

УТВЕРЖДАЮ

Директор
государственного
учреждения науки Института геологии
и минералогии им. В.С. Соболева

Федерального
бюджетного
учреждения науки Института геологии
и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской
академии наук, член-корреспондент
РАН Крж Николай Николаевич



06

2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и
минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук
(ИГМ СО РАН)**

на основании решения заседания лаборатории роста кристаллов (№ 447) (расширенного семинара)

Диссертация «**Влияние катионных замещений в многокомпонентных нитратах и халькогенидах на их структуру и свойства**» выполнена в лаборатории роста кристаллов (№ 447) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).

Коржнева Ксения Евгеньевна, 1994 года рождения, гражданство Российской Федерации, окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» в 2018 году по специальности «05.04.01 Геология».

В 2018 году зачислена в число аспирантов 1-ого курса на очную форму обучения по основной профессиональной образовательной программе высшего образования программе подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки «05.06.01 – науки о Земле». В настоящее время является аспиранткой 3го курса очной аспирантуры ИГМ СО РАН.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов № 157 от 17 апреля 2024 г. выдана в ИГМ СО РАН.

Коржнева К.Е. с 2018 года по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук по настоящее время.

Научный руководитель:

Исаенко Людмила Ивановна, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории роста кристаллов (№447) ИГМ СО РАН

Текст диссертации был проверен в системе «Антиплагиат» и не содержит заимствованного материала без ссылки на авторов.

По итогам обсуждения диссертационного исследования «**Влияние катионных замещений в многокомпонентных нитратах и халькогенидах на их структуру и свойства**», представленного на соискание ученой степени кандидата геолого-

минералогических наук по специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» принято следующее заключение:

- **Оценка выполненной соискателем работы**

Работа, выполненная К.Е. Коржевой, является законченным, самостоятельным и оригинальным исследованием. Исследования и анализ проведены на высоком научном уровне, с привлечением современных методов, достоверность которых не вызывает сомнения. Публикации по теме диссертации полно отражают содержание работы, основные результаты и выводы. Важным достижением работы является установление кристаллохимических закономерностей, позволяющий вести направленный синтез соединений с функциональными свойствами. Уровень квалификации Коржевой Ксении Евгеньевны накопленный ею профессиональный опыт полностью соответствует требованиям, предъявляемым к соискателям ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

- **Актуальность темы диссертационного исследования**

С развитием высоких технологий все больше возрастают потребность в высокоэффективных кристаллических функциональных материалах. Нелинейно-оптические кристаллы, в которых отсутствует центр симметрии, и имеют нелинейную восприимчивость второго порядка преобразуют частоту лазерного излучения в широко спектральном диапазоне: от ультрафиолетового до среднего и дальнего инфракрасного. Такие материалы используются как основные элементы лазерных спектрометров с широкой волновой перестройкой, их потребность возрастает с каждым годом. Лазерная спектрометрия позволяет осуществлять мониторинг окружающей среды, диагностировать различные заболевания путем анализа состава, выдыхаемого человеком воздуха во время неинвазивной медицинской диагностики и др. Поэтому разработка принципов и алгоритмов поиска эффективных нелинейно-оптических кристаллов является важной и актуальной задачей.

В настоящее время широко распространена методика поиска новых материалов, основанная на изменении состава кристаллов, при которой исследуются ряды и устанавливаются закономерности: состав – структура – свойства. Для образования двойных нитратов и многокомпонентных халькогенидов важную роль играют радиусы и валентности катионов, которые по-разному влияют на структурные мотивы и свойства кристаллов. Для фундаментальных задач важны исследования новых систем, где дизайн структуры по катиону даёт возможность изучать новые соединения и получать функциональные материалы с заданными характеристиками. Это помогает выявить закономерности образования многокомпонентных соединений, твердых растворов при введении в кристаллическую решетку тех или иных катионов с одинаковым или разным зарядом и возможность переносить полученные данные на другие схожие системы. Работа направлена на выявление структурных факторов, отвечающих за нелинейно-оптические свойства в нецентросимметричных кристаллах.

- **Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации**

Использованные экспериментальные и теоретические результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии. Автору принадлежит критический анализ литературы и обоснованный выбор объектов исследования, изучение структурных баз данных и построение структурных карт двойных нитратов. Выполнение экспериментов по выращиванию выбранных двойных нитратов и структурный анализ этих соединений проведены 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.

- **Степень достоверности результатов проведенных исследований**

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.

- **Научная новизна результатов проведенных исследований**

Построены структурные карты двойных нитратов натрия, калия, рубидия и цезия.

Впервые выращен кристалл $K_2Ba(NO_3)_4$ оптического качества из водных растворов в присутствие L-аргинин ацетата.

Впервые построена фазовая диаграмма системы $KNO_3-Ba(NO_3)_2-H_2O$ при $60^\circ C$.

Впервые выращен монокристалл $Rb_2Na(NO_3)_3$ оптического качества методом Бриджмена–Стокбаргера.

Показано, что комбинирование катионов простых структур KNO_3 и $Ba(NO_3)_2$ обеспечивает формирование нецентросимметричной структуры $K_2Ba(NO_3)_4$ с равнобедренным NO_3^- треугольником.

Найдено, что комбинирование катионов простых структур $RbNO_3$ и $NaNO_3$ обеспечивает образование нецентросимметричной структуры $Rb_2Na(NO_3)_3$ с тремя равнобедренными NO_3^- треугольниками.

Впервые в системе $LiGaSe_2-AgGaSe_2$ на базе структурного анализа выделены области образования твердого раствора $Li_xAg_{1-x}GaSe_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.9$, I-42d) и одной ромбической переходной фазы $Li_{0.98}Ag_{0.02}GaSe_2$.

Впервые в системе $LiInSe_2-AgInSe_2$ на базе структурного анализа определены области образования тетрагонального твердого раствора ($0.2 \leq x \leq 0.37$) и ромбического твердого раствора ($0.55 \leq x \leq 0.81$).

- **Практическая значимость проведенных исследований**

На основе закономерностей состав – структура – свойства новых нелинейных кристаллов, основанных на структурных изменениях, которые обеспечиваются полным или частичным замещение катионов в группах многокомпонентных нитратов и халькогенидов, были выделены нецентросимметричные соединения с высокими нелинейными показателями. Полученные соединения $K_2Ba(NO_3)_4$ и $Rb_2Na(NO_3)_3$ являются эффективными материалами, которые можно использовать для преобразования лазерного излучения в ультрафиолетовом диапазоне. Рациональная замена атомов Ag и Li в системах $LiGaSe_2-AgGaSe_2$ и $LiInSe_2-AgInSe_2$ позволила объединить преимущества исходных соединений и выделить халькогенидные соединения, сочетающие сбалансированный комплекс параметров для эффективного их использования в среднем инфракрасном диапазоне.

- **Ценность научных работ соискателя ученой степени**

Значимость работы заключается в установление кристаллохимических закономерностей, позволяющих вести направленный синтез соединений с функциональными свойствами в системах многокомпонентных нитратах и халькогенидах.

- **Внедрение результатов диссертационного исследования в практику**

Результаты исследования могут быть использованы в качестве модели с установленными кристаллохимическими закономерностями для того чтобы вести направленный синтез соединений с функциональными свойствами.

- **Научная специальность, которой соответствует диссертация**

1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»

- **Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем**

По результатам исследования автором опубликовано 14 работ, в том числе 14 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук (из них 10 статей в зарубежных научных изданиях, индексируемом Scopus, WoS и др.), 15 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций.

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России (не менее 2):

1. L.I. Isaenko, K.E. 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

2. **К.Е. Коржнева**, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, М.С. Молохеев. Экспериментальное исследование процессов кристаллизации $K_2Ba(NO_3)_4$ из раствор-расплава. Фундаментальные проблемы современного материаловедения 2018, 15, 1, 11
3. A.Yu. Tarasova, A.P. Yelisseyev, L.I. Isaenko, A.A. Goloshumova, **K.E. Zarubina (Korzhneva)**. SrPb₃Br₈:Pr crystals: growth and investigation of spectroscopic characteristics. Journal of Luminescence 2018, 195, 166–169
4. **К.Е. Коржнева**, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, А.А. Голошумова, А.Ю. Тарасова, М.С. Молохеев. Исследования твердых растворов состава Pb_{1-x}Ba_x(NO₃)₂. Фундаментальные проблемы современного материаловедения 2018, 15, 3, 360
5. **К.Е. Korzhneva**, B.I. Kidyarov, L.I. Isaenko, D.A. Zhrebtssov, V.V. Sharutin, A.P. Yelisseyev, N.V. Pervukhina, A.Yu. Tarasova. Growth, structure and physical properties of nonlinear K₂Ba(NO₃)₄ crystals. Journal of Solid State Chemistry 2019, 274, 52–57
6. L.I. Isaenko, **К.Е. Коржнева**, O.Y. Khyzhun, M.S. Molokeev, A.A. Goloshumova, A.Y. Tarasova. Structural and X-ray spectroscopy studies of Pb_{1-x}Ba_x(NO₃)₂ solid solutions. Journal of Solid State Chemistry 2019, 277, 786–792
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 2019, 16, 1, 16
8. С.А. Гражданников, **К.Е. Коржнева**, А.П. Елисеев, П.Г. Криницын, Л.И. Исаенко. Нелинейный монокристалл LiGaTe₂: поиск условий роста и исследование оптических свойств Фундаментальные проблемы современного материаловедения 2020, 17, 1, 9
9. **К.Е. Korzhneva**, V.L. Bekenov, 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 2021, 294, 121910
10. L.I. 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
11. L.I. Isaenko, L. Dong, **К.Е. Коржнева**, 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 ($0 \leq x \leq 1$). Inorg. Chem. 2023, 62, 39, 15936–15942
12. S.I. Lobanov, **К.Е. Коржнева**, 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. 2023, 604, 127057
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. 2023, 969, 172382
14. S.I. Lobanov, **К.Е. Коржнева**, 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. 2023, 328, 124372

Основные положения диссертации были доложены и обсуждены на научных конференциях:

- 1) 53-я международная научная студенческая конференция МНСК-2015 (Новосибирск, 2015);
- 2) Международная Российско-Казахстанская школа-конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2015);
- 3) 17 всероссийское совещание по экспериментальной минералогии (Новосибирск, 2015);
- 4) 54-я международная научная студенческая конференция МНСК-2016 (Новосибирск, 2016);
- 5) 55-я международная научная студенческая конференция МНСК-2017 (Новосибирск, 2017);
- 6) III международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2017);
- 7) IV школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM (Новосибирск, 2017);

- 8) 56-я международная научная студенческая конференция МНСК–2018 (Новосибирск, 2018);
- 9) IV международная школа конференция молодых ученых «Нелинейная фотоника» (Новосибирск, 2018);
- 10) IX сибирская конференция молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2018);
- 11) Проблемы геологии и освоения недр XXII международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых (Томск, 2018);
- 12) VII международная школа молодых ученых «Нелинейная фотоника и функциональные материалы» ICFM-2022 (Новосибирск, 2022);
- 13) VI международная школа конференция молодых ученых «Нелинейная фотоника» (Новосибирск, 2022);
- 14) XV симпозиум «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2023);
- 15) VII международная школа конференция молодых ученых «Нелинейная фотоника» (Новосибирск, 2023).

Диссертация соответствует требованиям п.п. 9-14 раздела II Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 18.03.2023) и не содержит заимствованного материала без ссылки на авторов.

Первичная документация проверена и соответствует материалам, включенными в диссертацию.

Заключение

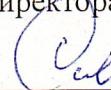
Диссертационная работа Коржневой Ксении Евгеньевны «Влияние катионных замещений в многокомпонентных нитратах и халькогенидах на их структуру и свойства» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

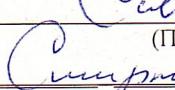
Заключение принято на расширенном заседании лаборатории роста кристаллов (№447) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

Присутствовало на заседании 12 чел. (из них 7 докторов наук, 2 кандидат наук)
Результаты голосования: «за» – 12 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел.

Председательствующий на заседании

Смирнов Сергей Захарович
доктор геолого-минералогических наук
заместитель директора по научной работе





(Подпись) С.З.
(ФИО)