

# Nghiên cứu sự thay đổi tính chất của hợp chất thiếu Lantan $\text{La}_{0,54}\text{Ca}_{0,40}\text{MnO}_{3-\delta}$

Nguyễn Huy Sinh<sup>1\*</sup>, Nguyễn Thị Thu Hằng<sup>1</sup>, Chu Văn Tuấn<sup>2</sup>, Nguyễn Khắc Thông<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

<sup>3</sup>Vụ Khoa học Công nghệ và Môi trường, Bộ Giáo dục và Đào tạo

Ngày nhận bài 10.7.2015, ngày chuyển phản biện 15.7.2015, ngày nhận phản biện 10.8.2015, ngày chấp nhận đăng 18.8.2015

Hợp chất thiếu Lantan  $\text{La}_{0,54}\text{Ca}_{0,40}\text{MnO}_{3-\delta}$  đã được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn, mẫu chế tạo được là đơn pha và có cấu trúc trực thoi. Giá trị khuyết thiếu ôxy  $\delta$  và tỷ số  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  đã được xác định. Từ các đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ  $M(T)$  được đo trong các trường hợp có từ trường (FC) và không có từ trường (ZFC), các tác giả đã xác định được nhiệt độ chuyển pha Curie ( $T_C$ ); đường cong điện trở phụ thuộc nhiệt độ cho thấy có sự chuyển trật tự điện tích tại  $T_{CO}$ ; từ trở của mẫu cũng được nghiên cứu trong vùng từ trường thấp từ -0,4 đến 0,4 Tesla.

**Từ khóa:** các chuyển pha từ, hợp chất thiếu Lantan, trật tự điện tích, từ trở khổng lồ.

**Chỉ số phân loại 2.5**

## Research into variations of the properties in La-deficient compound $\text{La}_{0,54}\text{Ca}_{0,40}\text{MnO}_{3-\delta}$

### Summary

The La-deficient sample of  $\text{La}_{0,54}\text{Ca}_{0,40}\text{MnO}_{3-\delta}$  has been prepared by the solid state reaction method. The prepared sample is at single state, and its crystal structure is orthorhombic. The values of oxygen deficient  $\delta$  and ratio of  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  have been determined. From temperature dependence of magnetization  $M(T)$  curves in the cases of field cooling (FC) and zero field cooling (ZFC) measurements, the authors have found Curie temperature ( $T_C$ ). The colossal magnetoresistance (CMR) has been studied in range of low magnetic field from -0.4 to 0.4 Tesla.

**Keywords:** charge ordering, colossal magnetoresistance, la-deficient, magnetic phase transitions.

**Classification number 2.5**

### Đặt vấn đề

Hệ hợp chất  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  thuộc loại cấu trúc perovskite  $\text{ABO}_3$  đã được Rao và cộng sự nghiên cứu chi tiết và thiết lập giản đồ pha với sự thay đổi  $T_C$  theo  $\delta$  [1]. Thực nghiệm đã xác nhận rằng, khi thay thế vị trí Lantan là kim loại đất hiếm có hóa trị 3<sup>+</sup> bằng Canxi là kim loại kiềm thổ có hóa trị 2<sup>+</sup> sẽ làm xuất hiện các loại chuyển pha như sắt từ (FM) - thuận từ (PM), kim loại (MT) - điện môi (IS), sắt từ (FM) - phản sắt từ (AF) và một vài hiệu ứng có khả năng ứng dụng to lớn trong công nghiệp điện tử và kỹ thuật làm lạnh từ như: hiệu ứng méo mạng Jahn - Teller (JT), hiệu ứng từ nhiệt (MCE) và hiệu ứng từ trở lớn (CMR) [2-4].

Lý thuyết cho rằng, khi  $\text{Ca}^{2+}$  thay thế vị trí  $\text{La}^{3+}$  thì trường tinh thể bát diện  $\text{MnO}_6$  hình thành các trật tự quỹ đạo của các điện tử và sự tách mức trường tinh thể gây tác động trực tiếp đến các điện tử trên các mức năng lượng  $t_{2g}$  và  $e_g$  làm thay đổi các tương tác trao đổi kép (DE) và tương tác siêu trao đổi (SE). Vì vậy, các tính chất của hợp chất thay đổi mạnh. Điều đặc biệt hấp dẫn là, trong các hợp chất  $\text{ABO}_3$  thiếu Lantan có nhiệt độ Curie ( $T_C$ ) cao đến nhiệt độ phòng, có MCE và CMR lớn thuận lợi cho việc ứng dụng [4, 5]. Bài báo đi sâu tìm hiểu về sự thay đổi một số tính chất của hợp chất thiếu Lantan ( $\text{La}_{0,54}\text{Ca}_{0,40}\text{MnO}_{3-\delta}$ ) so với hợp chất đủ Lantan có cùng thành phần ( $\text{La}_{0,54}\text{Ca}_{0,46}\text{MnO}_{3-\delta}$ ).

### Nội dung nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Từ các oxit và muối  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  có độ tinh khiết 3N-4N được tính toán và cân theo hợp thức danh định  $\text{La}_{0,54}\text{Ca}_{0,40}\text{MnO}_{3-\delta}$ . Quy trình công nghệ được tiến hành theo 2 bước sau:

\*Tác giả liên hệ: Email: nghsinh@yahoo.com

Bước 1: nghiền trộn các ôxít và muối hỗn hợp từ 40÷60 phút. Sấy khô bột hỗn hợp ở 950°C từ 9÷10 giờ. Sau đó nghiền lại bột, ép thành viên có đường kính  $\Phi = 20$  mm và độ dày 1,5÷2 mm. Các viên mẫu được sấy khô cỡ 1 giờ ở 200°C và nung sơ bộ ở nhiệt độ 1100°C trong thời gian 20÷24 giờ, sau đó để nguội theo lò.

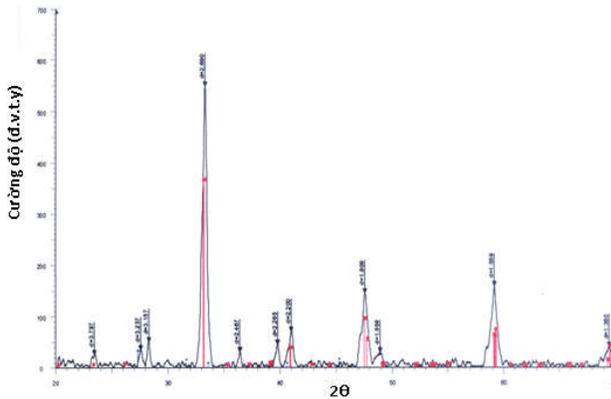
Bước 2: nghiền lại mẫu, ép thành viên, sau đó sấy khô như bước 1. Nung thiếu kết các viên mẫu ở nhiệt độ 1000°C trong khoảng 10 giờ và ở 1200°C trong 20 giờ, sau đó ủ mẫu ở nhiệt độ 600÷650°C trong 24 giờ và để mẫu nguội theo lò đến nhiệt độ phòng.

Nghiên cứu các tính chất của mẫu chế tạo bằng các phép đo nhiễu xạ tia X (XPD), phân tích phổ tán xạ năng lượng điện tử (EDS), đo thành phần khuyết thiếu ôxy ( $\delta$ ), đường cong mômen từ (M(T)), điện trở (R(T)) và từ trở (CMR) phụ thuộc nhiệt độ trong từ trường từ -0,4 đến 0,4 Tesla.

**Kết quả và thảo luận**

**Cấu trúc tinh thể**

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu thiếu Lantan  $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$  trên hình 1 cho thấy, các đỉnh nhiễu xạ có độ sắc nét cao, không có các vạch phổ ứng với pha lạ và đồng nhất với cấu trúc trực thoi. Từ các số liệu thu được trên giản đồ, chúng tôi tính được giá trị các hằng số mạng a, b, c trong bảng 1.



Hình 1: giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu  $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$

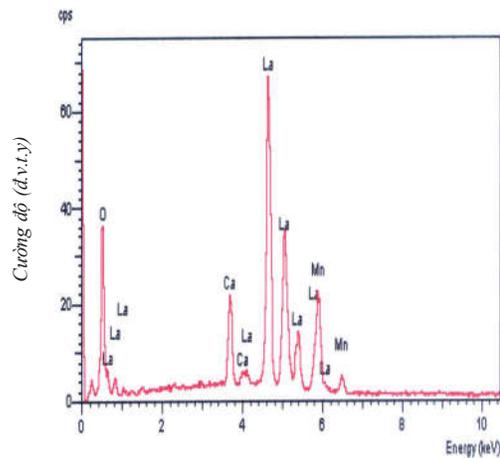
Bảng 1: giá trị các hằng số mạng của mẫu thiếu Lantan  $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$  đem so sánh với mẫu đủ Lantan  $La_{0,54}Ca_{0,46}MnO_{3-\delta}$

Mẫu	Hằng số mạng			c/a	Thể tích ô cơ sở (Å <sup>3</sup> )
	a (Å)	b (Å)	c (Å)		
$La_{0,54}Ca_{0,46}MnO_{3-\delta}$	5,457	5,466	7,801	1,492	232,628
$La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$	5,453	5,461	7,731	1,417	230,429

Bảng 1 cho thấy, giá trị hằng số mạng a, b, c của các mẫu đủ và thiếu Lantan gần như không thay đổi. Nguyên nhân có thể do sự thiếu Lantan của mẫu nghiên cứu là nhỏ. Thể tích ô cơ sở của mẫu thiếu Lantan so với mẫu đủ Lantan giảm khoảng 2,2 Å<sup>3</sup>. Có thể cho rằng, thể tích ô cơ sở của hợp chất thiếu Lantan giảm là do lượng thiếu hụt Lantan trong hợp chất. Mặt khác, còn do bán kính ion  $Ca^{2+}$  (1,05Å) nhỏ hơn bán kính  $La^{3+}$  (1,15Å) được thay vào vị trí Lantan, dẫn đến khoảng cách hiệu dụng  $\sqrt{2}(r_{La} + r_o)$  thay đổi, làm lực liên kết giữa các ion thay đổi. Đây cũng chính là nguyên nhân gây nên kiểu méo mạng Jahn-Teller cục bộ trong các hợp chất thiếu Lantan, dẫn tới mất trật tự về vị trí và nồng độ tương tác giữa các vùng là khác nhau.

**Phổ tán xạ năng lượng điện tử (EDS)**

Giản đồ EDS của mẫu trong hình 2 cho thấy, mẫu không chứa nguyên tố lạ mà chỉ có các nguyên tố La, Ca, Mn và O như trong thành phần chế tạo. Kết quả phân tích EDS đã xác định được thành phần thực của các nguyên tố La, Mn và Ca trong mẫu. Các giá trị này được đưa ra trong bảng 2 có sự so sánh với các thành phần của mẫu đủ Lantan cả trong trường hợp tính theo hợp thức danh định.



Hình 2: kết quả phân tích EDS của mẫu  $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$

Bảng 2: tỷ phần các nguyên tố La, Ca và Mn tính theo (%) trên một đơn vị công thức

Mẫu	Tính toán danh định				Phân tích EDS			
	La (%)	Ca (%)	Mn (%)	Ca/La	La (%)	Ca (%)	Mn (%)	Ca/La
$La_{0,54}Ca_{0,46}MnO_{3-\delta}$	27	23	50	0,852	31	24,50	44,50	0,790
$La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$	27	20	50	0,741	42,12	34,24	23,64	0,812

Bảng 2 cho thấy, theo hợp thức danh định thì tỷ số Ca/La giảm theo tỷ phần từ đủ đến thiếu Lantan, nhưng theo kết quả phân tích EDS thì tỷ số Ca/La của mẫu thiếu Lantan lại cao hơn. Khác biệt này có thể là do mất mát trong quá trình chế tạo mẫu và sai số của phép đo EDS. Ngoài ra, từ phép đo EDS còn cho thấy: ở mẫu thiếu Lantan tỷ số Ca/La cao hơn, còn lượng Mn thì thấp hơn nhiều so với thành phần danh định. Có thể cho rằng, nguyên nhân là do khi các ion  $Ca^{2+}$  thay thế  $La^{3+}$ , sự biến đổi từ  $Mn^{3+}$  sang  $Mn^{4+}$  xảy ra mạnh hơn ở mẫu thiếu Lantan. Điều này được minh chứng bằng tỷ số  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  giảm đi ở bảng 3.

**Xác định thành phần khuyết thiếu ôxy trong mẫu**

Nồng độ khuyết thiếu ôxy ( $\delta$ ) trong hợp chất  $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$  được xác định bằng phương pháp Dicromat với chất chuẩn được sử dụng là Kalidicromat ( $K_2Cr_2O_7$ ). Giá trị  $\delta$  thu được là 0,022. Từ giá trị  $\delta$  có thể tính được hàm lượng  $Mn^{3+}$  và  $Mn^{4+}$  bằng phương pháp bảo toàn điện tích. Tỷ số  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  được đưa ra trong bảng 3.

Bảng 3: giá trị  $\delta$  và tỷ số  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  của mẫu đủ và thiếu Lantan

Mẫu	$\delta$	$Mn^{3+}$	$Mn^{4+}$	$Mn^{3+}/Mn^{4+}$
$La_{0,54}Ca_{0,46}MnO_{3-\delta}$	0,018	0,5785	0,4242	1,357
$La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$	0,022	0,4600	0,5400	0,851

Tỷ số  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  là một thông số quan trọng cho phép đoán nhận một cách định tính các tính chất điện, từ của vật liệu. Dự đoán về các tính chất chuyển pha thông qua tỷ số  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  được trình bày tóm tắt trong bảng 4.

Bảng 4: tương quan tỷ số  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  và sự tồn tại của các chuyển pha điện - từ trong vật liệu perovskite manganite

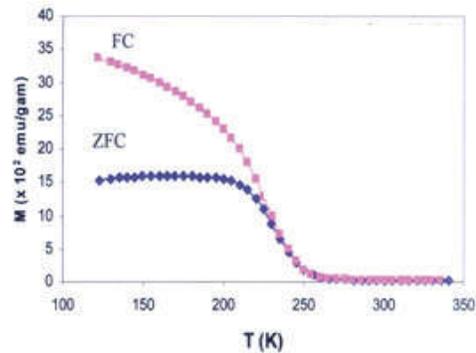
Tỷ số $Mn^{3+}/Mn^{4+}$	Loại chuyển pha
> 4	Phân sắt từ - thuận từ điện môi
1/4	Sắt từ kim loại - thuận từ điện môi
0,25/1	Sắt từ điện môi - thuận từ điện môi và trật tự điện tích ở nhiệt độ thấp
< 0,25	Phân sắt từ - thuận từ

Kết quả từ bảng 3 và 4 cho thấy, tỷ số  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  của mẫu thiếu Lantan nhỏ hơn mẫu đủ Lantan. Điều này hoàn toàn hợp lý, vì khi pha tạp thêm Ca thì nồng độ Lantan ít đi, để đảm bảo cân bằng điện tích trong hợp chất thì một phần  $Mn^{3+}$  phải chuyển thành  $Mn^{4+}$ .

Do đó, nồng độ  $Mn^{3+}$  giảm, nồng độ  $Mn^{4+}$  tăng lên và tỷ số  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  sẽ giảm, dẫn đến trong hợp chất này cường độ tương tác trao đổi kép (DE) giảm và cường độ tương tác siêu trao đổi (SE) tăng lên. Với tỷ số  $Mn^{3+}/Mn^{4+} = 0,851 < 1$  có thể dự đoán rằng, trong hợp chất này sẽ có tồn tại chuyển pha sắt từ kim loại (FM-MT) sang thuận từ điện môi (PM-IS) mà nhiệt độ chuyển pha là nhiệt độ Curie ( $T_C$ ).

**Xác định nhiệt độ chuyển pha Curie ( $T_C$ )**

Hình 3 là đường cong từ nhiệt được đo trong các trường hợp có từ trường (FC) và không có từ trường (ZFC) của hợp chất  $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$ .

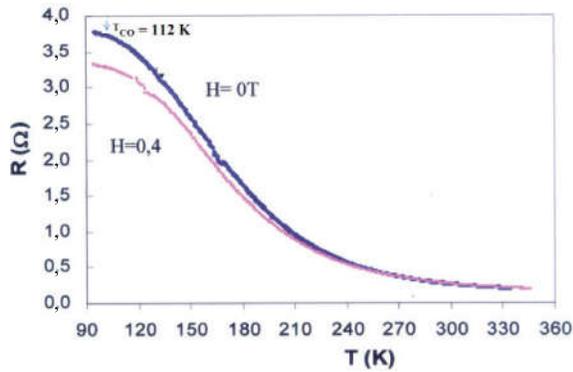


Hình 3: đường cong từ độ khi làm lạnh có từ trường (FC) và không có từ trường (ZFC) của  $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$

Đường cong  $M(T)$  trong hình 3 cho thấy, có sự chuyển pha sắt từ (FM) sang thuận từ (PM). Nhiệt độ chuyển pha ( $T_C$ ) được xác định bằng giao điểm của tiếp tuyến với đường cong  $M(T)$  cắt trục hoành trong hình 3 đó là  $T_C = 258$  K.

Hình 3 còn cho thấy, ở vùng nhiệt độ  $T < T_C$  có sự tách nhau giữa hai đường FC và ZFC. Còn ở vùng nhiệt độ  $T > T_C$  thì từ độ giảm dần về không. Từ độ trong trường hợp ZFC thấp hơn trong trường hợp FC. Sở dĩ như vậy là vì, trong mẫu được làm lạnh có từ trường ngoài, cấu hình mômen từ được đóng băng theo định hướng của từ trường làm lạnh mẫu, do đó từ độ  $M_{FC}(T)$  luôn cao hơn  $M_{ZFC}(T)$ . Khi  $T > T_C$  thì mô men từ giảm dần về không. Điều này có thể giải thích như sau: ở nhiệt độ thấp, các mô men từ đóng băng theo từ trường bên ngoài nên mômen từ là lớn nhất. Khi nhiệt độ tăng, năng lượng kích hoạt nhiệt lớn có xu hướng phá vỡ cấu trúc đóng băng theo từ trường, làm các mômen từ trở nên hỗn loạn và mômen từ của mẫu giảm dần. Nhiệt độ càng tăng, năng lượng nhiệt càng lớn, làm cho các mômen từ trở nên hỗn loạn hoàn toàn, trạng thái sắt từ bị phá vỡ. Do đó, mô men từ của mẫu  $\approx 0$  và hợp chất ở trạng thái thuận từ (PM).

**Điện trở phụ thuộc nhiệt độ**

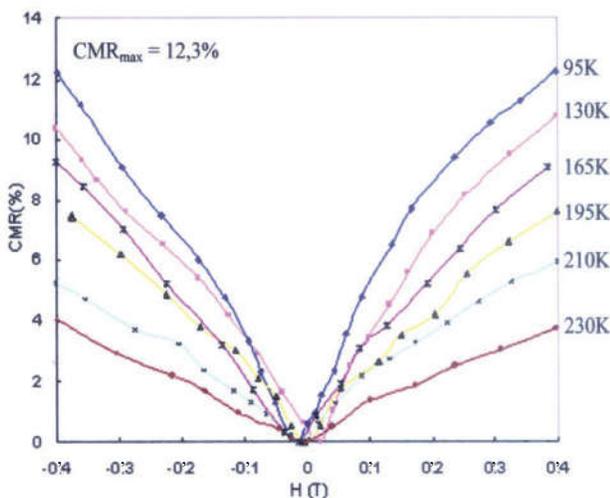


Hình 4: đường cong điện trở của mẫu  $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$

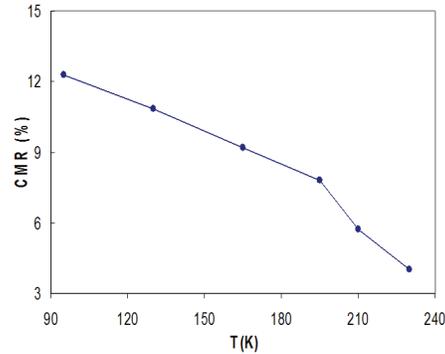
Hình 4 là đường cong điện trở của mẫu nghiên cứu. Có thể thấy rằng, đường cong điện trở của mẫu có biểu hiện giảm đột ngột khi nhiệt độ tăng. Như vậy, vật liệu đã chuyển từ trạng thái kim loại trong vùng sắt từ sang điện môi trong vùng thuận từ. Hình 4 còn cho thấy, sự giảm đột ngột của đường cong điện trở khi nhiệt độ tăng. Đó là bằng chứng về sự tồn tại trật tự điện tích trong mẫu tại  $T_{CO} = 112$  K.

**Từ trở khổng lồ (CMR) trong  $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$**

Hình 5 mô tả sự phụ thuộc từ trở của mẫu  $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$  trong từ trường thấp (-0,4 đến 0,4 Tesla). Kết quả cho thấy, tại các nhiệt độ xác định, đồ thị CMR(H) là một đường cong 2 nhánh có dạng chữ V và tỷ lệ thuận với từ trường. Chúng tôi thu được giá trị từ trở cực đại của mẫu là 12,3% tại từ trường 0,4 T. Biểu diễn giá trị từ trở theo các nhiệt độ xác định trong hình 5 ta được CMR(T) giảm gần như tuyến tính theo sự tăng của nhiệt độ (hình 6).



Hình 5: đồ thị CMR(H) của mẫu  $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$  theo từ trường



Hình 6: sự thay đổi từ trở của mẫu  $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$  theo nhiệt độ trong từ trường  $H = 0,4$  T

**Kết luận**

Chúng tôi đã chế tạo được mẫu thiếu Lantan  $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$  đơn pha có cấu trúc trực thoi. Đã phát hiện được chuyển pha sắt từ kim loại sang thuận từ điện môi tại  $T_C = 258$  K, giá trị này thấp hơn giá trị trong hợp chất đủ Lantan có cùng thành phần  $La_{0,54}Ca_{0,46}MnO_{3-\delta}$ . Trong mẫu còn tồn tại trạng thái trật tự điện tích tại  $T_{CO} = 112$  K. Giá trị khuyết thiếu oxy xác định được là  $\delta = 0,022$ . Tỷ số từ trở cực đại CMR(T) đạt được tại  $T = 95$  K là 12,3%, giá trị này giảm đi khi nhiệt độ tăng lên.

Các số liệu thực nghiệm cho thấy, khi thay thế  $Ca^{2+}$  cho  $La^{3+}$  đã có sự thay đổi mạnh từ các ion  $Mn^{3+}$  trở thành  $Mn^{4+}$ . Điều đó đã làm tăng cường độ tương tác SE trong mẫu thiếu Lantan. Sự cạnh tranh giữa các tương tác DE và SE là nguyên nhân cơ bản làm thay đổi tính chất trong hợp chất thiếu Lantan  $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$ .

**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] C.N.R Rao and A.K Raychaudhuri (1998), "Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Other Novel Properties of Manganates and Related Materials", World Scientific Publishing Co.Pte. Ltd, Singapore, pp.1-43.
- [2] A.M Tishin, K.A Gschneider Jr, V.K Pecharsky (1999), "Magnetocaloric effect and heat capacity in the phase-transition region", *Phys.Rev B*, **59**, pp.503-511.
- [3] Vitalij K Pecharsky, Karl A Gschneider Jr (1999), "Magnetocaloric effect and Magnetic Refrigeration", *Jour.MMM*, **200**, pp.44-56.
- [4] A.N Ulyanov, N.H Sinh, T.N Huynh, PH Quang, S.C Yu (2005), "Effect of Structure on Properties of La-deficient  $La_{0,54}Ca_{0,32}MnO_3$  Manganite", *Physica B*, **335**, pp.377-381.
- [5] T.L Phan, P.Q Thanh, N.H Sinh, Y.D Zhang, S.C Yu (2012), "Effects of the Cu doping on Critical behavior of  $La_{0,70}Ca_{0,30}MnO_3$ ", *IEEE Transaction on Magnetics*, **48**, pp.1293-1296.