

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Богданова Александра Ивановича  
«Теоретическое исследование структурной неупорядоченности  
в цирконате-титанате свинца»,  
представленную на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук  
по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

### **Актуальность темы.**

Целью рецензируемой работы является разработка алгоритма анализа структуры и фазового состава керамики на основании набора структур, полученных из первых принципов, и применению данного подхода для анализа твердых растворов титаната-цирконата свинца ( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ , PZT) вблизи морфотропной фазовой границы.

Актуальность этих исследований определяется тем, что твердые растворы этого состава обладают исключительными пьезо- и сегнетоэлектрическими характеристиками и уже десятилетиями находят широчайшие применения в современной электронной промышленности и других высокотехнологичных приложениях. В то же время атомная структура цирконата-титаната свинца на протяженных участках фазовой диаграммы до сих пор остается дискуссионной, и отсутствие однозначных данных о локальной структуре затрудняет развитие единой теории и оптимизацию функциональных свойств этих систем. Развитие методов анализа структуры частично неупорядоченных твердых тел имеет и самостоятельное значение в связи с исследованиями сегнетоэлектрических систем – релаксоров, также находящих все более широкие практические приложения. Таким образом, значимость данного исследования как для фундаментальной физики твердого тела, так и для практических приложений сомнений не вызывает.

### **Структура и основное содержание работы.**

Содержание диссертации соответствует формуле паспорта специальности 01.04.07 «физика конденсированного состояния». Она состоит из введения, трех глав, выводов и заключения, списка литературы, включающего 74 наименований, содержит 89 страниц, 22 рисунка и 8 таблиц.

Во введении сформулированы цели и задачи выполненного исследования, обоснована его актуальность, новизна и практическая значимость, изложены защищаемые положения.

В первой главе сделан квалифицированный обзор предыдущих исследований атомной структуры твердых растворов системы PZT. Отмечается, что неупорядоченное расположение сегнетоэлектрически активных катионов является основным фактором, определяющим локальную структуру и симметрию материала. В то же время общепризнано, что вблизи морфотропной границы 50/50 система является многофазной, где сосуществуют как протяженные упорядоченные области, так и наноразмерные области локального упо-

рядочения. Таким образом, возникает необходимость разработки методов структурного анализа подобных материалов.

Во второй главе приведено описание предлагаемого автором алгоритма анализа структуры и фазового состава твердого раствора.

Одной из основных особенностей разработанного автором алгоритма является то, что множество возможных локальных структур твердого раствора (в данном случае – цирконата-титаната свинца) моделируется с помощью массива вероятных атомных конфигураций, геометрия которых далее оптимизируется в рамках теории функционала плотности. Второй особенностью является то, что следующая затем оптимизация состава и параметров компонент твердого раствора производится путем подгонки не к экспериментальному угловому распределению интенсивности рассеяния (как это делается в методе Ритвельда), а к экспериментальной парной функции распределения.

Приводятся результаты тестирования предложенного алгоритма на примере известной упорядоченной структуры титаната бария. Важным моментом является то, что реализованный алгоритм позволяет учитывать температурные изменения постоянных решетки и полярных смещений ионов в локальных структурах, и способен корректно решать задачу определения фазового состава при условии старта процедуры оптимизации из положения, близкого к глобальному минимуму.

Третья глава посвящена описанию результатов анализа атомных структур керамик PZT с мольной долей титаната свинца в 30, 40 и 50 % с использованием предложенного алгоритма.

Для этих составов получены модели структур, обеспечивающие хорошее согласие с данными дифракционных экспериментов, а также с данными ЯМР-спектроскопии. Полученные результаты показывают, что исследованные системы являются многофазными. Это является достаточно реалистичным, поскольку выполненные во второй главе расчеты показывают близость энергий большого числа фаз различного строения и симметрии.

Интересным результатом является также обнаружение дальнего порядка в подрешетке Zr/Ti катионов. Высказано разумное предположение о том, что многофазность исследованных систем может быть связана с нарушениями этого дальнего порядка в процессе синтеза.

Решаемые в диссертации задачи являются **новыми**. Они вносят существенный вклад в понимание структуры PZT керамики вблизи морфотропной границы – практически важных сегнетоэлектрических материалов, развивают методику определения структурных характеристик этих систем.

**Достоверность и обоснованность выводов** диссертации обеспечивается использованием современных численных методик, согласием результатов численного моделирования с имеющимися экспериментальными данными, результатами тестирования на модельном объекте с известной структурой.

#### **Замечания к диссертационной работе.**

1. В формулировке научной новизны не вполне понятна фраза «Данный метод не использует эмпирических параметров, а обходится только информацией, извлекаемой из квантовохимических расчетов, что делает его полно-

стью независимым от других методов определения структуры, например, метода Ритвельда». Метод Ритвельда также не использует эмпирических исходных параметров – обходится химическим составом и симметрией определяемой структуры. По сути, предложенный метод является развитием метода Ритвельда, добавляя к нему исходные структуры, рассчитанные из первых принципов.

2. Было бы полезно указать используемый алгоритм многомерной оптимизации параметров структуры. Таких алгоритмов существует множество; вполне возможно, что полученные небольшие неточности результатов, а также проблемы, возникающие при большом расстоянии от начальной точки оптимизации до глобального минимума, связаны именно с неудачным выбором метода оптимизации или подбором параметров метода.

3. Было бы полезно ввести количественную характеристику точности результата оптимизации структуры (аналогично  $R$  фактору в методе Ритвельда).

4. Не совсем понятно, зачем понадобилось для тестового объекта – хорошо известной структуры титаната бария – использовать экспериментальную парную функцию распределения. Не проще было бы рассчитать ее по известным структурным данным? И тем самым избежать возможного влияния аппаратных искажений или структурных дефектов.

5. Для всех моделированных структур приведены результаты расчета пьезокоэффициентов, но нигде не описано, как они рассчитывались.

Редакционные замечания:

– На рисунке 1.1 в качестве сегнетоэлектрических материалов приведены лишь четыре семейства ионных оксидов. На самом деле, разумеется, их гораздо больше.

– На стр. 13 и далее говорится о сегнетоэлектрической фазе во всем семействе PZT, однако в чистом цирконате свинца сегнетоэлектрической фазы, по всей вероятности, нет. Наблюдаемая в нем ниже  $230^{\circ}\text{C}$  антисегнетоэлектрическая фаза, разумеется, не локализована вблизи точки Кюри (стр. 15), а существует вплоть до абсолютного нуля, причем при гелиевых температурах существует для составов при  $x < 0.06$  (что видно и на фазовой диаграмме рис. 1.3).

Перечисленные замечания не снижают ценность работы и не затрагивают основного содержания диссертации, а, скорее, указывают возможные направления дальнейшего развития этих исследований.

### **Заключение.**

Диссертационная работа Богданова Александра Ивановича выполнена на высоком научном уровне и представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для физики конденсированных сред и физического материаловедения.

Автореферат диссертации и опубликованные работы автора отражают научную новизну и содержание работы.

Считаю, что диссертационная работа «Теоретическое исследование структурной неупорядоченности в цирконате-титанате свинца» по своей ак-

туальности, научному уровню, объему решаемых задач и завершенности исследований отвечает всем критериям Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Богданов Александр Иванович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 «физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент,  
Втюрин Александр Николаевич  
главный научный сотрудник  
Института физики им. Л.В. Киренского  
Сибирского отделения Российской академии наук  
– обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН,  
доктор физ.-мат. наук (01.04.05 – оптика)  
старший научный сотрудник

А. Н. Втюрин  
09 января 2018 г.

Почтовый адрес:  
660036, Красноярск, Академгородок 50/38  
тел. 8 (391) 249 4294  
E-mail vtyurin@iph.krasn.ru

*Подпись А. Н. Втюрина заверяю*

Ученый секретарь ИФ СО РАН,  
кандидат физ.-мат. наук



А. О. Злотников