

**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**

В диссертации Черноухова И.В. представлены результаты работы соискателя с тройными слоистыми халькогенидами, интерес к которым значительно вырос в последние годы ввиду открывающихся перспектив использования таких материалов в устройствах нанoeлектроники. **Актуальность** темы, выбранной соискателем для своей диссертационной работы, не вызывает сомнений. Область исследований слоистых материалов постоянно расширяется и представляется безграничной, и поэтому совершенно оправданно Черноухов И. В. сосредоточился только на халькогенидах марганца и семействах соединений AB_2X_4 («124») и $A_2B_2X_5$ («225») следующих базовых составов - MnB_2X_4 и $Mn_2B_2X_5$ ($B = Al, Ga, In; X = S, Se, Te$).

Впечатляет синтетическая часть работы, проведённой соискателем в процессе поиска оптимальных условий получения целевых соединений. Для надёжной характеристики полученных образцов И.В. Черноухов использовал комплекс современных методов, включая растровую и просвечивающую электронную, энергодисперсионную рентгеновскую и атомно-силовую микроскопию, ДСК, ТГА, порошковую рентгеновскую дифракцию, измерения намагниченности образцов в нулевом и фиксированных внешних магнитных полях при различных температурах. Применение вышеперечисленных методов обеспечило высокую **достоверность** полученных результатов и позволило соискателю сформулировать **обоснованные** положения, вынесенные им на защиту.

К **новым научным** результатам можно отнести полученные И.В. Черноуховым новые слоистые соединения $MnAl_2Se_4$, $Mn_2Al_2Se_5$, $Mn_2Al_2S_5$, а для соединений $Mn_2In_2Se_5$ и $Mn_2Ga_2S_5$ соискателю впервые удалось

использовать жидкостную эксфолиацию для получения наносвертков и нанопластин данного состава. Применение предложенной автором эксфолиации для получения наночастиц различной морфологии имеет **практическую** значимость, так как обеспечивает путь к формированию гетероструктур заданного состава с перспективой применения в устройствах нанoeлектроники и спинтроники. Необходимо отметить важность работ, проведенных соискателем при изучении химической стабильности образцов в различных средах, что потребовало от него серьёзных усилий для создания адекватных условий синтеза, хранения образцов и проведения измерений на различных установках.

Текст диссертации И.В. Черноухова изложен на 157 страницах, состоит из введения, трёх глав, заключения, в котором перечислены основные результаты и выводы, списка цитируемой литературы из 195 наименований, и приложений. Работа содержит 49 таблиц и 72 рисунка. Во введении (1-я глава), приведено обоснование выбранной темы исследований и её актуальность. Во 2-й главе обсуждаются литературные данные посвященные созданию и изучению аналогичных объектов, измерению их физико-химических характеристик. В главе 3 подробно описаны все методики синтеза и анализа слоистых соединений семейств «124» и «225», полученные И.В. Черноуховым в процессе работы по теме диссертации. 4-я глава посвящена обсуждению результатов.

Основные результаты и выводы, изложенные соискателем в отдельном разделе, показывают, что все поставленные задачи полностью выполнены и цель работы достигнута. Основные результаты работы опубликованы в международных рецензируемых научных журналах. Автореферат кратко и достаточно полно отражает содержание диссертации, которая представляет собою законченное научное исследование. Тем не менее, при внимательном прочтении диссертационной работы, у меня возникли следующие замечания:

1. В диссертации не дано чёткого определения термину «блок» (кристаллической структуры), что вызывает некоторые затруднения в восприятии материала. Так во Введении (с. 6) читаем – “Блок кристаллической структуры таких соединений обычно состоит из 1-2 слоев катионов в октаэдрическом окружении ...”, и в этом же предложении идёт речь о других слоях катионов, которые ограничивают вышеназванные блоки “снаружи”. Так как же выбирают ‘нужные’ слои, которые определяют «блок»? В литературном обзоре встречаем понятие ‘крупные блоки’ (с. 12) без объяснений, что это такое. В разделе 4.2.3. (с. 93) читаем, что при нагревании “центральный атом смещается ближе к краю блока ...”, а в разделе 4.3.2. (с. 99) – “...элементарная ячейка $MnAl_2Se_4$ с $Z = 3$ содержит три чередующихся блока ...”, и обе эти процитированные формулировки подразумевают, что «блок» представляет собой фрагмент, ограниченный в трёх измерениях, но не 2D слой, имеющий границы только в одном измерении.

2. В литературном обзоре много места занимает описание структурных особенностей и различных свойств слоистых соединений, которые по составу и строению далеки от объектов исследования, выбранных соискателем. В то же время, на мой взгляд, недостаточно внимания уделено условиям получения и описанию свойств различных соединений семейств «124» и «225». Например, более детальное обсуждение условий синтеза и структурных особенностей таких соединений как $MnSb_2Te_4$, $CuIr_2Te_4$, $GeAs_2Te_4$ и $Ge_2As_2Te_5$, возможно, позволило бы соискателю не только констатировать факт отсутствия слоистых структур в исследованных им системах Mn-Ga-Te и Mn-In-Te (несмотря на корректное значение введённого автором фактора толерантности для семейств «124» и «225»), но и сформулировать обоснованные предположения о причинах такого результата.

3. В разделе 4.4.2 обсуждается кристаллическая структура $MnAl_2S_4$. А в предыдущем разделе в Таблице 27 приводится элементный состав кристаллов с этой же формулой, усредненный по значениям в 10 точках, из которого следует, что кремния в кристалле в несколько раз больше, чем алюминия. Сложно представить, что поликристаллический образец $MnAl_2S_4$, который получали в кварцевой ампуле через газовую фазу паров серы, не содержит атомов кремния в заметных количествах. В таком случае, полагая что поликристаллический образец содержит кремний, в какой мере можно сравнивать его структуру с опубликованной в 2011 году (*Chem. Mater.*, v. 23, 3086–3094) по монокристаллу, для которого был установлен точный состав? И для кристаллической структуры которого, уточнённой в нецентросимметричной пр. гр. $R\bar{3}m$, программа *PLATON* не нашла дополнительных элементов симметрии.

4. В Таблицах 20 (с. 93) и 21 (с. 94) для Р фазы состава $Mn_2In_2Se_5$ приводятся числовые значения координат атомов и длин связей, полученные в результате уточнения методом Ритвельда по двум рентгенограммам - измеренной при комнатной температуре для закалённого образца (RT), и в области углов $5-90^\circ 2\theta$) и измеренной в высокотемпературной камере для образца нагретого до $T=850$ К («*in situ* эксперимент», HT). При этом RT дифрактограмма измерена в области углов $5-90^\circ 2\theta$, а HT – в области $5-80^\circ$. Казалось бы, что стандартные отклонения всех числовых значений, полученных в результате «*in situ* эксперимента» должны быть больше таковых, полученных при работе с RT рентгенограммой. И в подавляющем большинстве случаев именно так и бывает – измерения в любых навесных камерах (а в данном случае ещё и при высокой температуре) приносят дополнительные ошибки в итоговые результаты. Но как следует из Таблиц 20 и 21, мы наблюдаем обратную картину. Чем Вы можете это объяснить?

5. В разделе 4.1.2 утверждается, что “соединение $Mn_2Ga_2S_5$ было получено в однофазном виде” и идёт ссылка на Рис. 30. Однако, на Рис. 30 видны пики при углах 25 и 44° , не описываемые выбранной моделью структуры, т.е. строго говоря, образец нельзя считать однофазным. И в дополнение к этому замечанию вопрос – почему для уточнения структуры использовали порошковый образец, когда в наличии был монокристалл?

6. В Таблицах с результатами уточнения методом Ритвельда (11, 12 и др.) приведены значения R-факторов недостоверности R_p , R_{obs} , R_{all} , которые позволяют оценить степень соответствия полученной структурной модели экспериментальной рентгенограмме. Общепринятым R-фактором в случае порошковой дифракции считается профильный R_p , в расчёте которого задействованы все измеренные значения рентгенограммы. Как рассчитывают R_{obs} и R_{all} ? Что считают экспериментальными значениями?

В этих же Таблицах есть строка с заголовком «Уравнения связи». Как выглядят эти уравнения, и каково их назначение в уточнении структурных параметров?

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы И.В. Черноухова. 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,
ведущий научный сотрудник кафедры общей химии
химического факультета Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Чернышев Владимир Васильевич

12.05.2026

Контактные данные:

тел.: , e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
02.00.04 – физическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Московский
государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический
факультет, кафедра общей химии; лаборатория структурной химии

Тел.: ; e-mail:

Подпись сотрудника химического факультета Московского государственного
университета имени М. В. Ломоносова В.В. Чернышева удостоверяю: