

## 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

Диссертация К.Е. Коржневой посвящена поиску и разработке новых нелинейно-оптических кристаллов сложных нитратов и селенидов путем выявления закономерных связей состав – структура – свойства. В основе работы лежит плодотворная идея создания новых синтетических ацентричных материалов путем усложнения состава и структуры таких минералов-прототипов как натриевая, калиевая и бариевая селитры, вюрцит и халькопирит, что привело к получению новых нелинейно-оптических соединений и твердых растворов.

**Актуальность темы работы** связана со значительным научно-практическим интересом к разработке основ структурно-химического дизайна нелинейно-оптических материалов на основе углубленных исследований синтеза, фазообразования, строения и свойств природных и синтетических соединений при направленном изменении их химического состава.

**Структура диссертации** состоит из введения, обзора литературы, описания эксперимента, двух глав с изложением и обсуждением основных результатов работы, заключения и списка цитируемой литературы из 162 наименований. Общий объем работы – 137 страниц текста с 68 рисунками и 20 таблицами.

Во **введении** сформулированы актуальность работы, ее цель и задачи, защищаемые положения, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, даны сведения об апробации работы, публикациях, личном вкладе автора и другая необходимая информация.

В **обзоре литературы** (Глава 1) кратко описаны составы, условия образования, геохимия и минералогия нитратов и халькогенидов, даны базовые сведения о нелинейно-оптических кристаллах, их применении и свойствах, рассмотрены теоретические модели нелинейно-оптических свойств, основанные на особенностях строения перспективных для лазерной оптики нецентросимметричных соединений с активными треугольными, тетраэдрическими и иными анионными группами. Далее с акцентом на ацентричные соединения рассмотрены структурные типы двойных нитратов, строение, стабильность, оптические и нелинейно-оптические свойства сложных халькогенидов, в основном состава  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  ( $C^{VI} = S, Se, Te$ ). В конце главы подведены итоги литературного обзора и намечены объекты исследования.

Во **второй главе** описаны методы синтеза и исследования. В работе использованы направленная кристаллизация из водных растворов, расплавов (по Бриджмену–Стокбаргеру) и растворов-расплавов, методы рентгеноструктурного, рентгенофазового и термического анализов, спектры ИК, КР и оптического пропускания, расчеты решеточной динамики, оптических и нелинейных свойств, измерения генерации второй оптической гармоники.

В **третьей главе** представлены результаты исследования двойных нитратов. На основе литературных данных построены структурные карты двойных нитратов  $A_xB_y(NO_3)_z$ , разработаны методики выращивания однородных кристаллов  $K_2Ba(NO_3)_4$  и  $Rb_2Na(NO_3)_3$ , изучены их строение, фазовые диаграммы, термостабильность, ИК- и КР-спектры, нелинейно-оптические и оптические свойства, получены кристаллы твердых растворов  $Pb_xBa_{1-x}(NO_3)_2$ .

В **четвертой главе** даны результаты исследований систем  $LiRSe_2-AgRSe_2$  ( $R = Ga, In$ ) с твердыми растворами на основе  $LiRSe_2$  типа ромбического  $\beta-NaFeO_2$  и на основе  $AgRSe_2$  типа тетрагонального халькопирита  $CuFeS_2$ . Установлены границы этих твердых растворов, прослежена эволюция структур фаз обоих типов в зависимости от состава и температуры и найдено, что нелинейно-оптические свойства хорошо коррелируют со степенью искажения структур твердых растворов  $Li_xAg_{1-x}GaSe_2$  типа халькопирита и  $Li_xAg_{1-x}InSe_2$  типа  $\beta-NaFeO_2$ .

В **заключении** оценено влияние замещения катионов в структурах на функциональные свойства изученных сложных нитратов и селенидов в целях создания новых нелинейно-оптических материалов, сформулированы основные результаты и выводы диссертации.

**Научная новизна и значимость** работы определяются тем, что автором

- построены структурные карты двойных нитратов  $A_xB_y(NO_3)_z$ , которые можно использовать для отбора перспективных нецентросимметричных структур;
- выращены и охарактеризованы нелинейно-оптические кристаллы  $K_2Ba(NO_3)_4$  и  $Rb_2Na(NO_3)_3$  оптического качества, определены их структуры и построена фазовая диаграмма системы  $KNO_3-Ba(NO_3)_2-H_2O$  при  $60^\circ C$ .
- исследованы области гомогенности, эволюция строения при изменении состава и свойства твердых растворов типа  $\beta-NaFeO_2$  и халькопирита в системах  $LiRSe_2-AgRSe_2$  ( $R = Ga, In$ ).
- показано, что величина нелинейности твердых растворов  $Li_xAg_{1-x}GaSe_2$  типа халькопирита и  $Li_xIn_{1-x}GaSe_2$  типа  $\beta-NaFeO_2$  связана со степенью искажения их структур.

**Практическая значимость** работы состоит в том, что

- полученные данные об условиях выращивания и свойствах нелинейных кристаллов двойных нитратов  $K_2Ba(NO_3)_4$  и  $Rb_2Na(NO_3)_3$  могут стать основой для разработки новых преобразователей частоты лазерного излучения в ультрафиолетовом диапазоне;

- найденные в работе взаимосвязи между искажением структуры, нелинейно-оптическими свойствами и двулучепреломлением твердых растворов типа халькопирита и  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> позволили найти оптимальные составы Li<sub>0.5</sub>Ag<sub>0.5</sub>GaSe<sub>2</sub>, Li<sub>0.78</sub>Ag<sub>0.22</sub>InSe<sub>2</sub> для их использования в качестве преобразователей частоты лазерного излучения в среднем инфракрасном диапазоне.

**Достоверность** результатов работы обеспечена комплексом выбранных методов синтеза и характеристики, их грамотным применением автором, объемом и качеством полученных данных, адекватным поставленным задачам. Тщательность и трудоемкость выполненных разноплановых исследований и определяющий **личный вклад** соискателя обусловили хороший научный уровень работы и характеризуют автора как сложившегося специалиста.

Однако, несмотря на общее положительное впечатление от диссертации, есть замечания к изложению ее материала. В литобзоре логичнее было бы разделить описание нитратов и халькогенидов и поставить раздел «1.3. Двойные нитраты A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>z</sub>» сразу после раздела «1.1.1. Нитраты в природе». В качестве части раздела 1.3 органично смотрелся бы раздел «3.1. Построение структурных карт centrosимметричных и неcentrosимметричных двойных нитратов A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>z</sub>», который явно выпадает из Главы 3, перегружен не используемой далее кристаллохимической и иной информацией и вполне мог быть заменен компактной таблицей с наиболее интересными ацентричными структурами. Стоило бы также кратко описать методы синтеза простых и двойных нитратов и упомянуть о структурных картах или известных кристаллохимических систематиках этих или аналогичных соединений.

Другие замечания к работе можно свести к следующему.

- 1) Стоило бы конкретизировать название работы, так как из халькогенидов для изучения были взяты только селениды.
- 2) В главе 2 слишком кратко описаны измерения и расчет КТР твердых растворов. Неясно, согласуются ли эти значения с литературными данными по соединениям-компонентам.
- 3) Соединения LiGaSe<sub>2</sub> и LiInSe<sub>2</sub> изоструктурны не вюрциту, а  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> (с. 33).
- 4) Почему для выращивания кристаллов K<sub>2</sub>Va(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> из водных растворов в качестве добавки выбран именно L-аргинин ацетат (с. 59)?
- 5) На с. 64 указано, что Rb<sub>2</sub>Na(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> кристаллизуется из смеси 75 мол. % RbNO<sub>3</sub> и 25 мол. % NaNO<sub>3</sub>. Почему состав кристалла и соотношение компонентов различны? Означает ли это, что плавление инконгруэнтное и с каким видом фазовой диаграммы это согласуется?
- 6) Не обосновано выделение «переходной» фазы Li<sub>0.98</sub>Ag<sub>0.02</sub>GaSe<sub>2</sub> из граничного твердого раствора на основе LiGaSe<sub>2</sub> (с. 95).
- 7) Чем объяснить немонотонные изменения параметров решеток на рис. 4.13 (с. 106)?

Приведенные замечания в основном относятся к подаче и интерпретации материалов диссертации, не затрагивая основных результатов и не снижая ее общей положительной оценки. Задачи работы успешно выполнены, диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ, автореферат и публикации (14 статей в рецензируемых журналах и 15 тезисов докладов) полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая содержит оригинальные и достоверные научные результаты, имеющие научную и практическую ценность, защищаемые научные положения обоснованы и соответствуют содержанию и выводам диссертации. Диссертационная работа Ксении Евгеньевны Коржневой по своей актуальности, объему, новизне и научной значимости отвечает требованиям п. 9–11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

3 сентября 2024 г.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН,  
доктор химических наук, профессор

С.Ф. Солодовников

Официальный оппонент **Сергей Фёдорович Солодовников**,  
доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия,  
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
630090 Россия, г. Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева, д. 3  
тел.: +7 (383) 330-94-66, E-mail: [solod@niic.nsc.ru](mailto:solod@niic.nsc.ru).

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Подпись Солодовникова С.Ф. удостоверяю

Ученый секретарь ИНХ СО РАН, д.х.н.



О.А. Герасько