

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Института физики высоких

давлений им. Л.Ф. Верещагина

Российской академии наук (ИФВД РАН),

академик РАН, д.ф.-м.н.,

Бражкин В.В.

12 сентября 2025 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук (ИФВД РАН)

на диссертационную работу

Упорова Сергея Александровича

«Структурообразование, электронный транспорт и магнитные свойства многокомпонентных металлических систем», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертационной работы

Ключевым направлением развития современного материаловедения является переход от изучения простых сплавов к сложным многокомпонентным системам. Традиционные подходы, сфокусированные на одно- или двухкомпонентных составах, практически исчерпали свой потенциал для открытия принципиально новых материалов. Однако проектирование многокомпонентных систем, таких как объемные аморфные сплавы (металлические стекла) и высокоэнтروпийные сплавы (ВЭС), представляет собой сложную фундаментальную проблему.

Основная трудность заключается в отсутствии универсальной теоретической базы, что вынуждает исследователей опираться на эмпирические методы «проб и ошибок», не гарантирующие успеха. Для металлических стекол ключевой вызов – прогнозирование составов с высокой стеклообразующей способностью, осложненное крайне узкими концентрационными интервалами аморфизации. В случае ВЭС, несмотря на первоначальную гипотезу о стабилизирующей роли высокой энтропии, было обнаружено, что их структурное состояние часто является метастабильным, а стабильность демонстрируют лишь системы на основе химически близких элементов. Таким образом, центральной обсуждаемой в диссертации проблемой является понимание и

прогнозирование механизмов структурообразования и стабилизации различных многокомпонентных фаз – от твердых растворов с простой кристаллической решеткой до интерметаллидов и аморфного состояния.

Диссертационная работа С.А. Упорова вносит значимый вклад в решение этих комплексных задач, сочетающих фундаментальные и прикладные аспекты, что подтверждает её актуальность, научную новизну и практическую значимость для перспективного направления материаловедения сложных многокомпонентных систем.

Научная новизна основных результатов работы

Диссертационная работа Упорова Сергея Александровича представляет собой фундаментальное исследование, вносящее значительный вклад в физику конденсированного состояния и материаловедение многокомпонентных систем. Научная новизна и значимость работы заключаются в следующем:

Существенным научным достижением диссертационной работы является разработка нового феноменологического подхода для прогнозирования стеклообразующих сплавов в эвтектических системах. Его новизна заключается в установлении критерия «равнофазного состава» — композиции, где в равновесном состоянии сосуществует несколько интерметаллических фаз в приблизительно равных мольных долях. Апробация метода на ряде бинарных и многокомпонентных систем (Al-PЗМ, Cu-Zr, La-Co-Al и др.) подтвердила его универсальность и высокую точность прогноза (в пределах 1–2 ат. %).

Другим значимым результатом является критический пересмотр роли энтропийных эффектов в высокоэнтропийных сплавах (ВЭС). Установлено, что конфигурационная энтропия не является определяющим фактором их фазовой стабильности. Показано, что формирование однофазных твердых растворов возможно лишь при сочетании химически подобных элементов, в то время как разнородность компонентов закономерно приводит к образованию интерметаллических фаз, главным образом фаз Лавеса. Стабилизация последних имеет топологическую, а не энтропийную природу и обусловлена широким разбросом атомных радиусов.

С практической точки зрения, важнейшим достижением стало открытие аномально высокого тензометрического эффекта в исследованных ВЭС. Их коэффициент чувствительности более чем в два раза превышает аналогичный параметр у лучших коммерческих сплавов (константана, манганина). Это выявляет перспективность применения тугоплавких ВЭС в качестве высокочувствительных сенсоров давления и механической деформации, открывая новое направление для разработки функциональных материалов.

Таким образом, работа вносит фундаментальный вклад в понимание механизмов структурообразования в многокомпонентных системах и предлагает практические инструменты для целенаправленного дизайна новых материалов — от объемных металлических стекол до сенсорных сплавов.

Результаты работы вносят существенный вклад в фундаментальное понимание физики многокомпонентных систем, раскрывая механизмы структурообразования, стеклования и формирования функциональных свойств. Полученные данные открывают новые возможности для целенаправленного дизайна материалов с заданными свойствами, в частности, объемных металлических стекол, высокоэнтропийных сплавов и магнетокалорических материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы заключается в комплексном исследовании атомной структуры, микроструктуры, электронных, транспортных, теплофизических и магнитных свойств широкого спектра многокомпонентных систем. В исследовании подробно изучены стеклообразующие сплавы на основе Cu-Zr, Al-Ce, Al-Ni(Co)-PЗМ (PЗМ = Ce, Gd, Tb, Y) и Al-Gd-ПМ (ПМ = Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ti, Zr, Mo, Ta), а также сложные системы Gd-Sc-Al-Co(Ni,Cu) с варьированием соотношений Gd/Sc и Co/Ni/Cu. Кроме того, проанализированы многочисленные эквиатомные сплавы, включая AlCoCrFeNi, AlCoCrFeNiMn, TiZrHfSc, TiZrHfNb, ScGdHo, ScGdTbDyHo, YGdTbDyHo и интерметаллиды со структурой фаз Лавеса.

Полученные результаты восполняют ключевые пробелы в понимании механизмов структурообразования многокомпонентных металлических систем. На основе обобщения экспериментальных и литературных данных разработана феноменологическая модель селекции стеклообразующих составов, применимая для различных классов металлических материалов.

Практическая значимость работы подтверждается обоснованием перспективности использования жаропрочных высокоэнтропийных сплавов в качестве сенсорных материалов, что открывает новые возможности для их промышленного применения.

Публикация основных результатов работы

Основные результаты по теме диссертации изложены в 27 статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом ЮУрГУ, из них 17 опубликованы в журналах, входящих в первый квартиль Q1 базы цитирования Web of Science. Все изложенное позволяет сделать заключение о достоверности положений, выносимых на защиту.

Соответствие работы заявленной научной специальности

Полученные автором диссертации результаты соответствуют следующим областям исследований паспорта научной специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния:

1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.
2. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные и квантовые системы, системы пониженной размерности.
7. Теоретические расчеты и экспериментальные измерения электронной зонной структуры, динамики решётки и кристаллической структуры твердых тел.

Оценка содержания диссертационной работы:

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 376 страницах, содержит 160 рисунков. Список цитируемой литературы включает 561 источник.

В автореферате представлена структура и логика изложения диссертационного исследования Сергея Александровича Упорова, отражающая его высокий научный уровень. Во введении обозначены актуальность темы, цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Во введении обосновывается актуальность исследований, демонстрируются основные достижения в области материаловедения многокомпонентных металлических систем, а также формулируются нерешенные на настоящий момент задачи.

Первая глава содержит литературный обзор по многокомпонентным системам, фокусируясь на направлениях, актуальных для настоящего исследования: металлических стеклах и сложнокомпозиционных (высокоэнтропийных) сплавах. Анализируются механизмы стеклообразования в металлических системах и выделяются принципиальные особенности сложнокомпозиционных сплавов. Актуализируются ключевые идеи, обозначаются основные проблемы и формулируются задачи, решаемые в рамках данной работы.

Вторая глава посвящена исследованию особенностей структурообразования, электропроводности, теплопроводности, термического расширения, теплоемкости и магнитной восприимчивости в стеклообразующих сплавах семейства Cu-Zr-X. Показано, что формирование смеси метастабильных фаз с высокой степенью дефектности приводит к аномальному поведению электронных транспортных и теплофизических свойств, обусловленному сильным фоновым ангармонизмом. Комплексный анализ свойств в рамках классических моделей физики твердого тела выявил корреляцию между степенью ангармоничности и стеклообразующей способностью, что может рассматриваться как самостоятельный инструмент анализа стеклообразующих систем. Установлено, что комплексное замещение подобными металлами Cu/Ni и Zr/Ti в четырехкомпонентном сплаве CuNiZrTi не обеспечивает исключительной способности к стеклованию по сравнению с бинарной системой Cu-Zr. Сплав CuNiZrTi в равновесном состоянии представляет собой наноструктурированный материал, что обуславливает аномальный характер тепло- и электропроводности.

В третьей главе исследованы сплавы систем Al-Ge и Al-Ni(Co)-РЗМ. Показано, что особенности электронной структуры бинарных сплавов Al-РЗМ определяют специфическое атомное локальное упорядочение и сложную иерархию микроструктуры в аморфной фазе. Обнаружено, что помимо типичного случайного распределения атомов, существует выраженный мезопорядок с существенной долей нанокристаллических включений размером 2-3 нм, а также возможно существование локального порядка масштабом порядка 1-2 координационной сферы. Предполагается, что структурные

упорядочения такого рода определяют суперпарамагнитное поведение аморфных сплавов и наблюдаемые сильные отклонения от закона Кюри–Вейсса при низких температурах. Установлено, что магнитные состояния индивидуальных атомов переходных и редкоземельных металлов в этих системах не всегда соответствуют теоретическим значениям, типичным для свободных ионов. Для легких РЗМ от церия до самария имеет место вовлечение 4f-электронов в химическое взаимодействие, в то время как для тяжелых РЗМ значения магнитных моментов близки к теоретическим ожиданиям благодаря глубокой локализации 4f-уровня, как показано на примере серии сплавов Al-Gd-ПМ. У переходных металлов d-зона расположена близко к уровню Ферми, что предполагает сильную sp-d гибридизацию электронов и заполнение d-уровня за счет большого количества свободных электронов от алюминия, что обеспечивает крайне низкие или нулевые магнитные моменты на атомах ПМ. Сильная химическая связь между компонентами обуславливает формирование разнообразных кристаллических фаз и аномальное поведение электронных транспортных свойств в аморфном, кристаллическом и жидком состояниях. Полученные результаты также свидетельствуют о существенной микронеоднородности строения расплавов Al-РЗМ, Al-Ni-РЗМ и Al-Ni-Co-РЗМ при температурах значительно выше точки ликвидус, что подтверждает гипотезу о развитом локальном порядке в стеклообразующих системах.

В четвертой главе выделены основные особенности, выявленные при анализе двух групп гадолиниевых стеклующихся сплавов с разной степенью и типом замещения. Частичная замена гадолиния на скандий приводит к существенному снижению реакционной способности системы, что облегчает синтез таких сплавов и обеспечивает их высокую химическую стабильность. Методами атомистического моделирования структуры этих расплавов показано, что основными причинами являются сильное химическое взаимодействие компонентов, особенно в парах со скандием, и влияние геометрического фактора, поскольку легирование им приводит к широкой дисперсии межатомных расстояний. Предлагаемый механизм стеклования в этих системах интерпретируется как сильная конкуренция множественных и фрустрированных локальных структурных элементов, представляющих собой своеобразные "зародыши" кристаллических фаз. С целью снижения стоимости сплавов исследовано влияние замены скандия на гадолиний и проанализированы магнитные и магнетокалорические характеристики легированных стекол. Результаты показали, что введение Gd влияет на магнетокалорический эффект, однако совокупные магнетокалорические свойства, в первую очередь ключевая характеристика ΔSM , не демонстрируют очевидных преимуществ. Тем не менее, результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшего исследования подобных систем с ультрамалыми добавками этого металла.

В пятой главе сформулирован и успешно апробирован простой феноменологический подход к селекции стеклообразующих составов в системах эвтектического типа, основанный на анализе имеющихся фазовых диаграмм. Показано, что сплавы эвтектического "равнофазного" состава и близких композиций демонстрируют наибольший критический размер отливки или более высокую стеклообразующую способность (GFA). Метод продемонстрировал универсальность и удовлетворительное согласие с экспериментальными наблюдениями на примере известных бинарных и многокомпонентных систем.

В шестой главе представлены результаты исследований многокомпонентных эквиатомных сплавов: TiZrHfNb и TiZrHfSc, AlCoCrFeNi и AlCoCrFeNiMn, а также группы сплавов на основе РЗМ ScGdHo, ScGdTbDyHo, YGdTbDyHo. Показано, что сплавы не демонстрируют необычное поведение, ожидаемое в ряде работ по так называемым "высокоэнтропийным" материалам. Установлено, что сплав, образованный ГПУ-элементами TiZrHfSc, имеет термически стабильный ГПУ-твердый раствор, а в TiZrHfNb формируется ОЦК-твердый раствор, нестабильный при отжиге. В сплавах AlCoCrFeNi и AlCoCrFeNiMn наблюдается аналогичная ситуация: отжиг в течение десятков-сотен часов при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$ существенно изменяет структурное состояние материалов. Сделан вывод о том, что произвольное комбинирование разнородных элементов не гарантирует формирование стабильного однофазного твердого раствора. В то же время, как показано на примере редкоземельной группы, они образуют предельно стабильные растворы. С другой стороны, при комбинации металлов различных групп возможно формирование стабильных интерметаллических соединений, преимущественно структур типа фаз Лавеса. Методами *ab initio* моделирования проанализирован ряд новых соединений этого типа и сформулирован вывод о том, что основной механизм стабилизации фаз Лавеса имеет топологическую природу, определяемую широкой дисперсией атомных радиусов.

Исследование физических свойств многокомпонентных эквиатомных сплавов показало, что в ряде случаев состав оказывает определяющее влияние на характеристики электронного транспорта и магнетизма в редкоземельных системах. Установлено, что сплавы из элементов подгрупп титана и ванадия демонстрируют практически независимую от температуры электрическую проводимость, которая существенно изменяется при приложении внешнего давления. Отметим, что такие исследования выполнены впервые. Обозначены перспективные направления дальнейших исследований - разработка сенсоров механической нагрузки и датчиков повышенной чувствительности, а также создание низкоразмерных композитных материалов с сильным магнетокалорическим эффектом на основе РЗМ. Систематизация полученных результатов нашла отражение в корректно сформулированных выводах.

В заключении приводятся основные выводы по результатам проведенных исследований, которые соответствуют цели и задачам диссертационной работы и свидетельствуют о том, что задачи решены, а цель достигнута.

Диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком уровне. Работа написана чётким и понятным языком, содержит оригинальные научные результаты и технические решения, обладающие как фундаментальной, так и прикладной значимостью. Содержание и оформление диссертации соответствуют требованиям, установленным Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Автореферат правильно отражает основное содержание диссертационной работы.

В процессе ознакомления с работой возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В пятой главе сформулирован и апробирован на ряде систем новый феноменологический подход к поиску стеклообразующих составов, основанный на

анализе равновесных фазовых диаграмм. Ключевой тезис заключается в том, что потенциальный стеклообразующий сплав в равновесном состоянии должен представлять собой смесь эвтектических фаз в равных или почти равных пропорциях.

Насколько универсален и предсказателен предложенный алгоритм для многокомпонентных систем (более 3 элементов), где построение полных фазовых диаграмм является чрезвычайно сложной или практически невыполнимой задачей? Предусмотрены ли в вашем методе какие-либо упрощения или подходы к оценке потенциальных эвтектических композиций в таких сложных системах, где экспериментальные данные по фазовым равновесиям могут отсутствовать?

2. По Главе 4 (стр. 134-164): В разделе 4.3, посвященном сплавам Gd-Sc-Al-Co-Ni(Cu), вы указываете, что определяющим фактором в формировании аморфной фазы и специфических магнитных свойств является геометрический фактор, в частности, роль скандия. Однако на странице 21 обсуждается сложность химического взаимодействия с участием 4f- и 5d-электронов редкоземельных элементов.

Можно ли более детально пояснить, как именно геометрический фактор (атомные радиусы) преобладает над электронными эффектами (гибридизация, валентность) в стабилизации аморфного состояния в этих сложных многокомпонентных системах?

Заключение

Диссертация Упорова Сергея Александровича «Структурообразование, электронный транспорт и магнитные свойства многокомпонентных металлических систем», представленная на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком уровне. Достижение поставленной в диссертационном исследовании цели сопряжено с решением целого комплекса задач, имеющих фундаментальное и прикладное значение. В диссертации изложен комплекс впервые полученных результатов в исследованиях многокомпонентных систем, представлены научно обоснованные решения физических проблем, имеющей важное фундаментальное и практическое значение.

Автореферат диссертации С. А. Упорова полностью соответствует тексту диссертации, отражает ее основное содержание, имеет логически грамотное

Диссертационная работа по актуальности решаемых задач, научной новизне и практической значимости основных результатов и выводов диссертация полностью соответствует паспорту специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния. По результатам диссертационного исследования автором опубликовано достаточное количество научных работ. Диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9-11, 13 и 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Упоров Сергей Александрович, заслуживает присуждения степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Отзыв составлен доктором физико-математических наук, заместителем директора по научным вопросам, помощником директора по стратегическому развитию федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук (ИФВД РАН) Рыжовым В.Н.

Отзыв рассмотрен и утвержден на расширенном семинаре Лаборатории фазовых переходов в сильно коррелированных и неупорядоченных системах Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук (ИФВД РАН). Протокол № 8 от 8 сентября 2025 г.

Чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н.,

главный научный сотрудник

Рыжов Валентин Николаевич

Подпись Рыжова Валентина Николаевича заверяю:

Ученый секретарь ИФВД РАН,

кандидат физико-математических наук



Валянская Татьяна Валентиновна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук (ИФВД РАН) Россия, г. Москва, г.Троицк, 108840, г.Москва, г.Троицк, Калужское шоссе, д. 14 Тел. (495)-851-05-82 E-mail: hpp@hppi.troitsk.ru

Веб-сайт: <http://www.hppi.troitsk.ru/>