

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Родионова Игоря Дмитриевича
«Магнитные, магнитокалорические, и магнитотранспортные свойства сплавов на
основе Ni-Mn-In», представленную
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.11 — «Физика магнитных явлений»

Диссертационная работа Родионова И.Д. посвящена комплексному исследованию наиболее ярких представителей семейства так называемых метаманитных сплавов с эффектом памяти формы – сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In. Интерес к исследованию магнитоупорядоченных сплавов и соединений, претерпевающих термоупругие мартенситные превращения, обусловлен прежде всего рядом явлений практической значимости, такими как эффект гигантских магнитодеформаций и магнитокалорический эффект (МКЭ). Помимо практической значимости, исследования метаманитных сплавов с эффектом памяти формы представляют существенный интерес и с фундаментальной точки зрения. В частности, подобные системы сплавов являются модельными объектами для исследования взаимодействий между структурной и магнитной подсистемой, которые наиболее ярко выражены в составах со связанными магнитоструктурными переходами. В ряде случаев сильная зависимость магнитных обменных взаимодействий от кристаллической структуры может приводить к нетривиальной последовательности фазовых превращений из парамагнитной низкотемпературной фазы в ферромагнитную высокотемпературную фазу, которая реализуется также и в сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In. Принимая во внимание вышесказанное, актуальность диссертационной работы Родионова И.Д., которая посвящена магнитным, магнитокалорическим и магнитотранспортным свойствам сплавов Ni-Mn-In, не вызывает сомнения.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания образцов и методик эксперимента, четырех глав, в которых представлены результаты проведенных автором оригинальных исследований и выводов.

Во введении обоснованы актуальность темы исследования, описаны цели и задачи исследования, сформулированы защищаемые положения, а также научная новизна и практическая значимость диссертации. Основные результаты диссертационной работы были представлены на 10 российских и международных конференциях и симпозиумах и опубликованы в 8 статьях в профильных научных журналах.

Первая глава диссертации посвящена термодинамике магнитокалорического эффекта и описанию ключевых особенностей структурных, магнитных, магнитокалорических и магнитотранспортных свойств сплавов Гейслера на основе Ni_2MnZ ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$).

Вторая глава содержит описание способа изготовления поликристаллических образцов сплавов Гейслера, их аттестации и подготовки к измерениям; также приводятся химические составы изготовленных образцов. Далее дается описание использованных в работе экспериментальных методик. В качестве основных инструментов исследования в работе используется рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, измерения магнитных и транспортных свойств. Особое внимание уделяется описанию методики прямых измерений магнитокалорического эффекта, которая является ключевой в данной диссертационной работе.

В третьей главе представлены результаты исследований магнитокалорического эффекта прямым методом в сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ в слабых (до 1,8 Тл) и сильных (до 14 Тл) магнитных полях. Полученные результаты позволили установить основные особенности МКЭ в этом сплаве при циклическом вводе – выводе магнитного поля. Максимальная величина адиабатического изменения температуры, достигнутая в данном соединении, равнялась $\Delta T_{\text{ad}} = -11$ К при изменении магнитного поля от 0 до 14 Тл.

В четвертой главе приведены результаты исследований влияния химического состава и замещения позиций никеля, марганца и индия на магнитокалорический эффект сплавов на основе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Проведенные детальные исследования магнитных свойств и МКЭ позволили диссертанту построить магнитную фазовую диаграмму сплавов на основе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ как функцию эффективного металлического радиуса ΔR_{eff} .

Пятая глава посвящена экспериментальному исследованию магнитных, магнитокалорических и магнитотранспортных свойств сплавов Ni-Mn-In, в которых индий частично замещен бором или кремнием. Показано, что при магнитоиндуцированном структурном переходе из мартенситной в аустенитную фазу наблюдается корреляция между полевыми зависимостями МКЭ и магнитосопротивления, при этом максимальные значения изотермического изменения магнитной энтропии и магнитосопротивления наблюдаются в одном и том же температурном интервале.

В шестой главе обсуждаются данные исследования магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера Ni-Mn-In-Al и Ni-Mn-In-Co. Показано, что изовалентное замещение атомов индия атомами алюминия в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15-x}\text{Al}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) приводит к повышению мартенситного превращения выше температуры Кюри аустенитной фазы, что сопровождается резким уменьшением величины МКЭ в переходной области структурного превращения.

Среди наиболее важных результатов диссертационной работы необходимо отметить следующие:

- Показано, что близость температуры Кюри аустенитной фазы и температур мартенситного превращения приводит к конкуренции прямого и обратного магнитокалорического эффекта и слабой зависимости температур структурного фазового перехода от внешних магнитных полей. Систематически исследован МКЭ сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ прямым методом в слабых (до 1,8 Тл) и сильных (до 14 Тл) магнитных полях. Достигнуто рекордное значение магнитокалорического эффекта $\Delta T_{\text{ad}} = -11$ К при изменении магнитного поля от 0 до 14 Тл.

- Обнаружен максимум инверсного МКЭ для трехкомпонентных сплавов на основе Ni-Mn-In. На основе данных по МКЭ и результатам магнитных измерений построена магнитная фазовая диаграмма сплавов на основе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ как функция эффективного металлического радиуса сплавов ΔR_{eff} .

- Показана принципиальная возможность установления корреляции между величинами магнитокалорического эффекта и магнитосопротивления в окрестностях мартенситного перехода и температуры Кюри аустенитной фазы для случая сплавов Гейслера Ni-Mn-In, в которых позиции индия частично замещены кремнием.

- Исследовано влияние сплавления с такими химическими элементами как Si, B, Al и Co на магнитные и магнитокалорические свойства сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Показано, что сплавление с кремнием приводит к понижению температуры мартенситного превращения, что сопровождается увеличением скачка намагниченности при переходе из мартенситного в аустенитное состояние и, как следствие, увеличение величины инверсного магнитокалорического эффекта.

В качестве оригинального достоинства диссертационной работы стоит отметить систематическое применение прямого метода измерения адиабатического изменения температуры для исследования МКЭ в окрестности магнитоструктурных фазовых переходов 1-го рода.

Полученные в работе данные, разработанные методы и подходы представляют интерес для широкого круга специалистов, работающих в области физики магнитных явлений. Результаты работы могут представлять интерес для научно-исследовательских организаций, занимающихся разработкой технологии магнитного охлаждения, магнитных сенсоров и датчиков, в частности, ЧелГУ, ИФМ УрО РАН, ЮУрГУ, МФТИ, НИТУ «МИСиС», ТвГУ, ИОФАН и др.

По диссертации есть следующие замечания:

1. На стр. 73 утверждается, что при приложении магнитного поля 1,6 Тл в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ наблюдается смещение характерных температур мартенситного перехода (начало и конец мартенситного превращения) в сторону более высоких температур. Так как воздействие внешнего магнитного поля на

магнитоупорядоченные системы со структурными фазовыми переходами заключается в стабилизации фазы с большей намагниченностью, в случае исследуемого сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ характерные температуры мартенситного превращения должны понижаться под воздействием внешних магнитных полей, т.к. в окрестности перехода намагниченность аустенитной фазы выше, чем мартенситной.

2. На стр. 101 почти 2-х кратное уменьшение электрического сопротивления образца $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}\text{Si}_3$ при переходе из мартенситной в аустенитную фазу объясняется как обусловленное переходом из фазы с низкой (мартенсит) в фазу с высокой (аустенит) кристаллографической симметрией. Такой механизм не способен обеспечить наблюдаемое изменение транспортных свойств и для объяснения этих изменений необходимо учитывать то, что число электронов проводимости существенно отличается в мартенситной и аустенитной фазе.

3. На мой взгляд, словосочетания «магнитоструктурные фазовые диаграммы» и «магнитоструктурные свойства» (стр. 109) не являются удачными или целесообразными.

4. Список литературы изобилует ссылками с неполными библиографическими данными. Например, в ссылках [13], [19], [20], [22], [28], [30], [42], [43], [47], [48], [51], [57–61], [63], [65], [76], [77], [82], [87–91], [95], [106] не приводится страница (или номер) статьи.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 01.04.11 – «Физика магнитных явлений», а также критериям, определенным в пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертационная работа оформлена согласно приложениям № 5 и № 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Родионов Игорь Дмитриевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – «физика магнитных явлений».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, доцент,
профессор кафедры Функциональных
наносистем и высокотемпературных материалов
Институт новых материалов и нанотехнологий
Национальный исследовательский
технологический университет (НИТУ «МИСиС»)

Ховайло Владимир Васильевич

27 мая 2019г.

Контактные данные:

тел.: +7(926)3743260, e-mail: khovaylo@misis.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 01.04.11 – физика магнитных явлений

Адрес места работы:

119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования Национальный исследовательский технологический университет
(НИТУ «МИСиС»), Институт новых материалов и нанотехнологий, кафедра
Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов

Тел.: +7(495)6384413; сайт: <https://misis.ru/>

ПОДПИСЬ

Проректор по
и общим вопро
НИТУ «МИС

ЗАВЕРЯЮ

М. Исаев

