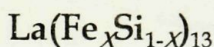


CẤU TRÚC TÍNH THỂ VÀ HIỆU ỨNG TỪ NHIỆT TRONG HỆ VẬT LIỆU CÓ CHUYỂN PHA TỪ GIẢ BỀN



Đỗ Thị Kim Anh và Nguyễn Phú Thùy

Bộ môn Vật lý Nhiệt độ thấp, Khoa Vật lý

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

Các tính chất từ của các hợp chất liên kim loại $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ với $0,81 \leq x \leq 0,88$ đã được nghiên cứu trong vùng nhiệt độ từ 77 K đến 300 K và trong từ trường lên đến 7 T. Từ kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy mẫu với $x = 0,81$ là hoàn toàn đơn pha với cấu trúc lập phương loại NaZn_{13} và có hằng số mạng $a = 11,434$ Å; các mẫu với thành phần khác có một lượng nhỏ các pha lạ. Nhiệt độ Curie T_C của tất cả các mẫu đều nhỏ hơn nhiệt độ phòng và giảm dần khi nồng độ x tăng. Vai trò của chuyển pha từ giả bền điện tử linh động lên hiệu ứng từ nhiệt cũng đã được đánh giá.

I. MỞ ĐẦU

Các hợp chất liên kim loại $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ có hàm lượng kim loại chuyển tiếp cao nhất trong các hợp chất đất hiếm - kim loại chuyển tiếp. Với cấu trúc lập phương kiểu NaZn_{13} , các hợp chất $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ ($0,81 \leq x \leq 0,88$) có một số tính chất từ rất lý thú đặc biệt là chuyển pha từ giả bền (IEM) ở trên nhiệt độ Curie T_C . Đó là chuyển pha loại một từ trạng thái có moment từ bằng không (hoặc trạng thái sắt từ yếu) sang trạng thái sắt từ mạnh dưới tác dụng của từ trường ngoài đủ mạnh. Chuyển pha này kéo theo một tính chất từ đặc biệt quan trọng, có ý nghĩa thực tiễn như hiệu ứng từ giảo thể tích khổng lồ [1].

Với chuyển pha bậc nhất loại này, có thể hy vọng các hợp chất $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}_{1-x})_{13}$ cũng có hiệu ứng từ nhiệt với độ lớn đáng kể. Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày cấu trúc tinh thể và một số tính chất từ của hợp chất liên kim loại $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ với $0,81 \leq x \leq 0,88$. Vai trò của chuyển pha từ giả bên lên hiệu ứng từ nhiệt đã được xem xét và đánh giá.

II. THỰC NGHIỆM

Các mẫu $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}_{1-x})_{13}$ với $x = 0,81; 0,86$ và $0,88$ đã được chuẩn bị bằng phương pháp nấu chảy hồ quang trong môi trường khí Argon từ các nguyên tố có độ sạch ít nhất 3N. Một lượng nhỏ đất hiếm được bổ sung để bù cho lượng đất hiếm bị bốc bay trong quá trình nấu chảy. Để đảm bảo tính đơn pha, các mẫu sau khi nấu được ủ trong 3 ngày tại nhiệt độ 1000°C .

Nhiều xạ tia X đã được thực hiện trên mẫu bột để xác định chất lượng mẫu và các thông số về cấu trúc tinh thể.

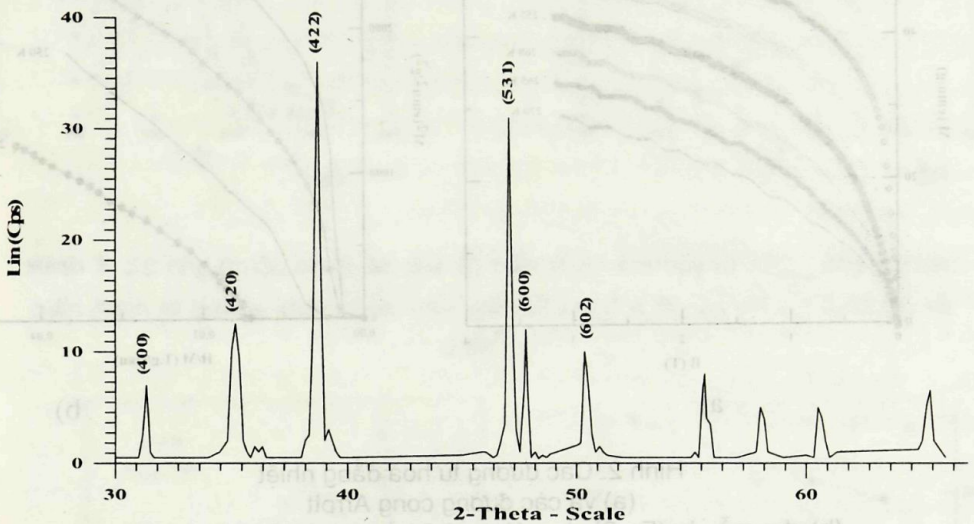
Họ các đường cong từ hoá đẳng nhiệt được đo trên hệ từ kế từ trường xung ở ITIMS trong khoảng nhiệt độ từ 100 K đến 300 K và trong từ trường lên đến 7 T. Dựa vào họ các đường từ hoá đẳng nhiệt này có thể tính được hiệu ứng từ nhiệt theo công thức được suy ra từ hệ thức Maxwell [2]. Nó chính là phần diện tích khép kín giữa hai đường cong từ hoá đẳng nhiệt chia cho độ biến thiên nhiệt độ.

$$\Delta S_{\text{mag}}(T_{\text{av}})_H = \int_0^H \left(\frac{\partial M(H)_{T_{\text{av}}}}{\partial T} \right) dH \approx \frac{1}{\Delta T} \int_0^H [M(T_{\text{av}}, H) - M(T_i, H)] dH. \quad (1)$$

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X trên mẫu $\text{La}(\text{Fe}_{0,81}\text{Si}_{0,19})_{13}$ được chỉ ra trên hình 1, cho thấy mẫu có độ đơn pha cao với cấu trúc lập phương kiểu NaZn_{13} có hằng số mạng $a = 11,434$ Å. Cấu trúc lập phương NaZn_{13} (trong nhóm không gian $\text{Fm}3\text{c}$) có Na ở các vị trí 8a, Zn ở các vị trí 8b và 96i. Như vậy mỗi ô đơn vị có chứa 8 đơn vị công thức NaZn_{13} . Kiểu cấu trúc này chỉ thấy duy nhất ở một hợp chất nhị nguyên đất hiếm- kim

loại chuyển tiếp, đó là hợp chất LaCo_{13} . Các hợp chất chứa đất hiếm và Fe không thể tạo thành pha 1:13. Tuy nhiên pha 1:13 có thể tạo được khi thay thế một phần Fe bởi các kim loại như Si, Al [3]. Các liên kim loại $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ đã tạo được bởi nhóm Fujita [4]. Do không có nguyên tử nào ở vị trí 8b nên các ion Fe và Si cùng phân bố thống kê trên các vị trí i.

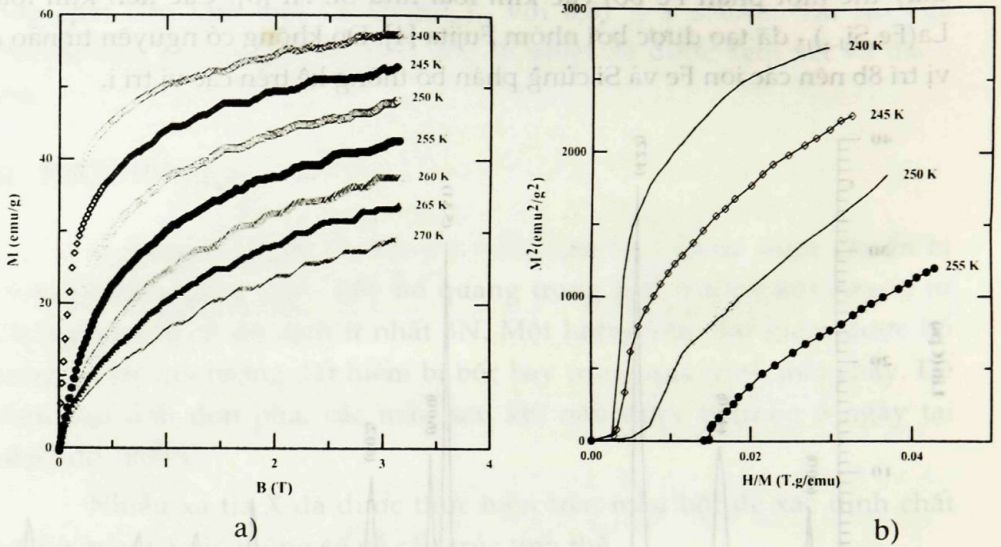


Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X trên mẫu $\text{La}(\text{Fe}_{0.81}\text{Si}_{0.19})_{13}$.

Nhiệt độ Curie của các mẫu $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ là 245 K, 207 K và 195 K tương ứng với $x = 0,81$; 0,86 và 0,88. Kết quả này phù hợp rất tốt với các số liệu đã công bố của nhóm tác giả Palstra [5].

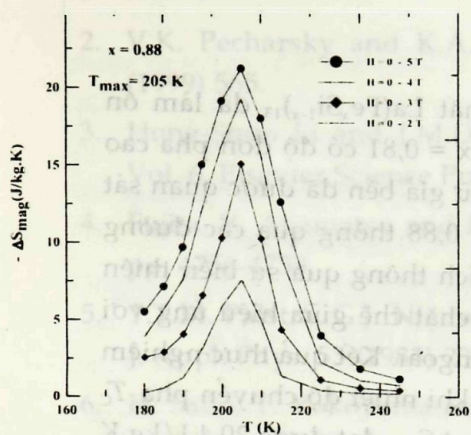
Chuyển pha từ giả bền có nguồn gốc là do sự tách vùng năng lượng của các điện tử dẫn 3d trong nguyên tử sắt. Dưới tác dụng của từ trường ngoài đủ mạnh, sự tách vùng này làm cho cực tiểu năng lượng của sắt từ nhỏ hơn cực tiểu năng lượng của thuận từ. Các chuyển pha từ giả bền điện tử linh động (IEM) được quan sát thấy khi hệ số bậc 4 trong khai triển Landau của năng lượng tự do theo từ độ bắt đầu có giá trị âm. Trên đường cong Arrott, điều này được thể hiện bằng một độ dốc âm [6] hoặc một điểm uốn [4]. Từ họ các đường cong Arrott trình bày ở hình 2b đối với mẫu có thành phần $x = 0,81$, hiện tượng chuyển pha từ giả bền điện tử linh động đều quan sát thấy được ở nhiệt độ (250 K) cao hơn một chút so với nhiệt độ Curie. Kết quả tương tự cũng nhận được cho các

mẫu có nồng độ Fe cao hơn, với nồng độ Fe càng cao thì độ dốc (hay điểm uốn) của đường Arrott càng rõ nét.

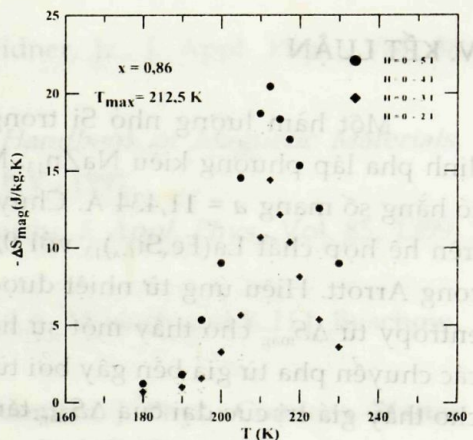


Hình 2. Các đường từ hoá đẳng nhiệt
(a) và các đường cong Arrott
(b) cho mẫu $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ với $x = 0,81$ ở các nhiệt độ khác nhau.

Độ biến thiên entropy từ ΔS_{mag} theo nhiệt độ tương ứng với độ biến thiên từ trường khác nhau cho các mẫu được xác định gián tiếp từ họ các đường cong từ hóa đẳng nhiệt trình bày trên các hình 3a, 3b và 4a. Các giá trị ΔS_{mag} ứng với độ biến thiên từ trường $\Delta H = 5 \text{ T}$ được đưa ra như một hàm của nồng độ x trên hình 4b. Trên các hình 3a, 3b và 4a ta thấy ΔS_{mag} cho các mẫu đạt được giá trị cực đại ở một nhiệt độ cao hơn đôi chút so với nhiệt độ Curie tương ứng. Sự chênh lệch giữa nhiệt độ peak này và giá trị T_c càng lớn khi chuyển pha từ giả bên của vật liệu càng rõ ràng (tức là ở các mẫu với nồng độ Fe lớn). Điều này chứng tỏ có một mối liên hệ chặt chẽ giữa hiệu ứng từ nhiệt với hiện tượng chuyển pha từ giả bên điện tử linh động của vật liệu.

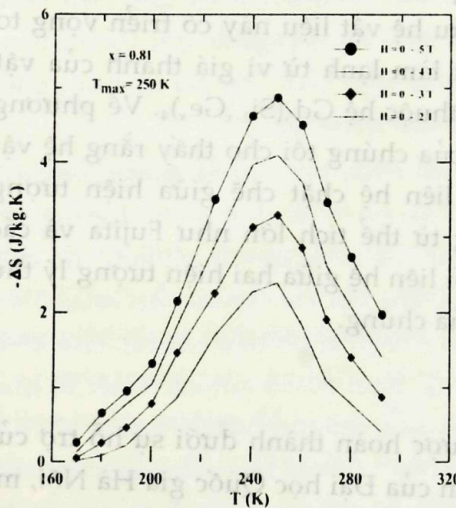


a)

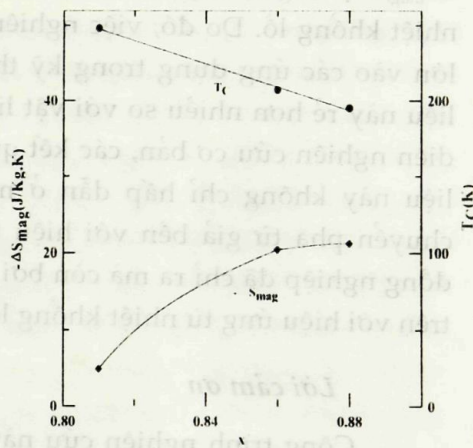


b)

Hình 3. Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ biến thiên entropy từ ΔS_{mag} ứng với các biến thiên từ trường khác nhau trên các mẫu $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ với $x = 0,88$ (a) và $0,86$ (b).



a)



b)

Hình 4.

- a) Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ biến thiên entropy từ ΔS_{mag} ứng với các biến thiên từ trường khác nhau trên mẫu $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ với $x = 0,81$.
- b) Sự phụ thuộc của nhiệt độ Curie (T_C) và giá trị cực đại của ΔS_{mag} vào nồng độ x trong hệ $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ ứng với sự biến thiên từ trường từ 0 đến 5 T.

IV. KẾT LUẬN

Một hàm lượng nhỏ Si trong hợp chất $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}_{1-x})_{13}$ đã làm ổn định pha lập phương kiểu NaZn_{13} . Mẫu với $x = 0,81$ có độ đơn pha cao có hằng số mạng $a = 11,434 \text{ \AA}$. Chuyển pha từ giả bền đã được quan sát trên hệ hợp chất $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}_{1-x})_{13}$ với $0,81 \leq x \leq 0,88$ thông qua các đường cong Arrott. Hiệu ứng từ nhiệt được phân tích thông qua sự biến thiên entropy từ ΔS_{mag} cho thấy một sự liên quan chặt chẽ giữa hiệu ứng với các chuyển pha từ giả bền gây bởi từ trường ngoài. Kết quả thực nghiệm cho thấy giá trị cực đại của ΔS_{mag} tăng trong khi nhiệt độ chuyển pha T_C giảm khi tăng nồng độ Si. Giá trị cực đại của ΔS_{mag} đạt được $20,4 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ và $21,2 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ tương ứng với các thành phần $x = 0,86$ và $0,88$ ứng với độ biến thiên từ trường từ 0 đến 5 T. Giá trị này có thể so sánh với hiệu ứng trong kim loại Gd ($\Delta S_{\text{mag}} \approx 10 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$) và hợp chất $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ ($\Delta S_{\text{mag}} \approx 18,5 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$) trong cùng một biến thiên từ trường [7]. Với độ lớn của ΔS_{mag} , hệ $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}_{1-x})_{13}$ có thể được xếp vào loại vật liệu có hiệu ứng từ nhiệt khổng lồ. Do đó, việc nghiên cứu hệ vật liệu này có triển vọng to lớn vào các ứng dụng trong kỹ thuật làm lạnh từ vì giá thành của vật liệu này rẻ hơn nhiều so với vật liệu thuộc hệ $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$. Về phương diện nghiên cứu cơ bản, các kết quả của chúng tôi cho thấy rằng hệ vật liệu này không chỉ hấp dẫn ở mối liên hệ chặt chẽ giữa hiện tượng chuyển pha từ giả bền với hiệu ứng từ thể tích lớn như Fujita và các đồng nghiệp đã chỉ ra mà còn bởi mối liên hệ giữa hai hiện tượng lý thú trên với hiệu ứng từ nhiệt khổng lồ của chúng.

Lời cảm ơn

Công trình nghiên cứu này được hoàn thành dưới sự hỗ trợ của Chương trình Nghiên cứu Trọng điểm của Đại học Quốc gia Hà Nội, mã số QGTD 00.01.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Fujita and K. Fukamichi. *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 35, No. 5, 1999, pp. 3796-3798.

2. V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr., *J. Appl. Phys.*, Vol. 86 (1999) 565.
3. Hong-Shuo Li and J.M.D. Coey, *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 6, Elsevier Science Publishers B.V., 1991.
4. Fujita, Y. Akamatsu and K. Fukamichi, *J. Appl. Phys.*, Vol. 85, 1999, pp. 4756-4758.
5. T.T.M. Palstra, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh and K.H.J. Buschow, *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 2367.
6. H. Saito, T. Yokoyama and K. Fukamichi, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 9333 (1997); H. Yamada, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 11211.
7. V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494.