

На правах рукописи



Коржнева Ксения Евгеньевна

**ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НИТРАТАХ И
ХАЛЬКОГЕНИДАХ НА ИХ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА**

1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические
методы поисков полезных ископаемых

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Новосибирск -2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).

Научный руководитель:

Исаенко Людмила Ивановна Доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (г. Новосибирск)

Официальные оппоненты:

Солодовников Сергей Федорович Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск)

Филатов Станислав Константинович Доктор геолого-минералогических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного университета (г. Санкт-Петербург)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «25» сентября 2024 года в 10.00 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.050.02, созданного на базе ФГБУН ИГМ СО РАН, в конференц-зале (630090, г. Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, 3).

Отзыв в одном экземпляре, оформленный в соответствии с требованиями Минобрнауки России, просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, 3, Гаськовой О.Л. Тел./факс: +7 (383) 373-03-28; +7(383) 373-05-61 e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН ИГМ СО РАН https://www.igm.nsc.ru/images/diss/loadfiles_dzubenko/korzhneva/dis-Korzhneva.pdf.

Автореферат разослан «12» августа 2024 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
д.г.-м.н.

О.Л. Гаськова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования и степень разработанности темы. С развитием лазерных технологий возрастает потребность в высокоэффективных кристаллических функциональных материалах. Нелинейно-оптические кристаллы, в которых отсутствует центр симметрии, имеют нелинейную восприимчивость второго порядка и преобразуют частоту лазерного излучения от ультрафиолетового до среднего и дальнего инфракрасного диапазона. Такие материалы являются основными элементами в лазерных спектрометрах с широкой волновой перестройкой. Потребность в этих системах в настоящее время очень велика и возрастает с каждым годом. Например, лазерная спектрометрия позволяет осуществлять мониторинг окружающей среды, диагностировать различные заболевания путем анализа состава, выдыхаемого человеком воздуха и т. д.

По этой причине разработка принципов и алгоритмов поиска таких нелинейно-оптических кристаллов является важной и актуальной задачей. Хорошо известна методика поиска новых материалов, основанная на изменении состава. Для этого, как правило, исследуются ряды соединений и устанавливаются закономерности: состав – структура – свойства.

Радиусы и валентности катионов по-разному влияют на структурные мотивы и свойства многокомпонентных нитратов и халькогенидов, учет этих параметров важен при поиске устойчивых структур. Для фундаментальных задач необходимы исследования новых систем, где изменение катионов дает возможность выявлять закономерности образования многокомпонентных соединений, твердых растворов и получать функциональные материалы с заданными характеристиками, а также возможность переносить полученные данные на другие подобные системы. Работа направлена на выявление структурных факторов, отвечающих за нелинейно-оптические свойства, в нецентросимметричных кристаллах.

Цель работы - оценка влияния замещения катионов в структуре кристаллов на свойства многокомпонентных нитратов и халькогенидов для установления закономерностей состав – структура – свойства.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи**:

- Построение структурных карт двойных нитратов для определения областей существования centrosимметричных и неcentrosимметричных структур;
- Поиск неcentrosимметричных двойных нитратов на базе простых структур $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , NaNO_3 , RbNO_3 ;
- Разработка методик выращивания кристаллов двойных нитратов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$;
- Исследование оптических свойств полученных двойных нитратов;
- Проведение структурного анализа систем $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$, $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$ при замещении Ag на Li;
- Установление закономерностей между изменением структур и нелинейных свойств в системах $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$, $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$

Научная новизна и теоретическая значимость работы

- Построены структурные карты двойных нитратов натрия, калия, рубидия, цезия и поливалентных металлов, выделены области существования centrosимметричных и неcentrosимметричных структур.
- Впервые выращен кристалл $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ оптического качества из водных растворов в присутствии L-аргинин ацетата и определена его структура.
- Построена фазовая диаграмма системы $\text{KNO}_3\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 60°C .
- Методом Бриджмена–Стокбаргера впервые выращен монокристалл $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ оптического качества.
- Впервые показано, что особенности структур $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ обеспечивают значительную ширину запрещенной зоны и приемлемое двулучепреломление.
- По данным структурного анализа системы $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$ выделены область образования тетрагонального твердого раствора ($0 \leq x \leq 0.9$) и один член ромбического твердого раствора $\text{Li}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{GaSe}_2$.
- По данным структурного анализа системы $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$ определены области образования тетрагонального ($0 \leq x \leq 0.37$) и ромбического твердого раствора ($0.55 \leq x \leq 1$).

Практическая значимость работы

На основании структурных изменений, которые обеспечиваются полным или частичным замещением катионов в группах многокомпонентных нитратов и халькогенидов, были выделены нецентросимметричные соединения с высокими нелинейными показателями и определены закономерности состав – структура – свойства. Полученные соединения $K_2Ba(NO_3)_4$ и $Rb_2Na(NO_3)_3$ являются эффективными материалами, которые могут быть использованы для преобразования лазерного излучения в ультрафиолетовом диапазоне. Рациональная замена атомов Ag на Li в системах $LiGaSe_2$ - $AgGaSe_2$ и $LiInSe_2$ - $AgInSe_2$ позволила объединить преимущества исходных соединений и выделить составы твердых растворов, сочетающие сбалансированный комплекс параметров для эффективного их использования в среднем инфракрасном диапазоне.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Оптическое качество кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ достигается путем выращивания из водных растворов в присутствии L-аргинин ацетата, а также кристаллов $Rb_2Na(NO_3)_3$ при выращивании методом Бриджмена– Стокбаргера из состава 75% $RbNO_3$ и 25% $NaNO_3$
2. Сочетание щелочных, щелочноземельных катионов и равнобедренных NO_3 треугольников, расположенных на плоскостях симметрии, в структурах двойных нитратов $K_2Ba(NO_3)_4$ и $Rb_2Na(NO_3)_3$, обеспечивает значительную ширину запрещенной зоны и достаточное двулучепреломление, что позволяет эффективно использовать их в качестве преобразователей частоты лазерного излучения в ультрафиолетовом диапазоне
3. Составы $Li_{0.5}Ag_{0.5}GaSe_2$, $Li_{0.78}Ag_{0.22}InSe_2$, выделенные на основании структурного анализа систем $LiGaSe_2$ - $AgGaSe_2$ и $LiInSe_2$ - $AgInSe_2$, сочетают сбалансированный комплекс параметров позволяющий эффективно использовать их в качестве преобразователей частоты лазерного излучения в среднем инфракрасном диапазоне

Личный вклад автора

Использованные экспериментальные и теоретические результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии. Автору принадлежит критический анализ литературы и обоснованный выбор объектов

исследования, изучение структурных баз данных и построение структурных карт двойных нитратов. Выполнение экспериментов по выращиванию выбранных двойных нитратов и структурный анализ этих соединений проведены самостоятельно. Автором выполнен структурный анализ систем $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$ и $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$ и предложены составы со сбалансированными характеристиками. Ряд инструментальных исследований и трактовка результатов проведены совместно с д.ф.-м.н. А.П. Елисеевым; С.И. Лобановым, к.ф.-м.н. М.С. Молокеевым; д.ф.-м.н. С.А. Громиловым; к.ф.-м.н. С.В. Горяйновым, А.Ф. Курусь, д.н. Zh. Lin.

Апробация результатов работы

Основные результаты работы представлены в качестве устных и стендовых докладов на 15 российских и международных научных конференциях. Среди них Международная научная студенческая конференция МНСК (2015 – 2018), Международная Российско-Казахстанская школа-конференция «Химические технологии функциональных материалов» (2015, 2017), 17 Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии (2015), Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM (2017, 2022), Международная школа конференция молодых ученых «Нелинейная фотоника» (2018, 2022, 2023), IX Сибирская конференция молодых ученых по наукам о Земле (2018), XXII Международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых (2018) и XV симпозиум «Термодинамика и материаловедение» (2023)

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 14 статьях российских и международных журналов из текущего списка ВАК (из них 10 входит в список Web of Science) и в 15 материалах конференций и тезисах докладов.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка используемой литературы. Общий объем работы 137 страницы. Диссертационная работа содержит 68 рисунков и 20 таблиц. Список цитируемой литературы включает 162 наименований, из них 149 на иностранных языках.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю – д.т.н., вед. науч. сотр. ИГМ СО РАН Исаенко Людмиле Ивановне за руководство, помощь при выполнении работы, советы и бесконечное терпение. Также хочется поблагодарить за оказанную помощь в проведении исследований и ценные консультации д.ф.-м.н. [Кидярова Бориса Ивановича], д.ф.–м.н., вед. науч. сотр. ИГМ СО РАН Елисеева Александра Павловича, Лобанова Сергея Ивановича, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. ИФ СО РАН Молокеева Максима Сергеевича, д.ф.-м.н., зав. лаб. ИНХ СО РАН Громилова Сергея Александровича, науч. сотр. ИГМ СО РАН Курусь Алексея Федоровича, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. ИГМ СО РАН Горяйнова Сергея Владимировича, д.н. Zheshuai Lin Technical Institute of Physics and Chemistry CAS, д.т.н., зав. лаб. ИГМ СО РАН Коха Александра Егоровича.

Работа выполнена при поддержке грантов: РФФИ №18-32-00359; РНФ №19-12-00085 и государственного задания ИГМ СО РАН

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении диссертационной работы обоснованы актуальность выбранной темы, определены основные цели и задачи работы, сформулированы научная новизна, практическая значимость и защищаемые положения.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

В природе простые нитраты крайне мало распространены. Большое разнообразие халькогенидов чаще всего встречается в различных рудах в виде соединений цинка, меди, железа, свинца, молибдена (сфалерит, киноварь, галенит, молибденит).

Проведенный поиск по опубликованным базам данных не обнаружил сведений о существовании двойных нитратов в природе. Поэтому возникла необходимость изучения свойств уже известных синтетических двойных нитратов. В результате проведенного анализа литературных данных было выявлено, что двойные нитраты в основном образуются сочетанием катионов щелочных, щелочноземельных металлов друг с другом, с *d*- и *f*-металлами IV, V, VI и VII периодов и редкоземельными элементами (РЗЭ). Для изучения изменения структур двойных нитратов, были подобраны

катионы, которые максимально отличаются и оптимально искажают положение треугольных нитратных групп. Это разновалентные катионы с близкими радиусами (K^+ , Ba^{2+}), и изовалентные катионы с разными радиусами (Rb^+ , Na^+).

Для лучшего понимания взаимодействия состав – структура – свойства нами были исследованы изначально соединения с простыми треугольными группами, а затем более сложные системы с тетраэдрами. Типичными материалами первой группы являются нитраты, которые прозрачны в ультрафиолетовом диапазоне, а второй – халькогениды, которые прозрачны в среднем инфракрасном диапазоне.

Известно, что для селенидов край пропускания сдвинут в область более длинных волн в инфракрасном диапазоне, они характеризуются большими нелинейными коэффициентами и более низкой температурой плавления по сравнению с сульфидами. Поэтому многокомпонентные селениды были выбраны в качестве объектов исследования.

ГЛАВА 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

В главе 2 описаны методы выращивания кристаллов из водных растворов, из раствора-расплава и методом Бриджмена–Стокбаргера. Рентгеноструктурным и рентгенофазовым анализом проводили идентификацию кристаллических фаз двойных нитратов $K_2Ba(NO_3)_4$, $Rb_2Na(NO_3)_3$ и многокомпонентных халькогенидов в системах $LiGaSe_2$ - $AgGaSe_2$, $LiInSe_2$ - $AgInSe_2$.

Для кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ и $Rb_2Na(NO_3)_3$ был проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) с помощью синхронного термоанализатора Netzsch STA 449C Jupiter и Thermoscan-2. Спектры оптического пропускания этих кристаллов измерены с помощью спектрофотометров PC 2501 фирмы Shimadzu в ультрафиолетовом – видимом - ближнем инфракрасном диапазоне и ИК-Фурье-спектрометра Infracum FT801 в среднем инфракрасном диапазоне.

Расчеты ширины запрещенной зоны, двулучепреломления и коэффициента генерации второй гармоники для двойных нитратов и многокомпонентных халькогенидов были проведены с помощью программы CASTEP. Для систем $Li_xAg_{1-x}GaSe_2$ и $Li_xAg_{1-x}InSe_2$

экспериментально были оценены эффективности генерации второй гармоники методом Курца и Перри.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ НИТРАТОВ

Структурные карты двойных нитратов

Двойные нитраты в основном образуются сочетанием катионов щелочных, щелочноземельных металлов друг с другом, с *d*- и *f*-металлами IV, V, VI и VII периодов и редкоземельными элементами. По форме NO₃ треугольника и положению атома азота в структурах centrosимметричных двойных нитратов, было выявлено, что разносторонние NO₃ треугольники располагаются в общей позиции или на плоскости симметрии. В то время как, равнобедренные NO₃ треугольники находятся на плоскости симметрии или на оси второго порядка, а равносторонние - только на оси третьего порядка. По форме NO₃ треугольника и положению атома азота в структурах неcentrosимметричных двойных нитратов, было показано, что разносторонние NO₃ треугольники располагаются в общей позиции, а равнобедренные NO₃ треугольники - на плоскости симметрии или на оси второго порядка. Почти все обнаруженные неcentrosимметричные соединения обладают разносторонними NO₃ треугольниками, кроме Rb₂Na(NO₃)₃ и K₂Ba(NO₃)₄, поэтому подробно были изучены именно эти соединения.

По данным из открытых структурных баз Springer, Crystallography open database были построены структурные карты centrosимметричных и неcentrosимметричных двойных нитратов натрия, калия, рубидия и цезия (рис. 1). Структурные карты – это графики зависимости эффективных ионных радиусов В от размера полиэдров катиона А (среднее значение длин связей <A-O>).

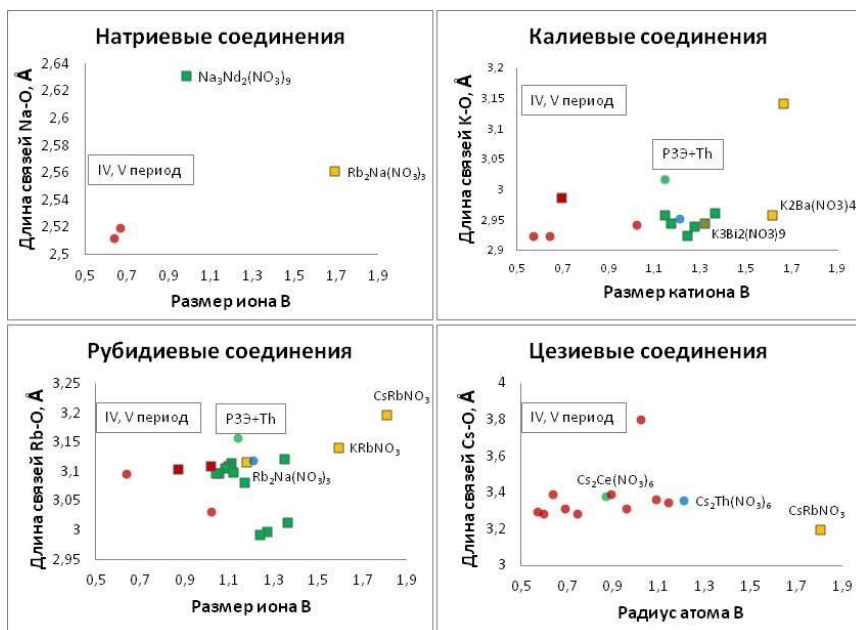


Рисунок 1. Структурные карты нецентросимметричных и центросимметричных двойных нитратов $\text{A}_x\text{B}_y(\text{NO}_3)_z$. Обозначения: IV, V период – *d, f*-металлы IV и V периода, PЗЭ+Th – редкоземельные элементы и технеций, квадраты – нецентросимметричные, круги – центросимметричные соединения.

Для калиевых соединений можно выделить три поля по размерам катионов. Первое - с маленьким размером катиона В, в котором наблюдаются калиевые центросимметричные соединения с *d*- и *f*-элементами IV, V периода (Cu, Ag, Pd) и одно нецентросимметричное соединение $\text{K}_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_4$. Второе поле со средним размером катиона В, в котором обнаружены как центросимметричные, так и нецентросимметричные соединения с PЗЭ и $\text{K}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$. Из-за своей структурной схожести с $\text{K}_3\text{M}_2(\text{NO}_3)_9$ (M=La, Ce, Pr, Nd, Sm) в эту область также попало соединение $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_9$. В третьей области наблюдаются только калиевые нецентросимметричные соединения с Rb и Ba.

Отдельно выделить поля по размеру катионов для рубидиевых соединений очень сложно, поскольку наблюдаются пересечения областей. Область, в которой второй катион В является

d-элементом IV или V периода, пересекается с той, в которой катион В представлен редкоземельными элементами и Th. При этом поле с редкоземельными элементами и Th пересекается с областью, где катион В представлен щелочными элементами. Для цезиевых соединений можно выделить поле, в которое входят соединения с катионом В, представленным *d*-элементами IV и V периода, а также соединения $\text{Cs}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ и $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Отдельно от них наблюдается твердый раствор $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{NO}_3$.

Найденные нецентросимметричные соединения, сочетающие в себе только щелочные/щелочноземельные катионы, образуют в основном твердые растворы и всего два двойных соединения $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$.

Рост кристаллов и их структура

Проведено три серии опытов по выращиванию кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$. В первой серии кристаллы были выращены из чистых водных растворов при постоянной температуре. На основе полученных данных построена фазовая диаграмма системы $\text{KNO}_3\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 60°C . Во второй серии кристаллы были выращены из раствора–расплава, соответствующего эвтектике E_1 ($\text{LiNO}_3\text{-}31\%$, $\text{CsNO}_3\text{-}33\%$, $\text{KNO}_3\text{-}36\%$). По данным ДТА было установлено, что около 197.3°C это соединение разлагается на чистые нитраты бария и калия. Оптически прозрачные кристаллы $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ впервые были выращены из водных растворов в присутствии L-аргинин ацетата ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$) в третьей серии (рис. 2а).



Рисунок 2. (а) Прозрачный кристалл $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$; (б) монокристалл $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$.

В процессе исследования обнаружено, что существующие фазовые диаграммы системы $\text{RbNO}_3\text{-NaNO}_3$ не корректны, поэтому были использованы разные составы расплавов: 68% RbNO_3 – 32% NaNO_3 и 75% RbNO_3 – 25% NaNO_3 . Кристаллы $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ были выращены методом Бриджмена-Стокбаргера. Из первого состава была получена смесь кристаллов, из второго - монокристалл $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ (**рис. 26**). По данным ДТА выявлено, что соединение $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ плавится при 210°C.

Кристаллическая структура $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ была впервые определена с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Соединение $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе $I\bar{4}2m$ с параметрами элементарной ячейки $a=b=8.3126(7)$ Å, $c=7.7711(6)$ Å, $V=536.988$ Å³.

В кристаллах $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ треугольник NO_3 является равносторонним, в ромбических кристаллах KNO_3 – равнобедренным. Комбинирование катионов из двух этих структур обеспечивает формирование структуры $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ с равнобедренным NO_3 треугольником (**рис. 3**). При этом координационное число К меняется от 9 (в простом KNO_3) до 12 (в $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$), в результате чего эффективные ионные радиусы Ba^{2+} и K^+ становятся близки.

Соединение $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ кристаллизуется в ромбической пространственной группе $Pmc2_1$ с параметрами ячейки $a=5.327(5)$ Å, $b=9.079(4)$ Å, $c=9.718(6)$ Å, $V=470.00(57)$ Å³. Было обнаружено, что в структуре RbNO_3 наблюдаются три разносторонних NO_3 треугольника, в структуре NaNO_3 - один равносторонний треугольник. Комбинирование катионов из двух этих структур обеспечивает формирование нецентросимметричной структуры $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ с тремя равнобедренными NO_3 треугольниками (**рис. 4**).

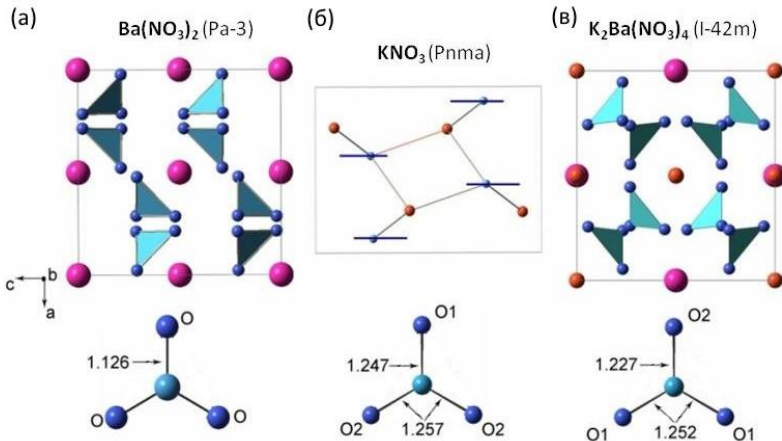


Рисунок 3. Элементарные ячейки и NO_3 -треугольники для (а) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, (б) KNO_3 и (в) $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ в плоскости ac .

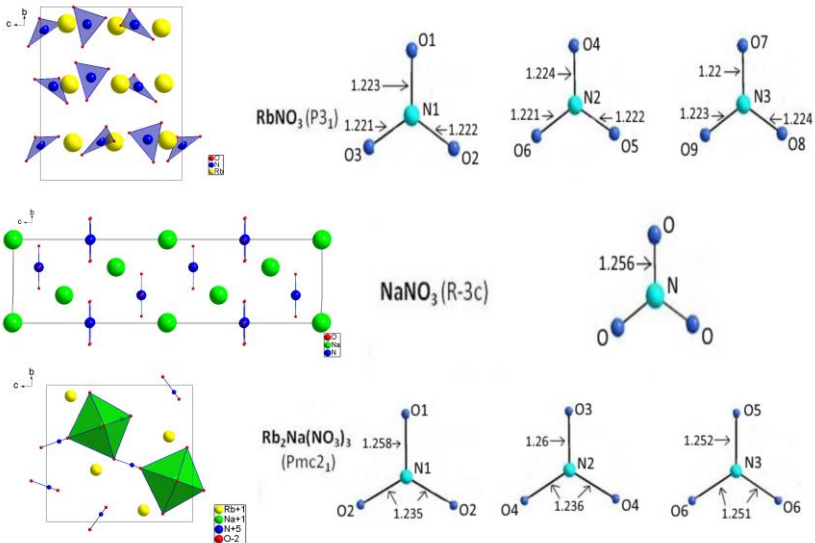


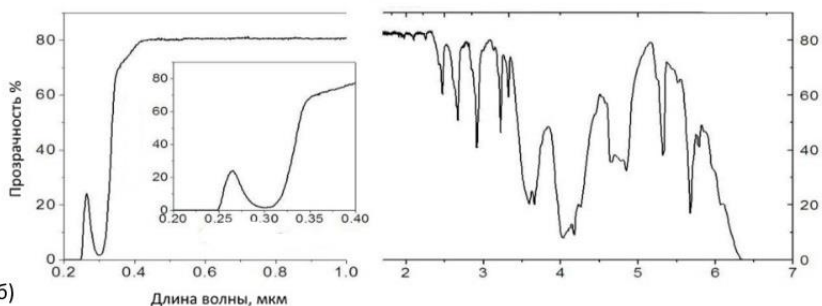
Рисунок 4. Структуры элементарных ячеек и NO_3 группы в RbNO_3 , NaNO_3 и $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ в плоскости bc

Оптические и нелинейные свойства

Кристалл $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ прозрачен от 0.2 до 2.2 мкм, $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ – от 0.22 мкм до 3 мкм (рис. 5). Небольшой пик

поглощения с максимумом около 0.3 мкм характерен как для простых нитратов, так и для наших соединений. Экспериментальные и теоретические данные ширины запрещенной зоны $K_2Ba(NO_3)_4$ – $E_{g_{\text{эксп}}}=4.94$ эВ, $E_{g_{\text{расч}}}=4.85$ эВ, $Rb_2Na(NO_3)_3$ – $E_{g_{\text{эксп}}}=5.08$ эВ, $E_{g_{\text{расч}}}=4.98$ эВ. Теоретически были рассчитаны двулучепреломление $\Delta n_{K_2Ba(NO_3)_4}=0.057$, $\Delta n_{Rb_2Na(NO_3)_3}=0.228$ и коэффициенты нелинейности второго порядка $d_{36(K_2Ba(NO_3)_4)}=-2.44$ пм/В, $d_{31(Rb_2Na(NO_3)_3)}=-3.08$ пм/В, $d_{32(Rb_2Na(NO_3)_3)}=-0.98$ пм/В, $d_{33(Rb_2Na(NO_3)_3)}=0.05$ пм/В. Таким образом, полученные кристаллы являются эффективными материалами для преобразования лазерного излучения в ультрафиолетовом диапазоне.

(а)



(б)

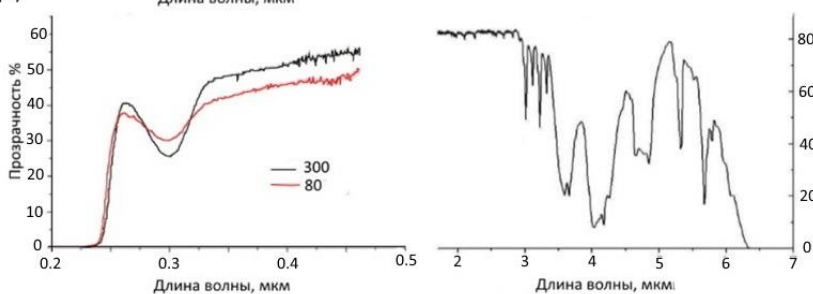


Рисунок 5. Спектры пропускания (а) $K_2Ba(NO_3)_4$ и (б) $Rb_2Na(NO_3)_3$

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

Для лучшего понимания влияния катионов на структурные мотивы вначале были исследованы соединения с простыми треугольными группами, а затем перешли к более сложным системам с тетраэдрами. Зависимость изменения структурных

мотивов и нелинейных свойств проявляется наиболее ярко при изучении халькогенидных рядов.

В системе $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$ структурно изучены тетрагональный твердый раствор $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$) и один член ромбического твердого раствора $\text{Li}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{GaSe}_2$ (рис. 6). Небольшое содержание Ag в LiGaSe_2 провоцирует сильный сдвиг Li к ребру Se(1)-Se(2), что приводит к дальнейшему переходу от тетрагональной ($I\bar{4}2d$) структуры в ромбическую ($Pna2_1$).

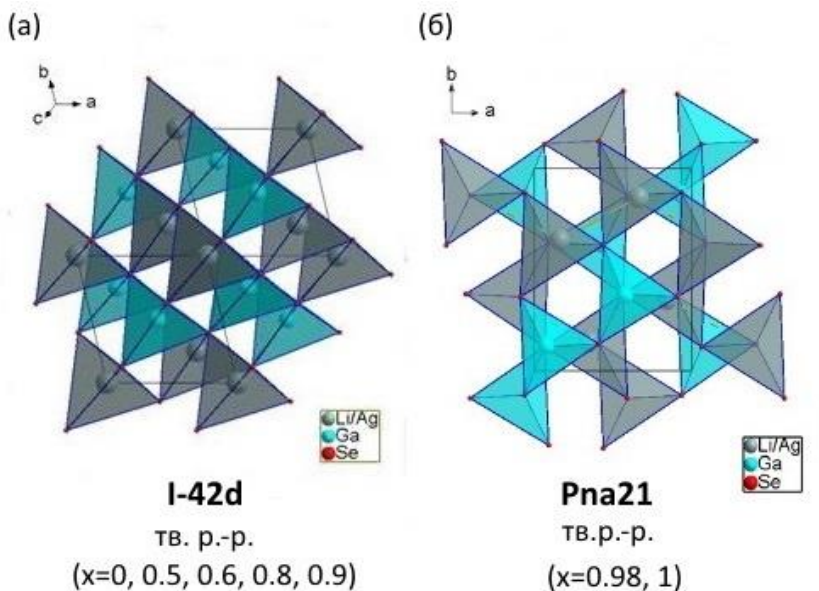


Рисунок 6. Структура (а) тетрагонального твердого раствора $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$) и (б) ромбического твердого раствора $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($x=0.98, 1$)

При исследовании зависимости длин связей Ga-Se и Ag(Li)-Se от содержания Li было замечено, что в тетрагональном твердом растворе длины связей Ag(Li)-Se больше, чем Ga-Se (рис. 7), размер тетраэдра GaSe_4 практически не изменяется («жесткий»). В то же время размер тетраэдра Li(Ag)Se_4 уменьшается при увеличении содержания Li, что свидетельствует о его более «гибком» поведении.

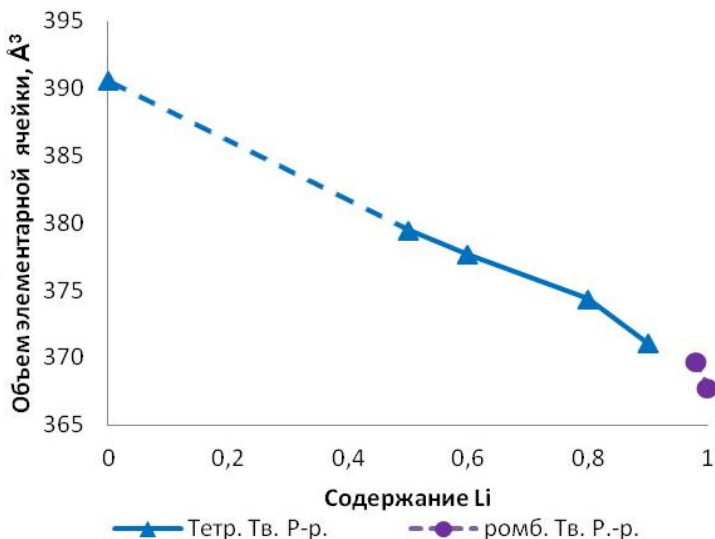


Рисунок 7. Размеры тетраэдров $\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4$ и GaSe_4 .

Измерение углов $\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se-Ga}$ показало, что для тетрагонального твердого раствора характерно постепенное увеличение угла $\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se-Ga}$. Был введен критерий искажения тетраэдров f , который является отклонением положения Se в нашей структуре от идеальной структуры ZnSe . Было выявлено, что нелинейность хорошо коррелирует со степенью искажения тетраэдров. Максимальное значение коэффициента нелинейности наблюдается при $x=0,8$, что соответствует наибольшему искажению структуры (f) (рис. 8). При таком этом наблюдается малое значение двулучепреломления. Уменьшение концентрации Li позволяет найти компромисс между двулучепреломлением и коэффициентом нелинейности. Таким образом, был выделен состав $\text{Li}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{GaSe}_2$, сочетающий сбалансированный комплекс параметров.

Проведенные исследования показали, что замещение Ga на In существенно изменяет структуру и свойства кристаллов. В ряду $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ можно выделить тетрагональный твердый раствор ($0 \leq x \leq 0,37$) и ромбический твердый раствор ($0,55 \leq x \leq 1$) (рис. 9).

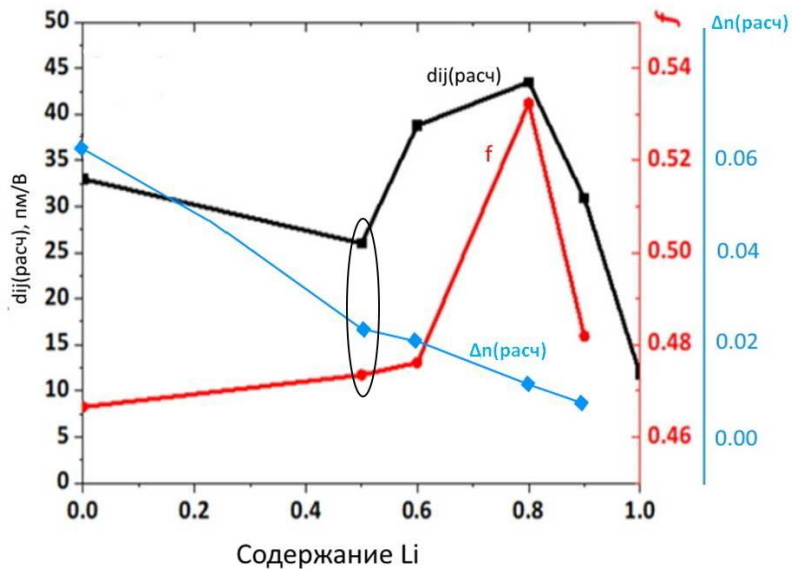


Рисунок 8. Зависимость нелинейных коэффициентов (d_{ij}), искажение тетраэдров f и значения двулучепреломления в кристаллах твердых растворов $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($x=0, 0.5, 0.6, 0.8, 0.9, 1$).

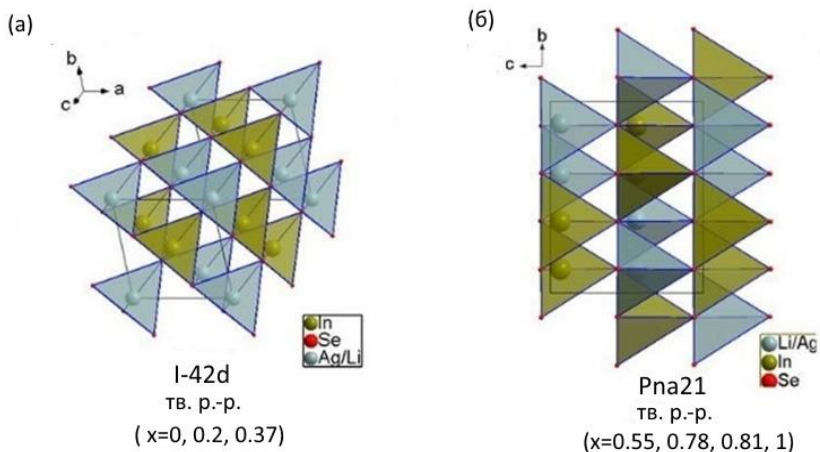


Рисунок 9. Структуры (а) тетрагонального твердого раствора $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ (при $x=0, 0.2, 0.37$); (б) ромбического твердого раствора $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ (при $x=0.55, 0.78, 0.81, 1$)

По мере увеличения Li от чистого AgInSe_2 до LiInSe_2 размер тетраэдров $\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4$ уменьшается («гибкий»), в то время как, размер тетраэдров InSe_4 практически не изменяется («жесткий»). В соединениях $\text{Li}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}\text{InSe}_2$ и $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$ размеры тетраэдров становятся очень близкими (рис. 10). Когда $\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4$ тетраэдр становится больше InSe_4 тетраэдра, ромбическая фаза становится менее стабильной, что приводит к образованию тетрагональных кристаллов $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$.

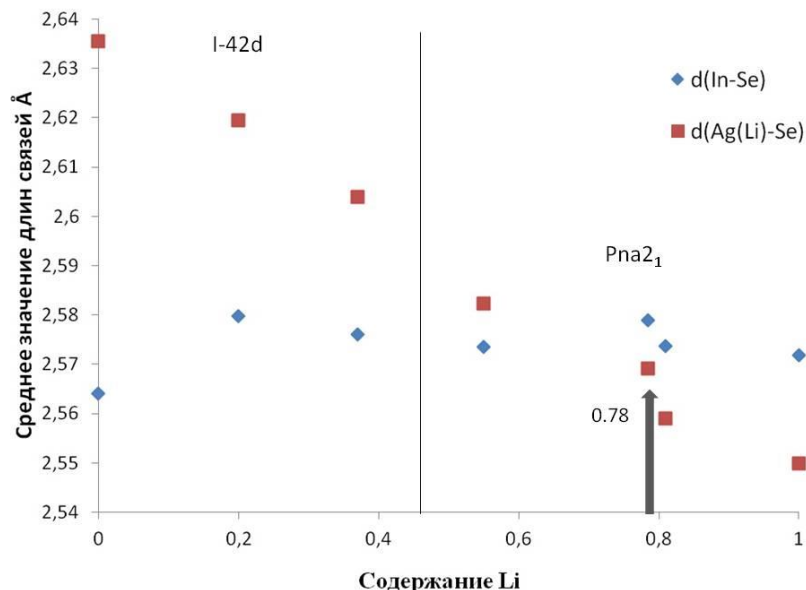


Рисунок 10. Изменения длин связей In-Se и Ag(Li)-Se с увеличением содержания Li в ряду $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$.

По мере увеличения концентрации Li от 0 до 0,37 в тетрагональной структуре наблюдается небольшое увеличение угла $\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se-In}$. В ромбической серии все по-другому, поскольку наблюдается два положения Se. При содержании $\text{Li}=0,78$ наблюдается наибольшее искажение структуры и наибольший нелинейный коэффициент, а также приемлемое двулучепреломление (рис. 11). Таким образом, был выделен состав $\text{Li}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}\text{InSe}_2$ сочетающий сбалансированный комплекс параметров.

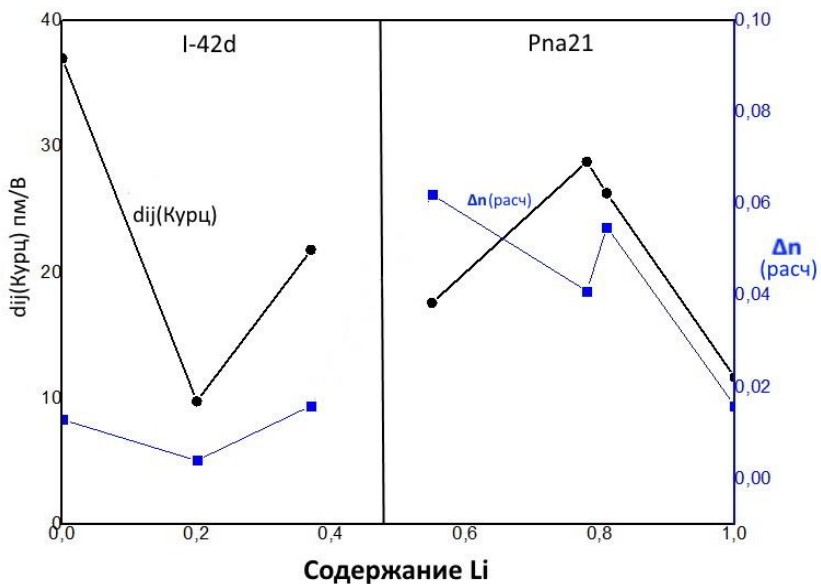


Рисунок 11. Изменение коэффициента нелинейности (d_{ij}) и двулучепреломления (Δn) от содержания Li.

Основные результаты

Проведена оценка влияния замещения катионов в структуре кристаллов на свойства многокомпонентных нитратов и халькогенидов для установления закономерностей состав – структура - свойства.

Построены структурные карты двойных нитратов натрия, калия, рубидия, цезия и поливалентных металлов. Впервые выращен кристалл $K_2Ba(NO_3)_4$ оптического качества из водных растворов в присутствии L-аргинина ацетата и расшифрована его структура. Впервые выращен монокристалл $Rb_2Na(NO_3)_3$ оптического качества методом Бриджмена–Стокбаргера из состава 75% $RbNO_3$ – 25% $NaNO_3$.

Разновалентные катионы K^+ и Ba^{2+} с близкими радиусами и равнобедренный NO_3 треугольник в структуре $K_2Ba(NO_3)_4$ обеспечивают значительную ширину запрещенной зоны ($E_g=4.9$ эВ), достаточное двулучепреломление ($\Delta n=0.057$) и нелинейный коэффициент $d_{36}=-2.44$ пм/В. Изовалентные катионы Rb^+ и Na^+ с

разными радиусами и три вида равнобедренных NO_3 треугольников в структуре $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ обеспечивают значительную ширину запрещенной зоны ($E_g=5.08$ эВ), высокое двулучепреломление ($\Delta n=0.228$) и нелинейные коэффициенты $d_{31}=-3.08$ пм/В.

В системе $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$ выделен тетрагональный твердый раствор ($0 \leq x \leq 0.9$) и один член ромбического твердого раствора $\text{Li}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{GaSe}_2$. В системе $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$ обнаружены области образования тетрагонального твердого раствора ($0 \leq x \leq 0.37$) и ромбического твердого раствора ($0.55 \leq x \leq 1$).

В результате, в группе двойных нитратов были получены кристаллы $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$, отвечающие необходимым требованиям для использования их в качестве преобразователей ультрафиолетового лазерного излучения. На основании структурного анализа выделены составы $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GaSe}_2$ и $\text{Li}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}\text{InSe}_2$, сочетающие сбалансированный комплекс параметров для эффективного их использования в среднем инфракрасном диапазоне.

Список публикаций по теме диссертации

1. L.I. Isaenko, **K.E. Korzhneva**, S.V. Goryainov, A.A. Goloshumova, L.A. Sheludyakova, V.L. Bekenev, O.Y. Khyzhun. Structural, optical and electronic properties of $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ crystal. *Physica B: Condensed Matter* 2018, 531, 149–158
2. **K.E. Коржнева**, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, М.С. Молокеев. Экспериментальное исследование процессов кристаллизации $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ из раствора-расплава. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* 2018, 15, 1, 11
3. A.Yu. Tarasova, A.P. Yelisseyev, L.I. Isaenko, A.A. Goloshumova, **K.E. Zarubina (Korzhneva)**. $\text{SrPb}_3\text{Br}_8\text{:Pr}$ crystals: growth and investigation of spectroscopic characteristics. *Journal of Luminescence* 2018, 195, 166–169
4. **K.E. Коржнева**, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, А.А. Голошумова, А.Ю. Тарасова, М.С. Молокеев. Исследования твердых растворов состава $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{NO}_3)_2$. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* 2018, 15, 3, 360

5. **K.E. Korzhneva**, B.I. Kidyarov, L.I. Isaenko, D.A. Zherebtsov, V.V. Sharutin, A.P. Yelisseyev, N.V. Pervukhina, A.Yu. Tarasova. Growth, structure and physical properties of nonlinear $K_2Ba(NO_3)_4$ crystals. Journal of Solid State Chemistry 2019, 274, 52–57
6. L.I. Isaenko, **K.E. Korzhneva**, O.Y. Khyzhun, M.S. Moloakeev, A.A. Goloshumova, A.Y. Tarasova. Structural and X-ray spectroscopy studies of $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$ solid solutions. Journal of Solid State Chemistry 2019, 277, 786–792
7. А.Ф. Курусь, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, С.И. Лобанов, П.Г. Криницын, **К.Е. Коржнева**, А.Ю. Тарасова. Монокристаллы халькогенидов для полупроводниковых детекторов нейтронного излучения. Фундаментальные проблемы современного материаловедения 2019, 16, 1, 16
8. С.А. Гражданников, **К.Е. Коржнева**, А.П. Елисеев, П.Г. Криницын, Л.И. Исаенко. Нелинейный монокристалл $LiGaTe_2$: поиск условий роста и исследование оптических свойств. Фундаментальные проблемы современного материаловедения 2020, 17, 1, 9
9. **K.E. Korzhneva**, V.L. Bekenev, O.Y. Khyzhun, A.A. Goloshumova, A.Y. Tarasova, M.S. Moloakeev, L.I. Isaenko, A.F. Kurus. Single crystal growth and the electronic structure of $Rb_2Na(NO_3)_3$: Experiment and theory. Journal of Solid State Chemistry 2021, 294, 121910
10. L.I. Isaenko, L. Dong, A. Kurus, Zh. Lin, A. Yelisseyev, S. Lobanov, M. Moloakeev, **K. Korzhneva**, A. Goloshumova $Li_xAg_{1-x}GaSe_2$: Interplay Between Lithium and Silver in Mid-Infrared Nonlinear Optical Chalcogenides. Adv. Optical Mater. 2022, 2201727
11. L.I. Isaenko, L. Dong, **K.E. Korzhneva**, A. Yelisseyev, S. Lobanov, S. Gromilov, M.S. Moloakeev, A. Kurus, Zh. Lin. Evolution of Structures and Optical Properties in a Series of Infrared Nonlinear Optical Crystals $Li_xAg_{1-x}InSe_2$ ($0 \leq x \leq 1$). Inorg. Chem. 2023, 62, 39, 15936–15942
12. S.I. Lobanov, **K.E. Korzhneva**, S.A. Gromilov, A.S. Sukhikh, L.I. Isaenko. Structural features of $Li_{0.55}Ag_{0.45}InSe_2$ and $Li_{0.37}Ag_{0.63}InSe_2$ crystals. Journal of Crystal Growth. 2023, 604, 127057

13. L. Isaenko, L. Dong, A. Yelisseyev, S. Lobanov, **K. Korzhneva**, S. Gromilov, A. Sukhikh, A. Pugachev, V. Vedenyapin, A. Kurus, A. Khamoyan, Zh. Lin. A new nonlinear optical crystal $\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$ with balanced properties for efficient nonlinear conversion in the mid-IR region. Journal of Alloys and Compounds. 2023, 969, 172382
14. S.I. Lobanov, **K.E. Korzhneva**, A.P. Yelisseyev, S.A. Gromilov, A.S. Sukhikh, V.N. Vedenyapin, A.G. Khamoyan, L.I. Isaenko. Temperature dependence of the properties of the $\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$ nonlinear crystal. Journal of Solid State Chemistry. 2023, 328, 124372