

Утверждаю

Директор Федерального исследовательского центра  
«Красноярский научный центр Сибирского  
отделения Российской академии наук»

д.с.-х.н., чл.-корр. РАН

Шпедт А. А.



## **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

**на диссертацию Коржневой К.Е.  
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

**Актуальность темы** диссертационного исследования, результаты которого изложены в представленной к защите диссертации, не вызывает сомнений, поскольку главными объектами работы являются нелинейно-оптические кристаллы двойных нитратов и многокомпонентных халькогенидов. Такие кристаллы, имеющие нелинейную восприимчивость второго порядка, а также преобразующие частоту лазерного излучения в широком спектральном диапазоне, используют как основные элементы лазерных спектрометров с широкой волновой перестройкой. Потребность в этих системах в настоящее время очень велика и возрастает с каждым годом. 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 кристаллов многокомпонентных соединений, учет этих параметров важен при поиске устойчивых структур. Для фундаментальных задач необходимы исследования новых систем, где замена катионов дает возможность выявлять закономерности образования многокомпонентных соединений и твердых растворов и получать функциональные материалы с заданными характеристиками, а также возможность переносить полученные данные на другие подобные системы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка используемой литературы. Общий объем работы 137 страницы. Диссертационная

работа содержит 68 рисунков и 20 таблиц. Список цитируемой литературы включает 162 наименования, из них 149 на иностранных языках. Во введении диссертационной работы обоснованы актуальность выбранной темы, определены цель и задачи работы, показаны научная новизна и практическая значимость, сформулированы защищаемые положения, указан личный вклад автора. Кроме того, во введении приведены сведения об апробации работы, благодарности. Цель и задачи хорошо соотносятся между собой. Задачи приведены в логической последовательности поэтапного выполнения работы.

**Первая глава** посвящена литературному обзору основных характеристик двойных нитратов и многокомпонентных халькогенидов. Приведена общая характеристика нитратов и халькогенидов, рассмотрена их геохимия и минералогия, кристаллохимические особенности. Проведено детальное кристаллохимическое исследование уже известных структур, задепонированных в соответствующих базах данных, направленное на установление закономерностей формирования нецентросимметричных структур с оптимальным сочетанием свойств для применения в качестве нелинейно-оптических преобразователей излучения. На основании проведенного кристаллохимического анализа сделан вывод о наиболее перспективных с точки зрения возможного применения в нелинейной оптике объектах исследования.

**Во второй главе** представлена техника эксперимента и описаны методы исследования. Приведены особенности выращивания кристаллов из водных растворов, из раствора-расплава и методом Бриджмена – Стокбаргера. В качестве основных методов исследования применялись рентгенофазовый, 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 нелинейнооптического коэффициента).

**В третьей главе** приведены основные результаты диссертационной работы по двойным нитратам. На основании проведенного кристаллохимического анализа построены структурные карты двойных нитратов  $A_xB_y(NO_3)_z$  показывающие соотношение длины связей А-О и эффективного ионного радиуса В, выделены наиболее перспективных 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.

**В четвертой главе** приведены основные результаты диссертационной работы по многокомпонентным халькогенидам. В системе  $LiGaSe_2$ - $AgGaSe_2$  выделяются 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 структуры, значением нелинейно-оптических

коэффициентов и двулучепреломлением, что позволило выявить оптимальную область составов для нелинейно-оптических применений. На основании анализа изменения длин связей в тетраэдрах Li(Ag)-Se и In-Se дано объяснение особенностям термического поведения фаз  $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$  и  $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$ .

К числу полученных автором наиболее научно-значимых результатов, отражающих новизну исследований, относятся следующие:

1. Построены структурные карты двойных нитратов  $\text{A}_x\text{B}_y(\text{NO}_3)_z$  натрия, калия, рубидия, цезия и поливалентных металлов, выделены области существования centrosимметричных и неcentrosимметричных структур.
2. Впервые выращен кристалл  $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$  оптического качества из водных растворов в присутствии L-аргинина ацетата и определена его структура.
3. Построена фазовая диаграмма системы  $\text{KNO}_3\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $60^\circ\text{C}$ .
4. Методом Бриджмена – Стокбаргера впервые выращен монокристалл  $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$  оптического качества.
5. 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.
6. 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  $\text{Li}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{GaSe}_2$ .
7. 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.** На основании структурных изменений, которые обеспечиваются полным или частичным замещением катионов в группах многокомпонентных нитратов и халькогенидов, были выделены неcentrosимметричные соединения с высокими нелинейными показателями и определены закономерности состав – структура – свойства. Полученные соединения  $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$  и  $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$  являются эффективными материалами, которые могут быть использованы для преобразования лазерного излучения в ультрафиолетовом диапазоне. Рациональная замена атомов Ag на Li в системах  $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$  и  $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$  позволила объединить преимущества исходных соединений и выделить составы твердых растворов, сочетающие сбалансированный комплекс параметров для эффективного их использования в среднем инфракрасном диапазоне.

**Достоверность** представленных в диссертации результатов подтверждается достаточным количеством экспериментальных наблюдений и современным уровнем привлеченных методов исследования, которые соответствуют целям работы и поставленным задачам. Сформулированные научные положения и выводы основаны на фактических данных, опубликованных в рецензируемых статьях с соавторством соискателя.

В качестве замечаний по оцениваемой работе считаем необходимо отметить следующее:

1. Несмотря на успешное решение поставленной задачи – получение однородного кристалла  $Rb_2Na(NO_3)_3$  методом Бриджмена – Стокбаргера, остался невыясненным вид фазовой диаграммы двойной системы  $RbNO_3 - NaNO_3$  в окрестности этого соединения.
2. К сожалению, остался в стороне вопрос о влиянии метода получения кристаллов  $K_2Ba(NO_3)_3$  на их спектр пропускания (из водного раствора или раствора-расплава, стр. 85-87 диссертации), что актуально для предполагаемого использования этого соединения как нелинейнооптического материала УФ-области спектра.
3. Не вполне корректное использование термина «коэффициент генерации второй гармоники» для обозначения нелинейнооптического коэффициента  $d_{ij}$  (стр. 44 диссертации).

Несмотря на вышеуказанные замечания, можно заключить, что работа выполнена на высоком научном уровне и отвечает требованиям, предъявляемым ВАК при Минобрнауки России к кандидатским диссертациям, в том числе соответствует п. 9-14 раздела II Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 25.01.2024), а её 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».

Отзыв подготовили:

Директор ИФ СО РАН д.ф.-м.н. Балаев Д.А.

Старший научный сотрудник, заведующий лабораторией кристаллофизики ИФ СО РАН к.ф.-м.н. Зайцев А.И.

Подпись Д.А. Балаева, А.И. Зайцева подтверждаю.

Ученый секретарь ИФ СО РАН, к.ф.-м.н.

Злотников А.О

Я, Зайцев Александр Иванович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

«02» 09 2024 года

Я, Балаев Дмитрий Александрович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

«02» 09 2024 года

Отзыв на диссертацию Коржневой Ксении Евгеньевны рассмотрен и одобрен в качестве официального отзыва на семинаре отдела кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН.