

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Упорова Сергея Александровича «**Структурообразование, электронный транспорт и магнитные свойства многокомпонентных металлических систем**», представленную на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Общая характеристика работы, актуальность и научная значимость

Диссертация Сергея Александровича Упорова представляет собой фундаментальное экспериментально-теоретическое исследование, посвящённое актуальным проблемам современного материаловедения, а именно изучению закономерностей структурообразования, электронных, магнитных и теплофизических свойств многокомпонентных металлических систем, включая стеклообразующие сплавы и высокоэнтропийные материалы, а также разработке новых функциональных материалов с заданными свойствами. Работа выполнена на высоком научном уровне, отличается широтой охвата, глубиной проработки и актуальностью тематики. Автор точно определяет существующие пробелы в фундаментальном понимании механизмов структурообразования в исследуемых классах материалов. В работа охватывается широкий спектр систем, от классических Cu-Zr и Al-PЗМ до сложнейших 13-компонентных высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), и используется комплекс современных экспериментальных и теоретических методов (рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, EXAFS, измерения транспортных, магнитных, теплофизических свойств, «ab initio» расчеты). Автор не ограничивается простым описанием свойств, а стремится раскрыть физические механизмы наблюдаемых явлений: роль фононного ангармонизма, sp-d гибридизации, геометрического фактора, химического и магнитного беспорядка. Значительный научный интерес представляет предпринятая автором попытка установления универсальных закономерностей процессов стеклования и стабилизации фаз в многокомпонентных системах.

Результаты работы имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Разработаны подходы к подбору наиболее эффективных составов стеклообразующих и высокоэнтропийных сплавов, определены перспективные составы для применения в качестве магнетокалорических материалов, сенсоров, жаропрочных покрытий.

Структура и содержание

Диссертация логически структурирована, состоит из введения, шести глав, заключения и обширного списка литературы. Во введении обоснована высокая

актуальность работы, связанная с необходимостью перехода от эмпирического поиска новых функциональных материалов к прогнозируемому дизайну на основе понимания фундаментальных физических механизмов структурообразования. Сформулированы цель и задачи диссертации, направленные на выявление универсальных закономерностей в многокомпонентных системах, формирующих аморфную фазу, твердые растворы и интерметаллические соединения.

В первой главе проведён обзор литературы. Далее каждая глава посвящена исследованию определённого класса материалов:

Во второй главе экспериментально изучены электронные, транспортные и магнитные свойства быстрозакаленных кристаллических сплавов Cu-Zr и ВЭС CuZrNiTi. Установлено, что составы с высокой склонностью к стеклованию характеризуются аномально высокой электронной плотностью состояний на уровне Ферми, сильным фоннным ангармонизмом, специфическим химическим связыванием и высокой плотностью дефектов. Предложена феноменологическая модель, связывающая аномальные свойства неравновесных кристаллических фаз со склонностью к аморфизации. Показано, что для ВЭС CuZrNiTi решающую роль в аномальном поведении теплопроводности играет наноструктурированность, а не конфигурационная энтропия.

В третьей главе комплексно исследована роль 4f-электронов редкоземельных металлов (РЗМ) и d-электронов переходных металлов (ПМ) в структурообразовании и свойствах стеклообразующих сплавов на основе алюминия. Обнаружена значительная доля четырехвалентного церия в аморфной и кристаллической фазах Al-Sc, указывающая на участие 4f-электронов в химической связи. Выявлено сложное микронеоднородное строение аморфных сплавов и их расплавов (наличие мезопорядка, нанокристаллических включений размером 2-5 нм). Установлено, что магнитные моменты на атомах ПМ близки к нулю из-за сильной sp-d-гибридизации и заполнения d-оболочки, что обеспечивает прочную химическую связь и низкую теплопроводность.

В четвёртой главе Изучено влияние сочетанного замещения Gd/Sc и Co/Ni/Cu на стеклообразующую способность (GFA), магнитные и магнетокалорические свойства сплавов Gd-Sc-Al-Co(Ni,Cu). Показано, что скандий играет ключевую роль (из-за большого несоответствия атомных размеров), повышая GFA и стабилизируя аморфное состояние. Методом «ab initio» молекулярной динамики показано, что в расплаве формируется сложный химический порядок с большим разбросом межатомных расстояний и координационных чисел, что препятствует кристаллизации. Легирование

скандием приводит к формированию "пологих" магнетокалорических профилей с широким рабочим температурным интервалом, что перспективно для магнитного охлаждения.

В пятой главе предложен и апробирован универсальный подход для прогнозирования составов с высокой GFA в системах эвтектического типа. На основе анализа полученных результатов высказана гипотеза, что наилучшие стеклоформеры соответствуют составам, которые в равновесном состоянии представляют собой смесь эвтектических фаз в равных мольных соотношениях (например, 1:1 для бинарных или 1:1:1 для тройных систем). Это объясняется максимальной конкуренцией различных кристаллических зародышей и фрустрацией в расплаве, что подавляет кристаллизацию при охлаждении. Модель подтверждена на множестве бинарных (Cu-Zr, Ni-Nb и др.) и многокомпонентных (Gd-Co-Al, La-Ce-Co-Al и др.) систем с точностью до 1-2 ат. %.

В шестой главе проведено масштабное исследование различных классов ВЭС. Показано, что стабильные однофазные ОЦК/ГПУ твердые растворы образуются только при максимальном химическом сходстве компонентов (напр., Ti-Zr-Hf-Nb, Sc-Gd-Tb-Dy-No). Включение "инородных" элементов (например, Al в "сплаве Кантора" Al-Co-Cr-Fe-Ni) приводит к неустойчивости и распаду при отжиге. Впервые синтезированы термически стабильные многокомпонентные интерметаллические фазы Лавеса (C14). Показано, что ключевую роль в их образовании играет не энтропия, а «топологический фактор» – большая дисперсия атомных радиусов ($\delta r > 5\%$) и электроотрицательности ($\Delta\chi > 7\%$). Обнаружены аномально высокие тензометрические коэффициенты (gauge factor) в жаропрочных ВЭС (Ti-Zr-Hf-Nb, Ti-Zr-Hf-Nb-Ta), более чем в 2 раза превышающие показатели коммерческих сплавов (манганин, константан), что открывает перспективу их использования в высокочувствительных сенсорах давления и деформации.

Степень обоснованности научных положений и выводов диссертации

В целом выводы диссертации (как промежуточные по каждой главе, так и итоговые) достаточно обоснованны, хотя некоторые из них и являются дискуссионными (см. ниже замечания по диссертации). Научные положения, которые выносятся на защиту, хорошо сформулированы. Их обоснование в работе является достаточно полным и аргументированным.

Научная новизна и достоверность результатов

Сформулированы и защищаются восемь четких положений, каждое из которых представляет собой конкретное научное достижение. Автором был получен значительный объём оригинальных экспериментальных результатов, многие из которых были получены впервые. В частности, установлена связь между фононным ангармонизмом и стеклообразующей способностью в системе Cu–Zr; обнаружено сложное мезоупорядоченное состояние в аморфных и жидких сплавах Al–PЗМ; предложен и апробирован феноменологический метод поиска стеклообразующих составов на основе анализа фазовых диаграмм; показана топологическая (а не энтропийная) природа стабилизации фаз Лавеса в ВЭС; определены составы сплавов для перспективных сенсоров давления и магнитного охлаждения.

Результаты подтверждены комплексом методов: РФА, СЭМ, ДСК, измерениями электрического сопротивления, магнитной восприимчивости, теплоёмкости, теплопроводности, а также синхротронными и «ab initio» исследованиями. Работа прошла широкую апробацию на авторитетных конференциях, а основные результаты опубликованы в высокорейтинговых международных журналах (27 статей, 17 из которых Q1).

Вопросы и замечания

1. Предложенный в пятой главе принцип выбора стеклообразующих составов на основе анализа фазовых диаграмм выглядит элегантно и подтверждается автором на нескольких примерах. Между тем, следует помнить, что этот метод основан на физико-химическом правиле рычага, который справедлив при анализе равновесных систем. Это подразумевает то, что времена наблюдения значительно превышают время структурной релаксации, а сосуществующие области разных фаз имеют макроскопические размеры. Но стеклюющиеся расплавы и стёкла далеки от равновесия, и в диссертации отмечается, что расплавы стеклообразующих эвтектических систем сильно неоднородны, а релаксационные процессы в этих системах характеризуются большими временами релаксации. Поэтому экспериментально полученный стеклообразующий состав может зависеть как от особенностей процесса закалки, так и его предыстории: перегрева и времён выдержки расплавов перед закалкой. К сожалению, в работе обсуждается влияние этих факторов на стеклообразующую способность.
2. В четвёртой главе на примере системы Al–Co–Se обсуждается аномальное поведение электронных свойств (в частности, скачки магнитной восприимчивости или немонотонное

поведение электросопротивления) в жидком состоянии в области чрезвычайно высоких температур (примерно на 1000 градусов выше точки плавления). Однако физическая природа наблюдаемых эффектов подробно не обсуждается, а приводится лишь тезис о дополнительном экспериментальном подтверждении существования выраженного и устойчивого локального порядка в жидком состоянии для данного класса систем, т.е. имеет место гетерогенная структура расплава. В этой связи возникает вопрос: Каков конкретный физический механизм, позволяющий интерпретировать суть наблюдаемых высокотемпературных аномалий, и связан ли он с возможным изменением валентного состояния Се или фазовыми превращениями в расплаве?

3. В четвёртой главе, в контексте обсуждения эффектов замещения Gd/Sc на стеклообразующую способность (GFA) в системе Gd-Sc-Al-Co(Ni), упоминается, что концепция свободного объема является адекватным подходом для описания аморфного состояния. Возникает два вопроса: Какие конкретные экспериментальные данные, полученные методами структурного и термического анализа (например, результаты дилатометрии, изменения плотности, параметры релаксации на ДСК-кривых), позволили количественно связать варьирование состава (замещение Gd/Sc) с изменением свободного объема и, как следствие, с наблюдаемым усилением или ослаблением GFA? Позволяют ли эти данные утверждать, что геометрический фактор (разница в атомных радиусах Gd и Sc) является определяющим для формирования свободного объема и стабилизации аморфной фазы в данной системе?

4. В диссертации иногда используется терминология, которая может ввести в заблуждение. Так, например, в четвёртой главе рассматривается «топологический ближний порядок» и «кристаллические зародыши различной топологии». Возможно, это устоявшаяся терминология, но, например, в цитируемой в диссертации статье [429] для этого используется термин «структурные мотивы» («structural motifs»). По моему мнению, более уместно было бы обсуждать ближний порядок и соответствующие многогранники Вороного. Аналогичная ситуация с термином «фрустрированный». Непонятно, что такое «фрустрированный зародыш». Полагаю, что к терминологии необходимо относиться аккуратнее, дабы не наделять принятые в математике и физике термины новыми смыслами.

Тем не менее, отмеченные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки работы.

Заключение

Диссертация Упорова Сергея Александровича «Структурообразование, электронный транспорт и магнитные свойства многокомпонентных металлических систем» является законченным научно-исследовательским трудом с научными результатами высокого уровня. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации, а сама диссертация полностью удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к докторским диссертациям. Работу и результаты диссертации в целом можно квалифицировать как научный труд, имеющий большое значение для физики неупорядоченных конденсированных сред, физической химии и материаловедения. Считаю, что автор диссертации, Упоров Сергей Александрович, заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник лаборатории сверхпроводящих и квантовых технологий федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова», доктор физико-математических наук (01.04.07)


(подпись)

11.09.2025
(дата)

Васин Михаил Геннадьевич;

Почтовый адрес организации (места работы оппонента) - 127030, Россия, Москва,
Сушевская ул., дом 22;

Контактная информация:

Тел.: +7-906-897-09-30

E-mail: dr_vasin@mail.ru

«Подпись Васина Михаила Геннадьевича ЗАВЕРЯЮ»:

Учёный секретарь ИТС ФГУП ВНИИА,
кандидат технических наук
Л. В. Феоктистова



11.09.25