

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

VƯƠNG VĂN HIỆP

**CHẾ TẠO, NGHIÊN CỨU MỘT SỐ TÍNH
CHẤT VẬT LÝ CỦA HỆ VẬT LIỆU TỪ NHIỆT
LOẠI NaZn_{13}**

DỰ THẢO TÓM TẮT LUẬN ÁN TIÊN SĨ VẬT LÝ HỌC

Chuyên ngành: Vật lí chất rắn

Mã số: 9440130.02

HÀ NỘI - 2020

CÔNG TRÌNH ĐƯỢC HOÀN THÀNH TẠI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Người hướng dẫn khoa học: **1. PGS.TS. ĐỖ THỊ KIM ANH**
 2. GS.TS. HOÀNG NAM NHẬT

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp Đại học Quốc gia vào hồi: ngày tháng năm 2021 tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam;
- Trung tâm Thông tin Thư viện - ĐHQGHN

MỞ ĐẦU

Hiệu ứng từ nhiệt (*MCE*) là sự thay đổi nhiệt độ của vật liệu dưới tác dụng của sự thay đổi từ trường ngoài [91]. Hiệu ứng từ nhiệt đã tạo ra một bước đột phá lớn trong kỹ thuật làm lạnh. Lần đầu tiên được ứng dụng vào năm 1933 để tạo ra nhiệt độ thấp dưới 1K bằng cách khử từ đoạn nhiệt muối $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ [86]. Ngày nay, việc tìm kiếm các vật liệu có hiệu ứng từ nhiệt lớn đã trở thành cấp thiết vì những lợi ích to lớn của công nghệ làm lạnh bằng từ trường: công nghệ sạch với hiệu suất làm lạnh khoảng 70%. Trong các vật liệu có hiệu ứng *MCE* lớn, các hợp kim nền sắt pha tạp đất hiếm dạng $LaR(Si,Fe)_{13}$ (R là đất hiếm), các dẫn suất của chúng, và một số hệ vô định hình nền sắt khác, có nhiều ưu điểm: nhiệt độ chuyển pha T_C cao, điều khiển được vào vùng nhiệt độ phòng, chuyển pha sắc nét, mômen từ lớn, không có trễ từ [56,75,76]. Trong luận án này tập trung nghiên cứu, chế tạo và khảo sát định lượng các hệ hợp kim mới có dạng $LaR(Si,Fe)_{13}$ (R là đất hiếm), dạng khối và dạng băng để tìm kiếm một giá trị từ nhiệt lớn khả dụng trong vùng gần nhiệt độ phòng.

Đối tượng nghiên cứu của luận án:

Mục tiêu của luận án:

Luận án bao gồm 3 mục tiêu chính như sau:

- Nghiên cứu cấu trúc, tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của hợp kim $La(Fe_{0,88}Si_{0,12})_{13}$ dạng khối và băng.

- Nghiên cứu một cách có hệ thống về ảnh hưởng của nồng độ đất hiếm R thay thế La lên cấu trúc, tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt trong họ vật liệu từ nhiệt $LaR(Fe,Si)_{13}$.

- Nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất lên cấu trúc, tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của hợp kim dư La $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ ($\delta = 0,06$ và $0,09$).

Nội dung nghiên cứu của luận án:

- Chế tạo các hợp kim có hiệu ứng từ nhiệt $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ dạng khối và băng, $\text{La}_{0,8}\text{R}_{0,2}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Ho}$ và Yb), $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ ($\delta = 0,06$ và $0,09$).

- Nghiên cứu ảnh hưởng công nghệ chế tạo đến cấu trúc, tính chất từ, hiệu ứng từ nhiệt *MCE* của hợp kim $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$

- Nghiên cứu ảnh hưởng của việc thay thế một lượng các nguyên tố đất hiếm R cho La đến cấu trúc, tính chất từ, hiệu ứng từ nhiệt của hợp kim.

- Nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất đến cấu trúc, tính chất từ, hiệu ứng từ nhiệt của hợp kim.

Phương pháp nghiên cứu của luận án:

Phương pháp nghiên cứu trong luận án là kết hợp giữa các phương pháp tổng hợp, phân tích tài liệu, thực nghiệm (phương pháp chế tạo hợp kim dạng khối và dạng băng, xử lý nhiệt, phân tích cấu trúc bằng nhiễu xạ kế tia X, đo các đặc trưng từ và hiệu ứng từ nhiệt bằng từ kế mẫu rung VSM, SQUID và đánh giá khả năng ứng dụng của hợp kim).

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

Từ các kết quả nghiên cứu chính, luận án đã công bố 07 công trình nghiên cứu khoa học trên các tạp chí quốc tế và trong nước có uy tín. Kết quả của luận án có ý nghĩa khoa học cao trong việc nghiên cứu các hiệu ứng vật lý của vật liệu từ và khả năng tạo ra

các loại vật liệu từ mới ứng dụng trong công nghệ làm lạnh bằng từ trường.

Bố cục của luận án:

Luận án bao gồm các phần chính sau:

Mở đầu: Giới thiệu về hiệu ứng từ nhiệt.

Chương 1: Tổng quan về hiệu ứng từ nhiệt.

Chương 2: Phương pháp thực nghiệm.

Chương 3: Nghiên cứu cấu trúc, tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của hợp kim $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ ($x = 0,12, 0,14, 0,15, 0,18$ và $0,21$).

Chương 4: Nghiên cứu cấu trúc, tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của hợp kim $\text{La}_{1-y}\text{R}_y(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Yb}$).

Chương 5: Nghiên cứu cấu trúc, hiệu ứng từ nhiệt, ảnh hưởng của áp suất lên tính chất từ của hợp kim $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ ($\delta = 0,06$ và $0,09$).

CHƯƠNG 1:

Tổng quan về hiệu ứng từ nhiệt

1.1 Cơ sở nhiệt động học của hiệu ứng từ nhiệt

Hiệu ứng từ nhiệt (*MCE*) hay sự thay đổi nhiệt độ đoạn nhiệt (ΔT_{ad}), được phát hiện khi sắt từ được làm lạnh hoặc đốt nóng dưới tác dụng của từ trường. *MCE* là bản chất của mọi vật liệu sắt từ, nó có được là do các phân mạng từ tương tác với từ trường ngoài dẫn đến sự thay đổi entropy từ của vật liệu.

$$S(T, H) = S_{mag}(T, H) + S_{lat}(T) + S_{el}(T) \quad (1.1)$$

S_{mag} , S_{lat} , S_{el} lần lượt là entropy từ, entropy mạng và entropy điện tử.

1.2. Các phương pháp xác định hiệu ứng từ nhiệt

Hiệu ứng từ nhiệt được xác định bằng 3 phương pháp sau:

- Đo trực tiếp ΔT ở các nhiệt độ khác nhau.
- Đo đường cong $M(H)_T$ tại các nhiệt độ khác nhau.
- Đo nhiệt dung trong các từ trường H khác nhau.

1.3. Các loại vật liệu có hiệu ứng từ nhiệt

- Thông thường vật liệu làm lạnh được chia thành hai loại:
- Vật liệu thuận từ được dùng để hạ được nhiệt độ xuống rất thấp (cỡ mK)
- Vật liệu sắt từ làm việc ở vùng nhiệt độ chuyển pha T_C của vật liệu sắt từ.

1.3.1. Hiệu ứng từ nhiệt trong vật liệu thuận từ

Hiệu ứng từ nhiệt trong các muối thuận từ đã được nghiên cứu từ sớm trong thiết bị để có nhiệt độ thấp hoặc cực thấp bằng cách khử từ. Vật liệu thuận từ khi khử từ thì entropy từ của vật liệu mới có khả năng về 0 ở nhiệt độ thấp.

1.3.2. Hiệu ứng từ nhiệt trong vật liệu sắt từ

Những vật liệu mà trong đó từ độ có sự thay đổi lớn trong một khoảng nhiệt độ hẹp lân cận nhiệt độ Curie T_C , dẫn đến sự thay đổi $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)$ lớn, đó chính là khả năng làm lạnh của vật liệu. Thông thường vật liệu loại này là vật liệu sắt từ mềm, được dùng làm lạnh ở vùng nhiệt độ từ 10 - 80 K tới nhiệt độ phòng như các hợp chất liên kim loại, hợp chất có chứa La [69, 70, 71, 78, 79, 80]. Tại vùng gần nhiệt độ phòng như với Gd ($T_C = 294$ K), $Gd_5(\text{GeSi})_4$, và các Perovskite, chúng có thể sử dụng làm lạnh từ ở vùng nhiệt độ cao.

1.3.3. Phương hướng tìm kiếm vật liệu có hiệu ứng từ nhiệt lớn.

$$\Delta T = \frac{T_{CJ}\Delta(H^2)}{2C_{H,P}(T-T_C)^2} \quad (1.16)$$

Từ phương trình 1.16 ta thấy biến thiên của nhiệt độ ΔT gây ra bởi sự biến thiên của từ trường ngoài tỷ lệ thuận với bình phương của biến thiên từ độ và tỷ lệ nghịch với nhiệt dung. Trên cơ sở đó ta có thể hiểu những vật liệu chứa đất hiếm nặng, là những nguyên tố có mômen từ lớn, thường là những vật liệu có hiệu ứng từ nhiệt lớn.

1.4. Tóm tắt về sự chuyển pha [68]

Pha là một trạng thái của vật thể với các tính chất và đối xứng đặc trưng. Chuyển pha là sự thay đổi trạng thái từ mức độ đối xứng này sang mức độ đối xứng khác, hình thành các tính chất mới của vật liệu.

1.4.1. Chuyển pha có sự thay đổi cấu trúc và chuyển pha không có sự thay đổi cấu trúc

Chuyển pha có sự thay đổi cấu trúc là sự chuyển pha có sự sắp xếp lại vị trí các nguyên tử, dẫn đến sự thay đổi đối xứng của tinh thể.

1.4.2. Pha loại 1 và chuyển pha loại 2

Tại điểm chuyển pha, trạng thái của vật thể có thể thay đổi liên tục hoặc đột ngột. Có thể chia chuyển pha thành hai loại như sau:

Chuyển pha loại 1: là chuyển pha mà đạo hàm bậc nhất của thế nhiệt động như mật độ, entropy... thay đổi đột ngột.

Chuyển pha loại 2: là chuyển pha có đạo hàm bậc nhất của các thế nhiệt động thay đổi liên tục và đạo hàm bậc hai của các đại lượng này có giá trị gián đoạn.

1.4.3. Chuyển pha từ giả bền

Chuyển pha từ giả bền là chuyển pha loại một từ trạng thái thuận từ sang trạng thái sắt từ dưới tác dụng của từ trường, áp suất, hoặc nhiệt độ. Tại đây ta quan sát được sự biến đổi dị thường của từ độ, thể tích và điện trở suất....

1.5. Sự phát triển của vật liệu từ nhiệt

1.5.1. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước

- Vật liệu hợp kim từ nhiệt

Vật liệu liên kim loại là các hợp kim của các kim loại nhóm 3d với các thành phần khác như đất hiếm hoặc một số á kim. Hiệu ứng từ nhiệt trong các vật liệu này lần đầu tiên được nhóm của V. K. Pecharsky phát hiện năm 1997 [83]. Tác giả đã phát hiện hiệu ứng *MCE* trên hợp kim $Gd_5(Si_2Ge_2)$. Vật liệu này cho biến thiên entropy từ $-\Delta S_m$ cực đại tới gần 15 J/kg.K, thay đổi nhiệt độ tới 12 K (khi biến đổi từ trường $\Delta H = 2$ T) và 18 J/kgK + 16 K ($\Delta H = 5$ T), xảy ra ở vùng nhiệt độ ~ 280 K. Sau phát hiện của nhóm V. K. Pecharsky, có rất nhiều kết quả nghiên cứu *MCE* trên các hợp kim liên kim loại như: các họ vật liệu RM_2 (trong đó R: đất hiếm, M: Al, Co, Ni) [98], hợp kim chứa As $MnFeP_{0,45}As_{0,55}$ có $-\Delta S_m = 14,5$ J/kgK ($\Delta H = 2$ T) và lên tới 18 J/kgK ($\Delta H = 5$ T) ở nhiệt độ trên nhiệt độ phòng [23] hoặc $Mn_{1-x}As_{1-x}Sb_x$ có $-\Delta S_m = 40$ J/kg.K ở nhiệt độ 318 K ($\Delta H = 5$ T) [88]. Tại Việt Nam, nhóm nghiên cứu do GS Ng.P. Thùy cùng cộng sự đã trình bày kết quả nghiên cứu *MCE* của hệ hợp kim $La_{1-y}Nd_y(Fe_{0,88}Si_{0,12})_{13}$ cho thấy giá trị $-\Delta S_m$ đạt 12,6 và 9,7 J/kg.K, khả năng làm lạnh $RCP = 328$ và 388 J/kg tương ứng với các mẫu $y = 0$ và $y = 3$ trong từ trường $\Delta H = 5$ T [7].

Lần đầu tiên nhóm nghiên cứu trong nước của GS. Nguyễn Châu (Đại học Quốc Gia Hà Nội) đã nghiên cứu và phát hiện ra vật liệu hợp kim vô định hình nền FeSiB pha tạp Cr, Cu có khả năng cho

biến thiên entropy từ lớn trong từ trường nhỏ ($-\Delta S_m = 7.9 \text{ J/kg K}$ tại từ trường biến thiên $\Delta H = 1.35 \text{ T}$) [48]. Năm 2012, nhóm nghiên cứu tại Viện Khoa Học Việt Nam cũng đã nghiên cứu hiệu ứng *MCE* trên họ vật liệu $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Mn}_x\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, kết quả đạt được $-\Delta S_m = 1.09 \text{ J/kg K}$ tại từ trường $\Delta H = 1,2 \text{ T}$ [49]. Cùng năm 2012, nhóm tác giả Caballero-Flores và cộng sự công bố giá trị $-\Delta S_m$ đạt được trên các hợp kim vô định hình nền kim loại chuyển tiếp $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ và $\text{Fe}_{82.5}\text{Co}_{2.75}\text{Ni}_{2.75}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ là 1,32 và 1,41 J/kgK, nhiệt độ chuyển pha T_C tương ứng là 295 K và 398 K [11], nhưng khả năng làm lạnh đạt 166 J/kg. Mặc dù giá trị $-\Delta S_m$ của hợp kim này không lớn nhưng lại có khả năng làm lạnh *RC* lớn hơn *RC* của họ hợp kim $\text{Fe}_{90-x}\text{Zr}_{10}\text{B}_x$ (*RC* của $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{10}\text{B}_{10} = 131 \text{ J/kg}$) [21].

- Vật liệu từ nhiệt có cấu trúc perovskite

Loại vật liệu này có rất nhiều tính chất vật lý lý thú: chuyển pha phản sắt từ – sắt từ – thuận từ; hiệu ứng trật tự điện tích, sự thay đổi tính dẫn điện từ bán dẫn – kim loại – điện môi, hiệu ứng thủy tinh spin, hiệu ứng từ trở siêu khổng lồ, sự tách pha, ... đặc biệt là hiệu ứng từ nhiệt khổng lồ (*GME*) do tương tác giữa một hệ spin từ và từ trường đặt vào. Bằng việc thay đổi nồng độ pha tạp lỗ trống trong các manganite ta có thể thu được các giá trị biến thiên entropy từ xảy ra tại các vùng nhiệt độ khác nhau. Mặt khác các tác giả [31] cho rằng sự tạo cặp của tương tác spin-mạng cũng góp phần làm tăng hiệu ứng từ nhiệt. Điều này cũng góp phần cho các giải pháp tìm các loại vật liệu perovskite có hiệu ứng từ nhiệt lớn và đây cũng là một hướng nghiên cứu đang được quan tâm ở trong nước cũng như nước ngoài [15, 28, 63,56,45,21,09].

1.6. Hệ hợp kim từ nhiệt $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{13}$

1.6.1. Cấu trúc tinh thể của hệ hợp chất $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{13}$

Hợp chất liên kim loại $R(Fe,M)_{13}$ ($R = La, Nd$; $M = Si, Co, Al$) đã được nghiên cứu nhiều. Các hợp chất này có hàm lượng kim loại chuyển tiếp cao nhất trong các hợp chất đất hiếm – kim loại chuyển tiếp. Một trong những chủ đề hấp dẫn nhất của các hợp chất từ tính là liên kết kim loại của hợp chất $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ có cấu trúc lập phương đặc trưng của $NaZn_{13}$ - kiểu cấu trúc thuộc nhóm không gian $Fm-3c$. Trong cấu trúc này, các ion Na nằm ở vị trí 8a còn có các ion Zn nằm ở các vị trí 8b và 96i, do vậy mỗi ô nguyên tố chứa 8 đơn vị công thức $NaZn_{13}$ [34, 42, 57, 69, 72].

1.6.2. Tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của hệ hợp kim $La(Fe_{1-x}M_x)_{13}$

Nhóm các nhà khoa học do Palstra là người tiên phong nghiên cứu tính chất từ của hợp kim $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ [75, 74, 72], tiếp sau đó là các kết quả nghiên cứu được Tang, Fujita công bố [87, 22]. Những nghiên cứu này chỉ ra kết quả hợp kim $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ có chuyển pha từ trạng thái sắt từ sang thuận từ ở gần nhiệt độ phòng. Nhiệt độ chuyển pha thay đổi từ 180 đến 260 K tùy thuộc vào nồng độ Si thay thế từ 0,09 đến 0,2. Sự thay thế Si cho Fe tạo ra hai hiệu ứng, sự co mạng tinh thể và sự lai hoá giữa các obitan điện tử của nguyên tử Si và Fe. Theo Wang và cộng sự thì sự lai hóa giữa các obitan Fe-3d và Si-2p sẽ điều chỉnh mật độ của các trạng thái dưới mức Fermi, là lý do cho sự thay đổi mô men từ của Fe [90]. Trong cấu trúc kiểu $NaZn_{13}$, mô men từ của nguyên tử Fe tại vị trí 8b nhỏ hơn tại vị trí 96i [73]. Tính chất từ của hợp chất $La(Fe_{1-x}M_x)_{13}$ phụ thuộc mạnh vào hai yếu tố đó là nguyên tố M và nồng độ của nguyên tố M trong các hợp chất. Với $M = Al$, trạng thái từ trong hợp chất $La(Fe_{1-x}Al_x)_{13}$ là vật liệu sắt từ với $0,14 \leq x \leq 0,38$; và là vật liệu phản sắt từ với $0,08 \leq x \leq 0,13$ [44]. Trạng thái từ trong hợp chất $La(Fe_{1-x}Al_x)_{13}$ được ổn định khi $0,08 \leq x \leq 0,54$ và giá trị lớn nhất của T_C trong các loại hợp chất có

thể lên tới 250 K và sau đó giảm dần [77]. Trong hợp chất sắt từ $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{13}$ biểu hiện một tính chất từ giả bền điện từ linh động. Tính chất này ảnh hưởng mạnh đến hiệu ứng từ nhiệt, hiệu ứng từ thể tích, từ giảo khổng lồ và một số tính chất khác của vật liệu.

Kết luận Chương 1

Hiệu ứng từ nhiệt *MCE* được phát hiện khi sắt từ được làm lạnh hoặc đốt nóng dưới tác dụng của từ trường. Hiệu ứng từ nhiệt có thể xác định bằng 3 phương pháp cơ bản: Đo trực tiếp ΔT ở các nhiệt độ khác nhau. Đo độ từ hoá $M(H)_T$ tại các nhiệt độ khác nhau. Đo nhiệt dung trong các từ trường H khác nhau. Trong luận án này sử dụng phương pháp xác định sự biến thiên entropy từ ΔS_{mag} thông qua các phép đo họ các đường cong từ hoá đẳng nhiệt $M(H)$.

Hợp chất liên kim loại $\text{R}(\text{Fe},\text{M})_{13}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}$; $\text{M} = \text{Si}, \text{Co}, \text{Al}$) đã được nghiên cứu nhiều. Các hợp chất này có hàm lượng kim loại chuyển tiếp cao nhất trong các hợp chất đất hiếm – kim loại chuyển tiếp. Một trong những chủ đề hấp dẫn nhất của các hợp chất từ tính là liên kết kim loại của hợp chất $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ có cấu trúc lập phương đặc trưng của NaZn_{13} - kiểu cấu trúc thuộc nhóm không gian $Fm-3c$.

CHƯƠNG 2

Phương pháp thực nghiệm

2.1. Phương pháp chế tạo mẫu

2.1.1. Phương pháp nấu chảy hồ quang

2.1.2. Phương pháp chế tạo mẫu băng

2.1.3. Phương pháp xử lý nhiệt

2.2. Phương pháp phân tích

2.2.1. Nhiễu xạ tia X

2.2.2. Từ kế mẫu rung (VSM)

2.2.3. Giao thoa kế lượng tử siêu dẫn (SQUID)

Kết luận chương 2

Hợp kim từ nhiệt có thành phần $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$, $\text{La}_{0,8}\text{R}_{0,2}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Ho}$ và Yb), $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ và $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ ($\delta = 0,06$ và $0,09$) dạng khối được chế tạo bằng phương pháp nấu nóng chảy hồ quang. Băng hợp kim $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ được chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh. Mẫu khối và băng sau khi chế tạo được xử lý tại $1100\text{ }^\circ\text{C}$ trong 168 giờ. Cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp đo nhiễu xạ tia X, số liệu thu được được phân tích bằng phần mềm phân tích cấu trúc Rietveld chuyên dụng. Các phép đo tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt được thực hiện trên thiết bị từ kế mẫu rung VSM và SQUID.

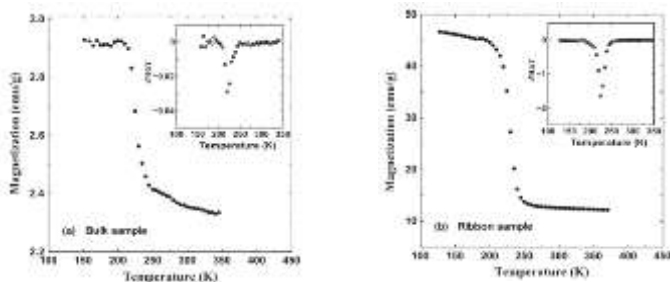
CHƯƠNG 3

Nghiên cứu cấu trúc, tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của hợp kim $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ dạng khối và băng

3.1. Tính chất từ của mẫu hợp kim $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$

Các đường cong từ nhiệt $M(T)$ của cả hai mẫu hợp kim được đo trong dải nhiệt độ từ 100 K đến 370 K và trong từ trường $H = 100$ Oe. Từ đường cong từ nhiệt ta thấy, mô men từ của mẫu hợp kim $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ dạng băng bằng 47 emu/g, trong khi đó mẫu dạng khối đạt 2,9 emu/g. Nhiệt độ chuyển pha trạng thái từ sắt từ sang thuận từ (nhiệt độ Curie T_C) được xác định từ giá trị cực đại của đường cong đạo hàm $\partial(M)/\partial(T)(T)$, nhiệt độ chuyển pha Curie T_C của mẫu khối bằng 220 K và bằng 225

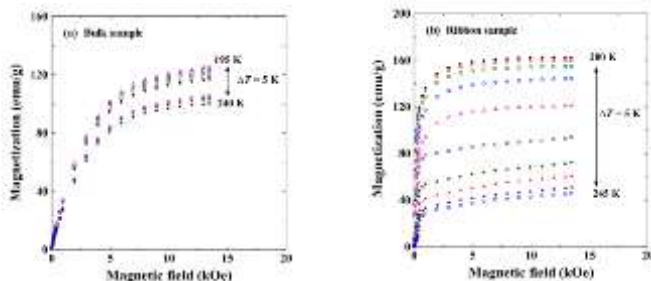
K cho mẫu băng. Khi tăng nhiệt độ lên trên nhiệt độ Curie, từ độ của cả hai hệ mẫu không bằng 0, với mẫu khối từ độ bằng 2,3 emu/g và mẫu băng bằng 12 emu/g. Điều đó chứng tỏ trong cả hai mẫu hợp kim $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ không chỉ đơn thuần có pha NaZn_{13} , mà chúng còn tồn tại lượng nhỏ pha $\alpha\text{-Fe}$. Dựa vào kết quả khảo sát cấu trúc bằng tia X, qua phân tích bằng chương trình Rietveld ta thấy hai mẫu hợp kim dạng khối và băng $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ đều xuất hiện pha NaZn_{13} có cấu trúc lập phương chiếm phần chính, ngoài ra còn xuất hiện một lượng nhỏ pha $\alpha\text{-Fe}$ trong cả hai trường hợp. Qua phân tích và tính toán ta thu được kết quả về hằng số mạng tinh thể, mẫu hợp kim $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ dạng băng có hằng số mạng $a = 11,474 \text{ \AA}$, lớn hơn một chút so với mẫu hợp kim $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ dạng khối có hằng số mạng tinh thể $a = 11,466 \text{ \AA}$. Lượng pha $\alpha\text{-Fe}$ xuất hiện trong mẫu hợp kim $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ dạng khối lớn hơn đáng kể so với lượng pha $\alpha\text{-Fe}$ xuất hiện trong mẫu dạng băng.



Hình 3.1: Đường cong từ nhiệt của mẫu hợp kim $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ a) dạng khối và b) dạng băng trong từ trường không đổi $H = 100 \text{ Oe}$.

Từ đồ thị $M(H)$ ta thấy từ độ cực đại của mẫu hợp kim $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ dạng băng tại vùng nhiệt độ thấp đạt cỡ 160 emu/g, cao hơn so với từ độ cực đại của mẫu hợp kim dạng

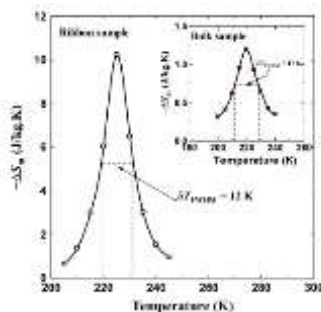
khối (127 emu/g). Từ độ của mẫu hợp kim dạng băng thay đổi theo từ trường ngoài nhanh hơn mẫu dạng khối.



Hình 3.2: Các đường cong từ hóa đẳng nhiệt $M(H)$ của mẫu hợp kim a) $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ dạng khối, b) $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ dạng băng.

3.2. Hiệu ứng từ nhiệt của mẫu hợp kim $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ dạng khối và dạng băng

Từ họ các đường cong từ hóa $M(H)$ tại các nhiệt độ khác nhau của cả hai mẫu, đã xác định được giá trị biến thiên entropy từ ΔS_m theo công thức 1.7.

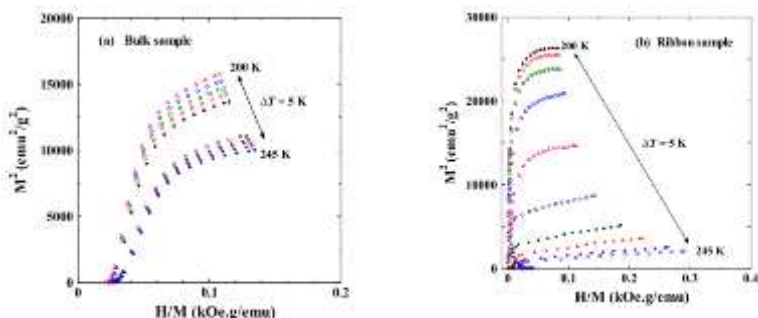


Hình 3.3: $-\Delta S_m(T)$ của 2 mẫu hợp kim $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$.

Tại vùng nhiệt độ chuyển pha T_C , giá trị entropy từ $-\Delta S_m$ của mẫu hợp kim $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ dạng băng đạt cực đại $-\Delta S_m / \text{max} = 10,2 \text{ J/kg.K}$ (tại $T = 225 \text{ K}$) và mẫu hợp kim

La(Fe_{0,88}Si_{0,12})₁₃ dạng khối đạt $-\Delta S_{m}/max = 1,2 \text{ J/kg.K}$ (tại T = 220 K). Hệ số làm lạnh được RCP định nghĩa là $RCP = -\Delta S_{m}/max \times \delta T_{FWHM}$ [20, 84, 85], kết quả tính toán dựa trên đồ thị hình 3.3 ta được $RCP = 25,2 \text{ J/kg}$ cho mẫu hợp kim La(Fe_{0,88}Si_{0,12})₁₃ dạng khối và $RCP = 153 \text{ J/kg}$ cho mẫu hợp kim dạng băng.

Để nghiên cứu bản chất của chuyển pha cấu trúc, liên qua đến trật tự từ ở gần nhiệt độ chuyển pha Curie T_C , tác giả sử dụng đường cong Arrot của hai mẫu hợp kim La(Fe_{0,88}Si_{0,12})₁₃ dạng khối và dạng băng. Các đường Arrot $M^2(H/M)$ được xây dựng từ các đường cong từ hóa đẳng nhiệt $M(H)$. Theo Banerjee [65], độ dốc âm của đường Arrot là dấu hiệu xác định chuyển pha từ bậc nhất. Từ hình 6.4 ta thấy đường cong Arrots cho cả hai mẫu hợp kim La(Fe_{0,88}Si_{0,12})₁₃ dạng khối và dạng băng đều có độ dốc âm.



Hình 3.4: Đường cong Arrot của mẫu hợp kim La(Fe_{0,88}Si_{0,12})₁₃ dạng khối (a) và dạng băng (b).

Các đường cong Arrots của mẫu hợp kim La(Fe_{0,88}Si_{0,12})₁₃ dạng băng tách biệt hơn mẫu dạng khối, đồng thời độ dốc đường cong Arrots của mẫu hợp kim dạng băng lớn hơn mẫu hợp kim dạng khối.

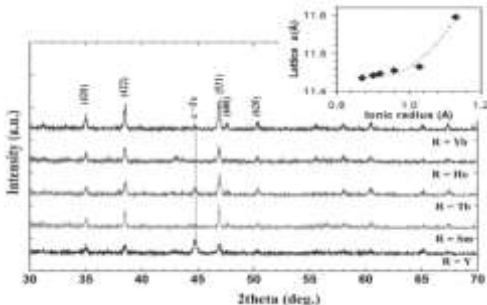
Kết luận chương 3

Đã chế tạo thành công mẫu hợp kim $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ dạng băng và dạng khối. Đã nghiên cứu cấu trúc tinh thể và tính chất từ của cả hai mẫu hợp kim này. Nhiệt độ chuyển pha T_C , biến thiên entropy từ $-\Delta S_m$ của mẫu hợp kim dạng băng cao hơn dạng khối ($-\Delta S_m$ dạng băng = 10,2 J/kg K, cao hơn dạng khối khoảng 8,5 lần). Hiệu suất làm lạnh của mẫu hợp kim dạng băng đạt 153 J/kg trong vùng biến thiên từ trường $\Delta H = 13,5$ kOe.

CHƯƠNG 4

Nghiên cứu cấu trúc, tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của hợp kim $\text{La}_{1-y}\text{R}_y(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ (R= Ce, Y, Sm, Tb, Ho, Yb)

4.1. Cấu trúc tinh thể của hệ hợp kim $\text{La}_{0,8}\text{R}_{0,2}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ (R = Y, Sm, Tb, Ho, Yb)



Hình 4.1: Giản đồ tia X của hợp kim $\text{La}_{0,8}\text{R}_{0,2}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ (R = Y, Sm, Tb, Ho, Yb) sau khi ủ tại 1100°C trong 168 giờ.

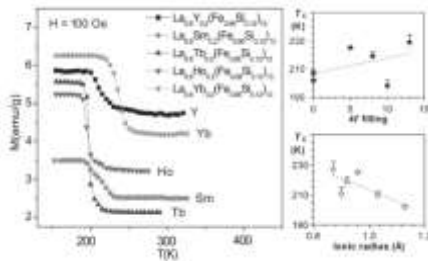
Từ giản đồ nhiễu xạ cho thấy các đỉnh nhiễu xạ hoàn toàn trùng khớp với các đỉnh của cấu trúc loại NaNb_{13} , ngoài pha chính 1:13 còn xuất hiện một lượng nhỏ của pha thứ hai là α -Fe.

Bảng 4.1: Hằng số mạng và nhiệt độ Curie của hệ hợp kim



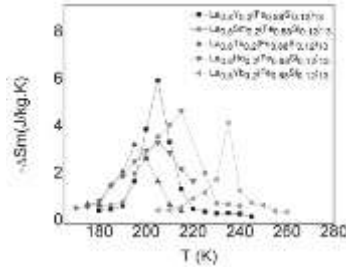
Mẫu	Kết quả thực nghiệm $a(\text{Å})$	$T_C(\text{K})$
$\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}[5]$	11,595(4)	202(1)
R = Y	11,464(3)	207(2)
R = Sm	11,455(2)	225(1)
R = Tb	11,446(2)	219(3)
R = Ho	11,441(2)	198(4)
R = Yb	11,435(3)	229(4)

4.2. Tính chất từ của hợp kim $\text{La}_{0,8}\text{R}_{0,2}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ (R = Y, Sm, Tb, Ho, Yb)



Hình 4.2: Đường cong từ nhiệt của hệ hợp kim $\text{La}_{0,8}\text{R}_{0,2}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ (R = Y, Sm, Tb, Ho, Yb) $H = 100$ Oe.

Từ hình 4.2 ta thấy, dưới nhiệt độ Curie T_C , trong từ trường $H = 100$ Oe, từ độ của các hợp kim đạt giá trị Y (4,8), Yb (4,4), Ho (3,4), Sm (2,5) và Tb (2,2) emu/g. Để xác định entropy từ S_{mag} của các mẫu hợp kim $\text{La}_{0,8}\text{R}_{0,2}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ (R = Y, Sm, Tb, Ho, Yb), các đường cong từ hóa đẳng nhiệt đã được đo tại các nhiệt độ khác nhau xung quanh nhiệt độ chuyển pha T_C , trong từ trường 1,35 kOe.

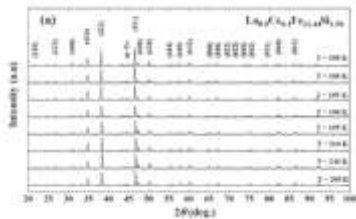
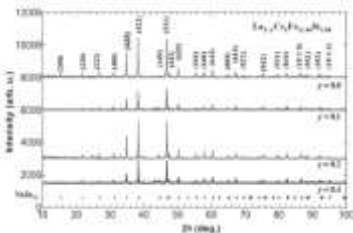


Hình 4.4: $-\Delta S_{mag}$ phụ thuộc nhiệt độ của mẫu $La_{0,8}R_{0,2}(Fe_{0,88}Si_{0,12})_{13}$.

Giá trị cực đại của $-\Delta S_{mag}$ lần lượt đạt được là (5,8) Y; 4,5 (Sm); 3,1 (Tb); 3,2 (Ho); 4,1 J/kg.K (Yb) trong biến thiên từ trường $\Delta H = 13,5$ kOe. Khả năng làm lạnh RCP bằng 69, 102, 52, 28, và 90 J/kg cho các mẫu hợp kim tương ứng $La_{0,8}Y_{0,2}(Fe_{0,88}Si_{0,12})_{13}$; $La_{0,8}Sm_{0,2}(Fe_{0,88}Si_{0,12})_{13}$; $La_{0,8}Tb_{0,2}(Fe_{0,88}Si_{0,12})_{13}$; $La_{0,8}Yb_{0,2}(Fe_{0,88}Si_{0,12})_{13}$ và $La_{0,8}Ho_{0,2}(Fe_{0,88}Si_{0,12})_{13}$.

4.3. Cấu trúc tinh thể của hệ hợp kim $La_{1-y}Ce_yFe_{11,44}Si_{1,56}$ ($y = 0,0 - 0,3$)

Dữ liệu phân tích cấu trúc bằng phương pháp X ray được phân tích bằng phần mềm chuyên dụng Rietveld cho thấy: các nguyên tử La chiếm vị trí $8a$ (0,25, 0,25, 0,25), các nguyên tử Fe chiếm hai vị trí $8b$ (0, 0, 0) và $96i$ (0, 0,1798, 0,1191) trong không gian $Fm-3c$. Kết quả thu được cũng cho thấy các nguyên tử Si được thay thế ngẫu nhiên ở các vị trí $8b$ và $96i$.



Hình 4.5: Hình nhiễu xạ tia X Hình 4.6: Hình nhiễu xạ tia X

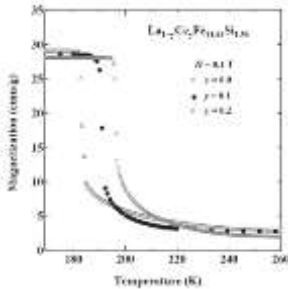
của các mẫu hợp kim $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ ($y = 0,0 - 0,3$) tại $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ làm đại diện.

Từ đồ thị (4.5) ta thấy không có sự thay đổi nhiều từ pha gốc ban đầu NaZn_{13} cho cả hai mẫu hợp kim, nhưng có sự dịch chuyển nhỏ vị trí của các đỉnh vạch phổ thể hiện sự thay đổi hằng số mạng tinh thể theo nhiệt độ. Quan sát kỹ đỉnh vạch phổ (422) (hình 4.3 a) với mẫu hợp kim $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ ta thấy vị trí của đỉnh này không thay đổi nhiều trong khoảng nhiệt độ từ 100 đến 190 K, nhưng có sự dịch chuyển đột ngột trong vùng $\Delta(2\theta) \sim 0,15^\circ$ sang phải và có thể dễ dàng nhận ra ở 195 K. Theo tính toán, việc dịch chuyển vạch phổ khi nhiệt độ tăng từ 190 K ($a = 11,544 \text{ \AA}$) đến 195 K ($a = 11,474 \text{ \AA}$) làm cho hằng số mạng giảm $\sim 0,07 \text{ \AA}$. Trên 195 K, mạng tinh thể có đỉnh nhiễu xạ gần như không thay đổi về góc 2θ và đến 295 K có sự dịch rất nhỏ về phía góc 2θ nhỏ. Sự thay đổi hằng số mạng dưới 190 K của mẫu hợp kim này có thể được cho là lực đẩy Coulomb gây ra bởi sự sắp xếp spin sắt từ dưới nhiệt độ chuyển pha Curie T_C (193 K). Hiện tượng tương tự cũng được quan sát thấy đối với mẫu hợp kim $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ (hình 4.6 (b)). Với mẫu hợp kim này, sự giảm hằng số mạng xảy ra sớm hơn so với mẫu hợp kim $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ tại $T = 170 \text{ K}$ (nhiệt độ chuyển pha Curie của mẫu $T_C = 170 \text{ K}$). Hằng số mạng giảm từ $a = 11,497 \text{ \AA}$ xuống $11,466 \text{ \AA}$ (giảm gần $0,031 \text{ \AA}$). Tăng nhiệt độ trên 180 K, kết quả cho thấy mẫu hợp kim trải qua quá trình giãn nở do nhiệt rõ ràng, tại 290 K hằng số mạng giãn ra đạt $a = 11,471 \text{ \AA}$.

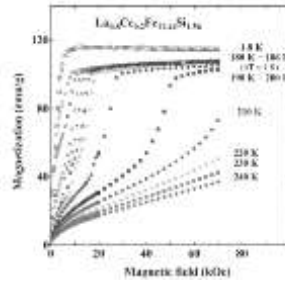
4.4. Tính chất từ, hiệu ứng từ nhiệt của hợp kim $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ ($y = 0,0 - 0,3$)

Đường cong từ nhiệt của mẫu hợp kim $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ ($y = 0,0, 0,1$ và $0,2$) được đo trong dải nhiệt độ từ 1,8 đến 260 K, trong

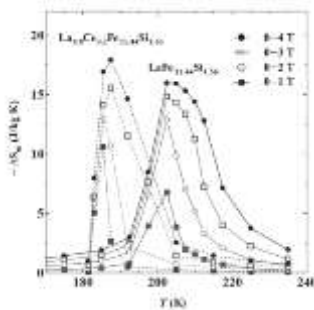
từ trường $H = 0,1$ T, từ độ của các mẫu hợp kim tại vùng nhiệt độ thấp đạt cỡ 29 emu/g và giảm nhanh xung quanh nhiệt độ chuyển pha T_C đối với tất cả các mẫu hợp kim. Từ đồ thị 4.11ta thấy các đường cong từ hóa đẳng nhiệt đều đạt tới giá trị bão hòa trong vùng nhiệt độ dưới 185 K và hình dáng các đường không thay đổi. Tuy nhiên, hình dáng của đường từ hóa đẳng nhiệt có sự thay đổi rõ nét bắt đầu trong



Hình 4.9: Đường cong từ nhiệt của các mẫu $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$.



Hình 4.11: Đường cong $M(H)_T$ của mẫu $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$.



Hình 4.12: Biến thiên entropy từ $-\Delta S_m(T)$ của các mẫu hợp kim $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$, $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$.

vùng nhiệt độ 185 K ÷ 200 K. Trong vùng nhiệt độ 184 K ÷ 200 K đường cong từ hóa có dạng chữ "S", chứng tỏ trong vùng nhiệt độ này hợp kim xuất hiện chuyển pha từ giả bền [28].

Từ họ các đường cong từ hóa đẳng nhiệt $M(H)$ tại các nhiệt độ khác nhau, đã xác định được các giá trị biến thiên entropy từ $-\Delta S_{mag}$. Hình 4.11 trình bày sự phụ thuộc giữa biến thiên entropy từ vào nhiệt độ tại các giá trị biến thiên từ trường ΔH khác nhau của mẫu hợp kim $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ và $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$. Nhiệt độ chuyển pha T_C của mẫu $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ thấp hơn so với mẫu $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ nên đỉnh các đường $-\Delta S_m$ của mẫu hợp kim $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ dịch về phía nhiệt độ thấp hơn. Mặt khác, giá trị biến thiên entropy từ của mẫu thay thế Ce cho La $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ có giá trị lớn hơn khá nhiều so với mẫu $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$, ví dụ với mẫu hợp kim $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ trong khoảng biến thiên từ trường $\Delta H = 1$ T, giá trị lớn nhất của $-\Delta S_m = 10,69$ J/kg.K lớn hơn giá trị $-\Delta S_m$ của mẫu hợp kim $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ khoảng 65% ($-\Delta S_m = 6,52$ J/kg.K). Trong khoảng biến thiên từ trường $\Delta H = 4$ T, giá trị lớn nhất $-\Delta S_m$ của mẫu hợp kim $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ đạt 18,67 J/kg.K, lớn hơn 15,6% so với giá trị lớn nhất $-\Delta S_m$ của mẫu hợp kim $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ (16,14 J/kg.K).

Kết luận chương 4.

Đã chế tạo thành công các mẫu hợp kim $\text{La}_{0,8}\text{R}_{0,2}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ (R = Y, Sm, Tb, Yb và Ho) bằng phương pháp nấu nóng chảy hồ quang. Sau khi ủ nhiệt, mẫu xuất hiện cấu trúc NaZn_{13} và một phần nhỏ pha $\alpha\text{-Fe}$.

Giá trị MCE của hợp kim đạt giá trị từ 3.1 đến 5.8 J/kg.K và hiệu suất làm lạnh RCP đạt giá trị cao nhất bằng 102 J.kg ứng với mẫu $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ trong từ trường nhỏ $\Delta H = 13,5$ kOe.

Việc phát hiện ra những vật liệu có hiệu ứng *MCE* trong từ trường nhỏ thực sự đã mở ra cuộc cách mạng trong công nghệ làm lạnh.

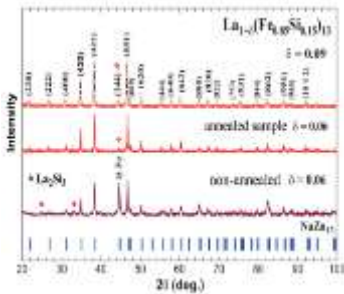
Đã chế tạo thành công hệ mẫu hợp kim $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ ($y = 0,0-0,3$). Mẫu hợp kim sau khi xử lý nhiệt đều xuất hiện cấu trúc NaN_{13} , đơn pha. Đã nghiên cứu cấu trúc tinh thể phụ thuộc vào nhiệt độ thay đổi từ 100 K đến 290 K ($y = 0,1$ và $0,3$). Kết quả cho thấy có sự chuyển pha bậc nhất xung quanh nhiệt độ chuyển pha Curie T_C và sự giãn nở thể tích ô mạng bên dưới nhiệt độ T_C phải đi kèm với sự sắp xếp spin của pha sắt từ. Tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt *MCE* đã được nghiên cứu. Giá trị biến thiên entropy từ của mẫu hợp kim $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ $-\Delta S_m = 13$ J/kg.K tại $\Delta H = 2$ T, $T_C = 185$ K.

CHƯƠNG 5

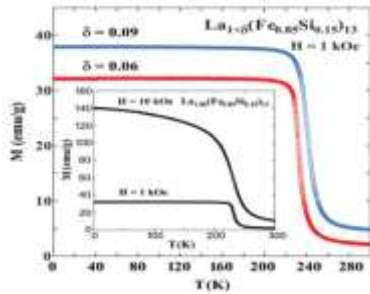
Nghiên cứu cấu trúc, hiệu ứng từ nhiệt, ảnh hưởng của áp suất lên tính chất từ của hợp kim $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ ($\delta = 0,06$ và $0,09$)

5.1. Cấu trúc tinh thể của hợp kim $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ ($\delta = 0,06$ và $0,09$)

Hợp kim sau khi xử lý nhiệt cho thấy vị trí vạch phổ tương ứng NaN_{13} xuất hiện rõ nét. Trên giản đồ vẫn xuất hiện một lượng nhỏ pha $\alpha - \text{Fe}$ (ký hiệu * tại vị trí (144)) và pha La_2Si_3 , cường độ vạch phổ này trên mẫu $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ lớn hơn trên mẫu $\text{La}_{1,06}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ (chỉ còn lại một phần rất nhỏ pha $\alpha - \text{Fe}$). Sử dụng phần mềm Rietveld phân tích phổ nhiễu xạ tia X mẫu $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ cho thấy mẫu có cấu trúc lập phương loại NaN_{13} (1:13), thuộc nhóm không gian *Fm-3c*.



Hình 5.1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của hợp kim $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$



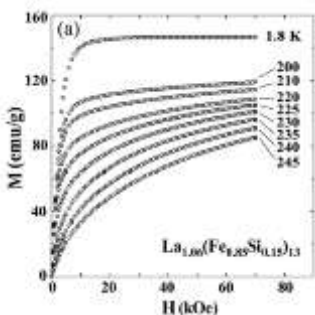
Hình 5.2: Đường cong $M(T)$ của hợp kim $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$.

Trong cấu trúc này, các ion La nằm ở vị trí $8a$, các ion Fe nằm ở các vị trí $8b$ và $96i$, các ion Si được tìm ở vị trí $96i$. Các nguyên tử La chiếm vị trí $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4; 1/4, 1/4, 3/4$), nguyên tử Fe chiếm hai vị trí không đối xứng $4a + 4b$ ($0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2$), và $96j$ ($0, 0.1798, 0.1191$), Si thay thế Fe ngẫu nhiên theo tỷ lệ xác định. Theo kết quả nghiên cứu này thì thể tích ô mạng tăng lên 0,13% và 0,8% cho các mẫu hợp kim có $\delta = 0,06$ và 0,09. Sự xuất hiện một lượng nhỏ pha $\alpha\text{-Fe}$ và pha La_2Si_3 (hình 5.1) trong các mẫu hợp kim sau khi ủ nhiệt, cùng với sự tăng hằng số mạng của pha chính $\text{La}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ chứng tỏ còn rất ít nguyên tử La tham gia vào pha La_2Si_3 .

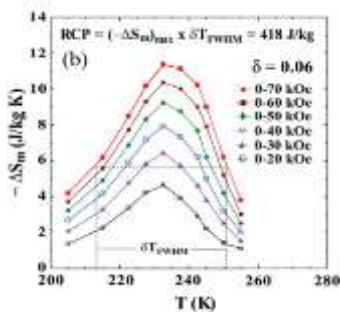
5.2. Tính chất từ của hợp kim $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ ($\delta = 0,06$ và $0,09$)

Từ đường cong từ hóa đẳng nhiệt $M(H)$ ta tính được giá trị $-\Delta S_m = 4,5$ đến $11,5$ J/kg.K (ΔH từ 20 đến 70 kOe). Hệ số làm lạnh RCP được tính toán trong từ trường 70 kOe của hợp kim $\text{La}_{1,06}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ đạt 481 J/kg. Nhiệt độ T_C được ngoại suy từ điểm thay đổi đột ngột độ dốc của điện trở phụ thuộc vào áp suất trong dải từ 0 đến 2 GPa. Hình 5.5 trình bày sự phụ thuộc của điện trở suất

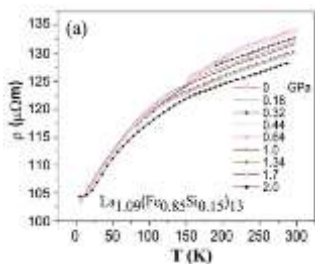
(ρ) của mẫu hợp kim $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ vào nhiệt độ tại mỗi giá trị áp suất khác nhau, ta có thể quan sát thấy mẫu hợp kim thể hiện tính chất của kim loại.



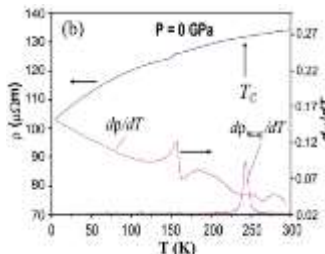
Hình 5.3: Đường cong $M(H)$ của mẫu $\text{La}_{1,06}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$.



Hình 5.4: $-\Delta S_m(T)$, RCP của mẫu $\text{La}_{1,06}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$.



Hình 5.5: Các đường cong $\rho(T)$ tại các giá trị áp suất khác nhau của mẫu $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$



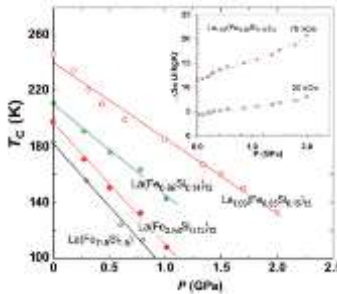
Hình 5.6: Đạo hàm của các đường cong $\rho(T)$ tại các giá trị áp suất khác nhau của mẫu $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$

Điện trở suất tại nhiệt độ phòng (0 GPa) có giá trị $\rho = 134,3 \mu\Omega\text{m}$, biên độ gia tăng điện trở suất dưới áp suất 2 GPa $\Delta\rho = 6,1 \mu\Omega\text{m}$ cho cả 2 mẫu hợp kim. Thông thường điện trở suất của các vật liệu sắt từ có sự bất thường ở vùng gần nhiệt độ T_C do hiệu ứng tán xạ nhiễu

loạn spin $d\rho/dT$ gây ra một điểm kỳ dị xung quanh nhiệt độ T_C [53,18]. Tỷ lệ đóng góp do từ tính ρ_{mag} (điện trở suất nhiều loạn spin) tại nhiệt độ T đến tổng điện trở suất ρ có thể được tính theo [4]:

$$\rho_{mag}(T) = \rho_{mag}(T_C)[1 - M^2(T)/M^2(0)] \quad (5.3)$$

$\rho_{mag}(T_C)$ là điện trở suất tại nhiệt độ chuyển pha T_C , $M(T)$ là từ độ tại nhiệt độ T . Vì $\rho_{mag}(T_C)$ là hằng số, nên công thức 5.3 mô tả sự suy giảm của ρ_{mag} như một hàm tuyến tính với $M^2(T)/M^2(0)$: bằng 0 tại 0 K và bằng $\rho_{mag}(T_C)$ tại trạng thái nhiễu loạn spin toàn phần ($M(T) = 0$) [4]. Giá trị $\rho_{mag}(T_C)$ không phải lúc nào cũng được xác định, nên việc tìm $\rho_{mag}(T)$ theo công thức 5.3 bị hạn chế trong nhiều trường hợp. Cần lưu ý rằng $-d\rho_{mag}(T)/d(T) = [\rho_{mag}(T_C)/M^2(0)] dM^2(T)/d(T)$ tại từ trường và áp suất không đổi.



Hình 5.7: Ảnh hưởng của áp suất lên nhiệt độ chuyển pha T_C của hợp kim $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$, $\text{La}(\text{Fe}_{0,86}\text{Si}_{0,14})_{13}$, $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ [1] và $\text{La}(\text{Fe}_{11,5}\text{Si}_{1,5})$ [38].

Bằng cách trừ đi $dM^2(T)/d(T) = 2M(T)dM(T)/d(T)$ từ $d\rho(T)/d(T)$, ta có được độ dốc của đường đóng góp điện tử thuần túy vào điện trở suất mà điểm kỳ dị biểu thị giá trị tương ứng của nhiệt độ chuyển pha T_C . Phương pháp này cần có số liệu đo các đường cong $M(T)$ cho mỗi giá trị áp suất, vì vậy nó không đủ tin cậy trong trường hợp không có dữ liệu $M(T)$ để đối sánh. Việc

xác định $d\rho_{mag}(T)/d(T)$ là rất cần thiết cho việc tìm những điểm kỳ dị trong các đường cong $\rho(T)$, tuy nhiên sẽ gặp nhiều khó khăn do có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến kết quả đó. Hình 5.5 trình bày các đường cong điện trở suất ρ phụ thuộc vào nhiệt độ tại các giá trị áp suất khác nhau cho mẫu hợp kim $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ và đạo hàm của chúng $d\rho/dT$ (hình 5.6). Đạo hàm của đường cong điện trở suất cho thấy nhiều các điểm cực trị (do nhiễu) gây khó khăn trong việc xác định chính xác nhiệt độ chuyển pha T_C . Tuy nhiên sử dụng đường cong $d\rho_{mag}(T)/d(T)$ ta có thể xác định đúng giá trị của nhiệt độ chuyển pha T_C . Thực tế cho thấy $d\rho_{mag}(T)/d(T)$ được xác định như $dM(T)/dT$.

Kết luận chương 5

Hiệu ứng từ nhiệt và ảnh hưởng của áp suất lên tính chất từ của mẫu hợp kim dư La $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ (trong đó $\delta = 0,06$ và $0,09$) đã được nghiên cứu. Mẫu hợp kim sau khi xử lý nhiệt xuất hiện cấu trúc kiểu NaZn_{13} , mạng tinh thể được mở rộng do thay đổi hàm lượng La ($\Delta V/V = 0,8\%$). Hiệu ứng từ thể tích MVE trong cả hai trường hợp nén và giãn nở mạng tinh thể có ảnh hưởng lớn đến hiệu ứng từ nhiệt MCE của cả hai hệ hợp kim. Chương này cũng đã trình bày cách xác định chính xác nhiệt độ chuyển pha T_C từ phép đo điện trở suất phụ thuộc vào nhiệt độ tại các giá trị từ trường và áp suất xác định $\rho(T)_{H,P}$

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ SỬ DỤNG TRONG LUẬN ÁN

1. Do Thi Kim Anh, Vuong Van Hiep, Makio Kurisu, Dinh Van Chau and Hoang Nam Nhat (2015), “Effect of Cerium Doping on Crystal Structure and Magnetic Properties of $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ Compounds”, *Materials Transactions* 56(9), pp. 1335-1338.

2. Van Hiep Vuong, Kim Anh Do Thi, Khac Thuan Nguyen, Van Hong Le, and Nam Nhat Hoang (2016), “Magnetocaloric effect and the influence of pressure on magnetic properties of Laexcess pseudo-binary alloys $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0.85}\text{Si}_{0.15})_{13}$ ”, *Journal of Applied Physics* 120, 142120.
3. Van-Hiep Vuong, Kim-Anh Do-Thi, Duy-Thien Nguyen, Quang-Hoa Nguyen, Nam Nhat Hoang (2018), “Low field magnetocaloric effect in bulk and ribbon alloy $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ ”, *Physica B* 532, p115–118.
4. Vuong Van Hiep, Nguyen Khac Thuan, Do Thi Kim Anh, and Hoang Nam Nhat (2018), “Crystal Structure and Magnetic Properties of $\text{La}_{0.8}\text{R}_{0.2}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ (R = Sm and Tb) Compounds”, *Materials Transactions* 59(7), pp. 1068 to 1070.
5. Vuong Van Hiep, Hoang Nam Nhat, Huynh Dang Chinh, Ngac An Bang, Dinh Van Chau and Do Thi Kim Anh, (2020), “Effect of Temperature on Structure of $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Fe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ (y = 0.1 and 0.3)”, *Materials Transactions* 61(8), pp. 1480-1482.
6. Vuong Van Hiep, Ngac An Bang, Huynh Dang Chinh, Dinh Van Chau and Do Thi Kim Anh (2020), “Magnetocaloric Effects of $\text{La}_{0.8}\text{R}_{0.2}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ (R = Y, Ho and Yb) Compounds in Low Applied Magnetic Field” , *Materials Transactions* 61(8), pp. 1496-1499.
7. Vuong Van Hiep, Do Thi Kim Anh, Ngac An Bang, Sai Cong Doanh, Nguyen Duy Thien, Huynh Dang Chinh, Pham Duc Hanh, (2020), “The Effect of Residual La on Crystal Structure and Magnetic Properties of $\text{La}_{1+\delta}\text{Fe}_{11.05}\text{Si}_{1.95}$ Compounds”, *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics* 36(3), pp100-105.