

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Паукова Михаила Алексеевича** «Магнитные и магнитотепловые свойства гидрированных материалов на основе редкоземельных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Редкоземельные металлы, в частности, гадолиний находят широкое применение в различных областях, начиная с электроники и медицины, и заканчивая ядерной энергетикой, а в перспективе найдут применение как хладагенты в твердотельных магнитных холодильниках. Не менее важными технологическими материалами являются соединения на основе редкоземельных металлов и железа. В частности, редкоземельные соединения с высоким содержанием Fe, а именно, двойные R_2Fe_{17} и тройные $R_2Fe_{14}B$, $R(Fe,T)_{12}$ используются для получения высокоэнергетических и/или высококоэрцитивных постоянных магнитов, которые находят широкое применение в самых различных областях промышленности.

Хорошо известно, что водород может проникать в кристаллическую решётку интерметаллидов и металлов. Некоторые материалы поглощают водород при комнатной температуре и атмосферном давлении. Известно также, что водород может изменять механические, оптические, электрические и магнитные свойства материалов, оказывая тем самым заметное влияние на их функциональные характеристики. Учитывая данный факт, можно констатировать, что исследование влияния заданного количества водорода на магнитные свойства материалов является актуальной задачей физики магнитных явлений, особенно в части магнитного материаловедения, поскольку знание закономерностей и основных механизмов влияния водорода на магнитные свойства позволит спрогнозировать и синтезировать новые материалы с комплексом новых уникальных магнитных свойств.

Необходимо также отметить, что до настоящего времени большинство исследований магнитных свойств всех вышеперечисленных соединений и их гидридов было выполнено, главным образом, на порошковых поликристаллических образцах в невысоких статических магнитных полях. Это приводит к тому, что информация об обменных взаимодействиях внутри и между подрешетками, о магнитокристаллической анизотропии и магнитных фазовых переходах, индуцированных внешним магнитным полем, является не полной. Действительно, если при исследовании интерметаллических соединений типа R-Fe использовать статические магнитные поля до 15-20 Тл, то становится невозможно наблюдение

процессов полного намагничивания, другими словами, наблюдение каскада индуцированных магнитным полем спин-переориентационных переходов, а также (в случае тяжелых редкоземельных металлов) наблюдение перехода из ферримагнитного состояния в ферромагнитное. В литературе практически отсутствуют исследования, касающиеся стабильности магнитных свойств гидридов с течением времени. Крайне мало информации о влиянии гидрирования на магнитокалорические свойства соединений R-Fe в области магнитных фазовых переходов. Все вышесказанное позволяет считать тему диссертационной работы, а также полученные в ней основные результаты, несомненно, **актуальными** и своевременными.

Структурно диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы. Текст работы изложен на 115 страницах, включая 71 рисунок, 17 таблиц, и список литературы из 122 наименований.

В первой главе приведен обзор литературных данных о кристаллической структуре гадолиния и интерметаллидов на основе РЗМ и железа с атомами внедрения и замещения, об их магнитных свойствах, об обменных взаимодействиях и магнитокристаллической анизотропии. Сделан также обзор исследований магнитокалорического эффекта в наиболее перспективных материалах.

Вторая глава диссертации посвящена описанию способов получения исходных и гидрированных образцов, их аттестации, аппаратуры и методов измерения магнитных свойств. Объектами исследования являются редкоземельный металл гадолиний и его твердые растворы внедрения, а также гидриды интерметаллических соединений РЗМ и железа с различной стехиометрией.

В третьей главе приведены результаты комплексного исследования магнитокалорических и магнитострикционных свойств монокристалла гадолиния и его твердого раствора $GdH_{0.15}$, а также образцов с нанокристаллической структурой, полученной в результате процедуры очистки гадолиния от посторонних примесей.

В четвертой главе приведены экспериментальные и теоретические результаты исследования полевых зависимостей намагниченности соединений $TmFe_{11}TiH_x$ ($x = 0; 0.9; 1; 1.1$) и $Tm_2Fe_{17}H_x$ ($x = 5.5$) с высоким содержанием водорода, включая максимальное.

В пятой главе приведены результаты комплексного исследования структуры, полевых и температурных зависимостей намагниченности, а также магнитокалорического эффекта в соединениях типа $R_2Fe_{14}BH_x$ и $(Nd_{0.5}R_{0.5})_2Fe_{14}BH_x$, где $R = Pr, Ho, Er$ и Tm ($0 \leq x \leq 5.5$).

Среди целого ряда новых и практически важных результатов, впервые полученных автором диссертации, в первую очередь, можно отметить следующие **наиболее важные результаты**:

1. В монокристалле гадолиния после его гидрирования до состава $GdH_{0.15}$ обнаружено анизотропное поведение магнитокалорического эффекта и магнитострикции, связанное с изменением локальной магнитной анизотропии, возникающей при заполнении атомами водорода пустот в гексагональной решетке.

2. В монокристаллах $TmFe_{11}TiH_1$ и $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$ с максимальным содержанием водорода в импульсных магнитных полях до 60 Тл наблюдалось явление индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния, благодаря чему уточнены параметры кристаллического поля и обменный параметр. Установлено, что в обоих случаях гидрирование приводит к ослаблению межподрешеточных обменных взаимодействий вследствие увеличения расстояний между магнитоактивными ионами. Основной параметр кристаллического поля увеличивается по абсолютной величине, а в случае гидрида $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$ изменяет знак, что приводит к смене типа магнитной анизотропии с одноосной на плоскость осей легкого намагничивания в области низких температур.

3. Показано, что магнитные свойства гидрида $TmFe_{11}TiH_1$ являются стабильными и полностью воспроизводятся после одного года хранения образца при комнатной температуре и нормальной давлении, в то время как свойства гидрида $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$ стабильными не являются. Обнаружено, что со временем водород может покидать тетраэдрические пустоты, что приводит к изменению структурных и магнитных характеристик.

4. Для гидридов $Tm_2Fe_{14}BH_{5.5}$ и $(Nd_{0.5}Tm_{0.5})_2Fe_{14}BH_{5.5}$ с максимальным содержанием водорода при измерении намагниченности в импульсных магнитных полях до 60 Тл также наблюдалось явление индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния. Получены значения первого и второго критических полей и определены значения параметров межподрешеточного обменного взаимодействия.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Получение и аттестация образцов проводились известными стандартными и оригинальными методами. Измерения проводились как на монокристаллических, так и поликристаллических образцах. Исследования структурных и магнитных свойств проводились с использованием современных методик и оборудования. Полученные результаты хорошо согласуются между собой и с литературными данными (при наличии последних).

Практическая ценность. Наиболее ценными с практической точки зрения, на мой взгляд, являются результаты по исследованию магнитных и магнитотепловых свойств монокристаллов $Nd_2Fe_{14}B$ и $(Nd_{0.5}Pr_{0.5})_2Fe_{14}B$ и их гидридов (с разным содержанием водорода в образцах). В результате исследований установлено, что гидрирование приводит к увеличению

температуры Кюри и уменьшению температуры спин-переориентационного фазового перехода. Это означает, что можно существенно расширить температурный диапазон работы постоянных магнитов, изготавливаемых на основе этих соединений.

Тем не менее, по диссертационной работе имеются следующие **вопросы и замечания:**

1) В тексте диссертации не сказано явным образом об объемном распределении водорода по образцу, хотя можно предположить, что условия гидрирования подобраны таким образом, чтобы обеспечить равномерное распределение водорода по всему объему. Неравномерное распределение водорода может существенным образом сказаться на экспериментальных результатах.

2) На рис. 3.1.1. приведены результаты прямого измерения адиабатического изменения температуры в монокристалле $GdH_{0.15}$. В поле 1.8 Тл наблюдается значительная анизотропия МКЭ. В то же время при меньших полях (численные значения ΔT_{ad} не приведены), судя по рисунку, анизотропия значительно меньше, что требует объяснения. Здесь же надо отметить, что в главе 2 говорится о погрешности прямого измерения МКЭ в 0.05 К, что не вполне согласуется с приведенными рис. 3.1.1. результатами.

3) Значительная часть исследованных в работе образцов являются монокристаллами, в которых ярко проявляются эффекты анизотропии магнитных свойств. Для лучшего восприятия и понимания результатов, желательно было бы представить отдельно начальные (слабополевые) участки намагниченностей, например, в виде вставок на рисунках.

4) Имеются некоторые замечания по оформлению диссертационной работы. В тексте диссертации встречаются ошибки и опечатки. Например, на стр. 79 в выводах по главе 4, пункт 3, написано «... водород со временем покидает октаэдрические позиции и остается в октаэдрических позициях». Часто рисунки в диссертации предшествуют их упоминанию в тексте, а подписи на осях рисунков на английском языке.

Возникшие вопросы и сделанные замечания не снижают общей положительной оценки полученных в работе результатов и не могут существенно повлиять на общую высокую оценку диссертационной работы М.А. Паукова. Диссертация является вполне завершенной научной работой в актуальном и практически важном направлении современной физики, в ходе выполнения которой получены целый ряд новых и значимых научно-обоснованных результатов.

В результате анализа диссертационной работы можно обоснованно утверждать, что как тема данной диссертационной работы, так и полученные в ней основные результаты полностью отвечают паспорту специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений ВАК РФ.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Главные результаты работы достаточно полностью изложены в 13 статьях в ведущих специализированных отечественных и международных научных журналах; они прошли апробацию на многочисленных международных и национальных научных конференциях и хорошо известны специалистам.

Таким образом, по объему выполненных исследований, новизне и практической ценности полученных результатов диссертационная работа Паукова Михаила Алексеевича «Магнитные и магнитотепловые свойства гидрированных материалов на основе редкоземельных металлов» удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (п. П. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор, Пауков Михаил Алексеевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Официальный оппонент

Кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией

(01.04.07 – физика конденсированного состояния),

Алиев Ахмед Магомедович,

Заведующий лабораторией, ведущий научный сотрудник, Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук».

367015, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, дом 94

Телефон: +7(988)299-40-96

E-mail: lowtemp@mail.ru

06.12.2019 г.

Подпись заведующего лабораторией, к.ф.-м.н. Алиева А.М. заверяю:

Главный ученый секретарь президиума
ДФИЦ РАН, д.ф.м.н.

Зобов Е.М.