

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. проректора по науке
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
доктор физико-математических наук, профессор


Иванов А.О.
«12» сентября 2018 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Дильмиевой Эльвины Тимербулатовны «Структура и магнитокалорические свойства сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Z (Z = Ga, Sn, In) и соединения MnAs в сильных магнитных полях», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертации. Новая энергетическая парадигма, заключающаяся в более широком использовании возобновляемых и увеличении энергоэффективности существующих источников энергии, стимулирует обширные комплементарные исследования в области энергосберегающих технологий. Значительное внимание в этом процессе уделяется магнитным материалам, широко используемым в устройствах генерации и преобразовании энергии. В частности, их применение становится возможным в холодильных системах, базирующихся на альтернативных принципах охлаждения, не связанных с использованием традиционных хладагентов. Замена парокомпрессионного цикла твердотельным магнитотепловым циклом позволит серьезно сократить потребление энергии в этой технической отрасли. Примером соответствующей технологии является твердотельное охлаждение с применением магнитокалорического эффекта (МКЭ). МКЭ определяется как адиабатическое изменение температуры, наблюдаемое в большинстве магнитных материалах при изменении внешнего магнитного поля. Как правило, МКЭ достигает максимальных значений в области магнитных фазовых переходов (ФП): вблизи точки Кюри (ФП 2-го рода) и магнитоструктурных переходов (ФП 1-го рода). Поэтому помимо практического значения МКЭ интересен с научной точки зрения, т.к. является важным инструментом для изучения магнитных фазовых переходов.

Помимо разработки физических принципов рабочих циклов магнитных тепловых насосов нового поколения, остается важной задача поиска и исследования магнитных материалов, перспективных и экономически выгодных для использования в качестве рабочих тел разрабатываемых холодильных машин. На сегодняшний день исследуются многочисленные магнитокалорические материалы с ФП, как 1-го, так и 2-го рода. К таким материалам относятся, прежде всего, соединения редких земель, а также сплавы Гейслера и соединения типа MnAs. На этом пути на сегодняшний день имеется ряд нерешённых проблем: достижение максимального значения адиабатического изменения температуры (ΔT_{ad}) под действием магнитного поля, достаточного для завершения ФП 1-го рода; определение условий насыщения эффекта; характеристика эффекта «первого включения»; минимизация гистерезисных потерь;

оптимизация кинетики МКЭ; установление особенностей магнитоиндуцированного ФП и его влияния на МКЭ; определение количества тепла поглощаемого/выделяемого магнитным материалом за один цикл охлаждения и другие. Исследованию и поиску путей решения указанных проблем посвящена диссертационная работа Э.Т. Дильмиевой, что позволяет считать её весьма актуальной, как с научной, так и с прикладной точек зрения.

Общая характеристика диссертационной работы. В работе развиты прямые экспериментальные методы исследования магнитокалорических свойств и микроструктуры магнитных материалов, обладающих магнитоструктурным фазовым переходом 1-го рода. С использованием дифракции нейтронного и рентгеновского синхротронного излучений проведено комплексное исследование кристаллической структуры, ее эволюции в зависимости от температуры и наличия магнитного упорядочения для сплавов Гейслера типа Ni-Mn-In-Co, синтезированных в ходе выполнения работы. Прямыми методами установлены закономерности адиабатического изменения температуры и изотермического выделения/поглощения тепла в сплавах Гейслера семейств Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$) и монокристаллическом образце соединения MnAs в сильных магнитных полях. Реализованы рекордные значения МКЭ в соединения MnAs. Сопоставлены данные о магнитокалорических свойствах изучаемых сплавов, полученные прямым и косвенным (расчётным) методами. Разработаны установка и метод исследования магнитоиндуцированной мартенситной двойниковой структуры сплавов Гейслера в сильных магнитных полях в адиабатических и изотермических условиях. Это позволило провести прецизионные исследования эволюции магнитоиндуцированной мартенситной двойниковой структуры на поли- и монокристаллических образцах сплавов, обладающих прямым и обратным МКЭ. Также установлены особенности протекания термоупругого мартенситного перехода, индуцированного сильным магнитным полем в сплавах Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{Sn}$) и его влияние на МКЭ.

В целом, в работе представлен обширный и в ряде случаев уникальный экспериментальный материал по исследованию структурных особенностей и магнитокалорического эффекта в большой группе сплавов Гейслера и соединения MnAs. Выполнен его квалифицированный анализ, позволивший детализировать особенности протекания магнитоупругого ФП 1-го рода в сильных магнитных полях, в том числе в связи с магнитотепловыми свойствами указанных сплавов.

Научная новизна. Диссертационная работа Э.Т. Дильмиевой является комплексным исследованием, в котором получено значительное количество результатов по атомному строению, магнитной структуре и магнитотепловым свойствам сплавов Гейслера. К числу наиболее значимых и новых из них можно отнести следующее.

1. Для сплавов семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) определены температурные зависимости параметров кристаллических решеток в высоко- и низкотемпературной фазах, уточнены позиции замещения атомов для сплавов $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$ и $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$. В сплаве $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ выявлено отсутствие антиферромагнитного упорядочения в низкотемпературной фазе, определена температура перехода в спин-стекольное состояние, значение которой составило около 20 К.

2. В широком диапазоне магнитных полей, включая поля с индукцией до 14 Тл, прямыми и косвенными методами определены зависимости магнитотепловых свойств от химического состава сплавов семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$). На монокристалле соединения MnAs зарегистрировано рекордное значение магнитокалорического эффекта.

3. Разработана и создана оригинальная исследовательская установка – оптический микроскоп, позволяющий наблюдать микроструктуру мартенситных двойников сплавов в сильных магнитных полях (до 14 Тл) и в широком диапазоне температур (77 ÷ 423 К) в адиабатических и изотермических условиях, а также в режиме *in-situ* определять температуру образцов.

4. По результатам прямого наблюдения термоупругих мартенситных превращений, происходящих под действием сильных магнитных полей в адиабатическом и изотермическом режимах, построены фазовые *H-T* диаграммы для поли- и монокристаллов сплавов Гейслера $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$, $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$ и $Ni_{54,75}Mn_{20,25}Ga_{25}$ в области ФП 1-го рода.

5. Установлены зависимости фазового состава сплава $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$, обладающего обратным магнитокалорическим эффектом, от содержания остаточной низкотемпературной фазы, сформировавшейся после первого цикла намагничивания-размагничивания образца, при повторном намагничивании образца внешним магнитным полем. Показано, что гетерогенный характер магнитоиндуцированной низкотемпературной фазы в монокристалле сплава $Ni_{54,75}Mn_{20,25}Ga_{25}$ при повторном намагничивании обуславливает ее зарождение в меньшем по величине магнитном поле.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием всесторонне аттестованных образцов, современного экспериментального оборудования и апробированных методик. Результаты исследований, приведенных в диссертации, согласуются между собой и с существующими литературными данными.

Научная и практическая значимость работы.

Диссертация Э.Т. Дильмиевой содержит результаты, имеющие несомненную научную значимость и представляющие определённый практический интерес. В частности, совокупность экспериментальных данных о структуре, магнитных свойствах, особенностях магнитоиндуцированного мартенситного превращения в сплавах Гейслера семейств Ni-Mn-Z (Z = Ga, In, Sn) и соединения MnAs дают новые физические знания о магнитоструктурных фазовых переходах 1-го рода. Эти данные, а также значения МКЭ для сплавов Гейслера, определённые прямым методом, могут быть востребованы научными коллективами, ведущими разработку магнитокалорических материалов и магнитных тепловых насосов, работающих по каскадным циклам охлаждения.

Публикации и апробирование результатов. По теме диссертации автором опубликовано 16 статей в реферируемых отечественных изданиях, рекомендованных ВАК, и международных журналах, индексируемых Scopus и Web of Science, а также получен 1 патент РФ на изобретение. Результаты работы в форме докладов представлены на 11 научных симпозиумах, конференциях и семинарах по тематике исследования.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Результаты работы представляют интерес для организаций и научных групп, занимающихся исследованиями в области магнитоструктурных фазовых переходов, МКЭ и эффекта памяти формы. Их можно рекомендовать для использования в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Национальном исследовательском Томском государственном университете, Национальном технологическом исследовательском университете «МИСиС», Тверском государственном университете, Институте физики металлов им. М.Н. Михеева, Институте физики им. Л.И. Киренского, Институте проблем сверхпластичности металлов РАН, Институте физики твёрдого тела РАН и др.

Замечания по диссертационной работе. Диссертационная работа Э.Т. Дильмиевой выполнена на достаточно высоком научном и методологическом уровне, отличается качественным изложением материала, подробным и квалифицированным анализом результатов. Вместе с тем она не свободна от недостатков, к которым можно отнести следующее.

1. Цель работы, сформулированная как «Исследование магнитоструктурного фазового перехода и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера...», представляется недостаточно конкретной. Структура и физические свойства сплавов Гейслера достаточно подробно изучены и широко описаны в литературе. В этой связи следовало бы указать, какие именно структурные особенности и закономерности формирования магнитотепловых свойств сплавов составили ее цель.

2. В обзоре литературы в разделе 1.4 «Магнитокалорический эффект» довольно подробно проанализированы современные работы, внимание в которых уделено структурным и магнитным вкладом в МКЭ. В оригинальной части эти сведения применяются для объяснения зависимости ΔT_{ad} сплавов Гейслера семейства $Ni_{43}Mn_{(50-y)}In_yCo_7$ от химического состава (пункт 3.3.2), однако не раскрыт вопрос о влиянии структурного и магнитного вкладов в изотермическое выделение/поглощение тепла. Кроме того, в обзорной части довольно подробно описана кинетика магнитоструктурного фазового перехода в сплавах Гейслера, непосредственного отражающегося на МКЭ. Однако, в выполненном исследовании этот вопрос не рассматривается.

3. Используемый в диссертационной работе оптический метод наблюдения магнитоиндуцированного превращения в сплавах Гейслера позволяет исследовать структурный переход только в поверхностном слое образцов. В этой связи не ясно, на каком основании автор распространяет результаты, полученные данным методом, на сплавы в целом.

4. Не понятно, почему автор при изучении МКЭ и эффектов поглощения/выделения тепла ограничился только первым и вторым циклами намагничивания и размагничивания. Выявившуюся в ряде случаев тенденцию снижения величин этих эффектов при их повторении на наш взгляд следовало бы подтвердить большим чем два количеством таких циклов.

5. В диссертации имеются недостатки оформительского характера: отсутствуют рисунки 1.35 – 1.37; есть опечатки в ссылках на рисунки (например, вместо рисунка 1.13 автор ссылается на несуществующий рисунок 1.11б); используются неточные выражения, например, «включение-выключение магнитного поля» вместо «намагничивание-размагничивание»; по тексту меняется форма представления химического состава сплавов (атомные проценты или химическая формула).

Перечисленные недостатки не являются принципиальными и не влияют на основные выводы и защищаемые положения диссертационной работы. В целом она выполнена на высоком научном и современном методологическом уровне, хорошо структурирована, отличается хорошим языком и ясностью изложения мыслей. Содержание диссертации полностью **соответствует паспорту специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния**. Автореферат полно и точно отражает содержание диссертации.

Подводя итог, можно заключить, что диссертация Э.Т. Дильмиевой является законченной научно-квалифицированной работой, результаты которой имеют существенное значение для развития научного знания в области магнитоиндуцированных фазовых переходов и магнитокалорических материалов. По объему выполненных исследований, их актуальности и научному уровню диссертационная работа отвечает всем требованиям (п. II. 9-14 положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.) к диссертациям, представленным на

соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв на диссертационную работу Эльвины Тимербулатовны Дильмиевой обсужден и одобрен на объединенном семинаре кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов и отдела магнетизма твердых тел Института естественных наук и математики Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (протокол № 92 от 7 сентября 2018 года).

Доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой
магнетизма и магнитных наноматериалов,
Институт естественных наук и математики,
ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
Тел.: (343) 389-95-67
E-mail: vladimir.vaskovskiy@urfu.ru

Васьковский Владимир Олегович

Доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник, заведующий
отделом магнетизма твердых тел, НИИ
физики и прикладной математики,
Институт естественных наук и математики,
ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
Тел.: (343) 261-24-66
E-mail: nikolai.kudrevatykh@urfu.ru

Кудреватых Николай Владимирович

