ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.326.07 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МИРЭА – РОССИЙСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (РТУ МИРЭА) МИНОБРНАУКИ РОССИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 16.12.2024 №63

О присуждении Козлову Владиславу Игоревичу ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Получение, изучение структуры и электрофизических свойств твердых растворов (1-*x*)BaTi1-yMyO3·*x*PbTiO3, M=Sn, Zr со структурой перовскита и монокристаллов Bi2Ti2O7 со структурой пирохлора»в виде рукописи по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния» принята к защите 11 октября 2024 года, протокол № 52 диссертационным советом 24.2.326.07, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), Минобрнауки РФ, Москва, 119454, проспект Вернадского, 78. Состав диссертационного совета утвержден в количестве 22 человек приказом от 26.01.2023 (№ 86/нк).

Соискатель Козлов Владислав Игоревич, 29.05.1997 года рождения, гражданин Российской Федерации. В 2021 году соискатель окончил РТУ МИРЭА, присвоена квалификация «магистр» по направлению подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника». Кандидатские экзамены сданы в 2023–2024 годах в РТУ МИРЭА. В настоящее время является аспирантом 4-ого года обучения по направлению подготовки 11.06.01 Электроника, радиотехника и системы связи в РТУ МИРЭА, а также является младшим научным сотрудником Лаборатории новых функциональных материалов РТУ МИРЭА, специализирующейся на получении и исследовании новых материалов для современной электроники.

Диссертационная работа выполнена на кафедре наноэлектроники института перспективных технологий и Индустриального программирования федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

**Научный руководитель** – доктор технических наук, профессор Буш Александр Андреевич, директор научно-исследовательского института материалов твердотельной электроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет».

**Официальные оппоненты**:

1. Политова Екатерина Дмитриевна, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории функциональных нанокомпозитов Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН;

2. Костишин Владимир Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии материалов электроники Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет МИСИС» (НИТУ МИСиС), член-корреспондент Академии инженерных наук РФ.

**дали положительные отзывы на диссертацию.**

**Ведущая организация –** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» **в своем положительном отзыве**, составленном Вербенко Ильей Александровичем, доктором физико-математических наук, директором Научно-исследовательского института физики ФГАОУ ВО ЮФУ, и утвержденном А.В. Метелица, доктором химических наук, первым проректором ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», указала, что диссертационная работа была рассмотрена и получила положительную оценку на научном семинаре Научно-исследовательского института физики ФГАОУ ВО ЮФУ (протокол №7 от 17.10.2024). Тематика диссертационной работы и полученные в ней результаты соответствует пунктам 1 и 7 Паспорта специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния», определяющим, в том числе, теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических соединений в кристаллическом (моно- и поликристаллическом) состоянии в зависимости от их химического состава и температуры; экспериментальные измерения кристаллической структуры твердых тел. Автореферат диссертации Козлова В.И. соответствует требованиям ВАК РФ и в полной мере отражает содержание диссертации. Диссертационная работа Козлова В.И. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости отвечает критериям Положения о присуждении учёных степеней (п.9–п.14), утвержденного постановлением Правительства Российской федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (ред. от 25.01.2024), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Козлов Владислав Игоревич, несомненно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Соискатель имеет 22 опубликованные работы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и входящих в международные базы данных цитирования Web of Science и Scopus, основные результаты, вошедшие в диссертационную работу, опубликованы в 6 научных статьях, вклад соискателя в которые является определяющим. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Результаты диссертационной работы прошли апробацию на 6 всероссийских и международных конференциях. Научные работы по теме диссертации:

1. Спицин А.И., Буш А.А., **Козлов В.И.**, Степанов А.В., Каменцев К.Е., Тищенко Э.А. Эволюция диэлектрических свойств твердых растворов (1–*x*)Ba(Ti0,75 Sn0,25)O3∙*x*PbTiO3 при изменении их состава. Неорганические материалы. 2020. Т.55. №3. С.311–318. DOI: 10.1134/S0002337X20020165.

2. M.V. Talanov, E.V. Glazunova, **V.I. Kozlov**, S.P. Kubrin, A.A. Bush, V.M. Talanov, K.E. Kamentsev. Dielectric Properties of bismuth-containing pyrochlores: a comparative analysis. J. Advance Dielectrics. 2021. V.11. No4–5. Article ID 2160017 (7 pages). DOI: [10.1142/S2010135X21600171](http://dx.doi.org/10.1142/S2010135X21600171).

3. A. Bush, **V. Kozlov**, A. Stepanov, V. Sirotinkin.Solid solutions of the (1–*x*)Ba(Ti0.50Sn0.50)O3 *x*PbTiO3 system: preparation, structural and dielectric characterization. Ceramics International. 2021. V.47. No22. P.32243–32251. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.08.119.

4. M.V. Talanov, A.A. Bush, V.P. Sirotinkin, **V.I. Kozlov**. Structural origin of diffuseness enhancement of ferroelectric phase transition in (1–*x*)BaTi0.95Zr0.05O3–*x*PbTiO3 ceramics. Acta Materialia. 2022. V.227. 117734 (10 pages).

5. V. Sirotinkin, A. Bush, **V. Kozlov**. Structural study of ceramic samples of the PbTiO3 – BaTiO3 – BaZrO3 system with a high PbTiO3 content: the Rietveld method. Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials 2023. V.238. No1-2. P.39–46. DOI: 10.1515/zkri-2022-0028.

6. M.V. Talanov, L.A. Avakyan, **V.I. Kozlov**, S.A. Ivanov, A.I. Stash, E.S. Zhukova, B.P. Gorshunov, A.A. Bush. Relaxor unveils geometrical frustration. Acta Materialia. 2024. V.277. 120172 (10 p.). DOI: 10.1016/j.actamat.2024.120172.

На автореферат диссертации поступило 6 отзывов, **все отзывы положительные**:

1. От А.С. Ногая, доктора физико-математических наук, профессора кафедры радиотехники электроники и телекоммуникации Казахстанского АТИУ им. Сейфулина. Отмечается, что диссертационная работа Козлова В.И. выполнена на хорошем уровне, соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сам автор заслуживает присвоения искомой ученой степени. В отзыве присутствуют замечания:

а) Формулировку выводов по работе целесообразно изложить в более сжатой форме.

б) Отдельные иллюстрации в автореферате выполнены с отклонением от ГОСТ.

2. От В.П. Тарасовского, кандидата технических наук, советника генерального директора ООО «Научно-технический центр «Бакор». В отзыве присутствуют замечания:

а) Стр. 9. Шихта для синтеза была приготовлена перемешиванием соответствующих смесей исходных компонентов в агатовой ступке в среде этилового спирта. Размер частиц исходных порошков?

б) Обжиг шихты проводили в течение ~8 ч с несколькими промежуточными охлаждениями и перетираниями. Чем можно объяснить такую сложную технологию синтеза порошков?

в) Продукты обжига измельчали и формовали в цилиндрические диски под давлением 15 МПа. Размер частиц порошка после измельчения? На основании каких предпосылок выбрано удельное давление прессования?

г) Спекание дисков проводили в течение 2–4 ч при температурах TS=1250-1650 оС, которые были на ~50 оС выше температур обжига образцов соответствующих составов. Размер кристаллов в образцах после обжига?

Отмечается, что диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне. Сделанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертации.

3. От М.А. Мараховского, кандидата технических наук, доцента кафедры информационных и измерительных технологий, начальника сектора института высоких технологий и пьезотехники ЮФУ. Отзыв положительный, замечания отсутствуют.

4. От С.В. Николаевой, доктора технических наук, профессора кафедры физики им. В.А. Фабриканта института радиотехники и электроники ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт». Серьезных замечаний по содержанию и оформлению автореферата диссертации нет, в качестве замечаний отмечается:

а) В разделе «Актуальность темы» и далее по тексту диссертант ссылается на работы других авторов, перечень которых приводит на стр. 21 – 22. Это материал литературного обзора диссертации, который не следовало бы выносить в автореферат. Достаточным является упоминание имен ученых. Однако не лишним было бы привести пункты Паспорта специальности, которым соответствует данная диссертация.

б) В 4-м пункте научной новизны (стр. 5) автор говорит о механизме «размытия зависимости 1(T)», в то время как ни здесь, ни ранее не упоминает, что подразумевается под этим символом.

в) Большинство приведенных в автореферате формул не выделяются ни отдельной строкой, ни абзацем, ни номером, а сливаются с текстом, что не является комфортным для читателя и может в его восприятии ошибочно снижать их значимость.

г) В разделе «Результаты диэлектрических измерений» (стр. 13) одна из эмпирических формул, приведенных в центре строки отдельным абзацем, содержит квадратные скобки. Из представленного материала непонятен их смысл.

д) Не все приведенные в формулах обозначения расшифрованы автором. Так, например, в законе Фогеля-Фулчера на стр. 11 не сказано, что понимается под *k*B, а в эмпирическом соотношении Фогеля-Фулчера на стр. 16 – что понимается по *k*.

е) В формулах Фогеля-Фулчера на стр. 11 и 16 величина *k* и *k*B – это одно и то же? Если да, то почему они имеют разное обозначение?

ж) Как было упомянуто в замечании 1, по тексту автореферата диссертант много ссылается на работы других авторов, не концентрируя внимания и не делая акцент на личных разработках. В связи с этим сложно провести грань конкретного его вклада в данном исследовании.

з) Имеют место пунктуационные ошибки. Так, в первой строке последнего абзаца на стр. 10 поставлена запятая, являющаяся в данном случае лишней.

Однако отмеченные в автореферате недостатки не влияют на теоретические и практические результаты диссертации.

5. От Д.К. Палчаева, доктора физико-математических наук, профессора, и.о. заведующего кафедрой физики и наносистем ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет». Отзыв положительный, замечания отсутствуют.

6. От А.И. Смирнова, члена-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, главный научного сотрудника и Л.Е. Свистова, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН. Отзыв положительный, замечания отсутствуют.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой профессиональной квалификацией и наличием признанных достижений в областях, соответствующих тематике представляемой работы.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

1. Впервые определены условия и концентрационные пределы образования новых твердых растворов со структурой перовскита в тройной системе
(1–*x*)Ba(Ti1–ySny)O3∙xPbTiO3. Синтезированы керамические образцы твердых растворов, в рассматриваемой системе установлено положение фазовой границы между кубическими и тетрагональными твердыми растворами (при 0.17<*x*<0.33; 0.36<*x*<0.48; 0.43<*x*<0.53 и 0.52<*x*<0.63 для *y*=0.25, 0.50, 0.75 и 1 соответственно), получены данные о сосуществующих в образцах фазах в области фазовой границы.

2. Получены новые данные о влиянии состава твердых растворов (1–*x*)Ba(Ti1–ySny)O3∙*x*PbTiO3 на их кристаллическую структуру и электрофизические свойства. В данной тройной системе впервые выявлен и изучен кроссовер между сегнетоэлектрическим и сегнетоэлектрическим-релаксорным состояниями, определены составы, проявляющие возвратные сегнетоэлектрические-релаксорные свойства, прослежена эволюция диэлектрических свойств твердых растворов с увеличением в них содержания BaSnO3 в последовательности: сегнетоэлектрические → сегнетоэлектрические с размытым фазовым переходом → сегнетоэлектрические + сегнетоэлектрические-релаксорные (возвратные сегнетоэлектрические-релаксорные) → сегнетоэлектрические-релаксорные → свойства дипольного стекла → свойства линейных диэлектриков типа BaSnO3.

3. Впервые построены серии *х*–*Т* фазовых диаграмм разрезов системы (1–*x*)Ba(Ti1–ySny)O3∙*x*PbTiO3 с *y*=0.10, 0.25, 0.50, 0.75 и 1, представляющие концентрационные зависимости симметрии и параметров элементарной ячейки твердых растворов, их точки Кюри и характерных температур релаксационных максимумов, величин диэлектрической проницаемости 1 в максимумах и при комнатной температуре.

4. В твердых растворах (1–*x*)Ba(Ti0.95Zr0.05)O3∙*x*PbTiO3 выявлен новый структурный механизм сильного размытия сегнетоэлектрического фазового перехода при *x*=0.30, который заключается в конкуренции между полярными смещениями катионов A и B структуры перовскита при смене с концентрацией твердых растворов сегнетоактивной подрешетки B (при *x*<0.30) на A (при *x*>0.30). Этот механизм принципиально отличается от механизма размытия температурной зависимости диэлектрической проницаемости 1(*T*) в сегнетоэлектриках-релаксорах, связанного с флуктуациями состава из-за атомного беспорядка.

5. Определены и оптимизированы условия выращивания монокристаллов Bi2Ti2O7 со структурой пирохлора в алундовых тиглях; методом раствор-расплавной кристаллизации выращены монокристаллы этой фазы размерами до 3х12х12 мм.

6. Впервые в широком диапазоне температур (5–300 К) и частот (25 Гц–1 МГц, 0.2–30 ТГц) исследованы диэлектрические свойства монокристаллов Bi2Ti2O7 со структурой пирохлора и показано, что их релаксорное поведение связано с коррелированными температурно-активированными прыжковоподобными движениями катионов Bi3+ между смещенными из центра позициями Вайкоффа *96g* или *96h* пр. гр. *Fd-3m*.

7. На примере кристаллов Bi2Ti2O7 впервые установлена возможность возникновения сегнетоэлектрических-релаксорных свойств, связанная не с наличием структурного беспорядка как в классическом сегнетоэлектрике-релаксоре PbMg1/3Nb2/3O3, а с наличием геометрической фрустрации кристаллической структуры.

**Научная значимость** диссертационной работы заключается в том, что в ней получен целый ряд новых научных результатов: синтезированы новые твердые растворы (1–*x*)Ba(Ti1–ySny)O3∙*x*PbTiO3, впервые изучены особенности их структурных, диэлектрических и пироэлектрических характеристик, определены изменения диэлектрических состояний твердых растворов с изменением их химического состава; в системе твердых растворов (1–*x*)Ba(Ti0.95Zr0.05)O3∙*x*PbTiO3 выявлен новый структурный механизм сильного размытия сегнетоэлектрического фазового перехода; впервые установлена возможность возникновения сегнетоэлектрических-релаксорных свойств в кристаллах Bi2Ti2O7, связанная не с наличием структурного беспорядка как в известных сегнетоэлектриках-релаксорах, а с наличием геометрической фрустрации кристаллической структуры.

**Участие в научных проектах**. Научные исследования соискателя проводились в рамках проектов 3.1099.2017/ПЧ «Структурные, электрофизические и магнитные исследования новых металлооксидных фаз с особыми физическими свойствами», 2017–2019 гг. и FSFZ–2023–0005 «Новые материалы и новые физические эффекты для создания перспективных устройств электронной компонентной базы», 2020–2024 гг., выполняемых в рамках Государственных заданий Минобрнауки РФ высшим учебным заведениям в сфере научной деятельности; проекта FSFZ–2022–0007 «Разработка полифункциональных пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрических материалов для новых перспективных устройств электронной техники», выполняемого в рамках создания лаборатории под руководством молодых перспективных исследователей, 2022–2024 гг., а также в рамках гранта РНФ № 22-72-10022 по теме «Ротационные искажения в многоподрешеточных кристаллах: дизайн функциональных материалов с управляемыми физическими свойствами». Соискатель Козлов В.И. удостоен 04.2024 – 09.2025 гг. стипендии Президента РФ по приоритетным направлениям, а также диплома за лучший доклад сессии «Молодежные лаборатории в области микроэлектроники» школа молодых ученых Российский форум микроэлектроника, Федеральная территория «Сириус» 16-25 сентября 2024 г.

**Практическая значимость диссертационной работы** определяется тем, что исследуемые в ней объекты относятся к перспективным материалам электронной техники (сегнетоэлектрическим, пьезо- и пироэлектрическим, электрострикционным и др.). Результаты работы по синтезу образцов с сегнетоэлектрическими и родственными свойствами, по исследованию их структурных и электрофизических характеристик позволяют получать образцы, которые могут использоваться при создании новых диэлектрических и пьезоэлектрических материалов, а также для обеспечения образцами актуальных научных и прикладных исследований. В частности, определены области составов образцов системы (1–*x*)Ba(Ti1–ySny)O3∙*x*PbTiO3, которые имеют высокие значения диэлектрической проницаемости, пьезо- и пироэлектрических характеристик, низкие величины тангенса угла диэлектрических потерь и температурного коэффициента диэлектрической проницаемости в области комнатной температуры. Они перспективны для создания конденсаторных материалов, диэлектрических антенн, актюаторов и др. Результаты диссертационной работы могут также использоваться в качестве справочного материала при разработке новых материалов электронной техники.

Результаты работы используются в учебном процессе РТУ МИРЭА при чтении курсов лекций «Физико-химические основы технологических процессов электронной компонентной базы» и «Физическая химия материалов микроэлектроники».

**Достоверность и обоснованность основных результатов** и выводов диссертационной работы обеспечивалась использованием различных дополняющих друг друга современных апробированных экспериментальных методов исследований и метрологически аттестованной измерительной аппаратуры; проведением многократных повторных измерений экспериментальных образцов, подтверждающих воспроизводимость результатов; согласием полученных экспериментальных результатов с известными из литературы данными, а также теоретическими расчетами**.**

**Личный вклад автора**. Постановка цели и задач исследования, анализ и обобщение полученных результатов проведены диссертантом совместно с научным руководителем. Автор лично провел основные эксперименты по определению режимов синтеза керамики и монокристаллов, получению образцов, их рентгенографическим, термогравиметрическим, диэлектрическим, пьезо- и пироэлектрическим исследованиям. Планирование исследований, теоретический анализ, обработка и интерпретация результатов экспериментов по детальному рентгеноструктурному анализу твердых растворов методом Ритвельда, по рентгеноструктурному анализу монокристаллов Bi2Ti2O7.

В обсуждении диссертационной работы приняли участие: Е.Д. Мишина, М.С Блантер, К.А. Воротилов, Л.Ю. Фетисов, В.Г. Костишин, В.К. Битюков. Соискатель Козлов В.И. ответил на все задаваемые ему в ходе заседания вопросы, а также на замечания ведущей организации и оппонентов, в большинстве случаев привел собственную аргументацию, с рядом замечаний согласился.

**Заключение**. На заседании 16.12.2024 диссертационный совет пришел к заключению, что диссертация Козлова Владислава Игоревича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, соответствующую всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук согласно пп. 9-14 Положения ВАК РФ «О присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г. по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния» (физико-математические науки). В ней решена актуальная научная задача из области «Физики конденсированного состояния»: впервые синтезированы и изучены твердые растворы систем (1-*x*)BaTi1-yMyO3·*x*PbTiO3, M=Sn, Zr со структурой перовскита, а также монокристаллов Bi2Ti2O7 со структурой пирохлора, получены новые данные об их кристаллической структуре и электрофизических свойствах, выявлен новый механизм уширения сегнетоэлектрического фазового перехода в (1–*x*)Ba(Ti0.95Zr0.05)O3∙*x*PbTiO3, впервые установлена возможность возникновения в кристаллах Bi2Ti2O7 сегнетоэлектрических-релаксорных свойств, связанная с наличием геометрической фрустрации кристаллической структуры. В связи с вышеизложенным присудить Козлову Владиславу Игоревичу ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 5 докторов наук по специальности диссертации, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 16, против присуждения учёной степени – 0, недействительных бюллетеней нет.

Зам. Председателя

диссертационного совета А.Н. Юрасов

Ученый секретарь

диссертационного совета Л.Ю. Фетисов

16.12.2024 г.