

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.050.02 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ ИМ. В.С. СОБОЛЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ КОРЖНЕВОЙ КСЕНИИ ЕВГЕНЬЕВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 25.09.2024 г. № 02/19

О присуждении **Коржневой Ксении Евгеньевны**, гражданке Российской Федерации, учёной степени кандидата геолого-минералогических наук.

Диссертация **«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» принята к защите 2 июля 2024 года, протокол № 02/10, диссертационным советом 24.1.050.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (630090, г. Новосибирск, просп. акад. Коптюга, 3), приказ МИНОБРНАУКИ России № 1113/нк от 23.05.2023 г.

Соискатель: Коржнева Ксения Евгеньевна, 1994 года рождения. В 2018 г. окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» с присвоением квалификации «Магистр» по специальности «геология» с отличием. В 2024 году окончила аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского Отделения Российской Академии Наук. Соискатель работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетного учреждения науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории роста кристаллов (№ 447) ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Научный руководитель – доктор технических наук Исаенко Людмила Ивановна работает в ФГБУН Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН на должности ведущего научного сотрудника лаборатории роста кристаллов (№ 447).

Официальные оппоненты:

Солодовников Сергей Федорович - доктор химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия», профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории кристаллохимии Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск)

Филатов Станислав Константинович - доктор геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «Минералогия, кристаллография», профессор кафедры кристаллографии Института наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета (г. Санкт-Петербург)

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» в своем положительном заключении,

подписанном **Балаевым Дмитрием Александровичем**, доктором физико-математических наук и **Зайцевым Александром Ивановичем**, кандидатом физико-математических наук указала, что представленная диссертация является законченным трудом, в котором на основании выполненных автором исследований установлены кристаллохимические закономерности, позволяющие вести направленный синтез соединений с функциональными свойствами. Диссертация 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 ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 25.01.2024). Коржнева Ксения Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Соискатель имеет 15 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 14 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях из списка баз данных Scopus и Elibrary в журналах первого квартиля 3 статьи и второго квартиля 11 статей:

1. L.I. Isaenko, **К.Е. Korzhneva**, S.V. Goryainov, A.A. Goloshumova, L.A. Sheludyakova, V.L. Bekenev, O.Y. Khyzhun. Structural, optical and electronic properties of $K_2Ba(NO_3)_4$ crystal. *Physica B: Condensed Matter* 2018, 531, 149–158 (квартиль журнала по Scopus Q2)
2. **К.Е. Коржнева**, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, М.С. Молокеев. Экспериментальное исследование процессов кристаллизации $K_2Ba(NO_3)_4$ из раствор-расплава. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* 2018, 15, 1, 11 (квартиль журнала по ВАК К2)
3. A.Yu. Tarasova, A.P. Yelissev, L.I. Isaenko, A.A. Goloshumova, **К.Е. Zarubina (Korzhneva)**. $SrPb_3Br_8:Pr$ crystals: growth and investigation of spectroscopic characteristics. *Journal of Luminescence* 2018, 195, 166–169 (квартиль журнала по Scopus Q2)
4. **К.Е. Коржнева**, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, А.А. Голошумова, А.Ю. Тарасова, М.С. Молокеев. Исследования твердых растворов состава $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* 2018, 15, 3, 360 (квартиль журнала по ВАК К2)
5. **К.Е. Korzhneva**, B.I. Kidyarov, L.I. Isaenko, D.A. Zhrebtsov, V.V. Sharutin, A.P. Yelissev, N.V. Pervukhina, A. Yu. Tarasova Growth, structure and physical properties of nonlinear $K_2Ba(NO_3)_4$ crystals *Journal of Solid State Chemistry* 274 (2019) 52–57 (квартиль журнала по Scopus Q2)
6. L.I. Isaenko, **К.Е. Korzhneva**, O.Y. Khyzhun, M.S. Molokeev, 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* 277 (2019) 786–792 (квартиль журнала по Scopus Q2)
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* том 16 №1 (2019) 16 (квартиль журнала по ВАК К2)
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* том 17 №1 (2020) 9 (квартиль журнала по ВАК К2)
9. **К.Е. Korzhneva**, V.L. Bekenev, O.Y. Khyzhun, A.A. Goloshumova, A.Y. Tarasova, M.S. Molokeev, L.I. Isaenko, A.F. Kurus. Single crystal growth and the electronic structure of

- Rb₂Na(NO₃)₃:Experiment and theory Journal of Solid State Chemistry 294 (2021) 121910 (квартиль журнала по Scopus Q2)
10. L. Isaenko, L. Dong, A. Kurus, Zh. Lin, A. Yelisseyev, S. Lobanov, M. Molokeev, **K. Korzhneva**, A. Goloshumova Li_xAg_{1-x}GaSe₂: Interplay Between Lithium and Silver in Mid-Infrared Nonlinear Optical Chalcogenides *Adv. Optical Mater.* 2022, 2201727 (квартиль журнала по Scopus Q1)
11. L. Isaenko, L. Dong, **K. Korzhneva**, A. Yelisseyev, S. Lobanov, S. Gromilov, M. S. Molokeev, A. Kurus, Zh. Lin. Evolution of Structures and Optical Properties in a Series of Infrared Nonlinear Optical Crystals Li_xAg_{1-x}InSe₂ (0 ≤ x ≤ 1) *Inorg. Chem.* 2023, 62, 39, 15936–15942 (квартиль журнала по Scopus Q1)
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}InSe₂ and Li_{0.37}Ag_{0.63}InSe₂ crystals. *Journal of Crystal Growth* 604 (2023) 127057 (квартиль журнала по Scopus Q2)
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 Li_{0.81}Ag_{0.19}InSe₂ with balanced properties for efficient nonlinear conversion in the mid-IR region *Journal of Alloys and Compounds* 969 (2023) 172382 (квартиль журнала по Scopus Q1)
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 Li_{0.81}Ag_{0.19}InSe₂ nonlinear crystal *Journal of Solid State Chemistry* 328 (2023) 124372 (квартиль журнала по Scopus Q2)

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов (все положительные) от: 1) к.ф.-м.н., старшего научного сотрудника, ведущего эксперта Межкафедральной учебно-испытательной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» Национального исследовательского технологического университета, «МИСИС» Козловой Нины Семеновны; 2) д.х.н., старшего научного сотрудника кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-уральский государственный университет» Жеребцова Дмитрия Анатольевича; 3) д.ф.-м.н., профессора, главного научного сотрудника лаборатории физики монокристаллов Федерального государственного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, заслуженного деятеля науки РФ Непомнящих Александра Иосифовича; 4) д.г.-м.н., профессора РАН, ведущего научного сотрудника лаборатории фазовых превращений и диаграмм состояния вещества Земли при высоких давлениях Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН Беккер Татьяны Борисовны; 5) к.х.н., старшего научного сотрудника лаборатории роста кристаллов ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН Григорьевой Вероники Дмитриевны; 6) к.ф.-м.н., директора Научно-образовательного центра «Оптические и фотонные технологии» Томского государственного университета Юдина Николая Николаевича; 7) к.г.-м.н., старшего научного сотрудника лаборатории фазовых превращений и диаграмм состояния вещества Земли при высоких давлениях Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, доцента Гаврюшкина Павла Николаевича.

В отзывах отмечено, что диссертационная работа посвящена исследованию влияния замещения катионов в структуре кристаллов многокомпонентных нитратов и халькогенидов на их свойства для установления закономерностей состав-структура-

свойства. На основании выполненных автором исследований получены значимые научные результаты для области разработки и получения новых нелинейных кристаллов, имеющие высокое научное и прикладное значение. Работа основана на представительном материале, хорошо структурирована, сопровождается достаточным количеством графического материала. Исследования проведены с применением комплекса современных аналитических методов, а также численного моделирования из первых принципов. Защищаемые положения надежно обоснованы результатами комплексных исследований. По результатам диссертации опубликовано 14 статей, в том числе входящих в базу данных Web of Science, в том числе журналах, имеющих импакт-фактор выше 10. В двух статьях, опубликованных в журнале Journal of Solid State Chemistry (импакт-фактор 3.2), Коржнева К.Е. является первым автором. Основные результаты диссертации представлены на национальных и международных конференциях.

Основные замечания и предложения по диссертации касаются следующего:

1) *Из отзыва ведущей организации (Балаев Д.А., Зайцев А.И.)*

1. Несмотря на успешное решение поставленной задачи – получение однородного кристалла $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ методом Бриджмена–Стокбаргера, остался невыясненным вид фазовой диаграммы двойной системы $\text{RbNO}_3\text{-NaNO}_3$ в окрестности этого соединения.

2. К сожалению, остался в стороне вопрос о влиянии метода получения кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ на их спектр пропускания (из водного раствора или раствора-расплава, стр. 85-87 диссертации), что актуально для предполагаемого использования этого соединения как нелинейно-оптического материала УФ-области спектра.

3. Не вполне корректное использование термина «коэффициента генерации второй гармоники» для обозначения нелинейно-оптического коэффициента d_{ij} (стр. 44 диссертации).

2) *Из отзыва официального оппонента Солодовникова С.Ф.*

В литобзоре логичнее было бы разделить описание нитратов и халькогенидов и поставить раздел «1.3. Двойные нитраты $\text{A}_x\text{B}_y(\text{NO}_3)_z$ » сразу после раздела «1.1.1. Нитраты в природе». В качестве части раздела 1.3 органично смотрелся бы раздел «3.1. Построение структурных карт центросимметричных и нецентросимметричных двойных нитратов $\text{A}_x\text{B}_y(\text{NO}_3)_z$ », 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.

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_2 и LiInSe_2 изоструктурны не вюрциту, а $\beta\text{-NaFeO}_2$ (с. 33).

4) Почему для выращивания кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ из водных растворов в качестве добавки выбран именно L-аргинин ацетат (с. 59)?

5) На с. 64 указано, что $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ кристаллизуется из смеси 75 мол. % RbNO_3 и 25 мол. % NaNO_3 . 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 $\text{Li}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{GaSe}_2$ из граничного твердого раствора на основе LiGaSe_2 (с. 95).

- 7) Чем объяснить немонотонные изменения параметров решеток на рис. 4.13 (с. 106)?
3) Из отзыва официального оппонента Филатова С.К.

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, 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 В от размера полиэдров катиона А (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 пересечение 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.

4) *Из отзыва Козловой Н.С.*

При описании структурных карт двойных нитратов не до конца ясно, для чего они нужны? При выделении твердых растворов в системе $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$, часть области тетрагональных растворов выделена пунктирной линией. Есть ли для этой области экспериментальные данные или эту область планируется еще исследовать?

5) *Из отзыва Жеребцова Д.А.*

1. На рисунке 1 подписи оси абсцисс указаны вместо «Радиус иона В» другие варианты: «Радиус атома В», «Размер иона В» или «Размер катиона В».

2. «... были подобраны катионы, которые максимально отличаются и оптимально искажают положение треугольных нитратных групп». Не ясно – что понимать под словом «оптимально» и «искажают положение», видимо существуют «неискаженные» положения нитрат-ионов?

3. «... 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». Определение «простой» представляется излишним, а эффективные ионные радиусы Ba^{2+} и K^+ есть константы для выбранного координационного числа и не могут становиться ближе или дальше.

4. «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: что именно обеспечивает ширину запрещенной зоны 4.9 эВ – разновалентность катионов, близость их радиусов, или равнобедренность треугольника?

6) *Из отзыва Непомнящих А.И.*

Во втором защищаемом положении написано «достаточное» двулучепреломление. Какое? В третьем защищаемом положении указывается на «сбалансированный» комплекс параметров. Что это значит?

7) *Из отзыва Гаврюшкина П.Н.*

1) Отсутствия анализа симметрии позиции NO_3 -треугольника, которая определяет возможность или невозможность отклонений его от правильной формы.

2) Отсутствие указания на то, какая система ионных радиусов использовалась в работе.

3) Степени отклонения ребер NO_3 -треугольника от правильной формы в некоторых случаях составляет 0.01 Å, при этом в работе не проанализирована реальная погрешность их определения, не математическая погрешность алгоритмов при расшифровке структуры, а именно реальная погрешность метода, связана в том числе и с инструментальным фактором.

4) Полиморфные модификации LiGaSe_2 относятся к структурным типам сфалерита и вюртцита, что определяет близкие значения их энергий. Это стоило бы отметить в работе.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что Солодовников Сергей Федорович и Филатов Станислав Константинович являются высококвалифицированными специалистами в области кристаллохимии, неорганической

химии, кристаллографии, материаловедения. Оппоненты имеют многочисленные публикации в высокорейтинговых изданиях в области исследования, соответствующей тематике диссертации, и способны объективно оценить данную диссертационную работу.

Выбор ведущей организации обосновывается тем, что направление ее научно-исследовательской деятельности полностью соответствует тематике диссертации, а специалисты могут объективно и аргументировано оценить научную и практическую значимость диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: выявлены кристаллохимические закономерности, позволяющие в перспективе вести направленный синтез соединений с функциональными свойствами в системах многокомпонентных нитратов и халькогенидов. Найдены зависимости кристаллохимических характеристик двойных нитратов натрия, калия, рубидия, цезия и поливалентных металлов, в которых выделены области существования centrosимметричных и неcentrosимметричных структур. Экспериментально получен кристалл $K_2Ba(NO_3)_4$ оптического качества из водных растворов в присутствии L-аргинин ацетата и определена его структура. Построена фазовая диаграмма системы $KNO_3-Ba(NO_3)_2-H_2O$ при $60^\circ C$. Методом Бриджмена–Стокбаргера экспериментально получен монокристалл $Rb_2Na(NO_3)_3$ оптического качества. Установлено, что особенности структур $K_2Ba(NO_3)_4$ и $Rb_2Na(NO_3)_3$ обеспечивают значительную ширину запрещенной зоны и приемлемое двулучепреломление. По данным структурного анализа системы $LiGaSe_2-AgGaSe_2$ выделены области образования тетрагонального твердого раствора ($0 \leq x \leq 0.9$) и один член ромбического твердого раствора $Li_{0.98}Ag_{0.02}GaSe_2$. По данным структурного анализа системы $LiInSe_2-AgInSe_2$ определены области образования тетрагонального ($0 \leq x \leq 0.37$) и ромбического твердых растворов ($0.55 \leq x \leq 1$).

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что на основании выявленных структурных изменений, которые обеспечиваются полным или частичным замещением катионов в группах многокомпонентных нитратов и халькогенидов, выделены неcentrosимметричные соединения с высокими нелинейными показателями и определены закономерности состав – структура – свойства.

Доказаны 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

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что 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.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что в основу исследований легли экспериментальные данные, полученные методами выращивания кристаллов из водных растворов, из раствора-расплава и методом Бриджмена–Стокбаргера. Комплекс аналитических исследований выполнен на высокоточном оборудовании, прошедшем необходимые юстировки и техобслуживание: рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ: дифрактометр Nonius X8 Apex, дифрактометр «Brucker D8 Venture», дифрактометр «SMART APEX II» фирмы Brucker; оптические измерения: спектрометр Horiba Jobin Yvon Lab Ram HR800, инфракрасный-Фурье-спектрометр SCIMITAR FTS 2000, спектрофотометр PC 2501 фирмы Shimadzu, ИК-Фурье-спектрометр Infracum FT801; термический анализ: термоанализатор Netzsch STA 449 C Jupiter, термоанализатор Thermoscan-2; расчет нелинейных свойств: программный пакет CASTEP; для систем $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ и $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ экспериментально были оценены эффективности генерации второй гармоники методом Курца и Перри.

Теоретическая часть работы основана на анализе собственных экспериментальных и расчетных данных по теме диссертации, а также опубликованных теоретических и экспериментальных исследований. На основании проведенного анализа сделан вывод о наиболее перспективных с точки зрения возможности применения в нелинейной оптике объектов исследования.

Личный вклад соискателя состоит в обобщении результатов собственных исследований, проведенных в лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН. Используемые экспериментальные и теоретические результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии. Автором выполнен критический анализ литературных источников, сделан обоснованный выбор объектов исследования, изучены структурные базы данных и построены структурные карты двойных нитратов. Выполнение экспериментов по выращиванию выбранных двойных нитратов и структурный анализ этих соединений проведены автором 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. Результаты исследований доложены и апробированы на российских и зарубежных конференциях.

На заседании 25 сентября 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Коржневой Ксении Евгеньевне учёную степень кандидата геолого-минералогических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 16 докторов наук по специальности 1.6.4, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» - 17, «против» - 0, «недействительных бюллетеней» - 0.

Председатель диссертационного совета
академик РАН

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

26.09.2024 г.




Н.П. Похиленко


О.Л. Гаськова