

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°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 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 K^+ и Ba^{2+} с близкими радиусами и равнобедренный 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 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. /

