

Утверждаю:
проректор по науке
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина»
В.В. Кружаев



Отзыв ведущей организации

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.

Защита состоится 07.02.2018 г.
на заседании совета Д 212.074.04

Диссертация Богданова Александра Ивановича выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении Науки Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН и посвящена решению важной научно-практической проблемы «установления атомной структуры и фазового состава цирконата-титаната свинца».

Актуальность темы диссертации

Цирконат-титанат свинца $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, PZT – представляет собой твердый раствор цирконата ($PbZrO_3$) и титаната ($PbTiO_3$) свинца со структурой перовскита. Соединения на его основе обладают исключительными пьезоэлектрическими характеристиками и имеют первостепенное значение для современной электронной индустрии и других высокотехнологичных приложений. Наибольший интерес представляет цирконат-титанат свинца морфотропного состава, для которой пьезоэлектрические показатели материала достигают своего максимума. Актуальность темы диссертации обусловлена необходимостью расшифровки структуры цирконата-титаната свинца на локальном уровне. Всеобъемлющая, непротиворечивая информация о структу-

ре материала необходима для выяснения природы его функциональных свойств. Именно установление атомной структуры и фазового состава цирконата-титаната свинца является целью диссертационного исследования А.И.Богданова, поэтому актуальность работы не вызывает сомнения.

Структура и основное содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Основной текст диссертации изложен на 89 страницах, работа проиллюстрирована 24 рисунками и 8 таблицами, содержит список цитируемой литературы из 74 наименований.

Во введении автор обосновывает актуальность работы, ставит цели и задачи исследования, формулирует защищаемые положения, научную новизну и практическую значимость полученных результатов.

В первой главе, посвященной анализу литературных источников по теме работы, приведен краткий обзор развития представлений об атомной структуре цирконата-титаната свинца (PZT), подытожены опубликованные к настоящему времени теоретические и экспериментальные результаты структурных исследований, обсуждаются многофазные модели и конкурирующие точки зрения на природу пьезоэффекта в PZT. Литературный обзор позволил обосновать актуальность темы и сформулировать задачи работы.

Во второй главе приведено описание алгоритма анализа структуры и фазового состава цирконата-титаната свинца и результаты его тестирования на примере материала с известной структурой (титанат свинца PbTiO_3); описаны результаты поиска атомных конфигураций – вероятных локальных структур PZT. Множество возможных локальных структур цирконата-титаната свинца моделировали посредством перебора вероятных атомных конфигураций при варьировании в суперъячейке PZT расположения В-катионов, направления вектора поляризации и наклонов кислородных октаэдров. Механически стабильные структуры, которые гипотетически, могут присутствовать в реальном веществе керамики выделяли путем оптимизации геометрии с помощью теории функционала плотности. Для сопоставления полученных атомных конфигураций со структурой PZT был разработан ал-

горитм определения фазового состава пьезокерамики, комбинирующий поиск возможных локальных структур и подгонку с их помощью экспериментальной парной функции распределения материала. Результаты тестирования алгоритма показывают, что он способен корректно решать задачу определения фазового состава пьезоэлектрического материала при условии старта из положения, близкого к глобальному минимуму.

В третьей главе представлены результаты применения описанного выше алгоритма к анализу атомной структуры цирконата-титаната свинца, исследования структур пьезоэлектрических керамик цирконата-титаната свинца $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$. Для подтверждения надежности полученных результатов были получены расчетные спектры ЯМР на ^{17}O и проведено их сопоставление с экспериментальными данными.

В Заключении приводятся краткие выводы, адекватно отражающие результаты проведенных исследований.

Содержание автореферата правильно и полно отражает основное содержание диссертационной работы.

Научная новизна диссертационной работы

Диссертантом на защиту вынесено три защищаемых положения.

Первое защищаемое научное положение касается разработанного «алгоритма анализа структуры керамики $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, позволяющего определять фазовый состав данного материала на основании набора структур, полученных из первых принципов». Представленный метод расшифровки атомной структуры цирконата-титаната свинца не использует эмпирических параметров, а использует только информацию, извлекаемую из квантовохимических расчетов, что делает его полностью независимым от других методов определения структуры, например, метода Ритвельда. Применение данного метода исследования показало, что для всех исследованных образцов модели структур являются многофазными, а сами эти структуры обладают довольно умеренными пьезоэлектрическими показателями. С первым защищаемым положением следует согласиться.

Во втором защищаемом положении утверждается, что пьезоэлектрические керамики на основе неупорядоченного цирконата-титаната свинца $PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$ и $PbZr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$ демонстрируют частичное сохранение дальнего порядка в подрешетке В-катионов перовскитной структуры. Диссертантом было показано, что несмотря на различия в химическом составе, для этих соединений характерен высокий вклад одной и той же структуры с симметрией $P1$, представляющей предположительно прототип дальнего порядка в PZT с высоким содержанием $PbZrO_3$, тогда как в области морфотропной фазовой границы (керамика $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$) тенденция к установлению дальнего порядка оказалась выражена слабее. С данным защищаемым положением следует согласиться.

В третьем защищаемом положении обосновывается, что структура цирконата-титаната свинца на локальном уровне обладает низкой симметрией. В керамиках $PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$ и $PbZr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$ более половины модели структуры составлено фазами, обладающей триклинной симметрией $P1$. При этом значительные вклады принадлежат атомным конфигурациям, обладающим моноклинной симметрией (группы Pm , $C2$, Cm , $C2mm$).

С данным защищаемым положением следует согласиться.

Обоснованность и достоверность основных результатов и выводов

Степень обоснованности и достоверности результатов диссертационной работы обеспечивается корректностью поставленных задач, использованием современных методов исследования. Достоверность результатов подтверждена удовлетворительным согласием расчетных и опытных данных, использованием известных научных положений и методов исследования.

Основное содержание диссертационной работы докладывалось автором на 6 всероссийских и международных конференциях, а также отражено в 2 научных работах [1-2], рекомендованных ВАК для размещения материалов, и трудах международных конференций [3-4] (ссылки здесь и ниже приведены по автореферату).

В целом диссертация и автореферат написаны ясным научным языком и имеют четко прослеживаемую логику изложения. Содержание автореферата и диссертации полностью соответствуют друг другу.

Практическая ценность результатов

1. Основная практическая значимость данной работы состоит в том, что в результате выполнения данной работы был предложен и реализован алгоритм, позволяющий анализировать атомную структуру и фазовый состав ферроэлектрических керамических материалов из первых принципов. Предложенный метод может применяться как дополнительный (например, к методу Ритвельда) метод определения фазового состава цирконата-титаната свинца и 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 $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$), для которых вопрос структурных исследований продолжает оставаться актуальным.

2. Несомненный практический интерес представляют конкретные результаты, полученные при исследовании цирконата-титаната свинца. Так, при теоретическом моделировании атомной структуры всех исследованных керамик с высоким содержанием Zr ($\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$) было дано теоретическое объяснение целому ряду экспериментальных наблюдений, в частности, выявление на уровне теоретического моделирования многофазности всех исследованных керамик, установление вкладов этих фаз в модели конкретных керамик, получение свидетельств на существование определенной упорядоченности в расположении В-катионов, теоретическое обоснование природы пьезоэффекта в цирконате-титанате свинца.

Замечания по диссертации

При ознакомлении с диссертационной работой и авторефератом возникли следующие вопросы и замечания:

1. Правомочно ли утверждать в первом защищаемом положении о разработке алгоритма анализа атомной структуры керамики $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, если рассматривается только кристаллическая структура отдельного зерна и не учитывается аморфная структура межзеренных границ?
2. В работе не обсуждается вопрос о влиянии размера кубической суперячейки-прототипа на результаты расчетов локальных атомных

структур? Вместе с тем выбрана относительно небольшая ячейка - всего 40 атомов. Не приводит ли это к погрешностям расчетов?

3. Защищен ли разработанный алгоритм Свидетельством о государственной регистрации права на объект интеллектуальной собственности?

Следует отметить, что высказанные замечания не носят принципиального характера и не меняют общего положительного заключения по работе.

Рекомендации по использованию результатов

Полученные в работе результаты могут быть приняты за основу при исследовании атомной структуры керамики на основе цирконата-титаната свинца для использования в современной микроэлектронной индустрии и других высокотехнологичных приложениях.

Общее заключение о соответствии выполненной работы требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям

Диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему «*Теоретическое исследование структурной неупорядоченности в цирконате-титанате свинца*». Совокупность результатов можно квалифицировать как достижение в области физики конденсированного состояния. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для науки и производства. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Результаты работы представляют интерес для использования в Уральском федеральном университете при реализации программы опережающей подготовки кадров по ядерной физике и технологиям в Уральском регионе, могут быть использованы в Институте электрофизики УрО РАН, Томском политехническом университете и других научных учреждениях и организациях. Работа соответствует паспорту специальности в части п.1. (теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств неорганических соединений, диэлектриков в зависимости от их химического состава, температуры и давления), п.5 (разработка математических моделей и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения); отвечает

критериям Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Александр Иванович Богданов заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа А.И. Богданова «Теоретическое исследование структурной неупорядоченности в цирконате-титанате свинца» и отзыв заслушаны и обсуждены на объединенном научном семинаре кафедр экспериментальной физики, теоретической физики и прикладной математики, физических методов и приборов контроля качества физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (протокол № 105 от 18.01.2018 г.).

Лица, подписавшие отзыв, согласны на обработку персональных данных

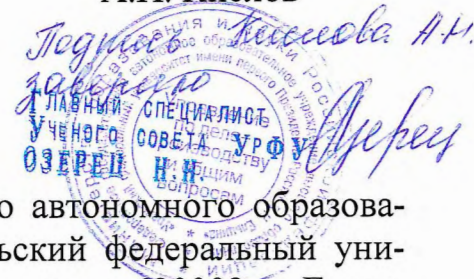
Кандидат физико-математических наук
(01.04.07 – Физика конденсированного состояния),
доцент, заведующий кафедрой
экспериментальной физики

В.Ю. Иванов



Доктор физико-математических наук
(01.04.07 – Физика конденсированного состояния),
доцент, профессор кафедры
теоретической физики и
прикладной математики

А.Н. Кислов



«23» января 2018 года

Почтовый адрес Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; телефон +7(343)3754104; адрес сайта: www.urfu.ru; адрес электронной почты: vera.morozova@urfu.ru