

Chế tạo và nghiên cứu một số tính chất vật lý của vật liệu từ nhiệt có cấu trúc lập phương loại NaZn_{13}

Đỗ Thị Kim Anh *

Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 18 tháng 11 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 07 tháng 02 năm 2017; Chấp nhận đăng ngày 23 tháng 03 năm 2017

Tóm tắt: Sự hình thành pha NaZn_{13} đã được khảo sát trong hệ hợp chất $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ (với $x = 0,12; 0,14; 0,15; 0,18$ và $0,21$). Ở nhiệt độ phòng, hợp chất $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ kết tinh ở cấu trúc lập phương trong vùng $0,12 \leq x \leq 0,18$ và tứ diện khi $x \geq 0,21$. Khi nồng độ Si thay đổi cấu trúc tinh thể và tính chất từ trong hợp chất thay đổi một cách đều đặn. Các thông số mạng giảm tuyến tính khi nồng độ Si tăng. Nhiệt độ chuyển pha T_C tăng khi nồng độ Si tăng còn mômen từ bão hòa M_s giảm tuyến tính. Nguyên nhân có thể do tính sắt từ của hợp chất giảm làm thay đổi tương tác trao đổi giữa đất hiếm – kim loại chuyển tiếp $3d$. Tính chất nhiệt điện đã được khảo sát trên hợp chất dư Lantan $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ ($\delta = 0,06$ và $0,09$). Điện trở suất có dạng tuyến tính khi nhiệt độ tăng và sự tăng của độ dẫn nhiệt theo nhiệt độ. Công suất nhiệt đạt giá trị nhỏ nhất xung quanh 200 K (gần T_C) và tăng ở vùng nhiệt độ phòng. Tính chất từ và từ nhiệt của hợp chất $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ ($0,0 \leq y \leq 0,3$) khi thay thế một phần Ce cho La đã được khảo sát. Do bán kính của ion Ce^{3+} nhỏ hơn so với ion La^{3+} nên sự thay thế của Ce cho La sẽ làm cho hàng số mạng co lại tăng cường hiệu ứng từ thể tích và kéo theo sự giảm của nhiệt độ chuyển pha Curie T_C . Giá trị lớn của sự thay đổi entropy từ $\Delta S_m = 18,67 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ nhận được đối với $y = 0,2$ (tại $\Delta H = 4 \text{ T}$) là do đóng góp của chuyển pha bậc nhất IEM trong vật liệu này. So với mẫu chưa thay thế Ce cho La thành phần Ce thay thế 20% làm cho ΔS_m tăng khoảng 65% ở từ trường biến thiên 1 T. Kết quả này hứa hẹn trong việc ứng dụng vật liệu này trong công nghiệp làm lạnh từ.

Từ khóa: Cấu trúc tinh thể loại NaZn_{13} , chuyển pha từ giả bền (IEM), tính chất từ, tính chất điện, hiệu ứng từ nhiệt (MCE).

1. Mở đầu

Vật liệu liên kim loại hai nguyên hoặc ba nguyên giữa đất hiếm với các kim loại chuyển tiếp (được ký hiệu là R-T với R = đất hiếm, T = kim loại chuyển tiếp) có vai trò quan trọng không chỉ trong việc hiểu biết bản chất vật lý của các vật liệu mà chúng ngày càng tìm được nhiều ứng dụng trong kỹ thuật. Hợp chất liên kim loại hai nguyên có những tính chất rất đặc

biệt do tổ hợp được ưu điểm của hai thành phần chủ yếu là đất hiếm với mômen từ lớn và dị hướng từ cao ở nhiệt độ thấp, còn kim loại chuyển tiếp với tương tác trao đổi rất mạnh. Hợp chất liên kim loại ba nguyên trên cơ sở các vật liệu R-T-A (A=B, Si, Ge, ...) cho thấy nhiều tính chất vật lý thú vị, đặc biệt là tính chất từ. Việc phát hiện các tính chất này cùng với sự phát triển các phương pháp công nghệ đa dạng cho phép chế tạo ra các vật liệu không chỉ ở dạng khối mà còn ở dạng bột siêu mịn, dạng hạt xen kẽ trong ma trận (composite), dạng băng trong công nghệ làm nguội nhanh hoặc dạng

* ĐT: 84-904543899.

Email: kimanh72@gmail.com

màng mỏng đơn đa lớp. Những thành công này dẫn đến các ứng dụng vô cùng phong phú của các vật liệu nói trên nhất là khi giảm kích thước của các phân tử từ tính xuống cỡ nanomet.

Năm 1881, Warburg lần đầu tiên đã phát hiện ra hiệu ứng từ nhiệt (MCE) [1], đó là sự thay đổi nhiệt độ của vật liệu từ dưới tác dụng của từ trường ngoài. Việc nghiên cứu chế tạo vật liệu có MCE lớn với nhiệt độ chuyển pha gần với nhiệt độ phòng và từ trường ứng dụng thấp là vấn đề thu hút sự chú ý của nhiều nhà khoa học trên thế giới.

Vào những năm cuối thế kỉ 20, đã có rất nhiều thành công trong việc nghiên cứu hiệu ứng từ nhiệt. Song song với quá trình phát triển việc nghiên cứu MCE trên nhiều loại vật liệu từ, đã có nhiều công trình nghiên cứu về hợp chất giả lưỡng nguyên $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{13}$ xuất phát từ vật liệu hai nguyên loại LaT_{13} với cấu trúc lập phương loại NaZn_{13} [2]. Tính chất từ của hệ hợp chất này phụ thuộc rất mạnh vào nguyên tố thay thế hoặc những tác nhân bên ngoài như từ trường và áp suất. Khi thay thế các nguyên tố cho Fe, trong hợp chất $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{13}$ biểu hiện một tính chất từ giả bền điện từ linh động. Sự thay thế này làm ảnh hưởng đến hiệu ứng từ nhiệt, hiệu ứng từ thể tích, từ giảo khổng lồ và một số tính chất khác của vật liệu [3]. Các công trình nghiên cứu của nhóm Fujita [3-4] đã chứng tỏ các vật liệu $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ có tính sắt từ với nhiệt độ chuyển pha Curie (T_C) ở gần nhiệt độ phòng và mômen từ bão hòa lớn. Hơn nữa, chuyển pha từ giả bền ở trên nhiệt độ T_C có kèm với hiện tượng từ giảo khổng lồ cũng đã được phát hiện [5]. Chuyển pha từ giả bền điện từ linh động là chuyển pha bậc nhất từ trạng thái sắt từ dưới tác dụng của các tham số ngoài như từ trường, áp suất, nhiệt độ ở gần nhiệt độ chuyển pha. Do đó, chuyển pha này có thể gây ra một sự thay đổi entropy từ (ΔS_m) lớn và dẫn đến một hiệu ứng từ nhiệt (MCE) đáng kể [6-7]. Việc hydro hóa hợp chất $\text{LaFe}_{11,57}\text{Si}_{1,43}\text{H}_x$ với $x = 0; 0,8; 1,2; 2,3$ đã làm thay đổi mạnh nhiệt độ chuyển pha Curie T_C từ 200 K đến 350 K [6]. Những phân tích về ảnh hưởng của sự thay thế các nguyên tố cho Fe đã được một số công trình

đề cập đến. Tuy nhiên, để hiểu sâu hơn về bản chất từ của vật liệu $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{13}$ vẫn cần được làm rõ.

Công trình này nhằm bổ sung các thông tin mới về bản chất của vật liệu từ liên kim loại ba nguyên $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{13}$ như công nghệ chế tạo các mẫu đơn pha với cấu trúc NaZn_{13} và làm rõ ảnh hưởng của sự thay thế Si vào vị trí Fe lên một số tính chất cơ bản của chúng.

Mục tiêu:

- Chế tạo thành công các vật liệu từ nhiệt với cấu trúc đơn pha loại NaZn_{13} . Tìm ra quy trình chế tạo và ảnh hưởng của các nguyên tố thay thế Si cho Fe và đất hiếm lên cấu trúc, tính chất từ, từ nhiệt của họ vật liệu $\text{LaR}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$.

- Tiến hành các phép đo nhiễu xạ bột tia X, các phép đo từ, từ nhiệt, điện trở... từ đó xác định tính chất từ của họ vật liệu $\text{LaR}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$. Tính toán và đánh giá hiệu ứng từ nhiệt của họ vật liệu này.

- Nghiên cứu một cách hệ thống vai trò của các nguyên tố thay thế lên cấu trúc tinh thể cũng như một số tính chất vật lý của họ vật liệu từ nhiệt với cấu trúc loại NaZn_{13} .

2. Phương pháp nghiên cứu

Các mẫu được chế tạo theo đúng thành phần danh định $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ ($x = 0,12; 0,14; 0,15; 0,18$ và $0,21$), $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ ($\delta = 0,03; 0,06$ và $0,09$) và $\text{La}_{1-y}\text{R}_y(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ ($R = \text{Ce}, \text{Ho}, \text{Tb}, \text{Yb}$) từ các nguyên tố La (R), Fe, Si có độ sạch tương ứng là 4 N, 5 N bằng phương pháp nóng chảy hồ quang trong môi trường Ar chân không cao $P = 10^{-5}$ Torr. Trong quá trình tính toán cần phải bù thêm cỡ 2 ÷ 3 % La và R vì R là đất hiếm nhẹ nên khi bị nóng chảy rất dễ bốc bay. Để tạo sự đồng nhất, mẫu được lật lên và nấu lại 3 ÷ 4 lần. Sau đó, mẫu được làm nguội nhanh bằng nước lạnh để tạo thành các pha 1:13 và pha α -Fe. Mẫu chưa xử lý nhiệt gọi là as-cast được đưa vào ống thạch anh và được

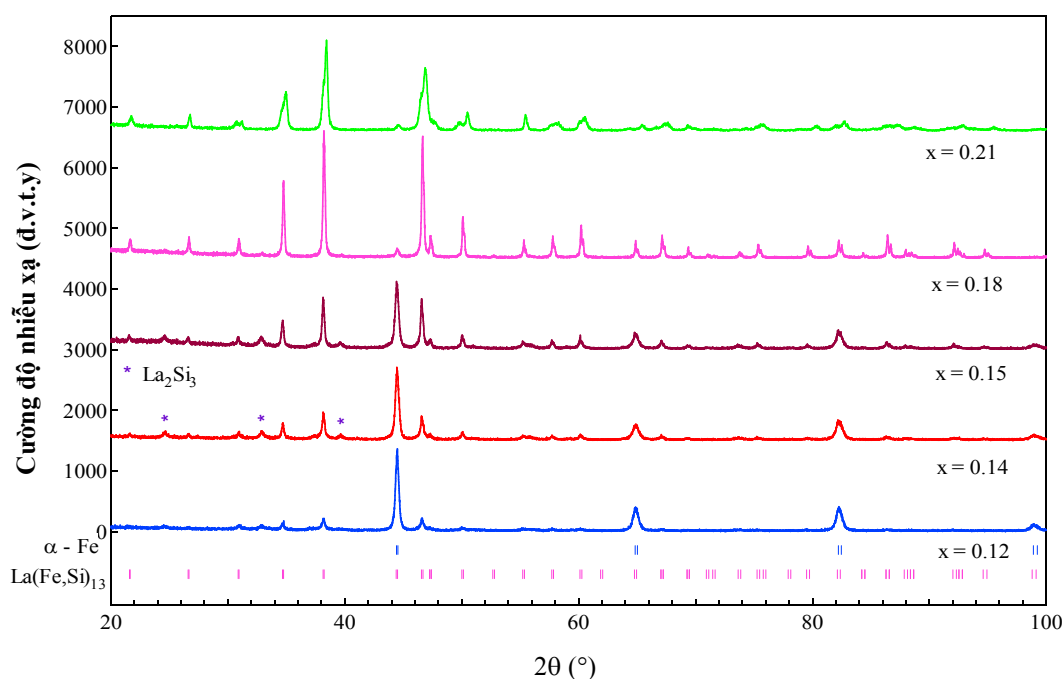
hút chân không cỡ 10^{-5} Torr rồi hàn kín. Mẫu được ủ ở nhiệt độ từ $800 \div 1200^\circ\text{C}$ trong các khoảng thời gian khác nhau để tạo thành đơn pha 1:13. Nhiệt độ và thời gian tối ưu để cho hợp chất tạo thành là hoàn toàn đơn pha đã được xác định.

Cấu trúc tinh thể, sự hình thành pha của các mẫu được nghiên cứu thông qua các phép đo nhiễu xạ bột tia X (XRD) ở nhiệt độ phòng. Tính chất từ của các mẫu được xác định qua phép đo từ độ bởi thiết bị giao thoa kế lượng tử siêu dẫn (SQUID) trong vùng nhiệt độ từ 1,8 K đến 300 K và từ trường lên đến 70 kOe; từ kế mẫu rung (VSM). Các tính chất điện được xác định thông qua thiết bị đo PPMS.

3. Kết quả nghiên cứu

3.1. Hệ vật liệu $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ [8]

Chế tạo thành công hệ vật liệu $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ ($x = 0,12; 0,14; 0,15; 0,18$ và $0,21$) đơn pha có cấu trúc lập phương loại NaZn_{13} . Xác định được điều kiện tối ưu cho chế độ ủ nhiệt của mẫu là 1100°C trong 7 ngày. Với mẫu có nồng độ Si cao ($x = 0,21$) xuất hiện sự chuyển từ cấu trúc lập phương sang tứ diện. Hằng số mạng a trong cấu trúc lập phương và mômen từ bão hòa M_s giảm tuyến tính, nhưng nhiệt độ chuyển pha T_C tăng khi nồng độ Si tăng. Nguyên nhân có thể do tính sắt từ của hợp chất giảm làm thay đổi tương tác trao đổi giữa đất hiếm-kim loại chuyển tiếp 3d.

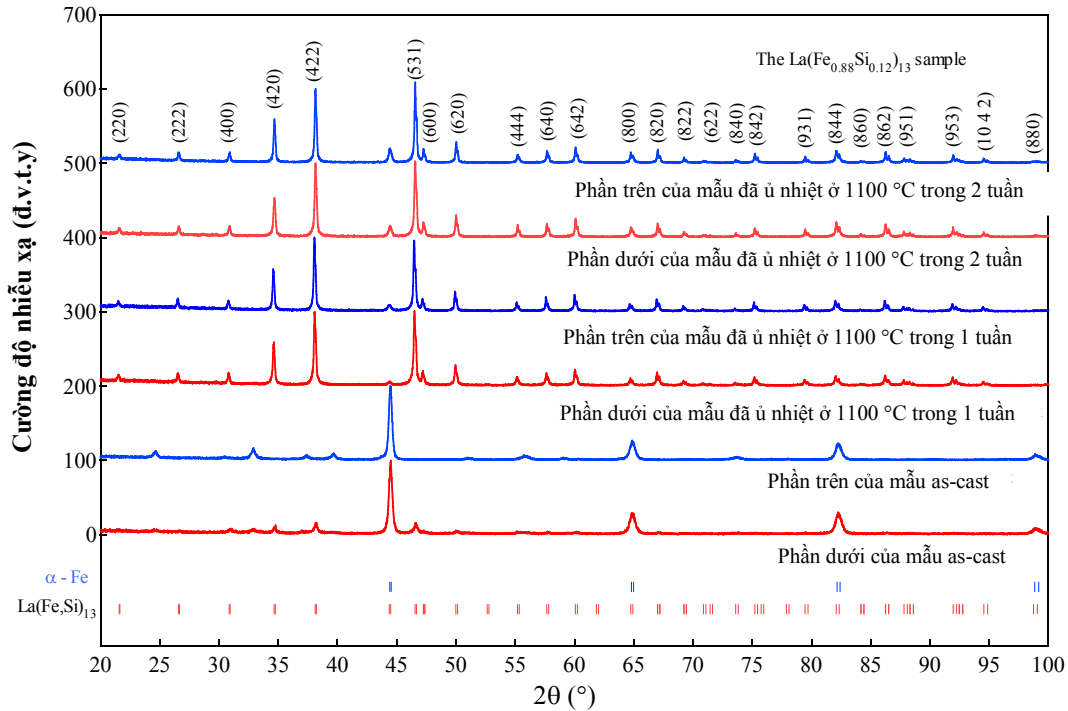


Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của hệ mẫu $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ chưa qua xử lý nhiệt.

Hình 1 là phổ nhiễu xạ bột tia X của hệ mẫu $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ khi chưa xử lý nhiệt (as-cast). Các mẫu có thành phần $x = 0,12; 0,14$ và $0,15$ được cắt thành hai phần: phần nguội nhanh (phần dưới-bottom) và phần nguội chậm (phần trên-top) rồi khảo sát nhiễu xạ bột tia X trong các trường hợp mẫu chưa xử lý nhiệt và mẫu đã xử

lý nhiệt ở các điều kiện khác nhau.

Kết quả đo XRD của mẫu $x = 0,12$ được đưa ra trong Hình 2. Nhận thấy rằng đối với phần trên và dưới của mẫu, các đỉnh XRD là hoàn toàn trùng nhau và không có đỉnh lạ, chứng tỏ mẫu là đồng nhất.



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ trước và sau khi ủ nhiệt.

So sánh các đỉnh XRD của mẫu ở Hình 1 và Hình 2 cho thấy: với mẫu as-cast các đỉnh hoàn toàn trùng với đỉnh của pha $\alpha\text{-Fe}$, các đỉnh của pha 1:13 là rất bé. Như vậy, mẫu as-cast chứa pha $\alpha\text{-Fe}$ là chính. Tuy nhiên, pha $\alpha\text{-Fe}$ sẽ bị phân rã và chuyển hoàn toàn sang pha 1:13 ngay sau khi mẫu được ủ nhiệt. Bằng chứng là ở gần góc 45° cường độ nhiễu xạ giảm mạnh trong phổ XRD (Hình 2). Kết quả đo XRD của các mẫu có $x = 0,14$ và $0,15$ cũng hoàn toàn tương tự.

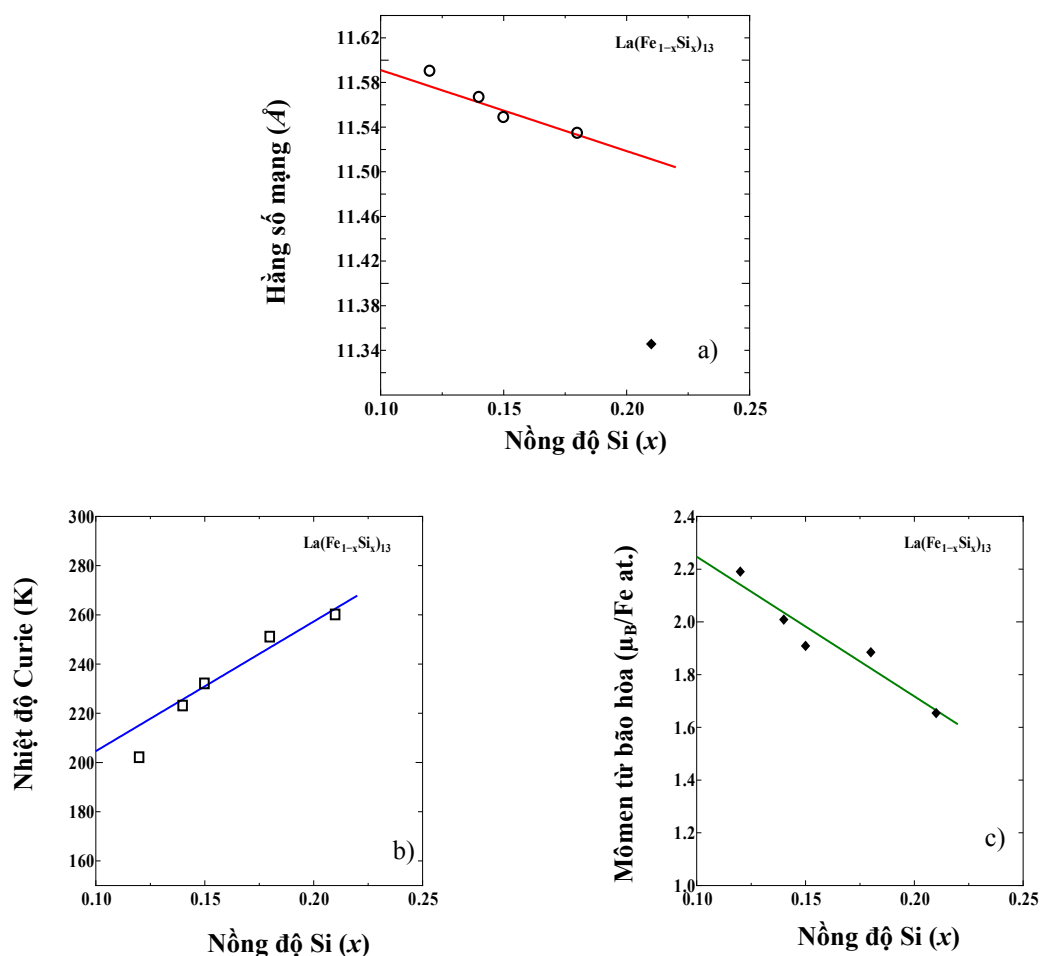
Từ giản đồ XRD (Hình 2) còn cho thấy: cho dù được ủ nhiệt 1 tuần hay 2 tuần ở 1100°C đều không ảnh hưởng đến cấu trúc đơn pha của mẫu. Bởi vì không xuất hiện các đỉnh lạ trên giản đồ XRD và các góc tương ứng với các đỉnh của pha $\alpha\text{-Fe}$ gần như trùng hoàn toàn với các đỉnh của pha 1:13, pha $\alpha\text{-Fe}$ còn lại cỡ 3 %, điều này được kiểm chứng thông qua phép đo từ độ.

So sánh các đỉnh XRD của mẫu có nồng độ Si cao $x = 0,21$ as-cast và mẫu đã ủ nhiệt, nhận

thấy không có gì khác biệt. Chứng tỏ việc xử lý nhiệt không ảnh hưởng đến sự hình thành pha 1:13. Nhưng ở mẫu này các đỉnh nhiễu xạ bị nhòe đi và có độ rộng cỡ $1,5^\circ$.

Như vậy, với các mẫu có nồng độ Si nhỏ ($0,12 \leq x < 0,18$) việc xử lý nhiệt là rất cần thiết cho sự hình thành đơn pha 1:13. Chúng tôi đã tìm được: điều kiện ủ nhiệt tốt nhất để các mẫu tạo thành đơn pha là 1100°C trong 7 ngày. Khi nồng độ Si tăng lên, pha 1:13 bắt đầu hình thành ngay cả ở mẫu as-cast. Với nồng độ Si cỡ $x \geq 0,18$ thì việc xử lý nhiệt là không cần thiết nữa. Sự chuyển cấu trúc xuất hiện trong mẫu từ lập phương sang tứ diện khi $x \geq 0,21$.

Từ các giản đồ XRD, chúng tôi đã xác định được giá trị các hằng số mạng. Hình 3a biểu diễn sự phụ thuộc của hằng số mạng vào nồng độ Si, cho thấy giá trị các hằng số mạng giảm tuyến tính khi nồng độ Si tăng đối với các mẫu có $0,12 \leq x \leq 0,18$. Nguyên nhân là do bán kính ion của Si ($0,11 \mu\text{m}$) nhỏ hơn của Fe ($0,13 \mu\text{m}$), vì vậy, khi Si thay thế vào vị trí Fe sẽ làm cho mạng tinh thể bị co lại.



Hình 3. Sự phụ thuộc vào nồng độ Si của hằng số mạng (a), nhiệt độ Curie (b) và mômen từ bão hòa (c) đối với các hợp chất $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$.

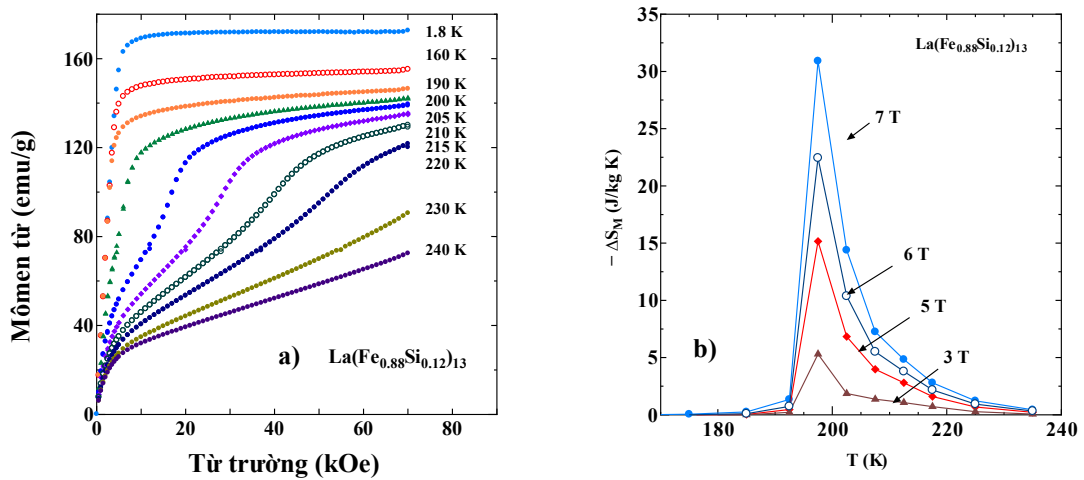
Khi tăng nồng độ Si đến $x = 0,21$, pha 1:13 có sự chuyển cấu trúc từ lập phương sang tứ diện cụ thể trục c bị kéo dài ra hơn so với trục a

($a_{\text{tet}} \cong \frac{a_{\text{cub}}}{\sqrt{2}}$, $c_{\text{tet}} \cong c_{\text{cub}}$) với các hằng số mạng được xác định là $a = b = 7,9316 \text{ \AA}$ và $c = 11,7783 \text{ \AA}$.

Từ các kết quả đo từ độ và đường cong từ hóa đẳng nhiệt, chúng tôi đã xác định được nhiệt độ chuyển pha Curie (T_C) và mômen từ bão hòa (M_s). Hình 3b và 3c biểu diễn sự phụ

thuộc của nhiệt độ Curie và mômen từ bão hòa vào nồng độ Si.

Hình 3b cho thấy nhiệt độ T_C tăng tuyến tính khi nồng độ Si tăng và đạt giá trị lớn nhất bằng 260 K ứng với mẫu có $x = 0,21$. Có thể cho rằng: khi tăng nồng độ Si, nồng độ Fe giảm làm cho tính sắt từ của hợp chất giảm, dẫn đến sự thay đổi tương tác giữa đất hiếm và kim loại chuyển tiếp. Hệ quả là nhiệt độ chuyển pha trật tự từ T_C tăng lên.



Hình 4. Đường cong từ hóa đẳng nhiệt (a) và độ biến thiên entropy từ (b) trong hợp chất $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$.

Hình 3c cho thấy khi nồng độ Si tăng, mômen từ bão hòa giảm gần như tuyến tính. Chúng tôi đã xác định được M_s đạt giá trị lớn nhất $2,19 \mu_B/\text{Fe at.}$ với mẫu có nồng độ Si nhỏ và giảm đến $1,65 \mu_B/\text{Fe at.}$ ở mẫu có $x = 0,21$. Điều này làm cho hiệu ứng từ nhiệt bị giảm khi tăng nồng độ Si.

Hình 4a là các đường cong từ hóa đẳng nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau đối với mẫu $x = 0,12$. Nhận thấy rằng: mẫu có nồng độ Si nhỏ ($x = 0,12$) khi có từ trường ngoài tác dụng xuất hiện một chuyển pha từ giả bền điện từ linh động (IEM) ở ngay trên nhiệt độ T_C và kéo theo hiệu ứng từ nhiệt lớn. Bản chất nhiệt động của chuyển pha IEM là do tác dụng của năng lượng tự do từ gây ra bởi sự thăng giáng spin (SFs). Độ biến thiên entropy từ của mẫu $x = 0,12$ được mô tả trên Hình 4b, giá trị cực đại của độ biến thiên entropy $|\Delta S_M|$ được xác định cỡ 15 J/kg.K ở biến thiên từ trường là 5T.

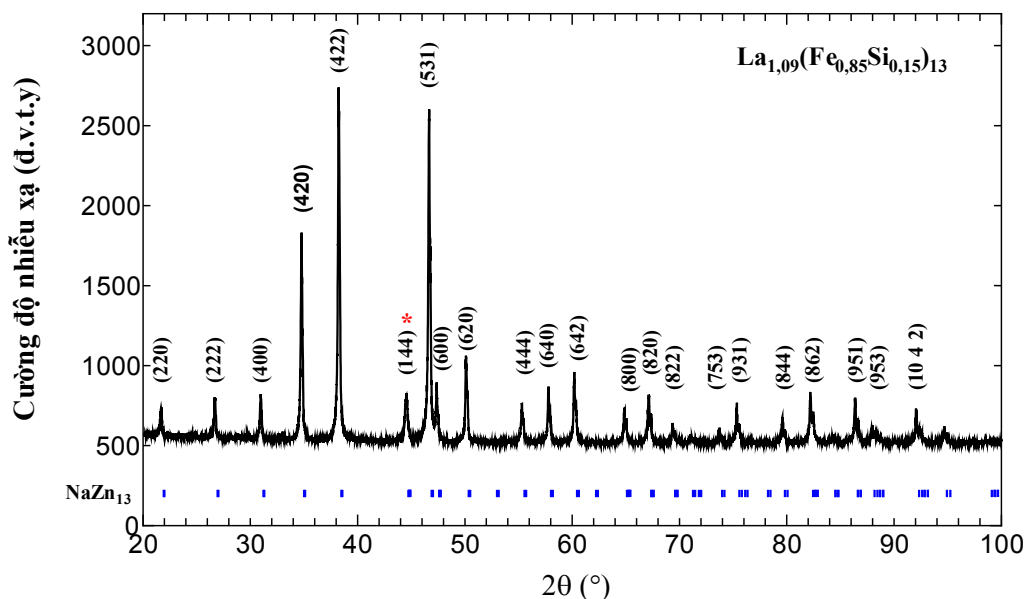
3.2. Hợp chất $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ dư La [9-10]

Chế tạo thành công hợp chất $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ bằng phương pháp nấu chảy hồ quang. Ảnh hưởng của áp suất lên điện trở suất của hợp chất

dư Lantan $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ được thực hiện trên mẫu cho thấy nhiều đặc tính thú vị như: khi áp suất tăng điện trở suất giảm, điều này được giải thích do sự co mạng tinh thể khi áp suất tăng. Như vậy, khi áp suất thay đổi các thông số cấu trúc thay đổi dẫn đến tính chất từ và nhiệt điện thay đổi.

Hình 5 trình bày giản đồ nhiễu xạ bột tia X của hợp chất $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$. Các đỉnh nhiễu xạ hoàn toàn trùng khớp với các đỉnh của cấu trúc NaZn_{13} . Sử dụng phần mềm Rietveld phân tích phổ nhiễu xạ tia X mẫu $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ cho thấy mẫu có cấu trúc lập phương loại NaZn_{13} (1:13) thuộc nhóm không gian $Fm3c$.

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 thấy chỉ nằm ở vị trí 96i. Tuy nhiên, còn một lượng rất nhỏ của pha $\alpha\text{-Fe}$ (tại đỉnh có ký hiệu*). Từ giản đồ nhiễu xạ tia X, chúng tôi cũng đã xác định được hằng số mạng của mẫu $a = 11,449 \text{ \AA}$, giá trị này là nhỏ hơn so với mẫu $\text{La}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ ($11,549 \text{ \AA}$). Như vậy, việc thừa La trong hợp chất $\text{La}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ đã làm cho ô mạng bị co lại.

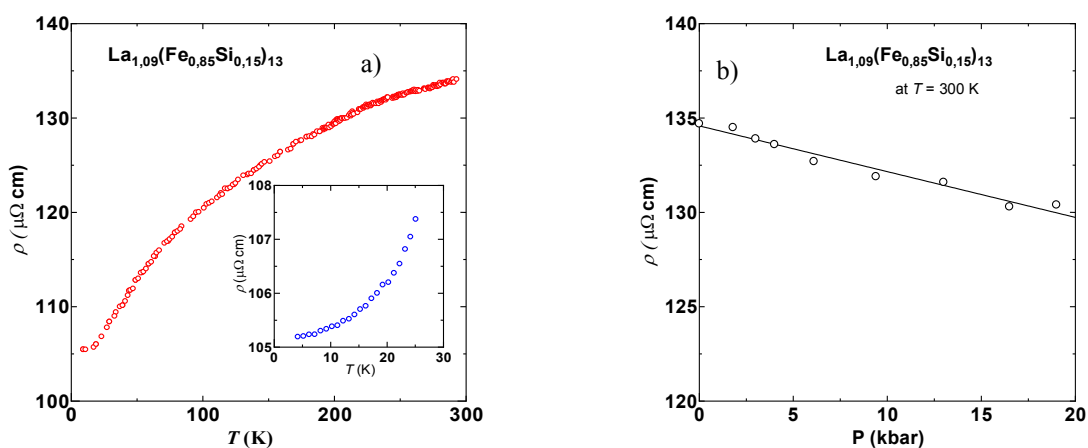


Hình 5. Sự phụ thuộc của cường độ nhiễu xạ tia X vào góc nhiễu xạ trong hợp chất $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$.

Tính chất nhiệt điện của hợp chất $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ được xác định trên cơ sở các thông số điện trở suất, hệ số dẫn nhiệt, hệ số Seebeck và được đánh giá bởi hệ số phẩm chất ZT.

Hình 6a biểu diễn sự phụ thuộc vào nhiệt độ của điện trở suất $\rho(T)$ trong hợp chất dư Lantan $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$. Kết quả cho thấy điện trở suất tăng khi nhiệt độ tăng. Khi nhiệt độ giảm

về không giá trị của điện trở suất không giảm về không, mà trong vùng nhiệt độ $0 < T < 25$ K đường biểu diễn có dạng đường cong (hình nhỏ trong Hình 6a) với giá trị $\rho_0 = 105,2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Ở vùng nhiệt độ $T > 50$ K đường biểu diễn $\rho(T)$ mang đặc tính của kim loại, như vậy, hợp chất dư Lantan $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ có tính kim loại với giá trị của điện trở suất khá nhỏ bằng $134 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ tại nhiệt độ phòng.

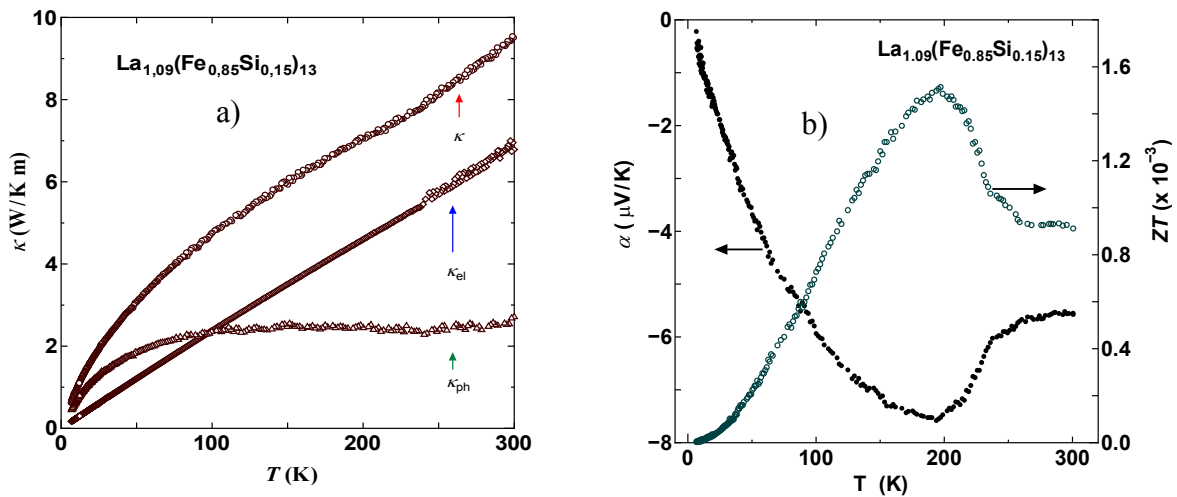


Hình 6. Sự phụ thuộc của điện trở suất ρ vào nhiệt độ (a) và áp suất (b) trong hợp chất $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ ở nhiệt độ phòng.

Ảnh hưởng của áp suất lên điện trở suất trong hợp chất $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ ở nhiệt độ phòng được chỉ ra trong Hình 6b. Tại nhiệt độ phòng, điện trở suất giảm khi tăng áp suất. Điều này được lý giải dựa trên hiệu ứng mạng tinh thể: sự thay đổi khoảng cách giữa các nguyên tử làm tăng mật độ trong phổ phonon, tăng năng lượng tự do (G) và quá trình chuyển đổi pha trong cấu trúc dẫn đến sự thay đổi các thuộc tính vật lý của vật liệu. Tăng áp suất, các nguyên tử trở nên gần nhau hơn, khi đó điện trở suất của kim loại được cho bởi công thức: $\rho = m/ne2\tau$ trong đó, m - khối lượng điện tử và e - điện tích không phụ thuộc vào áp suất, chỉ có

thời gian nghỉ τ và mật độ điện tích n là tăng theo áp suất vì số electron tự do (N) không thay đổi, trong khi thể tích V giảm khi áp suất tăng dẫn đến $n = N/V$ tăng. Kết quả ρ của kim loại giảm theo áp suất.

Sự phụ thuộc của độ dẫn nhiệt vào nhiệt độ $\kappa(T)$ của hợp chất $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ được biểu diễn trên Hình 7a. Từ đồ thị cho thấy ở vùng nhiệt độ thấp, hệ số dẫn nhiệt khá nhỏ, nhưng khi nhiệt độ tăng thì hệ số dẫn nhiệt tăng và đạt giá trị bằng 9,6 W/K.m tại nhiệt độ phòng 300 K. Xu hướng của đường $\kappa(T)$ vẫn tiếp tục tăng khi nhiệt độ tăng trên vùng nhiệt độ phòng.



Hình 7. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hệ số dẫn nhiệt κ (a), hệ số Seebeck α và hệ số phẩm chất ZT (b) trong hợp chất $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$.

Hệ số dẫn nhiệt $\kappa(T)$ của một vật liệu bao gồm: dẫn nhiệt do điện tử κ_{el} và dẫn nhiệt do mạng tinh thể κ_{ph} và được xác định thông qua biểu thức: $\kappa = \kappa_{el}(T) + \kappa_{ph}(T)$. Sự đóng góp vào hệ số dẫn nhiệt do điện tử được xác định là lớn hơn so với đóng góp của mạng tinh thể (xem Hình 7a) và tăng tuyến tính theo nhiệt độ, điều này hoàn toàn phù hợp với lý thuyết của Weidemann – Franz thông qua hàm $\kappa_{el} = L_0 T/\rho$, ở đó L_0 là chỉ số Lorenz và bằng $2,45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$. Trong khi đó, độ dẫn điện do mạng tinh thể gây ra tăng từ 0 đến 2,0 W/K.m ở vùng nhiệt độ thấp ($T < 50 \text{ K}$) sau đó đạt giá trị

không đổi cỡ 2,5 W/K.m ở vùng nhiệt độ $T > 100 \text{ K}$.

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hệ số Seebeck α trong hợp chất $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ được chỉ ra trong hình 7b. Hệ số Seebeck của hợp chất có giá trị âm và trị tuyệt đối lớn nhất bằng $\alpha = -5.5 \mu\text{V/K}$ tại nhiệt độ phòng. Hệ số phẩm chất ZT của hợp chất $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ được xác định thông qua biểu thức:

$$ZT = \alpha^2 T / \kappa \rho \quad (1)$$

Trong đó, ρ là điện trở suất, κ - hệ số dẫn nhiệt và α - hệ số Seebeck.

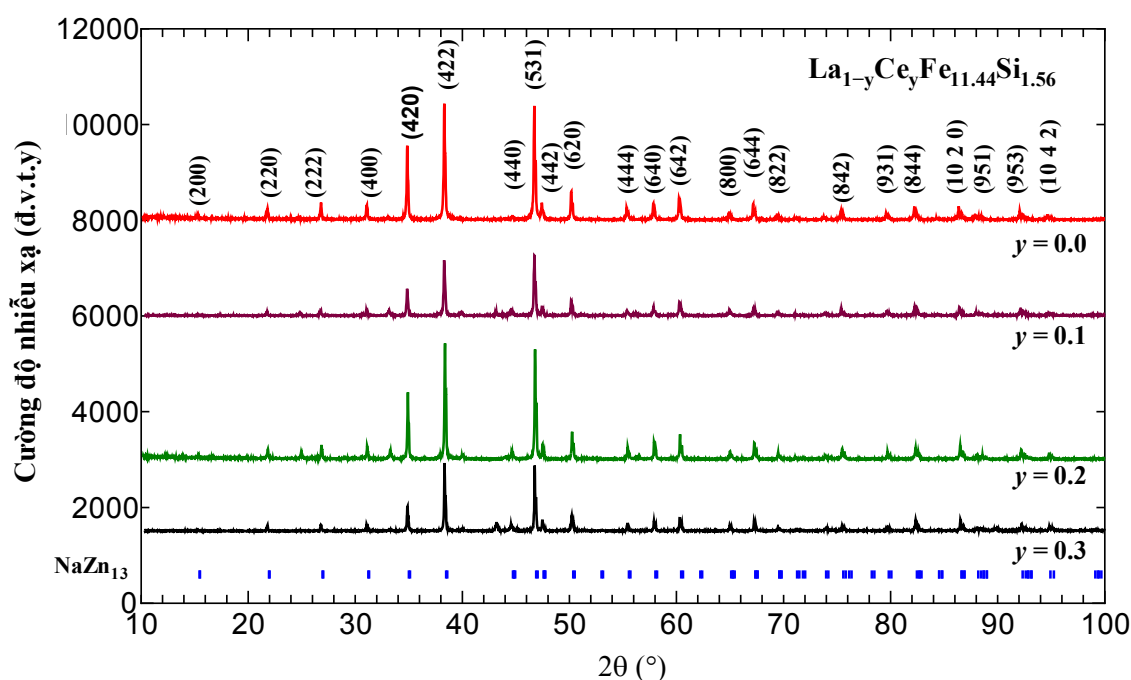
Đường biểu diễn $ZT(T)$ có dạng giống như đường $\alpha(T)$ nhưng đối dấu và có giá trị lớn nhất ở 200 K bằng $1,55 \times 10^{-3}$, bằng $1,1 \times 10^{-3}$ tại nhiệt độ chuyển pha Curie và bằng $0,9 \times 10^{-3}$ ở nhiệt độ phòng.

3.3. Hệ vật liệu $La_{1-y}Ce_y(Fe,Si)_{13}$ [11]

Chế tạo thành công hệ mẫu $La_{1-y}Ce_yFe_{11,44}Si_{1,56}$ ($y = 0,1; 0,2; 0,3$). Nhiều xạ bột tia X đã chỉ ra các mẫu đơn pha với cấu trúc tứ diện loại $NaZn_{13}$ thuộc nhóm không gian $I4/m$. Hằng số mạng và kích thước hạt đều giảm khi tăng nồng độ Ce. Điều này được giải thích là do bán kính của nguyên tử Ce nhỏ hơn bán kính của nguyên tử La. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên hằng số mạng trên hệ mẫu $La_{1-y}Ce_yFe_{11,44}Si_{1,56}$ với $y = 0,1$ và $0,3$ đã được chỉ ra. Kết quả cho thấy cả hai mẫu đều xuất hiện chuyển pha cấu trúc ở nhiệt độ chuyển pha Curie. Tính chất từ của các hợp chất $La_{1-y}Ce_yFe_{11,44}Si_{1,56}$ đã được khảo sát.

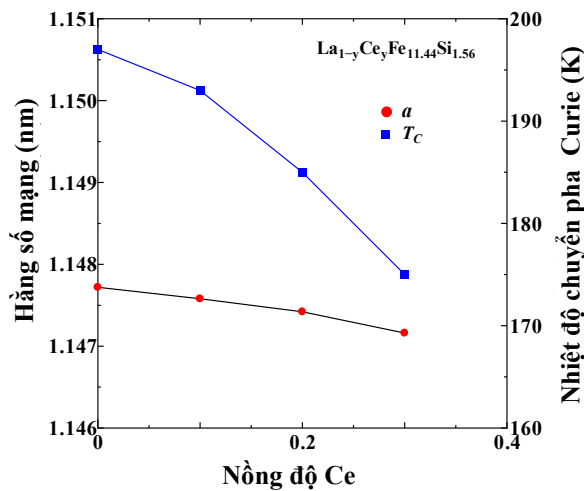
Các hợp chất đều là chất sắt từ ở dưới nhiệt độ chuyển pha Curie T_C . Nhiệt độ chuyển pha Curie T_C và mômen từ bão hòa M_s đều giảm khi tăng nồng độ Ce. Chuyển pha từ giả bền đã được quan sát thấy trong hợp chất $La_{0,7}Ce_{0,3}Fe_{11,44}Si_{1,56}$ ở trên nhiệt độ $T_C = 183$ K thông qua các đường cong Arrott plots. Hiệu ứng từ nhiệt đã được tính toán trong hợp chất $La_{0,8}Ce_{0,2}Fe_{11,44}Si_{1,56}$.

Hình 8 biểu diễn giản đồ nhiễu xạ bột tia X của hợp chất $La_{1-y}Ce_yFe_{11,44}Si_{1,56}$ ở nhiệt độ phòng. Ta thấy, khi thay thế một phần La bằng Ce cấu trúc tinh thể của hợp chất không thay đổi, các hợp chất đều kết tinh trong cấu trúc loại $NaZn_{13}$ (1:13) thuộc nhóm không gian $Fm-3c$. Tuy nhiên, ở góc $2\theta = 43,23^\circ$ kết quả cho thấy xuất hiện một peak lạ của pha LaFeSi trong các hợp chất. Tỷ lệ của pha này rất nhỏ so với pha 1:13 nên có thể bỏ qua.



Hình 8. Phổ nhiễu xạ bột tia X của các hợp chất $La_{1-y}Ce_yFe_{11,44}Si_{1,56}$ ($y = 0.0-0.3$) ở nhiệt độ phòng.

Kết quả phân tích Rietveld cho thấy các nguyên tử La chiếm các vị trí $8a$ (0,25; 0,25; 0,25), trong khi đó các nguyên tử Fe chiếm các vị trí không đối xứng $8b$ (0, 0, 0) và $96i$ (0; 0,1798; 0,1191) trong nhóm $Fm-3c$. Kết quả cũng đã chỉ ra các nguyên tử Si chiếm một cách ngẫu nhiên ở các vị trí $8b$ và $96i$. Tính toán hằng số mạng của hệ hợp chất $La_{1-y}Ce_yFe_{11,44}Si_{0,56}$ cho thấy tất cả các hợp chất đều có cấu trúc lập phương loại $NaZn_{13}$ với hằng số mạng lần lượt là: 1,1477; 1,1476; 1,1474 và 1,1471 Å tương ứng với $y = 0,0; 0,1; 0,2$ và $0,3$.



Hình 9. Sự phụ thuộc của hằng số mạng a và nhiệt độ Curie T_C vào nồng độ thay thế Ce trong hệ hợp chất $La_{1-y}Ce_yFe_{11,44}Si_{0,56}$ ($y = 0,1; 0,2; 0,3$).

Như vậy, hằng số mạng của hệ hợp chất $La_{1-y}Ce_yFe_{11,44}Si_{0,56}$ giảm khi tăng nồng độ thay thế Ce cho La. Sự phụ thuộc của hằng số mạng vào nồng độ Ce trong hợp chất $La_{1-y}Ce_yFe_{11,44}Si_{0,56}$ được chỉ ra trong Hình 9, sự giảm này là tuyến tính và được cho là hiện tượng “co Lanthan” do bán kính ion của Ce nhỏ hơn bán kính ion La.

Tính chất từ của hệ hợp chất $La_{1-y}Ce_yFe_{11,44}Si_{0,56}$ với $y=0,0; 0,1; 0,2; 0,3$ được xác định thông

qua các phép đo: sự phụ thuộc của từ độ vào nhiệt độ $M(T)$ và sự phụ thuộc của từ độ vào từ trường $M(H)$. Khi đo sự phụ thuộc của từ độ vào nhiệt độ đối với tất cả các hợp chất kết quả cho thấy các hợp chất đều tồn tại chuyển pha từ trạng thái sắt từ sang trạng thái thuận từ tại nhiệt độ chuyển pha Curie T_C (Hình 10). Giá trị của nhiệt độ chuyển pha Curie được xác định từ đường $M(T)$ lần lượt là 197; 193; 185 và 175 K tương ứng với $y = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3$. Như vậy, nhiệt độ chuyển pha T_C giảm khi tăng nồng độ Ce như đã biểu diễn trên Hình 9.

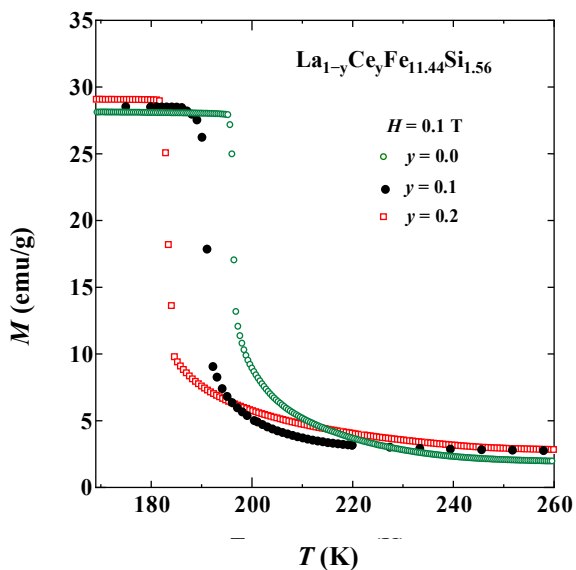
Sự thay đổi của nhiệt độ chuyển pha T_C theo nồng độ thay thế Ce được giải thích dựa vào tương tác T-T và R-R trong hợp chất đất hiếm kim loại chuyển tiếp. Nhiệt độ T_C chịu ảnh hưởng nhỏ của tương tác R-T thông qua mối liên hệ giữa cường độ tương tác trao đổi R-T với nhiệt độ T_C cho bởi biểu thức:

$$A_{RT} = 3k_B \sqrt{\frac{(T_C - T_R)(T_C - T_T)}{4Z_{RT}Z_{TR}G_RG_T}} \quad (2)$$

Trong đó: Z_{RT}, Z_{TR} là số nguyên tử lân cận tham gia và tương tác; $G_R, G_T = S_T(S_T+1)$ là thừa số de Gennes của ion R và T tương ứng; T_R và T_T là đóng góp của phân mạng R và phân mạng T vào T_C . Giá trị của T_C chủ yếu do tương tác T-T quyết định thông qua mối liên hệ cho bởi biểu thức:

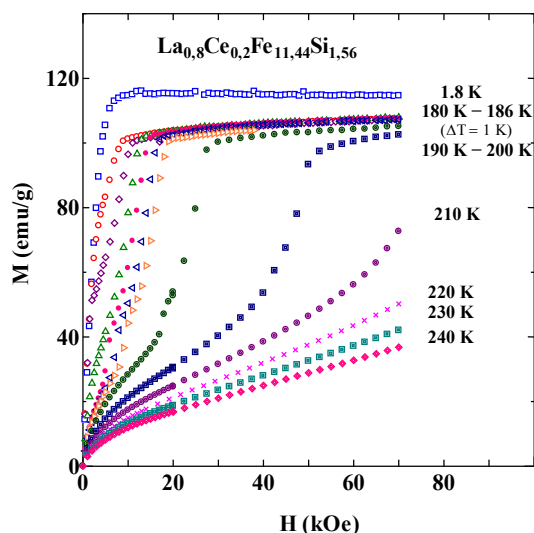
$$n_{TT} = \frac{3k_B T_C}{4N_T \mu_B^2 G_T} \quad (3)$$

Như vậy, khi đi từ đầu dãy đất hiếm thì hệ số A_{RT} trong tương tác R-T giảm đi, nghĩa là $A_{La-Fe} > A_{Ce-Fe}$ do đó nhiệt độ Curie giảm khi thay thế La bằng một phần Ce. Đối với tương tác T-T khi tăng nồng độ Ce mức độ bất trật tự của hợp chất giảm xuống, dẫn đến hệ số trường phân tử n_{TT} giảm nên nhiệt độ T_C giảm.

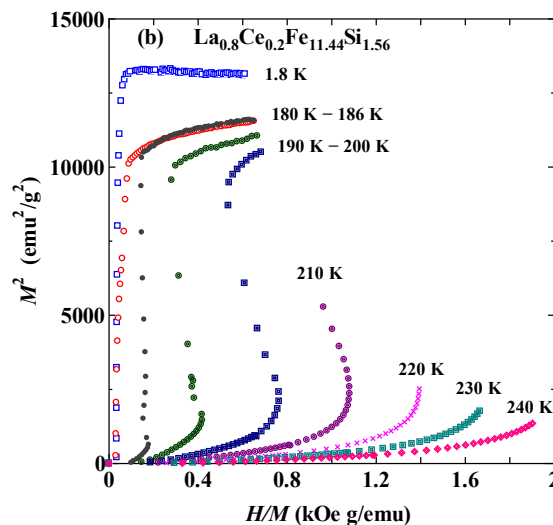


Hình 10. Sự phụ thuộc của từ độ vào nhiệt độ trong hệ hợp chất $La_{1-y}Ce_yFe_{11.44}Si_{1.56}$ ($y = 0,0; 0,1$ and $0,2$) ở từ trường $H = 0,1$ T.

Để khảo sát về loại chuyển pha từ trong các hợp chất này chúng tôi đã thực hiện các phép đo đường từ hóa đẳng nhiệt của hợp chất $La_{0,8}Ce_{0,2}Fe_{11,44}Si_{1,56}$. Hình 11 biểu diễn các đường cong từ hóa đẳng nhiệt của hợp chất $La_{0,8}Ce_{0,2}Fe_{11,44}Si_{1,56}$.



Hình 11. Các đường cong từ hóa đẳng nhiệt trên hợp chất $La_{0,8}Ce_{0,2}Fe_{11,44}Si_{1,56}$.



Hình 12. Các đường cong Arrott plots trên hợp chất $La_{0,8}Ce_{0,2}Fe_{11,44}Si_{1,56}$.

Từ hình 11 cho 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 vùng nhiệt độ 185 K ÷ 200 K. Các đường từ hóa là tuyến tính ở vùng nhiệt độ $T > 200$ K. Để thấy rõ sự thay đổi này, chúng tôi vẽ các đường Arrott plots của hợp chất $La_{0,8}Ce_{0,2}Fe_{11,44}Si_{1,56}$ (Hình 12). Trong vùng nhiệt độ 184 K ÷ 200 K đường Arrott plots có dạng chữ "S", chứng tỏ trong vùng nhiệt độ này trong hợp chất xuất hiện chuyển pha từ giả bên (ngay trên nhiệt độ chuyển pha Curie $T_C = 185$ K).

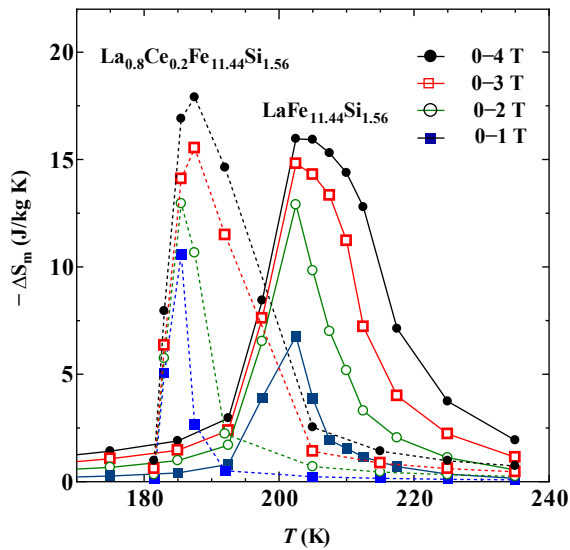
Chuyển pha từ giả bên đóng vai trò quan trọng trong biến thiên entropy từ. Nguồn gốc của chuyển pha từ giả bên là do sự tách vùng năng lượng của các điện tử dẫn $3d$ trong nguyên tử Fe. Dưới tác dụng của từ trường ngoài đủ lớn, sự tách vùng này làm cho cực tiểu năng lượng của sắt từ nhỏ hơn cực tiểu năng lượng của thuận từ.

Chuyển pha từ giả bên đóng vai trò quan trọng trong biến thiên entropy từ. Độ biến thiên entropy từ ΔS_m theo nhiệt độ tương ứng với độ biến thiên từ trường đối với hợp chất $La(Fe_{0,88}$

$\text{Si}_{0,12}\text{)}_{13}$ được xác định gián tiếp từ họ các đường cong từ hóa đẳng nhiệt thông qua biểu thức:

$$-\Delta S_m = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i \quad (4)$$

Trong đó, T_i , T_{i+1} là giá trị nhiệt độ của hai đường cong từ hóa đẳng nhiệt M_i , M_{i+1} liên tiếp.



Hình 13. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ biến thiên entropy từ $|\Delta S_m|$ đối với các hợp chất $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ và $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ trong biến thiên từ trường $\Delta H = 1 \text{ T}$, 2 T , 3 T và 4 T .

Cụ thể, chúng tôi đã tính toán hiệu ứng từ nhiệt đối với các hợp chất $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ và $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$. Hình 13 biểu diễn sự phụ thuộc của biến thiên entropy từ vào nhiệt độ, ta nhận thấy các đường đều có dạng đỉnh nhọn (caret-like) và ở trên nhiệt độ chuyển pha Curie độ biến thiên entropy đạt giá trị cực đại. Trong biến thiên từ trường $\Delta H = 1 \text{ T}$, giá trị cực đại của $\Delta S_m = 10,69 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ nhận được đối với hợp chất $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ lớn hơn 65% so với hợp chất chưa thay thế La bởi Ce ($\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ với $\Delta S_m = 6,52 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$). Ở biến thiên từ trường cao $\Delta H = 4 \text{ T}$ giá trị $(\Delta S_m)_{\max}$ tính được đối với $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ là $18,67 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, chỉ lớn hơn 15,6% so với hợp

chất $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ ($16,14 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$). Như vậy, khi thay thế một phần La bởi Ce hiệu ứng từ nhiệt trong hợp chất $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ đã thay đổi đáng kể ở vùng từ trường thấp. Điều đó mở ra một khả năng ứng dụng của vật liệu trong việc làm lạnh từ ở vùng từ trường thấp.

4. Kết luận

Khi thực hiện đề tài QG.14.16, chúng tôi đã chế tạo thành công ba hệ mẫu $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ ($x = 0,12; 0,14; 0,15; 0,18$ và $0,21$), hệ mẫu dư lantan $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ ($\delta = 0,03; 0,06$ và $0,09$) và hệ mẫu $\text{La}_{1-y}\text{R}_y(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Ho}, \text{Tb}, \text{Yb}$). Kết quả đo nhiễu xạ bột tia X đã chỉ ra rằng hầu hết các mẫu được chế tạo đều đơn pha kết tinh trong cấu trúc NaZn_{13} thuộc nhóm không gian $Fm-3c$.

Đối với hệ hợp chất $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$, đã khảo sát sự hình thành pha NaZn_{13} khi $x = 0,12; 0,14; 0,15; 0,18$ và $0,21$. Khi nồng độ Si tăng trong hệ $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ có sự chuyển từ cấu trúc lập phương sang cấu trúc tứ diện trong pha NaZn_{13} do trật tự ưu tiên của các nguyên tử Fe và Si. Ở nhiệt độ phòng, hợp chất $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ kết tinh ở cấu trúc lập phương trong vùng $0,12 \leq x \leq 0,18$ và tứ diện khi $x \geq 0,21$. Khi nồng độ Si thay đổi cấu trúc tinh thể và tính chất từ trong hợp chất thay đổi một cách đều đặn. Các thông số mạng giảm tuyến tính khi nồng độ Si tăng. Nhiệt độ chuyển pha T_C tăng khi nồng độ Si tăng còn mômen từ bão hòa M_s giảm tuyến tính. Nguyên nhân có thể do tính sắt từ của hợp chất giảm làm thay đổi tương tác trao đổi giữa đất hiếm – kim loại chuyển tiếp $3d$.

Với hợp chất dư Lantan $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$, chúng tôi thêm lượng dư La $\delta = 0,03; 0,06$ và $0,09$. Các tính chất từ, tính chất nhiệt điện và ảnh hưởng của áp suất lên điện trở suất và nhiệt độ chuyển pha Curie. Kết quả cho thấy khi áp suất tăng điện trở suất giảm, điều này được giải thích do sự co mạng tinh thể khi áp suất tăng. Như vậy, khi áp suất thay đổi các thông số cấu trúc thay đổi dẫn đến tính chất từ và nhiệt điện thay đổi.

Đối với hợp chất $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ ($0,0 \leq y \leq 0,3$), tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt đã được khảo sát khi thay thế một phần Ce cho La. Do bán kính của ion Ce^{3+} nhỏ hơn so với ion La^{3+} nên sự thay thế của Ce cho La sẽ làm cho hàng số mạng co lại tăng cường hiệu ứng từ thể tích và kéo theo sự giảm của nhiệt độ chuyển pha Curie T_C . Giá trị lớn của sự thay đổi entropy từ $\Delta S_m = 18.67 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ nhận được đối với $y = 0,2$ (tại $\Delta H = 4 \text{ T}$) là do đóng góp của chuyển pha bậc nhất IEM trong vật liệu này. So với mẫu chưa thay thế Ce cho La thành phần Ce thay thế 20% làm cho ΔS_m tăng khoảng 65% ở từ trường biến thiên 1 T. Kết quả này hứa hẹn trong việc ứng dụng vật liệu này trong công nghiệp làm lạnh từ.

Tài liệu tham khảo

- [1] Warburg E., Magnetische Untersuchungen, Ann. Phys. 13 (1881) 141-164.
- [2] Palstra T. T. M., Nieuwenhuys G. J., Mydosh J. A., and Buschow K. H. J., Mictomagnetic, ferromagnetic, and antiferromagnetic transitions in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ intermetallic compounds, Phys. Rev. B 31 (1985) 4622.
- [3] Fujita A., Akamatsu Y. and Fukamichi K., Itinerant electron metamagnetic transition in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ intermetallic compounds, J. Appl. Phys. 85 (1999) 4756.
- [4] A. Fujita and K. Fukamichi, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 35. No. 5, 37968 (1999).
- [5] X.X. Zhang, G.H. Wen, F.W. Wang, W.H. Wang, C.H. Yu and G.H. Wu, Magnetic entropy change in Fe-based compound $\text{LaFe}_{10,6}\text{Si}_{2,4}$, Appl. Phys. Lett. 77, 3072 (2000).
- [6] J.J. Liu, Y. Zhang, J. Zhang, W.X. Xia, J. Du, A.R. Yan, Systematic study of the microstructure and magnetocaloric effect of bulk and melt-spun ribbons of La-Pr-Fe-Si compounds, J. Magn. Magn. Mater., 350 94 (2014).
- [7] Q.Y. Dong, H.W. Zhang, J. Chen, J. Shen, J.R. Sun, B.G. Shen, Refrigerant capacity and utilization ratio in NaZn_{13} -type La-Fe-Si compounds, J. Magn. Magn. Mater., 331, 183 (2013).
- [8] Đỗ Thị Kim Anh, Nguyễn Huy Sinh, Một số kết quả nghiên cứu về vật liệu từ nhiệt có cấu trúc lập phương loại NaZn_{13} , Tạp chí Khoa học và Công nghệ 52 (3B) (2014) 53-58.
- [9] Vương Văn Hiệp, Đỗ Thị Kim Anh, Phạm Đức Huyền Yên và Nguyễn Huy Dân, Tính chất nhiệt điện và ảnh hưởng của áp suất lên điện trở suất trong hợp chất $\text{La}_{1,09}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ dư La, Tuyển tập báo cáo tại Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu lần thứ IX, Thành phố Hồ Chí Minh, 8-10/11/2015, Quyển 1, tr.1-3.
- [10] Vương Văn Hiệp, Đỗ Thị Kim Anh, Hoàng Nam Nhật, Thermoelectric properties of La-excess $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0,85}\text{Si}_{0,15})_{13}$ alloys, To be Presented at 2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science, Nov. 19-21, 2015, Waseda University, Tokyo, Japan and published in the Conference Proceedings.
- [11] Đỗ Thị Kim Anh, Vương Văn Hiệp, Makio Kurisu, Dinh Van Chau, Hoàng Nam Nhật, 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, Mater. Trans., Vol. 56, No. 9 (2015) pp. 1335-1338.

Synthesis and Study some Physical Properties in the Magnetocaloric Materials with a Cubic NaZn_{13} -type Structure

Do Thi Kim Anh

Faculty of Physics, VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, HaNoi, Vietnam

Abstract: The formation of NaZn_{13} structural phase has been investigated in the $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ compound system (with $x = 0.12, 0.14, 0.15, 0.18,$ and 0.21). At room temperature, $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$

crystallize in the cubic structure for the range $0.12 \leq x \leq 0.18$ and in the tetragonal for $x \geq 0.21$. When the Si concentration changes the crystal structure and magnetic properties of the compounds changed in the certain regularities. The lattice parameters decreased linearly by increasing the Si concentration. Conversely, when x increases, increased Curie transition temperature T_C and saturation magnetization M_s decreased linearly. It is caused by decreased Fe concentrations lead to decreased iron compound, the exchange interaction between rare earth - transition metal changes. The thermoelectric properties of La-excess $\text{La}_{1+\delta}(\text{Fe}_{0.85}\text{Si}_{0.15})_{13}$ ($\delta = 0.06$ and 0.09) alloys were investigated. The obtained results demonstrated on one hand a linear increase of electric resistivity due to the increase in temperature, on the other hand showed the increase of thermal conductivity. The thermopower showed the minimum at around 200 K (near the reported T_C) then increased again in the room temperature region. The magnetic and magnetocaloric properties of Ce-doped inter-metallic compounds of form $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Fe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ ($0.0 \leq y \leq 0.3$) have been investigated. Since Ce^{3+} possesses a slightly smaller ionic radius in comparison with that of La^{3+} , the substitution of Ce for La induced a mere shortening of the lattice constant which in turn raised the MVE and as a consequence the Curie temperature T_C of all samples decreased simultaneously. A large value of magnetic entropy change $\Delta S_m = 18.67 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ was observed for $y = 0.2$ (at $\Delta H = 4 \text{ T}$) which is believed to associate with the first-order IEM transition in this material. The relative increase of ΔS_m due to 20% Ce-doping was around 65% under the field change of $\Delta H = 1 \text{ T}$. These results are promising for the application of this class of compounds in modern cooling technology.

Keywords: NaZn_{13} -type cubic structure, Itinerant-electron metamagnetic (IEM), magnetic property, electronic property, magnetocaloric effect (MCE).