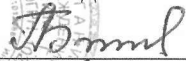


УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
химии высокочистых веществ
им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
доктор химических наук, член-корреспондент
Российской академии наук



 А.Д. Буланов
«24» сентября 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Гончарова Олега Юрьевича «Физико-химические основы низкотемпературного газофазного осаждения тугоплавких покрытий восстановлением галогенидов металлами», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа О.Ю. Гончарова направлена на решение важной научной задачи – формирование физико-химических основ создания новой методики химического газофазного (парофазного) осаждения (CVD-осаждения) тугоплавких покрытий, в котором водород заменен на пары металлов (кадмий, цинк). Такой подход дает возможность снизить температуру осаждения тугоплавких металлов и ряда их соединений на 150–250 К относительно методик восстановления водородом, минимизировать наводороживание материалов и коррозионное воздействие галогенводородов на аппаратуру.

Актуальность темы. Получение покрытий из тугоплавких металлов и соединений (Mo, Ta, TaC, HfC, HfB₂) является одной из приоритетных задач современного материаловедения – эти объекты критически важны для аэрокосмической, химической и микроэлектронной отраслей. Известные CVD-технологии, основанные на водородном восстановлении хлоридов, реализуются при высокой температуре и характеризуются негативным коррозионным действием участников химических процессов на конструкционные материалы. Предлагаемый автором подход с использованием в качестве восстановителей паров металлов снимает перечисленные ограничения, а выполненный в работе цикл исследований – от термодинамического моделирования многокомпонентных систем до экспериментального синтеза покрытий – создает целостную научную основу для перехода к практическому использованию метода. Всё это определяет

актуальность работы. Для ИХВВ РАН, чей профиль связан с химией высокочистых веществ, и в частности летучих галогенидов, с физико-химическими основами процессов их использования, в т.ч. CVD-процессами, тема диссертации лежит в русле ключевых научных интересов.

Основные научные результаты и их новизна. Наиболее значимые результаты, полученные автором:

1. Обоснована концепция CVD-процесса с использованием в качестве восстановителей паров металлов. Впервые на количественном уровне показано, что переход от водорода к Cd и Zn понижает температуру осаждения на 150–250 К, увеличивает скорость роста танталовых слоев и исключает водородное охрупчивание. Экспериментально доказано преимущество восстановления в системе «TaBr₅–Cd» по сравнению с традиционной системой «TaCl₅–H₂»: α-Ta формируется при температурах на 50–150 К ниже.

2. Выполнен термодинамический анализ многокомпонентных гетерогенных систем. Проведено моделирование систем «галогенид тугоплавкого металла – металл-восстановитель» (MoCl₅–Cd, MoCl₅–Zn, TaBr₅–Cd, TaBr₅–Zn, TaCl₅–Cd, TaCl₅–Zn, TaBr₅–CCl₄–Cd, HfBr₄–CCl₄–Mg). Построены диаграммы областей стабильности конденсированных фаз в координатах «температура – соотношение реагентов», определены оптимальные условия синтеза однофазных покрытий Mo, Ta, TaC, HfC. Для системы TaBr₅–CCl₄–Cd на основе анализа равновесных составов определены оптимальные условия синтеза карбидов тантала.

3. Создана корреляционная методика оценки термодинамических свойств соединений. Предложен универсальный метод прогнозирования стандартных термодинамических величин (теплоемкость, энтальпия, энтропия) и температурных зависимостей теплоемкости, основанный на разложении корреляционной функции в ряд Тейлора. Методика верифицирована на галогенидах Ti, Zr, Hf ($R^2 = 0,94–0,98$, погрешность $\leq 8\%$). С ее помощью впервые получены термодинамические данные для 108 веществ. Данные представлены в формате, совместимом с базой ИВТАНТЕРМО.

4. Разработана методика послойного термодинамического анализа покрытий. Предложена модель «многослойных структур», в рамках которой покрытие рассматривается как совокупность квазиравновесных слоев с градиентом состава. Методика апробирована на системах окисления сплавов Fe–Cr, Fe–Mo, Fe–Cr–B, Fe–Si–B и подтверждена методом РФЭС. Установлено качественное согласие расчетных и экспериментальных данных, что подтверждает применимость методики.

5. Выполнен теоретический анализ лимитирующих стадий CVD-процессов. С использованием критерия Дамкёлера установлены температурные границы смены кинетического и диффузионного контроля в системах TaBr₅–Cd, MoCl₅–Cd и TaBr₅–CCl₄–Cd. Показано, что при $T <$

1000 К термодинамически возможное образование Fe_2Ta на границе «Ta–сталь» подавляется по кинетическим причинам, что подтверждено экспериментально.

6. Разработано аппаратное и методическое оформление CVD-процессов с участием металлов-восстановителей. Создана и апробирована методика высокоточного дозирования паров реагентов, основанная на принципе гетерогенного равновесия «конденсированная фаза – газ». Разработаны и запатентованы оригинальные конструкции дозаторов-смесителей («улитка» и «сатуратор»). Сформулирован научно-технический подход к организации CVD-процессов, на основе которого создано специализированное оборудование, обеспечивающее отдельную подачу реагентов и коррозионную стойкость в среде галогенидов. Термодинамически обоснован выбор никеля и молибдена в качестве конструкционных материалов; расчетная глубина коррозии никеля в среде TaBr_5 не превышает 1 мкм за 3000 ч, что подтверждено длительными испытаниями.

7. Экспериментально синтезированы покрытия и установлены новые закономерности их формирования. Получены покрытия Mo, Ta, Re, TaC, HfC, HfB_2 на подложках из меди, молибдена, вольфрама, сталей, никелевого сплава, графита. Для системы $\text{TaBr}_5\text{--Cd}$ установлены температурные интервалы формирования β -Ta и α -Ta, получены относительно толстые слои β -Ta толщиной до 35 мкм. Обнаружено, что резистивный нагрев в 2–3 раза увеличивает скорость осаждения по сравнению с индукционным нагревом.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечена использованием апробированного аппарата химической термодинамики (программный комплекс «Астра», минимизация энергии Гиббса) и подтверждена взаимодополняющими экспериментальными техниками: рентгенофазовым анализом, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, сканирующей электронной микроскопией и оптико-эмиссионной спектроскопией тлеющего разряда. Результаты статистической обработки данных подтверждают воспроизводимость результатов. Основное содержание диссертации изложено в 31 статье в рецензируемых отечественных и зарубежных научных изданиях (из них 28 статей – в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по группе научных специальностей 1.4. Химические науки, 2 статей – в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по другим группам научных специальностей, 1 статье – в других источниках) и прошло апробацию на 12 российских и международных конференциях.

Теоретическая значимость диссертации заключается в том, что полученные результаты вносят вклад в химическую термодинамику и физическую химию гетерогенных процессов.

Впервые на количественном уровне обоснована концепция CVD-осаждения тугоплавких покрытий с использованием паров металлов (Cd, Zn) в качестве восстановителей. Развита методика термодинамического моделирования многокомпонентных гетерогенных систем «галогенид тугоплавкого металла – металл-восстановитель – углеродсодержащий реагент», предложена корреляционная методика прогнозирования термодинамических функций, выполнен послойный термодинамический анализ градиентных покрытий и определены температурные границы кинетического и диффузионного контроля. Совокупность этих результатов развивает теоретические основы физической химии CVD-процессов и создает научную базу для целенаправленного синтеза покрытий с заданными свойствами.

Практическая значимость диссертации заключается в создании научно обоснованной методологии получения тугоплавких покрытий без использования водорода в качестве восстановителя, разработке и изготовлении модульных CVD-установок серии ЭУ, а также в оформлении 5 патентов РФ на способы осаждения и устройства дозирования. Результаты работы могут быть использованы при создании защитных и функциональных покрытий в авиакосмической, химической и электронной промышленности, а также в учебном процессе при подготовке специалистов в области физической химии и материаловедения.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию:

- при разработке энергоэффективных CVD-процессов и оборудования для осаждения Mo, Ta, Re, TaC, HfC, HfB₂;
- в авиакосмической, химической и микроэлектронной промышленности для создания защитных и функциональных покрытий;
- при пополнении баз термодинамических данных, в том числе в формате, совместимом с ИВТАНТЕРМО;
- в учебном процессе при подготовке специалистов по физической химии и материаловедению.

В целом, диссертационная работа производит хорошее впечатление, написана четким научным языком, хорошо оформлена, внутренне структурирована. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Основные результаты и выводы диссертации достаточно полно отражены в публикациях в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

По своему содержанию диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по следующим пунктам:

- в части п. 2. Расчет термодинамических функций простых и сложных систем, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов;
- в части п. 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности;
- п. 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Соответствие диссертации научным направлениям ИХВВ РАН. Диссертационная работа Гончарова О.Ю. соответствует основным научным направлениям деятельности Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук: химии высокочистых веществ (разработка методик синтеза и дозирования паров летучих веществ, в т.ч. галогенидов) и физико-химическим основам процессов получения высокочистых веществ и материалов (термодинамическое моделирование и экспериментальная реализация CVD-процессов).

По диссертационной работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. Интересно было бы проанализировать литературные данные о наличии интерметаллидов в системах «основной компонент покрытия – металл-восстановитель», о растворимости кадмия и цинка в молибдене, тантале, рении и других полученных материалах.

2. В работе указывается на получение «чистых» покрытий, однако исследована лишь «фазовая чистота» этих покрытий. Примесный состав покрытий, в том числе содержание примесей цинка, кадмия и галогенов, и влияние примесей на целевые свойства покрытий не исследуются.

3. В диссертации не приводятся исследования целевых свойств покрытий: термостойкость, твердость, адгезия к материалу подложек, износостойкость, химическая стойкость и др. Нет сравнения характеристик полученных покрытий со свойствами покрытий, полученными по другим технологиям.

4. Предполагается ли дальнейшее внедрение разработанных методик и оборудования? Какие организации проявили интерес к результатам работы?

5. Почему представленная в главе 2 диссертации авторская «модель многослойных структур» или выносимый на защиту «оригинальный подход к послойному термодинамическому анализу градиентных изменений состава по глубине конденсационных и диффузионных покрытий, образующихся в процессе CVD» фактически не упоминается при обсуждении практических результатов по получаемым покрытиям в главе 5 диссертации?

6. В диссертации имеются отдельные ошибки. На стр. 193 для переходной области указан диапазон значений критерия Дамкёлера $0,1 < Da < 10$; правильным для переходной области является диапазон $0,1 < Da < 1$. На стр. 234 графит марки МПГ-6, изготовленный на основе коксо-

пексовых смесей, ошибочно назван пирографитом, который получают при терморазложении углеводородов. На стр. 238 соотношение реагентов $Cl / Cd = 1 / 2$ указано как стехиометрическое, тогда как в составе образующегося дихлорида кадмия оно равно $2 / 1$.

Указанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы и не влияют на ее основные научные и практические результаты.

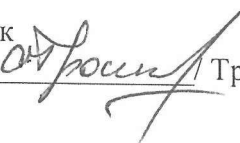
Заключение. Диссертационная работа Гончарова Олега Юрьевича «Физико-химические основы низкотемпературного газофазного осаждения тугоплавких покрытий восстановлением галогенидов металлами» является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области физической химии газофазного осаждения. Работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв заслушан и утвержден на объединенном семинаре лабораторий ИХВВ РАН: Веществ особой чистоты, Летучих соединений металлов, Информационно-вычислительной технологии высокочистых веществ и материалов (протокол № 1 от «18» сентября 2026 г.).

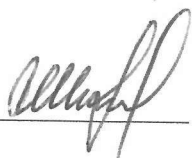
Председатель семинара, д.х.н. (02.00.01 -
Неорганическая химия), зав. лабораторией
летучих соединений металлов ИХВВ РАН
№ тел. +7 (831) 462-64-97
E-mail: moiseev@ihps-nnov.ru

 / Моисеев Александр Николаевич /

Секретарь семинара, к.х.н. (02.00.01 –
Неорганическая химия), старший научный сотрудник
лаборатории веществ особой чистоты ИХВВ РАН
№ тел. +7 (951) 915-20-15
E-mail: troshin@ihps-nnov.ru

 Трошин Олег Юрьевич /

Подписи Моисеева А.Н. и Трошина О.Ю. заверяю:
И.о. ученого секретаря ИХВВ РАН, д.х.н.

 Ширяев В.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых
Российской академии наук (ИХВВ РАН)
Адрес: 603951, Нижний Новгород, Бокс-75, ул. Тропинина, д.49
Телефон: +7 (831) 462-77-50; факс: +7 (831) 462-57-64, +7 (831) 462-56-66
WWW: <http://ichps.ru/>
E-mail: bulanov@ihps-nnov.ru

Вход. № 05-9147
« 18 » 09 2026 г.
подпись 