

PHA GRIFFITH VÀ ƯỚC LƯỢNG HIỆU ỨNG TỪ NHIỆT TRONG VẬT LIỆU NA NÔ $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$

Phạm Thanh Phong¹, Phạm Hồng Nam², Tạ Ngọc Bách², Lưu Hữu Nguyên³,
Lê Viết Báu⁴, Lê Thị Tuyết Ngân⁵, Nguyễn Văn Đăng^{5*}

¹*Viện tiên tiến Khoa học Vật liệu – ĐH Tôn Đức Thắng,*

²*Viện Khoa học Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,*

³*Trường Đại học Khánh Hòa,*

⁴*Trường Đại học Hồng Đức, ⁵Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên*

TÓM TẮT

Pha Griffith và hiệu ứng từ nhiệt trong vật liệu nano $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ đã được nghiên cứu một cách chi tiết. Biến thiên entropy từ và biến thiên nhiệt dung riêng đã được tính toán bằng mô hình hiện tượng luận, dựa trên số liệu $M(T)$ của mẫu. Giá trị lớn nhất của biến thiên entropy từ trong từ trường 12 kOe là 0,95 J/kg.K. Kết quả trên cho thấy vật liệu nano $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ hứa hẹn tiềm năng ứng dụng trong kỹ thuật làm lạnh bằng từ tính. Ngoài ra sự trùng lặp thành đường cong duy nhất của biến thiên entropy từ tại các từ trường khác nhau chứng tỏ chuyển pha từ của vật liệu là chuyển pha loại hai. Sự xuất hiện pha Griffith đã làm tăng cường hiệu ứng từ nhiệt trong mẫu.

Từ khóa: vật liệu từ tính; nano manganites; pha Griffith; hiệu ứng từ nhiệt; $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$.

Ngày nhận bài: 20/5/2019; Ngày hoàn thiện: 18/9/2019; Ngày đăng: 01/10/2019

GRIFFITHS PHASE AND PREDICTION OF MAGNETOCALORIC EFFECT IN $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ NANOPARICLES

Pham Thanh Phong¹, Pham Hong Nam², Ta Ngoc Bach², Luu Huu Nguyen³,
Le Viet Bau⁴, Le Thi Tuyet Ngan⁵, Nguyen Van Dang^{5*}

¹*Advanced Institute of Materials Science - Ton Duc Thang University,*

²*Institute of Materials Science - Vietnam Academy of Science and Technology*

³*University of Khanh Hoa, ⁴Hong Duc University*

⁵*University of Sciences - TNU*

ABSTRACT

Griffith phase and the magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ nanoparticles have been studied in detail. The magnetic entropy change and the magnetization-related change of the specific heat were calculated using the phenomenological model from the temperature dependence of magnetization $M(T)$ data of the sample. The maximum magnetic entropy change ($-\Delta S_M^{\max}$) was found to be 0,95 J/kg.K for $H = 12$ kOe, making this material a suitable candidate for magnetic refrigeration applications. A master curve of the magnetic entropy change confirmed the second order of the magnetic phase transition. The appearance of Griffith phase enhances the magnetocaloric effect in the sample.

Keywords: magnetic materials, nanomanganites, Griffiths phase, magnetocaloric effect, $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$

Received: 20/5/2019; Revised: 18/9/2019; Published: 01/10/2019

* Corresponding author. Email: dangnv@tnus.edu.vn

1. Giới thiệu

Các vật liệu manganites $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$, (R và A là các nguyên tố đất hiếm, tuy nhiên A cũng có thể là các nguyên tố kim loại khác) đã thu hút sự quan tâm đặc biệt không chỉ trong nghiên cứu thực nghiệm mà cả nghiên cứu lý thuyết kể từ khi hiệu ứng từ điện trở khổng lồ (Colossal Magnetoresistance - CMR) được phát hiện ra trong chúng. Tương tác trao đổi kép, hiệu ứng Jahn-Teller và tách pha đã giải thích thành công sự hình thành CMR trong các vật liệu này [1-3]. Một số nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng do sự tách pha nên sự cạnh tranh giữa pha kim loại-sắt từ và điện môi-thuận từ không chỉ xảy ra trong các vật liệu đa tinh thể mà ngay cả trong vật liệu đơn tinh thể [4]. Bổ sung vào các lời giải thích trên, một vài tác giả còn cho rằng hiệu ứng CMR là do sự dập tắt các trạng thái bất trật tự, do đó tạo nên những trạng thái sắt từ cục bộ trong pha thuận từ [1, 5]. Tính chất dị thường này tồn tại trong dải nhiệt độ $T_C^{rand} < T < T_G$, trong đó T_C^{rand} là nhiệt độ bất trật tự phụ thuộc vào trật tự sắt từ và T_G là nhiệt độ Griffith. Do sự phân tán của các cụm spin sắt từ trong pha thuận từ nên trật tự sắt từ khoảng gần cục bộ tồn tại trong mẫu và hình thành nên một pha từ mới được gọi là pha Griffith (GP) [6-7]. Griffith đã chứng minh về mặt lý thuyết rằng xác suất tồn tại các cụm sắt từ trong vùng nhiệt độ $T_C < T < T_G$ là có thể xảy ra và tính chất dị thường này chỉ tồn tại trong các mẫu sắt từ Ising pha loãng ngẫu nhiên [8]. Hầu hết các manganites pha tạp là hệ từ tính tuân theo mô hình ngẫu nhiên ba chiều (3D) Heisenberg hơn là mô hình Ising. Điều này có nghĩa rằng trong các hệ manganite trộn pha, tồn tại trạng thái tương tự như thuận từ Heisenberg trong khoảng nhiệt độ trên T_C không thể được gọi là pha Griffith theo nghĩa hẹp. Tuy nhiên nhiều báo cáo gần đây cho thấy pha Griffith xuất hiện trong các manganite như $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [9], $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [7, 10], $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [11], $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ [12], $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [13], $\text{La}_{0.7-x}\text{Dy}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [14],

$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_3$ [15], $\text{Nd}_{0.45}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ [16], $\text{La}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [17] ngay cả khi tính chất từ của nó có thể được mô tả bằng các mô hình trường trung bình, Heisenberg hoặc trường trung bình tam tới hạn (Tricritical mean-field model). Tuy nhiên pha Griffith chỉ xuất hiện trong dải nồng độ thay thế nhất định. Ví dụ cho $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, pha Griffith chỉ xuất hiện trong dải nồng độ $0.18 \leq x \leq 0.33$, ngoại trừ mẫu với $x = 0.20$ [10]; trường hợp $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, pha Griffith chỉ xuất hiện trong vùng $0.06 \leq x \leq 0.16$ [9], trong khi pha Griffith chỉ xuất hiện trong vùng $0.1 \leq x \leq 0.33$ cho trường hợp $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ [12]. Mặc dầu còn có nhiều ý kiến khác nhau [18,19] song phần lớn các báo cáo gần đây đều giải thích sự xuất hiện pha Griffith trong các manganite pha tạp là do sự kết hợp giữa hiệu ứng ứng suất do sự không vừa khớp bán kính ion tại vị trí thay thế và sự dập tắt các bất trật tự trong mẫu, điều này tạo nên các spin sắt từ trong vùng thuận từ [11-19]. Như vậy, các kiểu bất trật tự khác nhau có thể sinh ra các trạng thái GP khác nhau bao gồm cả độ bất trật tự cao của các vật liệu đa tinh thể. Về sau, một số báo cáo còn cho thấy pha Griffith còn xuất hiện trong các vật liệu nano manganite như, $\text{Sm}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ [19], $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ [20], $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [21], $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ [22], $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ [23]. Các hiệu ứng bề mặt và sự tách pha trên bề mặt các hạt nano từ được cho là nguyên nhân gây ra sự xuất hiện của pha Griffith trong các hệ nano [24]. Tuy nhiên theo hiểu biết của chúng tôi, cho đến nay chưa có một công trình nào nghiên cứu về pha Griffith trong vật liệu nano $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$.

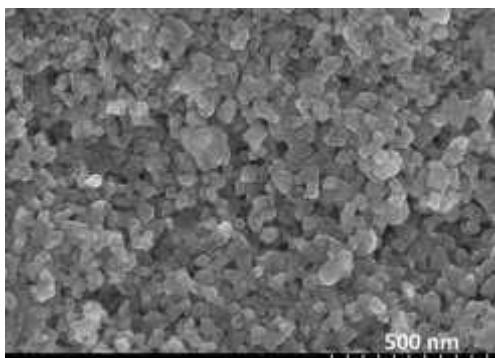
Một tính chất thú vị khác trong các manganites là tồn tại độ biến thiên entropy từ lớn ngay tại nhiệt độ Curie hơn hẳn kim loại Gd [25, 26], đặc biệt sự thay đổi này là lớn nhất trong các manganite có đặc trưng từ điện trở khổng lồ [27-29]. Do đó đánh giá độ biến thiên entropy từ (ΔS_M) và biến thiên nhiệt độ đoạn nhiệt (ΔT_{ad}) của vật liệu cho phép ta

xác định tiềm năng ứng dụng của chúng trong kỹ thuật làm lạnh. Thông thường các đại lượng này thường được xác định thông qua phép đo sự phụ thuộc từ độ theo từ trường $M(H)$ của mẫu. Tuy nhiên phương pháp đo này tốn thời gian và khá tốn kém. Vì vậy một phương pháp khác hiệu quả và ít tốn kém hơn là tính toán các đại lượng trên thông qua phép đo sự phụ thuộc từ độ theo nhiệt độ $M(T)$ trong các từ trường khác nhau. Phương pháp này được sử dụng trong một vài công trình gần đây và thể hiện nhiều ưu thế nổi trội [30, 31].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu về sự xuất hiện pha Griffith và hiệu ứng từ nhiệt trong vật liệu nano $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$. Mỗi liên hệ giữa chúng được phân tích một cách chi tiết.

2. Phương pháp thực nghiệm

Vật liệu $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ được chế tạo bằng phương pháp sol-gel (được chúng tôi mô tả chi tiết trong [22, 23]). Bột thu được sau quá trình này được ép thành viên và nung nóng ở nhiệt độ 900 °C trong thời gian 5 giờ, sau đó làm nguội về nhiệt độ phòng. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy mẫu có cấu trúc trực thoi (orthorhombic). Các phép đo từ độ theo nhiệt độ được thực hiện trên hệ đo các tính chất vật lý (Physical Property Measurement Systems –PPMS).

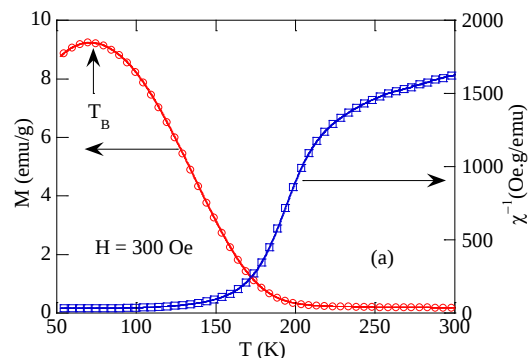


Hình 1. Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) của $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$

3. Kết quả và bàn luận

Hình 1 trình bày ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường của mẫu $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$. Các hạt tương đối đồng đều, kích thước trung bình cỡ

50 nm. Một vài hạt kết dính với nhau tạo thành các đám hạt. Tuy nhiên hầu như các hạt đều tồn tại dưới dạng đơn, phân tán.



Hình 2. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ và nghịch đảo độ cảm từ một chiều của $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ đo tại 300 Oe

Hình 2 trình bày sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ $M(T)$ và nghịch đảo độ cảm từ một chiều ($\chi^{-1}(T) = H/M$) của mẫu được đo trong từ trường 300 Oe. Có thể nhận thấy có sự xuất hiện nhiệt độ khóa (T_B) trên đường $M(T)$ của mẫu. Đây là đặc trưng chung cho các mẫu nano siêu thuận từ [19]. Ngoài ra từ đường $\chi^{-1}(T)$ có thể nhận thấy trong vùng thuận từ, bắt đầu khoảng từ nhiệt độ 250 K, hệ không còn tuân theo định luật Curie-Weiss:

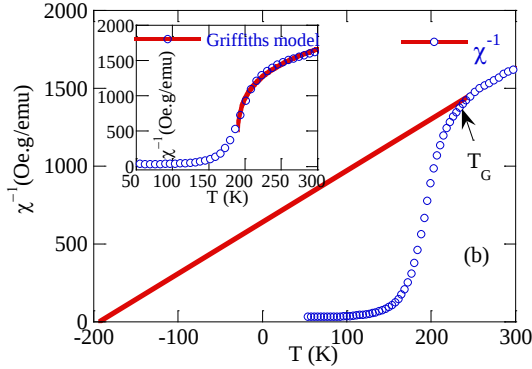
$$\chi^{-1} = \frac{(T - \theta_W)}{C} \quad (1)$$

trong đó θ_W là nhiệt độ Weiss và C là hằng số Curie. Sự lệch khỏi quy luật tuyến tính Curie-Weiss là do sự xuất hiện các cụm sắt từ trong vùng thuận từ của vật liệu làm phát sinh một pha từ mới gọi là pha Griffiths hoặc có thể là do sự tồn tại các polaron từ trong vùng này [8]. Do đó để kiểm tra thực sự đây là pha Griffiths trong mẫu hay là các polaron từ tính, chúng tôi sử dụng mô hình pha Griffiths được mô tả bởi:

$$\chi^{-1} \approx (T - T_C^{\text{rand}})^{1-\lambda}, 0 \leq \lambda \leq 1 \quad (2)$$

trong đó T_C^{rand} là nhiệt độ bất trật tự phụ thuộc vào trật tự sắt từ để tìm kiếm các thông số có liên quan. Hình phụ phía trên bên trái của hình 3 là đường làm khớp theo phương trình (2). Giá trị tìm được của T_C^{rand} và λ lần lượt là 189 K và 0.77. Giá trị của λ phù hợp

với điều kiện xuất hiện GP trong các manganites. Sự xuất hiện của GP trong nano $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ có thể là do sự cạnh tranh của tương tác sắt từ và phản sắt từ trên lớp vỏ làm phát sinh những cụm sắt từ trong vùng thuận từ của vật liệu [24]. Đặc biệt giá trị âm của $\theta_W = -200$ K cho thấy dự đoán này là hoàn toàn chính xác.



Hình 3. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo độ cảm từ một chiều của $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ đo tại 300 Oe. Đường thẳng là đường làm khớp theo luật Curie-Weiss. Hình phụ phía trên chỉ đường làm khớp theo mô hình Griffith

Sự xuất hiện GP trong vật liệu nano $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ ảnh hưởng như thế nào đến các tính chất từ tính và mối tương quan của nó với hiệu ứng từ nhiệt? Trong phần này, các thông số liên quan đến hiệu ứng từ nhiệt sẽ được xem xét đánh giá bằng cách sử dụng lý thuyết trường phân tử.

Theo nhiệt động lực học phân tử, biến thiên entropy từ của vật liệu từ tính trong từ trường được biểu diễn bởi công thức:

$$\Delta S_M = \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (3)$$

Từ phương trình Maxwell, entropy từ và từ độ của mẫu liên hệ với nhau bởi biểu thức:

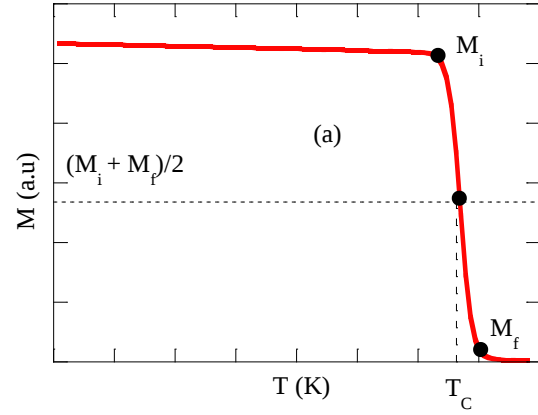
$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \quad (4)$$

Từ (3) và (4), biến thiên entropy từ được tính bởi:

$$\Delta S_M = \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (5)$$

Mặt khác, theo lý thuyết trường phân tử, sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ trong vật liệu sắt từ được cho bởi:

$$M(T) = Ng\mu_B \tanh\left(\frac{gJ\mu_B\lambda_m}{k_B T}\right) \quad (6)$$



Hình 4. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ trong từ trường không đổi (minh họa cho đại lượng trong phương trình (7))

Một cách gần đúng, phương trình (6) có thể viết thành:

$$M(T) = \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) \tanh[A(T_C - T)] + BT + C \quad (7)$$

M_i và M_f là giá trị từ độ tại thời điểm đầu và cuối của quá trình chuyển pha sắt từ - thuận từ của mẫu như được minh họa trong hình 4. Ngoài ra, A , B và C trong công thức (7) liên hệ với nhau bởi:

$$A = \frac{2 \left(B - \frac{dM}{dT} \right)_{T=T_C}}{M_i - M_f} \quad (8)$$

$$C = \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) - BT_C \quad (9)$$

Đạo hàm biểu thức (7) theo nhiệt độ ta có:

$$\frac{dM}{dT} = -AM \operatorname{sech}^2[A(T_C - T)] + B \quad (10)$$

với lưu ý là $M = \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right)$

Thay biểu thức (10) vào (5), ta được:

$$\Delta S_M = \int_0^{H_{\max}} (-AM \operatorname{sech}^2[A(T_C - T)] + B) dH \quad (11)$$

Lấy tích phân biểu thức (11), ta được:

$$\Delta S_M = (-AM \operatorname{sech}^2[A(T_C - T)] + B) H_{\max} \quad (12)$$

Tại nhiệt độ Curie ($T = T_C$), biến thiên entropy từ đạt cực đại và có giá trị:

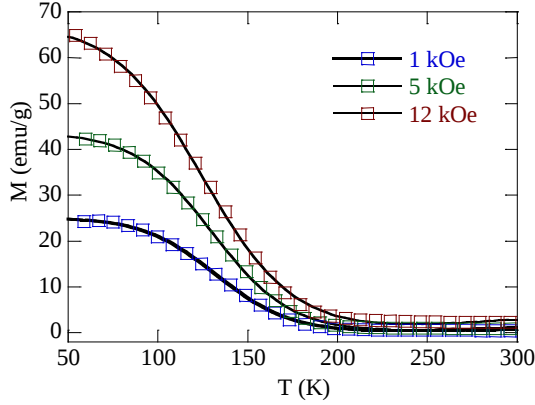
$$\Delta S_S^{\max} = (-AM + B) H_{\max} \quad (13)$$

Biến thiên nhiệt dung của vật liệu được tính bởi:

$$\Delta C_{P,H} = T \frac{\delta \Delta S_M}{\delta T} \quad (14)$$

Từ phương trình (1), $\Delta C_{P,H}$ có thể được xác định bởi biểu thức:

$$\Delta C_{P,H} = -TA^2(M_i - M_f) \operatorname{sech}^2(A(T_C - T)) \times \tanh(A(T_C - T)) H_{max} \quad (15)$$



Hình 5. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ trong các từ trường 1 kOe, 5 kOe và 12 kOe và đường làm khớp theo phương trình (7)

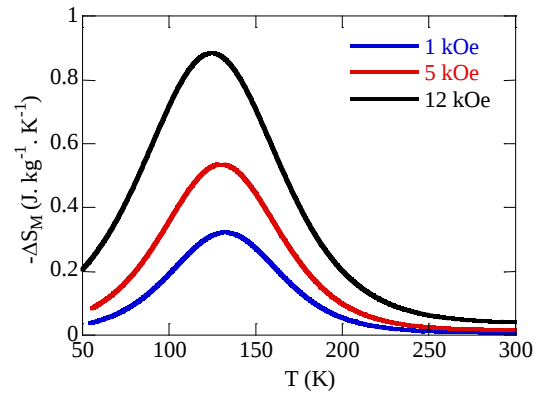
Sử dụng các phương trình trên chúng ta có thể tính được biến thiên entropy từ và biến thiên nhiệt dung của vật liệu. Hình 5 trình bày sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ trong các từ trường 1 kOe, 5 kOe và 12 kOe và đường làm khớp theo phương trình (7). Có thể thấy đường làm khớp khá phù hợp với giá trị thực nghiệm, điều này cho thấy mô hình lý thuyết trên là phù hợp để tính toán các thông số của hiệu ứng từ nhiệt. Các giá trị của M_i , M_f , T_C , B và $S_C = \left. \frac{dM}{dT} \right|_{T=T_C}$ được chỉ ra trong bảng 1.

Bảng 1. Các thông số rút ra từ việc làm khớp theo phương trình (7) cho mẫu $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ trong các từ trường 1.5 và 12 kOe

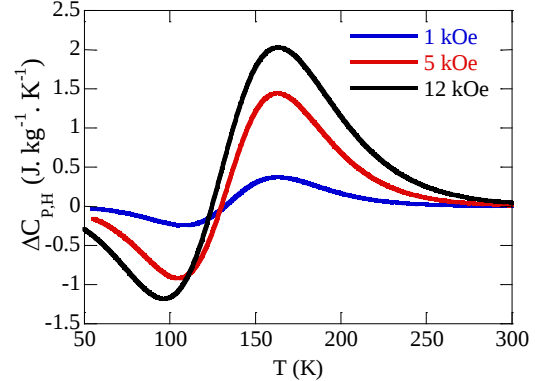
H (kOe)	M_i (emu/g)	M_f (emu/g)	T_C (K)	B (emu/gK)	S_C (emu/gK)
1	27.384	0.8978	132	0.00749	-0.6129
5	47.647	1.1416	130	0.01483	-1.0102
12	73.175	0.1070	125	0.02994	-1.3522

Sự phụ thuộc nhiệt độ của ΔS_M cho mẫu $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ trong các từ trường 1 kOe, 5 kOe và 12 kOe tính từ biểu thức (12) được chỉ ra trong hình 6. Giá trị cực đại của biến thiên entropy từ thu được tại từ trường 12 kOe từ biểu thức (13) là $\Delta S_S^{max} = 0.95 \text{ J/kg.K}$. Giá trị này gần bằng với giá trị 1.01 J/kg.K trong

từ trường 12 kOe của mẫu khối $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ [31] và 1.5 J/kg.K trong từ trường 1 kOe của mẫu khối $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.125}\text{Ca}_{0.1255}\text{MnO}_3$ [32]. Cả hai mẫu đều được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Thông thường sự thay đổi lớn của biến thiên entropy từ trong các manganite có nguồn gốc từ sự thay đổi nhanh của từ độ quanh T_C . Rõ ràng khi có sự xuất hiện GP tại vùng thuận từ tức là tồn tại các cụm sắt từ trên nhiệt độ T_C , sự thay đổi này càng xảy ra nhanh hơn, nên làm xuất hiện giá trị lớn của ΔS_S^{max} .



Hình 6. Sự phụ thuộc nhiệt độ của biến thiên entropy từ của $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ trong các từ trường 1,5 và 12 kOe (tính theo phương trình (12))



Hình 7. Sự phụ thuộc nhiệt độ của biến thiên nhiệt dung của $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ trong các từ trường 1.5 và 12 kOe (tính theo phương trình (15))

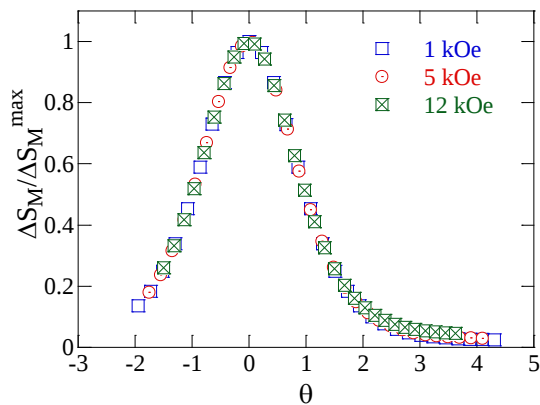
Hình 7 chỉ ra sự phụ thuộc nhiệt độ của $\Delta C_{P,H}$ được tính từ biểu thức (15). Như có thể nhìn thấy trên hình, giá trị của $\Delta C_{P,H}$ thay đổi từ âm sang dương quanh nhiệt độ Curie. Tổng giá trị tuyệt đối của 2 cực trị của $\Delta C_{P,H}$ càng lớn càng ảnh hưởng đến chu trình biến đổi nhiệt của hệ

thống làm lạnh. Trong trường hợp của chúng tôi giá trị này vào khoảng 3.5 J/kg.K trong từ trường 12 kOe. Đây là một giá trị khá lớn nếu so sánh với các manganites khác [26], do đó vật liệu $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ hứa hẹn tiềm năng ứng dụng trong kỹ thuật làm lạnh.

Gần đây, Franco và cộng sự [33] đã đề xuất mô hình hiện tượng luận để nghiên cứu nguồn gốc chuyển pha trong các vật liệu từ. Theo mô hình này, nếu tất cả các đường cong $\Delta S_M(T)$ tại các từ trường khác nhau chồng lấp vào một đường duy nhất trong một hệ tọa độ thích hợp, thì chuyển pha từ tính của vật liệu là chuyển pha loại hai, ngược lại là chuyển pha loại một. Do đó để kiểm tra loại chuyển pha của mẫu, chúng tôi đã sử dụng hệ tọa độ mới với $\theta = \pm 1$ được mô tả bởi phương trình:

$$\theta = \begin{cases} -(T - T_c)/(T_{r1} - T_c); & T \leq T_c \\ (T - T_c)/(T_{r2} - T_c); & T > T_c \end{cases} \quad (16)$$

để xây dựng sự phụ thuộc của ΔS_M vào nhiệt độ tương đối. Ở đây T_{r1} và T_{r2} là nhiệt độ tại giá trị $\Delta S_M^{\max}/2$.



Hình 8. Các đường cong của $\Delta S_M/\Delta S_M^{\max}$ trong các từ trường 1.5 và 12 kOe trong hệ tọa độ mới của mẫu $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$

Hình 8 trình bày các đường cong $\Delta S_M/\Delta S_M^{\max}$ của $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ trong hệ tọa độ mới. Có thể nhận thấy rằng các đường cong này chồng lấp lên nhau chứng tỏ chuyển pha từ của hệ là chuyển pha loại hai.

4. Kết luận

Tóm lại, chúng tôi đã nghiên cứu sự xuất hiện pha Griffith và hiệu ứng từ nhiệt của vật liệu

nano $\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{MnO}_3$ trong các từ trường 1, 5 và 12 kOe bằng mô hình hiện tượng luận. Pha Griffith đã ảnh hưởng đến tính chất từ của vật liệu và làm tăng cường giá trị của biến thiên entropy từ và biến thiên nhiệt dung của vật liệu. Điều này có nhiều ý nghĩa trong việc ứng dụng của vật liệu cho kỹ thuật làm lạnh bằng vật liệu từ.

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 103.02-2016.12.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A. J. Millis, P. B. Littlewood, B. I. Shraiman, "Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 74, pp. 5144-5147, 1995.
- [2]. Dagotto E. (ed), *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, Berlin: Springer, 1995.
- [3]. M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, S.-W. Cheong, "Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites", *Nature*, Vol. 399, pp. 560-563, 1999.
- [4]. J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. del Moral, Z. Arnold, "Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites", *Nature*, Vol. 386, pp. 256-259, 1997.
- [5]. J. Burgi, M. Mayr, V. Martin-Mayor, A. Moreo, E. Dagotto, "Colossal effects in transition metal oxides caused by intrinsic inhomogeneities", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87 pp. 277202 (4 pages), 2001.
- [6]. A. J. Millis, "Cooperative Jahn-Teller effect and electron-phonon coupling in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ", *Phys. Rev. B*, Vol. 53, pp. 8434-8441, 1996.
- [7]. M. B. Salamon, P. Lin, S. H. Chun, "Colossal Magnetoresistance is a Griffiths Singularity", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 88, pp. 197203 (4 pages), 2002.
- [8]. R. B. Griffiths, "Nonanalytic behavior above the critical point in a random Ising ferromagnet", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 23, pp. 17-19, 1969.
- [9]. J. Deisenhofer, D. Braak, H. A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R. M. Eremina, V. A. Ivashin, A. M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura, Y. Tokura, "Observation of a Griffiths

- Phase in Paramagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 95, pp. 257202 (4 pages), 2005.
- [10]. W. J. Jiang, X. Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii, R. Privezentsev, "The evolution of Griffiths-phase-like features and colossal magnetoresistance in sulator boundary", *J. Phys.: Condens. Matter.*, Vol. 21, pp. 415603(15 pages), 2009.
- [11]. Y. Ying, T. W. Eom, N. V. Dai, Y. P. Lee, "Magnetic properties and Griffiths singularity in $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ", *J. Magn. Magn. Mater.*, 323, pp. 94–100, 2011.
- [12]. W. J. Jiang, X. Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii, K. Glazyrin, "Griffiths phase and critical behavior in single-crystal $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$: Phase diagram for $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ $x < 0.33$ ", *Phys. Rev. B*, Vol. 77, pp. 064424 (7 pages), 2008.
- [13]. P. Tong, B. Kim, D. Kwon, T. Qian, S. I. Lee, S. W. Cheong, B. G. Kim, "Griffiths phase and thermomagnetic irreversibility behavior in slightly electron-dopedmanganites $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.80 \leq x \leq 0.92$)", *Phys. Rev. B*, Vol. 77, pp. 184432 (6 pages), 2008.
- [14]. S. M. Yusuf, J. M. De Teresa, C. Ritter, D. Serrate, M. R. Ibarra, J. V. Yakhmi, V. C. Sahni, "Possible quantum critical point in $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ", *Phys. Rev. B*, Vol. 74, pp. 144427(6 pages), 2006.
- [15]. A. K. Pramanik, A. Benerjee, "Griffiths phase and its evolution with Mn-site disorder in the half-doped manganite $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_3$ ($y = 0.0, 0.025$, and 0.05)", *Phys. Rev. B*, Vol. 81, pp. 024431 (5 pages), 2010.
- [16]. J. Y. Fan, L. Pi, Y. He, L. S. Ling, J. X. Dai, Y. H. Zhang, "Griffiths phase and magnetic polaronic behavior in B-site disordering manganites", *J. Appl. Phys.*, Vol. 101, pp. 123910 (6 pages), 2007.
- [17]. Vijaylakshmi Dayal, Punith Kumar V., R. L. Hadimani, D. C. Jiles, "Evolution of Griffith's phase in $\text{La}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ perovskite oxide", *J. Appl. Phys.*, Vol. 115, pp.17E111 (3 pages), 2014.
- [18]. E. Rozenberg, "Comment on "Local structure, magnetization and Griffiths phase of self-doped $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ manganites"", *J. Alloys Compds.*, Vol. 602, pp. 40-41, 2014.
- [19]. V. Markovich, R. Puzniak, I. Fita, A. Wisniewski, D. Mogilyansky, B. Dolgin, G. Gorodetsky, G. Jung, "Irreversibility, remanence, and Griffiths phase in $\text{Sm}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ nanoparticles", *J. Appl. Phys.*, Vol. 113, pp. 233911(8 pages), 2013.
- [20]. C. L. Lu, K. F. Wang, S. Dong, J. G. Wan, J. -M. Liu, Z. F. Ren, "Specific heat anomalies and possible Griffiths-like phase in $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ nanoparticles", *J. Appl. Phys.*, Vol. 103, pp. 07F714 (3 pages), 2008.
- [21]. M. Pekała, J. Szydlowska, K. Pekała, V. Drozd, "Griffiths like phase in nanocrystalline manganite $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_3$ studied by magnetic susceptibility and electron spin resonance", *J. Alloys Compds*, Vol. 685, pp. 237-241, 2016.
- [22]. 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, I. J. Lee, "Griffiths-like phase, critical behavior near the paramagnetic-ferromagnetic phase transition and magnetic entropy change of nanocrystalline $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ ", *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 449, pp. 558-566, 2018.
- [23]. P. T. Phong, L. T. T. Ngan, L. V. Bau, N. X. Phuc, P. H. Nam, L. T. H. Phong, N. V. Dang, I. J. Lee, "Magnetic field dependence of Griffiths phase and critical behavior in $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 475, pp. 374-381, 2018.
- [24]. S. Zhou, Y. Guo, J. Zhao, L. He, L. Shi, "Size-Induced Griffiths Phase and Second-Order Ferromagnetic Transition in $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115, pp. 1535-1540, 2011.
- [25]. M. -H. Phan, S. C. Yu, "Review of the magnetocaloric effect in manganite materials, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 308, pp. 325-340, 2007.
- [26]. P. Sarkar, P. Mandal, P. Choudhury, "Large magnetocaloric effect in $\text{Sm}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ in low magnetic field", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 92, pp. 182506 (3 pages), 2008.
- [27]. S. B. Tian, M. -H. Phan, S. C. Yu, N. H. Hur, "Magnetocaloric effect in a $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ single crystal", *Physica B*, Vol. 327, pp. 221-224, 2003.
- [28]. Z. M. Wang, G. Ni, Q. Y. Xu, H. Sang, Y. W. Du, "Magnetocaloric effect in perovskite manganites $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ", *J. Appl. Phys.*, Vol. 90, pp. 5689-5691, 2001.
- [29]. L. Si, Y. L. Chang, J. Ding, C. K. Ong, B. Yao, "Large magnetic entropy change in $\text{Nd}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ", *Appl. Phys. A*, Vol. 77, pp. 641-643, 2003.
- [30]. M. A. Hamad, "Prediction of thermomagnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ", *Phase Trans.*, Vol. 85, pp. 106-112, 2012.
- [31]. P. T. Phong, N. V. Dang, P. H. Nam, L. T. H. Phong, D. H. Manh, N.M. An, I.-J. Lee, "Prediction of magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_x\text{Ca}_{0.2-x}\text{MnO}_3$ compounds ($x = 0.05, 0.1$ and 0.15) with a first-order magnetic phase transition", *J. Alloys Compds*, Vol. 683, pp. 67-75, 2016.

[32]. Z. B. Guo, Y. W. Du, J. S. Zhu, H. Huang, W. P. Ding, D. Feng, "Large magnetic entropy change in perovskite-type manganese oxides" *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 78, pp. 1142-1145, 1997.

[33]. Franco et al., "Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, pp. 222512, 2006.