

## О Т З Ы В

официального оппонента д.ф.-м.н. Базарова Баира Гармаевича по диссертационной работе **Богданова Александра Ивановича** «Теоретическое исследование структурной неупорядоченности в цирконате-титанате свинца», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**Актуальность.** Современное состояние получения функциональных материалов с сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами находится в прямой зависимости от уровня структурных исследований перспективных соединений. Соискатель сразу же чётко очертил круг объектов исследования: цирконат-титанат свинца  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ , PZT – твердый раствор цирконата ( $PbZrO_3$ , PZ) и титаната ( $PbTiO_3$ , PT) свинца со структурой перовскита. «PZT и сходные материалы  $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$  (PLZT),  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PMN),  $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PZN) обладают выраженными пьезоэлектрическими характеристиками и имеют первостепенное значение для современной электронной промышленности и других высокотехнологичных приложений». Автором предположено, что раз особенности распределения В-катионов являются ключевым аспектом структуры цирконата-титаната свинца, то их влияние на пьезоэлектрические характеристики материала должно быть определяющим. Назрела необходимость выявить истинное атомное строение цирконата-титаната свинца, что позволило бы осветить проблемные места в фундаментальном восприятии: если ... «ионы Zr, Ti случайным образом занимают позиции В-катионов перовскитной структуры, то это 1) ликвидирует трансляционную инвариантность кристалла и 2) способствует осуществлению огромного разнообразия атомных конфигураций на локальном уровне; как следствие, возникают вопросы по атомной структуре цирконата-титаната свинца на протяженных участках фазовой диаграммы: приходится фазовый состав PZT в широком интервале содержаний  $PbTiO_3$  подгонять с помощью конкурирующих моделей; дифракционные эксперименты указывают на сильную структурную неоднородность цирконата-титаната свинца, говорят о сосуществовании в материале дальнего и ближнего упорядочения ферроэлектрических смещений, эксперименты по определению доменной структуры поликристаллических образцов выявляют присутствие кристаллитов различных сингоний в том числе и в границах одного зерна ...». В связи с этим, диссертант справедливо подводит к тому, что актуальной задачей является углубление понимания строения цирконата-титаната свинца на локальном уровне. И это позволит выяснить природу и зависимость свойств функциональных материалов от полных и непротиворечивых данных о структуре материала. Считаю, что актуальность работы представлена диссертантом логически обоснованно.

**Цель** настоящей работы А.И. Богданова заключалась в установлении атомной структуры и фазового состава цирконата-титаната свинца. Для достижения цели автором использованы современные экспериментальные методы исследований и решались задачи: 1) по расчёту геометрических параметров возможных локальных структур цирконата-титаната свинца с помощью методов квантовой химии; 2) по реализации алгоритма анализа локальной структуры и фазового состава керамики PZT; 3) по применению этого алгоритма к исследованию атомной структуры и фазового состава экспериментальных образцов цирконата-титаната свинца  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  при  $x=0,3; 0,4; 0,5$ .

В результате проведённого исследования диссертантом достигнуты следующие **положения научной новизны**:

1. В результате представленного исследования Богдановым А.И. представлен и реализован новый метод расшифровки атомной структуры цирконата-титаната свинца, полностью независимый от других методов определения структуры и позволяющий обходиться только данными, полученными из квантовохимических расчетов. Алгоритм анализа атомной структуры и фазового анализа основан на использовании набора атомных конфигураций, полученных из квантово-химических расчётов. Диссертант справедливо полагает, что представленный метод может быть использован для исследования других пьезоэлектрических материалов с перовскитной структурой, например, керамик PLZT, PMN и PZN,  $((\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  и  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ), которые также представляют большой интерес для пьезоэлектрической промышленности.
2. При расшифровке структуры и анализе керамик  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ ,  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  и  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  все полученные модели структуры исследованных образцов оказались многофазными. Соискатель далее объясняет: «Обилие фаз указывает на то, что основным фактором, определяющим локальную структуру PZT, является характер распределения катионов Zr, Ti по позициям В-катионов перовскитной структуры. Основной вклад в модели керамик  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ ,  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ ,  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  приходится на долю структур низкой симметрии: моноклинных ( $Pm$ ,  $C2$ ,  $Cm$ ,  $C2mm$ ) и триклинных ( $P1$ ) ... Было установлено, что подавляющее большинство структур в этих моделях являются низкосимметричными (триклинная и моноклинные группы), что свидетельствовало о неоднородном распределении Zr, Ti по позициям В-катионов перовскитной структуры. С этим нельзя не согласиться.
3. Было обнаружено, что для керамик  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ , несмотря на различия в химическом составе, характерен высокий вклад одной и той же структуры с симметрией  $P1$ , которая представляет собой прототип дальнего порядка в PZT с высоким содержанием цирконата свинца. В области морфотропной фазовой границы (керамика  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ), напротив, тенденция к установлению дальнего порядка выражена слабее. В этом положении научной новизны действительно видно влияние состава (концентрации) Zr на установление дальнего порядка.
4. Расчёт компонентов пьезоэлектрического тензора для структур, дающих вклад в модели керамик  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , показал, что эти структуры обладают лишь умеренными пьезоэлектрическими характеристиками; это говорит о том, что основной вклад в пьезоэффект в PZT вносится не благодаря специфическим свойствам структуры, а объясняется вкладом движения доменных стенок и пьезоактивности межзеренных границ. Это очень важный вывод, способный предостеречь от неправильных выводов по структуре.

**Практическая значимость** вполне достойно представлена методом структурного исследования: «В процессе работы был реализован алгоритм, позволяющий анализировать атомную структуру и фазовый состав ферроэлектрических керамических материалов. Разработанный метод может применяться как дополнительный (например, к методу Ритвельда) метод определения фазового состава цирконата-титаната свинца и материалов на его основе: PLZT, PMN, PZN, для которых вопрос структурных исследований на сегодняшний день также является актуальным...».

Практическая значимость метода структурного исследования Богданова А.И. является очевидным свидетельством эффективного использования теоретических результатов работы при анализе атомных структур и фазовых составов перспективных пьезоэлектриков.

**Положения, выносимые на защиту**, отражают суть представленной работы, соответствуют поставленным проблемам, цели и задачам. В защищаемых положениях автор изложил краткий перечень своих основных научных достижений, на которые он хотел бы акцентировать внимание, и которые, конечно же, впечатляют не столько большим объемом выполненной работы, сколько

эффективностью исследований. Видно, что классический подход в исследованиях объектов автор успешно сочетает с принципиально новыми решениями проблем.

**По работе имеются 3 вопроса и 1 пожелание**, ничуть не умаляющие достоинства диссертации, а вызванные высокой актуальностью работы:

1. Достаточен ли используемый объем ячейки (40 атомов,  $V \sim 8 \text{ \AA}^3$ ) для моделирования структуры и упорядочения В-катионов в ферроэлектрических доменах цирконата-титаната свинца?

2. Если фазы, рассматриваемые в модельной структуре цирконата-титаната свинца, обладают столь малой протяженностью, что не дают четкой дифракционной картины, возможно ли пренебрегать артефактами, возникающими вследствие наличия межфазных стенок? Иными словами, при миниатюризации протяженности фаз объемная доля межфазных интерфейсов возрастает. Не делает ли это результаты работы менее надежными, ведь вклады в парную функцию распределения от межфазных стенок не учитываются?

3. Для предлагаемого метода не проводилось систематического, всеобъемлющего тестирования, которое позволило бы "аттестовать" метод анализа, установить его надежность и границы применимости. В частности, в работе отсутствуют результаты тестирования методики "решения" фазового состава на примере многофазных систем. Те же системы, которые использовались для проверки работы алгоритма - чрезвычайно просты. Таким образом, нет возможности исключить, что совпадение рассчитанных дифракционных характеристик с экспериментальными достигнуто случайно, ввиду, например, большого числа подгоняемых параметров. В связи с этим возникает вопрос: на чем основывается надежность полученных результатов и сделанных выводов?

4. Пожелание. Поскольку автор делает предположение о ведущем вкладе межфазных интерфейсов в пьезоэффект в цирконате-титанате свинца, интересно было бы провести исследования, направленные на изучение этого вопроса, тем более что атомная структура самих фаз вроде как известна.

Результаты диссертационной работы Богданова А.И., полученные научные положения и выводы являются **достоверными**, обоснованными и не противоречат существующим научным представлениям в физике конденсированного состояния, при этом существенно дополняют их. Методология и методы диссертационного исследования достаточно традиционны и современны.

**Достоверность** полученных данных обеспечена: 1) использованием современного высокоточного оборудования, что является гарантией высокой воспроизводимости результатов работы, 2) использованием апробированных современных методов и методик по исследованию соединений, 3) использованием пакетов компьютерных программ для статистической обработки экспериментальных данных, 4) контролем повторяемости результатов и анализом погрешностей. Полученные различными методами данные не противоречат друг другу.

Общая характеристика и основное содержание работы компактно представлены в диссертации и адекватно отражены в автореферате диссертации. Представленная работа своевременна в свете тенденций создания новых функциональных материалов и востребована как в теоретическом, так и в прикладном плане.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертационной работы Богданова А.И. были представлены и обсуждены на конференции Европейского общества исследования материалов EMRS-2014; Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике ЛЛФ-2016; Международном симпозиуме Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and International Workshop on Relaxor Ferroelectrics 2016 (RCBJSF-IWRF); Международной молодежной научно-практической конференции Россия-Монголия 2016; международном семинаре X-ray &

Neutron Scattering in Multiferroic and Ferroelectric Materials Research Workshop III; Международном конгрессе по потокам энергии и радиационным эффектам EFRE-2016. Основное содержание работы изложено в 4 публикациях, из которых 2 статьи входят в международную базу научного цитирования Web of Science (Scopus).

Работа выполнена на высоком научном и методическом уровне, представляет собой завершённое исследование, с чётко поставленными целями, достоверными результатами и выводами. Поэтому, учитывая актуальность диссертационной работы, научную новизну полученных результатов, практическое значение, достоверность данных, широко апробированных в научной печати, на научных конференциях, считаю, что диссертация Богданова Александра Ивановича является завершённой научно-квалификационной работой, несомненно, соответствующей требованиям к кандидатским диссертациям, п.9 Положения о присуждении учёных степеней и соответствует специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния (отрасль – физико-математические науки), по которой она представлена. Автор работы Богданов Александр Иванович достоин присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Базаров Баир Гармаевич,

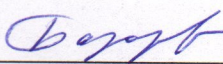
доктор физико-математических наук (01.04.07-физика конденсированного состояния),

доцент по специальности «физика конденсированного состояния»,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, 670047, Россия,

г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6, тел. +7(301)2-433362, e-mail: [bazbg@rambler.ru](mailto:bazbg@rambler.ru),

ведущий научный сотрудник

  
Б. Г. Базаров

Подпись Базарова Б.Г. «ЗАВЕРЯЮ»

Учёный секретарь БИП СО РАН, к.х.н.



23.01.2018 г., г. Улан-Удэ

  
Е. С. Пинтаева