

**ОТЗЫВ**  
**официального оппонента на диссертационную работу**  
**КОРЖНЕВОЙ КСЕНИИ ЕВГЕНЬЕВНЫ**  
**«ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ**  
**НИТРАТАХ И ХАЛЬКОГЕНИДАХ НА ИХ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА»,**  
**представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических**  
**наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия,**  
**геохимические методы поисков полезных ископаемых**

Диссертационная работа «Влияние катионных замещений в многокомпонентных нитратах и халькогенидах на их структуру и свойства» по специальности «1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых», представленная на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук, выполнена Коржневой Ксенией Евгеньевной в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).

Тема данной работы, несомненно, **актуальна**: работа направлена на изучение влияния замещения катионов в структурах многокомпонентных нитратов и халькогенидов на их оптические свойства для установления фундаментальных закономерностей «состав – структура – свойства». Выбранные для изучения слабо изученные нитраты щелочных и щелочноземельных металлов, а также халькогениды систем  $\text{LiGaSe}_2\text{—AgGaSe}_2$  и  $\text{LiInSe}_2\text{—AgInSe}_2$ , могут рассматриваться как перспективные нелинейно-оптические кристаллы для лазерных спектрометров с широкой волновой перестройкой, что обуславливает **практическую значимость работы**.

К числу полученных автором наиболее ярких **научно-значимых результатов**, отражающих новизну исследований, можно отнести разработку подходов к выращиванию кристаллов оптического качества, во-первых, нитрата  $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$  из водных растворов в присутствии L-аргинин ацетата и определение его кристаллической структуры, во-вторых, монокристалла  $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$  методом Бриджмена–Стокбаргера. Не менее важным **фундаментальным результатом** является построение фазовой диаграммы системы  $\text{KNO}_3\text{—Ba}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$  при  $60^\circ\text{C}$ . Осуществлен глубокий кристаллохимический анализ новых структур нитратов и халькогенидов, в частности изучено термическое структурное поведение тетрагональных и ромбических твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ .

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка используемой литературы (162 источника). Работа состоит из 137 страниц, 68 рисунков и 20 таблиц.

В **Главе 1** приводится литературный обзор основных характеристик двойных нитратов и многокомпонентных халькогенидов, кристаллохимический анализ известных структур соединений с выделением нецентросимметричных.

**Глава 2** посвящена описанию используемых в работе методов синтеза и исследования вещества. Соединения были получены методами выращивания кристаллов из водных растворов, из раствора-расплава и методом Бриджмена–Стокбаргера, описываются методики их получения. Подробно описаны основные методы исследования, такие как рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, термический анализ, оптические измерения (спектры оптического пропускания, ИК и КР спектроскопия, оценка

эффективности генерации второй гармоники), теоретические расчеты (ширины запрещенной зоны, двулучепреломления и коэффициента генерации второй гармоники).

**Главы 3 и 4** – экспериментальные с обсуждением основных результатов в каждом из подразделов глав. **Глава 3** посвящена исследованиям двойных нитратов. На основании проведенного кристаллохимического анализа для двойных нитратов  $A_xB_y(NO_3)_z$  построены графики зависимости, показывающие соотношение длины связей  $A-O$  и эффективного ионного радиуса  $B$ , выделены наиболее перспективные соединения  $K_2Ba(NO_3)_4$  и  $Rb_2Na(NO_3)_3$ . Разработана методика выращивания прозрачных кристаллов двойных нитратов  $K_2Ba(NO_3)_4$  и  $Rb_2Na(NO_3)_3$ . Изучена структура и свойства этих соединений, охарактеризованы их оптические и нелинейно-оптические свойства. Построено изотермическое сечение системы  $Ba(NO_3)_2-KNO_3-H_2O$  при  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

В **Главе 4** описываются результаты исследования многокомпонентных халькогенидов. В системе  $LiGaSe_2-AgGaSe_2$  выделены тетрагональный твердый раствор  $Li_xAg_{1-x}GaSe_2$  ( $0 \leq x \leq 0.9$ ) и один член ромбического твердого раствора  $Li_{0.98}Ag_{0.02}GaSe_2$ . В системе  $LiInSe_2-AgInSe_2$  был выделен тетрагональный ряд твердых растворов  $Li_xAg_{1-x}InSe_2$  ( $0 \leq x \leq 0.37$ ), а также ромбический твердый раствор ( $0.55 \leq x \leq 0.81$ ). Установлена взаимосвязь между искажением кристаллической структуры, значением нелинейно-оптических коэффициентов и двулучепреломлением, что позволило выявить оптимальную область составов для нелинейно-оптических применений.

К работе имеется несколько вопросов и замечаний:

- 1. Второе защищаемое положение (стр. 4):** «что позволяет эффективно использовать их в качестве преобразователей частоты лазерного излучения в ультрафиолетовом диапазоне». Из текста диссертации не вполне ясно, как подтверждена эффективность использования двойных нитратов в качестве преобразователей. Проводились ли какие-то испытания промышленных образцов? Подобное замечание относится и к третьему защищаемому положению. Для защищаемых положений данное заключение кажется преждевременным, если не подтверждается какими-либо данными практического применения результатов. Возможно, более удачной формулировкой являлась бы следующая: «что позволяет предположить их эффективное использование в качестве преобразователей частоты лазерного излучения в ультрафиолетовом диапазоне».
- 2. Стр. 36, также стр. 89:** «нами были исследованы изначально соединения с простыми треугольными группами, а затем более сложные системы с тетраэдрами». Просьба пояснить на основании каких критериев соединения с треугольными группами выделены как простые, а с тетраэдрами – как сложные.
- 3. С. 51, также рис. 3.1.** По мнению оппонента термин «структурные карты <двойных нитратов>» выглядит надуманным. Автор пишет: «Структурные карты – это графики зависимости размера эффективных ионных радиусов  $B$  от размера полиэдров катиона  $A$  (среднее значение длин связей)», и это, действительно, графики зависимости, в общем весьма полезные. Какое отношение графики имеют к *структурным картам*, если сопоставляются некоторые кристаллохимические характеристики соединений?  
**С. 53:** «Отдельно выделить поля по размеру катионов для рубидиевых соединений очень сложно, поскольку наблюдаются пересечения областей». Не ясно, как пересечение областей обуславливает сложности в выделении полей.

4. **Разделы 3.4.1 и 3.4.2.** Автор устанавливает факт искажения  $\text{NO}_3$  групп, приводятся детальные кристаллографические данные, однако, возможные причины искажения анионных групп не раскрываются, вследствие чего возникает вопрос, ради чего приводить кристаллографические данные, включая углы между атомами и др., если они не анализируются? Что автор думает о возможных причинах искажения треугольных групп? В свою очередь, в исследованных халькогенидах (глава 4) анализ подобных данных представлен.
5. **С. 107, 108.** Как рассчитывались коэффициенты теплового расширения (КТР)? Для какой температуры или диапазона температур приведены рассчитанные КТР? Не очевиден механизм вращения тетраэдров  $[\text{InSe}_4]$  – хотелось бы узнать подробнее, за счет чего осуществляется их вращение. Также неясно, что подразумевается о «выступе» вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $c$ .
6. **Заключение, с. 121, п. 5:** «Разновалентные катионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$  с близкими радиусами и равнобедренный  $\text{NO}_3$  треугольник в структуре  $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$  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 <...>». Не ясно, какой катион или же полиэдр вносит вклад в то или иное свойство.
7. В работе имеется ряд опечаток, неудачное форматирование таблиц, орфографические ошибки, неудачные формулировки (**с. 21:** «центросимметричные ряды твердых растворов», **с. 25:** «в тригональной сингонии было обнаружено 12 соединений»; **с. 29:** «будет использовано общепринятое название»; **с. 35:** «проведенный поиск <...> не обнаружил сведений», **с. 91:** «структурный анализ систем»; **с. 122:** «в нашей структуре» и др.). Например, **с. 68, рис. 3.15 (б):** по оси ординат указан объем ячейки, по оси абсцисс – изменение концентрации  $x$ , хотя численных значений по оси абсцисс не представлено; **с. 73, табл. 3.4** (и аналогичные далее по тексту): пропущены параметры ячейки  $b$  (можно было указать  $a = b$ ); **с. 115, рис. 4.20:** под размером тетраэдров подразумевается ребро тетраэдра, средняя длина связи  $\text{Se—Se}$ . Возможно, помимо длин связей, полезно было бы привести температурные зависимости объема полиэдров.

Сделанные замечания, конечно, не затрагивают существа данной работы. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Сформулированные научные положения и выводы основаны на фактических данных, опубликованных в рецензируемых статьях. Результаты исследований, представленные в работе, являются новыми, оригинальными, научно и практически значимыми, **опубликованы** в 14 статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК, 10 из которых – в индексируемых международными базами данных Web of Science, Scopus. Очевидно, что все статьи прошли жесткую систему рецензирования независимыми экспертами, что обуславливает высокую **степень достоверности** полученных результатов. Материалы работы также представлены в 15 докладах на конференциях различного уровня, тезисы опубликованы.

**Достоверность** представленных в диссертации результатов также подтверждается достаточным количеством экспериментальных наблюдений и современным уровнем привлеченных методов исследования, которые соответствуют целям работы и поставленным задачам.

Представленная диссертационная работа «Влияние катионных замещений в многокомпонентных нитратах и халькогенидах на их структуру и свойства» соответствует паспорту специальности «1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» и полностью соответствует критериям положения "О порядке присуждения ученых степеней" (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"), утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020, в действующей редакции), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Коржнева Ксения Евгеньевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Филатов Станислав Константинович  
Профессор, доктор геолого-минералогических наук, профессор  
(специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография)  
Профессор кафедры кристаллографии, Институт наук о Земле,  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9  
тел./факс: +7 (812) 328-85-89; e-mail: filatov.stanislav@gmail.com

*Я, Филатов Станислав Константинович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.*

03.09.2024

 / Филатов С.К. /

