

Отзыв официального оппонента о диссертационной работе

ШИШКИНА ДЕНИСА АЛЕКСАНДРОВИЧА

"Магнитные и магнитотепловые свойства

быстрозакаленных сплавов на основе редкоземельных

металлов и на основе железа "

представленной на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

по специальности - 01.04.11 - физика магнитных явлений

Интерметаллические сплавы на основе переходных металлов группы железа и редкоземельных элементов в настоящее время являются одним из основных объектов исследований в материаловедении магнитных веществ, так как они позволяют получить как магнито жесткие, так и магнитомягкие материалы с физическими характеристиками, заметно превосходящими характеристики сплавов из привычных переходных металлов. К этому надо добавить, что технологические приемы обработки магнитных материалов, такие, как быстрая закалка или механоактивация, освоенные в последние десятилетия, дают возможность получать их также в аморфном или нанокристаллическом структурных состояниях, что также радикально меняет их свойства. И, наконец, особый интерес в физике магнетизма в последние годы вызывают такие неординарные явления как магнитокалорические, которые дают возможность использовать процессы намагничивания для охлаждения газов и разнообразных продуктов. Поэтому диссертация Шишкина Д.А., поставившего своей целью исследовать магнитные и магнитотермические свойства серии интерметаллических соединений редких земель и переходных металлов, подвергнутых аморфизации быстрой закалкой, а также магнитокалорические явления в аморфных железосодержащих сплавах, безусловно отвечает требованиям актуальности.

По своей структуре диссертация, помимо обрамляющих ее введения и выводов, состоит из пяти глав. Первая глава представляет собой превосходный литературный

обзор методов исследования магнитокалорических эффектов и результаты поисков этих эффектов в аморфных сплавах редкоземельных и переходных элементов. Диссертант показывает наличие существенных противоречий и пробелов в исследовании этих явлений в интерметаллических аморфных сплавах с высокой концентрацией редких земель, а также в тройных аморфных сплавах на основе железа и коммерческих аморфных сплавов типа Finemet. Это позволяет ему очертить область диссертационного исследования и наметить серии сплавов, интересных для магнитных и магнитокалорических исследований. Вторая глава диссертации посвящена описанию методики эксперимента и содержит описание способов получения образцов в аморфном состоянии и методов измерения магнитных и магнитотепловых характеристик. Третья глава описывает влияние сверхбыстрой закалки на магнитные и магнитокалорические свойства бинарного сплава типа Gd_3T , где T -ион переходного металла ($T = Fe, Co, Ni$). Четвертая глава описывает изменение свойств бинарных аморфных сплавов, изученных в предыдущей главе, при замене изотропных ионов гадолиния Gd на высокоанизотропные ионы тербия Tb. Наконец, пятая глава рассматривает магнитотепловые явления в тройных аморфных сплавах Fe-Nb-B и влияние термомеханической обработки на эти же сплавы и сплавы Finemet. Все эти главы логически увязаны друг с другом и образуют структурно целое научное исследование.

Принципиально новыми являются следующие результаты.

Во-первых, установлено, что аморфизация кристаллических антиферромагнитных соединений Gd_3Co и Gd_3Ni радикально меняет их магнитные свойства. При этом: а) ионы Co и Ni, немагнитные в кристаллическом соединении, приобретают магнитный момент в аморфной пленке; б) антиферромагнитные в кристаллическом состоянии соединения становятся ферромагнитными в аморфном состоянии; в) в результате этого изменение магнитной энтропии при изотермическом намагничивании до 2 Тл и мощность охлаждения в аморфном состоянии увеличиваются на порядок по сравнению с кристаллическим антиферромагнитным соединением.

Во-вторых, показано, что частичное замещение ионов гадолиния тербием в аморфном сплаве Gd_3Co приводит к понижению индуцированного момента на атомах кобальта, но одновременно резко увеличивает коэрцитивную силу благодаря привнесению тербием орбитального момента и создания сильной одноионной анизотропии. При этом последова-

тельное замещение гадолиния тербием в быстрозакаленных сплавах $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{12Co}_7$ от $x=0$ до $x=1$ ведет к тому, что магнитная структура сплава совершает сложную эволюцию от ферромагнитного состояния при $x=0$ через асперимагнитное при $0.25 < x < 0.75$ к асперомагнитному состоянию при $x=1$. И в дополнение ко всему этому быстрозакаленные сплавы $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{12Co}_7$ обладают гигантским магнитокалорическим эффектом.

В-третьих, при изучении аморфных тройных сплавов Fe-Nb-V обнаружено, что небольшие вариации состава в соотношениях элементов Nb:Fe или V:Fe приводят к значительным изменениям температуры Кюри, так что при получении максимума магнитокалорического эффекта около точек Кюри для целей охлаждения можно полностью перекрывать диапазон примерно от 250 К до 340 К. При этом получен новый интересный физический результат, что степенной показатель зависимости изменения магнитной энтропии при изотермическом намагничивании от величины напряженности магнитного поля для аморфных ферромагнитных сплавов Fe-Nb-V равен приближенно $n=0.75-0.77$ для температур вблизи точки Кюри.

Совокупность этих новых физических результатов является вполне достаточной для квалификационной работы уровня кандидатской диссертации.

Если говорить о научной и практической ценности представленных к защите исследований, то они интересны прежде всего тем, что привлекают внимание ученых к возможности получения путем аморфизации из кристаллических антиферромагнетиков новых материалов с многообещающими магнитокалорическими характеристиками. Кроме того, факт широкой вариации температур Кюри в аморфных ферромагнитных металлических лентах в зависимости от состава делает перспективным создание композитных материалов из наборов таких лент, которые могли бы применяться в широком интервале температур для охлаждения с использованием магнитокалорического эффекта.

Достоверность диссертационных результатов гарантируется тем, что полученные экспериментальные данные согласуются с опубликованными результатами в тех случаях, когда речь идет об отдельных составах образцов, совпадающих с образцами ранее проведенных исследований. Кроме того, использование современных методик исследований и проведение ряда экспериментов в ведущих научных центрах Германии совместно с

зарубежными коллегами также гарантирует соответствие результатов международным научным стандартам.

Что касается критических замечаний по диссертации, то они не относятся к основным результатам работы.

Во-первых, на взгляд оппонента, недостаточно обдуманной является стандартная обработка результатов измерения низкотемпературной теплоемкости C_p под зависимость от T^2 (смотри рис. 3.17 на стр. 90 диссертации и рис. 4 на стр.14 автореферата) в сплаве Gd3Co. Как известно, эта процедура хорошо работает в тех случаях, когда в низкотемпературную теплоемкость металла дают вклад только два механизма возбуждений - электроны проводимости (вклад линейный по температуре) и фононы (вклад кубический по температуре). Диссертант же применяет эту процедуру к сплаву, который является магнитоупорядоченным - антиферромагнитным в кристаллическом состоянии и ферри-магнитным в быстрозакаленном аморфном состоянии. Поэтому при низких температурах возбуждения спиновой системы в этих обоих магнитных состояниях также дают вклад в теплоемкость, причем эти возбуждения имеют характер коллективных спиновых волн, а не одночастичных или короткодействующих спиновых флуктуаций. Очевидно, что без знания вида температурной зависимости этих спин-волновых вкладов и оценки их величин нельзя всерьез говорить об оценке коэффициента электронной теплоемкости γ этого сплава, так как неясно, каким образом отделить электронный вклад в теплоемкость от магнитного спин-волнового.

Во-вторых, большой интерес у оппонента вызвали экспериментальные результаты диссертанта из пятой главы по оценке показателя n степенной зависимости изотермического изменения магнитной энтропии $|\Delta S_M| \sim H^n$. Автор диссертации справедливо отмечает, что его результат $n \approx 0.75 - 0.77$ довольно далек от теоретических оценок, полученных в приближении молекулярного поля $n = 2/3 \approx 0.67$. Однако почему автор не ссылается на работу соотечественников (Е.Е.Kokorina, М.V.Medvedev. Magnetization and magnetic entropy change of a three-dimensional ferromagnet near the Curie temperature in the random phase approximation. Physica B 416 (2013) 29-32), в которой еще в 2013 году в более точном приближении хаотических фаз был получен теоретический результат $n = 0.8$, что гораздо ближе к результату его эксперимента ?

Наконец, отметим, что в оформлении текста встречаются опечатки. Так, например, на стр.129 вместо правильного химического состава тройного сплава Fe-Nb-B в половине случаев напечатан неверный Fe-Ni-B.

Несмотря на отдельные замечания, работа Д.А.Шишкина оставляет очень хорошее впечатление по объему проделанных экспериментальных измерений и новизне полученных результатов. Исходные поставленные задачи исследования полностью выполнены.

Работа прошла прекрасную апробацию - ее результаты были доложены на 22 всероссийских и международных конференциях с публикацией соответствующих тезисов и напечатаны в 7 ведущих рецензируемых научных журналах.

Диссертация Д.А.Шишкина полностью отвечает паспорту специальности ВАК 01.04.11 "Физика магнитных явлений" в согласии с формулой специальности: "... область науки, занимающаяся изучением взаимодействий веществ и их структурных элементов (атомов, их ядер, молекул, ионов, электронов), обладающих магнитным моментом, между собой или с внешними магнитными полями; явлений, обусловленных этими взаимодействиями, а также разработкой материалов с заданными магнитными свойствами, приборов и устройств, базирующихся на использовании магнитных материалов и явлений" и формулировкой области исследований в пункте: "2...экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий ."

Результаты его диссертации будут безусловно полезны для таких признанных российских центров научного исследования физики магнетизма как Институт физики металлов имени М.Н.Михеева УрО РАН и Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н.Ельцина (г. Екатеринбург), Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова (г.Москва), Институт физики имени Л.В.Киренского СО РАН (г. Красноярск)

Сама диссертация построена вполне логично, написана хорошим языком, и автореферат диссертации адекватно отражает ее содержание. Диссертант четко оговорил свой личный вклад в представленных к защите совместных научных публикациях.

Представленная диссертационная работа полностью соответствует требованиям, сфор-

мулированным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и поэтому ее автор Шишкин Денис Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 - физика магнитных явлений.

Я, Медведев Михаил Владимирович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Шишкина Дениса Александровича, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент,
главный научный сотрудник лаб. теоретической физики
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института электрофизики Уральского отделения Российской Академии Наук,
доктор физико-математических наук МЕДВЕДЕВ МИХАИЛ ВЛАДИМИРОВИЧ

620016, г.Екатеринбург, ул.Амундсена 106, ИЭФ УрО РАН, тел. (343)267-88-23,
факс(343) 267-87-94 e-mail: medvedev@ier.uran.ru

17 сентября 2018 года

Подпись М.В.Медведева заверяю:

Заместитель директора Института электрофизики УрО РАН

к.ф.-м.н.

А.С.КАЙГОРДОВ

С ответом ознакомлен.

/ Шишкин Д.А.

19.09.2018

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Медведев Михаил Владимирович

Ученая степень, звание: доктор физ.-мат. наук, специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук

Занимаемая должность: главный научный сотрудник лаборатории теоретической физики

Почтовый адрес: 620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106, ИЭФ УрО РАН

Телефон: (343) 267-88-23

E-mail: medvedev@ier.uran.ru

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация:

1. Kokorina E.E., Medvedev M.V. Inverse magnetocaloric effect in the uniaxial paramagnet with non-Kramers ions // *Physics of Metals and Metallography*. – 2017. – V. 118, № 3. – P. 217-226.
2. Kassin-Ogly F.A., Kokorina E.E., Medvedev M.V. Anisotropy of magnetocaloric effects in easy-axis antiferromagnets // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2016. – V. 117, № 5. – P. 435-450.
3. Zarubin A.V., Kassin-Ogly F.A., Medvedev M.V., Proshkin A.I. Magnetocaloric effect and frustrations in one-dimensional magnets // *Solid State Phenomena*. – 2015. – V. 233-234 – P. 212-215.
4. Медведев М.В., Некрасов И.А. О влиянии величины обменного взаимодействия в “гантельной” позиции на температуру юри в ромбоэдрической фазе Gd_2Fe_{17} // *Физика металлов и металловедение*. – 2015. – Т. 116. – С. 462.
5. Кассан-Оглы Ф.А., Кокорина Е.Е., Медведев М.В. Особенности магнитокалорического эффекта в изотропном антиферромагнетике // *Физика металлов и металловедение*. – 2014. – Т. 115. – С. 343.
6. Kassin-Ogly F.A., Kokorina E.E., Medvedev M.V. Peculiarities of the magnetocaloric effect in an isotropic antiferromagnet // *Solid State Phenomena*. – 2014. – V. 215. – P. 66-70.
7. Kokorina E.E., Medvedev M.V. Magnetization and magnetic entropy change of a three-dimensional isotropic ferromagnet near the Curie temperature in the random phase approximation // *Physica B: Condensed Matter*. – 2013. – V. 416. – P. 29-32.

8. Кассан-Оглы Ф.А., Медведев М.В., Прошкин А.И., Зарубин А.В.
Магнитокалорический эффект в одномерных магнетиках. Известия РАН. Сер. физ.
– 2013. – Т. 77. – С. 1449–1451.

Заместитель директора
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института электрофизики УрО РАН,
кандидат физ.-мат.наук

КАЙГОРОДОВ А. С. .

« 19 » сентября 2018 г.

