

## ОТЗЫВ

### официального оппонента

на диссертационную работу Кашина Сергея Николаевича

«Деформационная инженерия магнитокалорического эффекта в микро- и наноструктурах Gd и Ho», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа С.Н. Кашина посвящена актуальному направлению современной химической физики — использованию магнитных фазовых переходов для поглощения энергии в охлаждающих устройствах. В частности, работа направлена на исследование магнитокалорического эффекта в микропроводах и нанопленках гадолиния и гольмия, а также изучению влияния механических деформаций на магнитные и магнитокалорические характеристики данных структур. **Актуальность** диссертационной работы определяется как поиском новых эффективных материалов для магнитного охлаждения, так и разработкой подходов, позволяющих снизить требования к величине внешних магнитных полей в магнитных холодильных машинах за счет комбинированного воздействия магнитного поля и механических деформаций. Кроме того, автором выполнены предварительные исследования спин-переориентационных переходов, допускающих реализацию магнитокалорического эффекта в пленках гольмия.

Положительной чертой и преимуществом работы является комплексный экспериментальный подход с использованием разных методик к анализу магнитокалорических свойств микро- и наноструктур, а также оценка вклада механических деформаций в изменение магнитокалорических характеристик. Проведённые эксперименты с микропроводами и пленочными гетероструктурами гадолиния позволили выявить специфические эффекты, отсутствующие в объёмных образцах. Кроме того, в работе получены новые результаты по динамике спиновых переходов в пленках гольмия.

**Новизна работы** обусловлена выбором микропроводов в качестве объектов исследования, поскольку они имеют ряд необычных свойств и преимуществ по сравнению с объёмными образцами - малая площадь поперечного сечения таких образцов, которая улучшает теплообмен и позволяет достигать значительных деформаций при небольших прикладываемых усилиях, а также наличие высоких остаточных механических напряжений, возникающих при быстром охлаждении расплава, и стабилизирующих метастабильные фазы, нехарактерные для объёмных материалов гадолиния.

Структура диссертации включает введение, пять глав с выводами, заключение и список литературы.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели, задачи, приводится аргументация новизны работы, достоверности, приводятся положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведён литературный обзор по магнитокалорическому эффекту, рассмотрены физические основы явления, перспективы создания устройств магнитного охлаждения, а также влияние немагнитных факторов (механических деформаций) на эффективность цикла. Так же рассмотрена основная проблема магнитных охлаждающих устройств, заключающаяся в необходимости использования больших значений магнитных полей, необходимых для их работы на уровне классических газовых холодильных установок. Особое внимание уделено материалам на основе гадолиния и его сплавов, поскольку они представляются наиболее перспективными материалами для рабочего тела магнитной холодильной машины. Помимо этого, был рассмотрен гольмий, обладающий большим количеством спин-переориентационных переходов, что дает перспективу на его использование в качестве рабочего тела магнитного холодильника.

Во **второй главе** подробно рассмотрены экспериментальные методы и характеристики исследуемых образцов. Проведена всесторонняя аттестация химического состава, морфологии и структуры исследуемых микропроводов и нанопленок с использованием современных методов анализа, таких как рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ. Экспериментальная часть включает проведение как изотермических измерений изменения магнитной части энтропии, так и адиабатических измерений уменьшения температуры образцов при резком изменении магнитного поля. Такой подход позволил получить более полное представление о магнитокалорических свойствах микропроводов. Особое внимание уделено разработке и реализации оригинальной методики деформации образцов непосредственно в камере СКВИД-магнетометра. Эта методика позволила проводить измерения при контролируемых условиях механической нагрузки и минимизировала вероятность возникновения артефактов, связанных с неравномерным изменением формы образцов. Кроме того, в главе детально описаны многочисленные калибровочные и проверочные эксперименты. Подобная тщательность в экспериментальной работе служит гарантией высокой достоверности представленных в диссертации результатов и закладывает прочную основу для интерпретации полученных данных в последующих главах работы.

**Третья глава** диссертации посвящена исследованию магнитокалорического эффекта в недеформированных микропроводах гадолиния. В этой части работы подробно представлены результаты, полученные с использованием как изотермических, так и адиабатических методов измерения. Особое внимание уделено анализу магнитной части энтропии вблизи температуры



Кюри. Было выявлено появление второго максимума изменения магнитной энтропии при температурах, превышающих температуру фазового перехода. Этот эффект свидетельствует о наличии дополнительной фазы в микропроводах, не характерной для объемных образцов гадолиния. Также приведены результаты по определению параметров обменного взаимодействия в исследуемых микропроводах. Дополнительно рассмотрены типы спинового упорядочения, возникающие в микропроводах.

В четвёртой главе детально рассмотрено влияние механических напряжений и деформаций на магнитокалорический эффект в различных типах гадолиниевых структур. В гетероструктурах W/Gd/W/MgO исследуется влияние механических эпитаксиальных напряжений, возникающих в слое гадолиния при изменении ориентации подложки MgO, вследствие несовпадения параметров решеток гадолиния и оксида магния. Установлено, что изменение ориентации подложки MgO приводит к изменению величины эпитаксиальных напряжений, возникающих в гадолиниевой пленке, приводящих к увеличению изменения магнитной части энтропии и относительной мощности охлаждения, что открывает новые возможности для управляемого изменения величины магнитного охлаждения за счет деформационных воздействий. Помимо этого, были исследованы влияние изгибных и растягивающих деформаций на величину магнитного момента и магнитокалорического эффекта в микропроводах гадолиния, а также проведено исследование перехода от упругой к пластической деформации. Полученные в данной главе результаты и выводы позволяют говорить о потенциальной возможности создания гибридных охлаждающих устройств, сочетающих в себе магнитные и немагнитные воздействия на рабочее тело холодильной машины.

Пятая глава посвящена исследованию спиновых переходов, различных типов спинового упорядочения и величины обменных взаимодействий в пленках гольмия, входящих в состав гетероструктур W/Ho/W/MgO. В гольмии, помимо коллинеарного ферромагнитного состояния, были обнаружены и подробно исследованы различные магнитные фазы, такие как fan, helix, spin-slip, существующие ниже температуры Нееля. Появление этих фаз связано с конкурирующими обменными взаимодействиями, магнитной анизотропией, а также разницей контактного обмена как внутри слоёв, так и между слоями гексагональной кристаллической решётки гольмия. Изменение температуры или приложенного магнитного поля приводит к переключению между этими спиновыми состояниями, что делает гольмий привлекательным для применений в области спинтроники и магнитокалорики. Использование измерений магнитной восприимчивости и магнитной вязкости позволило обнаружить и охарактеризовать данные спиновые переходы. Помимо этого, были исследованы сравнительно медленные и быстрые релаксационные процессы при переходах между спиновыми конфигурациями.

**Достоверность результатов** обеспечена использованием комплекса физических и химических методов, согласующихся между собой, а также сопоставимостью полученных в диссертации результатов с данными работ других авторов для аналогичных систем. **Выводы и заключение** диссертации обоснованно вытекают из обсуждений полученных результатов.

К основным результатам относятся:

1) Обнаружен и всесторонне исследован магнитокалорический эффект в микропроводах гадолиния, а также влияние механической деформации на него, увеличивающее МКЭ при температуре фазового перехода.

2) Показано, что растягивающие механические напряжения передаются от подложки MgO через слой W, что приводит к увеличению магнитокалорического эффекта в пленке Gd в составе гетероструктур W/Gd/W/MgO.

3) Определены классы универсальности магнитных переходов и выявлена магнитная релаксация в пленках гольмия.

4) Установлено, что в переменном магнитном поле магнитная вязкость и восприимчивость пленок Ho могут служить индикаторами различных спиновых состояний и метастабильных фаз при перемагничивании.

К вопросам и замечаниям по диссертационной работе следует отнести:

1) С.156, рис.5.4. Хочется подробнее узнать, как построена фазовая диаграмма на рис.5.4 и из каких соображений её различным областям сопоставляются различные магнитные фазы. Диаграмма достаточно сложная, и имеет отношение к главным результатам главы 5. Если такая диаграмма известна из литературы, то в чём её новизна? В определении конкретных температур перехода  $T_{1,2,3}$ , или в её применении для тонких плёнок, а не для объёмных образцов?

2) По рисункам 4.25 (с.144) и 4.26 (с.146). Есть ли физический смысл и какие-то хотя бы модельные оценки полученной зависимости роста отношения  $Q_2/Q_1$  с магнитным полем? О каком эффекте свидетельствуют эти результаты?

3) С.161, рис.5.7. О чём говорит почти полное отсутствие мнимой части отклика магнитной восприимчивости?

4) С.167, рис.5.11. Было бы хорошо привести определение магнитной вязкости  $S$  (также и в автореферате), тем более что её обозначение совпадает с энтропией. В формуле (5.2) есть только корреляция магнитной вязкости и восприимчивости.



5) Общий вопрос по главе 5: есть ли специфика именно в двумерном характере плёнок гольмия по сравнению с объёмными образцами, в области рассмотренных в работе явлений? В чём плёнки лучше объёмных образцов?

6) С.180, последняя строка. Что такое «класс универсальности» для магнитных переходов?

7) В диссертационной работе подчёркивается важность магнитокалорического эффекта и его перспективы в создании новых холодильных машин. Каковы количественные оценки этого эффекта? Можно ли указать типичные примеры, иллюстрирующие, на сколько градусов можно охладить образец, какого размера и массы, и какая энергия будет при этом затрачена?

В целом, отмеченные вопросы и замечания носят частный характер и не влияют на положительную оценку работы. Диссертация Кашина С.Н. выполнена на высоком профессиональном уровне, оформление работы выполнено в соответствии с требованиями ВАК, иллюстративный материал достаточен и информативен. Результаты работы полностью отражены в публикациях в ведущих рецензируемых журналах. Автореферат корректно отражает основные положения диссертации, выводы обоснованы и согласуются с результатами работы.

Личный вклад соискателя не вызывает сомнений: постановка научной задачи, реализация экспериментов, анализ результатов, подготовка публикаций и участие в научных мероприятиях осуществлены Кашиным С.Н. в соавторстве с руководителем. Автореферат корректно отражает содержание диссертации, выводы полностью согласуются с представленными результатами. **Личный вклад автора** очевиден и заключается в формулировке задач, проведении исследований, подготовке иллюстраций и публикаций, а также в представлении результатов на семинарах конференциях.

### **Заключение.**

Диссертационная работа Кашина С.Н. является самостоятельным и завершённым исследованием. Содержание работы соответствует паспорту специальности 1.3.17. - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества в пунктах: 2) Структура и свойства кристаллов, аморфных тел; поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в электрических и магнитных полях, в условиях статического и динамического сжатия; 4) Релаксация внутренней энергии в кинетическую и в энергию решетки; особенности энергетической динамики в газах, кластерах, жидкостях, твердых телах и межфазных границах. 3) Динамические теории в описании упругости, релаксации, пластической деформации, теплопроводности, реологии; динамика фазовых переходов;

По актуальности, достоверности, оригинальности полученных результатов, научной и практической значимости и объёму полученных результатов диссертационная работа «Деформационная инженерия магнитокалорического эффекта в микро- и наноструктурах Gd и Ho» соответствует квалификационным требованиям пп. 9-14 действующего «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (в действующей редакции), а её автор Кашин Сергей Николаевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент,

Хомицкий Денис Владимирович

Доктор физико-математических наук, доцент,

Национальный исследовательский

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

физический факультет, кафедра теоретической физики, профессор.

Почтовый адрес: 603022, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23, корп.3.

Электронный адрес: khomitsky@phys.unn.ru

Телефон: + 7 (910) 383 66 01

Официальный оппонент



Хомицкий Д.В.

« 01 » декабря 2025 г.

Согласен на обработку персональных данных



Хомицкий Д.В.

« 01 » декабря 2025 г.

Подпись Хомицкого Д.В. заверяю



ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ

Заместитель ректора  
М.Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО

Т.А. СУББОТИНА

Учёный секретарь Учёного совета

ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Баранова Н.В.

« 01 » декабря 2025 г.