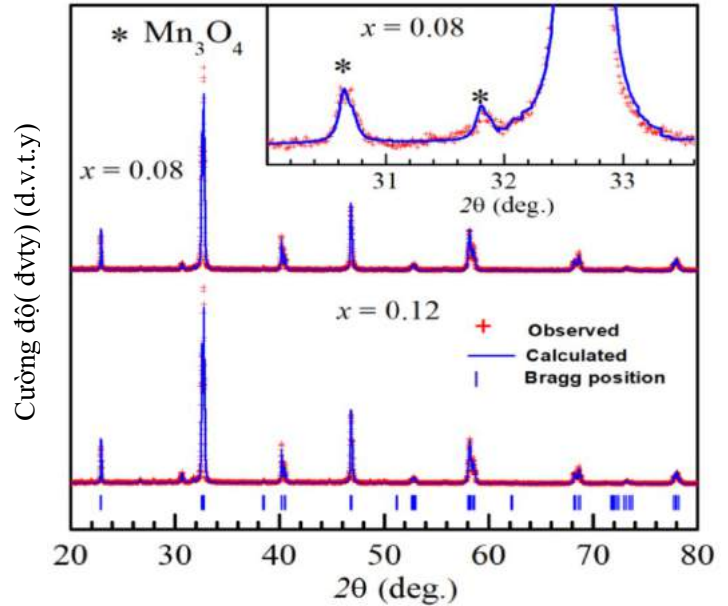


Hình 5.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $x = 0,02; x = 0,04$ và $x = 0,06$.

trạng thái hóa trị của Cu là hỗn hợp của Cu^{2+} và Cu^{3+} [159].

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 [160], do đó không đóng góp lên trạng thái sắt từ của các mẫu. Trong các mẫu với nồng độ chất pha tạp cao thường xuất hiện hiện tượng dư thừa các chất không mong muốn và đã được báo cáo bởi các tác giả khác. Chen và cộng sự [161]

quan sát thấy một lượng tạp chất nhỏ của BaMnO_4 xuất hiện trong hạt nano $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$. Trong một nghiên cứu khác, Cetin [162] quan sát thấy các tạp chất Mn_3O_4 và ErMn_2O_5 trong mẫu $(\text{La}_{0,9}\text{Er}_{0,1})_{0,67}\text{Pb}_{0,33}\text{MnO}_3$. 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.



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

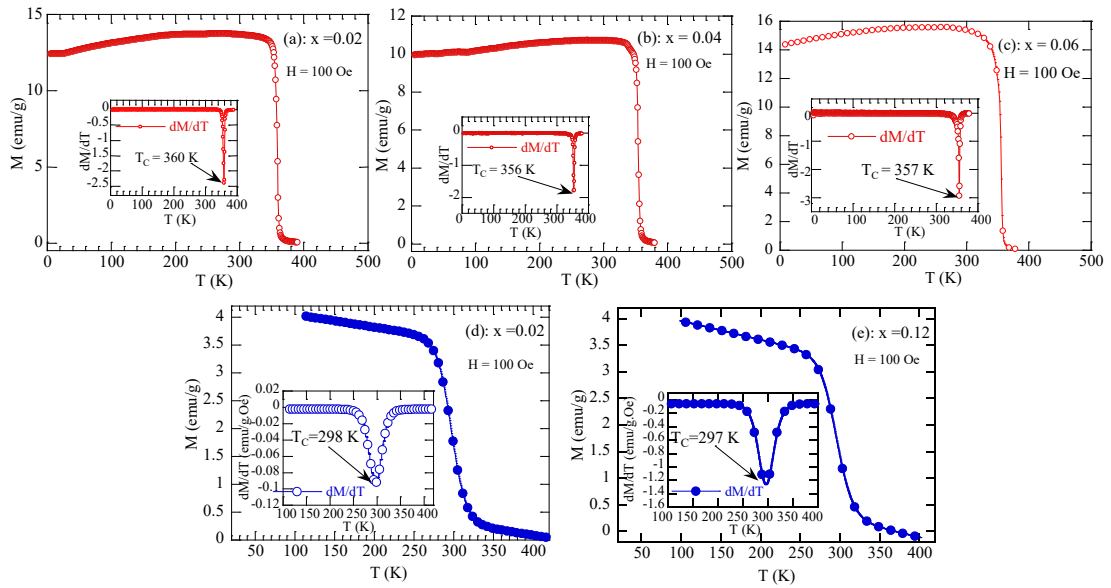
Bảng 5.1. Các tham số cấu trúc, nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C) và mô-men thuận từ hiệu dụng thực nghiệm (μ_{eff}^{exp}) và lý thuyết (μ_{eff}^{theo}) của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

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_{CW} (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

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. Điều này phù hợp với kết quả trong nghiên cứu [16]. Tuy nhiên các tác giả trong [16] nhận thấy 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. Theo R. D. Shannon, trong cấu trúc perovskite ABO_3 , số phối trí của các ion tại vị trí A là XII, của các ion tại vị trí B là VI, tương ứng với bán kính ion của La^{3+} , Sr^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Cu^{2+} , Cu^{3+} và O^{2-} lần lượt là 1,216 Å; 1,31 Å; 0,645 Å; 0,53 Å; 0,73 Å; 0,54 Å và 1,4 Å [163]. 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 thế 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. Nghiên cứu của Kim cùng các cộng sự [159] nhận thấy ion Cu tồn tại cả hai hóa trị +2 và +3 trong $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Do đó, để không mất tính tổng quát, chúng tôi giả thuyết rằng cả hai ion Cu^{2+} và Cu^{3+} đều tồn tại trong mẫu của chúng tôi, trong đó ion Cu^{3+} dẫn chiếm tỷ trọng cao hơn. 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.

5.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ thay thế Cu lên 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 $0,12$)

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 (Bảng 5.1). Rõ ràng T_C của mẫu $x = 0,02$ xấp xỉ T_C của $x = 0,0$ (364 K) [164] và giảm chậm đến $x = 0,06$ sau đó T_C giảm nhanh khi nồng độ của Cu tăng lên. Yang và cộng sự [165] quan sát thấy T_C giữ nguyên giá trị 365 K đến nồng độ 5% của Cu, sau đó giảm nhanh đến 250 K khi nồng độ của Cu là 15%. Như vậy với nồng độ thấp của Cu (xung quanh nồng độ 6%), sự có mặt của ion Cu đã không ảnh hưởng đến tương tác DE và do đó T_C không đổi hoặc thay đổi rất ít, khi nồng độ của Cu tăng lên, vượt qua giá trị ngưỡng, Cu mới làm tăng cường tương tác siêu trao đổi và làm giảm T_C như quan sát của chúng tôi và Yang [165]. Sự thay thế vị trí Mn bởi các ion Cu^{2+} và Cu^{3+} (cấu trúc điện tử của Cu^{2+} : $t_{2g}^6 e_g^3$ và Cu^{3+} : $t_{2g}^6 e_{g\uparrow}^2$) làm giảm số lượng ion Mn^{3+} ($t_{2g\uparrow}^3 e_{g\uparrow}^1$) với điện tử dẫn $e_{g\uparrow}^1$ và chuyển một phần ion Mn^{3+} ($t_{2g\uparrow}^3 e_{g\uparrow}^1$) thành ion Mn^{4+} ($t_{2g\uparrow}^3 e_{g\uparrow}^0$),

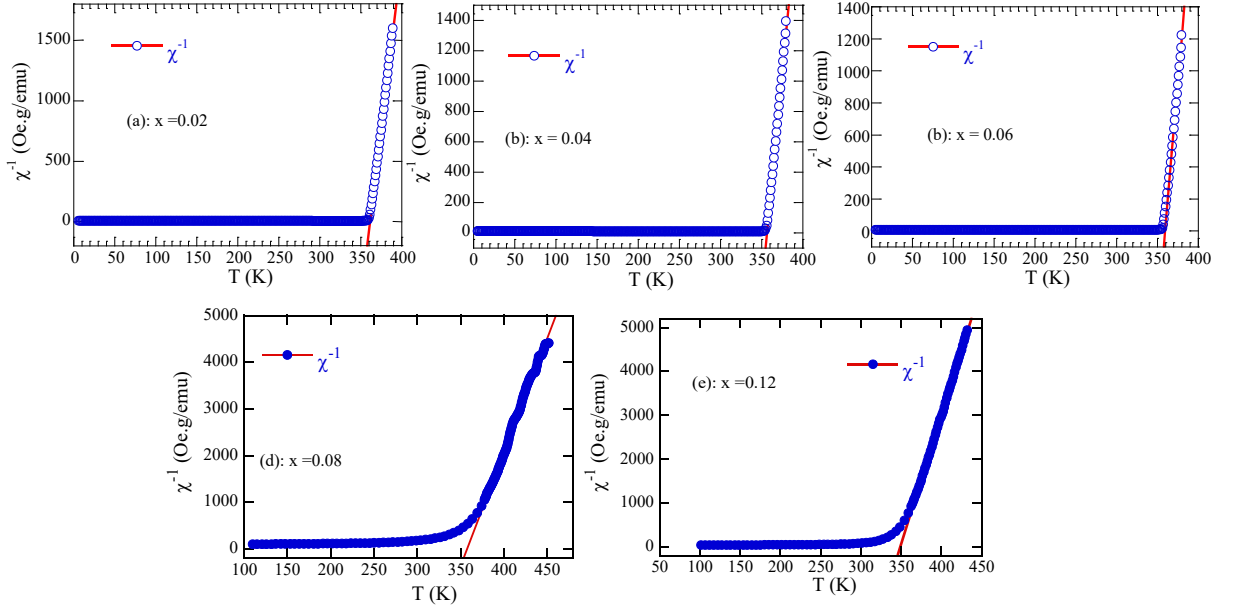


Hình 5.3. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ trong từ trường $H = 100 \text{ Oe}$.

trực tiếp ảnh hưởng đến tương tác DE. Ngoài ra, ion Cu^{2+} và Cu^{3+} có các electron trong quỹ đạo d được định xứ với lực Coulomb mạnh nên điện tử dẫn $e_{g\uparrow}^1$ của ion Mn^{3+} không thể chuyển động qua cặp $\text{Mn}^{3+} - \text{Cu}^{3+}$ nhưng có thể qua cặp tương tác siêu trao đổi phản sắt từ $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$ và $\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{4+}$. Do vậy, sự thay thế một phần ion Mn bởi các ion Cu^{2+} và Cu^{3+} đã làm suy yếu liên kết sắt từ $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ và tạo ra tương tác siêu trao đổi AFM mới (ví dụ tương tác siêu trao đổi $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Cu}^{2+}$ [50]) làm giảm từ độ bão hòa và T_C [50]. Khi nồng độ thay thế Cu tăng lên, các vùng từ bất đồng nhất tăng lên dẫn đến sự mở rộng của chuyển pha từ.

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 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 $\chi^{-1} = (T - \theta_{CW})/C$ với C là hằng số Curie, và θ_{CW} là nhiệt độ 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_{CW} 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 từ [166].



Hình 5.4. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ một chiều 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.

Hơn nữa, nhiệt độ θ_{CW} 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 quãng ngắn trong mẫu [167], [168]. 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 rút theo Biểu thức (1.7): $(\mu_{eff}^{exp})^2 = \frac{3k_B}{N_A\mu_B^2} C$ 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:

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

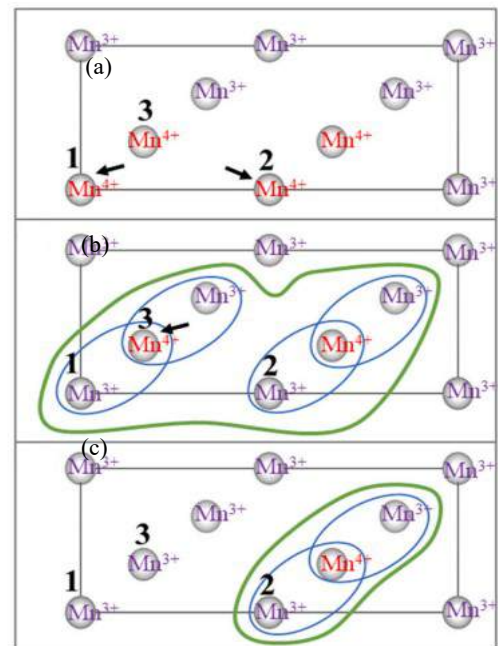
trong đó $\mu_{eff}(\text{Mn}^{4+}) = 3,87 \mu_B$, $\mu_{eff}(\text{Mn}^{3+}) = 4,90 \mu_B$, $\mu_{eff}(\text{Cu}^{2+}) = 1,73 \mu_B$ và $\mu_{eff}(\text{Cu}^{3+}) = 2,83 \mu_B$ [52]. Mô - men từ lý thuyết μ_{eff}^{theo} được tính và chỉ ra trong Bảng 5.1. Rõ ràng mô-men từ hiệu dụng lý thuyết đều nhỏ 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 [167].

Như đã được trình bày trong phần tổng quan, nguyên nhân xuất hiện GP trong hệ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ là do các biến dạng Jahn-Teller (JT) động [3], [41]. 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 [50]. 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.

Có hai kiểu biến dạng JT đó là biến dạng JT yếu liên quan đến cặp $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ trong đó mỗi cặp cùng chia sẻ một cặp electron-lỗ trống và biến dạng JT của các ion Mn^{3+} cô lập từ các bất trật tự của mạng tinh thể [59]. Khi đó chiều cao hàng rào thế để các hạt mang điện có thể nhảy qua (hopping) trong trường hợp Mn^{3+} cô lập sẽ lớn hơn trường hợp của biến dạng JT từ cặp $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$. Các cặp ion $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ được gọi là *dimers* [58] hoặc *dimerons* [59], 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. Khi tiến gần đến nhiệt độ chuyển pha, các *dimerons* phát triển tương tự như sự kết tụ khuếch tán bị giới hạn (diffusion limited aggregation). Sự hình thành các cụm spin phụ thuộc vào số lượng các biến dạng ô mạng địa phương và sự sẵn có của cặp electron - lỗ trống trong mẫu. Do đó khi nồng độ của Cu tăng cường, các JT động bị giảm, ảnh hưởng đến sự hình thành của các *dimeron*, ngăn cản quá trình hình thành GP ở vùng thuận từ. Để

giải thích sâu hơn mối tương quan giữa sự hình thành GP và tỷ lệ của các ion $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, chúng tôi sử dụng mô hình được đề xuất bởi L. Downward và các cộng sự [59], [169] như được chỉ ra trong Hình 5.5 [169]. Hình 5.5(a) chỉ các nguyên tử Mn ở vị trí B trong mặt phẳng ac của cấu trúc mặt thoi của các mẫu, trong đó các ion Mn^{3+} tạo ra biến dạng JT, trong khi các ion Mn^{4+} thì không. Sự sắp xếp của các ion Mn trong Mô hình 5.5(a) tương ứng với sự không xuất hiện GP. Xét 3 ion Mn^{4+} trong Hình 5.5(a) được thay bằng các ion Mn^{3+} (Hình 5.(b) và (c)), chúng sẽ hình thành các *dimerons* nhỏ đồng nhất (được giới hạn với vòng tròn màu xanh lam) và các *dimerons* kết tụ lại tạo



Hình 5.5. Mô hình hình thành GP [169].

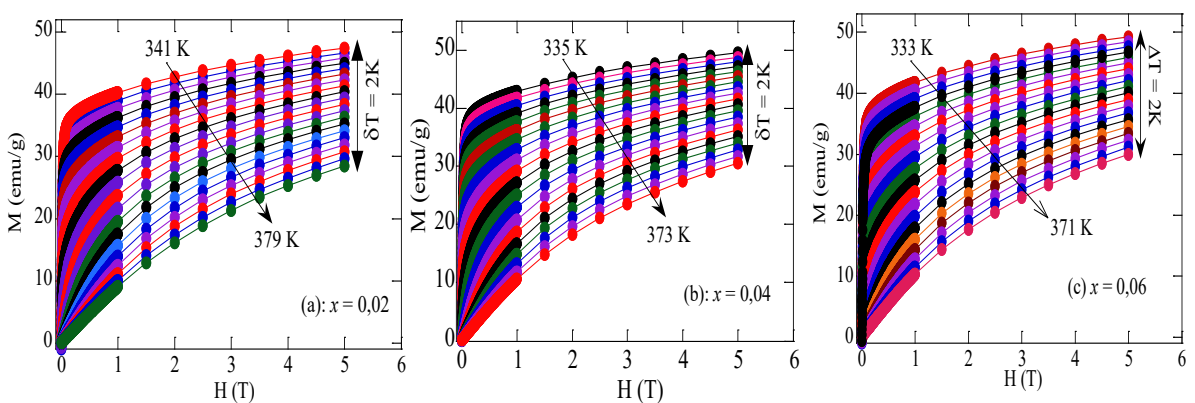
thành các cụm sắt từ (được giới hạn bằng đường cong màu xanh lá cây). Sự thay đổi từ Hình 5.5(b) sang Hình 5.5(c) chứng tỏ rằng nếu số lượng ion Mn^{3+} vượt quá giới hạn ngưỡng, các cụm sắt từ sẽ giảm kích thước và do đó vùng GP sẽ bị thu nhỏ lại. Dựa theo mô hình này, chúng ta có thể hiểu rằng nếu có sự gia tăng ion Mn^{4+} tức là làm tăng các JT tĩnh thì GP không xuất hiện.

Nhận định này có thể liên hệ với việc pha tạp Cu vào vị trí Mn trong hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ như đã phân tích trên dẫn đến gia tăng các JT tĩnh (Mn^{4+} , Cu^{3+}) do đó GP không xuất hiện.

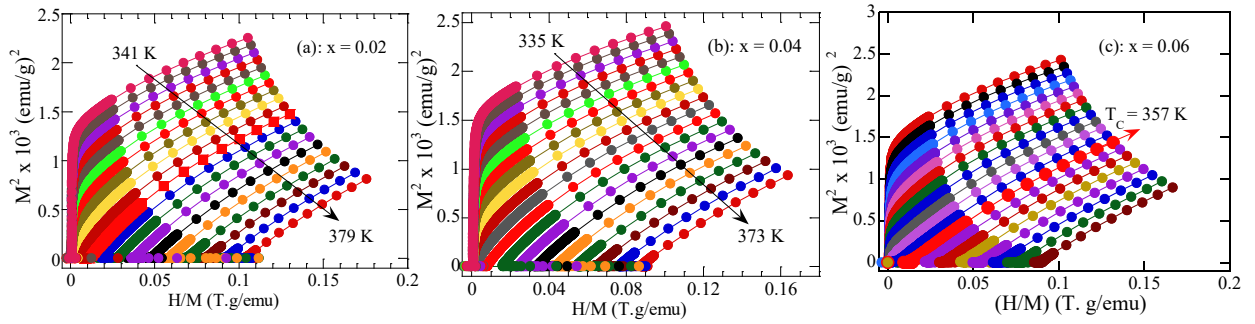
5.1.3. Xác định trật tự chuyển pha và các tham số chuyển pha của $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0,02; 0,04; \text{ và } 0,06$) bằng biến thiên entropy từ của vật liệu

Thông thường để xác định các tham số tới hạn trong các vật liệu từ, phương pháp MAP [90] và KF [92] được sử dụng. 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 [95] đề xuất để tìm các tham số tới hạn. Đây là một trong các phương pháp gần đúng nhưng cũng khá hữu ích, cho thấy một bức tranh tổng thể về các mối quan hệ lẫn nhau giữa các đặc trưng từ của vật liệu.

Hình 5.6 trình bày các đường từ hóa đẳng nhiệt $M(H)$ của 3 mẫu xung quanh nhiệt độ chuyển pha. Có thể nhận thấy rằng các đường $M(H)$ tăng nhanh trong vùng từ trường thấp và sau đó tăng chậm trong từ trường cao. Tuy nhiên, giá trị của từ độ chưa đạt đến bão hòa hoàn toàn ngay trong từ trường 50 kOe. Đặc điểm này cũng được thấy trong các hợp chất khác [13]. Đây là đặc trưng của các mẫu sắt từ không phải trật tự quãng dài [170] hoặc bởi sự hiện diện của hiện tượng bất đồng nhất từ. Kết quả này còn cho thấy cùng với pha sắt từ, có thể đồng tồn tại một pha phi từ trong mẫu, pha này đóng góp từ độ vào đường đo $M(H)$ và gây ra trạng thái không bão hòa trong vùng từ trường cao.



Hình 5.6. Các đường cong từ hóa ban đầu của mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c) đo tại các nhiệt độ khác nhau.



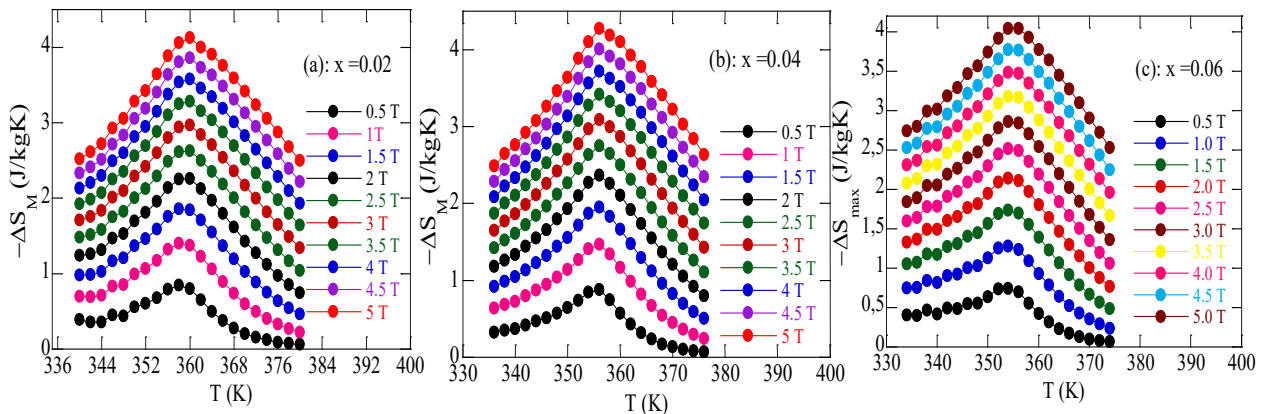
Hình 5.7. Các đường Arrott quanh T_C của mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c).

Hình 5.7 trình bày các đường cong Arrott (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 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.

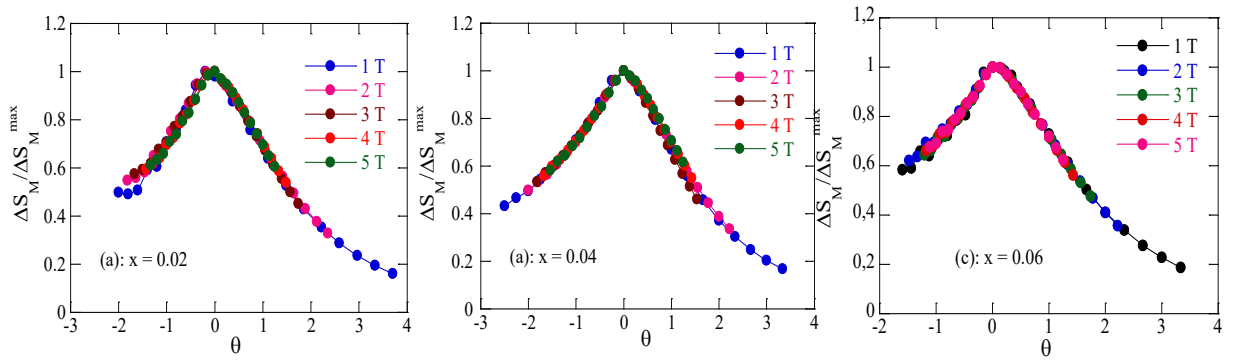
Từ số liệu $M(H, T)$ ở các nhiệt độ khác nhau, sự phụ thuộc nhiệt độ của biến thiên entropy từ $\Delta S_M(T)$ có thể được tính gần đúng theo Biểu thức (2.13).

Dựa trên số liệu của các đường từ hóa đẳng nhiệt, sử dụng Biểu thức (2.13), ΔS_M theo nhiệt độ của các mẫu đã được tính toán và biểu diễn trên Hình 5.8. Giá trị $|\Delta S_M^{max}|$ được tìm thấy trong biến thiên từ trường 5 T là khoảng 4,12 J/kgK, 4,27 J/kgK và 3,905 J/kgK tương ứng cho các mẫu $x = 0,02$; $x = 0,04$ và $x = 0,06$. Đặc biệt, các giá trị này lớn hơn giá trị tìm được đối với hợp chất mẹ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (2,31 J/kgK ở 5 T) [171].

Để xác định loại chuyển pha của các mẫu theo số liệu $\Delta S_M(T, H)$, các đường chuẩn hóa của biến thiên entropy được xây dựng theo trục tọa độ mới θ (Hình 5.9) với nhiệt độ tham chiếu T_T được chọn tương ứng với hệ số tỉ lệ $k = 0,7$. Kết



Hình 5.8. Sự phụ thuộc nhiệt độ của biến thiên entropy từ của mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c).



Hình 5.9. Các đường chuẩn hóa của biến thiên entropy của các mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c) theo trục tọa độ mới θ .

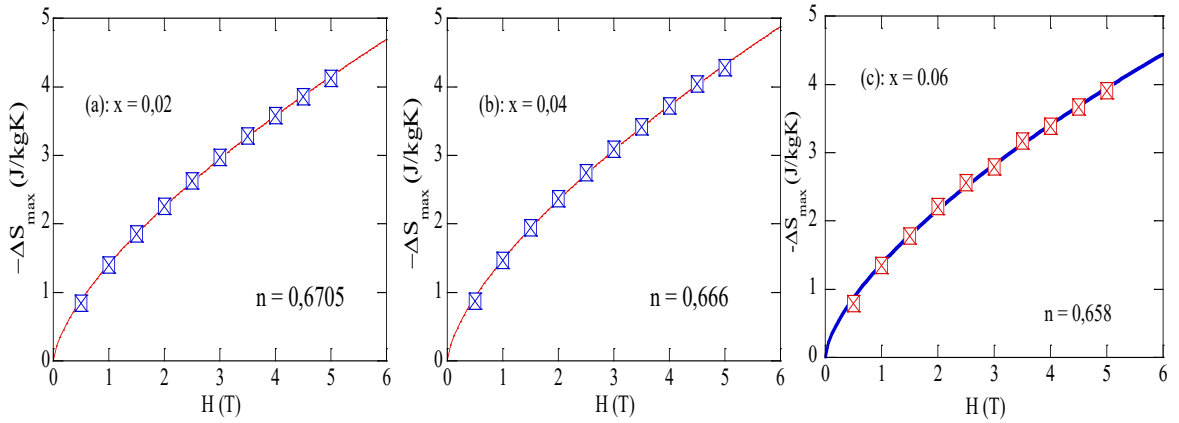
quả cho thấy rằng tất cả các đường cong chuẩn hóa của $\Delta S_m(T, H)$ đều hợp nhất thành một đường cong phổ quát, chứng tỏ chuyển pha sắt từ - thuận từ của mẫu là chuyển pha từ loại hai (Hình 5.9). Điều này phù hợp với cách xác định loại chuyển pha từ các đường Arrott dựa trên tiêu chuẩn Banerjee đã được trình bày ở phần trên.

Oesterreicher và Parker [94] đã nghiên cứu mối quan hệ giữa $|\Delta S_M^{max}|$ và từ trường và nhận thấy trong các hệ chuyển pha từ loại hai, biến thiên entropy và từ trường liên hệ với nhau bởi Công thức (2.60) là $|\Delta S_M^{max}| \sim H^n$ với $n = 2/3$. Tuy nhiên trong thực tế, các hệ thực đều không tuân theo bất kỳ mô hình chuyển pha phổ biến nào nên n lệch khỏi giá trị này. Để tìm kiếm mối quan hệ tổng quát hơn, gần đây, Franco và cộng sự [95] đưa ra Công thức mới (2.61):

$$n(T_C) = 1 + \frac{1}{\delta} \left(1 - \frac{1}{\beta} \right) = 1 + \frac{\beta - 1}{\beta + \gamma}$$

mô tả chính xác hơn mối quan hệ giữa chúng. Từ công thức này, rõ ràng nếu có giá trị của n và δ , chúng ta có thể dễ dàng suy ra giá trị của β và γ . Theo tương quan Widom [89] bộ ba tham số tới hạn β , γ và δ được liên hệ với nhau bởi Công thức (2.50): $\delta = 1 + \gamma/\beta$. Ngoài ra δ cũng có thể thu được từ Biểu thức (2.49). Dựa trên các quan hệ này, chúng ta có thể tìm các tham số tới hạn bằng phương pháp biến thiên entropy.

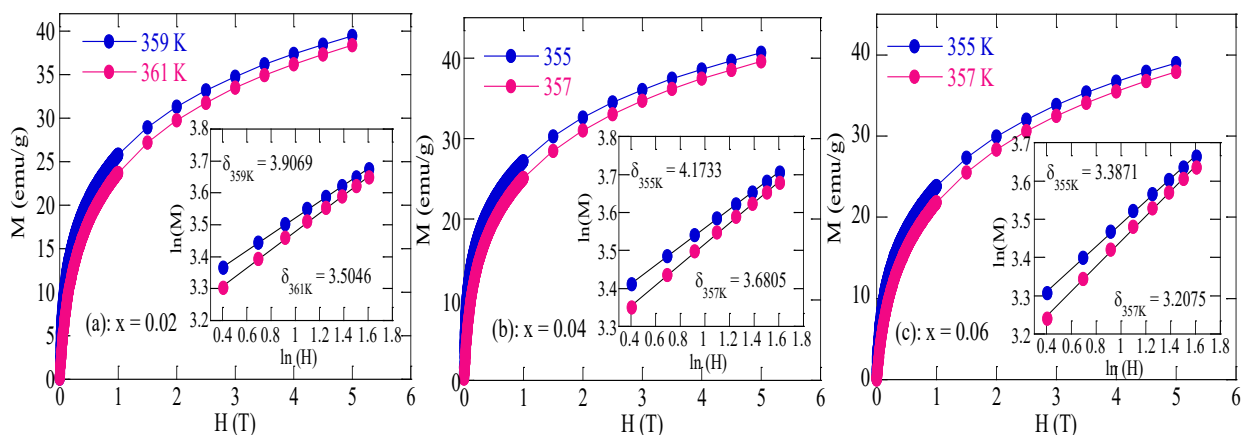
Đầu tiên, sử dụng công thức $|\Delta S_M^{max}| \sim H^n$ để làm khớp $|\Delta S_M^{max}|$ theo H , và tìm được giá trị của n tương ứng cho các mẫu. Hình 5.10 trình bày giá trị cực đại của entropy từ của mẫu tại các từ trường khác nhau và đường làm khớp theo $|\Delta S_M^{max}| \sim H^n$. Giá trị n tìm được lần lượt là 0,6705; 0,666 và 0,658 tương ứng với ba mẫu $x = 0,02$; $x = 0,04$ và $x = 0,06$, khá gần với $n = 2/3$ (0,667) của mô hình trường trung bình. Sự khác biệt nhỏ của n bắt nguồn từ tính không đồng nhất từ có tính địa phương hoặc các cụm sắt từ tồn tại trong mẫu trong vùng lân cận của nhiệt độ chuyển pha.



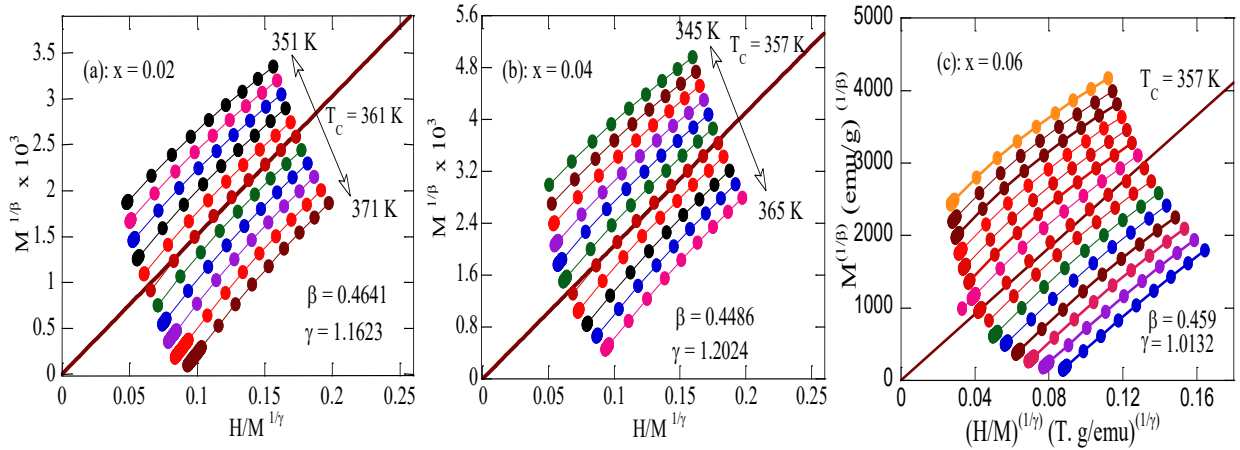
Hình 5.10. Giá trị cực đại của biến thiên entropy trong các từ trường khác nhau của các mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c). Đường liền nét trong hình là đường làm khớp theo Phương trình $|\Delta S_M^{max}| \sim H^n$.

Tiếp theo, đường từ hóa đẳng nhiệt lân cận T_C được làm khớp bởi Phương trình (2.49) để xác định giá trị của δ . Do nhiệt độ T_C có thể xác định không chính xác nên cần phải lựa chọn hai nhiệt độ gần T_C nhất để tính giá trị của δ , do đó chúng tôi chọn nhiệt độ 359 K và 361 K cho mẫu $x = 0,02$, nhiệt độ 355 K và 357 K cho mẫu $x = 0,04$ và $x = 0,06$. Như thể hiện trong Hình 5.11, các kết quả δ thu được cho mẫu $x = 0,02$ tại $T = 359$ K và 361 K lần lượt là 3,907 và 3,505, tại $T = 355$ K và 357 K cho mẫu $x = 0,04$ lần lượt là 4,173 và 3,681 và tại $T = 355$ K và 357 K cho mẫu $x = 0,06$ lần lượt là 3,387 và 3,208.

Sử dụng các bộ số liệu n và δ tương ứng của ba mẫu, kết hợp hai Phương trình (2.50) (phương trình tỷ lệ Widom) và Phương trình (2.61) (Franco và cộng sự



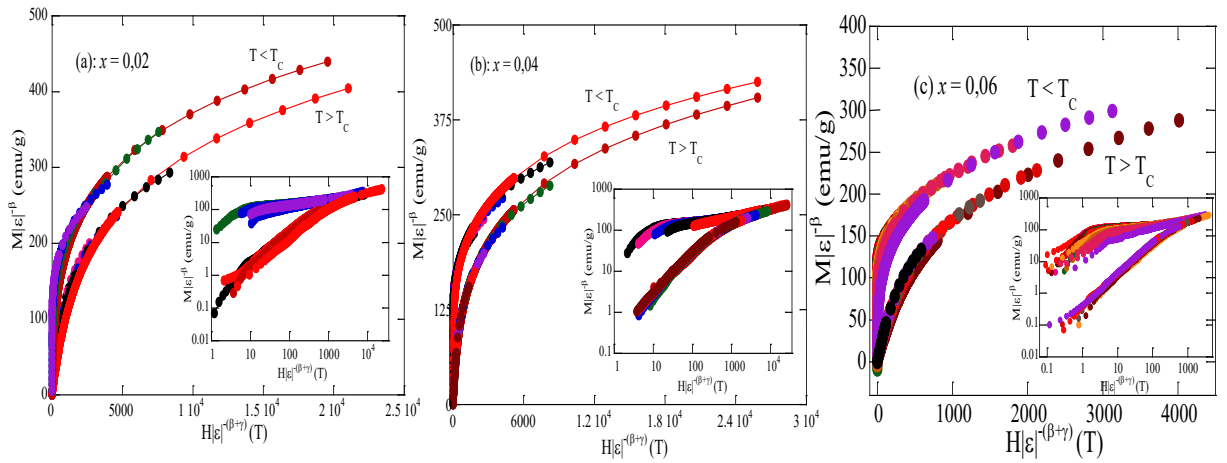
Hình 5.11. Sự phụ thuộc từ trường của từ độ tại nhiệt độ gần T_C của các mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c). Hình phụ trong các hình biểu diễn sự phụ thuộc trên theo thang ln-ln. Đường liền nét trong hình phụ là đường làm khớp theo Phương trình (2.49).



Hình 5.12. Các đường MAP của các mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c) được dựng với giá trị β và γ phù hợp.

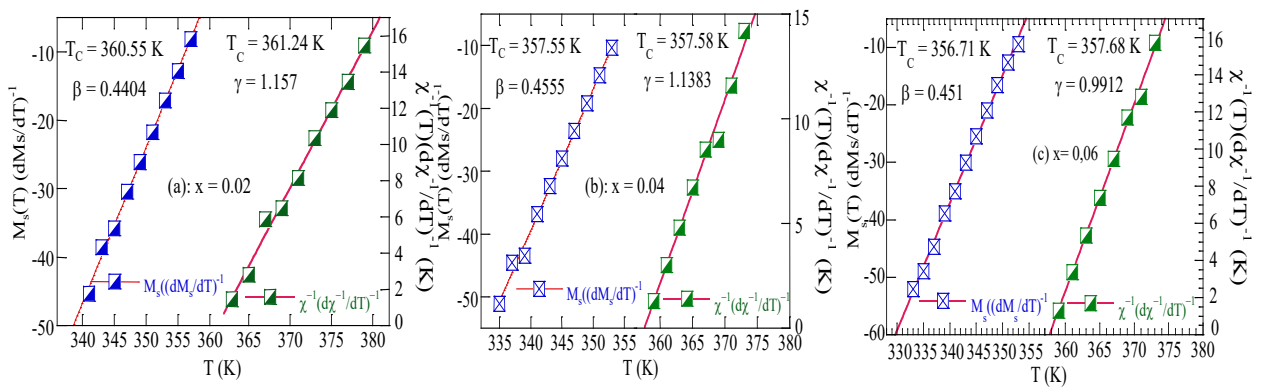
[95] đề xuất) các tham số β và γ được xác định, cụ thể: với mẫu $x = 0,02$, β và γ tại $T = 359$ K tương ứng là 0,4372 và 1,2709; tại $T = 361$ K tương ứng là 0,4641 và 1,1623. Với mẫu $x = 0,04$, β và γ tại $T = 355$ K tương ứng là 0,4177 và 1,7433; tại $T = 357$ K tương ứng là 0,4486 và 1,2024. Với 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. Từ đó các đường Arrott mới (MAP) được dựng lại từ các giá trị β và γ này. Chúng tôi quan sát thấy các đường MAP thu được bằng cách sử dụng số mũ tới hạn ước tính tại $T = 359$ K (cho $x = 0,02$), tại $T = 355$ K (cho $x = 0,04$) và $T = 355$ K (cho $x = 0,06$) không song song với nhau ở nhiệt độ cao. Do đó, các số mũ tới hạn này bị loại trừ. Mặt khác, các đường MAP được xây dựng từ β và γ thu được tại các nhiệt độ tương ứng 361 K cho $x = 0,02$; 357 K cho $x = 0,04$ và $x = 0,06$ được trình bày trong Hình 5.12 quanh T_C đều song song với nhau, do đó các giá trị này mô tả chính xác các tham số tới hạn của mẫu tại lân cận nhiệt độ chuyển pha. Kết quả này chỉ ra rằng các số mũ được tính toán là gần với các số mũ tới hạn của mô hình trường trung bình ($\beta = 0,5$, $\gamma = 1,0$, $\delta = 3$ và $n = 2/3$).

Tuy nhiên độ tin cậy của các số liệu thu được cần phải được kiểm tra bằng lý thuyết đồng dạng (scaling theory). Theo lý thuyết này, mối quan hệ giữa từ độ và từ trường tác dụng được mô tả bởi Phương trình (2.62). Phương trình (2.62) chứng tỏ $M/|\varepsilon|^\beta$ là hàm của $H/|\varepsilon|^{\beta+\gamma}$ và chia đường cong thành hai vùng riêng biệt: một vùng tại $T > T_C$ và một vùng tại $T < T_C$ và các đường trong mỗi vùng phải trùng khít lên nhau. Điều này có thể nhìn thấy trên Hình 5.13. Do đó, các trạng thái sắt từ quanh nhiệt độ Curie được nghiệm đúng theo lý thuyết đồng dạng, chứng tỏ rằng các tham số tới hạn tìm thấy bằng phương pháp biến thiên entropy từ phản ánh đúng bản chất tương tác từ của các mẫu.



Hình 5.13. Các đường đồng dạng quanh nhiệt độ T_C với β và γ thu được từ phương pháp biến thiên entropy từ của các mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c).

Tuy nhiên để kiểm chứng lại một lần nữa các kết quả trên, chúng tôi đã sử dụng phương pháp KF. Các giá trị β và γ được xác định từ phương pháp KF được suy ra từ các Phương trình (2.58) và (2.59). Hình 5.14 biểu diễn sự phụ thuộc của $M_S(dM_S(T)/dT)^{-1}$ và $\chi_0^{-1}(T)/(d\chi_0^{-1}(T)dT)^{-1}$ theo nhiệt độ T . Các giá trị β và γ thu được dựa trên các đường làm khớp các giá trị thực nghiệm. Các số mũ tới hạn và T_C được ước lượng bằng phương pháp KF rõ ràng là phù hợp và tương đồng với các tham số tới hạn xác định được bằng phương pháp biến thiên entropy từ. Kết quả này một lần nữa thừa nhận tính đúng đắn của phương pháp xác định các tham số tới hạn từ biến thiên entropy của hệ và cũng xác nhận rằng các tham số tới hạn có tương quan khá tốt với hiệu ứng từ nhiệt MCE.



Hình 5.14. Sự phụ thuộc của $M_S(dM_S(T)/dT)^{-1}$ và $\chi_0^{-1}(T)/(d\chi_0^{-1}(T)dT)^{-1}$ theo nhiệt độ và các đường làm khớp các Phương trình (2.58) và (2.59) của các mẫu $x = 0,02$ (a); $x = 0,04$ (b) và $x = 0,06$ (c).

Bảng 5.2 liệt kê một vài giá trị thu được của các tác giả khác và các mẫu của chúng tôi để so sánh. Kết quả cho thấy rằng các mẫu $x = 0,02$; $x = 0,04$ và $x = 0,06$ có trật tự chuyển pha loại hai và các tham số tới hạn gần với mô hình trường trung bình, chứng tỏ trật tự tương tác sắt từ quãng 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 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 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 [172].

Bảng 5.2. So sánh các số mũ tới hạn của mẫu $x = 0,02$; $x = 0,04$ và $x = 0,06$ bằng các phương pháp MAP, KF, CI (đường đẳng nhiệt tới hạn - critical isotherm) với các số mũ của các mô hình lý thuyết khác nhau và một số manganites khác.

Hợp chất	Phương pháp	T_c	β	γ	δ	TLTK
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{O}_3$	MCE	361 K	0,4641	1,1623		LA
	KF	221,25	0,529	0,939	2,775	LA
	CI				3,5046	
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{O}_3$	MCE	357 K	0,4486	1,1202		LA
	KF	212,88	0,499	1,007		LA
	CI				2,99	
	CI				3,6805	
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,94}\text{Cu}_{0,06}\text{O}_3$	MCE	357	0,4590	1,0132		LA
	KF	356,71	0,451	1,1314	3,509	LA
	CI				3,3158	
MFT			0,5	1,0	3,0	[144]
Mô hình 3D-Heisenberg			0,365	1,336	4,80	[144]
Mô hình Ising			0,325	1,242	4,82	[144]
TMFT			0,25	1,0	5,0	[144]
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$		320,4	0,403	1,159	3,88	[176]
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$		336	0,344	1,149	4,34	[175]
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_3$		150	0,518	1,002	2,95	[175]

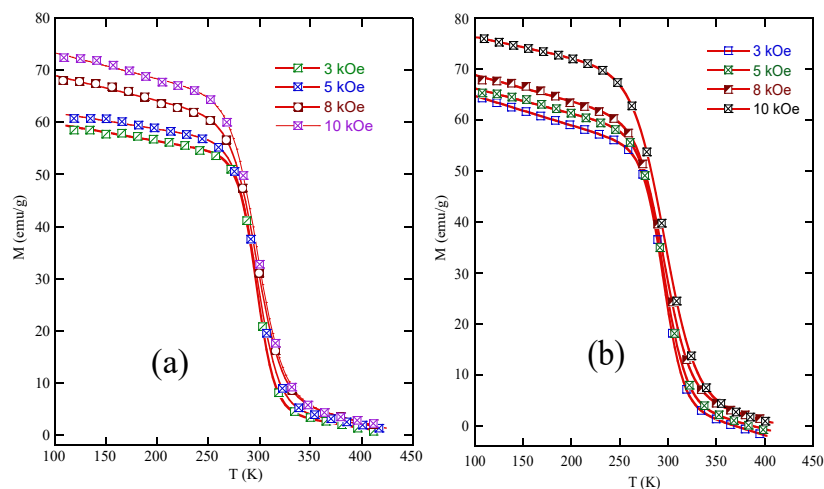
5.1.4. Ước lượng các tham số đặc trưng của hiệu ứng từ nhiệt của $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,92}Cu_{0,08}O_3$ và $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,88}Cu_{0,12}O_3$ bằng mô hình hiện tượng luận

Như được trình bày 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 $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0,02; 0,04$ 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.

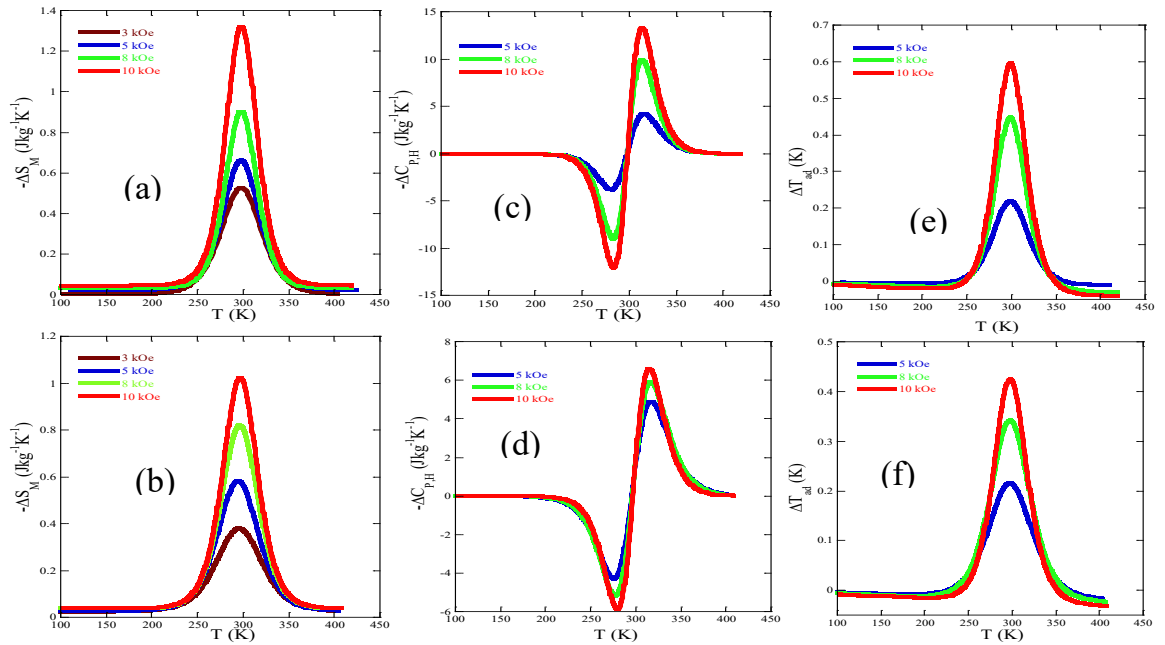
Kết quả trên cho thấy nếu tăng nồng độ của Cu đến một giá trị nào đó, T_C của mẫu sẽ giảm đến gần nhiệt độ phòng và ΔS_M mặc dù cũng giảm theo song có thể vẫn còn giá trị cao nhằm tìm kiếm vật liệu phù hợp với định hướng ứng dụng trong kỹ thuật làm lạnh tại nhiệt độ phòng. Do các hạn chế về phép đo, 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.

Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của mẫu $x = 0,08$ và $x = 0,12$ trong các từ trường 5, 8 và 10 kOe được trình bày trong Hình 5.15. Các đường liền nét là đường làm khớp $M(T)$ theo Phương trình (2.19). Như có thể nhìn thấy trong Hình 5.15, đường làm khớp phù hợp khá tốt với các dữ liệu thực nghiệm của $M(T)$, chứng tỏ sự chính xác của mô hình. Các giá trị M_i , M_f , T_C , B và S_c thu được từ kết quả làm khớp được trình bày trong bảng Bảng 5.3.

Sự phụ thuộc nhiệt độ của các đại lượng ΔS_M , $\Delta C_{P,H}$ và ΔT_{ad} được tính từ các Phương trình (2.25), (2.27), (2.29) của các mẫu $x = 0,8$ và $x = 0,12$, được chỉ ra lần lượt tương ứng trong các Hình 5.16(a)-(f). Các giá trị cực đại của biến thiên entropy



Hình 5.15. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của các mẫu $x = 0,08$ (a) và $x = 0,12$ (b) trong các từ trường $H = 5, 8$ và 10 kOe và đường làm khớp theo Công thức (2.19).



Hình 5.16. Sự phụ thuộc nhiệt độ của các đại lượng biến thiên entropy từ, biến thiên nhiệt dung đẳng áp và biến thiên nhiệt độ đoạn nhiệt của các mẫu $x = 0,08$ (a), (c), (e) và $x = 0,12$ (b), (d), (f) trong các từ trường $H = 5, 8$ và 10 kOe.

từ (ΔS_M^{max}), biến thiên nhiệt dung đẳng áp ($\Delta C_{P,H}^{max}$) và biến thiên nhiệt độ đoạn nhiệt (ΔT_{ad}^{max}) được xác định và trình bày trong Bảng 5.4. Có thể nhìn thấy từ Bảng 5.4 là các giá trị cực đại của biến thiên entropy, biến thiên đoạn nhiệt của nhiệt độ và nhiệt dung giảm theo chiều tăng của hàm lượng Cu. Hơn nữa, bảng này cho thấy $\Delta S_M, \Delta C_{P,H}$ và ΔT_{ad} giảm khi hàm lượng Cu tăng. Chúng tôi cũng ước tính RCP và kết quả được liệt kê trong Bảng 5.4.

Ảnh hưởng của nồng độ Cu lên biến thiên entropy từ trong hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ với $x = 0,2; 0,4; 0,6$ đã được trình bày ở Mục 5.1.3. Do đó, để

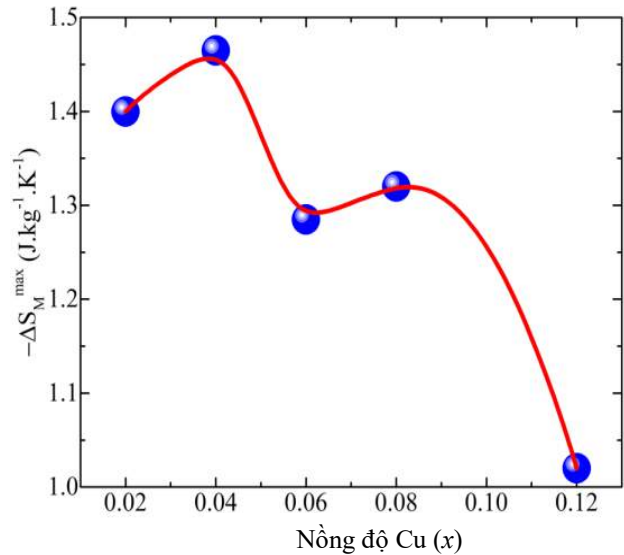
Bảng 5.3. Các thông số rút ra từ việc làm khớp theo Phương trình (2.19) cho mẫu $x = 0,08$ và $x = 0,12$ trong từ trường 5, 8 và 10 kOe.

H (kOe)	M_i (emu/g)	M_f (emu/g)	T_C (K)	B (emu/gK)	S_C (emu/gK)
<i>a) x = 0,08</i>					
5	37,483	5,506	294,44	-0,10554	-1,2030
8	41,293	2,697	296,99	-0,10556	-1,1091
10	43,322	5,667	309,91	-0,10675	-1,1314
<i>b) x = 0,12</i>					
5	46,161	2,828	281,80	-0,12209	-1,5199
8	46,059	2,930	285,85	-0,13483	-1,4003
10	45,844	3,1452	292,07	-0,14301	-1,2696

nhận biết ảnh hưởng của việc thay thế của ion 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 của các 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 $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Đặc điểm này đã được báo cáo trong một vài nghiên cứu trước đây [159], [168].

Bảng 5.4 chỉ ra rằng giá trị T_C gần như giảm nhẹ trong các mẫu pha tạp nồng độ Cu thấp ($x \leq 0,04$) so với mẫu LSMO gốc ($T_C = 364$ K) [168], chứng tỏ ion Cu^{2+} ảnh hưởng nhẹ đến tương tác trao đổi $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$. Khi nồng độ pha tạp cao hơn, tác dụng pha loãng từ tính của Cu chiếm ưu thế, dẫn đến việc giảm mạnh nhiệt độ Curie ($T_C = 298$ K cho mẫu $x = 0,08$ và $T_C = 297$ K cho mẫu $x = 0,12$) và ΔS_M cũng giảm dần. Điều này cho thấy $x = 0,04$ là giá trị ngưỡng tại đó ΔS_M đạt giá trị lớn nhất. Kết quả trên chứng tỏ liên kết mới giữa các ion Cu và Mn tăng dần cường độ với nồng độ của Cu vượt qua ngưỡng 4%. Kim và cộng sự [159] quan sát thấy rằng hỗn hợp của Cu^{3+} và Cu^{2+} và năng lượng liên kết của cả trạng thái Cu^{3+} và Cu^{2+} dịch chuyển đến vùng năng lượng thấp hơn trong các mẫu có nồng độ pha tạp Cu cao ($x \geq 0,1$) điều này cho thấy sự lai hóa mạnh giữa các điện tử định xứ của trạng thái Cu-2p và trạng thái O-1s.

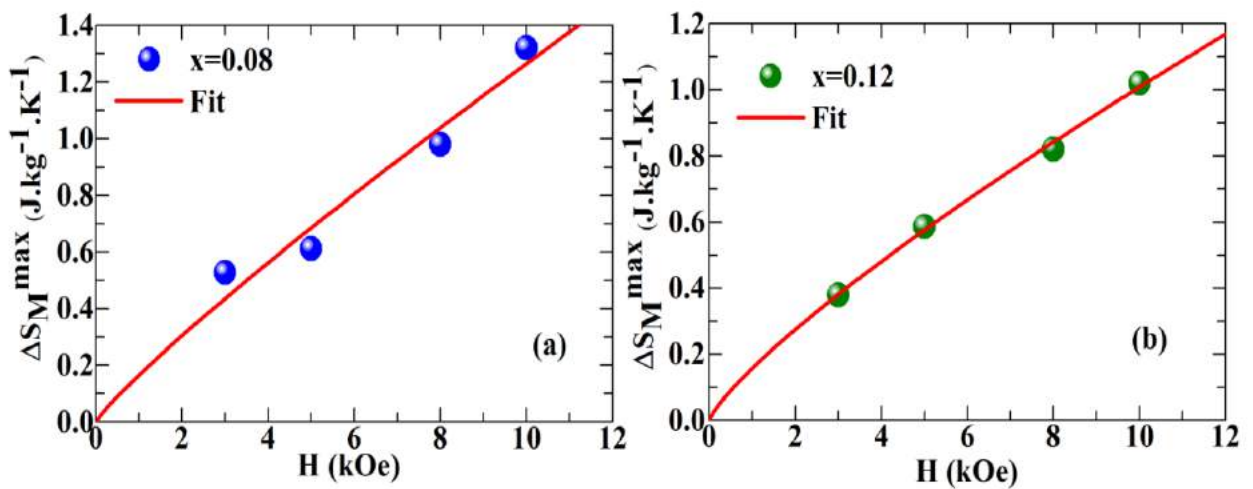
Ngoài ra, từ Bảng 5.4, có thể thấy rằng sự thay thế một phần Cu lên vị trí của Mn đã tạo ra một giá trị ΔS_M^{max} cao thích hợp, các mẫu đều có dải nhiệt độ làm việc rộng, lại dễ chế tạo, với giá thành rẻ, do đó chúng là ứng viên đầy triển vọng cho kỹ thuật làm lạnh dựa vào MCE. Một ưu điểm nữa là giá trị cực đại của ΔS_M đạt được tại T_C gần nhiệt độ phòng, điều này có nhiều ý nghĩa trong ứng dụng.



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.

Bảng 5.4. Nhiệt độ T_C và các thông số liên quan của MCE cho hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ so với với một số manganites khác.

Nồng độ của Cu (x)	T_C (K)	ΔH (kOe)	δ_{FWHM} (K)	RCP J/kg	$\Delta C_{P,H}^{\text{max}}$ ($\frac{\text{J}}{\text{kg.K}}$)	$\Delta T_{ad}^{\text{max}}$ (K)	ΔS_M^{max} ($\frac{\text{J}}{\text{kg.K}}$)	TL TK
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,92}\text{Cu}_{0,08}\text{O}_3$	298	10	20,57		13,39	0,61	1,32	LA
		13,5					1,63	
		45					4,70	
		50					5,16	
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,88}\text{Cu}_{0,12}\text{O}_3$	297	10	22,79	29,03	6,60	0,43	1,02	LA
		13,5					1,32	
		45					3,49	
		50					3,80	
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{O}_3$	360	10					1,40	LA
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{O}_3$	359	10					1,47	LA
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,94}\text{Cu}_{0,06}\text{O}_3$	357	10					1,29	LA
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$	350	13,5					1,96	[81]
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$	350	13,5					2,07	[81]
$\text{La}_{0,7}\text{Te}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$	219	50		223,59			4,59	[187]
$\text{La}_{0,7}\text{Te}_{0,3}\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$	222	50		215,05			4,83	[187]
$\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,95}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_3$	194	45		214			3,90	[188]
$\text{La}_{0,57}\text{Nd}_{0,1}\text{Sr}_{0,13}\text{Ag}_{0,2}\text{MnO}_3$	280	10	34,74	22,23	5,25		0,64	[189]

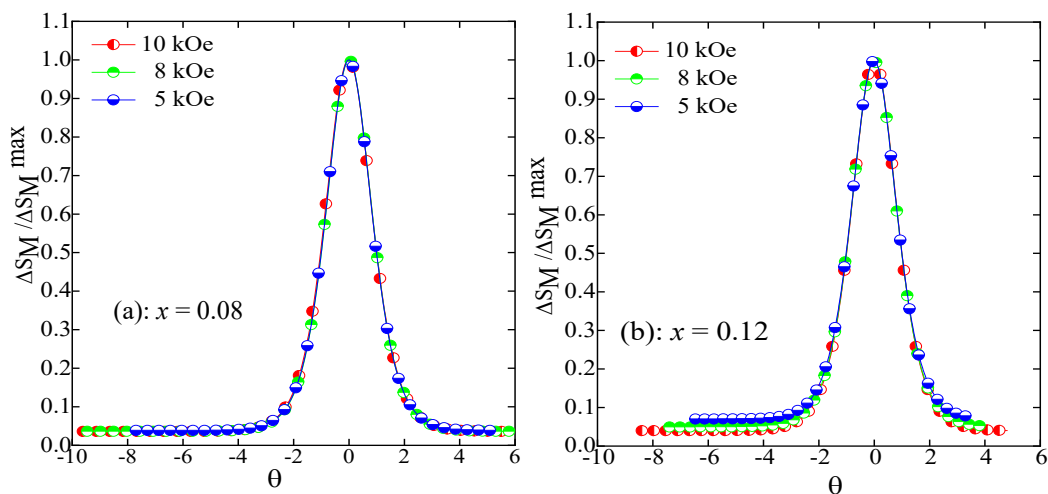


Hình 5.18. Giá trị cực đại của biến thiên entropy trong các từ trường khác nhau (b) của mẫu $x = 0,08$ (a) và mẫu $x = 0,12$ (b). Đường liền nét trong hình là đường làm khớp theo Phương trình (2.60).

Sự phụ thuộc từ trường của biến thiên entropy cực đại ΔS_M^{max} của các mẫu $x = 0,08$ và $x = 0,12$ được trình bày trong Hình 5.18. Các giá trị của ΔS_M^{max} trong các từ trường khác nhau được làm khớp theo hàm số mũ H^n và thu được n tương ứng là 0,88 và 0,81 cho các mẫu $x = 0,08$ và $x = 0,12$. Giá trị này lớn hơn nhiều giá trị $2/3$ (0,667) của trường trung bình, do đó có thể thấy khi nồng độ của Cu tăng cao, trật tự từ của mẫu càng xa trật tự quãng dài. Kết quả này phù hợp với các nhận định về sự tồn tại của các ion Cu^{2+} và Cu^{3+} trong mẫu khi xem xét sự thay đổi cấu trúc của chúng. Ngoài ra, sử dụng các số mũ n này chúng ta có thể ước lượng được giá trị của $|\Delta S_M^{max}|$ và RCP cho các mẫu trong các từ trường khác nhau, thậm chí trong các từ trường cao hơn. $|\Delta S_M^{max}|$ và các thông số MCE khác được ước tính ở các từ trường khác nhau như 13,5 kOe; 45 kOe và 5 kOe trong các mẫu $x = 0,08$ và $x = 0,12$ được trình bày trong Bảng 5.4.

Loại chuyển pha của các mẫu $x = 0,08$ và $x = 0,12$ còn được kiểm tra từ việc xây dựng các đường cong theo hệ tọa độ mới. Theo mô hình này, nếu tất cả các đường cong $\Delta S_M(T)$ của mẫu tại các từ trường khác nhau chồng lấp vào một đường duy nhất trong một hệ tọa độ thích hợp, thì chuyển pha từ của vật liệu là chuyển pha loại hai, ngược lại là chuyển pha loại một. Hệ tọa độ mới θ được xây dựng dựa trên Phương trình (4.17). Hình 5.19 trình bày các đường cong $\Delta S_M / \Delta S_M^{max}$ theo nhiệt độ rút gọn của các mẫu $x = 0,08$ (a) và $x = 0,12$ (b) trong hệ tọa độ mới. Có thể nhận thấy rằng các đường cong này chồng lấp lên nhau chứng tỏ chuyển pha từ của hệ là chuyển pha loại hai.

Nghiên cứu hiệu ứng từ nhiệt của hệ vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ cho thấy ảnh hưởng của sự thay thế một phần Cu lên vị trí của Mn đã làm cho nhiệt độ Curie



Hình 5.19. Sự phụ thuộc nhiệt độ rút gọn của $\Delta S_M / \Delta S_M^{max}$ của các mẫu $x = 0,08$ (a) và $x = 0,12$ (b) trong các từ trường $H = 5, 8$ và 10 kOe.

giảm đến gần nhiệt độ phòng và giá trị cực đại của biến thiên entropy từ tuy giảm song so với các vật liệu khác vẫn đạt giá trị lớn hơn. Điều này có 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 $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Trong phần trước, chúng tôi đã nghiên cứu về ảnh hưởng của sự thay thế một phần vị trí Mn trong manganites $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ bằng nguyên tố chuyển tiếp phi từ Cu. Nói chung, pha tạp Cu tại vị trí Mn làm giảm nhiệt độ T_C , đồng thời tăng biến thiên entropy từ cực đại với nồng độ Cu bé, song không thấy sự xuất hiện của GP. Điều này có liên quan đến tỷ lệ của số lượng các JT tĩnh và JT động trong các mẫu.

Cho đến nay đã có nhiều nghiên cứu tính chất từ và tính chất dẫn của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) trên thế giới. Tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã có 2 luận án liên quan đến hệ vật liệu này. Đó là các luận án của PGS. TS Lê Viết Bái (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 [20], [21], [22] song vấn đề này vẫn chưa được nghiên cứu trong hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). 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 $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

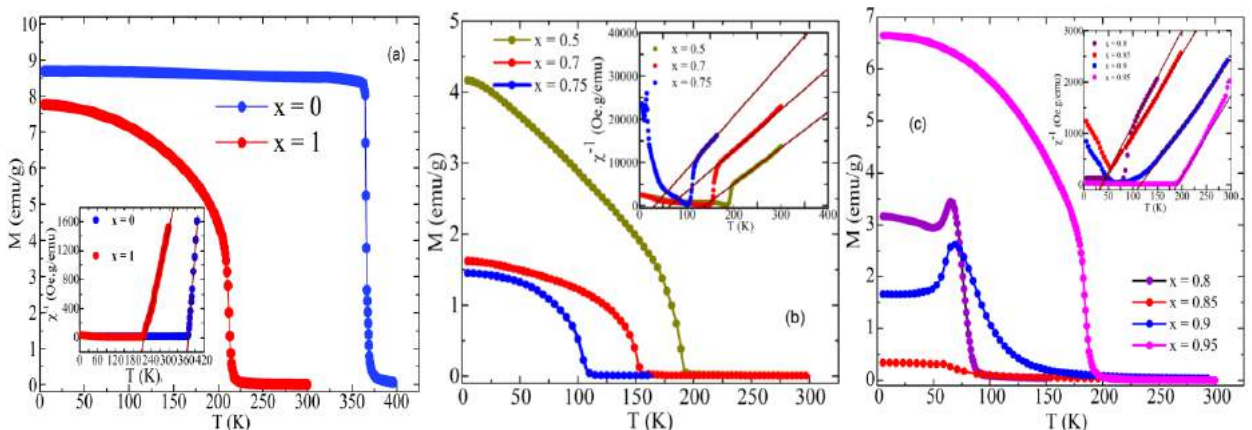
Các mẫu đa tinh thể $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Các mẫu đều có cấu trúc tinh thể thuộc hệ mặt thoi thuộc nhóm đối xứng không gian $R\bar{3}c$ như hợp chất mẹ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$.

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

Các nghiên cứu trước đây cho thấy ở trạng thái cơ bản, LaCoO_3 là chất bán dẫn phi từ với ion Co^{3+} ở trạng thái spin thấp (LS). Khi nhiệt độ tăng dần, trạng thái thuận từ -điện môi xuất hiện lên trên 100 K và trạng thái spin của ion Co^{3+} chuyển từ LS sang spin trung gian (IS) và cuối cùng là trạng thái spin cao (HS) tại 500 K, đi kèm với chuyển pha kim loại – điện môi [173], [174]. Trong khi đó, SrCoO_3 chỉ chứa các ion Co^{4+} với spin khác không trong bất kỳ cấu hình spin nào [173]. Khi Sr được thay thế vào vị trí của ion Co trong hệ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, để cân bằng điện tích, ion Co^{3+} xuất hiện và tồn tại ở trạng thái IS trong một khoảng nhiệt độ rộng, nhưng trạng thái spin của ion Co^{4+} lại rất phức tạp, có thể là LS, IS hoặc HS, hoặc hỗn hợp của các trạng thái này [174] tùy theo công nghệ chế tạo.

Tuy nhiên, sự pha tạp Co tại vị trí Mn trong $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ lại tạo ra một hiệu ứng đặc biệt vì bên cạnh trạng thái oxy hóa và cấu hình spin khác nhau của Co, còn có sự xuất hiện ion Mn^{3+} và Mn^{4+} nên bên cạnh các tương tác giữa các ion cùng loại với nhau còn có tương tác giữa ion Co và Mn. Do đó, trong phần này chúng tôi trước hết giải bài toán trạng thái spin của Co trong $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ từ các phép đo từ độ phụ thuộc nhiệt độ $M(T)$ sau đó xem xét và lý giải lý do xuất hiện hoặc không xuất hiện của GP trong mẫu trên cơ sở các trạng thái spin của Co.

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 $x = 1$ ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$), gần với các giá trị được báo cáo trong [175], [176]. 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. Sự thay đổi không đơn điệu của T_C trong các mẫu của chúng tôi không trùng hợp với các báo cáo của các tác giả khác. Chẳng hạn, Kumar và cộng sự [177] quan sát thấy nhiệt độ Curie giảm tuyến tính theo chiều tăng của hàm lượng coban trong hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$), Kết quả tương tự cũng được báo cáo bởi Thanh và cộng sự [176] trong hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,15$). Ngược lại trong hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,15$), với nồng độ pha tạp tương tự của Co như nhóm của Thanh và cộng sự [176], Ying và cộng sự [130] nhận thấy ban đầu T_C



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.

tăng từ 290 K ($x = 0$) đến 317 K ($x = 0,05$) và trên $x = 0,05$, T_C bắt đầu giảm. Chen và cộng sự [178] nhận thấy T_C giảm khi x tăng từ 0 đến 0,3, sau đó T_C tăng khi x tăng lên 0,5, và T_C lại giảm khi x tăng đến 0,8. Cuối cùng T_C tăng trở lại khi x tăng đến giá trị $x = 1$.

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. Để giải thích sự phụ thuộc không đơn điệu của T_C vào x , bên cạnh tương tác (FM hoặc AFM) giữa các ion Co hoặc giữa các ion Mn với nhau, tương tác trao đổi kép và siêu trao đổi giữa các ion Mn và Co có thể xảy ra và cần được xem xét đến. Trong các mẫu có $x \leq 0,8$, sự thay thế Co gây ra sự suy giảm tương tác DE, dẫn đến giảm T_C . Tuy nhiên, khi nồng độ Co tăng hơn nữa, tương tác FM giữa các ion Co và Mn trở nên thuận lợi hơn, do đó T_C tăng khi nồng độ Co tăng. Vì vậy chúng tôi cho rằng 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 theo chiều hướng ngược nhau. Như đã biết độ lớn của T_C phụ thuộc vào sự cạnh tranh của các tương tác DE và SE trong mẫu, do đó cấu hình spin của các ion Co và Mn sẽ quyết định độ lớn của các tương tác này, nên xác định chính xác trạng thái spin của các ion Mn và Co sẽ góp phần làm sáng tỏ vấn đề trên.

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, chứng tỏ sự tồn tại một pha từ mới trong vùng thuận từ của mẫu. Vấn đề này sẽ được chúng tôi bàn luận trong phần sau. 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 . Độ lớn của spin thuận từ hiệu dụng S_{eff} liên hệ với hằng số Curie C với bởi công thức (rút từ Công thức (1.7) [40]):

$$S_{eff}(S_{eff} + 1) = \frac{3k_B C}{Ng^2 \mu_B^2} \quad (5.2)$$

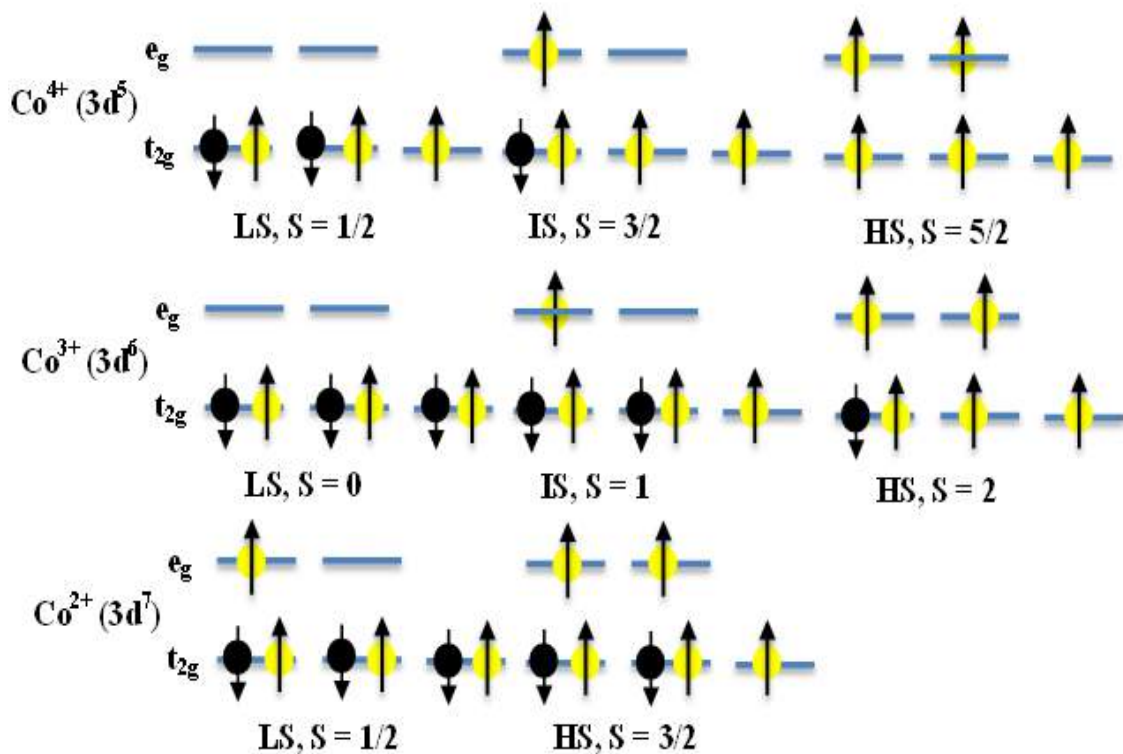
Bảng 5.5. Nhiệt độ Curie (T_C), nhiệt độ Curie-Weiss (θ_{CW}), nhiệt độ chuyển pha spin glass và spin hiệu dụng (S_{eff}) của $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

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
$S_{eff}(\mu_B)$	2,475	1,971	2,016	2,028	2,056	1,446	1,459	1,473	1,461

trong đó k_B là hằng số Boltzmann, g là thừa số Landé và N là số ion Co trong một gam mẫu. Giá trị của S_{eff} tăng từ 1,97 ($x = 0,5$) lên 2,06 ($x = 0,8$) và sau đó giảm xuống 1,44 ($x = 0,85$) và cuối cùng lại tăng lên 1,46 ($x = 1$). Đặc điểm này chỉ có thể được giải thích dựa trên sự cạnh tranh giữa tương tác FM và AFM trong các mẫu. Do ion Co có cấu hình spin và trạng thái oxy hóa khác nhau nên để giải quyết vấn đề trên cần phải xem xét tất cả các trạng thái khả dĩ về cấu hình spin và trạng thái oxy hóa của ion Co.

Hình 5.21 trình bày các cấu hình spin khả dĩ của ion Co trong bát diện CoO_6 . Như vậy, tùy theo trạng thái spin của các ion Co mà tương tác trao đổi giữa các ion Co với nhau và giữa ion Co và ion Mn có thể là tương tác DE hoặc SE. Do đó để có lời giải chính xác, các giả thiết và các đặc điểm cấu trúc từ của ion Co và ion Mn sau đây đã được xem xét:

(i) Giả thiết 1: Các mẫu được chế tạo đều đúng hợp thức. Do đó nồng độ ôxi ($3 \pm \delta$) đã được kiểm tra bằng kỹ thuật chuẩn độ ôxi hóa khử (Redox titration method) với chất chuẩn độ là $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ và chất chỉ thị màu là $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BaN}_2\text{O}_6\text{S}_2$ tại Phòng Thí nghiệm Hóa học các vật liệu tiên tiến của trường Đại học Dongguk (Hàn Quốc). Đây là một trong những phương pháp phổ biến nhất xác định nồng độ của



Hình 5.21. Cấu hình điện tử và mô men từ lý thuyết của các ion Co trong bát diện CoO_6 .

các chất. Kết quả cho thấy ngoại trừ 2 mẫu $x = 0$ và $x = 1$ là đúng hợp thức, các mẫu còn lại có lượng ôxi thừa rất thấp với δ vào khoảng từ 0,004 đến 0,006 và không phụ thuộc nồng độ pha tạp của ion Co. Như vậy chúng ta có thể bỏ qua sự dư thừa hay khuyết thiếu ôxi và xem các mẫu đều đúng hợp thức. Do đó giả thiết này được nghiệm đúng.

(ii) Giả thiết 2: Liên kết spin-quỹ đạo và mô-men động lượng toàn phần bỏ qua, tức $L = 0$ do đó $J = S$. Giả thuyết này phù hợp với các ion kim loại chuyển tiếp trong trường bát diện. Do đó mô-men từ của các ion là do liên kết spin-spin và được tính bởi công thức:

$$S = \sqrt{n(n+2)}\mu_B \quad (5.3)$$

với n là số điện tử không kết cặp và thừa số Landé được tính bởi:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = 2 \quad (5.4)$$

(iii) Đặc điểm 1: Ion Mn^{3+} và Mn^{4+} trong trường bát diện tuân thủ nghiêm ngặt quy tắc Hund nên ở trạng thái spin cao, tương ứng với cấu hình điện tử của ion Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) và Mn^{4+} ($t_{2g}^3 e_g^0$) trong đó 3 quỹ đạo suy biến của mức t_{2g} mỗi mức chiếm 1 điện tử, vì thế spin của ion Mn^{3+} và Mn^{4+} tương ứng là $2 \mu_B$ và $1,5 \mu_B$.

(iv) Đặc điểm 2: Liên kết Hund nội nguyên tử trong $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ yếu làm cho các điện tử e_g của Co trở nên linh động hơn, hơn nữa hiệu ứng JT trong $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ cũng yếu hơn đáng kể so với trong $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Ngoài ra khi số thứ tự của các kim loại chuyển tiếp tăng dần thì các quỹ đạo O - $2p_\sigma$ trở nên gần hơn với các quỹ đạo 3d. Lý do là điện tích dương của hạt nhân tăng làm cho thế hoá học của các điện tử d trở nên thấp hơn và gần hơn với quỹ đạo O - $2p_\sigma$. Do đó tương tác DE trong các manganite mạnh hơn đáng kể so với tương tác DE trong các cobaltite. Chính vì thế nhiệt độ T_C của $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ ($T_C = 365$ K) lớn hơn rất nhiều T_C của $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_3$ ($T_C = 220$ K).

Các giả thiết trên được thỏa mãn và cần nhắc đến các đặc điểm quan trọng về đặc trưng từ của các ion Co và Mn và từ sự cân bằng điện tích trong hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$), trạng thái ôxi hóa của Co trong mẫu có thể tồn tại một trong 3 trường hợp (i) Co^{2+} và Co^{3+} , (ii) Co^{2+} và Co^{4+} và (iii) Co^{3+} và Co^{4+} .

Xét trường hợp (i): Hệ được biểu diễn bằng công thức chung $La_{0,7}^{3+}Sr_{0,3}^{2+}Mn_{0,7(1-x)}^{3+}Mn_{0,3(1-x)}^{4+}Co_{0,7x}^{3+}Co_{0,6x}^{2+}O_3^{2-}$. Từ công thức trên, spin (S_{spin}) thuận từ lý thuyết của hệ được tính bởi:

$$S_{spin} = x(0,6S_2 + 0,7S_3) + (1-x)(0,7S_0 + 0,3S_1) \quad (5.5)$$

trong đó S_0 , S_1 , S_2 , and S_3 lần lượt là spin của các ion Mn^{3+} , Mn^{4+} , Co^{2+} , and Co^{3+} .

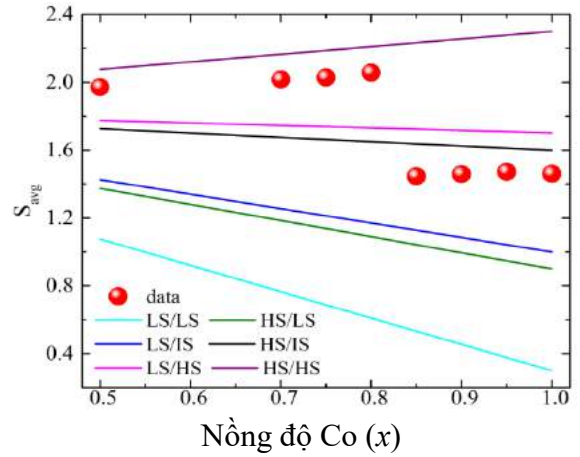
Hình 5.22 trình bày giá trị spin trung bình thực nghiệm (S_{avg}), và các đường lý thuyết mô tả các giá trị spin khác nhau của các ion Co^{2+} và Co^{3+} theo hàm lượng của ion Co có trong mẫu. Như chỉ ra trong Hình 5.22, tất cả các trường hợp đều không phù hợp với dữ liệu quan sát. Do đó, trường hợp (i) bị loại.

Xét trường hợp (ii): Hệ được biểu diễn bởi công thức:

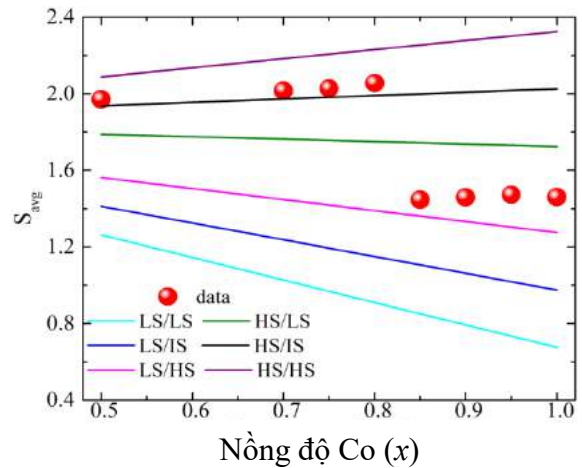
$La_{0,7}^{3+}Sr_{0,3}^{2+}Mn_{0,7(1-x)}^{3+}Mn_{0,3(1-x)}^{4+}Co_{0,3x}^{4+}Co_{1,05x}^{2+}O_3^{2-}$, khi đó spin (S_{spin}) thuận từ lý thuyết là:

$$S_{spin} = x(1,05S_2 + 0,3S_4) + (1-x)(0,7S_0 + 0,3S_1) \quad (5.6)$$

trong đó S_0, S_1, S_2, S_4 lần lượt là trạng thái spin của các ion $Mn^{3+}, Mn^{4+}, Co^{2+}$, và Co^{4+} . Hình 5.23 biểu diễn spin thực nghiệm của các mẫu và các trường hợp khả dĩ của các trạng thái spin của ion Co trong trường hợp này. Rõ ràng khi $0,5 \leq x \leq 0,8$, trạng thái spin của các ion Co^{2+} là HS và ion Co^{4+} là IS có vẻ phù hợp với dữ liệu quan sát trong $0,5 \leq x \leq 0,8$. Tuy nhiên, giả thuyết này không tương thích với sự thay đổi nhiệt độ của Curie. Thật vậy, T_C giảm trong khoảng $0 < x \leq 0,8$ và sau đó tăng lên khi nồng độ Co tiếp tục tăng. Do đó, độ lớn của tương tác FM giảm khi tăng nồng độ Co lên đến 80%, sau đó mới tăng trở lại. Theo Khalyavin và cộng sự [179], cấu hình ion $Co^{2+} - Mn^{4+}$ trong perovskites bền hơn cấu hình $Co^{3+} - Mn^{3+}$, do đó, tương tác FM của hợp chất $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ là từ các cặp: $Co^{2+}(HS) - Co^{4+}(IS)$, $Co^{2+}(HS) - Mn^{4+}(HS)$, $Co^{2+}(HS) - Mn^{3+}(HS)$, $Co^{2+}(HS) - Mn^{4+}(HS)$ và $Mn^{3+}(HS) - Mn^{4+}(HS)$. Do đó, tương tác FM trong vùng $0 < x \leq 0,8$ lẽ ra làm tăng T_C song thực tế T_C của các mẫu lại giảm. Hơn



Hình 5.22. Sự phụ thuộc nồng độ pha tạp Co (x) của Spin trung bình (S_{avg}) của các mẫu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$. Các đường liền nét thể hiện spin trung bình lý thuyết của các trạng thái spin khác nhau của ion Co^{2+} và ion Co^{3+} .



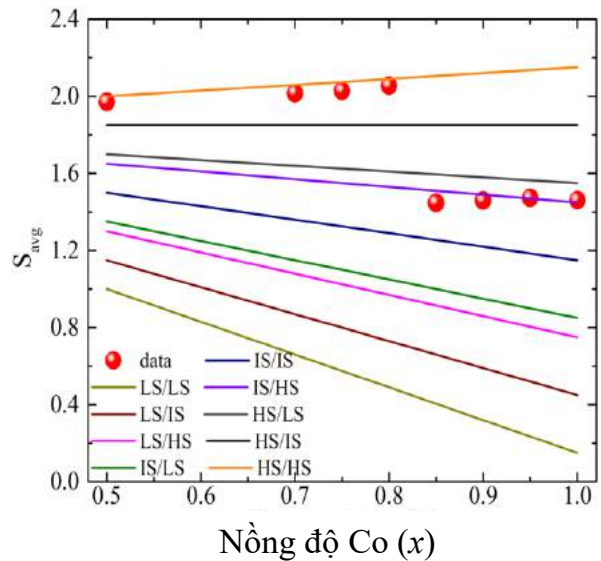
Hình 5.23. Sự phụ thuộc nồng độ pha tạp Co (x) của Spin trung bình (S_{avg}) của các mẫu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$. Các đường liền nét thể hiện spin trung bình lý thuyết của các trạng thái spin khác nhau của ion Co^{2+} và ion Co^{4+} .

nữa, khi tương tác FM tăng thì tính dẫn được tăng cường, điện trở suất của hệ phải giảm tương ứng. Tuy nhiên khi quan sát điện trở suất của 4 mẫu $x = 0,5$; $x = 0,7$; $x = 0,9$ và $x = 0,95$, chúng tôi nhận thấy rằng điện trở suất tăng lên khoảng 1 bậc khi x tăng từ 0,5 đến 0,7 và sau đó giảm rất mạnh khi x tăng lên đến 0,95. Điều đặc biệt là do điện trở của 2 mẫu $x = 0,5$; $x = 0,7$ quá lớn nên hệ đo chỉ có thể đo được đến 50 K. Từ những mâu thuẫn trên, trường hợp (ii) cũng không phù hợp.

Xét trường hợp (iii): Hệ có thể được biểu diễn bằng công thức $La_{0,7}^{3+}Sr_{0,3}^{2+}Mn_{0,7(1-x)}^{3+}Mn_{0,3(1-x)}^{4+}Co_{0,3x}^{4+}Co_{0,7x}^{3+}O_3^{2-}$, do đó spin (S_{spin}) thuận từ lý thuyết là:

$$S_{spin} = x(0,7S_3 + 0,3S_4) + (1-x)(0,7S_0 + 0,3S_1) \quad (5.7)$$

trong đó S_0 , S_1 , S_3 , và S_4 lần lượt là trạng thái spin của các ion Mn^{3+} , Mn^{4+} , Co^{3+} , và Co^{4+} . 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 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 thực nghiệm trong khoảng $0,8 < x \leq 1,0$. Trước đó, Chen và cộng sự [178] cũng đã xác định trạng thái spin của ion Co trong hệ mẫu tương tự như chúng tôi, song kết quả hoàn toàn khác biệt. Họ tìm thấy trạng thái spin ion Co^{3+} là spin trung gian trong toàn bộ hệ mẫu, trong khi ion Co^{4+} chuyển từ trạng



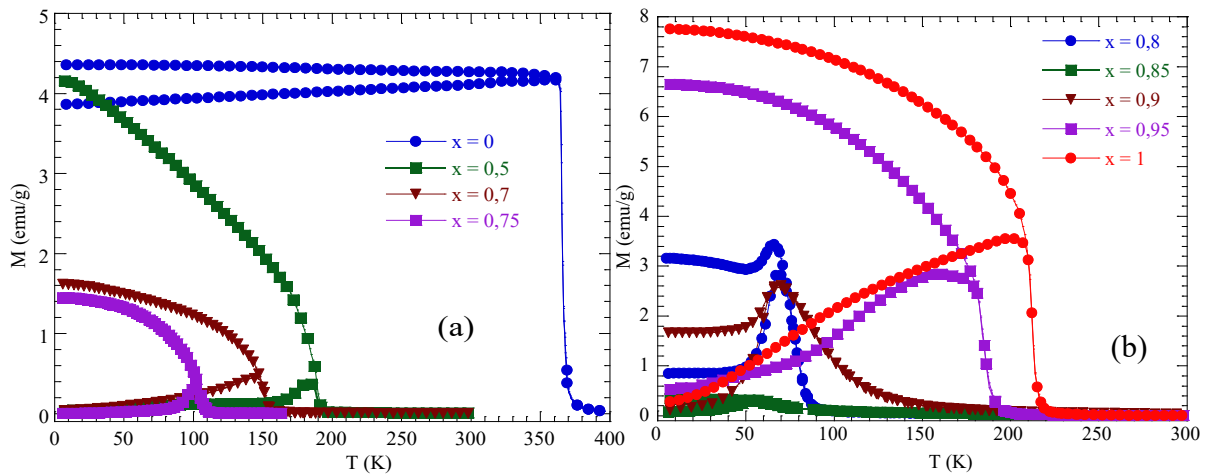
Hình 5.24. Sự phụ thuộc nồng độ pha tạp Co (x) của Spin trung bình (S_{avg}) của các mẫu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$. Các đường liền nét thể hiện spin trung bình lý thuyết của các trạng thái spin khác nhau của ion Co^{3+} và ion Co^{4+} .

thái spin cao đến trạng thái spin trung gian tại $x = 0,6$. Tuy nhiên kết quả này không tương thích với sự thay đổi của T_C trong hệ. Thật vậy, bởi trên mức e_g của Co^{3+} (IS) và Co^{4+} (IS) có 1 điện tử nên tương tác giữa chúng là tương tác SE, do đó với $x \leq 0,6$, T_C phải giảm tương ứng, song thực nghiệm của họ lại cho thấy T_C tăng.

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 $x = 0,8$.

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

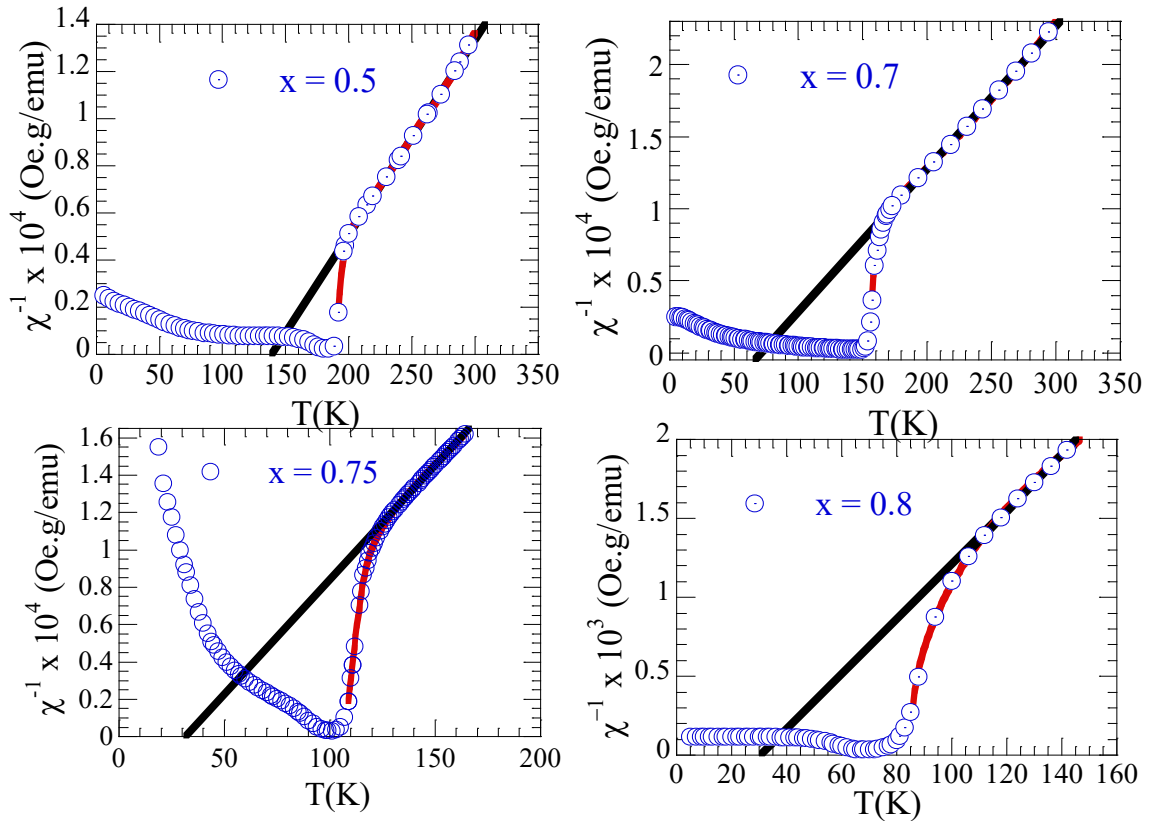
Để nghiên cứu các trạng thái từ của hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), đặc biệt là sự xuất hiện GP hoặc trạng thái thủy tính spin hay không, chúng tôi khảo sát kỹ sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ trong hai chế độ làm lạnh không từ trường (ZFC) và có từ trường (FC). Hình 5.25 biểu diễn các đường cong ZFC và FC của $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Hợp chất mẹ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($x = 0$) cho thấy sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ tuân theo quy luật thông thường của mẫu sắt từ, trong khi các mẫu còn lại đều có một cực đại trên đường cong ZFC. Đây là nhiệt độ đóng băng (T_f) thường quan sát thấy trong hệ này và đã được nghiên cứu khá kỹ trong công trình của tác giả khác [180]. Tuy nhiên các đường cong M_{FC} của các mẫu này thể hiện trạng thái từ tính rất khác nhau. Hai mẫu $x = 0,8$ và $x = 0,9$ thể hiện trạng thái “bằng phẳng” ở nhiệt độ thấp sau đó tăng dần lên và đạt cực đại tại 57 K ($x =$



Hình 5.25. 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.

0,8) và 67 K ($x = 0,9$), trong khi mẫu $x = 0,85$, M_{FC} giảm khi nhiệt độ tăng sau đó tăng vọt lên và đạt cực đại tại 63 K. Đây là dấu hiệu đặc trưng của trạng thái thủy tinh spin kinh điển (spin glass -SG) [181]. Hơn nữa, $M_{ZFC}(T)$ và $M_{FC}(T)$ trùng nhau ngay trên điểm cực đại của M_{ZFC} chứng tỏ mẫu kết tinh cao [182]. Tuy nhiên, các mẫu còn lại (ngoại trừ mẫu $x = 0$) đều xuất hiện pha từ khác với pha thủy tinh spin kinh điển. Như có thể thấy trong Hình 5.25, M_{FC} tăng nhanh khi nhiệt độ giảm, trong khi $M_{ZFC}(T)$ lệch khỏi $M_{FC}(T)$ ở dưới nhiệt độ bất thuận nghịch T_{irr} và $M_{ZFC}(T)$ đạt giá trị cực đại khá rộng xung quanh nhiệt độ T_s . Trạng thái như vậy chứng tỏ đây không phải là trật tự sắt từ quãng dài mà là tính chất của thủy tinh đám spin (cluster glass-CG) và đã được báo cáo trong nghiên cứu trước đây [183].

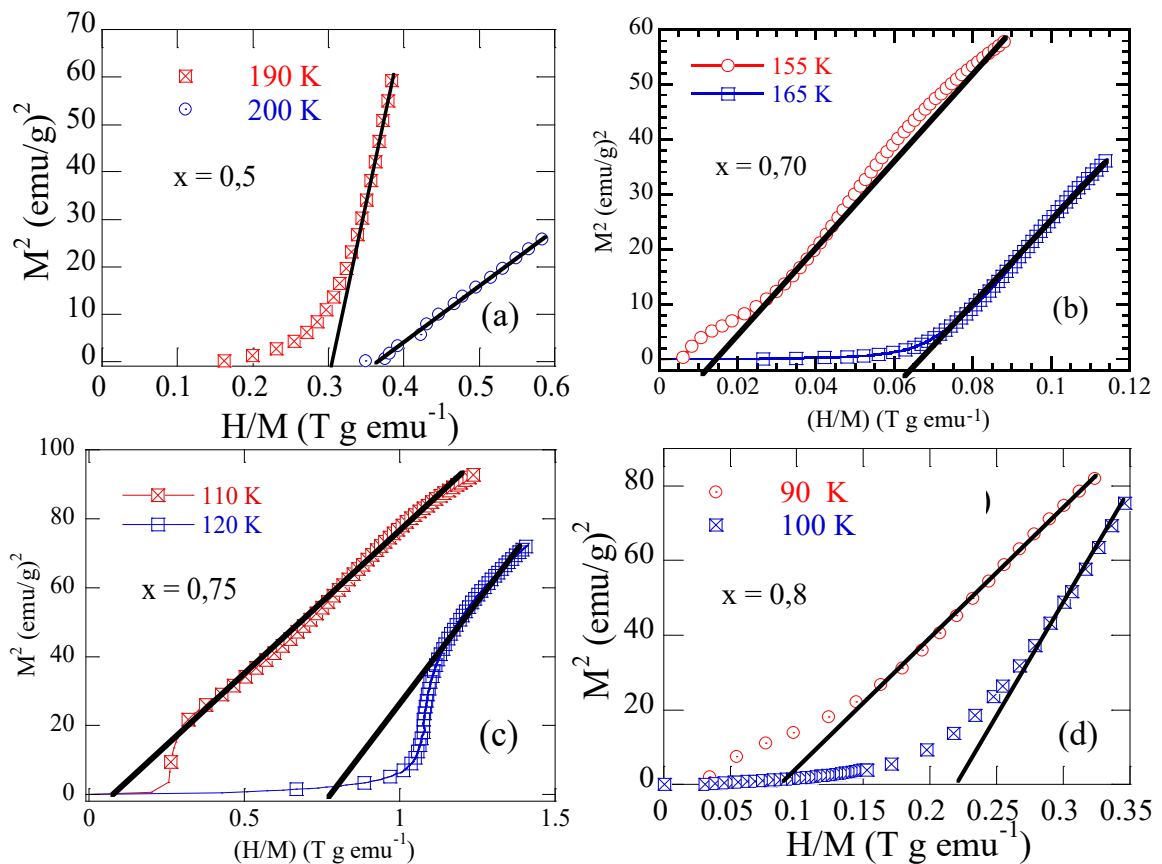
Như đã trình bày trong Hình 5.20, sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ một chiều $\chi^{-1}(T)$ của các mẫu $0,5 \leq x \leq 0,8$ lệch khỏi quy luật tuyến tính Curie-Weiss trong vùng $T_C < T < T_G$. Trạng thái bất thường như vậy có thể là GP hoặc các polaron sắt từ trong vùng thuận từ. Hình 5.26 trình bày $\chi^{-1}(T)$ của 4 mẫu trên, 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 [47] (1.4). Giá trị của số



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 $\chi^{-1}(T) \approx (T - T_C^{Rand})^{1-\lambda_{GP}}$.

mũ λ_{GP} 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_{GP} thỏa mãn điều kiện xuất hiện GP trong các manganites, 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 [47]. 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, có thể nhận thấy khẳng định này là 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. Thông thường, nguồn gốc của GP là do sự không đồng nhất của các pha từ gây ra bởi các biến dạng cấu trúc hoặc sự dập tắt các bất trật tự [47] hoặc tùy thuộc vào kích thước đa tinh thể, hoặc sự cạnh tranh hay tồn tại của tương tác AFM làm gián đoạn trật tự FM quãng dài và hình thành những cụm FM quãng ngắn [184]. 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.

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, trong đó (μ_{sat}^{theo}) được tính bởi công thức:

$$\mu_{sat}^{theo}(\mu_B/f.u) = 0,7(1-x)_{Mn^{3+}} + 0,3(1-x)_{Mn^{4+}} + 0,3x_{Co^{4+}} + 0,7x_{Co^{3+}} \quad (5.8)$$

Trong vùng: $0 \leq x \leq 0,8$:

$$\mu_{sat}^{theo}(\mu_B/f.u) = 2\mu_B \left[0,7(1-x) \times \frac{4}{2} + 0,3(1-x) \times \frac{3}{2} + 0,3x \times \frac{5}{2} + 0,7x \times \frac{4}{2} \right] \quad (5.9)$$

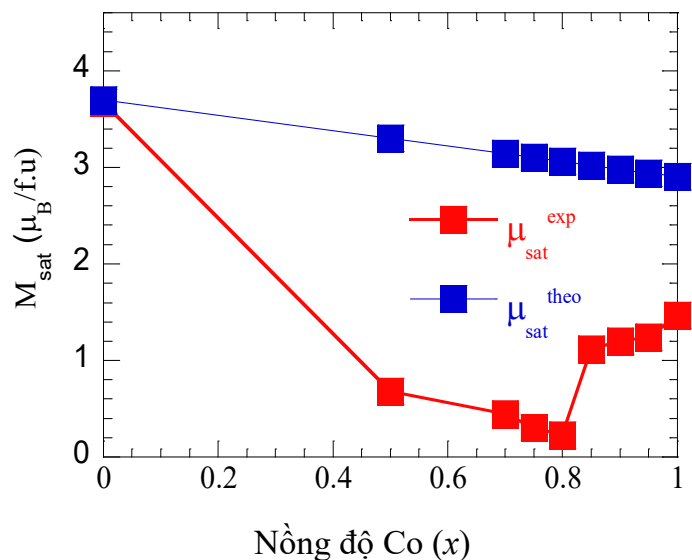
Trong vùng: $0,8 < x \leq 1$:

$$\mu_{sat}^{theo}(\mu_B/f.u) = 2\mu_B \left[0,7(1-x) \times \frac{4}{2} + 0,3(1-x) \times \frac{3}{2} + 0,3x \times \frac{5}{2} + 0,7x \times \frac{2}{2} \right] \quad (5.10)$$

và:

$$\mu_{sat}^{exp} = \mu_{sat}^{exp}(\mu_B/f.u) = M_{sat}^{exp} M_m / N_a \mu_B \quad (5.11)$$

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 $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$). 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 $x = 0,95$.



Hình 5.28. Sự phụ thuộc nồng độ của ion Co của mô-men từ bão hòa lý thuyết và thực nghiệm của hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$.

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.

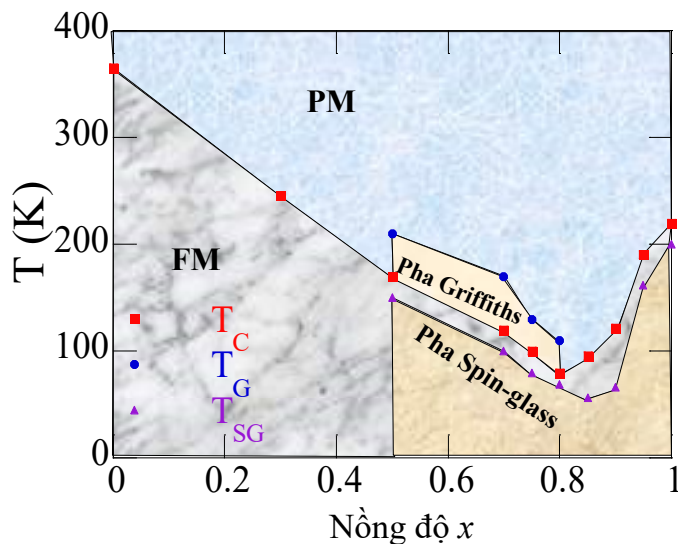
Từ phân tích trên, chúng tôi cho rằng chính các liên kết phản sắt từ Co^{3+} (HS)-O- Co^{4+} (HS) đã bẻ gãy các tương tác FM quãng dài trong mẫu và làm hình thành các cụm sắt từ quãng ngắn là nguyên nhân hình thành GP trong các mẫu $0,5 < x \leq 0,8$. Nguyên nhân này tương tự như nghiên cứu của Xin và cộng sự [184]. Tuy nhiên Bhoi và cộng sự [180] lại quan sát thấy GP trong vùng dẫn kim loại của hệ $La_{0,6}Sr_{0,4}Mn_{1-x}Co_xO_3$ và họ cho rằng sự dập tắt các liên kết phản sắt từ Co-O-Mn phân bố ngẫu nhiên trên nền sắt từ là nguyên nhân chính nảy sinh GP trong hệ.

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

Giản đồ pha từ của hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{1-x}Mn_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) đã được tác giả Lê Viết Báu [27] xây dựng đầu tiên, trong đó pha thủy tinh đám spin-điện môi (CGI) tồn tại trong dải $0 \leq x < 0,1$ và $0,2 < x \leq 0,5$, trong khi pha thủy tinh spin-điện môi (SGI) tồn tại trong dải $0,1 \leq x \leq 0,2$; pha kim loại sắt từ chỉ chiếm một tỷ lệ rất nhỏ và không thấy có sự xuất hiện GP trong hệ này.

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 đã được xây dựng cho hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{1-x}Mn_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) và trình bày trên Hình 5.29.

Như có thể nhìn thấy trên Hình 5.29, pha từ có thể được chia thành các vùng 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



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.

ting 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.

Kết luận Chương 5

Các kết quả nổi bật mà chúng tôi thu được từ Chương 5 như sau:

- Các kết quả phân tích cho thấy việc thay thế một phần ion phi từ Cu cho Mn duy trì cấu trúc tinh thể hệ mặt thoi, nhưng đã làm giảm nhiệt độ T_C . Khi nồng độ của Cu tăng từ 2% đến 12%, T_C giảm từ 360 K đến 297 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 1,27 J/kg.K.

- Các tham số tới hạn thu được từ biến thiên entropy từ trong vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0,02 \leq x \leq 0,06$) thỏa mãn với lý thuyết đồng dạng và được so sánh với phương pháp KF. Các số mũ tới hạn có giá trị gần với giá trị của mô hình trường trung bình, cho thấy sự hiện diện trật tự từ quãng dài trong hệ vật liệu.

- Nghiên cứu hiệu ứng từ nhiệt của hệ vật liệu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,08$ và $x = 0,12$) trong các từ trường 5, 8 và 10 kOe bằng mô hình hiện tượng luận. 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 nhiều ý nghĩa trong việc ứng dụng vật liệu cho kỹ thuật làm lạnh bằng vật liệu từ.

- Xác định trạng thái spin của ion Co trong hệ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) từ sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ. Ion Co trong các mẫu chỉ tồn tại 2 loại: ion Co^{3+} ở trạng thái spin trung gian, trong khi trạng thái spin của ion Co^{4+} chuyển từ spin cao sang spin trung gian tại nồng độ ngưỡng $x = 0,8$. 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.

- Giải thích thành công sự xuất hiện pha Griffiths trong $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) và lý do tại sao GP không xuất hiện trong $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0,02 \leq x \leq 0,12$). Pha Griffiths trong $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) bắt nguồn từ tương tác phản sắt từ $\text{Co}^{3+}(\text{HS}) - \text{O} - \text{Co}^{4+}(\text{HS})$ phân bố ngẫu nhiên trong ma trận sắt từ. Dựa theo các bằng chứng thực nghiệm, chúng tôi đã xây dựng giản đồ các pha từ của hệ mẫu.

KẾT LUẬN CHUNG

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 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (với $x = 0,2; 0,22$ và $0,25$) bằng phương pháp sol-gel. (ii) Hệ mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,12$) và (iii) hệ mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Các mẫu 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 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ và $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ nhưng không tìm thấy pha Griffith trong hệ mẫu $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

* Với hệ mẫu nano $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, sự xuất hiện pha Griffiths 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. Khảo sát sự phụ thuộc từ trường của pha Griffiths trong 2 mẫu $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ và $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ 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 $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,12$). 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.

* Quan sát thấy 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 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 $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ gắn 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. 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.

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 Việt 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.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C. Zener, “Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with Perovskite structure,” *Phys. Rev.*, vol. 82, no. 3, pp. 403–405, 1951.
- [2] Dagotto E (ed), *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance (Berlin: Springer)*. 1995.
- [3] M. B. Salamon, P. Lin, and S. H. Chun, “Colossal magnetoresistance is a Griffiths singularity,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 19, pp. 1972031–1972034, 2002.
- [4] V. N. Krivoruchko, “The Griffiths phase and the metal-insulator transition in substituted manganites (Review Article),” *Low Temp. Phys.*, vol. 40, no. 7, pp. 586–599, 2014.
- [5] B. Salamon and H. Chun, “Griffiths singularities and magnetoresistive manganites,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 68, no. 1, pp. 1–8, 2003.
- [6] W. Jiang, X. Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii, and K. Glazyrin, “Griffiths phase and critical behavior in single-crystal $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$: Phase diagram for $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.33$),” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 77, no. 6, pp. 1–7, 2008.
- [7] Y. L. Hongguang Zhang, Qi Li, Hao Liu, Lingshan Chen, Yuanyuan Chen, “Observation of Griffiths Phase in Polycrystalline,” vol. 46, no. 6, pp. 1483–1486, 2010.
- [8] T. L. Phan, and S. C. Y. T. A. Ho, T. D. Thanh, T. V. Manh, T.O.Ho, P. D. Thang, “Critical Behavior of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Nanoparticles,” vol. 56, no. 9, pp. 1331–1334, 2015.
- [9] P. Zhang *et al.*, “Influence of magnetic field on critical behavior near a first order transition in optimally doped manganites: The case of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$),” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 348, pp. 146–153, 2013.
- [10] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, “Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$,” *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 20, pp. 14103–14109, 1995.
- [11] Z. B. Guo, J. R. Zhang, H. Huang, W. P. Ding, and Y. W. Du, “Large magnetic entropy change in $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 7, pp. 904–905, 1997.
- [12] E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, “Colossal magnetoresistant materials: The key role of phase separation,” *Phys. Rep.*, vol. 344, no. 1–3, pp. 1–153, 2001.
- [13] P. T. Phong, N. V. Dang, L. V. Bau, N. M. An, and I. J. Lee, “Landau mean-field analysis and estimation of the spontaneous magnetization from magnetic

- entropy change in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$,” *J. Alloys Compd.*, vol. 698, pp. 451–459, 2017.
- [14] L. Haupt *et al.*, “Metal-semiconductor transition in the double exchange system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$,” *Phys. Lett. A*, vol. 165, no. 5–6, pp. 473–479, 1992.
- [15] W. E. Pickett, “Electronic structure of the high-temperature oxide superconductors,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, no. 2, pp. 433–512, 1989.
- [16] M. S. Kim *et al.*, “The effect of Cu-doping on the magnetic and transport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 10, pp. 3–6, 2005.
- [17] M. H. Phan, H. X. Peng, S. C. Yu, N. D. Tho, and N. Chau, “Large magnetic entropy change in Cu-doped manganites,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 285, no. 1–2, pp. 199–203, 2005, doi: 10.1016/j.jmmm.2004.07.041.
- [18] N. Chau, H. N. Nhat, N. H. Luong, D. Le Minh, N. D. Tho, and N. N. Chau, “Structure, magnetic, magnetocaloric and magnetoresistance properties of $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ perovskite,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 327, no. 2–4, pp. 270–278, 2003.
- [19] S. R. English, J. Wu, and C. Leighton, “Thermally excited spin-disorder contribution to the resistivity of (formula presented),” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 65, no. 22, pp. 1–4, 2002.
- [20] S. M. Zhou, Y. Li, Y. Q. Guo, J. Y. Zhao, X. Cai, and L. Shi, “Observation of a Griffiths-like phase in Ca-doped cobaltites,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 16, pp. 0–6, 2013.
- [21] B. Sathyamoorthy, A. Raja, and G. Chandrasekaran, “Observation of spin glass ordering and Griffiths-like phase in polycrystalline $\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ nanoparticles,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 19, pp. 16338–16347, 2018.
- [22] C. He *et al.*, “Non-Griffiths-like clustered phase above the Curie temperature of the doped perovskite cobaltite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 1, pp. 1–5, 2007.
- [23] M. H. Phan and S. C. Yu, “Review of the magnetocaloric effect in manganite materials,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 308, no. 2, pp. 325–340, 2007.
- [24] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, “Giant negative magnetoresistance in perovskite like $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ Ferromagnetic Films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, no. 14, pp. 2331–2333, 1993.
- [25] L. H. C. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, “Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films S.,” *Science*, Vol 264, Issue 5157, pp. 413-415, 1994.
- [26] G. C. Xiong *et al.*, “Giant magnetoresistance in epitaxial $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin

- films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 1427, p. 1427, 1995.
- [27] Lê Viết Báu, “Ảnh hưởng của việc thay thế một số nguyên tố cho Mn lên tính chất điện – từ của perovskite (La,Sr)MnO₃.” *Luận án Tiến sỹ khoa học vật liệu*, 2007.
- [28] Nguyễn Văn Khiêm, “Nghiên cứu các tính chất từ và điện của hệ perovskite La_{1-x}Sr_xCoO₃ và Nd_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-y}Mg_yO₃,” *Luận án Tiến sỹ Vật lý*, 2001.
- [29] Đào Nguyên Hoài Nam, “Các tính chất thủy tinh từ trong một số perovskite ABO₃,” *Luận án Tiến sỹ Khoa học Vật liệu*, 2015.
- [30] E. O. Wollan and W. C. Koehler, “Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds [(1-x)La,xCa]MnO₃,” *Phys. Rev.*, vol. 100, no. 2, pp. 545–563, 1955.
- [31] J. M. D. Coey, M. Viret, and S. Von Molnár, “Mixed-valence manganites,” *Adv. Phys.*, vol. 48, no. 2, pp. 167–293, 1999.
- [32] J. Kanamori, “Super exchange interaction and symmetry properties of electronorbitals,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 10, no. 2–3, pp. 87–98, 1959.
- [33] H. Fujishiro, T. Fukase, and M. Ikebe, “Charge Ordering and Sound Velocity Anomaly in La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x ≥ 0.5),” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 67, no. 8, pp. 2582–2585, 1998.
- [34] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S. W. Cheong, “Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of La_{1-x}Ca_xMnO₃,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 18, pp. 3336–3339, 1995.
- [35] C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, and R. Mahesh, “Giant Magnetoresistance and Related Properties of Rare-Earth Manganates and Other Oxide Systems,” *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 10, pp. 2421–2432, 1996.
- [36] S.-W. Cheong and H. Y. Hwang, “*Contribution to Colossal Magnetoresistance Oxides*”, Monographs in Condensed Matter Science. Gordon & Breach, Reading, London, 2000.
- [37] G. Papavassiliou *et al.*, “⁵⁵Mn NMR Investigation of Electronic Phase Separation in La_{1-x}Ca_xMnO₃ for 0,2 ≤ x ≤ 0,5,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 4, pp. 761–4, 2000.
- [38] A. Millis, “Cooperative Jahn-Teller effect and electron-phonon coupling,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 53, no. 13, pp. 8434–8441, 1996.
- [39] R.B. Griffiths, “Nonanalytic Behavior Above the Critical Point in a Random Ising Ferromagnet,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 21, no. 22, pp. 563–890, 1969.
- [40] N. P. Thuỳ, *Vật lí các hiện tượng từ, First. Hà Nội*: NXB ĐH Quốc Gia, 2003.
- [41] J. Deisenhofer *et al.*, “Observation of a griffiths phase in paramagnetic La_{1-x}Sr_xMnO₃,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 25, pp. 2–5, 2005.

- [42] A. J. Bray, “Nature of the Griffiths phase,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, no. 5, pp. 586–589, 1987.
- [43] J. Burgy, M. Mayr, V. Martin-Mayor, A. Moreo, and E. Dagotto, “Colossal Effects in Transition Metal Oxides Caused by Intrinsic Inhomogeneities,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 27, pp. 277202-277202–4, 2001.
- [44] E. Rozenberg, “Comment on ‘Local structure, magnetization and Griffiths phase of self-doped $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ manganites,’” *J. Alloys Compd.*, vol. 602, pp. 40–41, 2014.
- [45] Trần Văn Ngãi, “Nghiên cứu so sánh hiệu ứng từ nhiệt trong manganite,” *Luận văn Thạc sỹ khoa học vật lý*, 2016.
- [46] S. Zhou, Y. Guo, J. Zhao, L. He, and L. Shi, “Size-Induced Griffiths Phase and Second-Order Ferromagnetic Transition in $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ Nanoparticles,” pp. 1535–1540, 2011.
- [47] A. K. Pramanik, A. Banerjee, “Griffiths phase and its evolution with Mn-site disorder in the half-doped manganite $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_3$ ($y=0.0, 0.025,$ and 0.05),” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 2, pp. 1–5, 2010.
- [48] A. H. C. Neto, G. Castilla, and B. A. Jones, “Non-Fermi liquid behavior and griffiths phase in f-electron compounds,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 16, pp. 3531–3534, 1998.
- [49] S. Ghorai, S. A. Ivanov, R. Skini, P. Svedlindh, “Evolution of Griffiths phase and critical behaviour of $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_{3-y}$ solid solutions,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 33, no. 14, 2021.
- [50] S. Ghorai, S. A. Ivanov, R. Skini, P. Ström, and P. Svedlindh, “Effect of reduced local lattice disorder on the magnetic properties of B-site substituted $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 529, no. January, 2021.
- [51] W. Jiang, X. Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii, and K. Glazyrin, “Extreme sensitivity of the Griffiths phase to magnetic field in single crystal $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 9, pp. 6–9, 2007.
- [52] J. C. Woolley, *Introduction to solid state physics*, John Wiley & Sons. Inc, vol. 6, no. 1. 1957.
- [53] J. M. De Teresa *et al.*, “Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites,” *Nature*, vol. 386, no. 6622. pp. 256–259, 1997,.
- [54] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, “Liquidlike spatial distribution of magnetic droplets revealed by neutron scattering in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 9, pp. 1957–1960, 1998.

- [55] P. Tong *et al.*, “Griffiths phase and thermomagnetic irreversibility behavior in slightly electron-doped manganites $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.80 \leq x \leq 0.92$),” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 77, no. 18, pp. 1–7, 2008.
- [56] A. Oleaga, A. Salazar, D. Prabhakaran, and A. T. Boothroyd, “Critical behavior of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.35$) by thermal diffusivity measurements,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 18, pp. 1–7, 2004.
- [57] T. Vojta, “Smearing of the phase transition in Ising systems with planar defects,” *J. Phys. A. Math. Gen.*, vol. 36, no. 43, pp. 10921–10935, 2003.
- [58] P. S. A. Kumar, P. A. Joy, and S. K. Date, “Origin of the cluster-glass-like magnetic properties of the ferromagnetic system $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, no. 29, pp. 1–8, 1998.
- [59] L. Downward, F. Bridges, S. Bushart, J. J. Neumeier, N. Dilley, and L. Zhou, “Universal relationship between magnetization and changes in the local structure of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: Evidence for magnetic dimers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 10, pp. 2–5, 2005.
- [60] H. Zhang, Y. Wang, H. Wang, D. Huo, and W. Tan, “Room-temperature magnetoresistive and magnetocaloric effect in $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ compounds: Role of Griffiths phase with ferromagnetic metal cluster above Curie temperature,” *J. Appl. Phys.*, vol. 131, no. 4, 2022.
- [61] W. Jiang, X. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii, and R. Privezentsev, “The evolution of Griffiths-phase-like features and colossal magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.18 \leq x \leq 0.27$) across the compositional metal–insulator boundary,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 41, p. 415603, 2009.
- [62] C. P. Adams *et al.*, “First-order nature of the ferromagnetic phase transition in $(\text{La-Ca})\text{MnO}_3$ near optimal doping,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 13, pp. 1–12, 2004.
- [63] B. I. Belevtsev *et al.*, “Influence of magnetic field on the paramagnetic-ferromagnetic transition in a $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \approx 0.25$) crystal: Ultrasonic and transport studies,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 74, no. 5, 2006.
- [64] J. A. Souza, J. J. Neumeier, and Y. K. Yu, “Magnetic signatures of ferromagnetic polarons in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: Colossal magnetoresistance is not a Griffiths singularity,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 78, no. 1, pp. 1–5, 2008.
- [65] E. Rozenberg *et al.*, “Chemical disorder influence on magnetic state of optimally-doped $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 7, pp. 0–12, 2011.
- [66] E. Rozenberg, M. Auslender, I. Felner, A. I. Shames, G. Gorodetsky, and Y. M. Mukovskii, “Thermodynamics of paramagnetic-ferromagnetic phase transition in

- La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ Manganite: Griffiths singularity versus chemical disorder and lattice effects,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 46, no. 6, pp. 1299–1302, 2010.
- [67] N. I. Solin *et al.*, “Griffiths phase and colossal magnetoresistance in Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ oxygen-deficient thin films,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 334, pp. 74–81, 2013.
- [68] W. Jiang, X. Z. Zhou, G. Williams, R. Privezentsev, and Y. Mukovskii, “Mechanisms underlying ferromagnetism across the metal-insulator transition in La_{1-x}Ca_xMnO₃,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 21, pp. 1–6, 2009.
- [69] J. W. Lynn, D. N. Argyriou, Y. Ren, Y. Chen, Y. M. Mukovskii, and D. A. Shulyatev, “Order and dynamics of intrinsic nanoscale inhomogeneities in manganites,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 1, pp. 1–8, 2007.
- [70] V. Markovich *et al.*, “Irreversibility, remanence, and Griffiths phase in Sm_{0.1}Ca_{0.9}MnO₃ nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 23, pp. 0–8, 2013.
- [71] M. Pękała, K. Pękała, J. Szydłowska, and V. Drozd, “Magnetic susceptibility of Griffiths like phase in poly- and nanocrystalline manganites La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃,” *Mater. Res. Express*, vol. 4, no. 11, pp. 0–8, 2017.
- [72] Y. H. Hyun *et al.*, “Evidence for Griffiths phase in La_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃ film with strip-domain inclusions,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 4, pp. 2006–2009, 2008.
- [73] M. A. Gdaiem, M. Abassi, J. Dhahri, and E. K. Hlil, “Structural, magnetic, magnetocaloric properties and the formation of nano-size Griffiths-like clusters in La_{0.8}Ba_{0.1}Ca_{0.1}Mn_{0.8}Co_{0.2}O₃ manganites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 646, pp. 1068–1074, 2015.
- [74] I. N. Bhatti, I. N. Bhatti, R. N. Mahato, and M. A. H. Ahsan, “Magnetic behavior, Griffiths phase and magneto-transport study in 3d based nanocrystalline double perovskite Pr₂CoMnO₆,” *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 383, no. 19, pp. 2326–2332, 2019.
- [75] M. W. Zemansky, “*Temperatures very low and very high*”. Dover Publications, New York, 1981.
- [76] E. Brück, “Developments in magnetocaloric refrigeration,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 23, 2005.
- [77] B. F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Z. Meng, and Z. Chen, “Review on research of room temperature magnetic refrigeration,” *Int. J. Refrig.*, vol. 26, no. 6, pp. 622–636, 2003.
- [78] J. A. Turcaud, “*Magnetocaloric Effect and Thermal Transport Management*,” PhD thesis, Imperial College London, 2015.

- [79] Z. B. Guo, Y. W. Du, J. S. Zhu, H. Huang, W. P. Ding, and D. Feng, “Large magnetic entropy change in perovskite-type manganese oxides,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 6, pp. 1142–1145, 1997.
- [80] R. Tlili, A. Omri, M. Bejar, E. Dhahri, and E. K. Hlil, “Theoretical investigation of the magnetocaloric effect of $\text{La}_{0.7}(\text{Ba},\text{Sr})_{0.3}\text{MnO}_3$ compound at room temperature with a second-order magnetic phase transition,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 10654–10658, 2015.
- [81] N. Chau, P. Q. Niem, H. N. Nhat, N. H. Luong, and N. D. Tho, “Influence of Cu substitution for Mn on the structure, magnetic, magnetocaloric and magnetoresistance properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskites,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 327, no. 2, pp. 214–217, 2003.
- [82] M. H. Phan, T. L. Phan, S. C. Yu, N. D. Tho, and N. Chau, “Large magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.845}\text{Sr}_{0.155}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Co}$) perovskites,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 241, no. 7, pp. 1744–1747, 2004.
- [83] Z. M. Wang, G. Ni, Q. Y. Xu, H. Sang, and Y. W. Du, “Magnetocaloric effect in perovskite manganites $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$,” *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 11, pp. 5689–5691, 2001.
- [84] C. M. Xiong, J. R. Sun, Y. F. Chen, B. G. Shen, J. Du, and Y. X. Li, “Relation between magnetic entropy and resistivity in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 41, no. 1 I, pp. 122–124, 2005.
- [85] L.D. Landau, “On the Theory of Phase Transitions,” *Ukr. J. Phys.*, vol. 53, pp. 28–35, 2008.
- [86] Mahmoud Aly Hamad, “Prediction of thermomagnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$,” *Phase Transitions*, vol. 85, No. 1–2, pp. 106–112, 2012.
- [87] T. D. Thanh *et al.*, “Magnetic and magnetocaloric properties in second-order phase transition $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ and their composites,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 532, no. March, pp. 166–171, 2018.
- [88] R. A. Marshall, “Critical Behaviour and Quantum Properties in $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$,” no. September, 2012.
- [89] B. Widom, “Degree of the critical isotherm,” *J. Chem. Phys.*, vol. 41, no. 6, pp. 1633–1634, 1964.
- [90] A. Arrott and J. E. Noakes, “Approximate equation of state for nickel near its critical temperature,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 19, no. 14, pp. 786–789, 1967.
- [91] L. Zhang *et al.*, “Critical phenomenon of the near room temperature skyrmion material FeGe ,” *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 1–8, 2016.
- [92] J. S. Kouvel and M. E. Fisher, “Detailed magnetic behavior of nickel near its

- curie point,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 6A, 1964.
- [93] M. M. Xavier, F. A. O. Cabral, J. H. de Araújo, C. Chesman, and T. Dumelow, “Magnetic and transport properties of polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 63, no. 1, pp. 7–10, 2001.
- [94] H. Oesterreicher and F. T. Parker, “Magnetic cooling near Curie temperatures above 300 K,” *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 12, pp. 4334–4338, 1984.
- [95] V. Franco, J. S. Blázquez, and A. Conde, “Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 22, pp. 89–92, 2006.
- [96] W. Jiang, X. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii, and K. Glazyrin, “Is a griffiths phase a prerequisite for colossal magnetoresistance?,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 17, pp. 1–4, 2007.
- [97] J. Y. Gu, S. D. Bader, H. Zheng, J. F. Mitchell, and J. E. Gordon, “Heat capacity of naturally layered $\text{SrO}(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)_2$ single crystals,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 5, pp. 1–8, 2004.
- [98] J. E. Gordon, S. D. Bader, J. F. Mitchell, R. Osborn, and S. Rosenkranz, “Specific heat of $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 60, no. 9, pp. 6258–6261, 1999.
- [99] G. Jagadish Kumar *et al.*, “Observation of Griffiths phase, critical exponent analysis and high magnetocaloric effect near room temperature at low magnetic field in V-doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 21, 2022.
- [100] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arimat, and Y. Tokura, “A structural phase transition induced by an external magnetic field,” *Nature*, vol. 373, no. 6513, pp. 407–409, 1995.
- [101] M. Das, P. Sarkar, and P. Mandal, “Non-Griffiths-like cluster formation in the double-perovskite $\text{Gd}_2\text{CoMnO}_6$: Evidence from critical behavior,” *Phys. Rev. B*, vol. 101, no. 14, p. 144433, 2020.
- [102] C. N. Y. T. D. Lee, “Statistical theory of solutions,” *Nature*, vol. 168, no. 4270, p. 382, 1951.
- [103] P. Y. Chan, N. Goldenfeld, and M. Salamon, “Critical behavior of Griffiths ferromagnets,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 13, pp. 1–4, 2006.
- [104] A. L. Pires *et al.*, “Phase competitions behind the giant magnetic entropy variation: $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ and $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ case studies,” *Entropy*, vol. 16, no. 7, pp. 3813–3831, 2014.

- [105] X. Wang, “*Preparation , synthesis and application of Sol-gel method,*” Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology, 2020.
- [106] X. Metallography, A. Taylor, and G. Cizeron, “X-ray Metallography, par A. Taylor, 1961,” vol. 84, pp. 334–335, 2019.
- [107] B. Marinkovic, R. R. de Avillez, A. Saavedra, and F. C. R. Assunção, “A comparison between the Warren-Averbach method and alternate methods for X-ray diffraction microstructure analysis of polycrystalline specimens,” *Mater. Res.*, vol. 4, no. 2, pp. 71–76, 2001.
- [108] B. J. Inkson, *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization*. Elsevier Ltd, 2016.
- [109] H. G. J. Moseley, “The High-Frequency Spectra of the Elements,” vol. 396, no. 1911, 1918.
- [110] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 2017.
- [111] V. Markovich, I. Fita, R. Puzniak, M. I. Tsindlekht, A. Wisniewski, and G. Gorodetsky, “Magnetization and ac susceptibility studies of the magnetic phase separation in $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ single single crystals,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 66, no. 9, pp. 1–6, 2002.
- [112] M. Pękała, V. Drozd, and J. Mucha, “Magnetic field dependence of electrical resistivity in fine grain $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 290-291 PA, pp. 928–932, 2005.
- [113] S. Xi, W. Lu, and Y. Sun, “Magnetic properties and magnetocaloric effect of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ nanoparticles tuned by particle size,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 6, pp. 0–9, 2012.
- [114] D. Turki, R. Cherif, E. K. Hlil, M. Ellouze, and F. Elhalouani, “The effect of Co doping on structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskites ($0 \leq x \leq 0.3$),” *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 28, no. 32, pp. 1–18, 2014.
- [115] P. Dey and T. K. Nath, “Effect of grain size modulation on the magneto- and electronic-transport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles: The role of spin-polarized tunneling at the enhanced grain surface,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 21, pp. 1–14, 2006.
- [116] M. A. López-Quintela, L. E. Hueso, J. Rivas, and F. Rivadulla, “Intergranular magnetoresistance in nanomanganites,” *Nanotechnology*, vol. 14, no. 2, pp. 212–219, 2003.
- [117] P. T. Phong, D. H. Manh, L. C. Hoan, T. V. Ngai, N. X. Phuc, and I. J. Lee, “Particle size effects on $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: Griffiths phase-like behavior and

- magnetocaloric study,” *J. Alloys Compd.*, vol. 662, pp. 557–565, 2016.
- [118] P. K. Siwach, U. K. Goutam, P. Srivastava, H. K. Singh, R. S. Tiwari, and O. N. Srivastava, “Colossal magnetoresistance study in nanophasic $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganite,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 1, pp. 14–20, 2006.
- [119] G. Venkataiah *et al.*, “Effect of sintering temperature on electrical transport properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 357, no. 3–4, pp. 370–379, 2005.
- [120] A. Dutta, N. Gayathri, and R. Ranganathan, “Effect of particle size on the magnetic and transport properties of $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 68, no. 5, pp. 1–8, 2003.
- [121] K. S. Shankar, S. Kar, G. N. Subbanna, and A. K. Raychaudhuri, “Enhanced ferromagnetic transition temperature in nanocrystalline lanthanum calcium manganese oxide ($\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$),” *Solid State Commun.*, vol. 129, no. 7, pp. 479–483, 2004.
- [122] K. S. Shankar, S. Kar, A. K. Raychaudhuri, and G. N. Subbanna, “Fabrication of ordered array of nanowires of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0.33$) in alumina templates with enhanced ferromagnetic transition temperature,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 6, pp. 993–995, 2004.
- [123] J. Yang *et al.*, “The effect of grain size on electrical transport and magnetic properties of $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$,” *Solid State Commun.*, vol. 132, no. 2, pp. 83–87, 2000.
- [124] A. P. Ramirez, “Strongly geometrically frustrated magnets,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 1, pp. 453–480, 1994.
- [125] S. Banik, N. Banu, and I. Das, “Evolution from non-Griffiths phase to Griffiths phase: Giant enhancement of magnetoresistance in nanocrystalline ($\text{La}_{0.4}\text{Y}_{0.6}$) $_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ compound,” *J. Alloys Compd.*, vol. 745, pp. 753–760, 2018.
- [126] Dinesh Kumar; Akhilesh Kumar Singh, “Quenching of spin-orbit coupling and signature of Griffiths Phase in nanocrystalline $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ perovskite manganite,” *J. Solid State Chem.*, vol. 309, no. 122986, 2022.
- [127] Romualdo S.Silva JraJ. Fernando D.FontesaNilson S.FerreiraaRafael S.GonçalvesaMarcelo E.H. Maiada CostabPetrucioBarrozoa, “Structural phase transition and suppressed Griffiths-like phase induced by Sr^{2+} -doping in $\text{LaCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ compound,” *J. Magn. Magn.*, vol. 546, p. 168851, 2022.
- [128] K. Anand *et al.*, “Existence of Griffiths phase and unusual spin dynamics in double perovskite $\text{Tb}_2\text{CoMnO}_6$,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 528, no. September 2020, p. 167697, 2021.
- [129] V. M. Galitski, A. Kaminski, and S. Das Sarma, “Griffiths phase in diluted magnetic semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 17, pp. 4–7, 2004.

- [130] Y. Ying, T. W. Eom, N. V. Dai, and Y. P. Lee, “Magnetic properties and Griffiths singularity in $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 1, pp. 94–100, 2011.
- [131] R. Nag, B. Sarkar, and S. Pal, “Magnetic field dependence of Griffith phase and magnetocaloric effect in $\text{Ca}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{MnO}_3$,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 449, pp. 21–24, 2018.
- [132] R. Nag, B. Sarkar, and S. Pal, “Griffiths phase and magnetocaloric behaviour in electron doped $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$,” *J. Alloys Compd.*, vol. 749, pp. 385–390, 2018.
- [133] M. S. and S. B. Sampad Mondal M. Modak B. Maji Swapan K. Mandal, B. Ghosh; Surajit Saha, “Evolution of magnetic and transport properties in the Cu-doped pyrochlore iridate $\text{Eu}_2(\text{Ir}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{O}_7$,” *Phys. Rev. B*, vol. 105, p. 155113, 2022.
- [134] C. Şen, G. Alvarez, and E. Dagotto, “First order colossal magnetoresistance transitions in the two-orbital model for manganites,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 9, pp. 2–5, 2010.
- [135] and I. Das Suvayan Saha, Apurba Dutta, Shuvankar Gupta, Sudipta Bandyopadhyay, “Origin of the Griffiths phase and correlation with the magnetic phase transition in the nanocrystalline manganite $\text{La}_{0.4}(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.6}\text{MnO}_3$,” *Phys. Rev. B*, vol. 105, p. 214407, 2022.
- [136] S. Saha, K. Das, S. Bandyopadhyay, and I. Das, “Magnetic and magnetocaloric properties in polycrystalline $\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ compound,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 460, pp. 165–170, 2018.
- [137] N. Zhang, W. Ding, W. Zhong, D. Xing, and Y. Du, “Tunnel-type giant magnetoresistance in the granular perovskite,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 56, no. 13, pp. 8138–8142, 1997.
- [138] T. Sarkar, B. Ghosh, A. K. Raychaudhuri, and T. Chatterji, “Crystal structure and physical properties of half-doped manganite nanocrystals of less than 100-nm size,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 77, no. 23, pp. 1–9, 2008.
- [139] C. Dhital *et al.*, “Neutron scattering study of magnetic phase separation in nanocrystalline $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, no. 14, pp. 1–6, 2011.
- [140] H. Baaziz, A. Tozri, E. Dhahri, and E. K. Hlil, “Influence of grain size and sintering temperature grain size on the critical behavior near the paramagnetic to ferromagnetic phase transition temperature in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 449, pp. 207–213, 2018.
- [141] B. K. Banerjee, “On a generalised approach to first and second order

- magnetic transitions,” *Physics Letters*, vol. 12, no. 1. pp. 16–17, 1964.
- [142] C. S. Hong, W. S. Kim, and N. H. Hur, “Transport and magnetic properties in the ferromagnetic regime of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 63, no. 9, pp. 925041–925044, 2001.
- [143] M. H. Phan, V. Franco, N. S. Bingham, H. Srikanth, N. H. Hur, and S. C. Yu, “Tricritical point and critical exponents of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.25$) single crystals,” *J. Alloys Compd.*, vol. 508, no. 2, pp. 238–244, 2010.
- [144] R. Skomski, *Simple Models of Magnetism*. New York: Oxford University, . 2008.
- [145] T. Sarkar, A. K. Raychaudhuri, A. K. Bera, and S. M. Yusuf, “Effect of size reduction on the ferromagnetism of the manganite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.33$),” *New J. Phys.*, vol. 12, 2010.
- [146] M. Kar, A. Perumal, and S. Ravi, “Critical behavior studies in $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ double-exchange ferromagnet,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 243, no. 8, pp. 1908–1913, 2006.
- [147] S. Taran, B. K. Chaudhuri, S. Chatterjee, H. D. Yang, S. Neeleshwar, and Y. Y. Chen, “Critical exponents of the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, and $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ systems showing correlation between transport and magnetic properties,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 10, pp. 0–6, 2005.
- [148] M. E. Fisher, S. K. Ma, and B. G. Nickel, “Critical exponents for long-range interactions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 29, no. 14, pp. 917–920, 1972.
- [149] M. Suzuki and Department, “New Universality of Critical Exponents Masuo,” vol. 51, no. 1974, pp. 1992–1993, 1992.
- [150] B. M. McCoy, “Physical review letters 18,” vol. 23, no. 7, pp. 383–386, 1969.
- [151] H. Muller-Krumbhaar, “Critical properties of Heisenberg ferromagnets with lattice inhomogeneity,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 9, no. 2, pp. 345–350, 1976.
- [152] S. Banik and I. Das, “Effect of A-site ionic disorder on magnetocaloric properties in large band width manganite systems,” *J. Alloys Compd.*, vol. 742, pp. 248–255, 2018.
- [153] M. A. Hamad, “Theoretical work on magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 1, no. 4, pp. 290–295, 2012.
- [154] G. J. Liu, J. R. Sun, J. Z. Wang, T. Y. Zhao, and B. G. Shen, “A comparison study of the entropy changes in materials with and without short-range magnetic order,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 46, 2007.
- [155] S. Pakhira, C. Mazumdar, R. Ranganathan, S. Giri, and M. Avdeev, “Large magnetic cooling power involving frustrated antiferromagnetic spin-glass state in R_2NiSi_3 ($\text{R}=\text{Gd,Er}$),” *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 10, pp. 1–15, 2016.

- [156] V. Franco and A. Conde, "Scaling laws for the magnetocaloric effect in second order phase transitions: From physics to applications for the characterization of materials," *Int. J. Refrig.*, vol. 33, no. 3, pp. 465–473, 2010.
- [157] P. T. Phong *et al.*, "Prediction of magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_x\text{Ca}_{0.2-x}\text{MnO}_3$ compounds ($x = 0.05, 0.1$ and 0.15) with a first-order magnetic phase transition," *J. Alloys Compd.*, vol. 683, pp. 67–75, 2016.
- [158] P. Sarkar, P. Mandal, and P. Choudhury, "Large magnetocaloric effect in $\text{Sm}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ in low magnetic field," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 18, pp. 14–17, 2008.
- [159] M. S. Kim, J. B. Yang, J. Medvedeva, W. B. Yelon, P. E. Parris, and W. J. James, "Electronic structure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.30$)," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 25, 2008.
- [160] B. Boucher, R. Buhl, and M. Perrin, "Magnetic structure of Mn_3O_4 by neutron diffraction," *J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 4, pp. 1615–1617, 1971.
- [161] Y. Chen, Y. Wang, P. Wang, T. Ma, and T. Wang, "Hyperthermia properties of hyaluronic acid-coated $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ nanoparticles," *J. Mater. Chem. B*, vol. 6, no. 14, pp. 2126–2133, 2018.
- [162] S. K. Çetin, G. Akça, and A. Ekicibil, "Impact of small Er rare earth element substitution on magnetocaloric properties of $(\text{La}_{0.9}\text{Er}_{0.1})_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskite," *J. Mol. Struct.*, vol. 1196, pp. 658–661, 2019.
- [163] R. D. Shannon, "Application of the Periodic Bond Chain (PBC) Theory and Attachment Energy Consideration to Derive the Crystal Morphology of Hexamethylmelamine," *Pharm. Res. An Off. J. Am. Assoc. Pharm. Sci.*, vol. 10, no. 7, pp. 1052–1058, 1993.
- [164] P. T. Phong, L. V. Bau, L. C. Hoan, D. H. Manh, N. X. Phuc, and I. J. Lee, "Effect of B-site Ti doping on the magnetic, low-field magnetocaloric and electrical transport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ perovskites," *J. Alloys Compd.*, vol. 656, pp. 920–928, 2016.
- [165] W. B. Y. and W. J. J. B. Yang, M.S. Kim, T. F. Creel, H. Zhao, X.G. Chen, "Structural, Magnetic and Transport Properties of B-Site Substituted Perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$," Chapter 8 from the book *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, Intech. pp. 262-280, 2016.
- [166] P. T. Phong, L. V. Bau, L. C. Hoan, D. H. Manh, N. X. Phuc, and I. J. Lee, "B-site aluminum doping effect on magnetic, magnetocaloric and electro-transport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$," *J. Alloys Compd.*, vol. 645, pp. 243–249, 2015.
- [167] A. Belkahla, K. Cherif, J. Dhahri, and E. K. Hlil, "Large magnetic entropy

- change and magnetic field dependence of critical behavior studies in $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.05}\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_3$ compound,” *J. Alloys Compd.*, vol. 715, pp. 266–274, 2017.
- [168] P. T. Phong, L. T. Duy, L. V. Bau, N. V. Dang, D. H. Manh, and I. J. Lee, “Magnetic and magnetocaloric properties of selected Pb-doped manganites,” *J. Electroceramics*, vol. 36, no. 1–4, pp. 58–64, 2016.
- [169] S. Ghorai, V. Shtender, P. Ström, R. Skini, and P. Svedlindh, “Effect of small cation occupancy and anomalous Griffiths phase disorder in nonstoichiometric magnetic perovskites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 895, p. 162714, 2022.
- [170] T. L. Phan, T. D. Thanh, and S. C. Yu, “Influence of Co doping on the critical behavior of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$,” *J. Alloys Compd.*, vol. 615, no. S1, pp. S247–S251, 2015.
- [171] N. Kallel, S. Kallel, A. Hagaza, and M. Oumezzine, “Magnetocaloric properties in the Cr-doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 404, no. 2, pp. 285–288, 2009.
- [172] V. Franco, A. Conde, M. D. Kuz’Min, and J. M. Romero-Enrique, “The magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: Are T_C and T_{peak} necessarily coincident?,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 7, pp. 1–4, 2009.
- [173] A. Podlesnyak *et al.*, “Spin-state transition in LaCoO_3 : Direct neutron spectroscopic evidence of excited magnetic states,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 24, pp. 1–4, 2006.
- [174] J. Wu and C. Leighton, “Glassy ferromagnetism and magnetic phase separation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 67, no. 17, pp. 1–16, 2003.
- [175] D. N. H. Nam *et al.*, “Selective dilution and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_3$ ($\text{M}' = \text{Al}, \text{Ti}$),” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 18, pp. 3–8, 2006.
- [176] T. D. Thanh, D. C. Linh, T. V. Manh, T. A. Ho, T. L. Phan, and S. C. Yu, “Coexistence of short- and long-range ferromagnetic order in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compounds,” *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 17, pp. 0–4, 2015.
- [177] A. Kumar, H. Sharma, C. V. Tomy, and A. D. Thakur, “Extreme sensitivity of magnetic properties on the synthesis routes in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1728, pp. 0–4, 2016.
- [178] X. G. Chen *et al.*, “Magnetic and transport properties of cobalt doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 10, pp. 0–10, 2014.
- [179] S. Khadhraoui, N. Zaidi, M. Hsini, and Z. A. Alrowaili, “Spontaneous

- Magnetization Estimation and Magnetocaloric Effect Study by Means of Theoretical Models in $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 32, no. 5, pp. 1285–1291, 2019.
- [180] D. Bhoi *et al.*, “Formation of nanosize griffiths-like clusters in solid solution of ferromagnetic manganite and cobaltite,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 32, pp. 16658–16664, 2013.
- [181] J. A. Mydosh, “Spin glasses: Redux: An updated experimental/materials survey,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 78, no. 5, p. 52501, 2015.
- [182] D. N. H. Nam, R. Mathieu, P. Nordblad, N. V. Khiem, and N. X. Phuc, “Spin-glass dynamics of $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 62, no. 13, pp. 8989–8995, 2000.
- [183] M. Itoh *et al.*, “Spin-Glass Behavior and Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 < x < 0.5$) Studied by Magnetization Measurements,” *Journal of the Physical Society of Japan.*, vol. 63, no. 4, pp. 1486–1493.
- [184] L. Y. Yang Xin, Lei Shi, Jiyin Zhao, Xueyou Yuan, Shiming Zhou, Li Hou, “Nature of Griffiths phase and ferromagnetic 3d-4f interaction in double-perovskite $\text{Dy}_2\text{CoMnO}_6$,” *J. Alloys Compd.*, vol. 893, no. 162222, 2022.
- [185] M. Nasri, M. Triki, E. Dhahri, and E. K. Hlil, “Critical behavior in Sr-doped manganites $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$,” *J. Alloys Compd.*, vol. 546, pp. 84–91, 2013.
- [186] N. Khan, P. Mandal, K. Mydeen, and D. Prabhakaran, “Magnetoelectronic phase separation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ single crystals: Evidence from critical behavior,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 21, pp. 1–12, 2012.
- [187] Meenakshi, A. Kumar, and R. N. Mahato, “Large magnetocaloric effect and critical behavior in Cu-doped nanocrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Te}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($0.1 \leq y \leq 0.5$),” *Vacuum*, vol. 169, no. July, p. 108943, 2019.
- [188] Q. T. Phung, V. K. Vu, A. B. Ngac, H. S. Nguyen, and N. N. Hoang, “Magnetotransport properties and magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_3$ (TM=Cu, Zn) perovskite manganites,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 15, pp. 2363–2367, 2012.
- [189] M. Nasri, A. Cherif, and E. Dhahri, “Magnetic Entropy Change in $\text{La}_{0.57}\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.13}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ by Means of Theoretical Models,” *J. Low Temp. Phys.*, vol. 196, no. 3–4, pp. 386–400, 2019.