

# Hiệu ứng từ nhiệt và các tham số tới hạn của băng hợp kim nguội nhanh $\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$

Nguyễn Hải Yến<sup>1</sup>, Phạm Thị Thanh<sup>1</sup>, Trần Đăng Thành<sup>1</sup>, Đỗ Trần Hữu<sup>1,2</sup>, Đỗ Thị Quỳnh Trang<sup>3</sup>,  
Vũ Mạnh Quang<sup>1,4</sup>, Nguyễn Thị Mai<sup>5</sup>, Đỗ Thị Kim Anh<sup>5</sup>, Nguyễn Huy Dân<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

<sup>2</sup>Khoa Vật lý và Thiên văn học, Đại học Mississippi, Mỹ

<sup>3</sup>Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

<sup>4</sup>Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

<sup>5</sup>Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 14.1.2015, ngày gửi phản biện 26.1.2015, ngày nhận phản biện 4.3.2015, ngày chấp nhận đăng: 31.3.2015

Các băng hợp kim  $\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$  ( $x = 1, 2$  và  $3$ ) có chiều dày khoảng  $30 \mu\text{m}$  được chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh. Phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu băng hợp kim có cấu trúc vô định hình. Nhiệt độ Curie,  $T_c$  của hợp kim được tăng đáng kể, từ  $252 \text{ K}$  (đối với mẫu  $x = 1$ ) tới  $326 \text{ K}$  (đối với mẫu  $x = 3$ ), bằng cách tăng nồng độ Gd. Độ biến thiên entropy từ cực đại,  $|\Delta S_m|_{\text{max}}$ , của hợp kim lớn hơn  $0,8 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  với sự thay đổi từ trường  $\Delta H = 11 \text{ kOe}$ . Khả năng làm lạnh khá cao ( $\text{RC} \sim 90 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) tại vùng nhiệt độ phòng đạt được ở mẫu với  $x = 2$ . Các phép phân tích đặc tính tới hạn xung quanh chuyển pha sắt từ - thuận từ, bằng cách sử dụng phương pháp Arrott-Noakes, đã làm sáng tỏ các trật tự từ trong hợp kim.

**Từ khóa:** các hợp kim nguội nhanh, các tham số tới hạn, hiệu ứng từ nhiệt khổng lồ, sự làm lạnh từ, trật tự từ.

**Chỉ số phân loại 1.3**

## MAGNETOCALORIC EFFECT AND CRITICAL PARAMETERS OF $\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$ RAPIDLY QUENCHED ALLOY RIBBONS

Summary

$\text{Fe}_{90-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_{10}$  ( $x = 1, 2$  and  $3$ ) alloy ribbons with the thickness of about  $30 \mu\text{m}$  have been prepared by using a melt-spinning technique. X-ray diffraction analysis has shown an amorphous structure of the alloy ribbons. Curie temperature,  $T_c$  of the alloy ribbons have been considerably increased, from  $252 \text{ K}$  (for  $x = 1$ ) to  $326 \text{ K}$  (for  $x = 3$ ), by increasing the Gd concentration. The maximum magnetic entropy change,  $|\Delta S_m|_{\text{max}}$ , of the alloys is larger than  $0.8 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  with magnetic field change  $\Delta H = 11 \text{ kOe}$ . A quite high refrigerant capacity ( $\text{RC} \sim 90 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) at room temperature region has been obtained for the alloy ribbon with  $x = 2$ . Critical analyses around the ferromagnetic-paramagnetic phase transitions by using the Arrott-Noakes method have elucidated the magnetic orders in the alloys.

**Keywords:** critical parameters, giant magnetocaloric effect, magnetic orders, magnetic refrigeration, rapidly quenched alloys.

**Classification number 1.3**

## Giới thiệu

Hiệu ứng từ nhiệt khổng lồ (GMCE) trong các vật liệu được quan tâm nghiên cứu bởi khả năng ứng dụng của chúng trong lĩnh vực làm lạnh bằng từ trường. Công nghệ làm lạnh bằng từ trường dựa trên nguyên lý từ trường làm thay đổi entropy từ của vật liệu. Việc ứng dụng vật liệu từ nhiệt trong các máy làm lạnh có ưu điểm là không gây ra ô nhiễm môi trường như các máy lạnh dùng khí, có khả năng nâng cao được hiệu suất làm lạnh (tiết kiệm được năng lượng), có thiết kế nhỏ gọn, không gây tiếng ồn và có thể dùng trong một số ứng dụng đặc biệt. Các vấn đề chính cần được giải quyết để nâng cao khả năng ứng dụng thực tế của vật liệu từ nhiệt là: i) tạo được hiệu

\*Tác giả chính: danhnh@ims.vast.ac.vn

ứng từ nhiệt lớn (GMCE) trong khoảng từ trường thấp, bởi các thiết bị dân dụng rất khó tạo ra được từ trường lớn; ii) đưa nhiệt độ chuyển pha từ (nhiệt độ làm việc) của các vật liệu có hiệu ứng từ nhiệt lớn về vùng nhiệt độ phòng; iii) mở rộng vùng làm việc (vùng có hiệu ứng từ nhiệt lớn) cho vật liệu để có thể làm lạnh trong một dải nhiệt độ lớn. Ngoài ra, một số tính chất khác của vật liệu như nhiệt dung, độ dẫn điện, độ dẫn nhiệt, độ bền, giá thành... cũng được chú trọng cho việc ứng dụng của loại vật liệu này. Với mục tiêu tiết kiệm năng lượng và bảo vệ môi trường, việc tìm kiếm các vật liệu từ nhiệt với khả năng ứng dụng tốt trong lĩnh vực làm lạnh bằng từ trường tại nhiệt độ phòng ngày càng được quan tâm nghiên cứu.

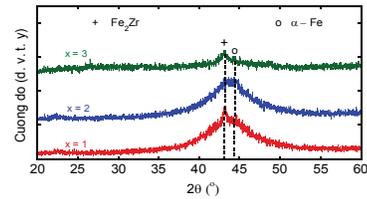
Gần đây, rất nhiều các nhóm nghiên cứu tập trung vào các vật liệu từ nhiệt có cấu trúc vô định hình hoặc nano tinh thể [1-4]. Ưu điểm của các vật liệu vô định hình và nano tinh thể là khả năng cho GMCE, lực kháng từ thấp, điện trở suất cao, chuyển pha từ ở nhiệt độ phòng và giá thành thấp - điều rất cần thiết cho các ứng dụng thực tế. Trong số các loại hợp kim này, các hợp kim nền Fe-Zr thu hút được sự chú ý của các nhà khoa học [5-9]. Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu hiệu ứng từ nhiệt và các tham số tới hạn trong các hợp kim Fe-Gd-Zr được chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh.

## Thực nghiệm

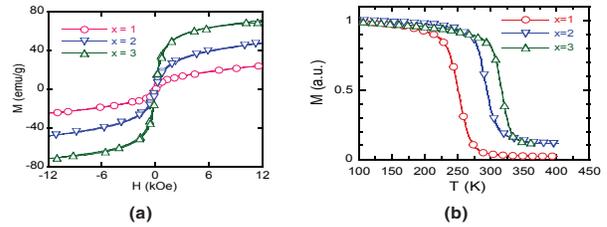
Các tiền hợp kim  $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$  ( $x = 1, 2$  và  $3$ ) được chế tạo từ các kim loại sạch (99.9%) Fe, Gd và Zr bằng phương pháp nấu chảy hồ quang để tạo sự đồng đều cho hợp kim. Sau đó, phương pháp phun băng nguội nhanh được sử dụng để chế tạo các mẫu băng. Cấu trúc của các mẫu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Tính chất từ của các mẫu được khảo sát bằng cách sử dụng các phép đo từ độ.

## Kết quả và thảo luận

Hình 1 biểu diễn phổ XRD của các băng hợp kim  $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$  với chiều dày khoảng  $30 \mu m$ . Các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các pha tinh thể  $Fe_2Zr$  và  $\alpha$ -Fe đã được quan sát thấy trên các phổ này. Tuy nhiên, các đỉnh nhiễu xạ tương đối yếu. Điều đó có nghĩa rằng các băng hợp kim này gần như là vô định hình.

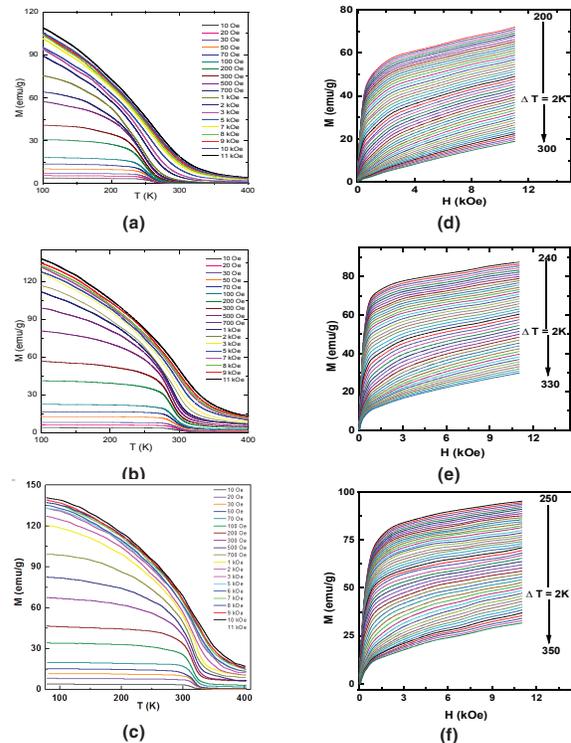


Hình 1: phổ XRD của các băng hợp kim  $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$



Hình 2: các đường cong từ trễ tại nhiệt độ phòng (a) và các đường cong từ nhiệt (b) được đo trong từ trường  $H = 100 \text{ Oe}$  của các băng hợp kim  $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$

Hình 2a biểu diễn sự phụ thuộc của từ độ vào từ trường ngoài của các mẫu băng tại nhiệt độ phòng. Ta có thể nhận thấy rằng, các mẫu băng có tính chất từ mềm và từ độ của chúng tăng theo nồng độ Gd (bảng 1). Hình 2b cho thấy các đường cong từ nhiệt rút gọn trong từ trường  $H = 100 \text{ Oe}$  của các băng hợp kim. Các mẫu băng này có một chuyển pha từ trong vùng nhiệt độ 250-350 K tương ứng với pha vô định hình. Các kết quả cho thấy, nhiệt độ Curie của hợp kim tăng theo nồng độ Gd (bảng 1).

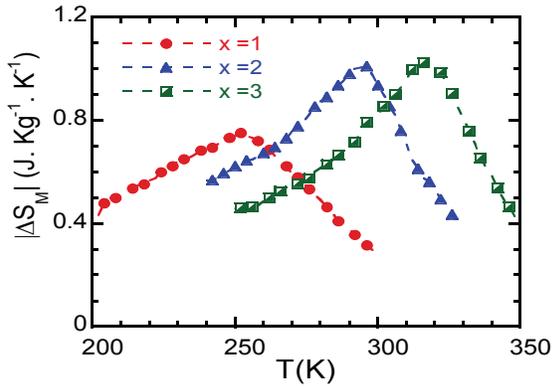


Hình 3: các đường cong từ nhiệt trong các từ trường khác nhau và sự phụ thuộc của từ độ vào từ trường tại các nhiệt độ khác nhau của các băng hợp kim  $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$  với  $x = 1$  (a, d),  $2$  (b, e) và  $3$  (c, f)

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tính độ biến thiên entropy từ,  $\Delta S_m$ , dựa trên các số liệu từ nhiệt (hình 3a-c). Từ các đường cong từ nhiệt của các mẫu trong các từ trường khác nhau, có thể suy ra sự phụ thuộc của từ độ vào từ trường,  $M(H)$ , tại các nhiệt độ khác nhau (hình 3d-f). Sau đó,  $\Delta S_m$  được xác định từ các số liệu  $M(H)$  bằng cách sử dụng phương trình sau:

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

Bằng cách sử dụng phương pháp đã đề xuất để tính độ biến thiên của các vật liệu từ, có thể tiết kiệm thời gian và chi phí thực nghiệm. Phương pháp này cũng có thể sử dụng để tránh ảnh hưởng của sự thăng giáng nhiệt của các hệ đo.



Hình 4: sự phụ thuộc vào nhiệt độ của biến thiên entropy từ,  $\Delta S_m$ , trong biến thiên của từ trường  $\Delta H = 11$  kOe của các băng hợp kim  $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$

Hình 4 cho thấy các đường cong  $\Delta S_m(T)$  (với  $\Delta H = 11$  kOe) của các mẫu băng  $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$ . Độ biến thiên entropy từ cực đại ( $|\Delta S_m|_{max}$ ) của hợp kim tăng từ 0,8 đến 1,02  $J \cdot kg^{-1} K^{-1}$  (với  $\Delta H = 11$  kOe) khi  $x$  tăng từ 1 tới 3. Khả năng làm lạnh (RC) của các mẫu, mà được định nghĩa là tích của độ biến thiên entropy từ cực đại và độ bán rộng của đường cong entropy từ phụ thuộc vào nhiệt độ (FWHM), cũng đã được tính toán (bảng 1). Giá trị FWHM cũng được đề cập đến như là dải nhiệt độ hoạt động của chất làm lạnh từ. Dải nhiệt độ hoạt động của các hợp kim này là khoảng 80-90 K. RC cực đại là khoảng 90  $J \cdot kg^{-1}$  ở nhiệt độ xung quanh nhiệt độ phòng đạt được khi nồng độ Gd là 2%. Giá trị RC này của hợp kim  $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$  lớn hơn so với một số hợp kim vô định hình và nano tinh thể khác như Finemet ( $Fe_{68,5}Mo_5Si_{13,5}B_9Cu_1Nb_3$ ), Nanoperm

( $Fe_{83-x}Co_xZr_6B_{10}Cu_1$ ,  $Fe_{91-x}Mo_8Cu_1B_x$ ), HiTperm ( $Fe_{60-x}Mn_xCo_{18}Nb_6B_{16}$ ) và vật liệu vô định hình khối ( $Fe_xCo_yB_zCuSi_3Al_5Ga_2P_{10}$ ) [10].

Để hiểu rõ hơn về trật tự từ tại các chuyển pha loại hai, đồ thị Arrott ( $M^2-H/M$ ) được dựng từ các số liệu  $M(H)$  (hình 5). Bởi vì chuyển pha sắt từ - thuận từ tại nhiệt độ Curie là một chuyển pha liên tục, sự phụ thuộc của từ độ tự phát  $M_s(T)$  và nghịch đảo của độ cảm từ ban đầu  $\chi_0^{-1}(T)$  vào nhiệt độ rút gọn  $\varepsilon = (T-T_C)/T_C$  với bộ các số mũ tới hạn  $\beta, \gamma, \delta, \dots$ , có thể được xác định bằng cách sử dụng các hệ thức Arrott-Noakes sau [11, 12]:

$$M_s(T) = M_0(-\varepsilon)^\beta \quad \varepsilon < 0 \quad (2)$$

$$\chi_0^{-1} = (H_0/M_0)\varepsilon^\gamma \quad \varepsilon > 0 \quad (3)$$

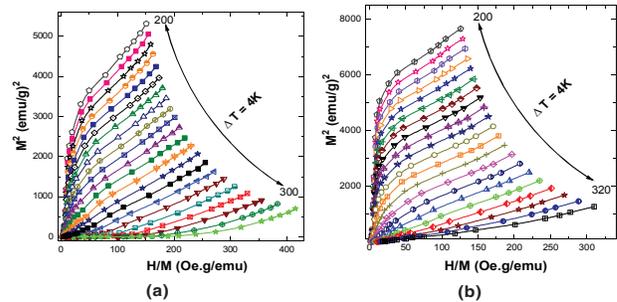
Tại nhiệt độ Curie  $T_C$ , số mũ  $\delta$  được xác định bởi các hệ thức của từ độ và từ trường:

$$H = DM^{1/\delta} \quad \varepsilon = 0 \quad (4)$$

Trong đó,  $M_0$ ,  $H_0/M_0$  và  $D$  là các biên độ tới hạn.

Giá trị tham số  $d$  có thể cũng thu được bằng cách sử dụng phương trình Wildom [13]:

$$\delta = 1 + \gamma/\beta \quad (5)$$



Hình 5: các đường  $M^2-H/M$  tại các nhiệt độ khác nhau của các mẫu băng  $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$  với  $x = 1$  (a) và 2 (b)

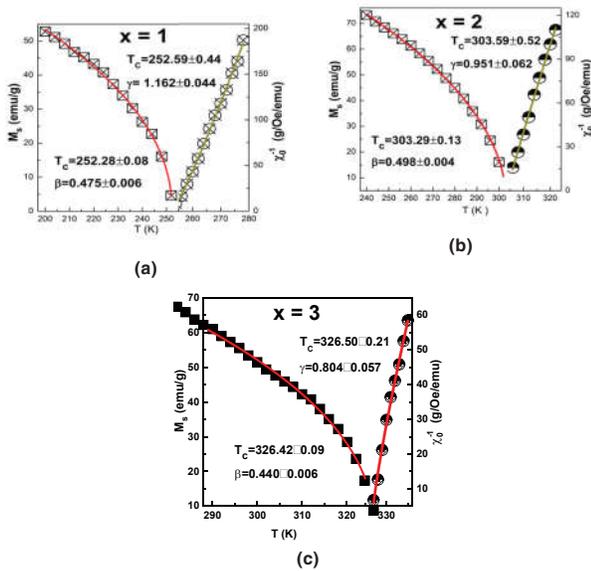
Bảng 1: ảnh hưởng của nồng độ Gd ( $x$ ) lên từ độ bão hòa ( $M_s$ ), nhiệt độ Curie ( $T_C$ ), biến thiên entropy từ cực đại ( $|\Delta S_m|_{max}$ ), khả năng làm lạnh (RC) và các tham số tới hạn ( $\beta, \gamma, \delta$ ) của các mẫu băng  $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$

$x$ (%)	$M_s$ (emu/g)	$ \Delta S_m _{max}$ (J/kg.K)	RC (J/kg)	$T_C$ (K)	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
1	23,9	0,8	64	252	0,475	1,162	3,446
2	46,5	1,0	90	303	0,498	0,951	2,910
3	70,4	1,02	80	326	0,440	0,804	2,827

Từ độ tự phát  $M_s(T)$  và nghịch đảo của độ cảm từ ban đầu  $\chi_0^{-1}(T)$  của vật liệu có thể thu được bằng cách làm khớp tuyến tính các đường Arrott tại vùng

từ trường cao. Từ giao điểm của các đường thẳng làm khớp với các trục  $M^2$  và  $H/M$  ta có thể xác định được từ độ tự phát và nghịch đảo độ cảm từ ban đầu tại các nhiệt độ khác nhau. Các giá trị của  $M_s(T)$  và  $\chi^{-1}_0(T)$  như các hàm số phụ thuộc nhiệt độ  $T$  được vẽ cho các mẫu băng  $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$ . Bằng cách làm khớp các số liệu  $M_s(T)$  và  $\chi^{-1}_0(T)$  theo các hệ thức (2) và (3) cho  $M_s(T)$  và  $\chi^{-1}_0(T)$ , chúng ta suy ra được các tham số tới hạn  $\beta$ ,  $\gamma$  và  $T_C$  (hình 6). Các giá trị thu được của  $\beta$  và  $\gamma$  sau đó được sử dụng để tính tham số  $\delta$  dựa trên phương trình (5). Tất cả các tham số tới hạn thu được được trình bày trong bảng 1.

So sánh với một số mô hình lý thuyết như mô hình trường trung bình ( $\beta = 0,5$ ,  $\gamma = 1$  và  $\delta = 3,0$ ), mô hình Heisenberg ba chiều ( $\beta = 0,365$ ,  $\gamma = 1,336$  và  $\delta = 4,8$ ) và mô hình Ising ba chiều ( $\beta = 0,325$ ,  $\gamma = 1,241$  và  $\delta = 4,82$ ) [14], các thông số tới hạn thu được theo phương pháp này cho các mẫu băng hợp kim ngụy nhanh  $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$  gần với các thông số của mô hình trường trung bình, đặc trưng cho trật tự sắt từ tương tác xa.



Hình 6: sự phụ thuộc vào nhiệt độ của từ độ tự phát  $M_s(T)$  và nghịch đảo của độ cảm từ ban đầu  $\chi^{-1}_0(T)$  cùng với các đường làm khớp theo các hệ thức Arrott-Noakes cho các mẫu băng  $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$  với  $x = 1$  (a), 2 (b) và 3 (c)

## Kết luận

Nhiệt độ Curie của các hợp kim Fe-Gd-Zr có thể được điều chỉnh về vùng nhiệt độ phòng bằng cách

chọn tốc độ phun băng và nồng độ Gd hợp lý. Biến thiên entropy từ cực đại khá cao,  $|\Delta S_{m}|_{max} \sim 1 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  với  $DH = 11 \text{ kOe}$ , và dải nhiệt độ hoạt động khá rộng xung quanh nhiệt độ phòng,  $DT \sim 90 \text{ K}$ , biểu lộ những ứng dụng tiềm năng của hợp kim ngụy nhanh nền Fe-Gd-Zr trong công nghệ làm lạnh bằng từ trường. Các thông số tới hạn của các mẫu băng  $Fe_{90-x}Gd_xZr_{10}$  thu được gần với các tham số của lý thuyết trường trung bình, đặc trưng cho trật tự sắt từ tương tác xa.

## Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ 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).

## Tài liệu tham khảo

- [1] Franco V, Conde C.F, Conde A and Kiss L.F (2007), *Appl. Phys. Lett*, **90**, 052509.
- [2] Kovac J, Svec P and Skorvanek I (2008), *Rev. Adv. Mater. Sci*, **18**, 533.
- [3] Wua D, Xue S, Frenzel J, Eggeler G, Zhai Q and Zheng H (2012), *Mater. Sci. Eng. A*, **534**, 568.
- [4] Zeng R, Wang S.Q, Du G.D, Wang J.L, Debnath J.C, Shamba P, Fang Z.Y and Dou S.X (2012), *J. Appl. Phys*, **111**, 07E144.
- [5] Min S.G, Kim K.S and Yu S.C, Suh H.S and Lee S.W (2005), *J. Appl. Phys*, **97**, 10M310.
- [6] Franco V, Blázquez J.S, Millán M, Borrego J.M, Conde C.F and Conde A (2007), *J. Appl. Phys*, **101**, 09C503.
- [7] Mishra D, Gurrum M, Reddy A, Perumal A, Saravanan P and Srinivasan A (2010), *Mater. Sci. Eng. B*, **175**, 253.
- [8] Caballero-Flores R, Franco V, Conde A, Knipling K.E and Willard M.A (2010), *Appl. Phys. Lett*, **96**, 182506.
- [9] Kim K.S, Kang B.S, Yu S.C and Kim Y.S (2010), *J. Korean Phys. Soc*, **57**, 1605.
- [10] Zhou X, Li W, Kunkel H.P and Williams G (2004), *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, L39.
- [11] Arrott A and Noakes J.E (1967), *Phys. Rev. Lett*, **19**, 786.
- [12] Rößler S, Rößler U.K, Nenkov K, Eckert D, Yusuf S M, Dörr K and Müller K H (2004), *Phys. Rev. B*, **70**, 104417.
- [13] Widom B (1964), *J. Chem. Phys*, **41**, 1633.
- [14] Stanley H.E (1971), *Oxford University Press*.