

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Гончарова Олега Юрьевича
«Физико-химические основы низкотемпературного газофазного осаждения
тугоплавких покрытий восстановлением галогенидов металлами»
по специальности 1.4.4. Физическая химия
на соискание ученой степени доктора химических наук

Тугоплавкие и химически стойкие покрытия на различных подложках являются критически необходимым элементом конструкций химического и энергетического оборудования, транспортных систем, авиадвигателей, космических аппаратов; они находят широкое применение в самых различных высокотехнологичных отраслях промышленности. Создание таких покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками – одна из важнейших задач материаловедения. Представленная диссертационная работа предполагает физико-химическое обоснование и практическую реализацию новых методов получения покрытий из ряда тугоплавких металлов и их карбидов методом химического газофазного осаждения (CVD). Данная тематика является исключительно актуальной и важной как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Целью работы являлась разработка физико-химических основ нового подхода к нанесению тугоплавких покрытий, обеспечивающего проведение процесса осаждения при пониженных температурах и использование реагентов с более низкой коррозионной активностью по сравнению с аналогами.

Научная новизна диссертационной работы заключается (главным образом) в следующем:

- разработан новый (безводородный) подход к газофазному осаждению тугоплавких покрытий путем восстановлением галогенидов металлов в газовых смесях с парами кадмия или цинка. Этот метод обеспечивает снижение температуры осаждения на 150–250 К, исключение водородного охрупчивания и ряда других нежелательных явлений;

- на основе термодинамического моделирования впервые определены оптимальные условия осаждения однофазных покрытий Mo, Ta и TaC в системах «MoCl₅ – Cd», «TaBr₅ – Cd», «TaBr₅ – CCl₄ – Cd», установлены температурные границы смены лимитирующих стадий CVD-процессов в указанных системах;
- создана новая корреляционная методика оценки термодинамических свойств соединений (теплоёмкость, энтальпия образования, энтропия). С помощью этой методики рассчитаны свойства 108 веществ (ранее отсутствовавших в базах данных (БД) программ термодинамического моделирования) и обеспечена полнота термодинамического анализа процессов CVD;
- предложена оригинальная методика послойного термодинамического анализа, впервые позволившая прогнозировать градиент фазового состава по глубине CVD-покрытий;
- экспериментально подтверждены термодинамические прогнозы и впервые получены покрытия Ta, Mo, Re, TaC, HfC, HfB₂ в системах с металлом-восстановителем. Установлены температурные интервалы формирования β-Ta (≤973 K) и α-Ta (≥1023 K); обнаружено увеличение скорости роста покрытий при объемном прогреве газовой фазы; выявлено кинетическое подавление образования Fe₂Ta на границе «Ta–сталь» при T < 1000 K;
- разработаны и физико-химически обоснованы новые методики и устройства точного дозирования конденсированных реагентов, а также выбор никеля и молибдена в качестве конструкционных материалов для CVD-реакторов. Сформулированы и реализованы научно-технические принципы проектирования модульных CVD-установок для безводородного осаждения тугоплавких покрытий.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается:

- использованием надежных, проверенных методов термодинамического моделирования, а также алгоритмов оценки термодинамических свойств соединений;

- применением оборудования и методов проведения эксперимента, отвечающих современному уровню науки и техники, а также статистически обоснованных методик расчетов и обработки экспериментальных данных.

Теоретическая значимость работы состоит, главным образом, в доказательстве и развитии научных представлений о возможности газофазного осаждения металлических покрытий путем восстановления паров галогенидов тугоплавких металлов не водородом, а парообразными металлами-восстановителями – например, кадмием, цинком и магнием. С этой целью автор применил и творчески развил методы термодинамического моделирования (ТДМ, в частности, с помощью программного пакета «Астра»).

В ходе работы была разработана новая корреляционная методика расчета термохимических свойств ряда соединений, участвующих в реакциях CVD и отсутствующих в БД программы. Применение этой методики позволило провести оценку неизвестных ранее (или сомнительных) термодинамических данных (энтальпия образования, теплоемкость и др.), необходимых для корректного проведения ТДМ процессов химического газофазного осаждения покрытий.

Автору удалось показать (и впоследствии экспериментально подтвердить), что применение металлов-восстановителей вместо водорода позволяет снизить температуры осаждения на 150-250 К.

Важным теоретическим достижением является создание оригинальной методики послойного термодинамического анализа, которая позволяет прогнозировать фазовый и химический состав конденсационных и диффузионных слоев покрытий в зависимости от условий осаждения, анализировать химические механизмы формирования покрытий.

Практическая значимость диссертационного исследования также весьма высока. Здесь можно отметить, прежде всего, собственно реализацию теоретически обоснованного автором способа безводородного химического газофазного осаждения покрытий тантала, молибдена ниобия, гафния, их карбидов и ряда других соединений с использованием паров металлов-восстановителей.

В работе проведено физико-химическое обоснование и практическое создание конструктивных решений устройств дозирования реагентов, ряда других модулей CVD-оборудования.

Экспериментально получен обширный массив данных и результатов при различных условиях осаждения (способ и температура нагрева, давление, соотношение реагентов в газовых смесях и др.). Определены оптимальные условия осаждения покрытий Mo, Re, Ta, TaC, HfC, HfB₂ на подложках из различных материалов. Найдены температурные интервалы и другие условия формирования альфа- и бета- тантала в зависимости от параметров осаждения.

Таким образом, автору удалось реализовать последовательный и комплексный подход к проблеме получения CVD-покрытий. Изначально была поставлена сложная задача исключения водорода из процесса восстановления и замена его на сравнительно легколетучие металлы-восстановители. Далее потребовалось всесторонне научно обосновать физико-химические процессы, протекающие при испарении и смешении реагентов, собственно при процессе осаждения покрытий и последующей утилизации отходящих газов. Для этого автор разработал новые методы расчета и анализа термодинамических данных для широкого ряда веществ, задействованных в указанных процессах. Проведенное термодинамическое моделирование дало возможность (при известных приближениях) найти и прогнозировать оптимальные параметры проведения процессов осаждения. Последующее создание и эксплуатация опытных образцов установок с различными вариантами подачи парогазовых смесей позволило убедиться в правильности выбранных подходов, результатов теоретического анализа и термохимических расчетов.

Таким образом, выполненная далее работа по созданию CVD-установки, (включающей системы подготовки и подачи реагентов, реактор, системы улавливания, полуавтоматическую систему управления и др.) получила надежное научное и конструкторское обоснование.

С помощью пилотных решений и основной установки автор получил большой массив экспериментальных данных по свойствам покрытий тугоплавких металлов и их соединений на различных подложках.

Рентгенофазовый анализ образцов и покрытий проводился на дифрактометрах ДРОН-3М, ДРОН-2, ДРОН-6 и ДАРТ-УМ. Послойный элементный анализ и оценка толщины покрытий выполнялись методом оптико-эмиссионной спектроскопии в тлеющем разряде (GDOES - Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) на спектрометре GDA 650 HR. Исследования состава и валентного состояния элементов в поверхностных слоях покрытий проводилось также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS с полусферическим электростатическим энергоанализатором Phoibos-150. Структура покрытий исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе «Thermo Fisher Scientific Quattro S» с полевой эмиссией, который был оснащен системой энергодисперсионного микроанализа (SEM-EDX) на основе спектрометра EDAX «Octane Elect Plus EDS System».

Полученные экспериментальные данные, связывающие параметры процессов и свойства покрытий (толщина, состав, строение, морфология), широко представлены в обширной (завершающей) пятой главе диссертационной работы. Здесь приведены многочисленные графики, фотографические изображения и электронные снимки образцов и покрытий, которые позволяют сделать вывод об успешной реализации поставленных целей и задач.

Представленные в работе результаты в совокупности формируют физико-химические основы низкотемпературного безводородного газопазного осаждения тугоплавких покрытий металлами-восстановителями, включающие термодинамическое обоснование, анализ лимитирующих стадий, методологию прогнозирования послойного фазового состава, метод дозирования насыщенных паров и принципы аппаратного оформления. Созданные методики и

оборудование открывают пути промышленного применения метода для нанесения покрытий Mo, Ta, их карбидов и других соединений на изделия сложной формы.

При ознакомлении с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. В разных местах работы автор использует (иногда в одном и том же абзаце или фразе) различные единицы давления – Па, «Торр» и «бар». Видимо, можно было бы привести единицы давления к одной системе (например – СИ, паскали).
2. Аппроксимационные выражения вида (2.11), (2.12) (С.112) включают большое количество членов (до 20). В принципе, такими многочленами можно аппроксимировать вообще любые кривые. С другой стороны, в термодинамике хорошо известны способы приближенных расчетов свойств с помощью относительно простых (например, линейных) зависимостей, взятых для локальной группы соединений (например, только галогениды Ta). Действительно ли более сложный подход автора обеспечивает существенные преимущества и в чем они выражаются?
3. Термодинамические данные по энергии Гиббса во всех таблицах нужно было бы представить в Дж/моль, а не в кал/моль (как в Табл.2.5).
4. С.126. Почему автор в пп.2.2.5 переходит от галогенидов переходных металлов к оценке термодинамических свойств другого класса соединений (например, тройных в системе PbO-SiO₂)? Применяются ли далее эти соединения где-либо в диссертационной работе?
5. С.195. Автор совершенно правильно указывает на факторы, определяющие достоверность ТДМ. Вместе с тем, здесь следовало бы упомянуть также выбор набора соединений, принимаемых в расчет. Для каждого из них имеется своя погрешность исходных данных, причем для многих из берущихся для расчета соединений, в свою очередь, исходные данные оцениваются полуэмпирическими вычислительными методами.
6. Очистка инертного газа (гелия) от примесей кислорода проводится либо пропусканием его через активированную медь на силикагеле (С.200), либо через

губчатый титан при 600-700 К (С.201). По-видимому, при очистке измельченным титаном (или цирконием) наилучшая температура процесса (из опыта) должна быть несколько выше – 800-900°C.

7. С.211. Действительно ли в газовой фазе образуется CuBr_3 , а не CuBr_2 ?

8. С.218. По-видимому, указание параметров процесса гальванического никелирования требует также и приведения состава использованного электролита.

9. Фазовый и элементный состав слоев полученных покрытий подробно исследован (гл.5) методами рентгенофазового анализа (РФА), оптико-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом (GDOES), а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Приведен большой массив результатов сочетания использования этих методов для анализа структуры слоев покрытий на подложках. В то же время, анализ результатов можно было бы существенно дополнить SEM-изображениями поперечных срезов покрытий, полученных с датчиком обратно-рассеянных электронов (BSE), выявляющего фазовый (а не рельефный) контраст. Также отсутствуют данные элементного SEM-EDX-анализа и линейного сканирования этих срезов. Большинство приведенных в работе электронных изображений получено только для поверхности покрытий с использованием рельефного (SE) датчика вторичных электронов.

Приведенные вопросы и замечания являются дискуссионными и не влияют на общую положительную оценку работы О.Ю. Гончарова. Работа хорошо апробирована на Всероссийских и международных конференциях. Результаты диссертации широко опубликованы в ведущих российских и международных научных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, а также входящих в первую и вторую группы «Белого списка». Ряд решений защищен патентами РФ. Методология исследования соответствует современным стандартам материаловедения, а выводы логичны, обоснованы и подтверждены как теоретически, так и экспериментально. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Гармоничное сочетание обширных экспериментальных исследований с теоретическими и полуэмпирическими расчетами, термодинамическим обоснованием химических процессов позволили автору внести большой вклад в физическую химию получения функциональных покрытий из газовых сред. Установлен ряд важных зависимостей и закономерностей, которые подробно рассмотрены и убедительно обоснованы. Результаты фундаментальных исследований были применены для практических расчетов и непосредственной реализации технологических схем безводородного газофазного получения покрытий тугоплавких металлов и их соединений на различных подложках.

Заключение

Диссертация Гончарова О.Ю. является законченным научным исследованием, выполненным на высоком научном уровне. В научно-квалификационной работе на основании выполненных автором исследований представлено решение важной научной проблемы: теоретически обоснованы, выявлены и практически подтверждены новые закономерности физико-химических процессов при получении функциональных покрытий газофазным восстановлением соединений тугоплавких металлов парами цинка, кадмия и магния (без использования водорода). Это позволяет направленно воздействовать на многочисленные параметры получения тугоплавких покрытий тантала, гафния, молибдена, их карбидов и ряда других соединений на подложках из различных металлов и сплавов с целью увеличения эффективности процессов. Решение указанной проблемы имеет большое значение для высокотемпературной физической химии, дает возможность разработать научно-практические основы новой безводородной технологии получения покрытий на металлах осаждением из газовой фазы.

Полученные О.Ю. Гончаровым результаты являются новыми, обоснованными и имеют большое практическое значение в области получения

тугоплавких защитных покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками.

По своей новизне, актуальности, научной и практической значимости диссертационная работа удовлетворяет требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в редакции от 16.10.2024 г., а ее автор Гончаров Олег Юрьевич заслуживает присуждения степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент Шубин Алексей Борисович,
доктор химических наук, специальность 02.00.04 – Физическая химия, главный
научный сотрудник лаборатории металлургических расплавов, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии имени
академика НА. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ
УрО РАН)

620016, г. Екатеринбург,

ул. Амундсена, д.101

тел. 8(343)232-91-38

e-mail: fortran@list.ru

Wesley

Шубин Алексей Борисович

07.09.2026 г.

Подпись Шубина А.Б. заверяю:

Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН

б. заверяю:

МЕТ УрО РАН



П.

П.В. Котенков

Вход. № 05-9155
« 21 » 09 2026 г.
подпись Ильин