

THAM SỐ TỚI HẠN TRONG CÁC PEROVSKITE $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05$; $M=\text{Al, Ti}$)

Lê Viết Báu^{1*}, Trịnh Thị Huyền¹, Trịnh Thị Chung^{1,2}, Trần Thị Duyên^{1,3}, Nguyễn Văn Đăng⁴

¹Trường Đại học Hồng Đức, ²Trường Trung học phổ thông Hoàng Hoa Thám,
³Trường Trung học phổ thông Sầm Sơn, ⁴Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Các hợp chất $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05$; $M = \text{Al, Ti}$) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Các kết quả đo từ đã được thực hiện và được làm khớp bằng các kỹ thuật khác nhau để cho các giá trị của các tham số cận chuyển pha. Các kết quả cho thấy việc thay thế Mn bởi 5% Al/Ti làm nhiệt độ chuyển pha từ giảm mạnh lần lượt xuống 334 K; 310.6 K. Các tham số cận chuyển pha cũng cho thấy mô hình tương tác từ bên trong vật liệu cũng có sự thay đổi khi có sự thay thế này. Cụ thể, bằng cách sử dụng phương pháp Arrott bổ chính (MAP), với $x = 0$, giá trị tới hạn được xác định gần với mô hình 3D Ising. Tuy nhiên với 5%Al thay thế Mn các giá trị này dịch về mô hình Mean-field. Trong khi với 5%Ti thay thế Mn thì các giá trị này phù hợp hơn với mô hình tricritical mean - field. Điều này chứng tỏ sự tương tác khoảng dài chủ yếu được hình thành trong mẫu $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$. Các giá trị của các tham số tới hạn thu được bằng phương pháp Kouvel-Fisher cho thấy không có sự khác biệt nhiều so với phương pháp MAP. Ngoài ra, chúng tôi cũng đã chỉ ra rằng các số mũ tới hạn thu được là phù hợp tốt với lý thuyết Scalling.

Từ khóa: tham số tới hạn; hiệu ứng từ nhiệt; chuyển pha từ; perovskite; manganite.

Ngày nhận bài: 25/7/2019; Ngày hoàn thiện: 04/5/2020; Ngày đăng: 11/5/2020

CRITICAL PARAMETERS IN PERROVSKITE $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05$; $M=\text{Al, Ti}$)

Le Viet Bau¹, Trinh Thi Huyen¹, Trinh Thi Chung^{1,2}, Tran Thi Duyen^{1,3}, Nguyen Van Dang⁴

¹Hong Duc University, ²High School of Hoang Hoa 2,
³High School of Sam Son, ⁴TNU - University of Science

ABSTRACT

The perrovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.05$; $M = \text{Al, Ti}$) was fabricated by conventional solid state physic. The critical parameters have been derived by several techniques ussing experimental magnetic data. The results show that substitution Al and Ti for Mn in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ reduces temperature of ferro-parramangetic phase transition to 334 K; 310.6 K, respectively. The critical parameters imply that magnetic interaction in materials also changes from 3D Ising to 3D Heisenberg and tricritical mean field models with 5% Mn substituted by Al and Ti respectively. Specifically, using the modified Arrott plots (MAP) method, with $x = 0$, the critical values are defined as $\beta = 0.3217$; $\gamma = 1.126$, these values are close to 3D Ising model. However, with 5% Al replacing Mn we have obtained $\beta = 0.4896$; $\gamma = 1.0743$, these values are close to the Mean-field model. Whereas with 5% Ti replaced Mn, $\beta = 0.3224$; $\gamma = 1.1291$, these values is more suitable for tricritical mean - field model. This proves that the long-distance interaction is mainly formed in the sample $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$. The values of the critical parameters obtained by the Kouvel-Fisher method show that there is not much difference from the MAP method. In addition, we have shown that the critical exponents are in good agreement with the Scalling theory.

Keywords: critical parameters; magnetocaloric; magnetic phase transition; perovskite; manganite.

Received: 25/7/2019; Revised: 04/5/2020; Published: 11/5/2020

* Corresponding author. Email: levietbau@hdu.edu.vn

1. Mở đầu

Các vật liệu từ tính perovskite nói chung và các manganite nói riêng được quan tâm nghiên cứu trong nhiều thập kỷ qua bởi khả năng ứng dụng của nó như hiệu ứng từ trở, hiệu ứng từ nhiệt, hiệu ứng nhiệt điện,... [1]-[6]. Các hiệu ứng này xảy ra mạnh nhất tại lân cận nhiệt độ chuyển pha.

Để nghiên cứu bản chất vi mô trong tương tác từ trong vật liệu đặc biệt là tại nhiệt độ xảy ra hiệu ứng trên, một số mô hình lý thuyết đã được đưa ra như mô hình Mean-field; mô hình 3D Heisenberg; mô hình 3D Ising và mô hình Tricritical mean-field với các tham số tới hạn khác nhau trong mỗi mô hình tương tác. Các nhà nghiên cứu thực nghiệm sau khi tính toán được các tham số dựa trên kết quả đo được đường cong từ hóa ban đầu và tính toán để có được các tham số mũ tới hạn. Từ đó xác định được tương tác vi mô trong vật liệu tại lân cận chuyển pha dựa vào các mô hình lý thuyết như trên.

Nhiều nghiên cứu về các tham số tới hạn đã được quan tâm đối với các vật liệu manganite [7]-[12]. Tuy nhiên, các kết quả nghiên cứu đưa ra còn chưa thống nhất do sự khác nhau về các tham số mũ tới hạn của các vật liệu được chế tạo, cho dù chúng cùng loại vật liệu và cùng công nghệ chế tạo. Chính vì vậy, việc tiếp tục nghiên cứu các tham số mũ tới hạn nhằm tìm hiểu bản chất tương tác trong vật liệu là việc làm có ý nghĩa nhằm nâng cao các hiệu ứng trong các perovskite, có thể ứng dụng trong các vật liệu điện tử.

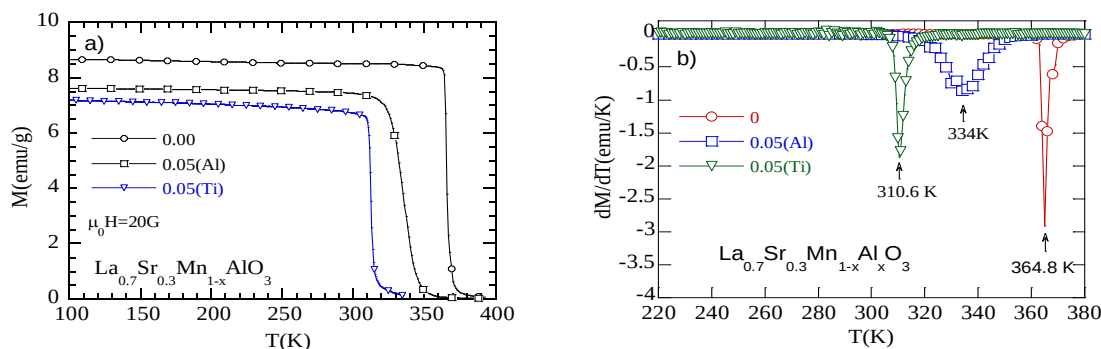
Trong số các vật liệu manganite được quan tâm, vật liệu $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ được quan tâm khá nhiều do từ tính của nó khá mạnh và nhiệt độ chuyển pha cao hơn nhiệt độ phòng ($\sim 370\text{K}$). Trong nghiên cứu này, chúng tôi xác định kiểu tương tác trong hệ vật liệu $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ khi vị trí Mn bị thay thế 5% bởi Al và Ti bởi chúng có hóa trị $3+$ và $4+$ với hy vọng thay thế vào vị trí Mn^{3+} và Mn^{4+} trong cấu trúc. Và lại, đây là nguyên tố phi từ tính nên hy vọng có những kết quả thú vị.

2. Thực nghiệm

Hệ mẫu nghiên cứu được chế tạo bằng các phương pháp phản ứng pha rắn. Các hợp chất ban đầu La_2O_3 ; SrCO_3 ; MnO_2 ; Al_2O_3 và TiO_2 được cân theo hợp thức, được nghiền trộn và nung sơ bộ trong không khí tại nhiệt độ 1100°C trong 24 giờ. Hợp chất thu được tiếp tục được nghiền trộn và nung thiêu kết trong không khí tại nhiệt độ 1400°C trong 48 giờ để thu được các mẫu nghiên cứu. Cấu trúc của mẫu được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X tại Phòng thí nghiệm Vật liệu điện tử, khoa Kỹ thuật Công nghệ, trường Đại học Hồng Đức. Kết quả cho thấy hệ mẫu đơn pha cấu trúc, có chất lượng tốt phục vụ cho các nghiên cứu trước đây. Các số liệu từ độ được tiến hành đo trên hệ đo PPMS-6000 tại khoa Vật lý trường Đại học Quốc gia Chungbuk, Hàn Quốc. Các thiết bị đo đặc đều là những thiết bị thương mại có độ tin cậy cao.

3. Kết quả và thảo luận

Hình 1 trình bày sự phụ thuộc của từ độ vào nhiệt độ của mẫu $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ theo chế độ làm lạnh có từ trường $\mu_0 H = 10\text{G}$.



Hình 1. Sự phụ thuộc của từ độ vào nhiệt độ trong từ trường $\mu_0 H = 10\text{G}$ (a) và đạo hàm của từ độ theo nhiệt độ (b) của các mẫu $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ti}$; $x = 0, 0.05$).

Như có thể thấy trên hình 1 (a), các mẫu đều thể hiện chuyển pha sắt từ - thuận từ. Từ độ và nhiệt độ chuyển pha của các mẫu có thay thế cho Mn đều giảm. Tuy nhiên, với cùng một nồng độ thay thế cho Mn, việc thay thế Ti đã làm cho nhiệt độ chuyển pha mạnh hơn khi thay thế Al.

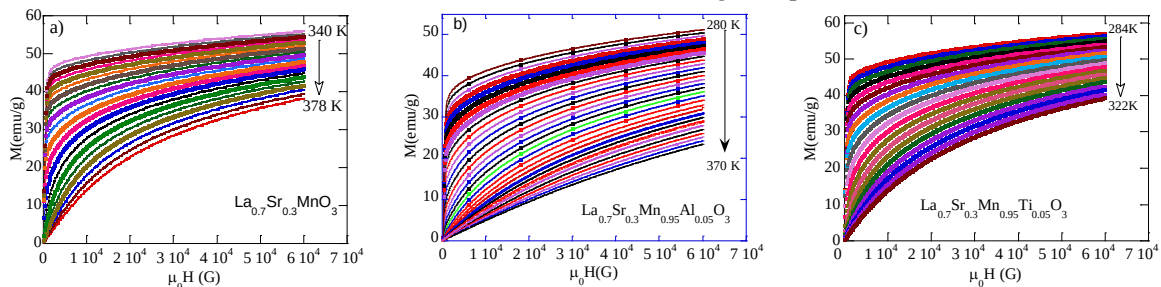
Mặc dù sự chuyển pha FM-PM thể hiện sắc nét nhưng rất khó để có thể xác định nhiệt độ chuyển pha của các mẫu nếu dựa trên đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của các mẫu bởi sự thay đổi từ độ diễn ra từ từ chứ không có điểm nhảy vọt. Trên quan điểm nhiệt độ chuyển pha từ là nhiệt độ ở đó sự thay đổi từ độ từ pha sắt từ sang thuận từ là mạnh nhất, chúng tôi xây dựng đường dM/dT phụ thuộc vào T để xác định T_C chính xác hơn. Theo đó, T_C của các mẫu chính là cực tiểu của các đường phụ thuộc nhiệt độ $T(K)$ của dM/dT như chỉ ra trên hình 1 (b).

Mẫu $x = 0$ thể hiện sự chuyển pha sắt từ - thuận từ sắc nét tại nhiệt độ $T_C \sim 364.8$ K. Nhiệt độ chuyển pha này khá phù hợp với các kết quả nghiên cứu trước đây [13], [14]. Khi thay thế Mn bởi 5% Al và Ti, nhiệt độ chuyển pha thu được lần lượt là 334 K và 310.6 K. Ngoài ra, từ độ trong vùng FM giảm so với mẫu $x = 0$. Theo nghiên cứu [15], trong mẫu vật liệu đang nghiên cứu tương tác từ sẽ mạnh nhất. Khi thay thế nếu tỷ lệ ion Mn^{3+}/Mn^{4+} là 7/3. Việc thay thế các nguyên tố khác cho Mn đã làm thay đổi tỉ lệ này. Mặt khác, do Al^{3+} và Ti^{4+} là những ion phi từ thay thế vào Mn^{3+} nên làm giảm tương tác FM giữa Mn^{3+} và Mn^{4+} . Việc này đã làm mạng từ bị pha loãng, do

đó làm giảm tính sắt từ trong mẫu. Các kết quả tương tự cũng đã được quan sát trên các hệ mẫu manganite khi thay thế các nguyên tố khác cho Mn. Tuy nhiên sự suy giảm T_C mạnh hơn của các nguyên tố hóa trị 2 [9], [13], [15].

Với nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ như vậy, các đường từ hóa ban đầu đẳng nhiệt sẽ được đo tại các nhiệt độ lân cận nhiệt độ chuyển pha nói trên. Kết quả đo được trình bày trên hình 2.

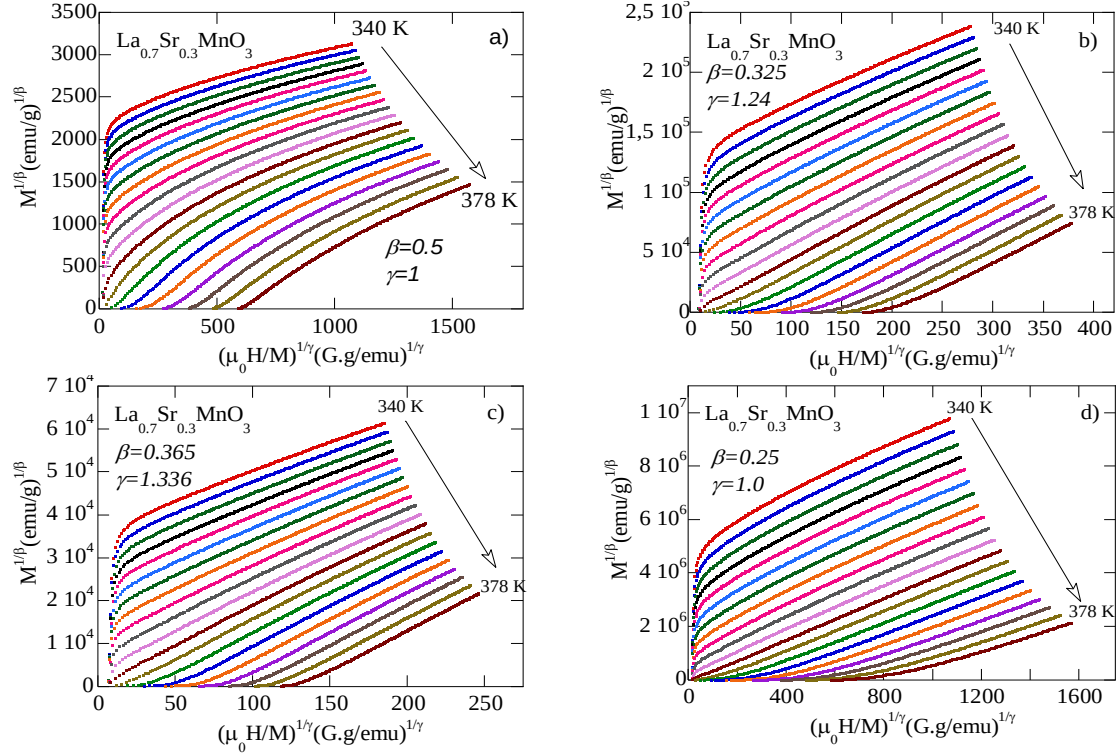
Từ hình vẽ có thể thấy khi nhiệt độ thấp $T < T_C$, từ độ tăng nhanh khi thay đổi từ trường. Tại lân cận nhiệt độ T_C , sự gia tăng này giảm đi. Khi nhiệt độ cao, từ độ vẫn chưa bão hòa ngay cả trong từ trường cao mà biến đổi tương đối tuyến tính theo từ trường. Điều này cũng được quan sát trên nhiều mẫu manganite [13], [15]. Theo đó, đối với mẫu sắt từ thuần túy, khi H tăng đến một giá trị nào đó, từ độ sẽ đạt giá trị bão hòa. Trong trường hợp mẫu của chúng tôi, phản phát triển tuyến tính trong vùng từ trường cao có thể do hiện tượng tách pha gây nên. Theo đó có bên trong vật liệu không phải chỉ có sắt từ mà còn có các thành phần khác không phải là sắt từ chẳng hạn như phản sắt từ (AFM) hoặc thuận từ (PM). Khi từ trường tăng thì moment từ của pha sắt từ sẽ tăng nhanh tới đến giá trị bão hòa. Còn đối với pha AFM (hoặc PM) thì moment từ lại tăng gần như tuyến tính theo sự tăng của từ trường bên ngoài. Vì moment từ có tính cộng được nên moment từ của hệ là sự tổng hợp của hai pha kể trên. Vấn đề này cũng đã được nghiên cứu trong các nghiên cứu trước đây và được cho rằng do hiện tượng tách pha [13], [15].



Hình 2. Sự phụ thuộc của từ độ vào từ trường tại lân cận T_C của các mẫu

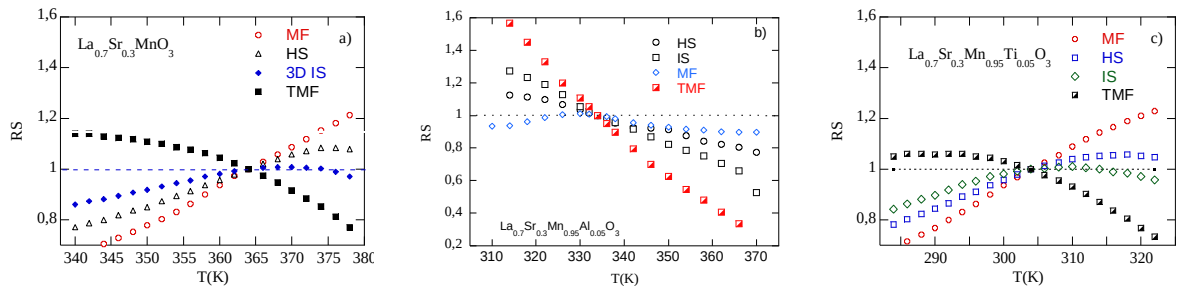
Từ đường biểu diễn $M(H)$, các mô hình 3D Heisenberg (HS); Mô hình 3D Ising- (IS); mô hình Tricritical mean- field (TMF); mô hình trường trung bình (Mean-field - MF) sẽ được áp dụng để xem xét mô hình tương tác từ trong các mẫu.

Trước hết, các mô hình được áp dụng cho tất cả các mẫu. Để làm được điều đó, trước hết các đường $M^{1/\beta}$ vs $(H/M)^{1/\gamma}$ được xây dựng. Hình 3 là ví dụ về việc xây dựng các đường Arrot và Arrot bổ chính.



Hình 3. Các đường Arrot và Arrot bổ chính của mẫu $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ theo các mô hình trường trung bình (a); 3D Ising (b); 3D Heisenberg (c) và Tricritical Mean-Field (c).

Nếu tương tác từ bên trong mẫu tuân theo một mô hình lý thuyết nào đó, các đường Arrott lân cận T_C phải là một chuỗi các đường thẳng song song và đường tương ứng T_C phải đi qua gốc tọa độ. Tuy nhiên, như đã thấy trong hình 3, chỉ có hình 3.b và 3.c có vẻ như các đường Arrott song song trong vùng từ trường cao. Để có thể xác định chính xác hơn về mức độ song song, hệ số góc của các đường này tại các nhiệt độ đo tương ứng được xác định và so sánh với hệ số góc của đường Arrot tại nhiệt độ gần nhiệt độ chuyển pha nhất (RS). Nếu mô hình nào đó là đúng cho mẫu thì các đường Arrott bổ chính phải là chuỗi các đường song song do đó RS phải có giá trị là 1. Kết quả được trình bày cho tất cả các mẫu như trên hình 4.



Hình 4. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hệ số góc của các đường Arrot so sánh với hệ số góc tương ứng tại nhiệt độ gần chuyển pha của các mẫu $x=0$ (a); $x_{\text{Al}}=0.05$ (b); và $x_{\text{Ti}}=0.05$ (c).

Nhìn vào kết quả trên hình 4 ta thấy không có mô hình nào được áp dụng đúng cho các mẫu. Tuy nhiên, chúng ta có thể thấy mô hình 3D Ising, trường trung bình và mô hình tricritical mean-field là gần đúng nhất lần lượt cho các mẫu $x=0, x_{Al}=0.05$; và $x_{Ti}=0.05$.

Để có thể xác định chính xác hơn giá trị của các tham số cận chuyển pha, trên cơ sở mô hình gần đúng nhất, giá trị từ độ tự phát và độ cảm từ ban đầu được xác định bằng việc ngoại suy các đường này trong vùng từ trường cao về hai trục tọa độ.

Đối với quá trình chuyển pha từ bậc hai, trong vùng lân cận của T_C , độ từ hóa tự phát M_S và độ từ cảm χ có thể được xác định từ các phương trình:

$$M_S(T) = M_0 |\varepsilon|^\beta, \quad \varepsilon < 0, \quad T < T_C \quad (1)$$

$$\chi_0^{-1}(T) = (h_0 / M_0) \varepsilon^\gamma, \quad \varepsilon > 0, \quad T > T_C \quad (2)$$

$$M = DH^{1/\delta}, \quad \varepsilon = 0, \quad T = T_C \quad (3)$$

Trong đó $\varepsilon = (T - T_C) / T_C$.

Các số mũ tới hạn và nhiệt độ chuyển pha có thể được suy ra từ các đường Arrott bổ chính bởi phương trình Arrott-Noakes:

$$\left(\frac{H}{M} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = a\varepsilon + bM^{\frac{1}{\beta}} \quad (4)$$

Với a và b là hằng số.

Để có được các thông số chính xác hơn, chúng tôi sử dụng phương pháp Arrott bổ chính (MAP), cụ thể là, áp dụng phương trình (1-3). Phép ngoại suy tuyến tính các đường cong trong vùng từ trường cao trong hình 4 cho các mẫu được thực hiện để xác định giá trị của từ hóa tự phát M_S và nghịch đảo của độ

cảm từ ban đầu χ_0^{-1} của các mẫu này. Kết quả được trình bày trên hình 5.

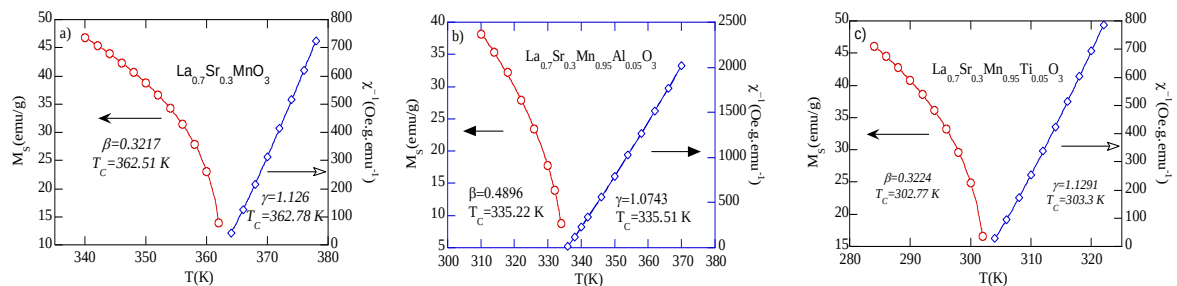
Nhiệt độ cũng như các giá trị của các số mũ tới hạn được suy ra từ việc làm khớp các đường cong $M_S(T)$ và $\chi_0^{-1}(T)$ theo công thức (1) và (2) cũng được trình bày trên hình 5. Với $x = 0$, giá trị tới hạn được xác định là $\beta = 0.3217$; $\gamma = 1.126$; $T_C = 362.645$ K, các giá trị này gần với mô hình 3D Ising ($\beta = 0.325$; $\gamma = 1.24$). Với $x_{Al} = 0.05$; $\beta = 0.4896$; $\gamma = 1.0743$; $T_C = 335.375$ K. Các giá trị này gần với mô hình Mean-field (MF) ($\beta = 0.5$; $\gamma = 1.0$). Với $x_{Ti} = 0.05$; $\beta = 0.3224$; $\gamma = 1.1291$; $T_C = 303.035$ K, giá trị này phù hợp hơn với mô hình tricritical mean - field.

Ngoài ra, các tham số tới hạn β , γ và T_C cũng có thể tuân theo công thức [8]:

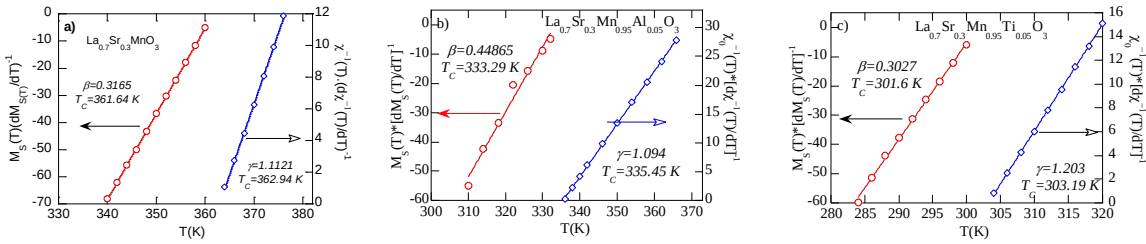
$$\frac{M_S}{dM_S/dT} = \frac{T_C - T}{\beta} \quad (5)$$

$$\frac{\chi_0^{-1}}{d\chi_0^{-1}/dT} = \frac{T - T_C}{\gamma} \quad (6)$$

Hai phương trình này cho phép ta xác định các tham số mũ tới hạn chính xác hơn và được gọi là phương pháp Kouvel-Fisher. Hình 6 trình bày độ từ hóa tự phát M_S (trái) và nghịch đảo của độ cảm từ ban đầu (phải) của các mẫu theo phương pháp Kouvel-Fisher. Các giá trị của các số mũ quan trọng và T_C của các mẫu cũng được hiển thị trong hình 6. Các giá trị của các tham số tới hạn thu được bằng dữ liệu thử nghiệm phù hợp với MAP và phương pháp Kouvel-Fisher tương tự nhau.



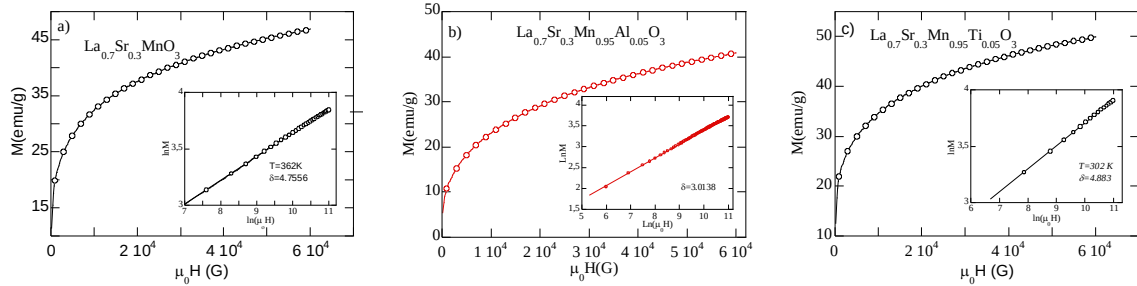
Hình 5. Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ từ hóa tự phát M_S (trái) và nghịch đảo độ cảm từ χ^{-1} (phải) cho các mẫu $x = 0$ (a); $x_{Al} = 0.05$ (b); và $x_{Ti} = 0.05$ (c). Các tham số trật tự được xác định theo phương pháp MAP được biểu thị trong hình.



Hình 6. Các đường Kouvel-Fisher cho sự từ hóa tự phát M_S (trái) và nghịch đảo độ cảm từ ban đầu χ_0^{-1} (phải) của các hợp chất $x = 0$ (a); $x_{Al} = 0.05$ (b), và $x_{Ti} = 0.05$ (c).

Theo phương pháp Kouvel-Fisher, với $x = 0$, giá trị tới hạn được xác định là: $\beta = 0.3165$, $\gamma = 1.1121$; $T_C = 362.29$ K. Với $x_{Al} = 0.05$: $\beta = 0.44865$; $\gamma = 1.094$; $T_C = 333.89$. Với $x_{Ti} = 0.05$: $\beta = 0.3027$; $\gamma = 1.203$; $T_C = 302.395$ K. So sánh với các kết quả thu được từ phương pháp MAP (hình 5) chúng ta thấy không có sự khác biệt nhiều.

Để xác định giá trị của độ từ hóa tự phát tại T_C và δ từ kết quả thực nghiệm và theo công thức (3), đường biểu diễn từ độ đẳng nhiệt tại nhiệt độ gần với nhiệt độ chuyển pha nhất của các mẫu được xây dựng. Các nhiệt độ được chọn ở đây là $T = 362.334$ và 302 K lần lượt cho các mẫu $x = 0$ và $x_{Al} = 0.05$ và $x_{Ti} = 0.05$ như được chỉ ra trong hình 7.



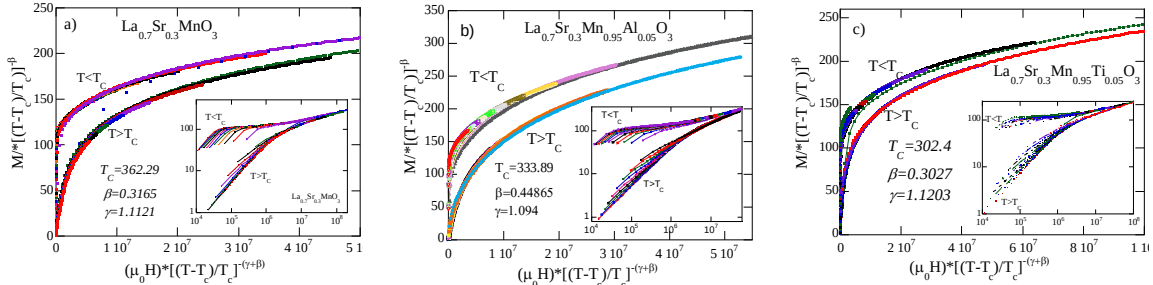
Hình 7. Đường đẳng nhiệt M và H và $\ln M$ theo $\ln H$ (hình bé) tại $T = 362, 334$ và 302 K lần lượt của các mẫu $x = 0$ (a); $x_{Al} = 0.05$ (b) và $x_{Ti} = 0.05$ (c).

Như có thể thấy trên hình 7, kết quả làm khớp cho các giá trị của tham số mũ $\delta = 4.7556$; 3.0138 và 4.883 lần lượt cho các mẫu $x = 0$; $x_{Al} = 0.05$ và $x_{Ti} = 0.05$. Theo các mô hình lý thuyết trường trung bình, 3D Ising và tricritical mean field lần lượt là 3 ; 4.82 và 5 . Kết hợp với kết quả được làm khớp theo phương pháp Kouvel-Fisher như chỉ ra trên hình 6, chúng ta nhận thấy rằng, mẫu $x = 0$; $x_{Al} = 0.05$ và $x_{Ti} = 0.05$ lần lượt gần đúng với các mô hình 3D Ising, trường trung bình và tricritical mean field.

Để kiểm tra tính chính xác của các thông số tới hạn, chúng tôi áp dụng lý thuyết Scalling. Các từ độ liên quan đến từ trường ứng dụng theo phương trình [7].

$$M(\mu_0 H, \varepsilon) = \varepsilon^\beta f_{\pm}(H / \alpha^{\beta+\gamma}) \quad (7)$$

trong đó f_+ và f_- là các hàm tùy vào phạm vi nhiệt độ tương ứng ở trên và dưới T_C .



Hình 8. Biểu đồ tỷ lệ $M |\varepsilon|^\beta$ so với $\mu_0 H / |\varepsilon|^{\beta+\gamma}$ của các mẫu

Sử dụng giá trị của các số mũ tới hạn theo phương pháp Kouvel-Fisher, các đường cong của các mẫu đã được thực hiện và được hiển thị trong hình 8 lần lượt cho các mẫu $x=0$ (a); $x_{Al}=0.05$ (b) và $x_{Ti}=0.05$ (c). Rõ ràng rằng các đường từ hóa đẳng nhiệt trong vùng lân cận của T_C rơi vào hai nhánh, một nhánh $T < T_C$ và một nhánh $T > T_C$. Điều này chứng tỏ rằng các số mũ tới hạn thu được là phù hợp tốt với lý thuyết Scalling.

Từ các kết quả trên, có thể thấy khi thay thế Al và Ti cho Mn làm cho nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ suy giảm mạnh nhưng thay thế Ti làm giảm mạnh hơn so với Al. Sự suy giảm này được giải thích là do các nguyên tố này thay vào vị trí Mn làm giảm trực tiếp tương tác sắt từ $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ trong khi Ti^{4+} thay thế cho Mn^{4+} còn làm lệch mạnh tỉ phần Mn^{3+}/Mn^{4+} khỏi tỉ lệ tối ưu 7/3. Sự phụ thuộc hóa trị của các ion thay thế cho Mn cũng đã được tổng kết trong [15]. Các giá trị của các số mũ tới hạn của các mẫu thu được từ các đường cong từ hóa đẳng nhiệt của mẫu $x = 0$ và $x_{Ti}=0.05$ gần với các dữ liệu đó trong mô hình 3D Ising. Như vậy, sự thay thế 5% Ti cho Mn hầu như không làm thay đổi mô hình 3D Ising với tương tác khoảng gần. Kết quả này gần với các báo cáo xem trước trong các hợp chất tương tự [12], [16]. Đối với 5% Al được thay thế cho Mn, các số mũ tới hạn gần với mô hình Mean-field. Điều này chứng tỏ sự tương tác khoảng dài chủ yếu được hình thành trong mẫu $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Al_{0.05}O_3$.

4. Kết luận

Từ các kết quả đo từ, các số liệu được làm khớp bằng các kỹ thuật Modified Arrort Plot (MAP) và phương pháp Kouvel-Fisher đã cho các tham số số mũ tới hạn của các mẫu $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ và 5% Al và Ti lần lượt thay thế cho Mn trong hợp chất này. Theo đó, các giá trị của các tham số bằng 2 kỹ thuật này khá phù hợp. Từ các giá trị của các tham số cận chuyển pha, các mô hình lý thuyết phù hợp nhất cho tương tác từ vi mô bên trong vật liệu đã được dự đoán. Theo đó, mô hình 3D

Ising phù hợp với mẫu $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Sự thay thế 5% Ti cho Mn hầu như không làm thay đổi mô hình tương tác từ vi mô. Trong khi đó với 5% Al thay thế cho Mn, tương tác từ phù hợp hơn với mô hình trường trung bình.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2017.57.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1]. B. Raveau, Y. M. Zhao, C. Martin, M. Hervieu, and A. Maignan, "Mn-Site Doped $CaMnO_3$: Creation of the CMR Effect," *J. Solid State Chem*, 149, pp. 203-207, 2000.
- [2]. K. Ghosh, S. B. Ogale, R. Ramesh, R. L. Greene, T. Venkatesan, K. M. Gapchup, B. Ravi, and S. I. Patil, "Transition-element doping effects in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$," *Phys. Rev. B*, 59, p. 533, 1999.
- [3]. L. Pi, S. Hebert, C. Martin, A. Maiga, and B. Raveau, "Comparison of $CaMn_{1-x}Ru_xO_3$ and $CaMn_{1-y}Mo_yO_3$ perovskites," *Phys. Rev. B*, 67, p. 024430, 2003.
- [4]. M. B. Salamon, and M. Jaime, "The physics of manganites: Structure and transport," *Rev. Mod. Phys.*, 73, p. 583, 2001.
- [5]. R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, "Giant negative magnetoresistance in perovskitelike ferromagnetic films," *Phys. Rev. Lett.*, 71, p. 2331, 1993.
- [6]. T. D. Tran, V. B. Le, T. L. Phan, and S. C. Yu, "Room Temperature Magnetocaloric Effect in $La Sr Mn-CoO_3$," *IEEE Transactions on Magnetics*, 50(1), p. 2500504, 2014.
- [7]. H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press, London, 1971, pp. 1-21.
- [8]. J. S. Kouvel, and M. E. Fisher, "Detailed magnetic behavior of nickel near its Curie point," *Phys. Rev.*, 136, p. 1626, 1964.
- [9]. P. T. Phong, L. T. T. Ngan, L. V. Bau, P. H. Nam, P. H. Linh, N. V. Dang, and I. J. Lee, "Study of critical behavior using the field dependence of magnetic entropy change in $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0.02$ and 0.04)," *Ceramics International*, 43(18), pp. 16859-16865, 2017.

- [10]. 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, and I. J. Lee, "Griffiths-like phase, critical behavior near the paramagneticferromagnetic phase transition and magnetic entropy change of nanocrystalline $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 449, pp. 558-566, 2018.
- [11]. 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 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$," *Journal of Alloys and Compounds*, 698, pp. 451-459, 2017.
- [12]. S. M. Zaidi, A. Dhahri, E. K. Hlil, and J. Dhahri, "Behavior of the magnetocaloric effect and critical exponents in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ manganite oxide," *Journal of Solid State Chemistry*, 215, pp. 193-200, 2014.
- [13]. V. B. Le, M. A. Nguyen, and N. H. N. Dao, "Influence of substitution Cu for Mn on critical parameters and magnetocaloric in the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$," *Journal of Science and Technology*, 52(3B), pp. 159-165, 2014.
- [14]. M. Kumaresavanji, C. T. Sous, A. Pires, A. M. Pereira, A. M. L. Lopes, and J. P. Araujo, "Room temperature magnetocaloric effect and refrigerant capacitance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanotube arrays," *Applied Physics Letters*, 105, pp. 083110, 2014.
- [15]. V. B. Le, "Influence of substitution some elements for Mn on electro-magnetic properties of perovskite $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ " Doctoral thesis for materials science – Institute of materials science, 2006.
- [16]. R. M'nassri, N. Chniba-Boudjada, and A. Cheikhrouhou, "3D-Ising ferromagnetic characteristics and magnetocaloric study in $\text{Pr}_{0.4}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ manganite," *Journal of Alloys and Compounds*, 640, pp. 183-192, 2015.