

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор НИТУ «МИСиС»

по науке и инновациям

д.т.н., профессор



М.Р. Филонов

сентября 2017 г.

ОТЗЫВ

Ведущей организации на диссертационную работу Пелевина Ивана Алексеевича «ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ВНЕДРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Представленная диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию влияния легких атомов внедрения (водорода и азота) на структуру и магнитные свойства интерметаллических соединений с высоким содержанием железа типа $R(Fe,T)_{12}-(H,N)$, $R_2Fe_{17}-(H,N)$ и $R_2Fe_{14}B-H$ (R – редкоземельный металл, $T = Ti, Al$). Разработка постоянных магнитов с пониженным содержанием РЗМ в настоящее время вызывают особый интерес у исследователей, что вызвано монопольным положением Китая на рынке редкоземельных металлов и $Nd(Dy)-Fe-B$ магнитов. Оптимизация состава известных и новых магнитотвердых материалов путем легирования или введения элементов внедрения, а также более глубокое изучение фундаментальных и функциональных свойств усовершенствованных материалов является важной научной задачей.

Исследования влияния легких атомов внедрения (водорода, азота, углерода) на магнитные свойства интерметаллидов на основе редкоземельных и 3d-переходных металлов далеко не закончены, особенно для соединений с тяжелыми РЗМ. В последние годы для получения новых и детальных данных о фундаментальных свойствах этих соединений было разработано оборудование для магнитных измерений в магнитных полях до 100 Тл и более, созданы специальные установки для измерений температур Кюри гидридов и нитридов. В связи с вышеизложенным, **тема диссертационной работы, связанная с исследованием влияния атомов внедрения на структуру и свойства редкоземельных интерметаллидов,**

включая составы с пониженным содержанием РЗМ, является весьма актуальной.

В настоящей диссертационной работе были успешно решены задачи, связанные с разработкой режимов и получением редкоземельных интерметаллидов с атомами внедрения (водородом) в монокристаллическом состоянии. Это позволило успешно провести комплексное экспериментальное исследование структуры и магнитных свойств интерметаллических соединений трех классов $R(\text{Fe},\text{T})_{12}\text{-H}$, $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{-H}$ и $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B-H}$ с высоким содержанием железа. Были определены параметры и объем элементарной ячейки, температуры Кюри синтезированных соединений, величины их намагниченности насыщения, выявлены и обсуждены спонтанные и индуцированные внешним полем магнитные фазовые переходы. Автором проведена оценка параметров кристаллического поля и обменного параметра междоузельного взаимодействия для исследуемых соединений на основе экспериментальных данных, полученных с использованием высоких магнитных полей интенсивностью до 60 Тл.

В работе получен ряд следующих новых и наиболее существенных результатов:

1. Показано, что среди гидридов R_2Fe_{17} есть состав $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$ с одноосной магнитной анизотропией при комнатной температуре, также как и среди нитридов – состав $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Такого результата удалось достигнуть благодаря получению состава $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$ в однофазном состоянии (со структурой $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$), поскольку присутствие второй когерентной фазы (со структурой $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$) оказывает колоссальное влияние на магнитные свойства.

2. Уточнены магнитные фазовые диаграммы системы $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{-H}$ для $\text{R} = \text{Tb}, \text{Tm}$.

3. В рамках модели одноионной анизотропии и теории молекулярного поля показано, что атомы водорода и азота оказывают значительное влияние на параметры кристаллического поля и обменные параметры.

4. Найдено, что гидрирование оказывает влияние на величину магнитокалорического эффекта в соединениях $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Er}$) в области магнитных фазовых переходов типа «порядок-порядок». Показано, что внедрение атомов водорода в кристаллическую решетку указанных выше соединений может приводить к изменению температур магнитных фазовых переходов, величины и знака магнитокалорического эффекта.

Вышеперечисленные результаты являются оригинальными и удовлетворяют требованиям новизны, предъявляемым к диссертационной работе.

Публикации и апробация

Материалы диссертационной работы опубликованы в 32 печатных работах, в том

числе в 6 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК Российской Федерации, в 6 статьях в зарубежных журналах, а также апробированы на Всероссийских и Международных научных конференциях.

Достоверность полученных результатов

Основные результаты и выводы диссертационной работы являются достоверными и обоснованными. Это подтверждается как широким охватом объектов исследований, так и комплексным подходом к их исследованию с применением современных экспериментальных методов изучения структуры и свойств, выполненных на новейшем научном оборудовании с применением алгоритмов и методов математической обработки экспериментальных данных с помощью современных программных комплексов. Результаты исследований согласуются с теоретическими и практическими результатами, полученными другими авторами, воспроизводимы, опираются на физические представления, отсутствует внутренняя противоречивость.

Практическая значимость результатов представленной диссертационной работы заключается в следующем:

- Обнаружен новый состав с одноосным типом магнитокристаллической анизотропии при комнатной температуре, а именно $Tb_2Fe_{17}H_3$ с гексагональной кристаллической структурой типа Th_2Ni_{17} .
- Уточнены значения температур Кюри для гидридов интерметаллидов на основе редкоземельных и 3d-переходных металлов.
- Проведена проверка возможности описания полученных экспериментальных результатов в высоких магнитных полях современными теоретическими моделями.
- Показано, что при малых концентрациях водорода и азота межподрешеточные обменные взаимодействия сохраняются практически неизменными или усиливаются, в то время как при высоких концентрациях происходит ослабление обмена.
- Изучено влияние гидрирования на величину и знак магнитокалорического эффекта в соединениях $Nd_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}B$, демонстрирующих спин-переориентационные фазовые переходы в области низких и климатических температур, соответственно.

Содержание работы

Диссертационная работа изложена на 131 странице машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов и списка цитируемой литературы из 115 наименований, содержит 62 рисунка и 3 таблицы.

Во введении сформулированы задачи, решаемые в диссертационной работе,

обоснована их актуальность, новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен обзор имеющихся на данный момент экспериментальных и теоретических исследований в области исследования структуры и магнитных свойств магнитотвердых интерметаллидов редких земель с элементами внедрения. По результатам данного обзора сделаны выводы об основных актуальных направлениях исследований для данных объектов.

Во второй главе описаны методы приготовления образцов, экспериментальное оборудование и методики исследования структуры и магнитных свойств, которые использовались в работе.

В третьей главе исследовано влияние гидрирования и азотирования на структуру и магнитные свойства соединений типа $R(Fe,T)_{12}$, $T = Ti, Al$. Проведены рентгеноструктурные исследования этих соединений показали, что возможно получение гидрированных образцов с концентрацией водорода не более 1 ат.Н/форм.ед. и с сохранением монокристаллической структуры. Показано, что как гидрирование, так и азотирование приводит к увеличению параметров элементарной ячейки и ее объема. Установлено, что гидрирование и азотирование оказывают значительное влияние на индуцированные внешним магнитным полем спин-переориентационные фазовые переходы в соединениях $RFe_{11}Ti-(H,N)$ с Ho, Er и Tm . Теоретическое моделирование, основанное на экспериментальных высокополевых данных, позволило провести уточняющий расчет параметров кристаллического поля и обменного поля для соединений $RFe_{11}Ti$ ($R = Ho, Er, Tm$) и их гидридов. Впервые экспериментально наблюдался эффект индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния в ферримагнитном соединении $TmFe_{11}Ti$ в полях 60 Тл. Изучено влияние гидрирования на магнитные свойства монокристалла $HoFe_6Al_6$ с точкой магнитной компенсации вблизи абсолютного нуля температур. Показано, что гидрирование приводит как к росту температуры Кюри, так и к усилению межподрешеточного обменного взаимодействия.

В четвертой главе показано, что содержание в одном образце Tb_2Fe_{17} смеси двух фаз, несмотря на близость кристаллохимических факторов, приводит к колоссальному изменению магнитных свойств как в области низких температур, так и в области комнатной температуры. Среди гидридов найден состав $Tb_2Fe_{17}H_3$ с одноосным типом магнитокристаллической анизотропии при комнатной температуре. Установлено, что азотирование соединений R_2Fe_{17} (где $R = Ho, Er$) до состава $R_2Fe_{17}N_2$ приводит к исчезновению переходов первого рода на кривых намагничивания в сильных магнитных

полях и плавному росту намагниченности. Показано, что в отличие от исходного образца Tm_2Fe_{17} , все изученные гидриды $Tm_2Fe_{17}H_x$ ($x = 1, 2, 3, 4$) демонстрирует анизотропию типа «плоскость осей легкого намагничивания» во всей области температур магнитного упорядочения. Гидрирование приводит к смене знака и величины параметра кристаллического поля второго порядка и к ослаблению межподрешеточного обменного взаимодействия.

В пятой главе установлено, что основные магнитные характеристики соединений типа $R_2Fe_{14}BH_x$ ($0 \leq x \leq 2,5$) ($R = Nd, Er$) крайне чувствительны не только к концентрации водорода, но и к тем позициям, которые атомы водорода занимают в кристаллической решетке. Показано, что концентрационные зависимости параметра кристаллического поля B_{20} и обменного параметра N_{ex} демонстрируют сложное немонотонное поведение. Температура Кюри T_C в системе $R_2Fe_{14}B-H$ значительно возрастает при малых концентрациях водорода, однако затем рост прекращается, что обусловлено отрицательным вкладом межподрешеточных R-Fe обменных взаимодействий в T_C . Установлено, что в отличие от температуры Кюри, намагниченность насыщения в системе $Er_2Fe_{14}B-H$ в интервале концентраций от 0 до 2,5 ат.Н/форм.ед. монотонно растет, что связано с увеличением намагниченности подрешетки железа. Показано, что гидрирование оказывает сильное влияние на величину магнитокалорического эффекта в соединениях $R_2Fe_{14}B$ ($R = Nd, Er$) в области спин-переориентационных фазовых переходов.

Рассматриваемая диссертационная работа представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение, как с точки зрения фундаментальной физики, так и в прикладном плане.

Полученные результаты могут найти практическое применение в организациях и вузах, занимающихся исследованиями в области физики конденсированного состояния и разработки функциональных магнитотвердых материалов – Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, АО «Спецмагнит», ОАО НПО «Магнетон», НИТУ «МИСиС», Сибирском и Дальневосточном федеральных университетах, Тверском, Новосибирском и Челябинском университетах, Институте физики твердого тела РАН, АО «ВНИИХТ» и др.

Автореферат полно и правильно отражает основное содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа изложена четко, грамотно, построена логично.

Многочисленные рисунки и графики, таблицы с расчетами, основанные на большом экспериментальном материале, хорошо иллюстрируют основные результаты и положения работы. Представленные результаты демонстрируют высокую квалификацию и научный профессионализм автора.

Представленную диссертационную работу выгодно отличает применение комплекса физических методов и методик проведения исследований, в том числе методика гидрирования монокристаллов без разрушения их структуры, методика высокополевых измерений намагниченности в полях до 60 Тл, высокотемпературные измерения намагниченности и температуры Кюри в атмосфере водорода.

Вместе с тем, следует отметить некоторые **недочеты**, касающиеся содержания и оформления диссертации:

- выводы из весьма обширного и информативного обзора литературы по теме работы недостаточно конкретны и, в частности, не определяют системы сплавов и легирующих элементов, требующих дополнительного изучения, цель и задачи этого исследования;

- несмотря на то, что автором проводился контроль фазового состава и монокристалличности исследуемых образцов с использованием металлографического, рентгеновского и микрорентгеноструктурного анализов, в работе результаты этих исследований не приведены, за исключением сплава Tb_2Fe_{17} ;

- к сожалению, в работе не проводились измерения гистерезисных свойств на монокристаллах и ориентированных порошках синтезированных соединений, их гидридах и нитридах, которые позволили бы оценить перспективность использования этих сплавов в качестве магнитомягких и/или магнитотвердых материалов;

- в тексте диссертационной работы встречаются опечатки, кроме того, на странице 73 отсутствует рисунок 37.

Однако отмеченные недостатки и недочеты являются скорее рекомендательными и не снижают высокой оценки представленной диссертационной работы. Изложенный в диссертационной работе материал свидетельствует о высокой научной квалификации И.А. Пелевина, а сама диссертационная работа является законченной исследовательской работой, посвященной решению актуальной научной проблемы, имеющей практическое значение.

Личный вклад автора, состоящий в планировании и проведении экспериментов, синтезировании сплавов, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, в

написании тезисов докладов и статей, апробации результатов исследований на всероссийских и международных конференциях, отражен в автореферате.

Диссертационная работа И.А. Пелевина на тему «Влияние элементов внедрения на структуру и магнитные свойства редкоземельных соединений с высоким содержанием железа» отвечает требованиям Положения ВАК Минобрнауки России о присуждении ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Пелевин Иван Алексеевич, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа И.А. Пелевина «Влияние элементов внедрения на структуру и магнитные свойства редкоземельных соединений с высоким содержанием железа» заслушана и обсуждена на заседании кафедры физического материаловедения НИТУ «МИСиС» 12 сентября 2017 г., протокол заседания № 01-09.

Зав. кафедрой физического материаловедения

НИТУ «МИСиС», к.ф.-м.н.

Тел. +7 (495) 955-01-33

e-mail: algsav@gmail.com

А.Г. Савченко

