

Nghiên cứu tính chất từ trong hệ perovskite $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Vũ Văn Khải^{1*}, Nguyễn Huy Sinh^{2,3}, Đàm Nhân Bá², Chu Văn Tuấn²

¹Khoa Cơ khí Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng

²Khoa Cơ bản, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

³Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 16/1/2017; ngày chuyển phản biện 20/1/2017; ngày nhận phản biện 22/2/2017; ngày chấp nhận đăng 27/2/2017

Tóm tắt:

Hệ hợp chất $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (với $x = 1/3; 0,4$ và $0,5$) đơn pha và có cấu trúc trực thoi. Các tính chất từ của hệ đã được nghiên cứu từ các đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ khi làm lạnh không có từ trường (ZFC) và có từ trường (FC) trong vùng nhiệt độ 77-350K. Các số liệu thực nghiệm thu được trên đường cong $M(T)$ được làm khớp với định luật Block $M(T) = (1 - BT^{3/2})$ trong vùng nhiệt độ $T < T_C$. Hệ số từ hóa sóng spin (B) đã được xác định. Các giá trị B kết hợp với lý thuyết về tương tác trao đổi kép (DE) đã giải thích về sự bền vững của trạng thái sắt từ khi tăng nồng độ Sr. Hiện tượng cluster glass và spin glass cũng được quan sát.

Từ khóa: Cấu trúc đơn pha, chuyển pha sắt từ - thuận từ, hàm Block, thủy tinh spin, tương tác trao đổi kép (DE), tỷ số $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Một số công trình nghiên cứu ảnh hưởng của sự thay thế Sr cho Nd trong hệ perovskite $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ cho thấy, nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C) thay đổi khá phức tạp. Ở vùng nồng độ thấp ($x < 0,1$) trạng thái phản sắt từ - điện môi chiếm ưu thế, khi nồng độ thay thế Sr tăng ($x > 0,15$) thì trạng thái sắt từ thống trị trong vật liệu [1, 2]. Mặt khác, một số tác giả cho thấy hệ hợp chất này có hiệu ứng từ trở (CMR) lớn ở gần nhiệt độ chuyển pha T_C [1]. Giảm độ pha của hệ $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [3, 4] cho biết rằng, với nồng độ Sr từ $x = 0,3$ đến $x = 0,8$ trong hệ mẫu tồn tại nhiều trạng thái cấu trúc từ: Cấu trúc thuận từ - điện môi (PM), cấu trúc sắt từ (FM), cấu trúc phản sắt từ (AFM), trạng thái trật tự điện tích (CO), với các kiểu cấu trúc phản sắt từ A và C [5]. Vì vậy nghiên cứu ảnh hưởng của sự thay thế Sr cho Nd lên tính chất từ trong hợp chất $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ là một đề tài hấp dẫn.

Bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu cấu trúc và sự thay đổi tính chất từ khi thay thế Sr cho Nd trong hệ hợp chất $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (với hàm lượng $x = 1/3; 0,4$ và $0,5$). Các phép đo mômen từ và xác định nhiệt độ chuyển pha đã được thực hiện ở vùng nhiệt độ thấp. Đặc biệt là ngoài việc dựa vào mô hình tương tác trao đổi kép (DE) để giải

thích kết quả thu được còn vận dụng lý thuyết tính toán, đó là sự kết hợp sử dụng định luật Block [6] và kết quả thực nghiệm để đánh giá cường độ tương tác trao đổi. Trên cơ sở đó có thể giải thích về sự thay đổi nhiệt độ T_C khi tăng nồng độ Sr trong hệ hợp chất này.

Nội dung nghiên cứu

Các mẫu nghiên cứu có hợp thức danh định $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 1/3; 0,4$ và $0,5$) được chế tạo bằng phương pháp gốm. Thành phần ban đầu gồm các ôxit và muối: Nd_2O_3 , MnO và SrCO_3 được tính toán chi tiết theo hợp thức. Sau đó hỗn hợp được nghiền, trộn vài giờ, rồi sấy khô trong vùng nhiệt độ 200-300°C. Hỗn hợp được ép thành các viên mẫu và được nung sơ bộ ở nhiệt độ 900°C trong 12 giờ ở điều kiện chuẩn ($p = 1 \text{ atm}$) và để nguội theo lò. Các viên mẫu được nghiền lại khoảng 3 giờ trong cối mã não, sau đó ép thành viên. Các viên mẫu được nung thiêu kết ở 1000°C trong 10 giờ, rồi tăng nhiệt độ nung lên 1100°C giữ trong 24 giờ trong môi trường không khí. Mẫu được ủ ở 650°C trong 12 giờ và để nguội theo lò. Tất cả các mẫu đều được nghiên cứu cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X (XPD), nghiên cứu tính chất từ bằng từ kế mẫu rung (VSM) và giá trị B trong công thức Block được xác định bằng phương pháp làm khớp hàm sử dụng

*Tác giả liên hệ: Email: khaidhxd@gmail.com

Study on magnetic properties in perovskite $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ system

Van Khai Vu^{1*}, Huy Sinh Nguyen^{2,3}, Nhan Ba Dam²,
Van Tuan Chu²

¹Construction Mechanical Faculty, University of Civil Engineering,

²Department of Basic Sciences, Hung Yen University of Technology and Education

³Faculty of Physics, VNU University of Science

Received 16 January 2017; accepted 27 February 2017

Abstract:

The magnetic properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ system (with $x = 1/3, 0.4$, and 0.5) have been investigated with magnetization curves in zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) measurements in the temperature range of 77-350K. It is indicated that the temperature dependence of magnetization has fitted in the Block's law in the region of $T < T_C$ at all samples. The magnetoresistance of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ system has been determined with low magnetic fields of 0.0-0.4T in low temperatures. It is found that the obtained magnetoresistance ratio (CMR) has decreased by increasing Sr concentrations. The maximum values of CMR (%) have obtained at around the region of metal-insulator transition temperature (T_p). The dependence of maximum CMR (%) on the Sr concentrations has been in accordance with the hyperbola function in this system.

Keywords: Block's law, Double-Exchange interaction (DE), ferromagnetic-paramagnetic phase transition, ratio of $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, single phase, spin-glass.

Classification number: 2.5

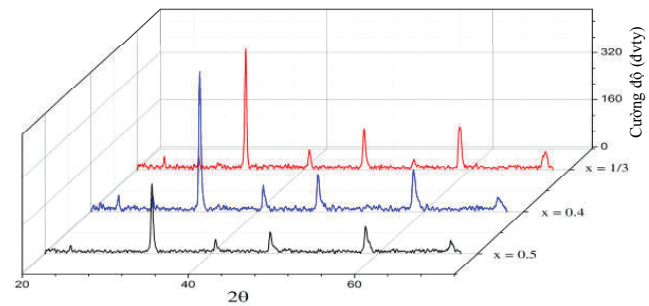
phần mềm Origin.

Kết quả và thảo luận

Cấu trúc tinh thể

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu nghiên cứu trên hình 1 cho thấy: Các đỉnh nhiễu xạ thu được rất sắc nét và được đồng nhất với cấu trúc perovskite dạng trục thoi (orthorhombic). Các hằng số mạng tinh thể và thể tích ô cơ sở được xác định từ giản đồ nhiễu xạ tia X cho kết quả là: Mẫu $x = 1/3$ có thể tích ô cơ sở $V = 226,89 \text{ \AA}^3$ và mẫu $x = 0,5$ có $V = 227,84 \text{ \AA}^3$ (xem bảng 1). Sự thay đổi thể tích ô cơ sở này có nguyên nhân là do bán kính Sr^{2+} ($1,12 \text{ \AA}$) thay thế lớn hơn bán kính Nd^{3+} ($0,995 \text{ \AA}$) [7] khi

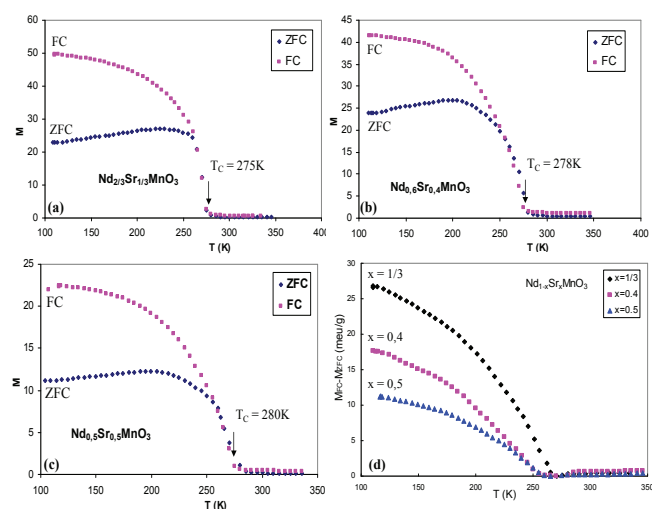
nồng độ thay thế Sr cho Nd tăng. Điều này có thể dẫn đến sự giãn nở hoặc méo mạng tinh thể.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 1/3, x = 0,4$ và $x = 0,5$).

Tính chất từ

Tính chất từ của hệ mẫu $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 1/3, 0,4$ và $0,5$) đã được nghiên cứu trong trường hợp làm lạnh có từ trường (FC) với $H = 1 \text{ kOe}$ và làm lạnh không có từ trường (ZFC). Hiệu mômen từ $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$ phụ thuộc nhiệt độ được biểu diễn trên hình 2. Giá trị nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C) được xác định từ các đường cong $M(T)$ (bảng 1) cho thấy, nhiệt độ chuyển pha T_C tăng khi nồng độ thay thế Sr cho Nd tăng. Nguyên nhân có thể là do sự giãn nở cấu trúc tinh thể và sự méo mạng Jahn-Teller đã ảnh hưởng tới bát diện MnO_6 khi nồng độ Sr tăng. Các tác giả [8] cho rằng, trong vùng nồng độ thay thế Sr là $0,25 \leq x \leq 0,5$, trạng thái sắt từ - kim loại chiếm ưu thế trong hợp chất, nên nhiệt độ chuyển pha T_C thay đổi nhỏ khi nồng độ thay thế Sr tăng.



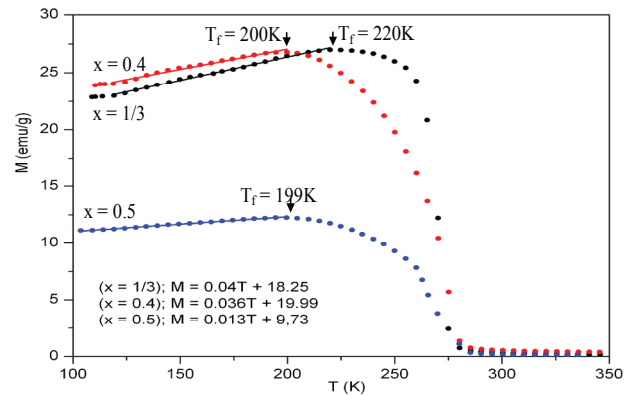
Hình 2. Đường cong FC, ZFC của hệ mẫu $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (a) $x = 1/3$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,5$; (d) hiệu mômen từ $M_{FC} - M_{ZFC}$ phụ thuộc nhiệt độ của các mẫu nghiên cứu.

Bảng 1. Thể tích ô cơ sở, nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C), nhiệt độ đóng băng spin (T_f) và giá trị B của hệ $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$.

Mẫu	V ($\text{\AA}^3$)	T_C (K)	T_f (K)	B ($\times 10^{-5}$)
$Nd_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$	226,89	275	220	$4,9 \pm 0,112$
$Nd_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$	227,05	278	200	$4,2 \pm 0,151$
$Nd_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$	227,84	280	199	$5,3 \pm 0,240$

Từ các đường cong $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$ phụ thuộc nhiệt độ trên hình 2d cho thấy, dưới nhiệt độ chuyển pha T_C , giá trị $\Delta M > 0$ và ΔM tăng dần theo sự giảm của nhiệt độ. Nghĩa là các đường cong FC và ZFC tách nhau dần và càng biểu hiện rõ khi nhiệt độ giảm. Sự khác biệt này là do bản chất của hai quá trình làm lạnh mẫu khi có từ trường và khi không có từ trường tác dụng ($H = 1 \text{ kOe}$). Mặt khác sự tách nhau giữa hai đường ZFC và FC ở vùng nhiệt độ thấp ($T < T_C$) còn do trong mẫu vẫn còn tồn tại dị hướng từ nguyên thủy [7]. Hình 2d còn cho thấy, tại một nhiệt độ xác định dưới nhiệt độ T_C , ΔM giảm khi nồng độ Sr tăng. Kết quả này là một minh chứng cho sự bền vững cấu trúc sắt từ trong mẫu. Bởi vì, ở dưới nhiệt độ chuyển pha T_C , trạng thái sắt từ của mẫu phụ thuộc vào ΔM . Khi ΔM nhỏ thì trạng thái sắt từ bền vững hơn và ít bị ảnh hưởng do nhiệt độ. Như vậy, có thể nhận định rằng, với mẫu $x = 0,5$ có ΔM nhỏ nhất nên cấu trúc từ bền vững hơn so với mẫu có nồng độ $x = 1/3$ và $x = 0,4$. Do đó dễ phá vỡ trạng thái sắt từ trong mẫu ($x = 0,5$) cần một năng lượng nhiệt lớn hơn làm cho nhiệt độ chuyển pha T_C tăng chút ít khi nồng độ thay thế Sr cho Nd tăng lên.

Hình 3 đưa ra các đường cong ZFC đối với tất cả các mẫu nghiên cứu. Nhận thấy rằng trên các đường cong này đều xuất hiện một cực đại tương ứng với nhiệt độ đóng băng spin T_f (defrezing temperature of spin glass). Ở vùng nhiệt độ thấp hơn T_f ($T < T_f$), vật liệu biểu hiện trạng thái cluster glass hoặc spin glass. Khi $T_f < T < T_C$, vật liệu ở trạng thái sắt từ và tương tác trao đổi kép (DE) chiếm ưu thế. Giá trị T_f đã được xác định và đưa ra trong bảng 1. Nhận thấy T_f giảm mạnh khi nồng độ Sr tăng từ $x = 1/3$ lên $x = 0,4$. Nguyên nhân gây ra hiện tượng này là do quá trình biến đổi của các ion Mn^{3+} thành Mn^{4+} trong quá trình thay thế ion Nd^{3+} bằng Sr^{2+} . Sự có mặt của ion Sr^{2+} dẫn tới việc phá vỡ trạng thái sắt từ hoặc đã làm nghiêng các spin ngăn cản quá trình hình thành trạng thái sắt từ trong mẫu [9].



Hình 3. Đường cong ZFC của hệ mẫu $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 1/3; 0,4$ và $0,5$).

Từ các số liệu thực nghiệm trên đường cong ZFC của các mẫu, trong vùng nhiệt độ $T < T_f$ chúng tôi đã làm khớp các giá trị mômen từ với hàm bậc nhất: $M(T) = a.T + b$ (hình 3). Các kết quả hệ số góc a xác định được cho thấy, giá trị a giảm từ 0,04 (với $x = 1/3$) xuống 0,013 (với $x = 0,5$). Điều này chứng tỏ cấu trúc sắt từ trong hợp chất ổn định và bền vững khi tăng nồng độ Sr.

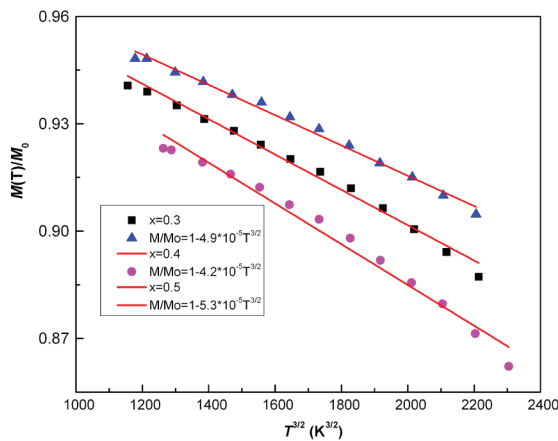
Định luật Block

Các kết quả $M(T)$ thu được trong vùng nhiệt độ $T < T_C$ có thể được biểu diễn theo định luật Block: $\frac{M(T)}{M_0} = 1 - BT^{\frac{3}{2}}$ (1), ở đây M_0 là từ độ bão hòa khi mẫu ở nhiệt độ 0K và B là hệ số từ hóa sóng spin ở nhiệt độ thấp. Nghiên cứu sự thay đổi hằng số B trong công thức (1), các tác giả [6] nhận thấy rằng, giá trị B liên quan đến cường độ tương tác trao đổi kép (DE) trong mẫu và nó ảnh hưởng tới nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C). Khi B giảm, cường độ tương tác DE tăng, kéo theo nhiệt độ chuyển pha T_C tăng.

Xuất phát từ mô hình sóng spin ở vùng nhiệt độ $T < T_C$, chúng tôi nghiên cứu chi tiết các đường cong $M(T)$ trong trường hợp làm lạnh có từ trường ở vùng nhiệt độ $T < 170K$.

Hình 4 trình bày tỷ số $\frac{M(T)}{M_0}$ phụ thuộc vào $T^{3/2}$ trong vùng nhiệt độ $T < 170K$ đối với hệ hợp chất $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$. Nhận thấy rằng, các số liệu trên các đường cong này trùng khớp với định luật Bloch. Dùng phần mềm Origin, chúng tôi đã xác định được giá trị B trong công thức (1) và đưa ra trong bảng 1. Nhận thấy, giá trị B giảm và nhiệt độ T_C tăng tương ứng với nồng độ Sr tăng từ $x = 1/3$ lên $x = 0,4$. Tuy nhiên ở $x = 0,5$, giá trị B và T_C tăng chút ít. Như vậy, các kết quả thực nghiệm của chúng tôi liệt kê trong bảng 1 phù hợp với những phân tích từ lý thuyết

của các tác giả [6] ở nồng độ thay thế $x < 0,5$. Kết quả xác định hằng số B trong trường hợp $x = 0,5$ cho thấy, sự thay đổi nhiệt độ chuyển pha T_C của mẫu không thể dựa hoàn toàn vào mô hình tương tác trao đổi kép (DE) hay sự thay đổi tỷ số Mn^{3+}/Mn^{4+} mà cần phải tìm hiểu thêm về các ứng suất nội tại do các bán kính ion khác nhau được thay thế trong cấu trúc tinh thể [10].



Hình 4. Sự phụ thuộc của tỷ số $\frac{M(T)}{M_0}$ theo $T^{3/2}$ trong vùng nhiệt độ $T < 170K$ của hệ $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$.

Kết luận

Hợp chất $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 1/3; 0,4$ và $0,5$) đã được chế tạo và ảnh hưởng của sự thay thế Sr cho Mn lên cấu trúc và tính chất từ của hệ đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C) tăng đáng kể và trạng thái sắt từ bền vững hơn theo nồng độ thay thế Sr. Đã quan sát thấy sự tạo thành các đám thủy tinh (cluster glass hoặc spin glass) trong vùng nhiệt độ $T < 220K$. Đường cong $M(T)$ trong vùng nhiệt độ ($T < 170K$) được làm khớp với hàm Block. Các giá trị B xác

định từ hàm Block kết hợp với tương tác DE có thể giải thích cho sự thay đổi T_C theo nồng độ Sr ($x < 0,5$).

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của Bộ KH&CN thông qua đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản Nafosted, mã số 103.02-2014.59.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.B. Shi, et al. (1999), "Electrical transport, magnetism, and magnetoresistance in $La_{0.7}Sr_{0.3}(Mn_{1-x}Co_x)O_3$ ", *Appl. Phys. A*, **68**, pp.577-581.
- [2] M.C. Kao, et al. (2007), "Synthesis characterization of magnetic properties in $La_{0.7-x}Ln_xPb_{0.3}MnO_3$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Dy, Sm$ and Y) perovskite compounds", *Journal of Alloys and Compounds*, **440**, pp.18-22.
- [3] H. Kuwahara, et al. (1995), "A first-order phase transition induced by a magnetic field", *Science*, **270**, pp.961-963.
- [4] V.G. Prokhorov, et al. (2011), "Two-dimensional growth, anisotropic polaron transport, and magnetic phase segregation in epitaxial $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_3$ films", *Low Temperature Physics*, **37(2)**, p.112.
- [5] R. Kajimoto and H. Yoshizawa, et al. (1999), "Hole-concentration-induced transformation of the magnetic and orbital structures in $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ", *Phys. Rev. B*, **60**, pp.9506-9518.
- [6] S.L. Young, et al. (2001), "Evolution of Magnetotransport Properties and Spin-Glass Behavior of the $La_{0.7-x}Nd_xPb_{0.3}MnO_3$ System", *Japanese Journal of Applied Physics*, **40**, pp.4878-4882.
- [7] V.V. Khai, et al. (2011), "Large Magnetoresistance Effect in Perovskite $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ System", *VNU Journal of Science, Mathematics-Physics* **27(1S)**, pp.139-142.
- [8] D. Akahoshi, R. Hatakeyama, H. Kuwahara (2008), "Large magnetoresistance of heavily doped $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0,55 \leq x \leq 0,75$)", *Phys. B*, **403**, pp.1598-1600.
- [9] X.G. Li, et al. (1999), "Field-induced crossover from cluster-glass to ferromagnetic state in $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ ", *Journal of Applied Physics*, **85(3)**, pp.1663-1666.
- [10] K. Ghosh, et al. (1999), "Transition-element doping effect in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ", *Phys. Rev.*, **54(1)**, pp.533-537.