

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**МАГНИТНЫЕ, МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ И  
ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ  
НИКЕЛЬ-МЕДЬ, НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЙ  
НИКЕЛЬ-ВАНАДИЙ, НИКЕЛЬ-ГАЛЛИЙ**

(МАГНИТНЫЕ, МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ  
НИКЕЛЬ-МЕДЬ, НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЙ НИКЕЛЬ-ВАНАДИЙ,  
НИКЕЛЬ-ГАЛЛИЙ)

Выполнил студент  
419 группы:  
Иванов Даниил  
Владиславович

---

Научный руководитель:  
профессор Прудников  
Валерий Николаевич

---

Допущен к защите  
20 мая 2021 г.  
Зав.кафедрой магнетизма  
проф. Перов Н.С.

---

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> . . . . .	<b>3</b>
<b>Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> . . . . .	<b>5</b>
1.1 Магнитокалорический эффект . . . . .	5
1.2 Экспериментальные методы измерения магнитокалорического эффекта . . . . .	9
1.3 Применение магнитокалорического эффекта для магнитной гипертермии . . . . .	10
<b>Глава 2. Образцы. Экспериментальные установки.</b> . . . . .	<b>14</b>
2.1 Образцы . . . . .	14
2.2 Вибрационный магнитометр VSM 7407 фирмы LakeShore .	16
2.3 Установка для измерения магнитокалорического эффекта MagEq MMS 801 . . . . .	17
<b>Глава 3. Экспериментальные результаты</b> . . . . .	<b>20</b>
3.1 Образец $Ni_{93}V_{6.2}$ . . . . .	20
3.2 Образец $Ni_{89.5}Al_{10.5}$ . . . . .	24
3.3 Образец $Ni_{93}Ga_{6.2}$ . . . . .	28
3.4 Образец $Ni_{72.2}Cu_{27.8}$ . . . . .	32
3.5 Анализ результатов . . . . .	36
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b> . . . . .	<b>39</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Исследование свойств сплавов, с целью поиска области их последующего применения, является важной составляющей научно-технического прогресса. Одними из таких сплавов являются так называемые термомагнитные материалы, одна из характерных особенностей которых проявляется в резко выраженной температурной зависимости намагниченности. Данные сплавы находят свое применение в качестве магнитных шунтов. Будучи включенными в магнитные цепи, они позволяют осуществить компенсацию температурной погрешности или обеспечить изменение магнитной индукции в воздушном зазоре. Также они широко используются в приборах для защиты цепей от перегрева или перегрузок. Основными термомагнитными материалами являются такие сплавы с добавлением никеля как: кальмаллой (система Ni-Cu), термаллой (система Ni-Fe-Al) и сплавы Ni-Fe-Cr. Однако сплавы на основе никеля могут быть также интересны благодаря их магнитокалорическим свойствам.

Исследование магнитокалорического эффекта, явления изменения температуры материала при изменении внешнего магнитного поля, считается перспективным направлением физики магнитных явлений ввиду наличия сразу нескольких областей с возможностью будущего практического применения данного эффекта.

Одним из таких направлений является создание холодильных установок на основе магнитного охлаждения. Изменяя внешнее магнитное поле, можно добиться условий, при которых магнитный материал будет поглощать тепло, понижая температуру окружающей среды [1].

Другим применением является использование данного эффекта в медицине для лечения раковых опухолей методом гипертермии, при котором ткани организма нагреваются выше температуры тела. Использо-

вание магнитокалорического эффекта для лечебной гипертермии позволит обойти одно из основных препятствий при лечении онкологических заболеваний температурным воздействием, а именно трудности с обеспечением локализованности нагреваемой области. Для развития данного метода лечения требуется поиск материалов, обладающих большим значением магнитокалорического эффекта при температурах 316–319 К.

Учитывая низкую стоимость производства сплавов, исследуемых в данной работе, при удовлетворении условий, описанных выше, сплавы  $Ni_{93.8}V_{6.2}$ ,  $Ni_{89.5}Al_{10.5}$ ,  $Ni_{89}Ga_{11}$ ,  $Ni_{72.2}Cu_{27.8}$  могут стать одними из наиболее перспективных сплавов для массового применения в медицине.

Целью работы является изучение магнитных, магнитокалорических свойств двойных сплавов на основе никеля с последующим анализом, а именно:

1. Определение величины и условий наблюдения максимального значения магнитокалорического эффекта.
2. Сравнение зависимостей магнитокалорического эффекта полученных прямым и косвенным методом измерения.
3. Сопоставление магнитных и магнитокалорических свойств сплавов.

В данной работе были проведены исследования магнитных и магнитокалорических свойств четырех бинарных сплавов на основе никеля:  $Ni_{89.5}Al_{10.5}$ ,  $Ni_{72.2}Cu_{27.8}$ ,  $Ni_{89}Ga_{11}$ ,  $Ni_{93.8}V_{6.2}$  в интервале температур от 270 до 370 К в магнитном поле до 18 кЭ. Для каждого образца было использовано несколько методик измерения магнитокалорического эффекта.

## Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Магнитокалорический эффект

Магнитокалорический эффект (МКЭ) заключается в изменении температуры или энтропии материала при изменении внешнего магнитного поля [3]. МКЭ является результатом перераспределения электронной, кристаллической и магнитной энтропии, обусловленного воздействием внешнего магнитного поля на магнитную спиновую систему. Полная энтропия  $S$  твердого тела является суммой электронной, кристаллической и магнитной составляющей энтропии. Тогда выражение для изменения полной энтропии образца имеет следующий вид:

$$\Delta S = \Delta S_m + \Delta S_r + \Delta S_e, \quad (1.1)$$

где  $\Delta S_m$  — вклад вызванный изменением магнитной энтропии,  $\Delta S_r$  — кристаллическая составляющая изменения энтропии,  $\Delta S_e$  — изменение электронной части энтропии.

При адиабатическом изменении внешнего поля рис. 1.1  $\Delta H = H_1 - H_0$ , где  $H_0$  — начальная величина внешнего магнитного поля, а  $H_1$  — конечная,  $\Delta S = 0$ , в то время как магнитная часть энтропии  $\Delta S_m$  уменьшается из-за упорядочения магнитных моментов. Величина  $\Delta S_m$  зависит как от  $\Delta H$ , так и от температуры  $T$ , при которой было произведено изменение поля и может быть выражена следующим образом:

$$\Delta S_m(T, \Delta H)_p = [\Delta S_m(T)_{H_1} - \Delta S_m(T)_{H_0}]_p \quad (1.2)$$

Когда внешнее магнитное поле изменяется адиабатически на величину  $\Delta H$ , кристаллическая и электронная составляющие энтропии изменяются, компенсируя уменьшение  $\Delta S_m$ :

$$\Delta(S_r + S_e) = -\Delta S_m \quad (1.3)$$

Таким образом, выполняется условие адиабатичности и суммарная энтропия твердого тела в данном процессе остается постоянной, однако изменение  $S_r$  и  $S_e$  приводит к увеличению температуры на величину  $\Delta T_{ad}$ .  $\Delta T_{ad}$  зависит как от начальной температуры образца, так и от  $\Delta H$  [2]. Для определенных величин  $\Delta H$ , давления  $p$  и для произвольной температуры  $T$   $\Delta T_{ad}$  может быть выражено следующим образом:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H, p} = [T_{H_2} - T_{H_1}]_P \quad (1.4)$$

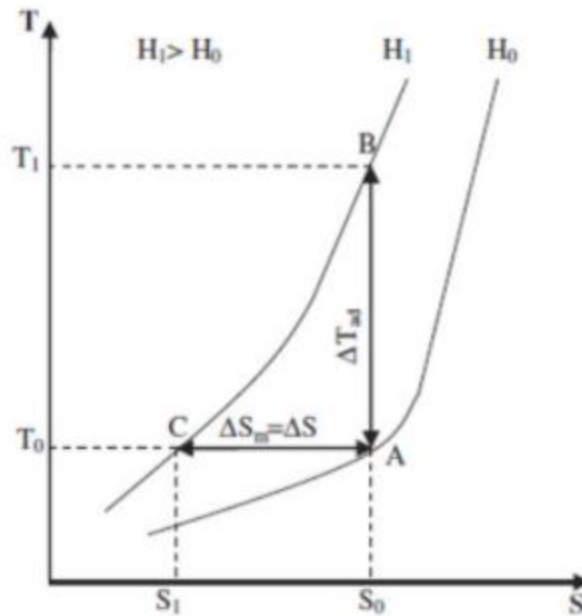


Рисунок 1.1. МКЭ при адиабатическом (AB) и изотермическом (AC) процессе в  $S$ - $T$  координатах.

Рассматривая магнитокалорический эффект в рамках термодинамического формализма более детально, используя такие термодинамические потенциалы, как внутренняя энергия  $\mathcal{E}$ , свободная энергия  $F$  и потенциал Гиббса  $G$ , можно определить зависимость температуры от магнитного поля при адиабатическом процессе [2]. Внутренняя энергия представима как функция энтропии  $S$ , объема  $V$  и магнитного поля  $H$  или как функция энтропии  $S$ , объема  $V$  и магнитного момента  $M$ :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(S, V, H), \quad (1.5)$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(S, V, M), \quad (1.6)$$

Тогда соответствующие дифференциальные соотношения будут иметь вид:

$$d\mathcal{E} = TdS - pdV - MdH, \quad (1.7)$$

$$d\mathcal{E} = TdS - pdV - HdM. \quad (1.8)$$

Свободная энергия и ее потенциал представимы в следующем виде:

$$F = \mathcal{E} - TS, \quad (1.9)$$

$$dF = -SdT - pdV - MdH. \quad (1.10)$$

Для потенциала Гиббса верны следующие выражения:

$$G = F + pV - MH, \quad (1.11)$$

$$dG = -SdT + VdP - MdH. \quad (1.12)$$

Из дифференциального выражения для свободной энергии как функции  $F(T, V, H)$  выражаются сопряженные к дифференциалам параметры системы:

$$S(T, V, H) = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H, V}, \quad (1.13)$$

$$p(T, V, H) = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{H, T}, \quad (1.14)$$

$$M(T, V, H) = - \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right)_{V, T}. \quad (1.15)$$

Аналогично для потенциала Гиббса:

$$S(T, H, p) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, p}, \quad (1.16)$$

$$V(T, H, p) = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{H, T}, \quad (1.17)$$

$$M(T, H, p) = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{p, V}, \quad (1.18)$$

$$H(T, M, p) = \left( \frac{\partial G}{\partial M} \right)_{p, T}, \quad (1.19)$$

ф-л. (1.19) получена при выборе магнитного момента в качестве внешней переменной к потенциалу Гиббса.

Соотношения Максвелла, или тождественные соотношения между производными термодинамических величин, могут быть получены из ф-л. (1.16) и (1.18), ф-л. (1.16) и (1.17), ф-л. (1.16) и (1.19) путем взятия второй производной от термодинамических потенциалов по смешанным переменным:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p}, \quad (1.20)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H, p}, \quad (1.21)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T, p} = - \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M, p}. \quad (1.22)$$

Запишем полный дифференциал энтропии  $S(T, H, p)$ :

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H, p} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p, T} dH + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{H, T} dp. \quad (1.23)$$

Теплоемкость при постоянном параметре  $x$  определяется выражением:

$$C_x = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_x. \quad (1.24)$$

Используя второе начало термодинамики:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.25)$$

можно преобразовать выражение для определение теплоемкости:

$$C_x = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_x. \quad (1.26)$$

Также, учитывая определение температурного коэффициента расширения:



$$\alpha_{H,p}(T) = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,H} \quad (1.27)$$

и используя соотношение Максвелла:

$$\alpha(p)_{T,H} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H}, \quad (1.28)$$

можно переписать выражение для дифференциала энтропии  $dS$ :

$$dS = \left( \frac{C_{H,p}}{T} \right) dT + \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH - \alpha_T V dp. \quad (1.29)$$

Для изобарического, адиабатического процесса ( $dp = 0$ ,  $dS = 0$ ) изменение температуры, вызванное изменением магнитного поля, описывается выражением:

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH, \quad (1.30)$$

ф-л. (1.30)) является основной для определения МКЭ. Можно заметить, что величина МКЭ линейно зависит от величины  $\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p}$ , следовательно мы можем ожидать максимальный МКЭ в областях фазовых переходов. Так как в процессе вывода ф-л. (1.30), описывающей МКЭ, не конкретизировалась природа намагничивания, данное выражение учитывает вклады, соответствующие различным процессам, протекающим при намагничивании, в том числе вклады парапроцессов и магнито-кристаллической анизотропии. Однако 1.30 обычно используется для описания МКЭ в области парапроцесса, которая характеризуется простым соотношением между  $M$  и  $H$ . Под парапроцессом понимается намагничивание в области поля, где завершаются процессы смещения доменной стенки и вращения вектора намагниченности, а поле воздействует компенсируя тепловое возбуждение.

## 1.2. Экспериментальные методы измерения магнитокалорического эффекта

Разделяют два метода измерения МКЭ. Первый, прямой метод, заключается в измерении температуры образца при адиабатическом из-

менении внешнего магнитного поля. Второй, косвенный метод, заключается в вычислении изменения магнитной части энтропии при намагничивании образца. Применяя ф-л. (1.20), можно использовать экспериментальные данные об изотермическом намагничивании образца  $M(H)$  для вычисления изменения магнитной энтропии  $\Delta S_m$ :

$$\Delta S_M = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right) dH. \quad (1.31)$$

Или при изменении поля от 0 до  $H$ :

$$\Delta S_M = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right) dH. \quad (1.32)$$

После изменения порядка проведения интегрирования и дифференцирования и представления операции дифференцирования в удобном для численного вычисления виде изменение магнитной части энтропии может быть выражено через разницу изотермических работ по намагничиванию образца следующим образом:

$$\Delta S_M = \frac{1}{T_2 - T_1} \left( \int_{T_1} H dM - \int_{T_2} H dM \right). \quad (1.33)$$

Из чего следует, что для получения температурной зависимости магнитокалорического эффекта косвенным методом требуется ряд изотермических полевых зависимостей намагниченности, проведенных с определенным температурным шагом. Причем с уменьшением температурного шага погрешность метода стремится к нулю, в то время как вклад погрешности измерений кривых намагничивания в значение изменения энтропии начинает неограниченно возрастать. Таким образом подбор оптимального шага  $T_2 - T_1$  является необходимой для решения задачи для получения качественных результатов.

### 1.3. Применение магнитокалорического эффекта для магнитной гипертермии

Как было сказано выше, максимальный МКЭ обычно наблюдается в областях магнитных фазовых переходов. Изменяя состав сплава, можно

добиться как изменения температуры перехода, а следовательно температуры наблюдения максимума, так и величины вклада магнитной энтропии в суммарную энтропию, влияющую на величину наблюдаемого эффекта. На рис. 1.2 представлены величины наблюдения МКЭ в различных веществах при температурах перехода[4].

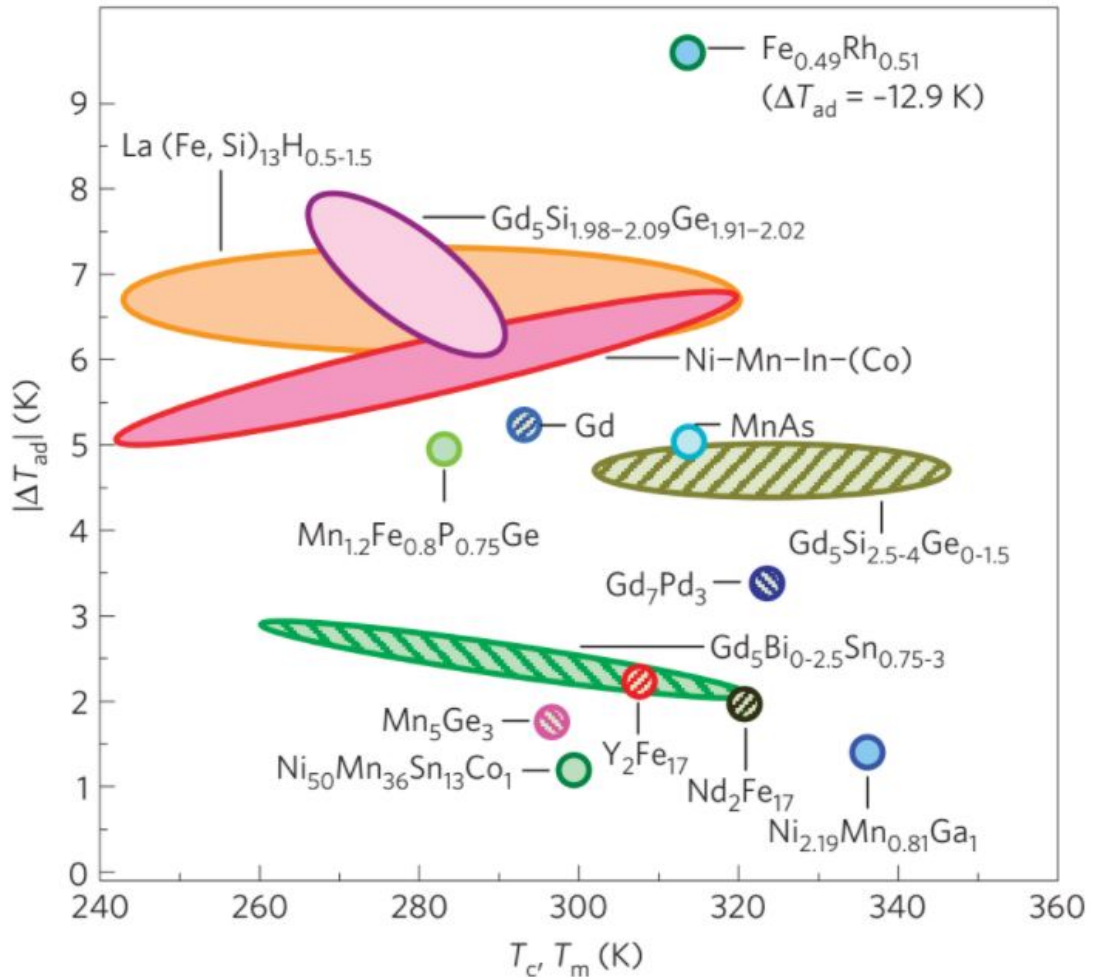


Рисунок 1.2. Величина МКЭ  $\Delta T$  в различных веществах при температурах фазового перехода при изменении магнитного поля ( $\Delta H = 20$  кЭ)[4].

В последнее время наблюдается рост исследований, посвященных поиску материалов, пригодных для применения в медицине. Основным требованием к данным сплавам является наличие фазового перехода при температуре 318–323 К. Например, наночастицы замещенного феррита кобальта  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  и железо-иттриевый гранат  $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$

были предложены как сплавы с подходящими характеристиками. Наночастицы из данных сплавов, покрытые композитом были проверены на биосовместимость для доказательства возможности безопасного, контролируемого нагрева ткани внешним переменным магнитным полем[5].

Сплав никель-хрома с различным составом был исследован в качестве материала для использования в магнитной гипертермии при лечении рака[6]. Была подготовлена серия сплавов  $Ni-Cr$ , чтобы найти конкретный состав, который имеет температуру Кюри в диапазоне 316–317 К. Образцы отливали методом дуговой плавки, затем отжигали при температуре 1120 К в течение 5 часов в герметичных кварцевых трубках. Температуры Кюри сплавов снижались почти линейно с увеличением концентрации Cr с 4,54 до 5,9 ат %. Результаты показали, что сплавы  $Ni_{1-x}Cr_x$  могут быть хорошими кандидатами для применения в саморегулируемой магнитной гипертермии.

Структурные и магнитные свойства были изучены для серий  $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$  и  $(Gd_{1-x}R_x)_5Si_4$  с  $R = Ce, Nd, Er$  и  $Ho$  в контексте их использования в качестве магнитных материалов при лечении рака гипертермией [7]. Исследование показывает, что эти материалы имеют высокие значения намагниченности, и их температуры магнитного упорядочения могут линейно изменяться в широком диапазоне с изменением состава рассматриваемых сплавов. Высокая намагниченность и оптимальные значения  $T_C$  этих композитов отвечают требованиям саморегулируемой гипертермии.

Манганиты перовскита  $La-Ag$  и  $La-Na$  также были предложены в качестве материалов для саморегулируемого изотермического нагрева при магнитной гипертермии. Показано, что диссипация энергии переменного магнитного поля приводит к прекращению нагрева водных суспензий при температуре 315–321 К без внешнего контроля температуры [8]. Ферромагнитные наночастицы  $La_{0.73}Sr_{0.27}MnO_3$  (20–100 нм) показали намагниченность насыщения 38 ЭрГ/Гс/г при 20 кЭ со значением  $T_C = 318$  К [9]. Наночастицы  $La_{0.82}Sr_{0.18}MnO_3$  перовскита со средним размером кристаллитов 22 нм были успешно получены с помощью

синтеза водного горения, в котором используются преимущества экзотермических быстрых и самоподдерживающихся химических реакций между нитратами металлов и глицином [10]. Эксперименты по нагреву жидкости с добавлением наночастиц  $La_{0.73}Sr_{0.27}MnO_3$  в переменном магнитном поле показали, что частицы могут быть использованы для применения саморегулируемой гипертермии с температурой максимального нагрева 316 К. Недавно было показано, что наночастицы ферритов с формулой  $Mg_{1+x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$  могут удовлетворять требованиям саморегулируемой гипертермии с  $T_C$  в диапазоне 318–323 К [11, 12]. Кроме того, авторы [13] подтвердили, что температура Кюри для наночастиц  $Zn$ , легированных  $Mn$ -ферритом,  $Mn_{1-x}Zn_xO$  и  $Gd$ , легированных  $Zn$ -ферритом,  $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$ , может быть настроена на оптимальное значение 316 К. Материалы  $Mg-Fe-Ti$  очень перспективны, так как все элементы биосовместимы. Магнитный нанокompозит  $Ni_{0.2}Ca_{0.8}Gd_{0.08}Fe_{1.92}O_4$  также может быть применим для саморегулируемой гипертермии [14].

## Глава 2. Образцы. Экспериментальные установки.

### 2.1. Образцы

Все исследованные в данной работе образцы относятся к термомагнитным материалам, у которых наблюдается резко выраженная температурная зависимость намагниченности в заданном магнитном поле. Это свойство проявляется в определенном интервале температур вблизи температуры Кюри, значения которых у термомагнитных материалов находятся между 0 и 200 °С. Типичным представителем термомагнитных сплавов является кальмаллой (система  $Ni-Cu$ ).

Образцы исследуемых бинарных сплавов  $Ni_{93.8}V_{6.2}$ ,  $Ni_{89.5}Al_{10.5}$ ,  $Ni_{89}Ga_{11}$ ,  $Ni_{72.2}Cu_{27.8}$  были изготовлены в Университете Южного Иллинойса (США) методом дуговой плавки высокочистых ( $Ni$ : 99.9%,  $Al$ : 99.999%,  $Si$ : 99.99%) элементов в атмосфере аргона. Слитки были переплавлены не менее 3 раз для обеспечения однородности. Далее для дальнейшей работы были отобраны только образцы с потерей массы меньше 0.2% от изначальной. Данные образцы были отожжены в вакууме ( $\approx 10^{-2}$  Па) при температуре 1223 К в течении 12 часов с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью охлаждения 4 К/мин.

Кристаллические структуры были определены методом порошковой рентгеновской дифракции при температуре 300 К с излучением  $Cu-K - \alpha$  анода. Результаты рентгенограммы представлены на рис. 2.1 и 2.2.

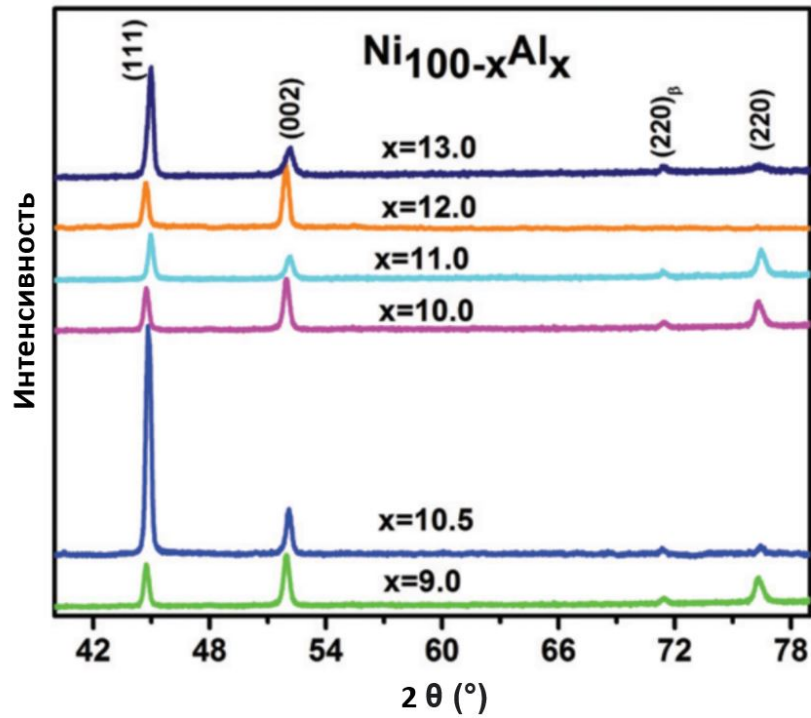


Рисунок 2.1. Рентгенограмма для сплавов при температуре 300 К.

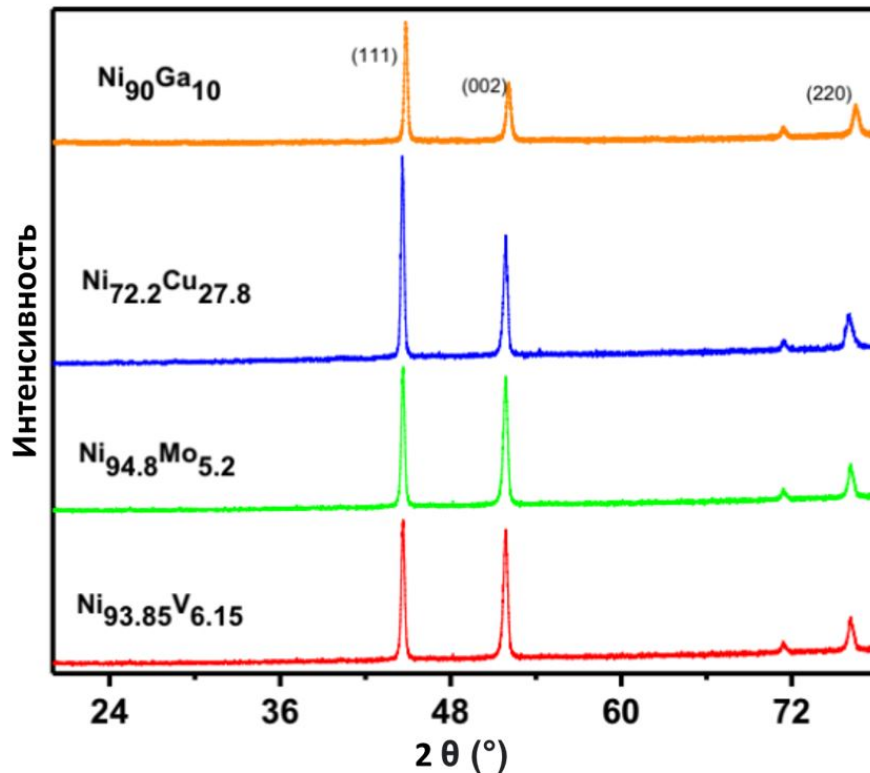


Рисунок 2.2. Рентгенограмма для сплавов при температуре 300 К.

Данные соответствуют аппроксимации для кубической структуры. Рентгенограмма аналогична чистому никелю, никаких дополнительных пи-

ков не наблюдалось. Следовательно были получены однофазные твердые сплавы для всех концентраций  $Ni$ ,  $Al$ ,  $Cu$ ,  $Ga$  и  $V$ .

## 2.2. Вибрационный магнитометр VSM 7407 фирмы LakeShore

Для исследования магнитных свойств образцов был использован магнитометр VSM 7407 фирмы LakeShore. Принцип работы данного магнитометра основан на законе электромагнитной индукции. Исследуемый образец, закрепленный на кварцевом штоке с помощью клея, помещается в поле, созданное электромагнитом. Далее, шток с образцом приводится в движение с помощью генератора механических колебаний в соответствии с опорным сигналом. Приводимый в движение образец изменяет магнитный поток в окружающем пространстве, что приводит к появлению тока в считывающих катушках. Сравнивая амплитуду сигнала, поступающего на пьезоэлемент и приводящего в движение образец, и амплитуду сигнала, полученного считывающими катушками, определяется магнитный момент образца. Для измерений свойств образцов при температурах 5.5–450 К используется низкотемпературная приставка, и охлаждение образца с помощью потока хладагента через объем, в котором находится образец. Для измерения величины магнитного поля используется датчик Холла. Блок схема магнитометра представлена на рис. 2.3.



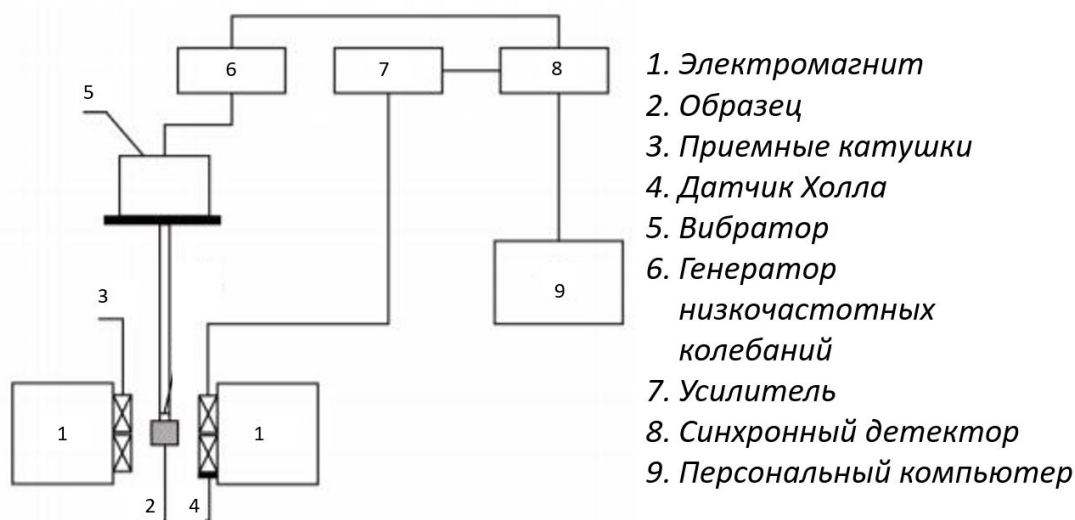


Рисунок 2.3. Блок-схема измерительной системы установки Lake Shore VSM 7407.

### Технические характеристики магнетометра LakeShore VSM 7407

- Максимальное магнитное поле: 16.7–25.1 кЭ;
- Дискретность изменения поля: 0.001–0.1 Э;
- Точность измерения магнитного поля: 0.1 Э;
- Стабильность поддержания температуры: 0.1–1 К (выбирается программно);
- Диапазон температур: 5.5–1273 К (5.5–450 К в криостате, 303–1273 К в термостате);
- Точность измерения величины магнитного момента:  $10^{-7}$  ЭрГ/Гс;

### 2.3. Установка для измерения магнитокалорического эффекта MagEq MMS 801

Для исследования магнитокалорических свойств образцов была использована установка MagEq MMS 801. Общий вид установки представ-

лен на рис. 2.4. Принцип работы установки состоит в следующем: источник магнитного поля создаёт изменяющееся магнитное поле, действующее на образец, помещенный в измерительную вставку, что вызывает изменение температуры образца (магнитокалорический эффект). Изменение температуры образца измеряется системой, включающей в себя термопару, помещённую на исследуемый образец, а также вольтметр Agilent 34420A, измеряющий напряжение на термопаре. Датчик Холла, расположенный около образца и вольтметр позволяют измерять величину магнитного поля и ее изменение во времени. Управляющий компьютер производит запись полученных величин и строит зависимости  $\Delta T(H)$ .



Рисунок 2.4. Установка MagEq MMS 801.

Источником магнитного поля служат цилиндры Хальбаха — постоянные магниты собранные в специальную конфигурацию, обеспечивающую практически полную локализацию магнитного поля во внутрен-

нем пространстве цилиндров. Выбор постоянных магнитов в качестве источников магнитного поля обусловлен возможностью достичь высоких скоростей изменения величины магнитного поля (от 0.05 до 12 Тл/с), что является необходимым требованием для приближения процесса к адиабатичному. Постоянные магниты приводятся в движение шаговым механизмом.

### **Технические характеристики установки MagEq MMS 801**

- Диапазон индукции магнитного поля: от  $-1,79$  до  $+1,79$  Тл,
- Частота изменения магнитного поля:  $0.1-1.8$  Гц.
- Диапазон стабилизируемых температур:  $200-370$  К.
- Минимальная напряжённость магнитного поля в рабочем зазоре источника поля:  $28$  мТл.
- Чувствительность термопары:  $0.025-10$  К.

## Глава 3. Экспериментальные результаты

Для всех образцов исследованных в данной работе были получены зависимости величины удельной намагниченности от температуры в интервале 250–400 К в "сильном" (16 кЭ) и слабом магнитном поле (10 Э для  $Ni_{72.2}Cu_{27.8}$ ,  $Ni_{93.8}V_{6.2}$ , 50 Э для  $Ni_{89.5}Al_{10.5}$ ,  $Ni_{89}Ga_{11}$ ). Для определения величины МКЭ были проведены исследования в температурном диапазоне 270–370 К прямым и косвенным методом.

### 3.1. Образец $Ni_{93}V_{6.2}$

На рис. 3.1 представлены зависимости удельной намагниченности от температуры в магнитном поле 16 кЭ, по которым видно уменьшение намагниченности с ростом температуры. На рис. 3.2 представлен график зависимости намагниченности в магнитном поле 10 Э. Вид данного графика позволяет разделить зависимость намагниченности на два состояния. Первое состояние характеризуется большой величиной намагниченности 0.55 эрг/Тс/г и наблюдается при температурах до 310 К, второе проявляется в малом значении намагниченности и может наблюдаться при температурах выше 320 К.

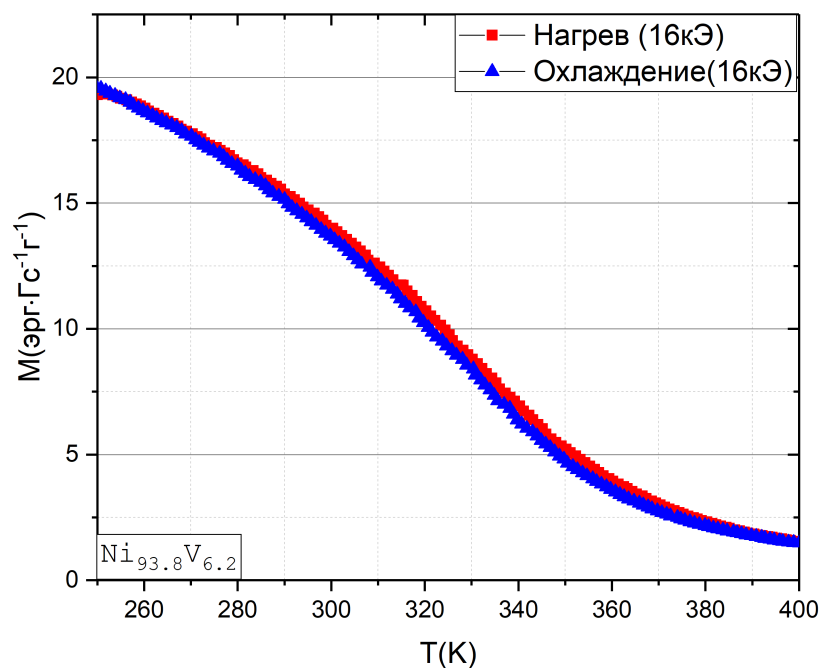


Рисунок 3.1. Зависимость удельной намагниченности  $M$  образца  $Ni_{93}V_{6.2}$  от температуры  $T$  в магнитном поле 16 кЭ.

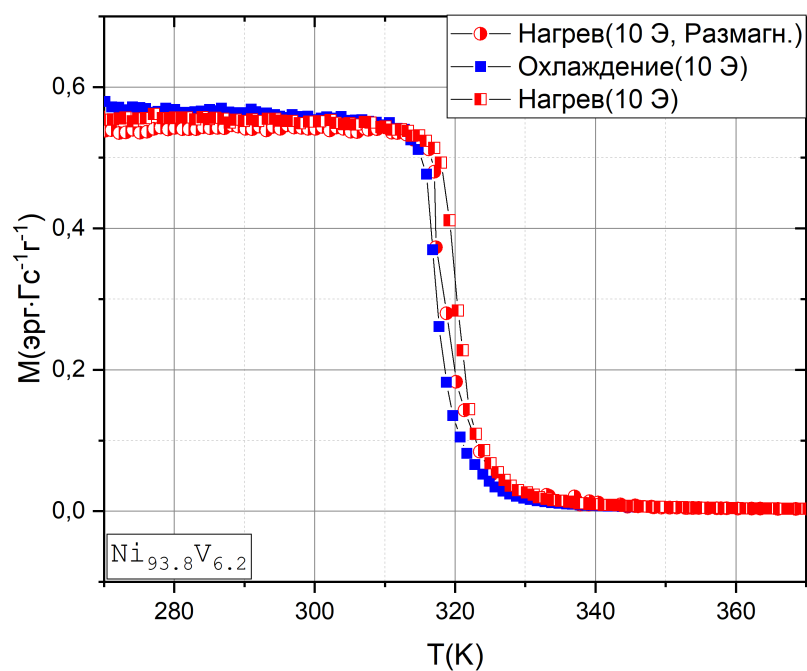


Рисунок 3.2. Зависимость удельной намагниченности  $M$  образца  $Ni_{93}V_{6.2}$  от температуры  $T$  в магнитном поле 50 Э.

На рис. 3.3 и 3.4 представлены зависимости изменения величины МКЭ, измеренного прямым и косвенным способами, в зависимости от температуры. Для данного образца  $Ni_{93}V_{6.2}$  во всем температурном диапазоне наблюдался положительный МКЭ и отрицательные значения изменения магнитной составляющей энтропии. Для величины изменения температуры образца наблюдается максимум магнитокалорического эффекта равный 0.28 К при температуре 322 К. Для величины изменения магнитной составляющей энтропии при температуре 325 К наблюдается максимум величины равный 0.35 Дж/кг/К.

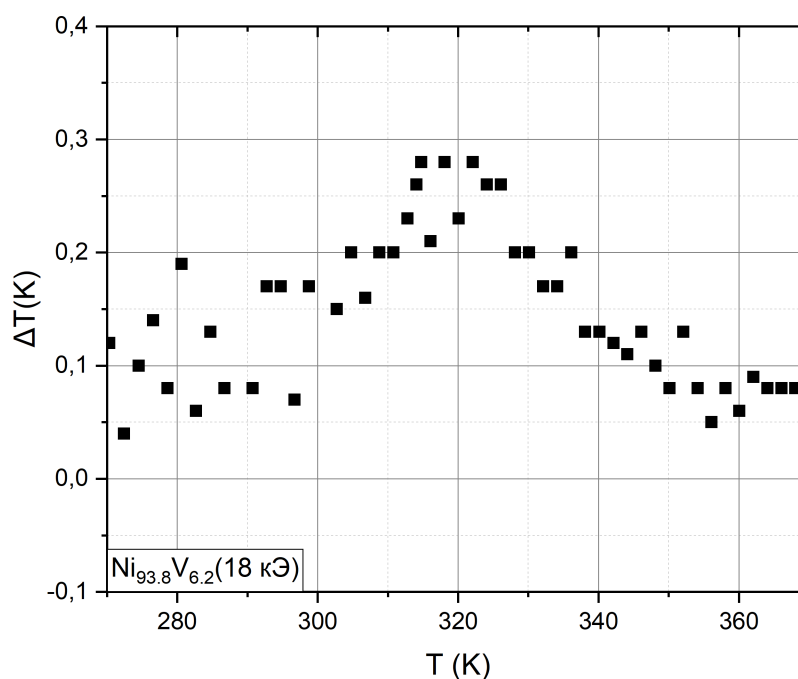


Рисунок 3.3. Зависимость МКЭ  $\Delta T$  от температуры  $T$  для образца  $Ni_{93}V_{6.2}$ .

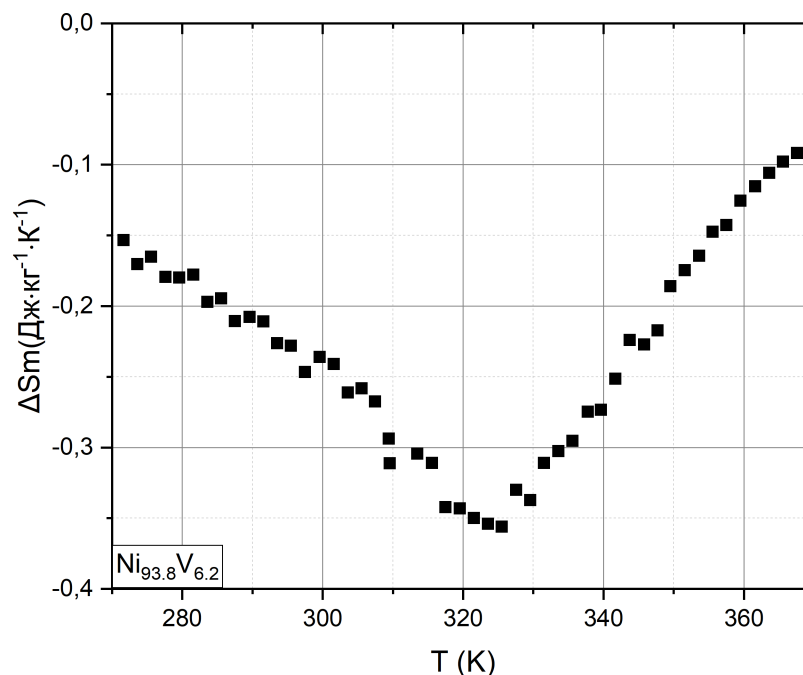


Рисунок 3.4. Зависимость изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_m$  от температуры для образца  $\text{Ni}_{93}\text{V}_{6.2}$ .

По результатам исследования температурной зависимости намагниченности выявлено отсутствие температурного гистерезиса в рассматриваемой области температур, наличие которого является признаком фазового перехода первого рода. При измерении магнитокалорического эффекта косвенным методом скачкообразное изменение энтропии не наблюдалось. Совокупность фактов, перечисленных выше, а также анализ кривых намагничивания измеренной при различных температурах (рис. 3.5), показывающий сходство данной зависимости с аналогичной зависимостью для типичного ферромагнетика, позволяет говорить о наличии ферромагнитного состояния у данного материала с последующим переходом в парамагнитное состояние фазовым переходом второго рода [15]. Таким образом по графику зависимости намагниченности образца от температуры возможна приблизительная оценка температуры Кюри методом поиска локального экстремума производной  $dM/dT$ , который по экспериментальным данным оказался равен 320 К.

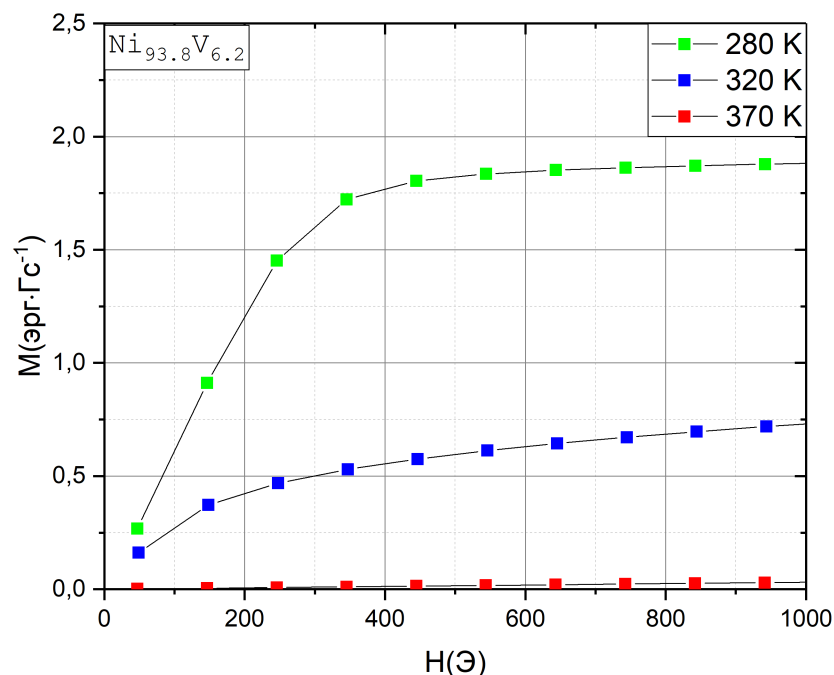


Рисунок 3.5. Зависимость намагниченности  $M$  от внешнего поля  $H$  при некоторых температурах для образца  $Ni_{93.8}V_{6.2}$ .

Таким образом для сплава  $Ni_{93.8}V_{6.2}$  наблюдается совпадение температуры фазового перехода  $T_C$ , определенной по локальному экстремуму производной  $dM/dT$  и температуры максимума абсолютного значения МКЭ, определенной по измерениям прямым и косвенным методом.

### 3.2. Образец $Ni_{89.5}Al_{10.5}$

Зависимости намагниченности от температуры в полях 16 кЭ и 50 Э представлены на рис. 3.6 и 3.7. Для зависимости, измеренной в "слабом" поле 50 Э, наблюдается наличие двух состояний, характеризующихся различной величиной намагниченности, с температурой перехода 350 К. Данный материал интересен тем, что для образца данного сплава была зарегистрирована максимальная величина удельной намагниченности при измерениях в "слабом" поле среди образцов, исследованных в данной работе. Данная величина составила 2.67 эрг/Гс/г при температурах ниже 340 К. Следует отметить совпадение результатов измерений, про-



веденных при нагреве и охлаждении образца.

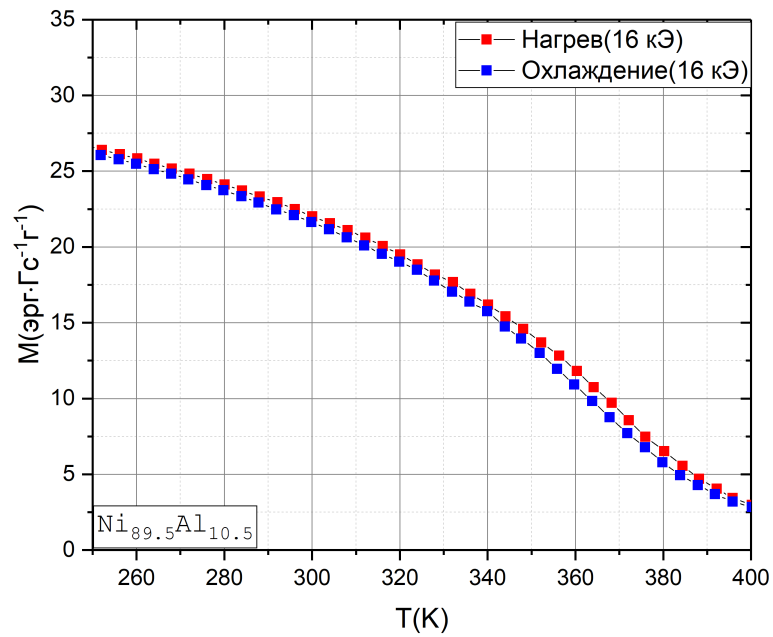


Рисунок 3.6. Зависимость удельной намагниченности  $M$  образца  $Ni_{89.5}Al_{10.5}$  от температуры  $T$  в магнитном поле 16 кЭ.

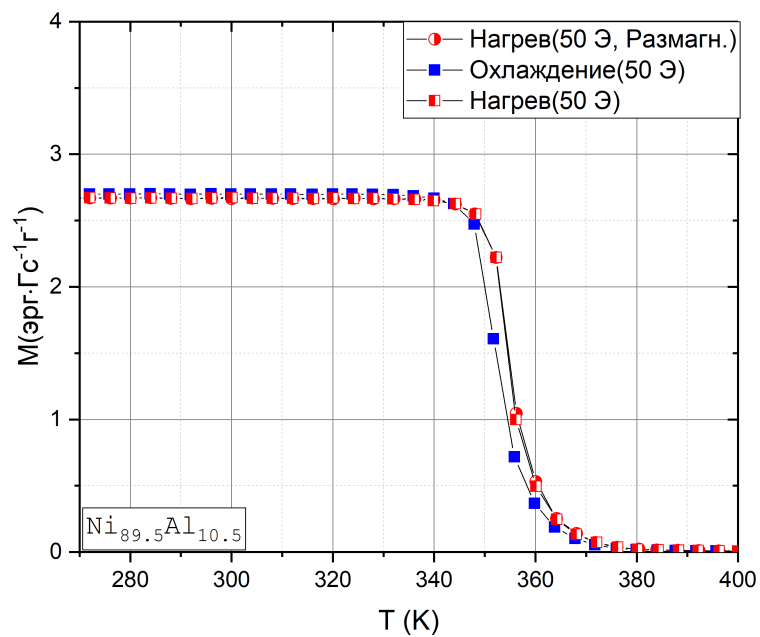


Рисунок 3.7. Зависимость удельной намагниченности  $M$  образца  $Ni_{89.5}Al_{10.5}$  от температуры  $T$  в магнитном поле 50 Э.

На рис. 3.8 и 3.9 представлены графики зависимости МКЭ, измеренные различными способами. Данный сплав характеризуется наличием максимального значения магнитокалорического эффекта равного 0.37 К и наблюдаемого при 348 К для измерений, проведенных прямым методом, и равного 0.51 Дж/кг/К и наблюдаемого при 358 К при измерении косвенным методом. Скачкообразные изменения измеряемых величин, не наблюдаются. Величины максимального МКЭ сплава  $Ni_{89.5}Al_{10.5}$ , полученные при обоих методах, являются наибольшими среди исследуемых материалов. Колебания величины МКЭ, наблюдаемые на рис. 3.8, при температурах 270–300 К, могут быть объяснены тем, что величина отклонения температуры образца, вызванная магнитокалорическим эффектом, ввиду своей малости становится сопоставима с пределом чувствительности термодатчика.

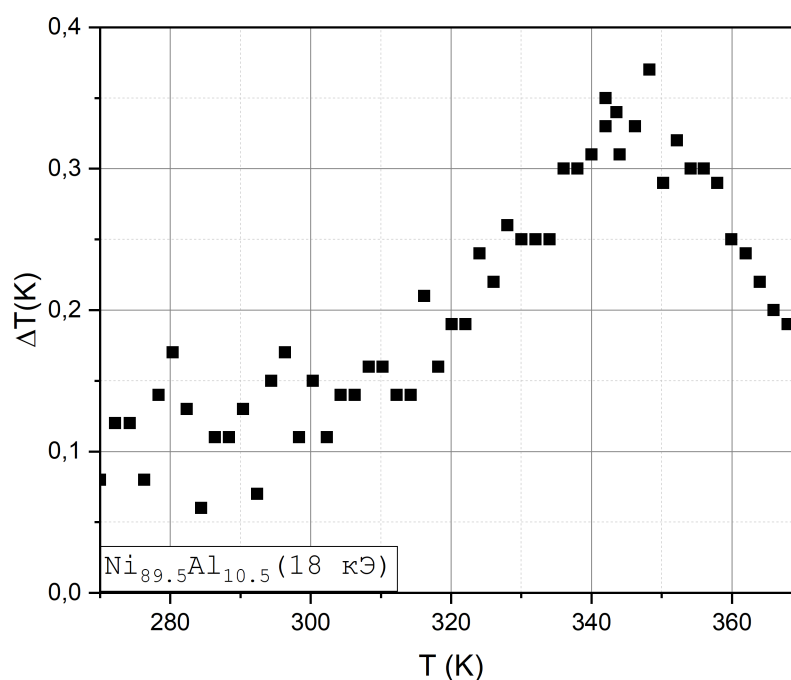


Рисунок 3.8. Зависимость МКЭ  $\Delta T$  от температуры  $T$  для образца  $Ni_{89.5}Al_{10.5}$ .

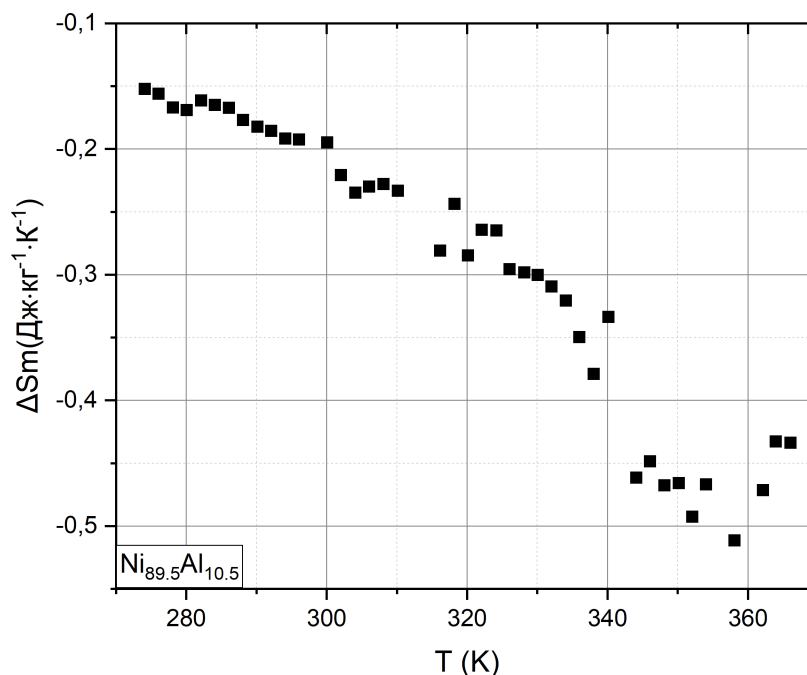


Рисунок 3.9. Зависимость изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_m$  от температуры  $T$  для образца  $Ni_{89.5}Al_{10.5}$ .

Для более детального изучения магнитных свойств сплава  $Ni_{89.5}Al_{10.5}$  были построены кривые намагничивания, полученные при различных температурах (рис. 3.10). Поведение данных кривых, а также анализ зависимости намагниченности и магнитокалорического эффекта, приведенный выше, позволяют говорить о ферромагнитной природе образца. Таким образом на графике зависимости намагниченности от температуры наблюдается переход в парамагнитное состояние, вследствие чего возможна оценка температуры Кюри методом поиска локального экстремума производной  $dM/dT$ . Температура Кюри, определенная данным способом, оказалась равной 353 К.

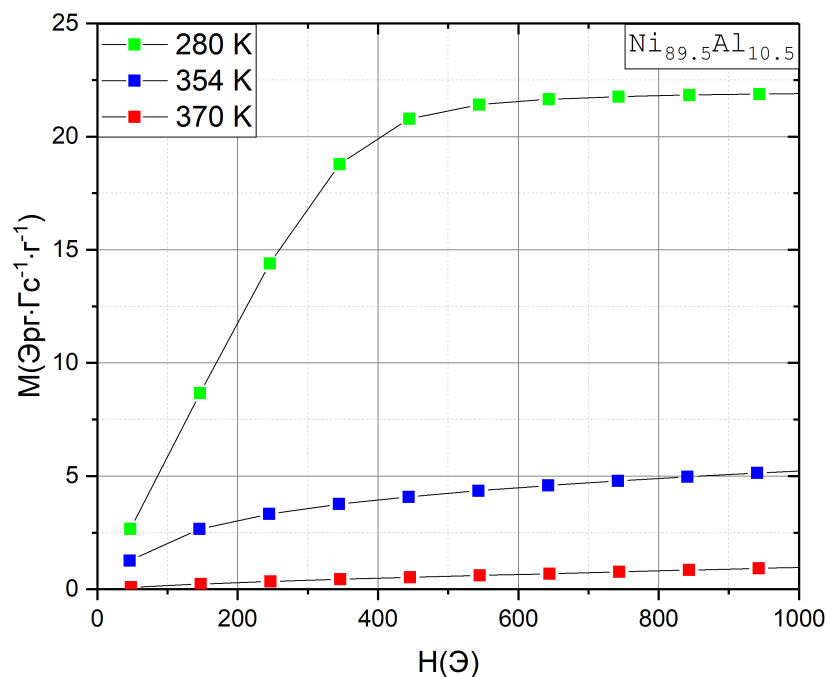


Рисунок 3.10. Зависимости намагниченности  $M$  от внешнего поля  $H$  при некоторых температурах для образца  $Ni_{89.5}Al_{10.5}$ .

Разность температур наблюдения максимума МКЭ прямым и косвенным методом и температуры Кюри незначительна и может быть объяснена различными условиями проведения данных измерений.

### 3.3. Образец $Ni_{93}Ga_{6.2}$

На рис. 3.11 представлена зависимость удельной намагниченности от температуры в магнитном поле 16 кЭ. На рис. 3.12 представлена зависимость намагниченности в магнитном поле 10 Э. Данная зависимость интересна следующим: сплав  $Ni_{93.8}Ga_{6.2}$ , как и материалы, рассмотренные выше, характеризуется наличием двух состояний с различной величиной удельной намагниченности (2 Эрг/Гс/с и намагниченностью близкая к нулю соответственно). Однако в отличие от сплавов рассмотренных ранее для  $Ni_{93.8}Ga_{6.2}$  переход от одного состояния к другому проходит в значительном интервале температур (287–320 К). Саму область перехода можно условно разделить на две отличающиеся скоростью изме-

нения намагниченности с изменением температуры (287–297 К и 297–320 К соответственно).

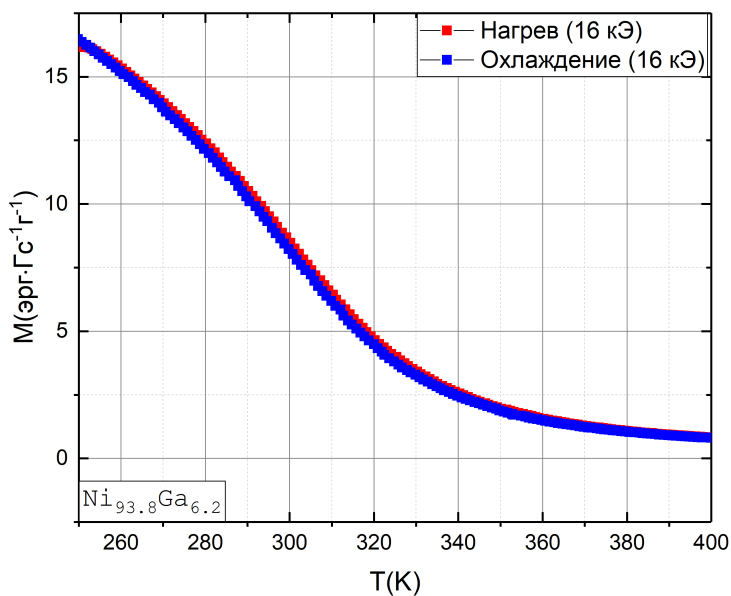


Рисунок 3.11. Зависимость удельной намагниченности  $M$  образца  $\text{Ni}_{93}\text{Ga}_{6.2}$  от температуры  $T$  в магнитном поле 16 кЭ.

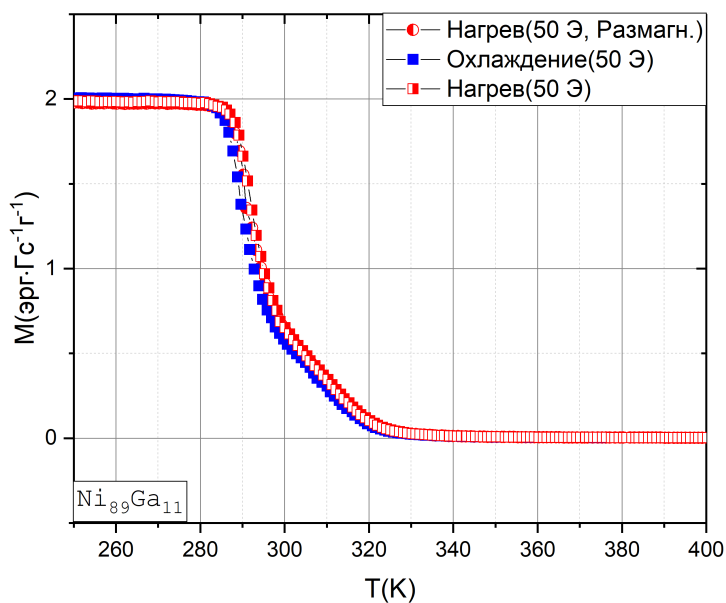


Рисунок 3.12. Зависимость удельной намагниченности  $M$  образца  $\text{Ni}_{93}\text{Ga}_{6.2}$  от температуры  $T$  в магнитном поле 50 Э.

Зависимости величины магнитокалорического эффекта, измеренные прямым и косвенным методом представлены на рис. 3.13 и 3.14. В отличие от остальных сплавов, рассмотренных в данной работе и большинства других материалов, магнитокалорические свойства которых изучены в других работах, для сплава  $Ni_{93.8}Ga_{6.2}$  наблюдается в широком диапазоне температур. При измерении прямым методом был получен максимум МКЭ равный 0.35 К и наблюдался при температурах 280–298 К. При измерениях МКЭ косвенным методом был получен максимум изменения магнитной энтропии  $-0.41$  Дж/кг/К, наблюдаемый при температурах 288–300 К.

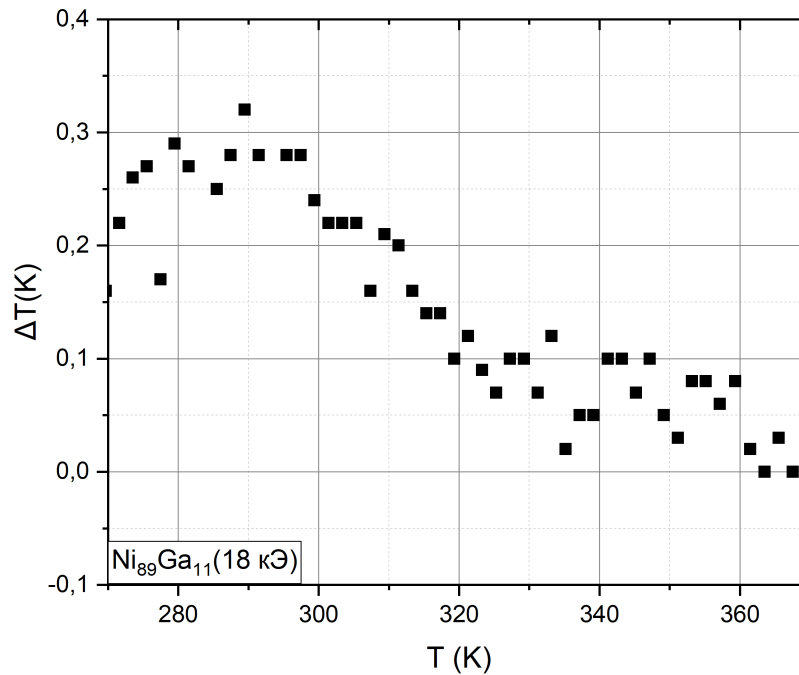


Рисунок 3.13. Зависимость МКЭ  $\Delta T$  от температуры  $T$  для образца  $Ni_{93}Ga_{6.2}$ .

Для более детального рассмотрения особенности, описанной выше, на рис. 3.15 представлены кривые намагничивания, измеренные при температурах вблизи фазового перехода.

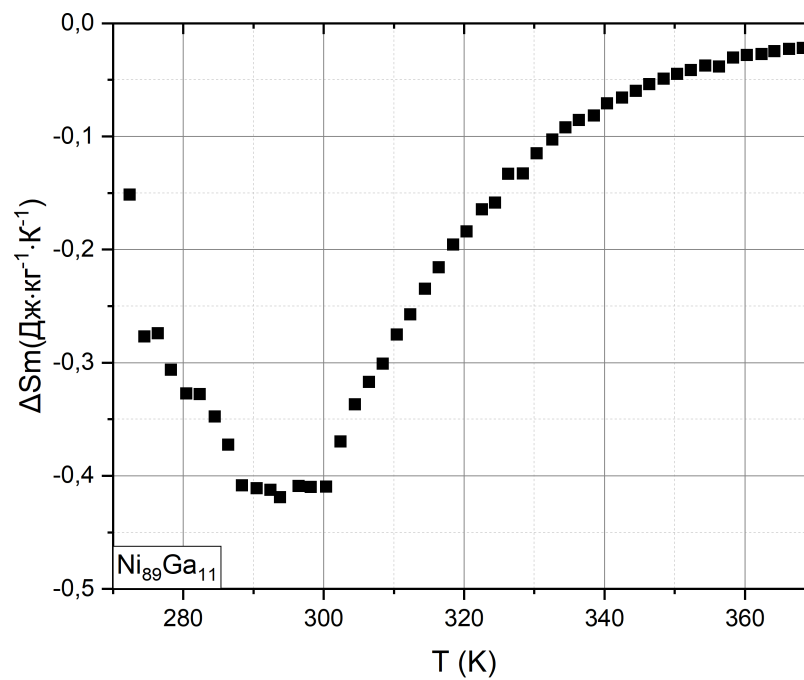


Рисунок 3.14. Зависимость изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_m$  от температуры  $T$  для образца  $\text{Ni}_{93}\text{Ga}_{6.2}$ .

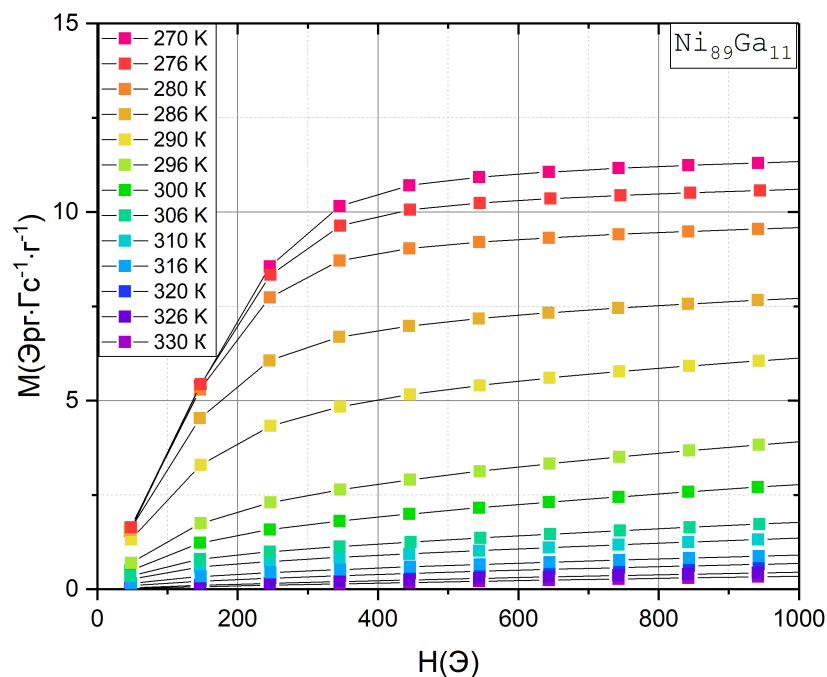


Рисунок 3.15. Зависимость намагниченности  $M$  от внешнего магнитного поля  $H$  при некоторых температурах для образца  $Ni_{89}Ga_{11}$ .

При анализе поведения намагниченности материала при различных температурах особенности, объясняющие аномалию в области фазового перехода, не обнаружены. Оценка температуры перехода в слабомагнитное состояние, проведенная методом поиска производной  $dM/dT$ , равняется 291 К.

#### 3.4. Образец $Ni_{72.2}Cu_{27.8}$

Зависимости удельной намагниченности от температуры в полях 16 кЭ и 10 Э представлены на рис. 3.16 и 3.17. Как и материалы, рассмотренные выше, сплав  $Ni_{72.2}Cu_{27.8}$  в исследуемом диапазоне температур может существовать в двух различных состояниях, характеризующихся различными значениями намагниченности, равными 0.55 Эрг/Гс/г и 0 Эрг/Гс/г. Температура перехода, оцененная как температура наблюдения максимума производной  $dM/dT$ , равна 332 К.



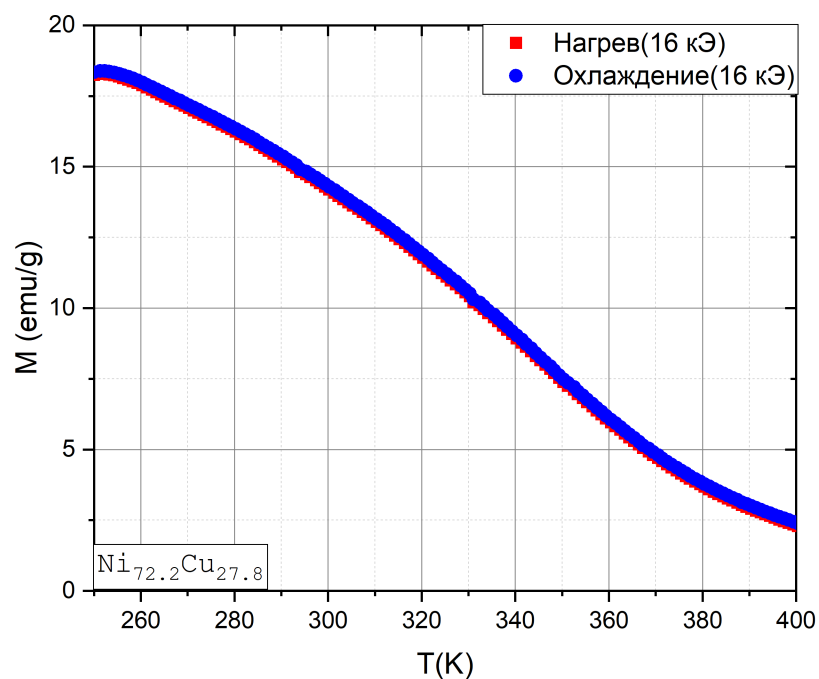


Рисунок 3.16. Зависимость удельной намагниченности  $M$  образца  $Ni_{72.2}Cu_{27.8}$  от температуры  $T$  в магнитном поле 16 кЭ.

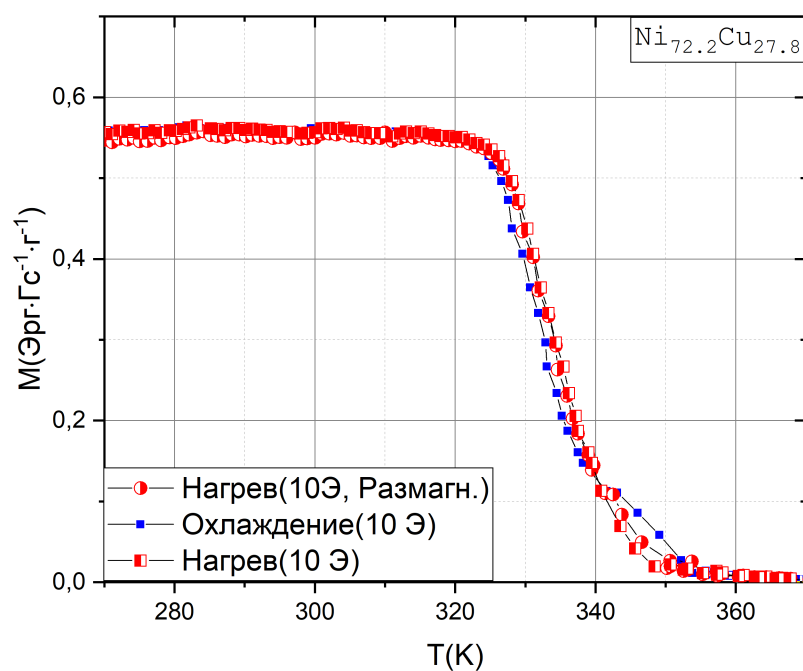


Рисунок 3.17. Зависимость удельной намагниченности  $M$  образца  $Ni_{72.2}Cu_{27.8}$  от температуры  $T$  в магнитном поле 10 Э.

На рис. 3.18 представлена зависимость  $\Delta S_m$  от температуры. Максимум магнитокалорического эффекта, оцененный по данному графику, наблюдается при температуре 330 К и равен 0.34 Дж/кг/К. На рис. 3.19 представлена зависимость МКЭ, измеренная прямым методом. Несмотря на значительные колебания  $\Delta T$  относительно измеряемого МКЭ, вызванные недостаточной чувствительностью термопары, по полученным результатам возможна оценка температуры наблюдения максимума МКЭ, равной 331 К и оценка величины наблюдаемого МКЭ, равного 0.27 К.

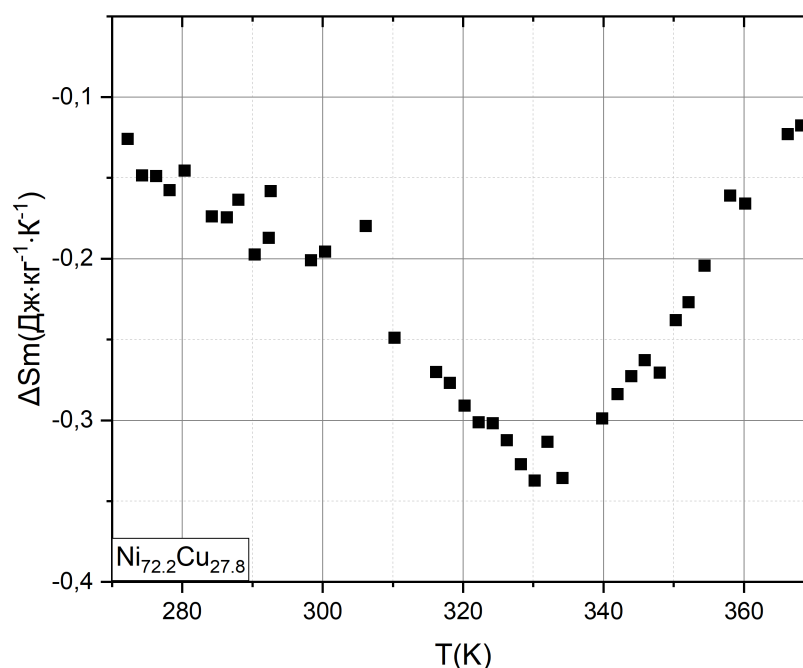


Рисунок 3.18. Зависимость изменения магнитной части энтропии  $\Delta S$  от температуры  $T$  для образца  $Ni_{72.2}Cu_{27.8}$ .

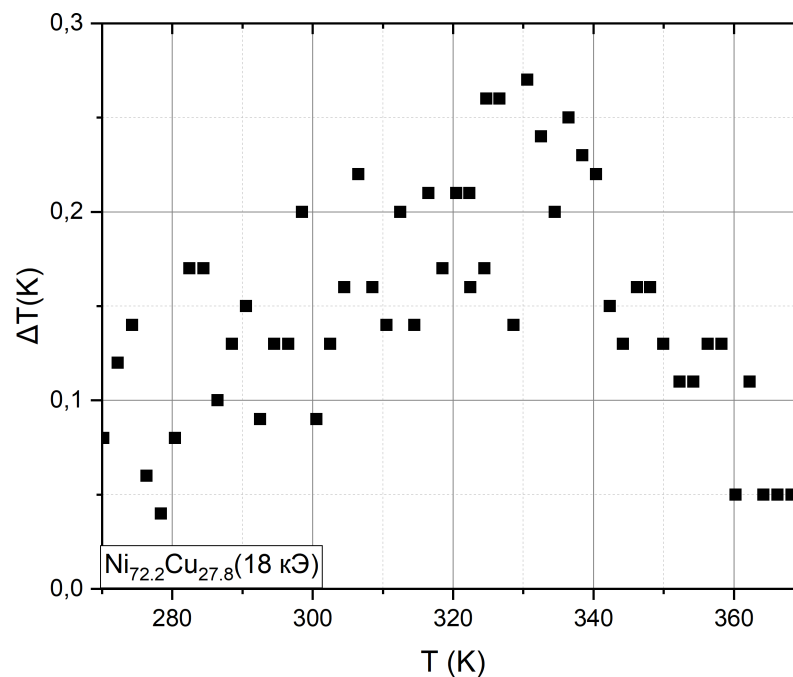


Рисунок 3.19. Зависимость МКЭ  $\Delta T$  от температуры  $T$  для образца  $Ni_{72.2}Cu_{27.8}$ .

На рис. 3.20 представлены кривые намагничивания, измеренные при различных температурах. Данные зависимости являются типичными для сплава ферромагнитной природы. Учитывая отсутствие температурного гистерезиса, можно утверждать, что для данного сплава наблюдается фазовый переход в парамагнитное состояние.

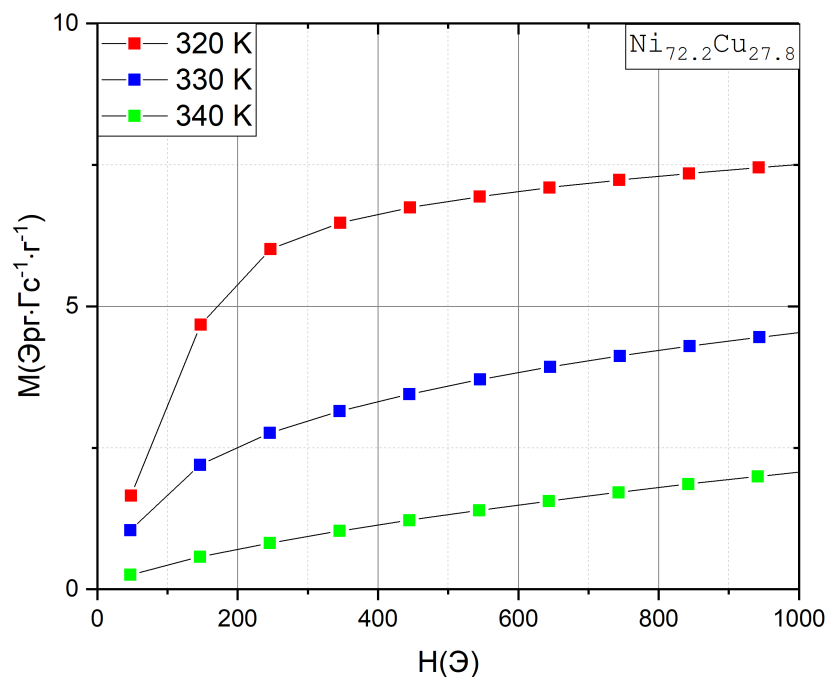


Рисунок 3.20. Зависимости намагниченности  $M$  от внешнего поля  $H$  при различных температурах для образца  $Ni_{72.2}Cu_{27.8}$ .

Таким образом сплав  $Ni_{72.2}Cu_{27.8}$  является ферромагнетиком, с величиной удельной намагниченности в "слабом" магнитном поле  $0.55$  Эрг/Гс/г при температурах ниже температуры Кюри равной  $332$  К.

### 3.5. Анализ результатов

Данные, полученные в работе приведены, в сводной таблице 3.1. В таблице представлены значения температуры Кюри  $T_C$ , определенной по поиску локального экстремума производной  $dM/dT$ , величина удельной намагниченности в "слабом" поле ниже температуры фазового перехода  $M$ , максимальная величина магнитокалорического эффекта, измеренная прямым  $\Delta T(K)$  при величине внешнего поля  $18$  кЭ и косвенным методом при внешнем поле  $16$  кЭ  $-\Delta S(\text{Дж/кг/К})$ , температура наблюдения максимального магнитокалорического эффекта прямым методом  $T_{Md}$  и косвенным  $T_{Mi}$ .

При анализе результатов можно выделить примерное совпадение тем-

Таблица 3.1. Магнитные и магнитокалорические свойства сплавов  $Ni_{93.8}V_{6.2}$ ,  $Ni_{89.5}Al_{10.5}$ ,  $Ni_{89}Ga_{11}$ ,  $Ni_{72.2}Cu_{27.8}$ .

Состав сплава	$T_C(K)$	$M(\text{эрг/Гс/г})$	$\Delta T(K)$	$-\Delta S$ (Дж/кг/К)	$T_{Md}(K)$	$T_{Mi}(K)$
$Ni_{93}V_{62}$	320	0.55	0.28	0.35	322	325
$Ni_{89.5}Al_{10.5}$	356	2.67	0.37	0.51	348	358
$Ni_{89}Ga_{11}$	291	1.98	0.35	0.41	279-297	288-300
$Ni_{72.2}Cu_{27.8}$	332	0.55	0.27	0.34	331	330

пературы фазового перехода и температуры максимума МКЭ, что соответствует предположению о близости данных температур, сделанному при рассмотрении процесса адиабатического намагничивания в термодинамическом формализме. Незначительные отклонения могут быть объяснены различными условиями проведения измерений. Наличие корреляции между величиной удельной намагниченности в ферромагнитной фазе и значением максимального МКЭ также согласуется с теоретическим рассмотрением адиабатического процесса.

## Заключение

В результате проведенных исследований были изучены температурные зависимости магнитокалорического эффекта и намагниченности в "сильном" и "слабом" магнитных полях для сплавов  $Ni_{93}V_{62}$ ,  $Ni_{89.5}Al_{10.5}$ ,  $Ni_{89}Ga_{11}$ ,  $Ni_{72.2}Cu_{27.8}$ . Из анализа полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Наибольшим МКЭ обладает сплав  $Ni_{89.5}Al_{10.5}$ , максимальная величина МКЭ для которого равняется 0.37 К или  $-0.51$  Дж/кг/К.
2. Максимальные значения МКЭ для изученных сплавов наблюдаются в диапазоне температур 279–358 К, что попадает в диапазон комнатных температур.
3. По данным экспериментальных исследований температурной зависимости намагниченности и магнитокалорического эффекта установлено совпадение температур магнитного перехода и температуры максимума МКЭ.
4. Для сплава  $Ni_{89}Ga_{11}$  обнаружена область слабой зависимости МКЭ от температуры вблизи температуры Кюри.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. doi:10.1016/j.ijrefrig.2008.01.004
- [2] A. M. Tishin, Y. I. Spichkin The Magnetocaloric Effect and its Applications // IOP Publishing Ltd. 2003
- [3] Салецкий А.М., Родионов И.Д., Иванова О.С. и др. Магнитокалорический эффект. — М.: Физический Факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2015, 36 с. ISBN 978-5-9905983-2-4
- [4] Jian Liu, Tino Gottschall, Konstantin P. Skokov, et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions // nature materials. PUBLISHED ONLINE: 27 MAY 2012 | DOI: 10.1038/NMAT3334
- [5] Giri J, Ray A, Dasgupta S, et al. (2003) Investigation on Tc tuned nano particles of magnetic oxides for hyperthermia applications. Biomed Mater Eng 13: 387-399
- [6] Akin Y, Obaidat IM, Issa B, et al. (2009) Ni<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> alloy for self controlled magnetic hyperthermia. Crystal Research and Technology 44: 386-390.
- [7] Ahmad SN, Shaheen SA (2009) Optimization of (Gd)<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> based materials: A step toward self-controlled hyperthermia applications. J Appl Phys 106: 064701.
- [8] Shlyakhtin OA, Leontiev VG, Oh YJ, et al. (2007) New manganite-based mediators for self-controlled magnetic heating. Smart Materials and Structures 16: N35-N39.

- [9] Prasad NK, Rathinasamy K, Panda D, et al. (2008) TC-Tuned biocompatible suspension of  $\text{La}_{0.73}\text{Sr}_{0.27}\text{MnO}_3$  for magnetic hyperthermia. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 85: 409-416
- [10] Epherre R, Duguet E, Mornet S, et al. (2011) Manganite perovskite nanoparticles for self-controlled magnetic fluid hyperthermia: about the suitability of an aqueous combustion synthesis route. *J Mater Chem* 21:4393-4401.
- [11] Shimizu T, Asano H, Matsui M (2007) Ferromagnetic exchange interaction and Curie temperature of  $\text{Mg}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  (x=0-0.5) system. *J Magn Magn Mater* 310: 1835-1837.
- [12] Martirosyan KS (2001) Thermosensitive nanostructured media for imaging and hyperthermia cancer treatment. *Bulletin of the American Physical Society* 56: 1.
- [13] Apostolov AT, Apostolova IN, Wesselinowa JM (2011) MO.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles for self-controlled magnetic hyperthermia. *J Appl Phys* 109: 083939.
- [14] Prasad AS, Dolia SN (2012) Gd substituted NiCa ferrite/poly vinyl alcohol nanocomposite. *J Magn Magn Mater* 324: 869-872.
- [15] Вонсовский, С. В. Магнетизм магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков(sic.) // Издательство «Наука» главная редакция физико-математической литературы, Москва, 1971



## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю профессору Прудникову Валерию Николаевичу за помощь в выборе темы, руководство процессом написания работы и ценные советы которые помогли значительно улучшить качество работы. Автор благодарен Блинову Михаилу Ильичу за помощь в постановке эксперимента, поиске литературы, оформлении текста, а также постоянную поддержку.

Также автор благодарен всем преподавателям и сотрудникам кафедры магнетизма физического факультета Московского Государственного Университета за помощь в научной и учебной деятельности.