

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ HIỆU ỨNG TỪ NHIỆT TRONG NANO TINH THỂ $La_{5/8}Ca_{3/8}Mn_{0,9875}Pd_{0,0125}O_3$

Nguyễn Thị Ngọc¹

Nguyễn Thị Thảo¹

Phạm Thị Bích¹

TÓM TẮT

Vật liệu $La_{5/8}Ca_{3/8}Mn_{0,9875}Pd_{0,0125}O_3$ với tinh thể cỡ nm đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Các yếu tố ảnh hưởng đến kích thước nano tinh thể như pH, tốc độ thủy phân và ngưng tụ, nhiệt độ và thời gian nung... đã được nghiên cứu. Nano tinh thể chế tạo được có cấu trúc đơn pha orthorhombic, thuộc hệ trục giao được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Tính chất từ của hệ nano tinh thể đã được nghiên cứu. Nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ cho thấy $T_C=252.7K$. Giá trị từ nhiệt cũng thu được $\sim 7,2J/kgK$ ở từ trường 6T.

Từ khóa: Phương pháp sol- gel, nano tinh thể, manganites

1. Giới thiệu

Perovskite nền manganite là vật liệu phản sắt từ điện môi có công thức cấu trúc $AMnO_3$. Khi thay đổi nồng độ pha tạp trong các điều kiện nhiệt độ, từ trường khác nhau, tính chất điện từ của perovskite $A_{1-x}A'_xMnO_3$ có thể biến đổi mạnh từ phản sắt từ cho đến sắt từ, từ điện môi cho đến kim loại. Do có những biểu hiện vật lý hết sức phong phú về sự tương quan mạnh giữa cấu trúc tinh thể, cấu trúc điện tử, tính chất từ và tính chất dẫn nên vật liệu này đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu cả lý thuyết và thực nghiệm trên thế giới cũng như tại Việt Nam [1-8]. Nano tinh thể $La_{5/8}Ca_{3/8}Mn_{0,9875}Pd_{0,0125}O_3$ cũng có những tính chất vật lý đặc trưng của họ vật liệu perovskite khi có sự pha tạp Pd như tính chất tới hạn của chuyển pha sắt từ - thuận từ, hiệu ứng từ nhiệt lớn...

2. Thực nghiệm

Dung dịch các muối $La(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$ và $PdCl_2$ pha từ hóa chất tinh khiết phân tích được tạo phức với axit citric $C_6H_8O_6$ có nồng độ 1M. Tỷ lệ mol tác nhân tạo phức so với

tổng các cation kim loại được dùng lớn hơn 3,2. Dung dịch tạo Sol được trộn bởi hai cốc: 1/2 lượng Axit Citric và $PdCl_2$ và khuấy trong 30 phút, cốc thứ hai: 1/2 lượng axit với $Mn(NO_3)_2$ khuấy trong 30 phút tiếp tục cho $La(NO_3)_3$ rồi đến $Ca(NO_3)_2$, khuấy sau 1 tiếng. Trộn hai cốc vào ta được dung dịch tạo Sol, siêu âm dung dịch trong 5 phút bằng máy siêu âm làm sạch. Sau đó khuấy bằng máy khuấy từ tiếp 30 phút, dùng dung dịch NH_3 điều chỉnh độ pH của (B) ổn định ở 3- 5.

Sol được hình thành trong quá trình khuấy trộn dung dịch trên được gia nhiệt ở nhiệt độ $65^\circ C - 75^\circ C$. Quá trình giảm bớt dung môi trong sol kèm sự ngưng tụ của phức giúp gel được hình thành ở nhiệt độ này. Sau khi gel được sấy khô ở $80^\circ C$ để hình thành xerogel, bột mẫu được nung sơ bộ ở $550^\circ C$ trong 3 giờ và nung lại ở nhiệt độ $980^\circ C$ với thời gian lưu ở nhiệt độ cao tương ứng là 3 giờ; các khối mẫu được ép viên từ mẫu bột và được nung ở nhiệt độ $1050^\circ C$ với thời gian lưu là 4 giờ. Các mẫu đều được nung trong môi trường

¹Trường Đại học Hồng Đức

Email: nguyenthingoctn@hdu.edu.vn

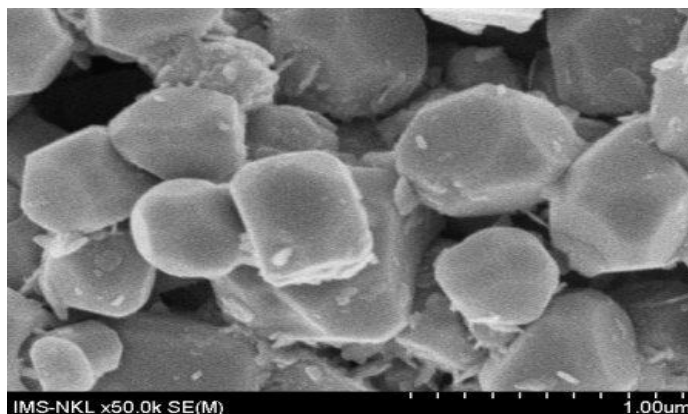
oxy không khí và làm nguội tự nhiên trong lò nung.

Cấu trúc tinh thể của lõi và vỏ được xác định bằng nhiễu xạ tia X trên máy D5005-SIEMENS tại nhiệt độ phòng với bức xạ $\text{CuK}\alpha$. Hình thái và cấu tạo hạt chế tạo được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét Hitachi S-4800. Sự

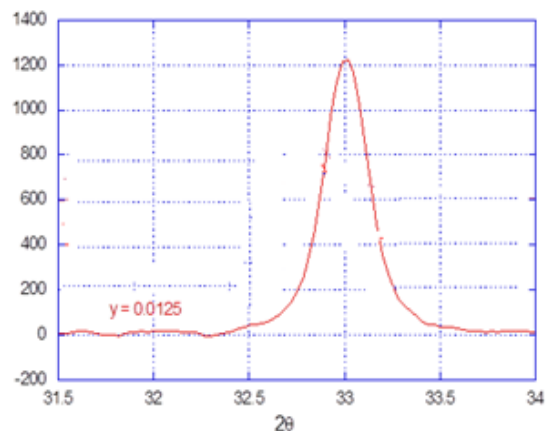
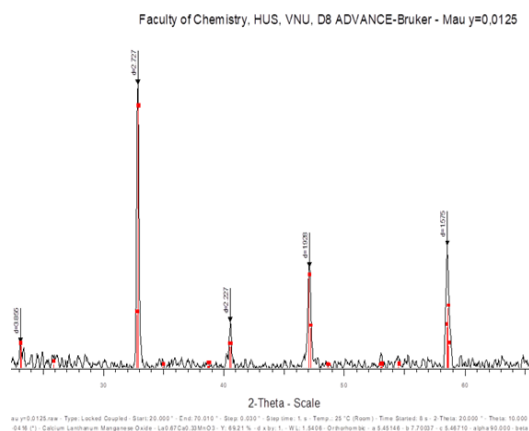
phụ thuộc của từ độ theo từ trường ngoài của hạt có cấu trúc lõi-vỏ được xác định trên hệ đo PPMS-6000.

3. Kết quả và thảo luận

Hình 1 là ảnh kính hiển vi điện tử quét của mẫu khối $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{Mn}_{0,9875}\text{Pd}_{0,0125}\text{O}_3$ lưu khi nung ở 1050°C trong 4 giờ.



Hình 1: Mẫu $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{Mn}_{0,9875}\text{Pd}_{0,0125}\text{O}_3$ - 1050°C -4h.



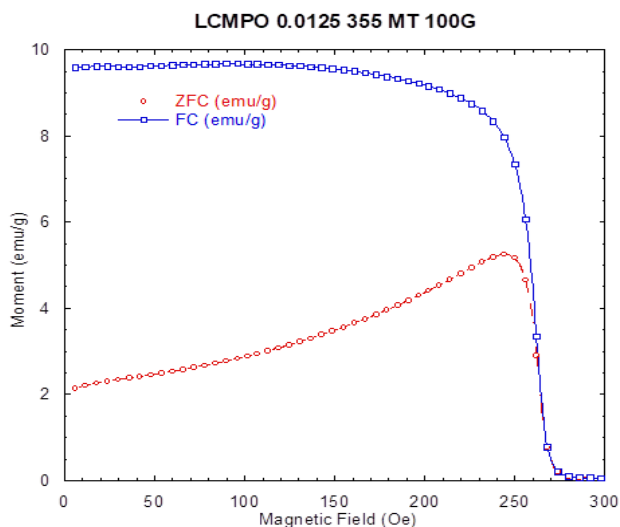
Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của: hệ mẫu khối $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{Mn}_{0,9875}\text{Pd}_{0,0125}\text{O}_3$ ở nhiệt độ nung 1050°C và thời gian lưu nhiệt 4 giờ

Hình 2 là kết quả nhiễu xạ tia X của mẫu $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{Mn}_{0,9875}\text{Pd}_{0,0125}\text{O}_3$. Kết quả cho thấy tinh thể có cấu trúc orthorhombic. Mẫu chế tạo được hoàn toàn đơn pha và có độ tinh khiết cao.

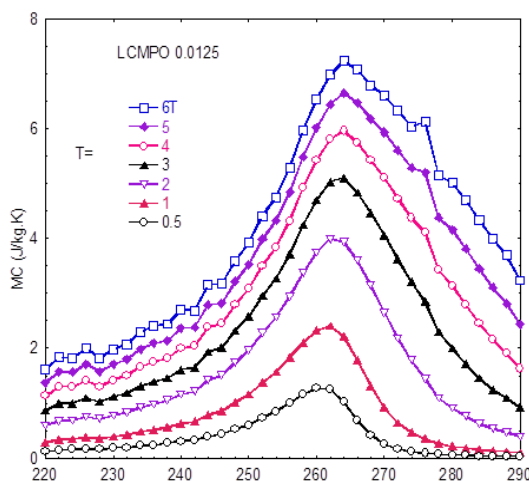
Điều này cho phép chúng ta có thể kết luận: với nhiệt độ nung 980°C và 1050°C , Pd gần như đã tham gia vào cấu trúc tinh thể của LCMPO. Các phép đo từ được thực hiện trên hệ mẫu

bột $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{Mn}_{0,9875}\text{Pd}_{0,0125}\text{O}_3$ được nung ở nhiệt độ 980°C lưu trong 3h. Phép đo đường cong từ nhiệt của hệ mẫu được thực hiện trong hai chế độ là làm lạnh không có từ trường (ZFC) và làm lạnh có từ trường (FC). Đường cong từ nhiệt trong hình 3 cho thấy sự

tách biệt rõ rệt giữa hai đường cong ZFC và FC ở vùng nhiệt độ thấp, trong khi ở vùng nhiệt độ cao hai đường này gần như trùng nhau, đó là một trong những dấu hiệu quan trọng của hiện tượng spin-glass trong vật liệu [4-5].



Hình 3: Sự phụ thuộc từ độ vào nhiệt độ của các mẫu bột $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{Mn}_{0,9875}\text{Pd}_{0,0125}\text{O}_3$ đo theo chế độ làm lạnh trong từ trường, $H=100\text{ Oe}$ (FC) và không từ trường, $H=0$ (ZFC)



Hình 4: Sự thay đổi entropy theo nhiệt độ trong của mẫu $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{Mn}_{0,9875}\text{Pd}_{0,0125}\text{O}_3$ trong các từ trường khác nhau

Nhiệt độ Curie được xác định đối với mẫu như sau: Kết quả đo từ độ của mẫu bột $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{Mn}_{0,9875}\text{Pd}_{0,0125}\text{O}_3$ cho thấy đường cong giảm ở nhiệt độ dưới 260K. Nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ được xác định nhờ vào phép đạo hàm đường $M(T)$ theo nhiệt độ cho thấy $T_C=252,7\text{K}$. Tuy nhiên nhiệt độ này được lấy chỉ mang tính chất tương đối và dựa trên đường đạo hàm của $M(T)$ theo T , nghĩa là giá trị này được xác định tại điểm mà độ dốc của đường cong $M(T)$ lớn nhất. Mẫu thể hiện chuyển pha bậc 2 với độ rộng chuyển pha tương đối lớn. Đây là một đặc thù của các mẫu được chế tạo bằng phương pháp solgel. Độ rộng chuyển pha cũng như sự khác biệt lớn giữa các chế độ đo làm lạnh trong từ trường và làm lạnh có từ trường ở vùng nhiệt độ dưới chuyển pha không phải phản ánh sự bất đồng nhất hoá học mà ở nó thể hiện sự bất đồng nhất về từ hay có thể nói là hệ quả của sự phân pha trong vật liệu.

Hiệu ứng từ nhiệt được xem xét từ các số liệu thu được của các đường đo từ độ phụ thuộc từ trường ở các nhiệt độ khác nhau và được chỉ ra trên hình 4. Các đường thể hiện hiệu ứng được xác định từ các từ trường 0,5T đến 6T cho thấy từ trường càng cao tính cực đại của MCE càng dịch về phía nhiệt độ cao hơn. Ở vùng từ trường thấp, MCE có xu hướng dịch chuyển về nhiệt độ chuyển pha trong khi trong vùng từ trường cao, nhiệt độ chuyển pha có xu hướng dịch lên nhiệt độ cuối của quá trình chuyển pha. Giá trị từ nhiệt lớn nhất thu được trong từ trường 6T $\sim 7,2\text{J/KgK}$. Giá trị

này không lớn nhưng nó nằm gần với nhiệt độ phòng. Một điều có thể thấy rõ là gần vùng nhiệt độ chuyển pha, hiệu ứng từ nhiệt được mở rộng. Hiệu ứng từ nhiệt giảm rất nhanh khi nhiệt độ tăng cao hơn so với nhiệt độ chuyển pha. Trong khi ở vùng nhiệt độ thấp, dưới nhiệt độ chuyển pha thì giá trị từ nhiệt giảm chậm. Điều này cũng dễ dàng hiểu được do ở vùng nhiệt độ cao, vật liệu ở trạng thái thuận từ còn ở vùng nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chuyển pha, vật liệu ở trạng thái sắt từ [6].

Sự phân pha của vật liệu có thể ảnh hưởng đến độ lớn của các hiệu ứng có lợi tại nhiệt độ chuyển pha như hiệu ứng từ trở khổng lồ và hiệu ứng từ nhiệt. Không như hiệu ứng từ trở, sự phân pha có vai trò rất quan trọng trong vùng nhiệt độ và từ trường thấp. Nó làm tăng cường hiệu ứng từ trở đặc biệt là vùng nhiệt độ xa nhiệt độ chuyển pha T_C . Tuy nhiên, hiệu ứng từ nhiệt lại theo cơ chế khác và ở vùng nhiệt độ thấp xa T_C hiệu ứng từ nhiệt không được tăng cường.

4. Kết luận

Trên đây là một số kết quả nghiên cứu cấu trúc của hệ $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{Mn}_{0,9875}\text{Pd}_{0,0125}\text{O}_3$ ở một số điểm nhiệt độ và thời gian nung thiêu kết khác nhau. Các tính chất từ nhiệt của mẫu cũng đã được nghiên cứu. Tồn tại hiện tượng spin- glass trong hệ vật liệu $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{Mn}_{0,9875}\text{Pd}_{0,0125}\text{O}_3$ tại nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ T_C . Kết quả cho thấy sự có mặt của Pd trong vật liệu làm giảm nhiệt độ chuyển pha và giá trị từ nhiệt tại nhiệt độ

chuyển pha sắt từ thuận từ. Tuy nhiên mở rộng về vùng nhiệt độ thấp hơn vùng nhiệt độ có hiệu ứng cực đại được nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ kinh phí bởi Đề tài NCKH cấp cơ sở - Trường Đại học Hồng Đức, mã số ĐT- 2020-17.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Shen, H. Wang, J. Liu, D. Xing, F. Cao, F. Qin, Y. Liu, J. Sun (2014), *J. Alloys Compd.* 603, pp. 167-171
2. R.S. Freitas, C. Haetinger, P. Pureur, J.A. Alonso, L. Ghivelder (2001), *J. Magn. Magn. Mater.* 226–230 569
3. C.S. Hong, W.S. Kim, N.H. Hur (2001), *Phys. Rev. B* 63- 092504
4. Nguyễn Việt Hoàng (2017), *Chế tạo và khảo sát cấu trúc, tính chất điện - từ của vật liệu tổ hợp BaTiO₃/manganite La_{1-x}Sr_xMnO₃*, Luận văn Thạc sĩ khoa học
5. Nguyễn Thị Mỹ Đức (2020), *Nghiên cứu hiệu ứng từ nhiệt trong một số perovsskite manganite và dây từ hợp kim chứa Gd*, Luận án Tiến sĩ Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
6. Le Viet Bau, Nguyen Van Khiem, Nguyen Xuan Phuc, Le Van Hong and Dao, Nguyen Hoai Nam (2009), “Magnetoresistance and magnetocaloric properties of La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.95}Mn_{0.05}O₃ compound”, *Journal of Physics: Conference Series* **187**, pp. 012073-012077
7. Nguyen Chau, Pham Quang Niem, Hoang Nam Nhat, Nguyen Hoang Luong, Nguyen Duc Tho (2003)., *Physica B* **327**, pp. 214–217
8. Duong Thi Hong Gam, Nguyen Hoang Hai, Le Van Vu, Nguyen Hoang Luong and Nguyen Chau (2009), *Journal of Physics: Conference Series* **187**, 012067

RESEARCH ON FABRICATION AND MAGNETOCALORIC EFFECT IN NANOCRYSTALLINE La_{5/8}Ca_{3/8}Mn_{0,9875}Pd_{0,0125}O₃

ABSTRACT

The material of La_{5/8}Ca_{3/8}Mn_{0,9875}Pd_{0,0125}O₃ with nanometer-sized crystals was synthesized by the sol-gel method. The factors that affected on the crystal- size such as pH, the rate of hydrolysis and condensendness, calcination temperatures and calcination time ... have been studied. The crystal structure was orthorhombic single phase, belong to the orthogonal system, and was determined by XRD method. The magnetic properties of the nano-crystal have been studied. The transition temperature of ferromagnetic - paramagnetic shows $T_C = 252.7K$. The magnetocaloric value is $\sim 7.2J/kg.K$ in the applied field of 6T.

Keywords: Sol- gel method, nanocrystalline, manganites

(Received: 31/1/2021, Revised: 26/4/2021, Accepted for publication: 1/11/2021)