

Nghiên cứu sự thay đổi tính chất từ trong hệ hợp chất $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{MnO}_3$ khi thay thế Co cho Mn

Vũ Văn Khải^{1*}, Nguyễn Huy Sinh^{2,3}, Phạm Thế Tân², Chu Văn Tuấn²

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

²Khoa Khoa học 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 26/9/2017; ngày chuyển phản biện 29/9/2017; ngày nhận phản biện 2/11/2017; ngày chấp nhận đăng 10/11/2017

Tóm tắt:

Hợp chất $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ được thay thế Co cho Mn với hàm lượng $x = 0,05$ và $0,10$. Các mẫu được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Kết quả nghiên cứu nhiễu xạ tia X cho thấy, các mẫu chế tạo đều đơn pha thuộc cấu trúc perovskite dạng hexagonal. Nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C) được xác định bằng phép đo từ độ phụ thuộc nhiệt độ cho thấy, trên các đường cong $M(T)$ xuất hiện chuyển pha sắt từ - phản sắt từ (T_f) trong vùng nhiệt độ $T < T_C$. Mômen từ trên một đơn vị công thức được xác định từ các đường cong $M(H)$ là $3,45 \mu_B$ cho mẫu $x = 0,05$ và $3,42 \mu_B$ cho mẫu $x = 0,10$ ở $T = 5K$. Các đường cong $M(H)$ được làm khớp với hàm $M = M_s(1-a/H^n)$.

Từ khóa: Cạnh tranh tương tác SE-DE, chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C), mômen từ bão hòa (M_s), nhiệt độ đóng băng spin (T_f), phương pháp gốm.

Chỉ số phân loại: 1.3

Đặt vấn đề

Các hợp chất perovskite ABO_3 biểu hiện nhiều tính chất đa dạng. Khi thay thế một số nguyên tố khác vào vị trí A hoặc vị trí B, tính chất của vật liệu thay đổi vô cùng hấp dẫn, đặc biệt là các tính chất từ [1]. Những năm gần đây, một số tác giả nghiên cứu ảnh hưởng của sự thay thế Co cho Mn trong hợp chất $\text{La}_{0,67}\text{Pb}_{0,33}\text{MnO}_3$ [1-3] đã cho thấy: Sự thay thế vào vị trí Mn làm suy yếu tương tác trao đổi kép (DE) dẫn đến sự suy giảm nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C). Trong hệ hợp chất này, các tác giả cũng cho thấy: Đối với mẫu không pha tạp, nhiệt độ T_C lớn hơn nhiệt độ phòng. Hiệu ứng từ trở khổng lồ (CMR) đạt từ 15 đến 40% trong từ trường $H = 1T$ tại nhiệt độ $T = 2K$ [3]. Điều này đã mở ra khả năng ứng dụng lớn của hệ vật liệu trong việc làm lạnh từ, chế tạo các thiết bị đo từ trường và trong công nghiệp điện tử... Khi thay thế một lượng nhỏ của một vài kim loại chuyển tiếp như Co, Fe cho Mn, các tác giả nhận thấy cấu trúc vật liệu cũng thay đổi [1]. Vì vậy, vấn đề nghiên cứu ảnh hưởng của các kim loại 3d thay thế vào vị trí Mn trong hợp chất $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{MnO}_3$ vẫn là một đề tài hấp dẫn và cần được nghiên cứu sâu hơn.

Bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu về sự thay đổi các tính chất từ khi thay thế một lượng nhỏ Co cho Mn, đặc biệt là sự thay đổi mômen từ bão hòa trong hệ hợp chất

$\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05$ và $0,10$).

Nội dung nghiên cứu

Các mẫu nghiên cứu có thành phần danh định $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05$ và $0,10$) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Thành phần ban đầu gồm các ôxít như La_2O_3 , PbO , MnO và CoO có độ sạch 3N-4N được nghiền, trộn 2 giờ, sau đó sấy khô. Mẫu được ép thành viên, nung sơ bộ ở 600°C trong 12 giờ và để nguội theo lò. Các mẫu được nghiền lại, ép thành viên, nung ở nhiệt độ 850°C trong 24 giờ. Sau đó nung thiêu kết ở 1150°C trong 24 giờ trong không khí, ủ mẫu ở 650°C trong 12 giờ và để nguội theo lò trong không khí. Cấu trúc của tất cả các mẫu được kiểm tra bằng nhiễu xạ tia X (XPD) ở nhiệt độ phòng, kính hiển vi điện tử quét (SEM), các tính chất từ được xác định bằng phép đo từ kế mẫu rung (VSM) và giá trị mômen từ được xác định từ đường cong $M(H)$ ở 5K.

Kết quả và thảo luận

Cấu trúc tinh thể

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$). Nhận thấy rằng: Trên giản đồ không có các vạch lạ, điều này chứng tỏ mẫu đơn pha và các đỉnh nhiễu xạ đồng nhất với cấu trúc perovskite

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

The variation of magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{MnO}_3$ compounds with Co substitution for Mn

Van Khai Vu^{1*}, Huy Sinh Nguyen^{2,3}, The Tan Pham², Van Tuan Chu²

¹Faculty of Construction Mechanical Engineering, National University of Civil Engineering

²Faculty of Basic Sciences, Hung Yen University of Technical Education

³Faculty of Physics, VNU University of Science

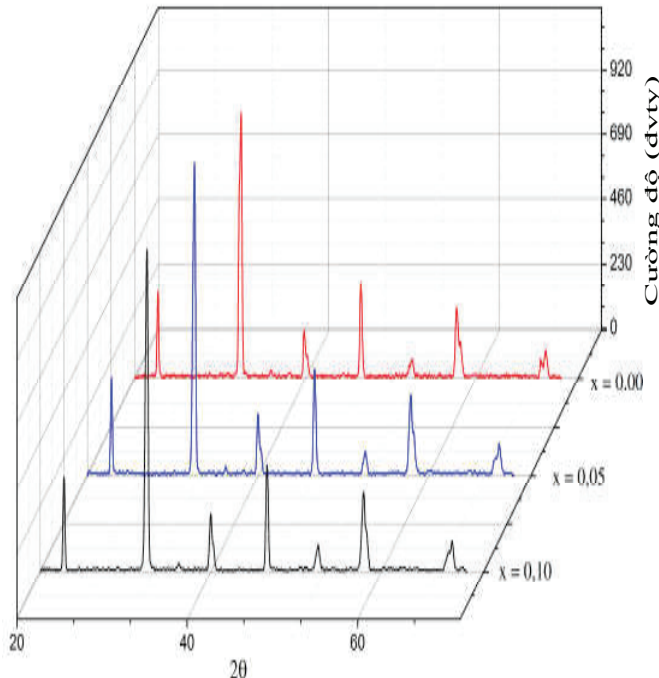
Received 26 September 2017; accepted 10 November 2017

Abstract:

The nominal compositions of $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compounds has been substituted by Co for Mn at the concentrations of $x = 0.05$ and 0.10 . The samples were prepared by solid-state reaction method. The results of X-ray diffraction showed all the fabricated samples were single-phase perovskites with a hexagonal structure. The phase transition temperature (T_c) from ferromagnetic to paramagnetic states was determined by magnetization measurements depending on temperatures. It was found that the ferromagnetic-antiferromagnetic phase transition occurred on $M(T)$ curves in the temperature range of $T < T_c$. The saturated magnetic moments of the samples were determined from the curves $M(H)$ with values of $3.42 \mu_B$ and $3.40 \mu_B$ for the samples of $x = 0.05$ and $x = 0.10$, respectively at $T = 5K$. The curves of $M(H)$ were well fitted with the function of $M = M_s(1-a/H^n)$.

Keywords: Double-Exchange interaction (DE), ferromagnetic-paramagnetic phase transition temperature, saturated magnetic moment, solid-state reaction method, spin-glass freezing temperature.

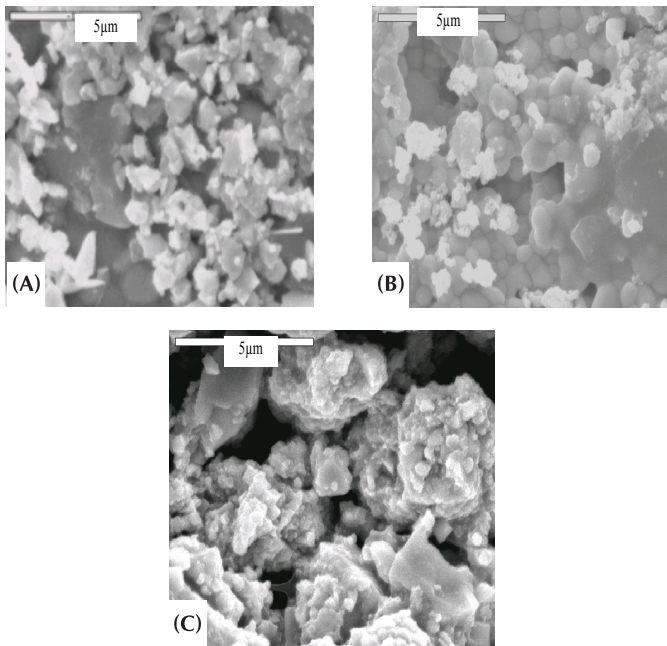
Classification number: 1.3



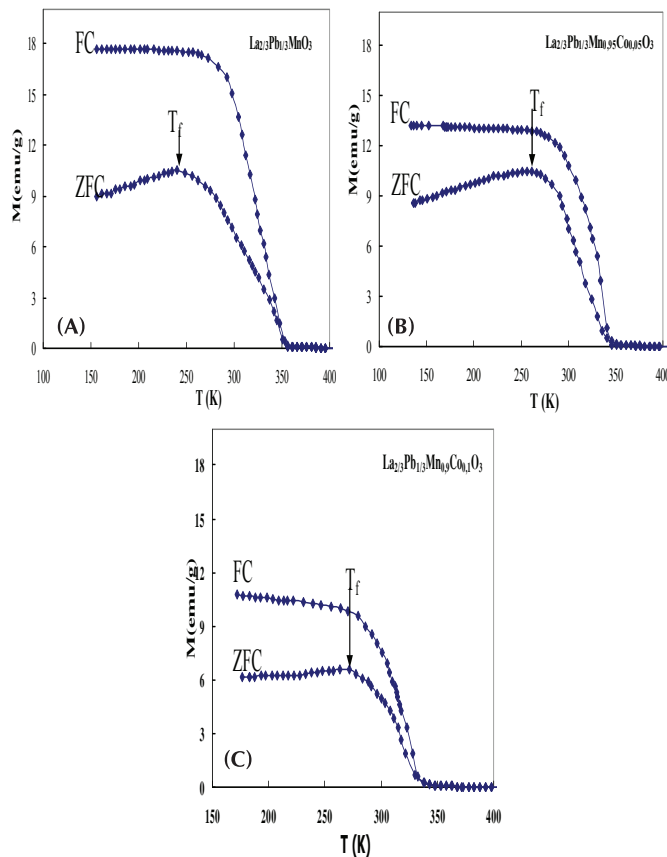
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ hợp chất $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,05$ và $0,10$).

dạng hexagonal. Từ giản đồ này, các thông số mạng đã được xác định. Kết quả cho thấy: Thể tích ô cơ sở của các mẫu giảm khi nồng độ thay thế Co tăng. Mẫu không pha tạp có thể tích ô cơ sở $V = 356,382 \text{ \AA}^3$, đối với mẫu pha tạp Co ở nồng độ $x = 0,10$ có $V = 354,340 \text{ \AA}^3$. Như vậy, dẫn nở mạng trong cấu trúc tinh thể đã làm xuất hiện sự méo mạng Jahn - Teller, nguyên nhân có thể là do sự thay đổi các hằng số mạng khi tăng nồng độ Co. Khi thay thế một lượng Mn bằng Co, một phần ion Mn^{3+} trong hợp chất được chuyển thành ion Mn^{4+} để cân bằng điện tích theo tương tác SE. Vì vậy tỷ số $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ giảm dần, dẫn đến làm giảm cường độ tương tác DE. Số nguyên tử Co được đưa vào trong hợp chất tương ứng với số Mn^{3+} chuyển thành Mn^{4+} .

Ảnh SEM của các mẫu nghiên cứu trên hình 2 cho thấy: Kích thước, hình dạng và sự phân bố các hạt trên bề mặt mẫu $x = 0,00$ là tương đối đồng đều (hình 2A), còn ở các hình 2B và 2C cho thấy có xuất hiện những lỗ hổng trên bề mặt mẫu. Nguyên nhân có thể được dự đoán là do nồng độ pha tạp Co tăng làm cho mạng tinh thể bị dẫn nở mạnh hơn.



Hình 2. Ảnh SEM của mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$: (A) với $x = 0,00$; (B) với $x = 0,05$ và (C) với $x = 0,10$.



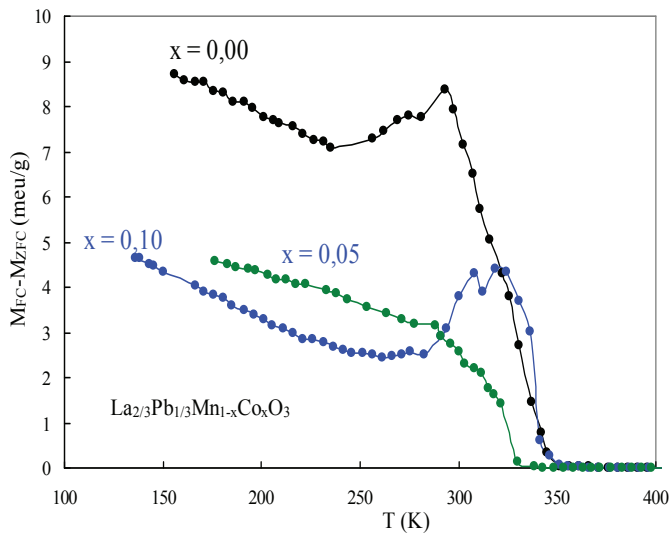
Hình 3. Đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ hệ mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$: (A) $x = 0,00$; (B) $x = 0,05$; (C) $x = 0,10$.

Tính chất từ

Hình 3 biểu diễn các đường từ độ phụ thuộc nhiệt độ của các mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00-0,10$) đo theo chế độ làm lạnh có từ trường (FC) và làm lạnh không từ trường (ZFC). Tất cả các đường cong $M(T)$ đều tồn tại chuyển pha từ trạng thái sắt từ sang trạng thái thuận từ tại điểm chuyển pha Curie (T_c). Các giá trị T_c được xác định từ đường cong $M(T)$ (xem bảng 1) cho thấy: Khi thay thế Co cho Mn, nhiệt độ chuyển pha Curie (T_c) giảm đều từ 355K ở mẫu $x = 0,00$ xuống 347K ở mẫu $x = 0,10$. Như vậy, khi nồng độ Co tăng lên làm cho tỷ số $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ giảm, gây nên quá trình nhảy điện tử từ mức e_g sang mức t_{2g} . Kết quả này làm cho nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ giảm theo sự tăng của nồng độ thay thế Co [4]. Từ hình 3 còn nhận thấy: Các đường cong FC và ZFC tách nhau rõ rệt trong vùng nhiệt độ $T < T_c$. Bản chất của vấn đề này là do sự khác nhau của hai quá trình làm lạnh mẫu khi có từ trường và khi không có từ trường. Khi mẫu được làm lạnh trong từ trường (FC), các spin hỗn loạn và linh động ở trạng thái thuận từ được định hướng trong từ trường. Trong quá trình mẫu bị làm lạnh, các spin này bị đóng băng nhưng vẫn còn những định hướng cũ, nên giá trị từ độ của đường FC thường lớn hơn giá trị từ độ của đường ZFC. Mặt khác, sự tách nhau giữa hai đường ZFC và FC ở vùng nhiệt độ thấp ($T < T_c$) còn được lý giải bởi trong mẫu còn tồn tại dị hướng từ nguyên thủy.

Trên các đường cong ZFC (hình 3) đối với tất cả các mẫu nghiên cứu đều quan sát được một giá trị cực đại tương ứng với nhiệt độ đóng băng spin T_f . Ở vùng nhiệt độ thấp hơn T_f ($T < T_f$), vật liệu biểu hiện trạng thái giống đám thủy tinh. Khi $T_f < T < T_c$, vật liệu ở trạng thái sắt từ. Biểu hiện trạng thái giống đám thủy tinh ở vùng nhiệt độ thấp ($T < T_f$) được X.G. Li và các cộng sự [5] cho là: Ở nhiệt độ thấp, các ion Co^{3+} tồn tại ở trạng thái spin thấp (LS) với cấu hình $t_{2g}^6 e_g^0$

giống như chất nghịch từ. Sự có mặt của các ion Co^{3+} dẫn tới việc phá vỡ trạng thái sắt từ hoặc làm nghiêng các spin ngăn cản sự hình thành trạng thái sắt từ. Nghĩa là các ion Co^{3+} khi thay thế Mn^{3+} đã làm loãng phân mạng từ trong hợp chất ở dưới vùng nhiệt độ chuyển pha Curie [6]. Sự tồn tại một cực đại trên các đường cong ZFC còn cho biết rằng dưới nhiệt độ T_c có sự cạnh tranh giữa các loại tương tác: Tương tác siêu trao đổi (SE) và tương tác trao đổi kép (DE), tương tác phản sắt từ và tương tác sắt từ. Dưới nhiệt độ T_f , tương tác phản sắt từ chiếm ưu thế và tương tác này yếu dần về phía nhiệt độ cao, thay vào đó là tương tác sắt từ (DE).



Hình 4. Hiệu mô men từ MFC - MZFC phụ thuộc nhiệt độ của hệ $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

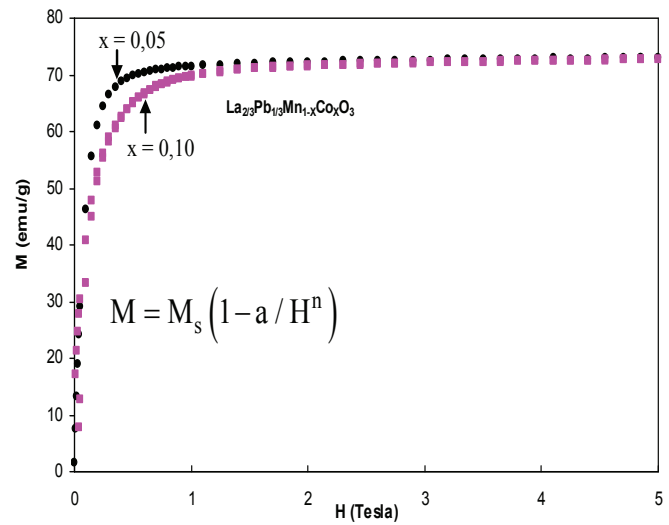
Hình 4 biểu diễn hiệu mômen từ $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$ phụ thuộc vào nhiệt độ. Khi nghiên cứu tính chất từ trong hệ hợp chất $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, N. Gayathri và cộng sự [6] cho rằng: Ở dưới nhiệt độ chuyển pha T_C , trạng thái sắt từ của mẫu còn phụ thuộc vào ΔM . Khi ΔM nhỏ thì trạng thái sắt từ bền vững hơn và ít bị ảnh hưởng do nhiệt độ. Từ hình 4 còn nhận thấy: Khi nồng độ thay thế Co tăng thì ΔM giảm trong vùng nhiệt độ $T < 280$ K và ΔM tăng dần về phía nhiệt độ thấp.

Mômen từ bão hòa

Hình 5 là các đường cong từ độ phụ thuộc vào từ trường của các mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05$ và $0,10$) tại nhiệt độ $T = 5$ K. Mômen từ bão hòa (M_s) đã được xác định và đưa ra trong bảng 1. Từ đường cong này kết hợp với lý thuyết Langevin, chúng tôi đã xác định được mômen từ hiệu dụng (μ_{eff}) trong các mẫu pha tạp.

Bảng 1. Giá trị mômen từ bão hòa (M_s), mômen từ tính trên một đơn vị công thức (μ_{eff}) và nhiệt độ chuyển pha T_C của hệ $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05$ và $0,10$).

Mẫu	M_s (emu/g)	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$	T_C (K)	a	n
$\text{La}_{0,67}\text{Pb}_{0,33}\text{MnO}_3$	77,9	3,66	355	-	-
$\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$	72,8	3,45	350	0,0193	0,91
$\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$	72,0	3,42	347	0,0425	0,99



Hình 5. Đường cong $M(H)$ của các mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ tại 5K.

Theo lý thuyết Langevin, mômen từ của Mn trong cấu trúc bát diện được xác định bằng biểu thức: $\mu = g\mu_B$. Trong đó, $g = 2$, $\mu_B = 9,27.10^{-21}$ (emu/g). Kết quả tính toán thu được đối với mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{MnO}_3$ là $\mu = 3,67 \mu_B$. Từ đường cong $M(H)$ trên hình 5 và áp dụng công thức tính mômen từ trên một đơn vị công thức $\mu_{\text{eff}} = \frac{M_s \cdot W}{N_A \cdot \mu_B}$, với W là khối lượng

mol của hợp chất, $N_A = 6,022.10^{23}$ (nguyên tử/mol) [7], chúng tôi đã xác định được μ_{eff} đưa ra trong bảng 1. Nhận thấy mômen từ bão hòa (M_s), mômen từ tính trên một đơn vị công thức (μ_{eff}) đều giảm theo sự tăng của nồng độ Co. Kết quả này là một minh chứng cho sự suy giảm trạng thái từ trong hệ $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ khi nồng độ thay thế Co cho Mn tăng lên.

Sự thay đổi của mômen từ phụ thuộc vào từ trường ở nhiệt độ $T = 5$ K đã được chúng tôi làm khớp với hàm $M = M_s(1 - a/H^n)$ với các giá trị a và n được xác định bằng phần mềm Origin. Kết quả tính toán được đưa ra trong bảng 1.

Giá trị của a phụ thuộc vào nồng độ thay thế Co, nó liên quan tới sự ổn định của pha từ trong hợp chất [7]. Với mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$ do có a nhỏ nên đường cong $M(H)$ tăng mạnh và gần như vuông góc với đường mômen từ khi đạt đến trạng thái bão hòa. Đối với mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$ có a lớn hơn nên trạng thái bão hòa trong mẫu xảy ra chậm hơn.

Kết luận

Các kết quả nghiên cứu trên hệ hợp chất $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,05$ và $0,10$) đã cho thấy vai trò quan trọng trong thay đổi cấu trúc và sự méo mạng Jahn-Teller của khung bát diện MnO_6 khi thay thế Co cho Mn. Sự thay thế trực tiếp này đã làm ảnh hưởng rõ rệt tới tính chất từ trong hệ hợp chất. Đó là trạng thái sắt từ giảm, dẫn đến có sự cạnh tranh các tương tác SE và DE làm cho nhiệt độ chuyển pha T_C giảm. Chúng tôi đã xác định được mômen từ bão hòa (M_s) và mômen từ tính trên một đơn vị công thức (μ_{eff}) tại $T = 5\text{K}$. Nhận thấy rằng các giá trị này giảm khi nồng độ thay thế Co tăng. Kết quả này khẳng định sự suy giảm trạng thái sắt từ trong sự cạnh tranh tương tác SE-DE khi thay thế Co cho Mn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N. Dhahri, et al. (2010), "Structural, magnetic and electrical properties of $\text{La}_{0,67}\text{Pb}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$)", *Journal of Alloys and Compounds*, **496**, pp.69-74.
- [2] G. Gritzner, et al. (2008), "Preparation, structure and properties of $\text{La}_{0,67}\text{Pb}_{0,33}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_{3,5}$ ", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **90**, pp.359-365.
- [3] M. Zentková, et al. (2010), "Pressure effect on magnetic properties of $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}(\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics", *High Pressure Research*, **30(1)**, pp.12-16.
- [4] V.V. Khai, et al. (2008), "Electronic and magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compounds", *VNU Journal of Science, Mathematics-Physics*, **24(15)**, pp.224-228.
- [5] X.G. Li, et al. (1999), "Field-induced crossover from cluster-glass to ferromagnetic state in $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ ", *Journal of Applied Physics*, **85(3)**, pp.1663-1666.
- [6] N. Gayathri, et al. (1997), "Electrical transport, magnetism, and magnetoresistance in ferromagnetic oxides with mixed exchange interactions: A study of the $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ system", *Physical Review B*, **56**, p.1345.
- [7] S.L. Young, et al. (2010), "Magnetization Processes of $(\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3)_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$ Composites", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **23**, pp.953-956.