

THÔNG TIN VỀ LUẬN ÁN TIẾN SĨ

1. Họ và tên nghiên cứu sinh: Vương Văn Hiệp
2. Giới tính: Nam
3. Ngày sinh: 25/07/1978
4. Nơi sinh: Hải Dương
5. Quyết định công nhận nghiên cứu sinh: 4439/QĐ-ĐHKHTN ngày 26/11/2015 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
6. Các thay đổi trong quá trình đào tạo: Quyết định gia hạn số 4735/QĐ-ĐHKHTN ngày 28/12/2018 và số 569/QĐ-ĐHKHTN ngày 14/02/2020 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.
7. Tên đề tài luận án: **Chế tạo, nghiên cứu một số tính chất vật lý của hệ vật liệu từ nhiệt loại NaZn_{13}**
8. Chuyên ngành: Vật lý chất rắn
9. Mã số: 9440130.02
10. Cán bộ hướng dẫn khoa học: Hướng dẫn chính: PGS.TS. Đỗ Thị Kim Anh
Hướng dẫn phụ: GS.TS. Hoàng Nam Nhật
11. Tóm tắt các kết quả mới của luận án:

- Hợp chất $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ được chế tạo bằng các phương pháp khác nhau sẽ có cấu trúc khác nhau, tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt khác nhau. Nhiệt độ chuyển pha T_C , biến thiên entropy từ $-\Delta S_{mag}$ của mẫu hợp kim dạng băng cao hơn dạng khối ($-\Delta S_{mag}$ 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).
- 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 and Ho) bằng phương pháp nấu hồ quang. Sau khi ủ nhiệt, mẫu xuất hiện cấu trúc NaZn_{13} (trong không gian Fm/3c) và một phần nhỏ pha $\alpha\text{-Fe}$. Giá trị MCE của hợp kim đã được tính toán và đạt giá trị từ 3,1 đến 5,8 J/kg.K và hệ số 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. Chế tạo thành công hệ mẫu hợp kim $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ ($y = 0,0$ đến $0,3$). Mẫu hợp kim sau khi xử lý nhiệt đều xuất hiện cấu trúc NaZn_{13} . 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. Nghiên cứu cho thấy vai trò quan trọng của pha tạp Ce trong các hợp chất LaFe_{13} , vì hàm lượng Ce lớn hơn dẫn đến sự mở rộng thể tích ô mạng bên dưới T_C nhỏ hơn.

- Hiệu ứng từ nhiệt và ảnh hưởng của áp suất lên tính chất từ của mẫu hợp kim dư La $La_{1+\delta}(Fe_{0,85}Si_{0,15})_{13}$ (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. Luận án 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 $\rho(T)_{H,P}$ bằng cách đánh giá điện trở suất phụ thuộc từ trường $\rho_{mag}(T)$.

12. Khả năng ứng dụng thực tiễn:

Hợp kim $La_{0,8}R_{0,2}(Fe_{0,8}Si_{0,12})_{13}$ ($R = Ce, Y, Sm, Tb, Yb, Ho$) và $La_{1+\delta}(Fe_{0,85}Si_{0,15})_{13}$ ($\delta = 0,06$ và $0,09$) có giá trị hiệu ứng từ nhiệt lớn, nhiệt độ chuyển pha Curie T_C gần vùng nhiệt độ phòng. Chúng có khả năng ứng dụng chế tạo các thiết bị làm lạnh hoạt động tại vùng nhiệt độ gần nhiệt độ phòng.

13. Các hướng nghiên cứu tiếp theo:

- Nghiên cứu thay thế La bằng các kim loại đất hiếm R, Fe thay thế bằng các kim loại sắt từ Co, Ni... nhằm điều khiển được nhiệt độ chuyển pha T_C của vật liệu.
- Nghiên cứu phương pháp chế tạo để nâng cao hơn nữa giá trị biến thiên entropy từ nhằm mục đích ứng dụng.

14. Các công trình công bố liên quan đến 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 $La_{1-y}Ce_yFe_{11.44}Si_{1.56}$ Compounds", *Materials Transactions* Vol. 56, No. 9, pp. 1335 to 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 La excess pseudo-binary alloys $La_{1+\delta}(Fe_{0,85}Si_{0,15})_{13}$ ", *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 $La(Fe_{0,88}Si_{0,12})_{13}$ ", *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 $La_{0.8}R_{0.2}(Fe_{0,88}Si_{0,12})_{13}$ ($R = Sm$ and Tb) Compounds", *Materials Transactions* Vol. 59, No. 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* Vol. 61, No. 8 pp. 1480 to 1482.
6. Vuong Van Hiep, Ngac An Bang, Huynh Dang Chinh, Dinh Van Chau and Do Thi Kim Anh, (2020), “Magnetocaloric Effects of $\text{La}_{0.8}\text{R}_{0.2}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$ and Yb) Compounds in Low Applied Magnetic Field” , *Materials Transactions* Vol. 61, No. 8, pp. 1496 to 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*, Vol. 36, No. 3, pp 100-105.

Ngày tháng năm

Người hướng dẫn luận án

Nghiên cứu sinh

PGS.TS. Đỗ Thị Kim Anh

Vương Văn Hiệp

INFORMATION ON DOCTORAL THESIS

1. Full name: Vuong Van Hiep
2. Sex: male
3. Date of birth: 25/07/1978
4. Place of birth: Hai Duong
5. Admission decision number: 4439/QĐ-ĐHKHTN
6. Changes in academic process: Extended time by decision No 4735/QĐ-DHKHTN dated on 28/12/2018 and 569/QĐ-DHKHTN dated on 14/02/2020, by Rector of VNU University of Science.
7. Official thesis title: **Preparing, studying on the physical properties of the NaZn_{13} typed magnetocaloric materials system.**
8. Major: Solid State Physics
9. Code: 9440130.02
10. Supervisors: The principal supervisor: Assoc.Prof. Dr. Do Thi Kim Anh
The second supervisor: Prof. Dr. Hoang Nam Nhat
11. Summary of the new findings of the thesis

The thesis shows that the same compound $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ prepared under different routes exhibits different structural characteristics and different magnetocaloric responses. It is desirable that the ribbon sample shows both higher Curie temperature T_c (225 K) and larger maximum magnetic entropy change $-\Delta S_{mag}/max$ (10.2 J/kg K, nearly 8.5 times larger in contrast to that of the bulk), together with a promising value of RCP (153 J/kg), obtained at low field variation ($\Delta H = 1.35 T$).

The alloy samples with composition $\text{La}_{0.8}\text{R}_{0.2}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ ($R = Y, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Yb}$ and Ho) are successfully prepared by means of arc-melting technique. The alloys exhibit a well defined NaZn_{13} structure with small amounts of $\alpha\text{-Fe}$ phase. The obtained MCE values range between 3.1 and 5.8 J/kg.K and the corresponding RCP -s reached highest values in low magnetic field (13.5 kOe) for Sm-doped compound (102 J/kg). We have successfully fabricated the compounds of composition $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Fe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ ($y = 0.1$ and 0.3) and investigated their structures according to temperature change from 100 to 295 K. The results clearly show the first order phase transition around their Curie temperature T_C and that the volume expansion below T_C should be accompanied by the ferromagnetic arrangement of spin. The study reveals an important role of Ce doping in LaFe compounds, as the larger Ce content led to a smaller volume expansion below T_C .

The magnetocaloric effect and the influence of pressure on magnetic properties of La-excess alloys $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0.85}\text{Si}_{0.15})_{13}$ ($\delta = 0.06$ and 0.09) were investigated. It is found that the compounds preserved their NaZn_{13} -type structure but the lattices recognizably expanded due to La excess content ($\Delta V/V = 0.8\%$). The effect from the MVE in both lattice compression and expansion has a great influence on the MCE of both alloy systems. We also outline how to obtain accurate values of T_C from electric resistivity $\rho(T)_{H,P}$ measured at field H and pressure P by evaluating the magnetic part of resistivity $\rho_{mag}(T)$.

12. Practical applicability, if any:

Alloy $\text{La}_{0.8}\text{R}_{0.2}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ ($\text{R} = \text{Ce, Y, Sm, Tb, Yb, Ho}$) and $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0.85}\text{Si}_{0.15})_{13}$ ($\delta = 0.06$ and 0.09) have large MCE values. The Curie T_C phase transition temperature is near room temperature. They are capable of fabricating refrigerating equipment operating at temperatures near room temperature.

13. Further research directions, if any

- Study on replacing La with rare earth metal R, Fe replacing with ferromagnetic metal Co, Ni... in order to control the T_C phase transition temperature of the material.
- Study on fabrication method to further improve the magnetic entropy variation for application purposes.

14. Thesis-related publications:

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* Vol. 56, No. 9, pp. 1335 to 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 $\text{La}_{0.8}\text{R}_{0.2}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ ($\text{R} = \text{Sm}$ and Tb) Compounds", *Materials Transactions* Vol. 59, No. 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* Vol. 61, No. 8 pp. 1480 to 1482.
6. Vuong Van Hiep, Ngac An Bang, Huynh Dang Chinh, Dinh Van Chau and Do Thi Kim Anh, (2020), “Magnetocaloric Effects of $\text{La}_{0.8}\text{R}_{0.2}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$ and Yb) Compounds in Low Applied Magnetic Field” , *Materials Transactions* Vol. 61, No. 8, pp. 1496 to 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* Vol. 36, No. 3, p100-105.

Date:

Supervisor

PhD Student

Assoc.Prof. Dr. Do Thi Kim Anh

Vuong Van Hiep