



ООО «Перспективные магнитные технологии и консультации»

ИНН 7736195915/КПП 773101001

тел./факс +7 (495) 777-72-26, e-mail: sale@amtc.org, <http://amtc.ru>

09.12.2019

Генеральный директор ООО «Перспективные магнитные технологии и консультации», к.ф.-м.н.

Спичкин Ю.И.

ОТЗЫВ

ведущей организации – Общества с ограниченной ответственностью «Перспективные магнитные технологии и консультации» 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.

Актуальность темы диссертации. Представленная работа посвящена экспериментальному исследованию влияния гидрирования на структуру, магнитные, магнитокалорические и магнитострикционные свойства монокристалла гадолиния, а также редкоземельных интерметаллических соединений с высоким содержанием железа типа $R(Fe,T)_{12}$, R_2Fe_{17} и $R_2Fe_{14}V$ (здесь R – редкоземельный элемент (РЗЭ) и T – элемент, стабилизирующий структуру типа $ThMn_{12}$). Все перечисленные материалы являются функциональными: гадолиний используется в качестве рабочего тела магнитных охлаждающих устройств, а редкоземельные интерметаллические соединения на основе железа – материалами для высокоэнергетических постоянных магнитов. Разработка постоянных магнитов с пониженным содержанием РЗЭ в настоящее время привлекает повышенное внимание как ученых, так и технологов, что связано с монопольным положением одной страны, а именно Китая, на рынке редкоземельных металлов. Поиск новых материалов, а также оптимизация состава известных функциональных материалов с помощью легирования и/или введения атомов легких элементов внедрения, комплексное исследование фундаментальных и функциональных свойств таких материалов, безусловно, является важнейшей научной задачей.

Исследования влияния атомов легких элементов внедрения на свойства (магнитные, электрические, механические и др.) отдельных металлов или интерметаллических соединений ведется давно, однако эти работы далеки от своего завершения. В последние годы для получения новых данных о

фундаментальных свойствах РЗЭ, сплавов и соединений на их основе было разработано специальное научное оборудование (установки для измерения магнитокалорического эффекта прямым методом, а также установки для исследования полевых зависимостей намагниченности в импульсных магнитных полях до 100 Тл и более, и многие другие). Использование новейшего оборудования применительно к наводороженным материалам и получение уникальных экспериментальных данных о магнитных и магнитотепловых свойствах, их обработка известными теоретическими моделями - всё это делает тему диссертационной работы весьма актуальной.

Общая характеристика диссертационной работы.

Структурно диссертация состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов и списка цитируемой литературы.

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

В первой главе диссертации представлен обзор имеющихся на данный момент экспериментальных и теоретических исследований, касающихся структуры и свойств редкоземельного металла гадолиния (и других тяжелых металлов), а также редкоземельных интерметаллических соединений на основе 3d – переходных металлов (главным образом, железа и кобальта). Рассмотрено влияние на эти свойства не только атомов легких элементов внедрения, но и гидростатического давления, поскольку последствия от внедрения водорода часто можно рассматривать как действие «отрицательного давления», что является в данном случае обоснованным подходом. По результатам данного обзора сделаны выводы об основных актуальных направлениях исследования для заявленных объектов.

Во второй главе описаны методы получения образцов, в том числе монокристаллов (метод Чохральского). Подробно описано оборудование для гидрирования, а также режимы, позволяющие проводить процесс наводороживания образцов без разрушения их монокристаллической структуры. Описаны основные методы аттестации исходных образцов и их гидридов. Особое внимание уделено описанию установке по измерению магнитокалорического эффекта прямым методом, а также установке для получения полевых зависимостей намагниченности для монокристаллов и порошковых образцов (свободных или предварительно фиксированных во внешнем магнитном поле с помощью эпоксидной смолы) в полях до 60 – 80 Тл.

Третья глава диссертации посвящена исследованию влияния гидрирования на магнитокалорический и магнестрикционный эффекты в монокристалле гадолиния. Обнаружено анизотропное поведение обоих эффектов в материалах с невысоким содержанием водорода (исследовался твердый раствор гадолиния α - $GdH_{0.15}$). При увеличении содержания водорода в образцах выпадает вторая фаза - дигидрид гадолиния GdH_2 , что существенно ограничивает область исследования. Кроме монокристалла гадолиния было изучено влияние внедрения водорода в образцы со сложной структурой «композитного типа», полученные после процедуры очистки металла от посторонних примесей. «Композит» состоял из тонких монокристаллических нитей, расположенных в нанокристаллической матрице гадолиния, и также демонстрировал анизотропию магнитокалорического эффекта при приложении внешнего магнитного поля вдоль и перпендикулярно нитям.

В четвертой главе проведено исследование влияния гидрирования на магнитные свойства ферромагнетиков $R(Fe,T)_{12}H_x$ и $R_2Fe_{17}H_x$ с максимальным количеством атомов водорода, приходящегося на формульную единицу соединения. В качестве редкоземельного металла был использован тулий, $T = Ti$. Максимальное количество водорода, которое входит в структуру типа $ThMn_{12}$ - 1.1 ат. Н/форм. ед., в то время как в структуру типа Th_2Ni_{17} входит 5.5 ат. Н/форм. ед. В последнем случае водород занимает наряду с октаэдрическими, так же тетраэдрические позиции. Для наблюдения полных процессов намагничивания и явления индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния, в отличие от других РЗЭ, в соединениях с тулием нужны самые маленькие поля, что связано с спецификой трехвалентного иона Tm^{3+} . Автору удалось не только получить экспериментальные кривые намагничивания $M(H)$ для исходных и гидрированных образцов, но также провести их обработку в рамках теории одноионной анизотропии, формирующейся по механизму кристаллического поля, а также теории молекулярного поля, позволяющей определить поле в месте нахождения редкоземельного иона Tm^{3+} . Таким образом, было установлено влияние гидрирования на параметры кристаллического поля и на обменный параметр. Для решения вопроса о стабильности свойств гидридов с максимальным содержанием водорода спустя 1 год все структурные и магнитные исследования были выполнены еще раз. Установлено, что свойства гидрида $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$ не воспроизвелись полностью. Количество водорода снизилось до 3 ат. Н/форм.ед., что соответствовало занятию им только октаэдрических позиций.

В заключительной, пятой главе диссертации проведено исследование влияния гидрирования на магнитные свойства соединений $R_2Fe_{14}BH_x$ и $(RR')_2Fe_{14}BH_x$ с различным содержанием водорода, включая максимальное количество 5.5 ат. Н/форм.ед. Были использованы редкоземельные металлы тулий, эрбий, гольмий, неодим и празеодим. Было установлено, что основные магнитные характеристики крайне чувствительны как к атомам внедрения, так и атомам замещения. В гидридах с тулием $Tm_2Fe_{14}BH_{5.5}$ и $(Tm,Nd)_2Fe_{14}BH_{5.5}$ в полях до 60 Тл удалось наблюдать процессы полного намагничивания и достижения ферромагнитного состояния, благодаря значительному уменьшению (около 30 %) межподрешеточных обменных взаимодействий (между подрешетками железа и редкоземельного металла). Исследования проводились на свободных порошках с размерами частиц, близких к однодоменному.

Особое внимание в этой главе уделяется исследованию влияния гидрирования на магнитотепловые свойства в соединениях $Nd_2Fe_{14}BH_x$ и $(Nd,Pr)_2Fe_{14}BH_x$ в области магнитных фазовых переходов: температуры Кюри и спин-переориентационного фазового перехода (легкая ось – легкий конус), которые данные соединения и их гидриды демонстрируют при понижении температуры. Построены магнитные фазовые диаграммы для систем $Nd_2Fe_{14}BH_x$ и $Nd_1Pr_1Fe_{14}BH_x$, оценен МКЭ, как прямым, так и косвенным методами. Оба метода показали хорошее соответствие полученных результатов. Показано, что гидрирование оказывает сильное влияние на величину МКЭ. Подобное исследование проведено впервые и имеет важное значение для этих соединений, крайне важных с практической точки зрения.

Характеризуя диссертацию в целом, можно утверждать, что проведенный цикл исследований, положенных в ее основу, носит заверченный характер и представляет собой решение логически связанных друг с другом задач. Рассматриваемая диссертационная работа представляет собой заверщенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему.

В обсуждаемой диссертационной работе получен целый ряд новых, физически интересных и практически важных, существенных результатов, к числу которых, в первую очередь, несомненно, следует отнести:

1. изменение локальной анизотропии и анизотропию магнитнокалорического эффекта в наводороженном монокристалле гадолиния,

2. обнаружение индуцированного внешним полем ферромагнитного состояния в монокристаллах $TmFe_{11}TiH_1$ и $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$ и связанного с этим эффектом изменения локальной анизотропии,

3. данные по магнитным, магнитокалорическим и анизотропным свойствам наводороженных интерметаллических соединений на основе железа, а также порошковых образцов соединений железа с туллем.

Достоверность полученных результатов.

Основные результаты и выводы диссертационной работы являются достоверными и обоснованными. Это подтверждается как широким охватом объектов исследования, так и комплексным подходом к их исследованию с применением самых современных методов изучения структуры, магнитных и магнитокалорических свойств, выполненных на новейшем научном оборудовании в ведущих научных центрах нашей страны и мира, с применением алгоритмов и методов математической обработки экспериментальных данных с помощью современных программных комплексов. Результаты исследований согласуются с теоретическими и практическим результатами, полученными другими учеными, воспроизводятся (даже с течением времени), опираются на фундаментальные физические представления.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что они позволяют углубить наши знания об основных механизмах воздействия водорода, внедренного в кристаллическую решетку металла (в частности Gd) или интерметаллического соединения (типа R – Fe) на их фундаментальные и функциональные характеристики. Знание уточненных параметров кристаллического поля для соединений $R(Fe,T)_{12}$ (которые в ряду серии соединений с различными РЗЭ меняются слабо), позволит спрогнозировать новые составы и оказать существенное влияние на создание ресурсосберегающих магнитотвердых материалов.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Результаты диссертационной работы могут найти практическое применение в организациях и вузах, занимающихся исследованиями в области физики конденсированного состояния и физики магнитных явлений, а также разработки функциональных магнитных материалов - МГУ им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский университет им. Петра Великого, Казанский, Челябинский, Тверской Государственные Университеты, МИРЭА, ИРЭ, ИФМ УрО РАН, Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институт физики им. Л.В.

Киренского РАН, Дагестанский Научный Центр, АО «Спецмагнит», ОАО НПО «Магнетон», НИТУ «МИСиС»,

По диссертации имеются следующие замечания:

1. Анализ параметров кристаллического поля для соединений $TmFe_{11}Ti$ и его гидрида показывает, что гидрирование оказывает влияние не только на параметр B_0^2 , но и параметр B_0^4 . Из работы неясно, сохраняется ли такая ситуация в случае соединения Tm_2Fe_{17} и его гидрида?

2. В работе практически нигде не обсуждается вопрос о соотношении наблюдаемых эффектов (изменение величины магнитокалорического эффекта, изменение значений критических полей и др.) и возможные экспериментальные ошибки при определении той или иной величины.

3. Автор исследует целую серию составов типа $R_2Fe_{14}BH_x$ и $(Nd,R)_2Fe_{14}BH_x$ в сильных магнитных полях, наблюдая, к примеру, процессы полного намагничивания для ряда составов. Однако он не приводит сводную таблицу, которая бы могла более наглядно продемонстрировать эффекты влияния гидрирования на намагниченность для соединений с разными редкоземельными ионами.

4. В качестве пожелания следует отметить, что для многих исследованных объектов можно было бы провести исследования влияния гидростатического давления на магнитные свойства, которые позволили бы более четко разделить объёмные и электронные эффекты.

Указанные замечания не имеют принципиального характера и не снижают общей высокой оценки работы. Диссертационная работа изложена четко, грамотно, построена логично. Личный вклад автора, состоящий в планировании и проведении экспериментов, синтезе гидридов, обработке и интерпретации экспериментальных и теоретических результатов, в написании статей и тезисов докладов, апробации результатов исследований на всероссийских и международных конференциях, указан в автореферате.

Автореферат достаточно полно и правильно отражает основное содержание диссертационной работы, новые научные результаты и выводы.

Подводя итог, можно заключить, что диссертация М.А. Паукова «Магнитные и магнитотепловые свойства гидрированных материалов на основе редкоземельных металлов» является законченной научно-квалифицированной работой, результаты которой имеют существенное значение для развития нескольких актуальных направлений физики магнитных явлений. Область исследований, с которой связана диссертация, и

полученные в ней результаты полностью соответствуют пп.1 - 5 паспорта научной специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений (ВАК РФ). Это позволяет утверждать, что по объему выполненных исследований, их актуальности и научному уровню данная диссертационная работа отвечает всем требованиям (п. II. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Пауков Михаил Алексеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Доклад по материалам диссертационной работы Паукова М.А. заслушан и обсужден на заседании научного семинара ООО «Перспективные магнитные технологии и консультации» «05» декабря 2019 года, протокол заседания № 19/12-1.

Кандидат физико-математических наук, заместитель генерального директора по развитию ООО «Перспективные магнитные технологии и консультации»

Адрес: 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Промышленная, д. 4
Тел./факс +7(495)7777226, E-mail: kopel@amtc.org

На обработку персональных данных согласен.
Копелиович Дмитрий Бенедиктович