

**ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук Черноухова Ивана Владимировича
на тему: «Тройные слоистые халькогениды марганца: синтез, структура
и магнитные свойства»
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия**

Прогресс технологии последних нескольких десятилетий во многом связан с всё возрастающим использованием низкоразмерных – одномерных и двумерных материалов. Слоистые материалы, к которым принадлежат обсуждаемые в диссертации халькогениды, демонстрируют многие свойства, недостижимые или практически недостижимые в трёхмерных материалах. Например, это Волны Зарядовой Плотности, квантовый эффект Холла, топологические изоляторы и пр. Поэтому поиск новых слоистых халькогенидов, изучение их стабильности, кристаллической структуры и физических свойств безусловно, является **актуальной** задачей.

В работе И.В.Черноухова выполнен систематический поиск слоистых соединений среди тройных халькогенидов марганца и металла IIIb группы с общей формулой MnB_2X_4 , $Mn_2B_2X_5$ ($A = Al, Ga, In, X = S, Se, Te$). Обнаружены новые слоистые соединения $MnAl_2S_4$, $MnAl_2Se_4$, $Mn_2Al_2S_5$, $Mn_2Al_2Se_5$, $Mn_2Ga_2S_5$, и $Mn_2In_2Se_5$ кристаллизующиеся в структурных типах $MgAl_2Se_4$ и $Mg_2Al_2Se_5$. При этом не обнаружено ни одного слоистого теллурида. Выполнено тщательное исследование кристаллической структуры новых соединений на поликристаллических образцах. Устойчивость слоистых структур объяснена на основе анализа геометрических факторов. Изучена устойчивость этих фаз как на воздухе, так и в вакууме в условиях контакта с кварцевым контейнером. Для большинства новых фаз выполнено измерение температурной и полевой зависимостей магнитной восприимчивости. Выполнена эксфолиация большинства полученных слоистых фаз. Я бы отметил то обстоятельство, что многие исследованные фазы крайне неустойчивы как в смысле термического режима получения, так и из-за

высокой химической активности. Автор смог преодолеть многие чисто экспериментальные трудности на этом пути.

Само по себе значение такой работы связано с уточнением наших знаний о фазовых диаграммах и процессах фазообразования в сложных халькогенидах. Однако, я бы выделил здесь ещё одно обстоятельство. Важным свойством таких материалов является весьма совершенная спайность, позволяющая формировать из структурных единиц индивидуальных материалов гетероструктуры с различным типом сопряжения. Гетероструктуры могут формироваться как в результате предложенной А.К.Геймом и К.С.Новосёловым «скотчевой» технологии, включая методы CVD или PVD так и как результат распада пересыщенного твёрдого раствора с формированием последовательности слоёв. Рассмотренные в работе халькогениды с участием марганца, галлия, индия и алюминия относятся к материалам со сравнительно невысокой энтальпией образования. Поэтому они как раз являются хорошими кандидатами на формирование слоёв, погружённых в межслоевое пространство решётки более устойчивого материала. Наличие в составе этих материалов магнитных атомов дополнительно расширяет возможный спектр свойств такого рода гетероструктур.

Перечисленные результаты определяют высокую **научную значимость** работы И.В.Черноухова.

Достоверность результатов достигается грамотным использованием хорошо известных и надёжно аттестованных методик, типа рентгеноструктурного анализа порошков с полнопрофильным уточнением, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрии и пр.

Достоверные результаты позволяют автору сделать **обоснованные выводы** относительно стабильности слоистых фаз $MnAl_2S_4$, $MnAl_2Se_4$, $Mn_2Al_2S_5$, $Mn_2Al_2Se_5$, $Mn_2Ga_2S_5$, и $Mn_2In_2Se_5$, их кристаллической структуре,

возможности замещения хромом трёхвалентного катиона, стабильности, способности к эксфолиации и наличии магнитных упорядочений.

Новизна результатов не вызывает сомнений, поскольку слоистые фазы, описанные в работе, синтезированы впервые, следовательно, и все их характеристики также ранее не могли быть получены.

Автореферат отражает содержание работы.

В то же время, настоящая работа, как любая большая научная работа, вызывает ряд вопросов и замечания.

1. Обзор слоистых соединений в литературном обзоре выглядит довольно странно. Для настоящего обзора этой темы масштаб кандидатской диссертации представляется совершенно недостаточным. Это масштаб объёмной монографии. Поэтому в обзоре обойдены вниманием некоторые из важных, на мой взгляд, слоистых халькогенидов. Мне представляется, что при ограниченном объёме следовало бы сделать упор не на справочное перечисление разных слоистых фаз, но сконцентрироваться на материалах, химически и структурно близких к обсуждаемой группе соединений.

2. При обсуждении эксфолиации не учитывается тот факт, что реальные кристаллы слоистых соединений состоят из «пакетов» элементарных слоёв, объединённых дефектами типа дислокаций. Это накладывает ограничение на возможность получения элементарных слоёв. И это обстоятельство более важный фактор, нежели слабость химической связи в одном направлении. Другими словами, эксфолиация может быть вызвана как особенностями кристаллической структуры, так и особенностями структуры дефектной. Последняя может зависеть от процесса синтеза и обработки материала.

3. Данные Таблицы 1 страница 35 по T_c для Fe_xGeTe_2 противоречат данным Рис. 24 стр. 40, взятых из работы [DOI: 10.1126/sciadv.aay891](https://doi.org/10.1126/sciadv.aay891). Данные в работе получены для массивных образцов, тогда как в таблице приведены данные для выращенных разными методами плёнок. Отсюда вытекает

некорректность отнесения свойств объектов, полученных эксфолиацией или выращиванием к объёмным материалам.

4. Раздел 2.4. «Синтез...» Хотелось бы иметь данные о типичных температурах плавления и данные о конгруэнтности оного. Выращивание монокристаллов возможно и другими методами, например, из раствора в расплаве или методом Бриджмена.

5. Страницы 62-63 и Таблица 10. Поверхность монокристаллов $Mn_2In_2Se_5$, выращенных с использованием HgI_2 , загрязнена ртутью. Однако, учётом слоистости, поверхность кристалла вполне можно было бы и сколоть. И наслаждаться чистым кристаллом.

6. Рисунок 32 – Магнитные свойства $Mn_2Ga_2S_5$, панели а) и г). Различие в ZFC и FC температурных зависимостях магнитной восприимчивости типичны для состояния спинового стекла. Этот эффект кажется естественным связать с перемешиванием по подрешёткам Mn и Ga, см. Таблицу 14. Вообще, перемешивание подрешёток вследствие своей стохастичности во всех материалах неизбежно должно приводить к подобным эффектам, см., например данные для $Mn_2In_2Se_5$. На это же указывает и разочаровывающе низкая анизотропия восприимчивости вдоль базисной плоскости и вдоль нормали к ней, характерная для материалов с низкой анизотропией.

7. Рисунок 49 и др. эксфолиации. Обработка ультразвуком порождает дефектность кристаллов в виде дислокаций. Они могут релаксировать в виде трубок или свитков. В тех случаях, когда доступны кристаллы, правильно было бы сравнить фольги полученные скотчевым методом с данными ультразвуковой эксфолиации. Это позволит отличить эксфолиацию как результат анизотропии химической связи от эксфолиации вследствие дефектной структуры.

8. Раздел 4.4. Стандартный метод измерений маг. восприимчивости состоит в помещении образца в желатиновый контейнер. Это вполне можно сделать в инертной атмосфере перчаточного бокса. Поэтому вызывает

недоумение отсутствие магнитных данных для систем Mn-Al-X. Кроме того, было бы интересно наблюдать магнитную восприимчивость для $Mn_2Ga_{2-x}Cr_xS_5$ и $Mn_{2-x}Cr_xGa_2S_5$.

9. Страница 108 и Рисунок 54. Монокристаллы правильно было бы аттестовывать с помощью лауэграмм. Понятно, что материалы гигроскопичны, однако, их можно покрыть защитным слоем, например, из предельных углеводов. В целом, состав кристаллов соответствует скорее, Mn_2SiS_5 с небольшим замещением по подрешётке кремния. Навряд ли их можно считать как-то характеризующими целевые соединения.

10. Страница 117. Система уравнений (24) содержит 3 уравнения и 3 неизвестных. Для её решения ничего дополнительного не требуется. Соотношение же фаз, полученное методом Ритвельда можно использовать для проверки предположений, на основе которых составлена система (24), но не для её решения.

11. Страница 118. В Таблице 34 хорошо бы сравнить параметры решётки полученных фаз с литературными данными. Это дало бы представление о возможной дефектности полученных материалов.

12. Страница 121. Смещение марганца внутри октаэдра обратное наблюдаемому для Mg, на мой взгляд, неправильно связывать с обменным взаимодействием. Смещение формируется при температуре синтеза, когда обменное взаимодействие мало по сравнению с kT. Причиной наблюдаемого различия может служить разница электронных конфигураций Mn^{2+} и Mg^{2+} . Если Mg^{2+} имеет фактически конфигурацию инертного газа, то Mn^{2+} , судя по магнитным данным, находится в высокоспиновом состоянии $3d^5$ и способен к формированию ковалентных связей. Я бы предположил, что наиболее вероятным будет связь Mn с трёхвалентным катионом. Что и вызовет наблюдаемый сдвиг.

13. В целом, перемешивание по подрешёткам марганца и второго катиона (а также замещающего хрома) вызвано энтропийными эффектами. Это указывает на возможную температурную зависимость степени

перемешивания а также концентрации точечных дефектов. Поэтому следовало бы сравнить материалы, закалённые от температуры синтеза и медленно охлаждённые. Это дало бы как минимум качественное представление о степени зависимости этих величин от температуры. Этот эффект может быть ответственен за расхождение в распределении марганца по окта-позициям, приведённого в Таблице 35. Теоретическое распределение выведено из параметров ионов и не зависит от температуры. В то же время, реальное, экспериментальное распределение учитывает и перемешивание и наличие точечных дефектов и, следовательно, зависит от температурного режима получения материала. Это же обстоятельство может влиять и на фактор толерантности и, следовательно, устойчивость фаз.

Перечисленные вопросы и замечания носят частный характер. Они не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Черноухов Иван Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,

главный научный сотрудник лаборатории электрических явлений,

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института

физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук

Титов Александр Натанович

подпись

27.04.2026

Дата подписания

Контактные данные:

тел.: _____, e-mail: _____

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

620108, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 18,
Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения
Российской академии наук, лаборатория электрических явлений лаборатории
электрических явлений

Тел.: _____; e-mail: _____

Подпись сотрудника Института физики металлов имени М. Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук А.Н. Титова

удостоверяю:

Учёный секретарь ИФМ УрО РАН

к.ф.-м.н. И.Ю.Арапова