

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.074.04 НА БАЗЕ  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Иркутский государственный университет»

Министерства образования и науки Российской Федерации

по диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета

от «7» февраля 2018 г. № 2

О присуждении Богданову Александру Ивановичу, гражданину РФ,  
ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Теоретическое исследование структурной  
неупорядоченности в цирконате-титанате свинца» по специальности 01.04.07  
– физика конденсированного состояния принята к защите 15 ноября 2017 г.,  
протокол № 6, диссертационным советом Д 212.074.04 на базе Федерального  
государственного бюджетного образовательного учреждения высшего  
образования «Иркутский государственный университет» Министерства  
образования и науки Российской Федерации (664003, г. Иркутск, бульвар  
Гагарина, д. 20, приказ Рособнадзора о создании диссертационного совета  
№ 1634–894 от 13.07.2007 г.).

Соискатель, Богданов Александр Иванович, 1990 года рождения. В 2012  
году окончил специалитет Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего профессионального образования  
«Иркутский государственный технический университет» по специальности  
«Наноматериалы». В 2016 году окончил обучение в очной аспирантуре  
Федерального Государственного Бюджетного Учреждения Науки Институт  
геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского Отделения Российской  
Академии Наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного

состояния. Сдал кандидатские экзамены по этой специальности. Работает младшим научным сотрудником лаборатории физики монокристаллов в Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении Науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского Отделения Российской Академии Наук.

Диссертация выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении Науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского Отделения Российской Академии Наук.

**Научный руководитель** – кандидат физико-математических наук, Мысовский Андрей Сергеевич, Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского Отделения Российской Академии Наук, лаборатория физики монокристаллов, старший научный сотрудник.

**Официальные оппоненты:**

Втюрин Александр Николаевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН, главный научный сотрудник;

Базаров Баир Гармаевич, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория оксидных систем, ведущий научный сотрудник –

дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург – в своём положительном заключении, подписанном Ивановым Владимиром Юрьевичем, кандидатом физико-математических наук, доцентом, заведующим кафедрой экспериментальной физики, и Кисловым Алексеем Николаевичем, доктором физико-математических наук,

доцентом, профессором кафедры теоретической физики и прикладной математики, и утвержденном Кружаевым Владимиром Венедиктовичем, кандидатом физико-математических наук, проректором по науке ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», указала, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует пункту 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор, Богданов Александр Иванович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

По теме диссертации соискатель имеет 4 опубликованные работы, из них 2 статьи в журналах, включенных ВАК РФ в «Перечень ведущих рецензируемых журналов», и 2 в тезисах докладов международных конференций. В работах представлены результаты по исследованию структурной неупорядоченности в цирконате-титанате свинца  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . В диссертации не обнаружено недостоверных сведений об опубликованных соискателем ученой степени работах, авторском вкладе и объеме научных изданий.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Bogdanov A. Modelling the structure of Zr-rich  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ,  $x = 0.4$  with a multiphase approach / A. Bogdanov, A. Mysovsky, C. Pickard, A. Kimmel // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – V. 18. – P. 28316.
2. Богданов А.И. Теоретическое исследование структуры цирконата-титаната свинца  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  / А.И. Богданов, А.С. Мысовский, А.В. Киммель // Известия РАН. Серия физическая. – 2017. – Т. 81. – С. 1193.
3. Bogdanov A. The effect of mutual order of B-cations on electronic and optical properties of strained  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  / A. Bogdanov, A. Kimmel // Материалы конференции E-MRS 2014 Spring Meeting. – 2014. – P. H-12.

4. Bogdanov A. Theoretical Modelling of the Structure of Zr-rich Lead Zirconate Titanate / A. Bogdanov, A. Mysovsky, A. Kimmel // Материалы конференции EFRE-2016, 17<sup>th</sup> RPC Tomsk. – 2016. – P. 452.

**На диссертацию и автореферат поступили отзывы:**

Официальный оппонент Втюрин Александр Николаевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН, главный научный сотрудник. Замечания: 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 полностью 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: 1. На рисунке 1.1 в качестве сегнетоэлектрических материалов приведены лишь четыре семейства ионных оксидов. На самом деле, разумеется, их гораздо больше. 2. На странице 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°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)

Официальный оппонент Базаров Баир Гармаевич, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория оксидных систем, ведущий научный сотрудник. Замечания: 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? 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.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург. Замечания: 1. Правомочно ли утверждать в первом защищаемом положении о разработке алгоритма анализа атомной структуры керамики  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ , если рассматривается только кристаллическая структура отдельного зерна и не учитывается аморфная структура межзеренных границ? 2. В работе не обсуждается вопрос о влиянии размера кубической суперъячейки-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?

Отзывы на автореферат:

1. Лисицын Виктор Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной и световой техники инженерной школы новых производственных технологий Томского Политехнического Университета. Пожелание: в свете очень разумных предположений о влиянии технологических режимов синтеза на формирование определенных фаз структуры, о влиянии многофазности структуры на свойства продолжить исследования, направленные на выяснение условий сосуществования разных фаз, вида и роли границ между ними и т.п.

2. Дунаева Елизавета Эдуардовна, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории нелинейно-оптических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН. Замечаний нет.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации** обоснован широкой известностью их достижений в области физики конденсированного состояния, наличием публикаций по данному направлению, а также способностью определить научную и практическую значимость диссертационной работы. Официальный оппонент доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Втюрин А.Н. – известный учёный в области исследования веществ, имеет более 150 научных работ. Официальный оппонент доктор физико-математических наук, доцент, Базаров Б.Г. – высококвалифицированный специалист по изучению физических свойств сложных структур, имеет более 100 научных публикаций. Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» – научное учреждение, известное в области исследования свойств многофазных структур, а кандидат технических наук Иванов В.Ю. и доктор физико-математических наук Кислов А.Н. – высококвалифицированные специалисты в области физики твердого тела.

**Диссертационный совет** отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: **разработан** алгоритм анализа атомной структуры керамик  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ , позволяющий определять их фазовый состав на основании набора структур, полученных из первых принципов; **доказано**, что пьезоэлектрические керамики составов  $PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$  и  $PbZr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$  частично сохраняют дальний порядок в подрешетке В-катионов перовскитной структуры; **показано**, что структура цирконата-титаната свинца на локальном уровне обладает низкой симметрией. В керамиках  $PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$  и  $PbZr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$  основу

структуры представляют фазы, обладающей триклинной (группа  $P1$ ) и моноклинной (группы  $Pm$ ,  $C2$ ,  $Cm$ ,  $C2mm$ ) симметрией.

**Теоретическая значимость исследования** обусловлена тем, что впервые для ряда образцов системы  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  были рассчитаны модели атомной структуры; **применительно к проблематике диссертации результативно использованы** возможности метода теории функционала плотности для моделирования и анализа равновесных структур цирконата - титаната свинца. **Изложены** аргументы, подтверждающие, что большинство атомных конфигураций в этих моделях являются низкосимметричными (классифицируются в рамках триклинной и моноклинной групп), что является результатом неоднородного распределения Zr и Ti по позициям В-катионов перовскитной структуры. **Раскрыты** особенности атомной структуры и фазового состава цирконата-титаната свинца с высоким содержанием Zr: для керамик  $PbZr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$  и  $PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$ , характерен высокий вклад одной и той же фазовой структуры с симметрией  $P1$ , которая представляет прототип дальнего порядка в PZT с высоким содержанием  $PbZrO_3$ . В области морфотропной фазовой границы (керамика  $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ ), напротив, тенденция к установлению дальнего порядка выражена слабее. Для фазовых структур, моделирующих  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ , с  $x = 0.3, 0.4, 0.5$ , были рассчитаны компоненты пьезоэлектрического тензора. **Изучены** пьезоэлектрические характеристики атомных структур, моделирующих керамику  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ , умеренными пьезоэлектрическими показателями. Основной вклад в пьезоэффект в PZT обусловлен не столько специфическими свойствами конкретных фазовых структур керамики, сколько пьезоактивностью ферроэлектрических доменных стенок и межзеренных границ моделированных объектов.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики** состоит в том, что в процессе работы был **разработан** алгоритм, позволяющий анализировать атомную структуру и фазовый состав ферроэлектрических керамических материалов из первых принципов. **Создан**

метод анализа, который может применяться для определения фазового состава цирконата-титаната свинца и материалов на его основе – твердых растворов  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PLZT),  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN),  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PZN), для которых вопрос структурных исследований на сегодняшний день также является актуальным.

**Оценка достоверности результатов исследования** выявила: высокую надежность полученных результатов, что обусловлено использованием апробированных современных методов и методик по исследованию соединений, современных компьютерных программ для моделирования и статистической обработке экспериментальных данных, контролем повторяемости результатов и анализом погрешностей.

**Личный вклад соискателя** состоит в его непосредственном участии в разработке метода, проведении расчетов, в обработке, систематизации и интерпретации полученных результатов, в подготовке публикаций по выполненной работе, а также в представлении результатов исследований на научных мероприятиях.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Богданова А.И. является законченным научным исследованием, выполненным по актуальной тематике, результаты которого имеют высокую научную и практическую значимость. Работа соответствует специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния и пункту 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а также отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

На заседании 7 февраля 2018 г. диссертационный совет Д. 212.074.04 принял решение присудить Богданову А.И. учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 8 докторов по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, участвовавших в заседании, из 26 человек,

входящих в совет, проголосовали: за – 18, против – 1, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета Д 212.074.04,

доктор физико-математических наук,

профессор



Буднев Николай Михайлович

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.074.04,

доктор физико-математических наук,

доцент

Гаврилюк Алексей Александрович

7 февраля 2018 г.