

«УТВЕРЖДАЮ»



И.о. ректора ФГБОУ ВО «Тверской
государственный университет»

Скаковская Л.Н.

«25» мая 2017 г

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Чжан Виктории Борисовны «Исследование структуры и магнитокалорических свойств гадолиния, тербия, диспрозия после гидрирования и редкоземельных фаз Лавеса», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Новая энергетическая парадигма, заключающаяся в более широком использовании возобновляемых источников энергии и увеличении внимания к энергоэффективности, заставляет проводить обширные исследования в области энергосберегающих технологий. Магнитные материалы играют важную роль в улучшении эффективности и производительности устройств генерации и преобразования энергии.

В настоящее время все актуальнее становятся вопросы, касающиеся альтернативных принципов охлаждения, не связанных с применением традиционных хладагентов. Замена парокомпрессионного цикла твердотельным магнитотепловым циклом позволит серьезно сократить потребление энергии в этом секторе экономики. Данная технология охлаждения основывается на магнитокалорическом эффекте (МКЭ), который определяется как изменение температуры, наблюдаемое в большинстве магнитных материалах при изменении внешнего магнитного поля. Помимо разработки рабочих циклов магнитных тепловых насосов нового поколения, остается важной задача поиска и исследования магнитных материалов, являющихся перспективными и экономически выгодными для использования в качестве рабочих тел разрабатываемых холодильных машин. К таким материалам относятся, прежде всего, редкоземельные металлы (РЗМ) и их сплавы с 3d-переходными металлами. Все они составляют обширный класс магнетиков, обладающих широким спектром уникальных магнитных характеристик, благодаря которым они эффективно используются в ряде ведущих отраслей промышленности.

На сегодняшний момент разработаны серии магнитокалорических материалов, в которых наблюдаются магнитные фазовые переходы первого или второго рода. В зависимости от рода фазового перехода магнитокалорический материал обладает как определенными преимуществами, так и недостатками. Сегодня ученые всего мира трудятся

над задачей получения материала с точкой магнитного фазового перехода, в которой род перехода изменяется с первого на второй. Такой материал при термоциклировании будет обладать высокими значениями магнитокалорического эффекта без уменьшения последнего за счет гистерезисных потерь. Для решения такой задачи, необходимо установить физические механизмы, ответственные за магнитотепловые явления в области фазовых переходов первого и второго рода в данных классах магнитоупорядоченных веществ. Это позволит найти методы контролирования рода фазового перехода в магнетиках, тем самым увеличить эффективность их использования. В связи с вышеизложенным, тема диссертационной работы В.Б. Чжан представляется весьма актуальной как в научном, так и в практическом отношении.

Диссертационная работа В.Б. Чжан посвящена комплексному исследованию кристаллической структуры, фазовых превращений, тепловых и магнитных свойств гидрированных образцов редкоземельных металлов (Gd, Tb и Dy), а также многокомпонентных сплавов со структурой фаз Лавеса ($RR'R''(\text{Co},\text{T})_2$, где $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$; $T = \text{Al}, \text{Fe}$). Проведение сложных замещений в последних позволяет создавать новые материалы с уникальными магнитными характеристиками. Диссертантом были решены задачи по установлению влияния внедрения атомов водорода в редкоземельные металлы на их структурные и магнитные свойства. Помимо этого, изучена связь состава многокомпонентных сплавов со структурой фаз Лавеса с их магнитными свойствами, включая магнитокалорические.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, изложенных на 145 страницах машинописного текста, включая 91 рисунок и 28 таблиц. Список цитированной литературы состоит из 200 наименований.

Во введении сформулированы задачи, решаемые в диссертационной работе, обоснована их актуальность, новизна и практическая значимость.

В первой главе сделан литературный обзор по теме исследования. Подробно представлены сведения о кристаллической структуре и физических свойствах Gd, Dy и Tb, а также их твердых растворов с водородом, дигидридов и тригидридов. Большое внимание уделено имеющимся в литературе данным о фазовых переходах, магнитных и магнитотепловых свойствах соединений системы RCO_2 .

Во второй главе описана методика синтеза соединений и условия термических обработок образцов, представлены методы аттестации полученных образцов и исследования их кристаллической структуры с помощью рентгеновской дифракции, в том числе под действием температуры, описаны методики измерения теплового расширения, магнитокалорических, магнитострикционных и магнитных характеристик. Измерения намагниченности соединений использованы, в частности, для получения информации о характере распределения замещающих атомов. Исследование микроструктуры и поверхности образцов проводились методами атомно-силовой микроскопии.

Третья глава посвящена экспериментальным исследованиям намагниченности и МКЭ исходных и гидрированных образцов редкоземельных металлов Gd, Tb, Dy. Стоит отметить, что при анализе магнитокалорических свойств использовались как широко распространенные косвенные методы оценки МКЭ, так и практически сложные прямые исследования, что делает результаты исследований более полезными для анализа индуцированных полей трансформаций магнитной подсистемы исследуемых образцов. В главе представлен большой набор экспериментальных данных по структуре и магнитным

свойствам образцов, что дало возможность в полной мере исследовать и описать влияние атомов водорода как на МКЭ, так и на температуры магнитных фазовых переходов для трех РЗМ с наиболее высокими температурами магнитного упорядочения.

В четвертой главе приведены результаты комплексного исследования свойств многокомпонентных сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ ($x=0.0, 0.15, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$). Представлены данные о структуре, тепловом расширении, теплоемкости, намагниченности, магнитострикции и МКЭ. Проведен анализ кривых экспериментальных зависимостей в области магнитных фазовых переходов порядок-беспорядок, а также спин-переориентационных переходов. С помощью термодинамических коэффициентов Ландау установлена граница концентрации тербия, при которой происходит смена рода фазового перехода с первого на второй.

В пятой главе обсуждаются результаты исследований влияния замещения атомов Со на атомы Al и Fe в сплавах $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ на кристаллическую и электронную структуру сплавов, тепловое расширение, теплоемкость, намагниченность и МКЭ. Установлены закономерности изменения температуры Кюри и величины МКЭ, при изменении состава сплавов в рамках варьирования содержания РЗМ (Tb, Dy, Ho и Gd), а также частичного замещения атомов Со атомами Al и Fe.

Каждая глава диссертации сопровождается кратким заключением. В конце диссертации сформулированы общие выводы, которые отражают наиболее важные результаты работы в целом.

По материалам диссертации опубликовано 8 работ в международных реферируемых журналах, входящих в базы РИНЦ, Scopus и Web of Science. Результаты докладывались на всероссийских и международных конференциях, известны специалистам в нашей стране и за рубежом.

На основании большого объема проведенных экспериментальных исследований и их анализа автором получен ряд новых, принципиально важных результатов, среди которых наиболее интересными, на наш взгляд являются следующие:

1. Выполнено исследование структурных, магнитных и магнитокалорических свойств дистиллированного Gd и твердых растворов α -GdH_x. С увеличением содержания водорода в образцах гадолиния обнаружен рост температуры Кюри, а также усиление обменных взаимодействий в парах Gd-Gd. Показано, что введение водорода в дистиллированный Gd приводит к увеличению рабочего интервала температур, в котором наблюдаются наибольшие значения МКЭ. Обнаружено, что структурное состояние оказывает влияние на величину магнитокалорического эффекта.

2. Впервые для многокомпонентных сплавов $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ проведено комплексное исследование структуры, теплового расширения, теплоемкости, намагниченности, магнитострикции и МКЭ. Обнаружено, что в исследованных сплавах в магнитоупорядоченном состоянии наблюдаются ромбоэдрические искажения кристаллической структуры. Установлено, что род фазового перехода в сплавах $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ зависит от содержания тербия (x), а граница между переходом первого и второго рода находится вблизи состава с $x = 0.6$.

3. Исследовано влияние замещения атомов Со на атомы Al в сплавах $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Al_{0.25}$ на кристаллическую и электронную структуру, тепловое расширение, теплоемкость, намагниченность и МКЭ. Добавление алюминия приводит к возрастанию температуры Кюри (на 20 К), изменению рода фазового перехода от первого ко второму. Как

следствие, величина МКЭ уменьшается. Преимуществом Al-содержащих материалов является увеличение интервала температур, в котором наблюдаются наибольшие значения МКЭ.

4. Установлено, что в системе $Tb_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_{1.75}Fe_{0.25}$ варьирование концентрации тербия (x) от 0,3 до 0,5 позволяет получить составы с температурами Кюри от 340 до 370 К и постоянным по величине МКЭ ($\Delta T_{ad} = 1$ К при $\Delta \mu_0 H = 1,8$ Тл). Исследованные соединения являются перспективными при использовании в качестве комбинированных рабочих тел и компонентов техники, в том числе охлаждающей.

Отметим, что полученные в работе результаты представляются достоверными, а выводы и основные положения, выносимые на защиту, обоснованными. Это обеспечивается использованием аттестованных образцов и применением в работе апробированных экспериментальных методик, воспроизводимостью полученных результатов и их соответствием основным законам физики твердого тела и известным литературным данным.

Диссертация В.Б. Чжан имеет важное практическое значение. Установленные в работе закономерности изменения магнитных свойств соединений RCo_2 со структурой фаз Лавеса с изменением концентрации замещающих элементов могут быть востребованы научными коллективами, которые занимаются разработкой магнитокалорических и магнотриксционных материалов.

Полученная совокупность экспериментальных данных о магнитных свойствах гидрированных редкоземельных металлов дает новые представления о влиянии атомов внедрения на обменные взаимодействия магнитных материалов, которые могут быть использованы в качестве комбинированных тел в магнитных тепловых насосов, работающих по каскадным циклам охлаждения.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Вместе с тем, по диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

1. В третьей главе диссертации автором показано, что на температурных кривых намагниченности дистиллированного гадолиния и твердого раствора $\alpha-GdH_{0.1}$ присутствуют два выраженных экстремума, один из которых связан с переходом из ферро- в парамагнитное состояние, а второй – со спин-переориентационным переходом. Однако в дальнейшем при исследовании магнитокалорических свойств рассматривается МКЭ только вблизи температуры Кюри. Автору следовало бы провести исследования МКЭ в более широком интервале температур, охватывающем область спин-переориентационного перехода, с целью изучения влияния водорода на величину и знак МКЭ.
2. То же самое замечание относится к соединениям типа RCo_2 , рассмотренным в четвертой и пятой главе, которые имеют спин-переориентационный фазовый переход в области низких температур. Магнитокалорические свойства подробно изучены при температуре Кюри и слабо исследованы в области второго перехода.
3. Соединения со структурой фаз Лавеса демонстрируют сразу два эффекта – магнитокалорический и магнотриксционный, однако возникает вопрос, как будут вести себя образцы при термоциклировании.
4. В заключительной части диссертационной работы автор при сравнении магнитокалорических свойств нескольких исследованных систем сплавов типа RCo_2 не приводит на обобщающем рисунке данные для системы сплавов, в которой часть атомов

Со замечалось на атомы Al, что могло бы более четко определить все преимущества и недостатки исследованных соединений.

5. В литературном обзоре диаграммы состояний и магнитные фазовые диаграммы приведены с подписями на английском языке.

Сделанные замечания не уменьшают ценности работы и не влияют на ее основные выводы и защищаемые положения.

Результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательских организациях и вузах, занимающихся исследованиями в области физики конденсированного состояния и разработки функциональных материалов, в частности, в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Сибирском и Дальневосточном федеральных университетах, Тверском, Новосибирском и Челябинском университетах, Воронежском техническом университете, Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Институте физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Институте физики твердого тела РАН РФ (п. Черноголовка, Московская обл.), ФТИ РАН РФ им. Иоффе (г. С-Петербург) и др.

Диссертация по актуальности избранной темы, степени обоснования научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе, их достоверности и новизне соответствует критериям Положения о порядке присуждения учёных степеней (п. 9 – п.14), утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г. (с изменениями № 335 от 21.04.2016 г.), а её автор Чжан Виктория Борисовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв рассмотрен и одобрен после обсуждения диссертационной работы Чжан Виктории Борисовны на заседании кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета (Протокол № 8 от 22.05.2017 г.)

Заведующий кафедрой физики
конденсированного состояния
ФГБОУ ВО «Тверской
государственный университет»,
д.ф.-м.н., профессор

Пастушенков Юрий Григорьевич

170100, г. Тверь,
ул. Желябова, 33
тел.: (4822) 58-14-93
e-mail: phys.condensed@tversu.ru,
pastushenkov.yg@tversu.ru

Подпись _____
УДОСТОВЕРЯЮ Проректор по НИД

