

Cấu trúc, tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của hệ mẫu băng $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_{10,5-x}\text{CoSi}_{1,5}$

Nguyễn Hải Yến^{1*}, Lê Việt Hùng², Đinh Chí Linh¹, Phạm Thị Thanh¹, Trần Đăng Thành¹, Nguyễn Huy Dân¹

¹ Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

² Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

Ngày nhận bài 2.3.2015, ngày chuyển phản biện 9.3.2015, ngày nhận phản biện 13.4.2015, ngày chấp nhận đăng 28.4.2015

Bài báo giới thiệu những kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ La lên cấu trúc, tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của hệ hợp kim $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_{10,5-x}\text{CoSi}_{1,5}$ ($x = 0; 0,5; 1$ và $1,5$) được chế tạo bằng phương pháp phun băng nguội nhanh với vận tốc trống quay $v = 20$ m/s, sau đó, các mẫu băng được ủ tại các nhiệt độ khác nhau (từ 1223 đến 1323 K) trong 1 h. Kết quả cho thấy, cấu trúc và tính chất từ của hợp kim phụ thuộc đáng kể vào nồng độ La và chế độ ủ nhiệt. Khi nồng độ La tăng, khả năng hình thành trạng thái vô định hình (GFA) của hợp kim tăng. Nhiệt độ Curie của hợp kim giảm theo nồng độ La. Độ biến thiên entropy (ΔS_M) của hợp kim đạt được xung quanh nhiệt độ phòng $> 1 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (với biến thiên của từ trường $\Delta H = 12 \text{ kOe}$).

Từ khóa: biến thiên entropy từ, công nghệ làm lạnh bằng từ trường, hiệu ứng từ nhiệt, nhiệt độ Curie, phương pháp nguội nhanh.

Chỉ số phân loại 1.3

Structure, magnetic properties and magnetocaloric effect of $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_{10,5-x}\text{CoSi}_{1,5}$ ribbons

Summary

In this work, the authors investigated the influences of La-concentration and annealing process on structure, magnetic properties and magnetocaloric effect of $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_{10,5-x}\text{CoSi}_{1,5}$ ($x = 0, 0.5, 1$ and 1.5) ribbons prepared by melt-spinning method with tangential velocity of copper wheel of 20 m/s. The ribbons were subsequently annealed at different temperatures (from 1223 K to 1323K) for 1 hour. The results showed that the structure and magnetic properties of the alloy remarkably depended on the concentration of La and annealing process. With increasing La-concentration, the glass forming ability (GFA) of the alloy was increased. Curie temperature of the alloy reduced with increasing La-concentration. The magnetic entropy change (ΔS_M) of the alloy achieved around room temperature was larger than $1 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (under magnetic change $\Delta H = 12 \text{ kOe}$).

Keywords: curie temperature, magnetic entropy change, magnetic refrigeration technology, magnetocaloric effect, melt-spinning method.

Classification number 1.3

Mở đầu

Từ khi được phát hiện, hiệu ứng từ nhiệt (MCE) đã thu hút sự nghiên cứu của nhiều nhà khoa học bởi khả năng ứng dụng của hiệu ứng này trong lĩnh vực làm lạnh bằng từ trường. Hiện nay, sự làm lạnh bằng từ trường xung quanh nhiệt độ phòng dựa trên hiệu ứng từ nhiệt là một công nghệ đầy hứa hẹn. Công nghệ làm lạnh này có hiệu suất cao (tiết kiệm năng lượng) và không gây ô nhiễm môi trường. Việc làm lạnh bằng từ trường dựa trên nguyên lý làm thay đổi entropy của vật liệu. Để hiệu suất làm lạnh cao thì hiệu ứng từ nhiệt của vật liệu phải lớn (độ biến thiên entropy từ ΔS_M phải lớn). Trong những năm gần đây, một vài hệ vật liệu có hiệu ứng từ nhiệt lớn đã được khám phá như: các hợp kim chứa Gd, các hợp kim chứa As, các hợp kim chứa La, các hợp kim Heusler, các hợp kim nguội nhanh nền Fe và Mn... [1-8]. Trong số các hợp kim này, hợp kim nền La-Fe loại NaZn_{13} được quan tâm nghiên cứu đặc biệt bởi chúng có hiệu ứng từ nhiệt lớn (GMCE), giá thành thấp, không độc hại và

*Tác giả liên hệ: Email: yennh@ims.vast.ac.vn

độ dẫn nhiệt cao [9-11]. Vì vậy, chúng là một ứng cử viên sáng giá cho các chất làm lạnh từ. Các vật liệu này đã được sử dụng để chế tạo thử nghiệm máy làm lạnh và được xác định là có khả năng cho hiệu suất cao [12]. Tuy nhiên, các hợp kim nền La-Fe vẫn có một số nhược điểm như: khó tạo pha mong muốn (pha có cấu trúc kiểu NaZn_{13}), nhiệt độ hoạt động thấp (nhiệt độ Curie T_C thấp). Để nâng cao nhiệt độ Curie T_C của loại vật liệu này, các nhà nghiên cứu thường pha thêm Co thay thế cho Fe. Hơn thế nữa, Co có thể cải thiện GFA của các vật liệu này [13-14]. Từ trạng thái vô định hình, pha loại NaZn_{13} có thể được tạo nên thông qua quá trình ủ nhiệt. Để điều khiển sự hình thành của các pha tinh thể, sự thay đổi của tỷ phần các nguyên tố như Fe:Si thường được áp dụng. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả khảo sát ảnh hưởng của sự thay đổi nồng độ La và chế độ ủ nhiệt lên cấu trúc, tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của hệ mẫu $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_{10,5-x}\text{CoSi}_{1,5}$ ($x = 0; 0,5; 1$ và $1,5$) được chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh.

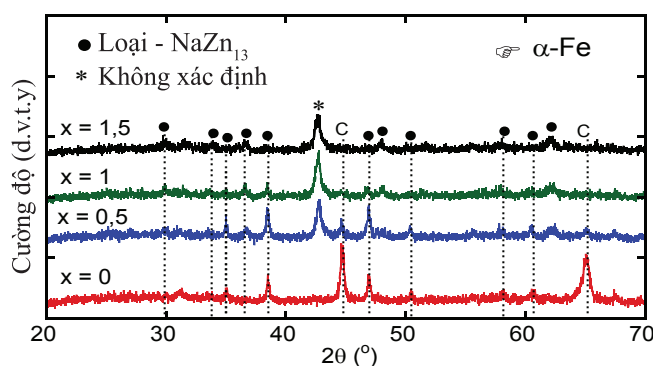
Phương pháp nghiên cứu

Các hợp kim ban đầu với hợp phần $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_{10,5-x}\text{CoSi}_{1,5}$ ($x = 0; 0,5; 1$ và $1,5$) được nấu từ các nguyên tố La, Fe, Co và Si trên lò hồ quang vài lần để tạo sự đồng đều của mẫu. Các băng hợp kim được chế tạo trên thiết bị phun băng nguội nhanh đơn trục. Tốc độ nguội của hợp kim được chọn thông qua tốc độ quay của trống. Trong nghiên cứu này, các mẫu băng được chế tạo với vận tốc trống quay $v = 20$ m/s. Sau đó, các mẫu băng được ủ ở các nhiệt độ khác nhau (từ 1223 đến 1323 K) trong 1 h. Tất cả các quá trình nấu hồ quang, phun băng nguội nhanh và ủ nhiệt đều được thực hiện trong môi trường khí Ar để tránh sự ôxy hóa. Cấu trúc của các mẫu được phân tích bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Các phép đo từ được thực hiện trên hệ từ kế mẫu rung (VSM) với từ trường cực đại là 1,2 T. Dải nhiệt độ đo là 77÷350 K. Giá trị của biến thiên entropy từ ΔS_M được gây bởi sự thay đổi của từ trường ngoài được tính theo công thức:

$$\Delta S_M = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dH \quad (1)$$

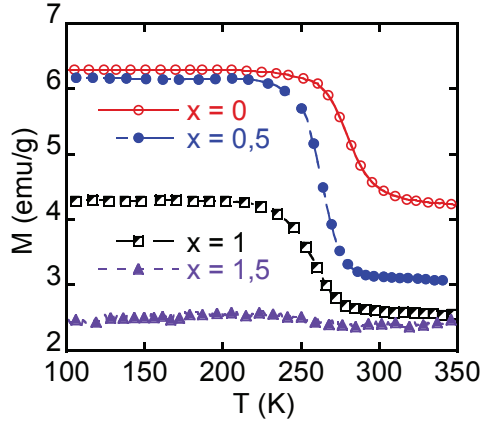
Kết quả và bàn luận

Các băng hợp kim $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_{10,5-x}\text{CoSi}_{1,5}$ ($x = 0; 0,5; 1$ và $1,5$) được chế tạo với vận tốc trống quay $v = 20$ m/s có độ dày khoảng 40 μm . Hình 1 là phổ XRD của hợp kim. Kết quả cho thấy, cấu trúc của các mẫu băng rõ ràng phụ thuộc vào nồng độ La. Với sự tăng lên của nồng độ La, GFA cũng tăng. Các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các pha loại NaZn_{13} và $\alpha\text{-Fe}$ đã được quan sát thấy. Điều đáng chú ý là cường độ của các đỉnh của pha $\alpha\text{-Fe}$ giảm dần theo nồng độ La. Tuy nhiên, một đỉnh nhiễu xạ tương đối mạnh, không xác định được, xuất hiện tại góc nhiễu xạ $2\theta \sim 42^\circ$ ở các mẫu với $x = 0,5 \div 1,5$.



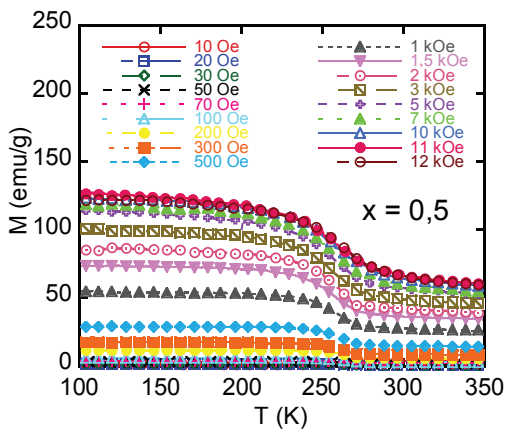
Hình 1: phổ XRD của các mẫu băng hợp kim $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_{10,5-x}\text{CoSi}_{1,5}$ ($x = 0; 0,5; 1$ và $1,5$)

Hình 2 biểu diễn các đường cong từ nhiệt của mẫu băng hợp kim $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_{10,5-x}\text{CoSi}_{1,5}$ ($x = 0; 0,5; 1$ và $1,5$) được đo ở từ trường $H = 100$ Oe. Chúng tôi nhận thấy rằng, nồng độ La ảnh hưởng rõ rệt lên nhiệt độ chuyển pha (nhiệt độ Curie, T_C) của hợp kim. Các đường cong từ nhiệt của các mẫu có hình dạng rất khác nhau. Đặc biệt, mẫu $x = 0,5$ có chuyển pha từ khá sắc nét. Điều này là do sự hình thành của các pha từ trong hợp kim phụ thuộc vào nồng độ La. Chuyển pha từ của các mẫu băng này nằm trong khoảng 250÷300 K. Sau chuyển pha từ, từ độ của các mẫu băng không giảm về 0 mà vẫn giữ tại một giá trị nào đó. Điều đó có thể là do từ độ của các pha có nhiệt độ Curie cao như pha tinh thể $\alpha\text{-Fe}$. Kết quả đo từ độ này hoàn toàn phù hợp với các phân tích cấu trúc ở trên. Nhiệt độ Curie T_C tại vùng nhiệt độ phòng giảm khi x tăng từ 0 tới 1. Giá trị T_C của mẫu $x = 0$ là 297 K, còn đối với các mẫu $x = 0,5$ và 1 có các giá trị T_C tương ứng là 276 và 273 K.



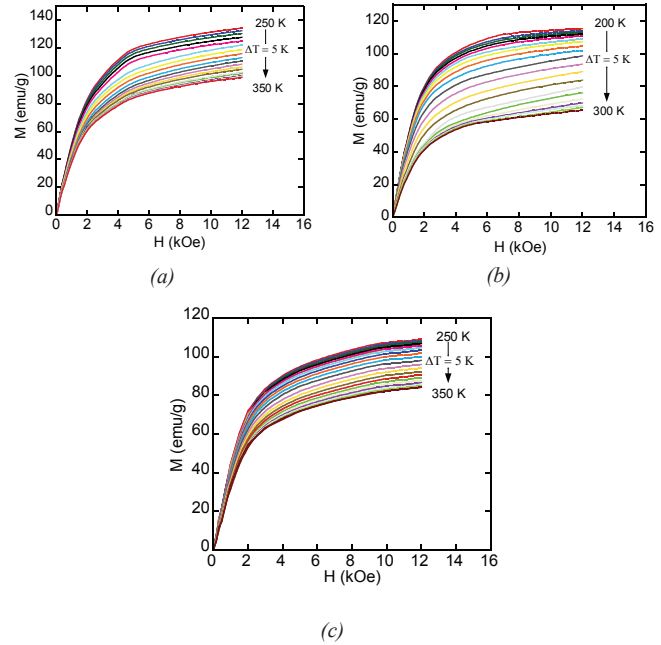
Hình 2: các đường cong từ nhiệt của hệ mẫu bằng

$La_{1+x}Fe_{10,5-x}CoSi_{1,5}$ ($x = 0; 0,5; 1$ và $1,5$) được đo trong từ trường $H = 100$ Oe



Hình 3: các đường cong từ nhiệt ở các từ trường khác nhau của mẫu bằng $La_{1,5}Fe_{10}CoSi_{1,5}$

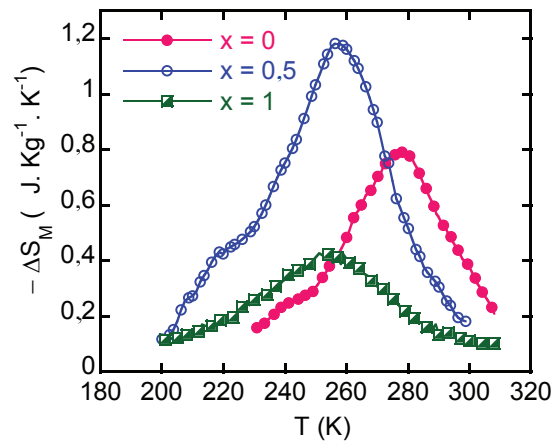
Để nghiên cứu ảnh hưởng của La lên MCE của các mẫu bằng hợp kim $La_{1+x}Fe_{10,5-x}CoSi_{1,5}$ ($x = 0; 0,5; 1$ và $1,5$), chúng tôi đã chọn 3 mẫu với $x = 0; 0,5$ và 1 bởi vì chúng có nhiệt độ chuyển pha từ gần với nhiệt độ phòng. Chúng tôi đã tính biến thiên entropy từ (ΔS_M) dựa trên các đường cong từ nhiệt của các mẫu bằng tại các từ trường khác nhau trong khoảng từ 0,01 đến 12 kOe (hình 3). Từ các đường cong từ nhiệt của các mẫu trong các từ trường khác nhau, chúng tôi có thể suy ra các đường biến thiên từ độ theo từ trường, $M(H)$, tại các nhiệt độ khác nhau (hình 4). Trong các nghiên cứu trước [13, 15], để kiểm tra lại sự chính xác của phép biến đổi này, chúng tôi đã so sánh số liệu lấy từ các đường cong từ hóa ban đầu và các số liệu lấy từ các đường cong từ nhiệt. Kết quả cho thấy, các số liệu lấy từ 2 cách này là hoàn toàn phù hợp. Sau đó, ΔS_M được xác định từ các số liệu $M(H)$ bằng cách sử dụng phương trình (1).



Hình 4: các đường cong từ độ phụ thuộc từ trường được biến đổi từ các đường cong từ nhiệt ở các từ trường khác nhau của các mẫu bằng

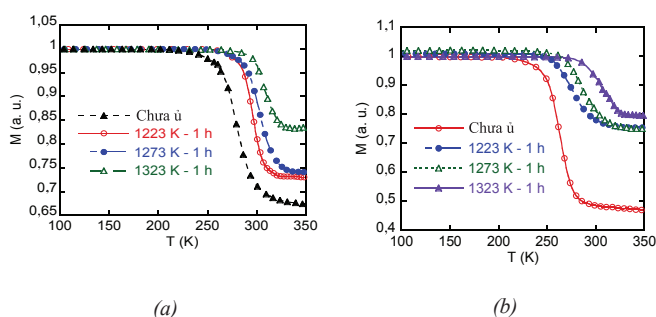
hợp kim $La_{1+x}Fe_{10,5-x}CoSi_{1,5}$ với $x = 0$ (a), $0,5$ (b) và 1 (c)

Hình 5 là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc vào nhiệt độ của ΔS_M của các mẫu với $x = 0; 0,5$ và 1 trong biến thiên từ trường từ 0 đến 12 kOe. Kết quả cho thấy, ΔS_M cực đại phụ thuộc vào nồng độ La. Giá trị $|\Delta S_M|_{\max}$ được xác định cho các mẫu với $x = 0; 0,5$ và 1 tương ứng là 0,8; 1,2 và 0,43 J.kg⁻¹.K⁻¹.



Hình 5: các đường cong $-\Delta S_M(T)$ ($\Delta H = 12$ kOe) của các mẫu bằng hợp kim $La_{1+x}Fe_{10,5-x}CoSi_{1,5}$ ($x = 0; 0,5$ và 1)

Với mục đích khảo sát ảnh hưởng của chế độ ủ nhiệt lên tính chất từ của hợp kim, các mẫu băng hợp kim đã được ủ tại các nhiệt độ khác nhau (từ 1223 đến 1323 K) trong 1 h. Hình 6 biểu diễn các đường cong từ nhiệt của các mẫu băng hợp kim $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_{10,5-x}\text{CoSi}_{1,5}$ ($x = 0$ và $0,5$) sau khi ủ nhiệt. Kết quả thu được cho thấy, nhiệt độ chuyển pha của các mẫu băng đã được tăng lên sau khi ủ nhiệt. Trước khi ủ nhiệt, các giá trị T_C của các mẫu $x = 0$ và $x = 0,5$ tương ứng chỉ là 297 và 276 K. Tuy nhiên, các giá trị này đạt tới xung quanh 300 K sau khi ủ nhiệt. Cần chú ý rằng, T_C của các mẫu băng này cũng tăng theo nhiệt độ ủ. Khi nhiệt độ ủ tăng từ 1223 đến 1323 K thì nhiệt độ Curie của các mẫu này tăng trong khoảng 280÷330 K.



Hình 6: các đường cong từ nhiệt của các mẫu băng hợp kim $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_{10,5-x}\text{CoSi}_{1,5}$ với $x = 0$ (a) và $x = 0,5$ (b) sau khi ủ nhiệt

Kết luận

Ảnh hưởng của nồng độ La và chế độ xử lý nhiệt lên cấu trúc, tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_{10,5-x}\text{CoSi}_{1,5}$ ($x = 0; 0,5, 1$ và $1,5$) đã được nghiên cứu. Với sự tăng lên của nồng độ La, khả năng hình thành trạng thái vô định hình của hợp kim tăng và sự hình thành pha tinh thể $\alpha\text{-Fe}$ giảm. Chuyển pha từ và hiệu ứng từ nhiệt được cải thiện đáng kể với giá trị $x = 0,5$. Giá trị lớn nhất của biến thiên entropy từ thu được xung quanh nhiệt độ phòng là $1,2 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (với $\Delta H = 12 \text{ kOe}$). Nhiệt độ Curie của hợp kim có thể điều chỉnh về vùng nhiệt độ phòng bằng cách ủ nhiệt.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài cấp Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam mã số VAST03.04/14-15. Công việc thực nghiệm được thực hiện tại Phòng thí nghiệm trọng điểm về vật liệu và linh kiện điện tử và Phòng vật lý vật liệu từ và siêu dẫn, Viện Khoa học vật liệu. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

Tài liệu tham khảo

- [1] Zhou X, Li W, Kunkel H.P, Williams G (2004), "A criterion for enhancing the giant magnetocaloric effect: (Ni-Mn-Ga) - a promising new system for magnetic refrigeration", *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, p.L39.
- [2] Xixiang Zhang, Bei Zhang, Shuyun Yu, Zhuhong Liu, Wenjin Xu, Guodong Liu, Jinglan Chen, Zexian Cao, Guangheng Wu (2007), "Combined giant inverse and normal magnetocaloric effect for room-temperature magnetic cooling", *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **76**, p.132403.
- [3] Wang Yong Tian, Bai Hai Yang, Pan Ming Xiang, Zhao De Qian, Wang Wei Hua (2008), "Giant enhancement of magnetocaloric effect in metallic glass matrix composite", *Sci. China. Ser. G-Phys. Mech. Astron.*, **51**(4), p.337.
- [4] Liu Min and Yu Bing-feng (2009), "Development of magnetocaloric materials in room temperature magnetic refrigeration application in recent six years", *J. Cent. South Univ. Technol.*, **16**, p.1.
- [5] Sharma V.K and Chattopadhyay M.K (2010), "Large magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33,66}\text{Cr}_{0,34}\text{In}_{16}$ alloy", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, p.225001.
- [6] Yüzüak E, Emre B, Elerman Y, Yüce A (2010), "Giant magnetocaloric effect in $\text{Tb}_5\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_{2-x}\text{Mn}_{2x}$ compounds", *Chinese Phys. B*, **19**, p.057501.
- [7] Klimczak M, Talik E (2010), "Magnetocaloric effect of GdTX ($T = \text{Mn, Fe, Ni, Pd, X} = \text{Al, In}$) and GdFe_6Al_6 ternary compounds", *J. Phys.: Conf. Ser.*, **200**, p.092009.
- [8] Mathew S.P, Kaul S.N, Nigam A.K, Probst A.C, Birringer R (2010), "Magnetic irreversibility, spin-wave excitations and magnetocaloric effect in nanocrystalline Gadolinium", *J. Phys.: Conf. Ser.*, **200**, p.072047.
- [9] Du J, Zheng Q, Li Y.B, Zhang Q, Li D, Zhang Z.D (2008), "Large magnetocaloric effect and enhanced magnetic refrigeration in ternary Gd-based bulk metallic glasses", *J. Appl. Phys.*, **103**, p.023918.
- [10] Dong Q.Y, Shen B.G, Chen J, Shen J, Wang F, Zhang H.W, Sun J.R (2009), "Large magnetic refrigerant capacity in $\text{Gd}_{17}\text{Fe}_3\text{Al}_{26}$ and $\text{Gd}_{65}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{15}$ amorphous alloys", *J. Appl. Phys.*, **105**, p.053908.
- [11] Wang F.W, Zhang X.X, Hu F.X (2000), "Large magnetic entropy change in TbAl_2 and $(\text{Tb}_{0,4}\text{Gd}_{0,6})\text{Al}_2$ ", *Appl. Phys. Lett.*, **77**, p.1360.
- [12] Fujita, Koiwai S, Fujieda S, Fukamichi K, Kobayashi T, Tsuji H, Kaji S, Takahashi Saito A (2007), "Active magnetic regeneration behavior of spherical hydrogenated $\text{La}(\text{FeO}_{0,86}\text{SiO}_{0,14})_{13}$ fabricated by rotating electrode process", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **Part 2** **46**, p.L154.
- [13] Nguyen Hai Yen, Pham Thi Thanh, Nguyen Huu Duc, Tran Dang Thanh, The Long Phan, Seong Cho Yu, Nguyen Huy Dan (2013), "Magnetic and magnetocaloric properties in $\text{La}(\text{Fe.Co})\text{Si}$ ", *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, p.025018.
- [14] Yan A, Muller K.H, Gutfleisch O (2008), "Magnetocaloric effect in $\text{LaFe}_{11,8-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1,2}$ melt-spun ribbons", *J. Alloys Compd.*, **450**, p.18.
- [15] Nguyen Huy Dan, Nguyen Huu Duc, Tran Dang Thanh, Nguyen Hai Yen, Pham Thi Thanh, Ngac An Bang, Do Thi Kim Anh, The Long Phan, Seong Cho Yu (2013), "Magnetocaloric effect in Fe-Ni-Zr alloys prepared by using the rapidly-quenched Method", *Journal of the Korean Physical Society*, **62**, p.1715.