

# Tính chất từ, hiệu ứng từ nhiệt và các tham số tới hạn của các băng hợp kim $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sb}_x$

Nguyễn Thị Mai<sup>1</sup>, Nguyễn Hải Yên<sup>2</sup>, Phạm Thị Thanh<sup>2</sup>

Đinh Chí Linh<sup>3</sup>, Vũ Mạnh Quang<sup>4</sup>, Đỗ Thị Kim Anh<sup>1</sup>, Nguyễn Huy Dân<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

<sup>3</sup>Trường Cao đẳng Công nghiệp In

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

Hệ hợp kim  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sb}_x$  ( $x = 11, 12, 13, 14$  và  $15$ ) dạng băng được chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh. Sau đó, một phần băng đã được ủ nhiệt ở các chế độ khác nhau. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu với  $x = 13, 14$  và  $15$  có cấu trúc đơn pha  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ . Dáng điệu của các đường từ nhiệt phụ thuộc mạnh vào nồng độ Sb và chế độ ủ. Chuyển pha phản sắt từ - sắt từ rõ nét ở các mẫu với  $x = 12 \div 14$ . Trong biến thiên từ trường là 12 kOe, giá trị biến thiên entropy từ cực đại của mẫu có  $x = 13$  đạt  $1,02 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Các tham số tới hạn của mẫu được xác định dựa trên phương pháp Arrott-Noakes.

**Từ khóa:** chuyển pha từ, công nghệ làm lạnh bằng từ trường, hiệu ứng từ nhiệt, hợp kim Heusler, tham số tới hạn.

**Chỉ số phân loại 1.3**

## MAGNETIC PROPERTIES, MAGNETOCALORIC EFFECT AND CRITICAL PARAMETERS OF $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sb}_x$ alloy RIBBONS

Summary

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sb}_x$  ( $x = 11, 12, 13, 14$  and  $15$ ) alloy ribbons are produced by using melt spinning and subsequent annealing. The X-ray diffraction data show that the samples with  $x = 13 \div 15$  are mainly structured with  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  single phase. The shape of thermomagnetization curve considerably depends on the Sb concentration and annealing process. The antiferromagnetic-ferromagnetic transition is clearly observed on the samples with  $x = 12 \div 14$ . Under the magnetic field change of 12 kOe, the maximum magnetic entropy change  $|\Delta S_m|_{\max}$  of the ribbons is about  $1 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Based on the Landau's phase transition theory and analyses of the magnetic data, the critical parameters of the alloys have been determined.

**Keywords:** critical parameter, Heusler alloy, magnetic refrigeration technology magnetic phase transition, magnetocaloric effect.

**Classification number 1.3**

## Mở đầu

Hiện nay, các máy làm lạnh đang có ảnh hưởng sâu rộng đến cuộc sống của con người. Vì vậy, tìm ra các loại máy lạnh tiên tiến tiết kiệm năng lượng, không gây ô nhiễm và giá thành rẻ là mối quan tâm của rất nhiều nhà khoa học trên khắp thế giới. Máy làm lạnh bằng từ trường hứa hẹn có thể đáp ứng được những tiêu chí của một máy lạnh tiên tiến. Làm lạnh bằng từ trường là công nghệ làm lạnh dựa trên hiệu ứng từ nhiệt của vật liệu. Bản chất của hiệu ứng này là sự chuyển hóa giữa năng lượng từ - nhiệt khi vật liệu chịu tác động của từ trường ngoài. Hiệu ứng xuất hiện với cường độ khác nhau ở mọi vật liệu và được đánh giá thông qua giá trị biến thiên nhiệt độ đoạn nhiệt và biến thiên entropy từ khi từ trường biến đổi. Dựa vào chiều hướng thay đổi nhiệt độ (hoặc

entropy từ) mà hiệu ứng từ nhiệt được chia thành hai loại âm và dương.

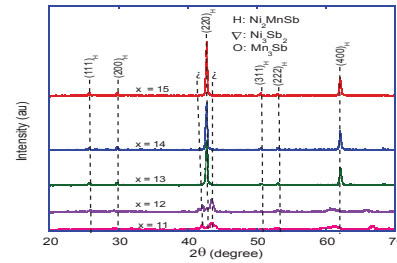
Các hợp kim Heusler có một số ưu điểm để ứng dụng trong công nghệ làm lạnh bằng từ trường như: cho cả hiệu ứng từ nhiệt âm và dương, lực kháng từ thấp (để dễ từ hóa) và điện trở suất cao (để giảm hao phí do dòng Fucô) [1-3]. Tuy nhiên, loại vật liệu này cũng còn một số nhược điểm cần được khắc phục như khó tạo pha cấu trúc như mong muốn, vùng nhiệt độ làm việc của vật liệu còn nằm ngoài vùng nhiệt độ phòng. Điều này đòi hỏi cần tìm ra hợp phần và công nghệ chế tạo thích hợp để thay đổi cấu trúc và tính chất của vật liệu như mong muốn. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu về sự ảnh hưởng của hợp phần và quá trình xử lý nhiệt lên tính chất từ, hiệu ứng từ nhiệt và các tham số tối hạn của hợp kim Heusler  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sb}_x$  ( $x = 11, 12, 13, 14$  và  $15$ ) dạng băng, được chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh.

### Phương pháp nghiên cứu

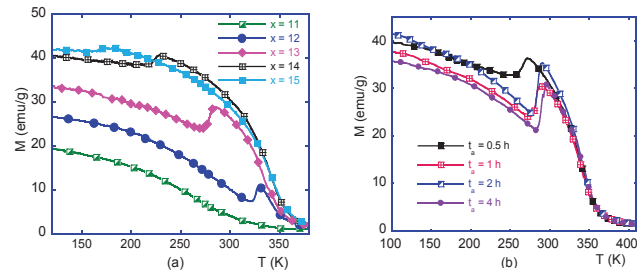
Hệ hợp kim  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sb}_x$  ( $x = 11, 12, 13, 14$  và  $15$ ) dạng khối được tạo thành từ việc nấu nóng chảy các kim loại Ni, Mn và Sb có độ sạch cao bằng lò hồ quang trong khí Ar. Hợp kim sau khi nấu sẽ được tạo thành dạng băng bằng phương pháp nguội nhanh với tốc độ quay của trống là 40 m/s. Sau đó, một phần băng sẽ được ủ nhiệt ở nhiệt độ 850°C với thời gian 0,5 h; 1 h; 2 h và 4 h trong môi trường khí Ar. Để tránh việc tạo pha trung gian trong quá trình ủ, mẫu được đưa vào ủ khi nhiệt độ lò đã ổn định ở 850°C và ngay khi hết thời gian ủ, mẫu được làm nguội nhanh trong nước. Cấu trúc của mẫu được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của mẫu được khảo sát qua các phép đo từ độ trên hệ từ kế mẫu rung.

### Kết quả và bàn luận

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sb}_x$  ( $x = 11, 12, 13, 14$  và  $15$ ) khi chưa ủ nhiệt. Ta thấy cấu trúc của mẫu phụ thuộc mạnh vào nồng độ Sb và pha Heusler đầy đủ  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  là pha chủ yếu có mặt ở hầu hết các mẫu. Cụ thể, với những mẫu có nồng độ Sb thấp như  $x = 11$  và  $12$  thì trong cấu trúc có pha  $\text{Ni}_3\text{Sb}_2$  và  $\text{Mn}_3\text{Sb}$ . Khi nồng độ Sb tăng lên thì pha  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  xuất hiện và thay thế hoàn toàn các pha khác. Các mẫu với  $x = 13 \div 15$  có cấu trúc đơn pha  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  và cường độ đỉnh nhiễu xạ của pha này tăng lên khi nồng độ Sb tăng. Chính những thay đổi về cấu trúc theo nồng độ Sb như vậy đã kéo theo sự thay đổi về các tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của hợp kim.



Hình 1: giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sb}_x$  ( $x = 11, 12, 13, 14$  và  $15$ )



Hình 2: các đường từ độ phụ thuộc nhiệt độ đo ở từ trường 12 kOe của các mẫu băng  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sb}_x$  chưa ủ nhiệt (a) và của mẫu băng với  $x = 13$  đã ủ nhiệt (b)

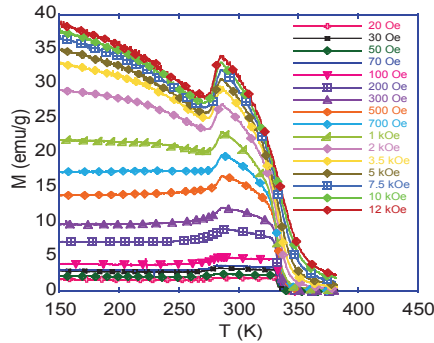
Sự chuyển pha từ của hợp kim được khảo sát thông qua các đường từ độ phụ thuộc vào nhiệt độ đo trong từ trường 12 kOe của mẫu chưa ủ nhiệt (hình 2a) và của mẫu với  $x = 13$  đã ủ nhiệt (hình 2b). Ta thấy, đáng chú ý các đường từ nhiệt thay đổi rõ ràng theo nồng độ Sb và chế độ ủ nhiệt. Cụ thể, hình 2a cho thấy mẫu có  $x = 12 \div 14$  xuất hiện chuyển pha phản sắt từ - sắt từ (AFM-FM) tại vùng nhiệt độ khoảng 220÷325 K. Nhiệt độ chuyển pha này giảm đi theo chiều tăng của nồng độ Sb. Khi nồng độ Sb cao ( $x = 15$ ) hoặc thấp ( $x = 11$ ) thì chuyển pha AFM-FM không xuất hiện.

Bên cạnh đó, chúng tôi cũng đã ủ mẫu ở các chế độ khác nhau để mong tạo được tính chất từ tốt. Kết quả thu được là tính chất từ của mẫu băng với  $x = 13$  thay đổi rõ theo những chế độ ủ khác nhau. Vì vậy, mẫu này sau khi ủ nhiệt đã được chọn để khảo sát tính chất từ. Hình 2b là các đường từ nhiệt đo trong từ trường 12 kOe của mẫu băng với  $x = 13$  sau ủ nhiệt. Sau khi ủ trong thời gian 1 h, 2 h và 4 h, chuyển pha AFM-FM trở nên rõ nét hơn trước khi ủ. Nhiệt độ Curie của mẫu trước và sau khi ủ gần như không thay đổi.

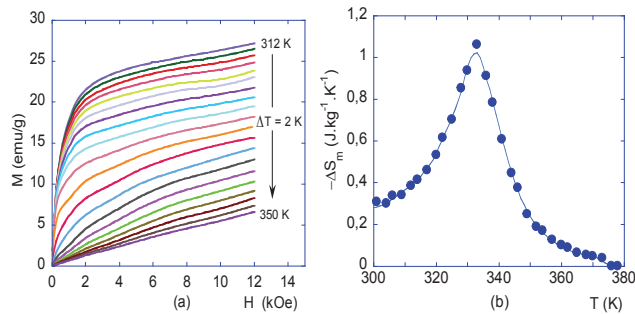
Hiệu ứng từ nhiệt của mẫu được đánh giá qua giá trị biến thiên entropy từ ( $\Delta S_m$ ). Giá trị này có thể tính được từ các đường  $M(H)$  (hình 4a) và sử dụng công thức (1) [3, 4]:

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

Các đường  $M(H)$  được rút ra bằng cách biến đổi từ các đường đo thực nghiệm  $M(T)$  của mẫu ở các từ trường khác nhau (hình 3) trên hệ từ kế mẫu rung. Hình 4b biểu diễn giá trị biến thiên entropy từ  $\Delta S_m$  của mẫu với  $x = 13$  khi chưa ủ nhiệt trong biến thiên từ trường  $\Delta H = 12$  kOe. Giá trị biến thiên entropy từ cực đại đạt  $|\Delta S_m|_{\max} = 1,02$  J/(kg.K).



Hình 3: sự phụ thuộc của từ độ vào nhiệt độ đo ở các từ trường khác nhau của mẫu  $x = 13$  khi chưa ủ nhiệt



Hình 4: sự phụ thuộc của từ độ vào từ trường ở các nhiệt độ khác nhau (a) và sự phụ thuộc của biến thiên entropy từ vào nhiệt độ trong biến thiên từ trường 12 kOe (b) của mẫu  $x = 13$  trước khi ủ

Chuyển pha từ và trật tự từ trong hợp kim được tìm hiểu rõ hơn thông qua các đường Arrott,  $M^2$ - $H/M$  (hình 5a). Từ các đường này ta tìm ra được các đại lượng quan trọng như từ độ bão hòa  $M_s$  và độ cảm từ  $\chi_0$  tại các nhiệt độ khác nhau [5-9]. Các tham số tới hạn  $\beta$ ,  $\gamma$  và  $\delta$  liên hệ với hai đại lượng trên theo các công thức Arrott-Noakes như sau [5, 10-13]:

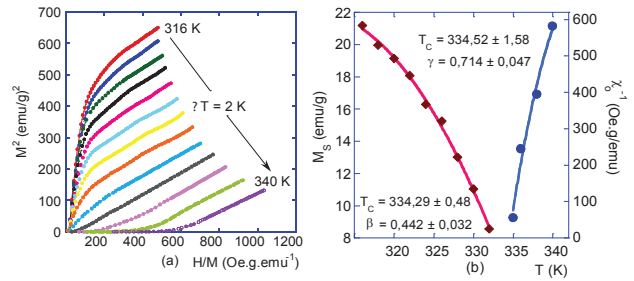
$$M_s(T) = M_0 \left( \frac{T_C - T}{T_C} \right)^\beta \quad T < T_C \quad (2)$$

$$H = DM^\delta \quad T = T_C \quad (3)$$

$$\chi_0^{-1}(T) = \frac{H_0}{M_0} \left( \frac{T - T_C}{T_C} \right)^\gamma \quad T > T_C \quad (4)$$

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

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



Hình 5: các đường Arrott,  $M^2$ - $H/M$  (a) và đường  $M_s$  và  $\chi_0^{-1}$  phụ thuộc vào nhiệt độ (b) của mẫu  $x = 13$  trước khi ủ nhiệt

Hình 5a là các đường  $M^2$ - $H/M$  của mẫu với  $x = 13$  khi chưa ủ nhiệt. Ta nhận thấy đường tương ứng với nhiệt độ 334 K (gần  $T_C$ ) có dạng gần như tuyến tính. Các đường khác có dạng phi tuyến ở vùng từ trường thấp và dạng tuyến tính ở vùng từ trường cao. Hình dạng phần đường cong của những đường có nhiệt độ trên và dưới  $T_C$  có hướng ngược nhau. Khi ngoại suy tuyến tính đường Arrott tại vùng từ trường cao ta thu được các đường  $M_s(T)$  và  $\chi_0^{-1}(T)$  (hình 5b). Các đại lượng như  $T_C$ ,  $\beta$  và  $\gamma$  tìm được bằng cách làm khớp số liệu của hai đường này với lý thuyết dựa theo công thức (2) và (4),  $\delta$  tính được nhờ công thức (5) [2, 5]. Kết quả thu được là  $T_C \approx 334$  K,  $\beta = 0,442 \pm 0,032$ ,  $\gamma = 0,714 \pm 0,047$  và  $\delta = 2,61$ . Ta thấy giá trị  $\beta$  nằm giữa mô hình trường trung bình (Mean field) và 3D-Heisenberg, trong khi  $\gamma$  có giá trị gần đúng với mô hình trường trung bình (bảng 1).

Bảng 1: giá trị tham số tới hạn của mẫu  $x = 13$  trước khi ủ so với các mô hình lý thuyết

| Vật liệu                                     | $\beta$ | $\gamma$ | $\delta$ | Tài liệu tham khảo |
|----------------------------------------------|---------|----------|----------|--------------------|
| $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$ | 0,442   | 0,714    | 2,61     | Công trình này     |
| Mean-field                                   | 0,5     | 1        | 3        | [14]               |
| 3D Heisenberg                                | 0,365   | 1,386    | 4,8      | [14]               |
| 3D Ising                                     | 0,325   | 1,24     | 4,82     | [14]               |

Kết quả trên có thể được giải thích là do khi mẫu có nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ Curie thì một phần pha sắt từ vẫn còn tồn tại và pha này sẽ suy giảm dần khi nhiệt độ tăng thêm. Các kết quả như trên là hoàn toàn phù hợp với kết quả thể hiện trên đường  $M(T)$  và  $M(H)$  của mẫu như hình 3 và 4a.

## Kết luận

Ảnh hưởng của hợp phần lên cấu trúc và tính chất từ của hợp kim  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sb}_x$  ( $x = 11, 12, 13, 14$  và  $15$ ) đang được khảo sát. Cấu trúc và tính chất từ của hợp kim phụ thuộc mạnh vào

nồng độ Sb. Các mẫu với  $x = 13, 14$  và  $15$  có cấu trúc đơn pha  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ . Chuyển pha AFM-FM quan sát thấy ở các mẫu có  $x = 12, 13$  và  $14$ . Nhiệt độ chuyển pha loại này của các mẫu giảm theo chiều tăng của nồng độ Sb. Mẫu bằng  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$  có giá trị biến thiên entropy từ lớn nhất đạt  $1,02 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (trong biến thiên từ trường  $12 \text{ kOe}$ ). Các tham số tới hạn của mẫu bằng đã được xác định và chúng có giá trị nằm giữa mô hình trường trung bình và 3D-Heisenberg.

### Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin cảm ơn 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; Phòng Thí nghiệm trọng điểm về vật liệu và linh kiện điện tử, Phòng Vật lý vật liệu từ và siêu dẫn (Viện Khoa học vật liệu); nghiên cứu sinh Đỗ Trần Hữu.

### Tài liệu tham khảo

- [1] Duc N.H, Thanh T.D, Yen N.H, Thanh P.T, Dan N.H and Phan T.L (2012), *J. Korean Phys. Soc.*, **60(3)**, 454.
- [2] Phan T.L, Duc N.H, Yen N.H, Thanh P.T, Dan N.H, Zhang P and Yu S.C (2012), *IEEE Trans.Magn.*, **48(4)**, 1381.
- [3] Duc N.H, Thanh T.D, Tam L.T.T, Tuan B.M, Thanh P.T, Yen N.H, Long P.T and Dan N.H (2010), *Proceedings of The 5<sup>th</sup> International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (Ha Noi)*, p 197.
- [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] Arrott A and Noakes J.E (1967), *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 786.
- [6] Oesterreicher H and Parker F.T (1984), *J. Appl. Phys.*, **12**, 4334-1.
- [7] Sahana M, Rossler U.K, Ghosh N, Elizabeth S, Bhat H.L, Dorr K, Eckert D, Wolf M and Müller K.H (2003), *Phys. Rev.*, **B 68**, 144408.
- [8] Rößler S.R, Rößler U.K.R, Nenkov K, Eckert D, Yusuf S M, Dörr K and Müller K.H (2004), *Phys. Rev.*, **B 70**, 104417.
- [9] Halder M, Yusuf S.M, Mukadam M.D and Shashikala K (2010), *Phys. Rev.*, **B 81**, 174402.
- [10] Guan W, Liu Q.R, Gao B, Yang S, Wang Y, Xu M.W, Sun Z.B and Song X.P (2011), *J. Appl. Phys.*, **109**, 07A903.
- [11] Khovaylo V.V (2010), *Phys. Rev.*, **B 81**, 214406.
- [12] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann E.F, Moya X, Mañosa L and Planes A (2005), *Nature Mater.*, **4**, 450.
- [13] Basso V, Sasso C.P, Skokov K.P, Gutfleisch O and Ovaylo V.V (2012), *Phys. Rev.*, **B1**, 014430-1.
- [14] Zhang P, Phan T.L, Duc N.H, Dan N.H and Yu S.C (2012), *IEEE Transactions on magnetics*, **48**, 3753.