

ОТЗЫВ

официального оппонента Пастушенкова Юрия Григорьевича на диссертационную работу Дильмиевой Эльвины Тимербулатовны «**Структура и магнитокалорические свойства сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, Sn, In}$) 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. Диссертационная работа Дильмиевой Эльвины Тимербулатовны «Структура и магнитокалорические свойства сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, Sn, In}$) и соединения MnAs в сильных магнитных полях» посвящена исследованию кристаллических структур, магнитоиндуцированной микроструктуры, магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, Sn, In}$) и соединения MnAs. Большой интерес к исследованию данных соединений продиктован тем, что они обладают совокупностью ярких физических свойств: наличие магнитоструктурного фазового перехода 1-го рода в области комнатных температур, высокая чувствительность температуры мартенситного фазового перехода к внешнему магнитному полю и высокие значения магнитокалорического эффекта. Магнитокалорический эффект привлекает внимания ученых возможностью создания твердотельных охлаждающих устройств нового поколения. На данный момент существуют десятки экспериментальных прототипов магнитокалорических машин, созданных в различных лабораториях мира. Однако, ни один из этих прототипов пока не может конкурировать с существующими традиционными холодильниками и тепловыми насосами на основе фреонов. На пути широкого применения твердотельных магнитных материалов с магнитокалорическим эффектом лежит ряд принципиальных трудностей фундаментального характера. Основная проблема заключается в том, что физика взаимодействия подсистем твердого тела при фазовых превращениях в достаточно сильных магнитных полях слабо изучена. Таким образом, тема диссертационной работы весьма актуальная в настоящее время, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Структура и содержание диссертации. Диссертация содержит введение, 4 главы и заключение. Во введении описана актуальность работы, сформулированы цель и задачи работы. **Первая глава** представляет собой обзор литературы. В ней в достаточно полно освещено современное состояние исследований в области магнитоструктурных фазовых переходов и магнитокалорического эффекта, в сплавах Гейслера и соединения MnAs. Также сделан обзор работ по изучению мартенситного перехода в сплавах Гейслера под действием внешних параметров, таких как, магнитное поле и температура.

Вторая глава посвящена экспериментальным методикам. В ней описаны методики синтеза и аттестации образцов и методики исследования кристаллических, магнитных и термодинамических свойств. Необходимо отметить, что также в главе содержится описание оригинальных методик по прямому измерению магнитокалорических свойств в сильных магнитных полях и оптическому наблюдению мартенситной двойниковой структуры в адиабатическом и изотермическом режимах под действием сильных магнитных полей.

Третья и четвертая главы разделены по типу магнитокалорического эффекта, которыми обладают изучаемые материалы: прямой и обратный. В третьей главе представлены результаты изучения кристаллических и магнитных свойств синтезированных сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co, а также результаты исследования обратного магнитокалорического эффекта сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Z ($Z = \text{Sn, In}$). Следует выделить результаты изучения эволюции мартенситного перехода и его влияния на магнитокалорические свойства сплавов с обратным магнитокалорическим эффектом. В четвертой главе содержатся результаты исследования прямого магнитокалорического эффекта сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Ga и соединения MnAs. Также в главе приводятся данные о различиях протекания магнитоиндуцированного мартенситного перехода в адиабатическом и изотермическом режимах, и в зависимости от поли- и монокристаллического состояния сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga. **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**. Общей характеристикой диссертационной работы, выделяющейся на фоне современных работ по изучению магнитокалорического эффекта, является применение прямых методов в сильных магнитных полях. Особенно необходимо выделить исследование адиабатического изменения температуры и изотермического выделения/поглощения тепла сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Z ($Z = \text{Sn, In, Ga}$) и монокристаллического соединения MnAs в сильных магнитных полях до 14 Тл. Также с помощью прямого наблюдения магнитоиндуцированного мартенситного перехода в сплавах Гейслера семейств Ni-Mn-Ga и Ni-Mn-Sn на разработанной оптической установке определены особенности протекания магнитоструктурного ФП 1-го рода в сильных магнитных полях. В сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-Ga установлены существенные отличия протекания магнитоиндуцированного термоупругого мартенситного перехода в сильных магнитных полях в адиабатических и изотермических условиях, и также установлен гетерогенный

характер зарождения магнитоиндуцированной низкотемпературной фазы. В сплаве Гейслера семейства Ni-Mn-Sn, обладающем обратным МКЭ, выявлено влияние остаточной низкотемпературной фазы, сформировавшейся после первого цикла включения-выключения магнитного поля, на фазовый состав и магнитокалорический эффект при последующих включениях магнитного поля.

Достоверность результатов обеспечивалась использованием современных методик исследований и оборудования. Надежность определения магнитокалорического эффекта усилена использованием, как прямой, так и косвенными методиками. 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 Э.Т. Дильмиевой представляют несомненный научный интерес и имеют практическое значение. В частности, определенная прямым методом зависимость адиабатического изменения температуры от химического состава в серии сплавов семейства Ni-Mn-In-Co позволяет судить о возможности применения подобных серий сплавов Гейслера в прототипах рабочего тела многокаскадного холодильника. Определенные в работе рекордные значения магнитокалорического эффекта в соединении MnAs среди известных твердотельных магнетиков делает данное соединение одним из перспективных в качестве рабочего тела магнитного рефрижератора. Выявленные особенности протекания магнитоструктурного фазового перехода 1-го рода в сильных магнитных полях и его влияния на магнитокалорический эффект позволяют учесть их при реализации эффективных термодинамических циклов на практике.

Публикации и апробирование результатов диссертационной работы.

По теме диссертационной работы Э.Т. Дильмиева в соавторстве опубликовала 16 статей в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в системах Scopus и Web of Science, а также 1 патент РФ. 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. На странице 113 рисунке 3.25 приведены фазовые диаграммы ($T-\mu_0H$) сплава Гейслера $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$, построенные на основе изотермических кривых намагничивания $M(H)$ и

оптического наблюдения микроструктуры образца в сильных магнитных полях, и утверждается, что они имеют линейный характер в рассматриваемом диапазоне. В работе недостаточно уделено внимание методике обработки данных характерных температур магнитоструктурного фазового перехода сплавов Гейслера, например, методом наименьших квадратов.

2. В разделе 3.2.1 описаны результаты исследования кристаллической структуры сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$, где $12.35 \geq y \geq 12.1$. Сообщается, что синтезированные в работе образцы семейства Ni-Mn-In-Co отличаются химическим составом весьма незначительно. По результатам исследования кристаллические структуры мартенситной фазы сплавов $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$ и $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$ представляют собой смесь из двух моноклинных фаз с модуляциями $5M$ и $7M$, а кристаллическая структура сплава $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ в фазе мартенсита отличается от остальных. Она представляет собой смесь $6M$ и $8M$ модулированных моноклинных структур. Чем объясняется разница модуляции кристаллической структуры в мартенситной фазе между данными сплавами, имеющие очень близкий химический состав?

3. В раздел 3.3 приведены результаты измерения скрытой теплоты перехода сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$, где $12.35 \geq y \geq 12.1$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что скрытая теплота фазового перехода 1-го рода данных сплавов зависит от химического состава: при постоянном значении элементов Ni и Co , и уменьшении процентного соотношения Mn за счёт увеличения In скрытая теплота перехода увеличивается. В дальнейшем автор использует полученную закономерность роста скрытой теплоты перехода от химического состава для объяснения изменения вклада структурной составляющей в магнитокалорический эффект. Как можно объяснить выявленную зависимость скрытой теплоты фазового перехода 1-го рода сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$, где $12.35 \geq y \geq 12.1$ от химического состава?

4. В разделах 4.3.2 и 4.3.3 приводятся результаты исследования адиабатического изменения температуры и изотермического выделения/поглощения тепла монокристалла MnAs прямыми методами в сильных магнитных полях. Автор отмечает, что величина магнитокалорического эффекта зависит от режима: нагрев, охлаждение, термоциклирование. Однако, величины адиабатического изменения температуры монокристалла MnAs при разных режимах исследования имеют разницу на несколько градусов, а результаты изотермического выделения/поглощения тепла практически не отличаются. Чем это объясняется?

Указанные недочеты не носят принципиального характера и не снижают общий высокий уровень диссертационной работы Э.Т. Дильмиевой.

Считаю, что диссертационная работа Дильмиевой Эльвины Тимербулатовны «Структура и магнитокалорические свойства сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Z (Z = Ga, Sn, In) и соединения MnAs в сильных магнитных полях» полностью удовлетворяет требованиям (п. II. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Э.Т. Дильмиева заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Заведующий кафедрой физики конденсированного состояния физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет».

Адрес: 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33,

Тел.: (4822) 34-24-52, факс: (4822) 32-12-74,

<http://university.tversu.ru/>

E-mail: yupast@mail.ru

Доктор физико-математических наук, профессор

Пастушенков Юрий Григорьевич

«19» сентября 2018 г.



Подпись _____
И.А. Каплунов Проректор по НИД

И.А. Каплунов