

УТВЕРЖДАЮ
И.о. проректора на научной деятельности
Тверского государственного университета



Чемарина Ю.В.

«18» 02 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Кузнецова Александра Сергеевича «Магнитные фазовые переходы и магнитокалорический эффект в соединениях на основе Dy и Mn в сильных магнитных полях», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.12 «Физика магнитных явлений»

Актуальность темы диссертации

Новая энергетическая парадигма, заключающаяся в более широком использовании возобновляемых источников энергии источники и увеличение внимания к энергоэффективности в общем энергобалансе жизненного цикла, ускорила исследования в области энергосберегающих технологий. В связи с их повсеместностью, магнитные материалы играют важную роль в улучшении эффективности и производительности устройств для генерации и преобразования электроэнергии, кондиционированию, транспортировке, и других секторов экономики, потребляющих большое количество энергии. Речь идет о разработке новых, ресурсосберегающих высокоэффективных материалов для приборостроения.

Технология магнитного охлаждения успешно применяется для получения сверхнизких температур и является перспективным методом охлаждения при температурах вблизи комнатных. К тому же, по мнению авторитетного американского издания «Scientific America» данная технология включена в семерку самых перспективных энергетических технологий по сокращению энергопотребления в масштабах планеты. Данная технология охлаждения основывается на магнитокалорическом эффекте (МКЭ), который определяется как изменение температуры, наблюдаемое в большинстве магнитных материалах при изменении внешнего магнитного поля. Основываясь на МКЭ, возможно создание магнитных тепловых насосов - машин, где магнитные материалы выступают в качестве рабочих

тел вместо газа, а процессы намагничивания или размагничивания используется вместо процессов сжатия или расширения.

Наиболее значительные величины МКЭ наблюдаются в области магнитных фазовых переходов (ФП), особенно ФП 1-го рода, которые часто сопровождаются метамагнитным поведением и одновременным изменением как магнитной, так и кристаллической структуры – магнитоструктурные превращения. В контексте обсуждения магнитного охлаждения особую актуальность приобретают материалы, в которых ФП приходится на область низких и криогенных температур. Целью диссертационной работы Кузнецова А.С. стало экспериментальное изучение магнитных фазовых переходов, исследование структурных, магнитных и магнитокалорических свойств соединений DyNi_2 , DyAl_2 и Mn_5Si_3 , $\text{Mn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Sb}$ прямыми методами в сильных магнитных полях до 14 Тл при криогенных температурах. Исследуемые соединения являются весьма перспективными для применения в области криогенных температур. Научную и практическую значимость данных материалов определяют следующие особенности: сложный характер магнитного упорядочения, возможность управления магнитными свойствами и температурой ФП путем вариации состава.

Таким образом, постановка цели и задач диссертационной работы Кузнецова А.С., несомненно, является актуальной как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения.

Структура и основное содержание работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка публикаций автора из 11 наименований, списка цитированной литературы из 230 наименований, листа благодарностей. Диссертация изложена на 166 страницах, включая 59 формул, 75 рисунков и 20 таблиц.

Введение содержит обоснование актуальности выбранной темы, анализ современного состояния научной проблемы и обзор смежных исследований. В нем сформулированы цель и конкретные задачи работы, раскрыты ее научная новизна и практическая ценность, а также представлены основные положения, которые автор выносит на защиту.

Первая глава содержит литературный обзор, направленный на выявление взаимосвязи между фазовыми переходами (I и II рода), магнитокалорическими свойствами и кристаллической структурой перспективных материалов. Подробно разобраны термодинамические соотношения, лежащие в основе МКЭ, и методы его экспериментальной оценки. В фокусе внимания — анализ современных данных по

функциональным свойствам материалов, перспективных для технологии магнитного охлаждения: интерметаллидов $DyMe_2$ ($Me = Fe, Co, Ni, Al$), Mn-содержащих соединений – Mn_5Si_3 и твердых растворов на основе Mn_2Sb .

Вторая глава содержит описание объектов и методов исследования: рассматриваются способы синтеза, подходы к аттестации и процедуры измерения магнитных и магнитокалорических характеристик в сильных магнитных полях. Особый интерес представляет описание двух оригинальных экспериментальных комплексов для прямого измерения МКЭ экстракционным методом. Первая установка создана на базе биттеровского магнита ($\mu_0H \leq 14$ Тл), вторая — на основе сверхпроводящего соленоида ($\mu_0H \leq 10$ Тл). Автор принимал активное участие в разработке и создании последней из указанных установок.

В **третьей главе** представлены экспериментальные исследования кристаллической структуры, магнитных свойств и прямого МКЭ в интерметаллических соединениях $DyMe_2$ ($Me = Ni, Al$).

Объектами исследования **четвертой главы** являются соединения Mn_5Si_3 и $Mn_{1,75}Cu_{0,25}Sb$. В ней подробно освещены вопросы их кристаллической структуры, магнитных свойств и проявления обратного МКЭ.

В **заключении** сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Основные экспериментальные результаты приводятся автором в третьей и четвертой главах диссертации. Среди научных результатов, имеющих важное научное значение, хотелось бы отметить следующие:

1) Прямым экстракционным способом выполнены измерения МКЭ для образцов соединений $DyNi_2$, $DyAl_2$. Максимальное значение адиабатического изменения температуры в образце соединения $DyNi_2$ составило $\Delta T_{ad} = 11,1$ К при начальной температуре $T_0 = 25$ К в режиме адиабатического намагничивания в магнитном поле $\mu_0H = 10$ Тл. Максимальные значения прямого МКЭ в образце соединения $DyAl_2$ составили $\Delta T_{ad} = 12,9$ К при начальной температуре $T_0 = 60$ К в адиабатических и $\Delta Q = 3,1$ кДж $кг^{-1}$ при $T_0 = 71$ К в изотермических условиях в магнитном поле $\mu_0H = 14$ Тл. Показано, что полевые зависимости $\Delta T_{ad}(\mu_0H)$ соединений $DyNi_2$ и $DyAl_2$ качественно подчиняются степенному закону с показателем $n = 2/3$ в приближении среднего поля. Для соединения $DyNi_2$, количественные значения показателя при температуре, близкой к T_C , составили $n = 0,72$ и лучше согласуются с уравнением состояния Аррота-

Ноакса. Экспериментально показано, что для соединения DyAl_2 выполняется линейная зависимость ΔQ от $(\mu_0 H)^{2/3}$ в области магнитных полей от 0 до 1,8 Тл в изотермическом режиме.

2) Показано, что соединение Mn_5Si_3 претерпевает два последовательных ФП при понижении температуры: из парамагнитного состояния с гексагональной симметрией в коллинеарное антиферромагнитное (АФ2) с ромбической при $T_{N2} = 101,4$ К и последующий метамагнитоструктурный ФП 1-го рода из АФ2 состояния в некопланарную антиферромагнитную фазу (АФ1) с моноклинной симметрией при $T_{N1} = 60,1$ К. Магнитная фазовая $\mu_0 H, T$ – диаграмма демонстрирует полевой гистерезис шириной $\mu_0 H_{\text{hys}} = 1,7$ Тл при переходе из АФ1 фазы в промежуточную неколлинеарную антиферромагнитную фазу (АФ1'), что свидетельствует о метамагнитоструктурном ФП 1-го рода. Область существования АФ1' фазы находится в интервале от $\mu_0 H_{C1} = 5,3$ Тл до $\mu_0 H_{C2} = 9,5$ Тл при $T = 20$ К, при повышении температуры эта область сужается и полностью исчезает при $T_{N1} = 66,9$ К. Показано, что соединение $\text{Mn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Sb}$ претерпевает метамагнитоструктурный ФП 1-го рода из ферри- в антиферромагнитное состояние с понижением температуры при $T_M = 70,3$ К. Изополевая зависимость $M(T)$ в приложенных магнитных полях выше $\mu_0 H = 5$ Тл демонстрирует эффект кинетической блокировки низкотемпературной антиферромагнитной фазы при охлаждении от 300 К до 4 К.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. Методом рентгеновской дифракции при комнатной температуре установлено, что соединение $\text{Mn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Sb}$ кристаллизуется в тетрагональной структуре типа Cu_2Sb (С38) с пространственной группой симметрии $P4/nmm$; уточнены параметры кристаллической решетки.

2. Проведены прямые измерения температурных зависимостей адиабатического изменения температуры $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ и изотермического выделения/поглощения тепла $\Delta Q(T)$ в соединении DyAl_2 , выполненные в области температур магнитного ФП в магнитных полях величиной до 14 Тл.

3. Выполнены прямые измерения величины адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} в соединениях Mn_5Si_3 и $\text{Mn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Sb}$ в области температур магнитных ФП в магнитных полях величиной до 10 Тл. Установлено, что величина ΔT_{ad} соединения Mn_5Si_3 претерпевает инверсию знака. Определена температура инверсии (T_{in}).

4. Выполнена теоретическая интерпретация экспериментальных кривых теплоемкости соединения Mn_5Si_3 в рамках линейной комбинации

функций Зоммерфельда и Дебая. Определена температура Дебая (Θ_D) и коэффициент электронной теплоемкости (γ). Установлена доля вкладов электронной, фононной и магнитной подсистем в полную величину теплоемкости.

5. Уточнены значения критических магнитных полей на магнитной фазовой $\mu_0 H, T$ – диаграмме соединения Mn_5Si_3 , при которых существует промежуточная антиферромагнитная фаза (АФ1') с неколлинеарной магнитной структурой. Установлено, что переход из АФ1' в некопланарную антиферромагнитную (АФ1) структуру сопровождается полевым гистерезисом.

6. Проведены измерения температурных $M(T)$ и полевых $M(\mu_0 H)$ зависимостей намагниченности соединения $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$. Показано, что поля выше 5 Тл блокируют образование антиферромагнитной фазы при охлаждении. Определены температурные зависимости изменения магнитной энтропии $\Delta S_{mag}(T)$. Построена магнитная фазовая, $\mu_0 H, T$ – диаграмма. Охарактеризована и количественно определена область метастабильного состояния, в котором сосуществуют ферри- и антиферромагнитная фазы.

7. Исследована циклическая стабильность обратного МКЭ в соединении $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ и установлена его частотная зависимость в магнитном поле величиной 5Тл. Показано, что увеличение частоты включений с 0,20 до 0,25 Гц в области температур магнитного ФП приводит к повышению степени деградации эффекта на 10-14%.

Научная и практическая значимость работы. В работе впервые исследованы магнитокалорические свойства материалов с фазовыми переходами 1-го и 2-го рода при криогенных температурах. Для соединения $DyAl_2$ впервые получены данные по изотермическому теплообмену, расширяющие перспективы его применения в магнитном охлаждении. В системе $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ впервые изучены особенности магнитоструктурного ФП 1-го рода, что уточняет фазовую диаграмму и упрощает поиск новых материалов.

С помощью оригинальной установки в сильных полях проведено систематическое исследование адиабатического изменения температуры, теплообмена и циклической стабильности для соединений Mn_5Si_3 , $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ (ФП 1-го рода) и $DyNi_2$, $DyAl_2$ (ФП 2-го рода). Это позволило количественно оценить рабочие параметры охлаждающих устройств: разность температур, передаваемое тепло, потери, частоту и мощность.

Сравнение относительной охлаждающей способности (RCP) показало, что соединения на основе Mn менее перспективны для магнитного охлаждения, чем соединения на основе Dy. Однако обнаруженный знакопеременный магнитокалорический эффект в Mn_5Si_3 и особенности ФП в $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ открывают возможности для их применения в спинтронике.

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-79-10197 (2020–2025).

Научная достоверность диссертационной работы обеспечена применением высокочистых исходных материалов, тщательной аттестацией синтезированных образцов и воспроизводимостью экспериментальных данных, которые хорошо согласуются с результатами, представленными в современной научной литературе. Корректность использованных физических моделей и математических методов подтверждается их адекватностью полученным экспериментальным результатам.

По материалам диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 5 статей в журналах, входящих в Международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science, а также в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий рекомендованных ВАК и индексируемых базой данных RSCI, 6 публикаций в трудах Всероссийских и Международных конференций.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы, а ее результаты являются хорошо апробированными.

Личный вклад автора состоит в получении большинства результатов, изложенных в диссертации. При выполнении работ по проведению измерений магнитокалорического эффекта, автором внесен определяющий вклад в постановку задач исследования, создание конфигураций измерительных вставок, проведение экспериментов, обработку данных, выполнение физической и теоретической интерпретации полученных результатов.

Работа написана грамотным научным языком, аккуратно оформлена. Особенно хотелось бы отметить высокое качество подготовки графического материала. Данные представлены в логической последовательности, стиль изложения и оформление соответствуют уровню требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям.

Наряду с достоинствами работы, к ней можно сделать следующие замечания:

1. Кузнецов А.С. упоминает хладоемкость (RCP) как параметр для оценки эффективности использования магнитокалорического материала.

Однако, из мировой литературы известно, что RCP является неверным описанием применимости магнитокалорического материала, см. [K.G. Sandeman, Scripta Materialia, (2012), 67, P. 566-571], [Anders Smith, Adv. Energy Mater., (2012), 2, P.1288-1318], [K. P. Skokov, A. Yu. Karpenkov, D. Yu. Karpenkov and O. Gutfleisch, Journal of Applied Physics, (2013), 113, P.17A945]. Более того, в последней книге Андрея Китановского «Преобразование магнитокалорической энергии: от теории к приложениям», которая не процитирована в работе и которая посвящена магнитокалорическим холодильникам, автор полностью игнорирует эту величину. Стоит отметить, что большинство недавно созданных прототипов магнитных рефрижераторов основаны на цикле активного магнитного регенератора (AMR), поскольку использование последнего обеспечивает наивысшие значения рабочего интервала температур. Для применения в AMR циклах магнитокалорический материал должен обладать большим значением адиабатического изменения температуры, нежели высокими значениями изотермического изменения энтропии. Это объясняется требованиями максимизации процесса теплопередачи между материалом и теплопередающей средой.

2. В части диссертации, посвященной методикам эксперимента, представлена уникальная методика измерения магнитокалорического эффекта с использованием сверхпроводящего соленоида. Следовало бы представить в тексте диссертации график распределения поля в зазоре соленоида с указанием области однородного поля.

3. К сожалению, работа не лишена стилистических и технических ошибок:

- Стр. 76, абзац 1. Предложение «В полях $\mu_0 H < 1$ Тл намагниченность резко возрастает, что обуславливает смещение стенок доменных границ характерное для ферромагнитного упорядочения.» Данная формулировка содержит несколько физических неточностей: 1. Термин "стенки доменных границ" избыточен и некорректен, так как доменная граница сама по себе является стенкой (переходным слоем) между доменами. Достаточно говорить о «смещении доменных границ»; 2. В предложении нарушена причинно-следственная связь. Намагниченность возрастает вследствие смещения доменных границ, а не наоборот; 3. Утверждение, что данный механизм характерен исключительно для ферромагнетиков, неверно: смещение доменных границ наблюдается и в других типах магнитоупорядоченных структур (например, в ферримагнетиках).»

- Стр. 89 в последнем абзаце есть ошибка в указании на уравнение (8).

4. На странице 134 указано, что: «Следует оговориться, что оценка и представление величины $|\Delta T_{ad}|$ до сотых долей предусматривает отклонение только по термопаре, которое составило $\pm 0,03$ К и $\pm 0,02$ К для начальных температур 68 и 76 К, соответственно.» Необходимо отметить, что при прямых измерениях МКЭ случайная составляющая суммарной ошибки, которая определяется на основании серии из идентичных измерений более чем в 2 раза меньше систематической составляющей ошибки, поэтому суммарная погрешность измерений совпадает с систематической. В дальнейшем для расчета систематической ошибки косвенных измерений

использовалась формула: $\Delta y = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \cdot \Delta x_i$, где $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ - частная производная функции $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$, а Δx_i - абсолютная погрешность непосредственного измерения x_i .

Температура образца измерялась с помощью универсального вольтметра путем измерения контактной разницы потенциалов (термо-ЭДС) термопары и последующего перевода измеренного значения напряжения в градусы по градуировочной таблице. Систематические погрешности, возникающие при использовании величин, определяемых из таблиц, принимаются равной половине последнего значащего разряда. Поскольку данные, по которым строится график и в последующем происходит перевод напряжения в градусы, указаны до 0,1 мкВ, то погрешность определения температуры составляет 0,05 градуса.

Сделанные замечания не снижают качества диссертации. Диссертационная работа А.С. Кузнецова представляет собой теоретическое и экспериментальное исследование, проведенное на высоком научном уровне. Работа обладает значительной научной и практической значимостью.

Автореферат соответствует требованиям, предусмотренным п. 25 «Положения о присуждении степеней». Его содержание полностью отражает содержание диссертации, полученные результаты и выводы.

Диссертация Кузнецова А.С. «Магнитные фазовые переходы и магнитокалорический эффект в соединениях на основе Dy и Mn в сильных магнитных полях» представляет собой законченное научное исследование и по объему результатов, достоверности, теоретической и практической значимости выводов удовлетворяет п.п. 9-14 «Положения о присуждении степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям физико-

Сведения о сотруднике ведущей организации, подготовившем отзыв

Фамилия, имя, отчество: Карпенков Алексей Юрьевич

Учёная степень: кандидат физико-математических наук

Специальность, по которой защищена диссертация: 01.04.11 – физика магнитных явлений

Почтовый адрес: 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33

Телефон: +7(4822) 78-89-09 (доб. 320)

E-mail: Karpenkov.AY@tversu.ru

Название организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет»

Учёное звание, шифр специальности: доцент по специальности «Физика магнитных явлений»

Должность: заведующий кафедрой физики конденсированного состояния

Сведения о ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет»

Почтовый адрес: 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33

Телефон: +7 (4822) 32-15-50

Адрес электронной почты: rector@tversu.ru

Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет

1. Karpenkov, D. Y., Makarin, R. A., Tantardini, C., Kvashnin, A. G., **Karpenkov, A. Y.**, Argunov, E. V., ... & Zheleznyi, M. V. Designing high-efficiency cryogenic regenerators: The role of microstructure and geometry in magnetocaloric cooling //Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – С. 183808.
2. Klunnikova, Y., **Karpenkov, A. Y.**, Beckmann, B., Liu, W., & Skokov, K. P. Understanding multicaloric effects in anisotropic magnets via a mean-field approach //Science and Technology of Advanced Materials. – 2025. – №. just-accepted. – С. 2517528.
3. **Karpenkov A.**, Tukmakova A., **Dunaeva G.**, Dergachev P., **Karpenkov D.** Simulation of an operation of nested Halbach cylinder arrays in regenerative magnetic cooling cycles: The way to maximum thermal span // International Journal of Refrigeration. 2024. V.168. P.29-39.
4. N.Yu. Pankratov, **A.Yu. Karpenkov**, V.S. Rusakov , T.V. Gubaidulina, Z.S. Umkhaeva, I.S. Tereshina. Magnetocaloric, magnetostrictive and 57Fe Mössbauer

- studies of the multicomponent (Er,Y,Sm)Fe₂ compounds. //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – C. 171643.
5. Bykov E., **Karpenkov A.**, Liu W., Straßheim M., Niehoff T., Skokov K., Scheibel F., Gutfleisch O., Salazar Mejía C., Wosnitza J., Gottschall, T. Magnetocaloric effect in the Laves phases RCo₂ (R= Er, Ho, Dy, and Tb) in high magnetic fields //Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – C. 173289.
 6. A.Yu. Potanin, E.A. Bashkirov, **A.Yu. Karpenkov**, E.A. Levashov. Fabrication of high-strength magnetocaloric Fe₂AlB₂ MAB phase ceramics via combustion synthesis and hot pressing //Materialia. – 2024. – T. 33. – C. 101993.
 7. **Karpenkov D.Yu.**, Makarin R.A., **Karpenkov A.Yu.**, Korotitskiy A.V., Komlev A.S., Zhelezniy M.V. Adjusting of the performance characteristics of the La(Fe,Si)₁₃ compounds and their hydrides for multi-stimuli cooling cycle application // Journal of Alloys and Compounds. 2023. V.962. art.no.171154.
 8. K. P. Skokov, **A. Y. Karpenkov**, **D. Y. Karpenkov**, I. A. Radulov, D. Günzing, B. Eggert, A. Rogalev, F. Wilhelm, J. Liu, Y. Shao et al. A multi-stage, first-order phase transition in LaFe_{11.8}Si_{1.2}: Interplay between the structural, magnetic, and electronic degrees of freedom // Applied Physics Reviews. 2023. T.10, 031408.
 9. Tereshina, I. S., **Karpenkov, A. Y.**, Kurganskaya, A. A., Chzhan, V. B., Lushnikov, S. A., Verbetsky, V. N., ... & Vasiliev, A. N. Effects of composition variation and hydrogenation on magnetocaloric properties of the (Gd_{1-x}Tb_x) Ni (x= 0.1; 0.9) compounds.// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2023. V. 574, 170693.
 10. Chirkova A. M., Skokov, K. P., Skourski, Y., Scheibel, F., **Karpenkov, A. Y.**, Volegov, A. S., Baranov N.V., Nielsch K., Schultz L., Muller K.-H., Woodcock T.G., Gutfleisch, O. Magnetocaloric properties and specifics of the hysteresis at the first-order metamagnetic transition in Ni-doped FeRh //Physical Review Materials. – 2021. – T. 5. – №. 6. – C. 064412.
 11. Chzhan V.B., Kurganskaya A.A., Tereshina I.S., **Karpenkov A.Y.**, Ovchenkova I.A., Tereshina-Chitrova E.A., Andreev A.V., Gorbunov D.I., Lushnikov S.A., Verbetsky V.N. Influence of interstitial and substitutional atoms on magnetocaloric effects in RNi compounds.//Materials Chemistry and Physics. 2021. V.264. art.no.: 124455
 12. Nikitin S.A., Pankratov N.Y., Smarzhovskaya A.I., Ćwik J., Koshkid'ko Y.S., **Karpenkov A.Y.**, Karpenkov D.Y., Pastushenkov Y.G., Nenkov K., Rogacki K. The influence of ferrimagnetic structure on magnetocaloric effect in

Dy₂Fe₁₀Al₇ compound // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V.854. art.no.156214.

13. Chzhan V.B., Tereshina I.S., Rusakov V.S., Kurganskaya A.A., Tereshina-Chitrova E.A., Filimonov A.V., Tran V.H., **Karpenkov A.Y.**, Drulis H. Magnetocaloric and Mössbauer effects studies of the multicomponent Tb-Dy-Ho-Co-Fe-H compounds with a Laves phase structure near the Curie temperature. // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V.868. art.no.159256