

официального оппонента Коледова Виктора Викторовича на диссертационную работу Аникина Максима Сергеевича «**Магнитные и магнитокалорические свойства квазибинарных соединений с тяжелыми РЗМ типа  $RT_2$  ( $T = Fe, Co, Ni$ )**», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений.

**Актуальность темы:** Диссертационная работа М.С. Аникина посвящена экспериментальному исследованию кристаллической и магнитной структуры, магнитных и магнитотепловых свойств поликристаллических соединений со структурой фаз Лавеса типа  $RT_2$ , на основе тяжелых редкоземельных металлов ( $R = Gd, Dy, Ho, Er$ ) и 3d-переходных металлов ( $T = Fe, Co, Ni$ ). Большой интерес к исследованию данных соединений продиктован тем, что многие соединения из семейства  $RT_2$  обладают замечательной совокупностью свойств: они ферромагнетики, которые имеют высокую намагниченность, но низкую точку Кюри и демонстрируют сильный магнитокалорический эффект (МКЭ) в широком температурном диапазоне, в частности в криогенной области. В последние годы МКЭ в различных материалах привлекает огромное внимание материаловедов, физиков и инженеров. Уже доказано, что используя магнитокалорические материалы, можно создать охлаждающие устройства, способные успешно решать задачи охлаждения вблизи комнатной температуры в промышленности и в быту. Возможно, в будущем, они составят конкуренцию традиционным холодильникам на основе фреонов – летучих фтор содержащих углеводородов.

Большое количество нерешенных технических задач в области создания сверхпроводимости, сильных магнитных полей, экономии энергии при транспортировке, микроэлектроники и фотоники, медицины и т.д. требуют создания новых, экономичных и технологичных твердотельных холодильников, работающих в очень широком диапазоне температур от жидкого гелия до комнатной.

Особое внимание привлекают описанные в литературе соединения типа  $R(T-Fe)_2$ , где  $T = Al, Co, Ni$ , демонстрирующие магнитокалорический эффект в широкой области температур, потенциально способные обеспечить работу охлаждающих устройств в температурном диапазоне от 10 до 300 К. Однако, причины, приводящие к возникновению значительного МКЭ в широкой области температур и ряда других особенностей магнитных и магнитотепловых свойств этих квазибинарных соединений не были до сих пор достаточно глубоко изучены. Таким образом, тема данной диссертационной работы – проведение экспериментального изучения магнитных, термодинамических и магнитокалорических свойств сплавов семейства  $R(T_{1-x}Fe_x)_2$ , где  $R$  – тяжелые

редкоземельные металлы,  $T = \text{Co}, \text{Ni}$ , несомненно, актуальна и представляют большой интерес, как с фундаментально научной, так и с практической точек зрения.

**Структура и содержания диссертации:** Диссертация содержит введения, пять глав и заключение. **Во введении** описана актуальность работы, сформулирована цель работы и задачи. Первая глава представляет собой обзор литературы. В ней достаточно полно освещено современное состояние исследований в данной области изучения магнитных фазовых переходов и МКЭ, сделан обзор работ по исследованию магнитных и магнитотепловых свойств соединений со структурой фаз Лавеса.

**Вторая глава** посвящена экспериментальным методикам. В ней описаны методики синтеза и аттестации образцов и методики исследования их магнитных и магнитотепловых свойств. **В третьей главе** описаны оригинальные результаты исследования фазового состава и магнитных свойств квазибинарных систем  $\text{R}(\text{Co-Fe})_2$ . **В четвертой главе** представлены результаты исследования теплоемкости и магнитокалорического эффекта соединений  $\text{R}(\text{Co-Fe})_2$ . Проведена оценка применимости соединений  $\text{R}(\text{Co-Fe})_2$  как материалов для изготовления рабочих тел магнитных холодильных устройств. **В пятой главе** описана кристаллическая структура, магнитные и магнитотепловые свойства соединений  $\text{Gd}(\text{Ni-T})_2$ , где  $T = \text{Fe}, \text{Co}$ . **В заключении** приведены обобщенные результаты и сделаны выводы по диссертационной работе.

На мой взгляд, наибольший интерес представляют следующие результаты работы, которые характеризуют ее **научную значимость**:

1) Проведено комплексное исследование четырех серий соединений  $\text{R}(\text{Co-Fe})_2$ , где  $\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ . Получены данные об их кристаллической структуре и об особенностях магнитных свойствах, высокополевой восприимчивости, теплоемкости и магнитокалорического эффекта. В частности обнаружен второй локальный максимум на температурных зависимостях высокополевой восприимчивости. Возникновение этого пика связано с индуцированием внешним магнитным полем более высокой степени магнитного порядка в редкоземельной подрешетке, разрушенного тепловыми флуктуациями вследствие слабого f-d- обменного взаимодействия. На температурных зависимостях изменения магнитной части энтропии соединений с железом обнаружено как уширение пика, так и наличие второго локального максимума ниже температуры Кюри.

2) Установлено, что во всех исследованных соединениях  $\text{R}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$  с увеличением концентрации железа ( $x$ ) наблюдается рост параметра кристаллической решетки ( $a$ ) и в диапазоне  $x = 0-0.80$  температуры Кюри ( $T_C$ ). В соединениях с Dy, Ho, и Er даже небольшое (4%) замещение атомов Co на атомы Fe приводят к изменению рода магнитного фазового перехода, из ферри- в парамагнитное состояние, с первого на вторую,

что связано с формированием сильного ферромагнетизма в 3d- подрешетке. Все соединения с Gd испытывают магнитный фазовый переход второго рода.

3) Установлены зависимости данных особенностей магнитных и магнитотепловых свойств соединений  $R(\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x)$  от концентрации железа (x) и атомного номера редкоземельного элемента. Показано, что выявленные температурные и концентрационные зависимости магнитных и магнитотепловых свойств могут быть описаны с точки зрения модель «слабой магнитной подрешетки» К.П. Белова.

3) По результатам нейтронографического исследования соединения  $\text{Ho}(\text{Co}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2$  показано, что магнитный момент редкоземельной подрешетки подвержен более быстрому разупорядочению по сравнению с 3d- подрешеткой с ростом температуры.

4) Установлено, что в соединениях  $\text{Gd}(\text{Ni-Fe})_2$  наблюдаемые аномалии на температурных зависимостях теплоемкости и параметров МКЭ более ярко выражены, чем в системах  $R(\text{Co-Fe})_2$ , что может быть связано с меньшей энергией обменного взаимодействия R-Ni, по сравнению с R-Co.

**Достоверность** результатов обеспечивалась за счет аттестации образцов как структурными, так и магнитными и магнитотепловыми методами и использованием современных методик исследований и оборудования. Надежность определения МКЭ усилена использованием как прямой и так и косвенной методики. Результаты показали согласие как полученных данных различными методами между собой, так и в сравнении полученных результатов с данными литературных источников.

**Практическая значимость полученных результатов:** Результаты диссертационной работы М.С. Аникина представляют несомненный научный интерес и имеют практическое значение. В частности, определенные значения хладоемкости некоторых из синтезированных образцов, превышают в ряде случаев данный параметр металлического Gd при значительно большем диапазоне рабочих температур, что позволяет их рекомендовать как новые материалы для применения в магнитном охлаждающем устройстве, работающем в широком диапазоне температур.

#### **Публикации и апробирование результатов диссертационной работы:**

По теме диссертационной работы М.С. Аникин в соавторстве опубликовал 7 статей в зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в системах Scopus и Web of Science. Работа хорошо известна научной общественности, её результаты докладывались на многочисленных международных и всероссийских конференциях и симпозиумах.

Диссертационная работа написана ясным языком, хорошо структурирована, все её части логически связаны между собой, а полученные в диссертации результаты

полностью соответствуют поставленной в работе цели и задачам. Содержание автореферата достаточно полно отражает содержание и результаты работы.

**По работе имеются следующие вопросы и Замечания:**

1. В ходе экспериментов установлено, что во всех исследованных соединениях  $R(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$  с увеличением концентрации железа ( $x$ ) наблюдается рост параметра кристаллической решетки ( $a$ ) и в диапазоне  $x = 0-0.80$  температуры Кюри ( $T_C$ ). В соединениях с Dy, Ho, и Er даже небольшое (4%) замещение атомов Co на атомы Fe приводят к изменению рода магнитного фазового перехода, из ферри- в парамагнитное состояние, с 1-го рода на 2-й. Высказано предположение, что это может быть связано с формированием сильного ферромагнетизма в 3d- подрешетке. Каким образом это предположение можно доказать или обосновать?

2. Каков гистерезис фазового перехода у легированных железом сплавов, чем можно объяснить его величину и как эта величина может повлиять на магнитокалорические свойства сплава при использовании в качестве рабочего тела твердотельного холодильника?

2. На стр. 71 автор пишет: «Различие полевых зависимостей  $\Delta S_m$  в районе  $T_C$  и низкотемпературной области указывает на разную природу МКЭ в этих областях; в первом случае происходит переход из магнитоупорядоченного в неупорядоченное состояние, во втором – преимущественно за счет понижения степени магнитного порядка в подсистеме R-ионов». На каком основании автор считает, что  $\Delta S_m$  в низкотемпературной области связан со снижением степени магнитного порядка в подсистеме R- ионов, и почему данный максимум так сильно размыт?

3. Понятие высокополевой восприимчивости описано недостаточно подробно. Из работы не понятно чем оно отличается от восприимчивости парапроцесса. При каких полях реально достигается насыщение намагниченности в исследуемых сплавах? Известны ли в литературе такие данные?

4. Известно, что соединения на основе  $R\text{Fe}_2$  обладают гигантской магнитострикцией, однако автор ничего не говорит о влиянии магнитострикции на МКЭ исследованных соединений. Может ли изменение магнитоупругого взаимодействия при легировании сплава приводить к изменению температуры и характера фазового перехода?

5. Имеются также замечания редакционного плана. Например, список трудов автора согласно тексту диссертации составляет 6 статей, а согласно автореферату – 7.

Указанные недочеты не носят принципиального характера и не снижают общий высокий научный уровень диссертационной работы М.С. Аникина.

Считаю, что диссертационная работа Аникина Максима Сергеевича «Магнитные и магнитокалорические свойства квазибинарных соединений с тяжелыми РЗМ типа  $RT_2$  ( $T = Fe, Co, Ni$ )» полностью удовлетворяет требования п.9 Положения «О порядке присуждения ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор М.С. Аникин заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений.

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник лаборатории Магнитных явлений в микроэлектронике ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник

«18» 05 2018 г.

Коледов Виктор Викторович

Почтовый адрес: 125009, г. Москва, ул. Моховая 11, корп.7

Телефон: 8-9

E-mail: victor\_koledov@mail.ru

