

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

Диссертация О.Ю. Гончарова посвящена разработке нового подхода к химическому газофазному осаждению тугоплавких покрытий. **Актуальность этого направления** исследований не вызывает сомнений, поскольку новые составы и новые методы нанесения таких покрытий на детали различного состава и самых различных форм эффективно расширяют границы применения металлических материалов в экстремальных условиях, тем самым помогая решать важные народно-хозяйственные задачи. Развиваемый автором метод осаждения покрытий из газовой фазы (CVD) характеризуется высокой экономичностью, обладает широкими возможностями вариации состава и структуры покрытий и получения их на труднодоступных участках поверхностей. Однако для реализации мощного потенциала этого метода необходимы предварительные фундаментальные исследования высокотемпературных физико-химических процессов, лежащих в его основе, и их реализации в конкретных физико-химических системах, что и составило основное содержание диссертации О.Ю. Гончарова. Таким образом, **тема работы относится к актуальным задачам физической химии**, тесно связанным с разработкой эффективных методов синтеза функциональных материалов, управлением их фазовым составом и свойствами.

## **Структура и содержание работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы (519 наименований) и приложений; изложена на 380 страницах, содержит 129 рисунков и 18 таблиц.

В первой главе представлен обстоятельный обзор современного состояния CVD тугоплавких покрытий. Замечу, что этот обзор весьма информативен и может быть предметом самостоятельной научной публикации, полезной как специалистам, так и неопитам в этой области. Во второй главе рассмотрены методики термодинамического моделирования, составляющего важнейшую начальную фазу разработки процесса высокотемпературного осаждения покрытий. В третьей главе представлены результаты применения разработанных методик термодинамического расчета равновесий в системах «галогенид Мо, Та, Нf – металл-восстановитель». В четвертой главе с физико-химических позиций рассмотрены принципы разработки высокотемпературного оборудования (реакторов) и дозирующих устройств, а также достижения диссертанта в этой области. Наконец, в пятой главе описан и проанализирован обширный экспериментальный материал по синтезу и исследованию покрытий. Совокупное рассмотрение всех глав позволяет утверждать, что **диссертация является целостной и завершенной научно-квалификационной работой, обладающей внутренним единством.**

## **Научная новизна**

К наиболее значимым **новым научным результатам работы** можно отнести следующее.

Предложена и обоснована концепция безводородного CVD-процесса, основанного на восстановлении паров галогенидов тугоплавких металлов (Мо, Та, Нf) парами легко испаряющихся металлов (Cd, Zn и Mg). Это направление ранее

систематически не исследовалось и не было развито в практике получения тугоплавких покрытий методом CVD.

Разработана корреляционная методика оценки термодинамических свойств соединений, отсутствующих в справочных базах. С ее помощью оценены свойства 108 веществ. Методика отличается универсальностью и удобством для компьютерной обработки, хотя и не заменяет прецизионные экспериментальные измерения.

С применением данной методики выполнено термодинамическое моделирование многокомпонентных систем  $\text{MoCl}_5\text{--Cd}$ ,  $\text{TaBr}_5\text{--Cd}$ ,  $\text{TaBr}_5\text{--CCl}_4\text{--Cd}$ ,  $\text{HfBr}_4\text{--Mg--CCl}_4$ . Определены области стабильности конденсированных фаз и условия получения однофазных покрытий. На основе термодинамического анализа более 12 тысяч равновесных составов системы  $\text{TaBr}_5\text{--CCl}_4\text{--Cd}$  найдены оптимальные режимы осаждения карбидов TaC и Ta<sub>2</sub>C с заданной стехиометрией.

Экспериментально получены покрытия Mo, Ta, Re, TaC, HfC, HfB<sub>2</sub>. Установлены температурные интервалы формирования  $\alpha$ - и  $\beta$ -Ta, выявлено влияние способа нагрева на скорость роста, показано подавление образования Fe<sub>2</sub>Ta на границе «Ta–сталь» при температурах ниже 1000 К.

Создана методика термодинамического анализа послойного состава покрытий, позволяющая прогнозировать распределение фаз по глубине. Модель многослойных структур апробирована при анализе окалин, образующихся при поверхностном окислении сплавов Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-Cr-B, Fe-Si-B; модельные результаты сопоставлены с данными РФЭС.

### **Степень обоснованности научных положений и выводов**

Обоснованность результатов подтверждается:

- корректным применением методов химической термодинамики и программного комплекса «Астра», апробированного во многих предыдущих независимых исследованиях;
- согласованностью расчетных прогнозов с экспериментальными данными, полученными комплексом независимых методов;
- воспроизводимостью и внутренней непротиворечивостью экспериментальных результатов;
- сопоставлением с литературными данными для аналогичных систем.

### **Достоверность результатов**

Достоверность обеспечена использованием стандартизованных методов термодинамического моделирования, современного аналитического оборудования и статистической обработкой экспериментальных данных. Результаты согласуются с известными закономерностями термодинамики высокотемпературных процессов, CVD-процессов и с данными независимых исследований.

### **Теоретическая значимость**

Работа формирует представления о роли металлов-восстановителей в CVD-процессах и создает основу для разработки процессов осаждения защитных покрытий в аналогичных физико-химических системах. Показано, что переход от водорода (как восстановителя хлоридов) к Cd и Zn не только снижает температуру осаждения, но и меняет кинетику процесса, влияя на фазовый состав и морфологию покрытий. Методика послойного анализа и корреляционная методика оценки

термодинамических свойств могут найти применение за пределами задач данной работы.

### **Практическая значимость**

Предложенный автором переход от водорода к металлам восстановителям позволяет снизить температуру процесса на 150–250 К, исключить водородное охрупчивание металлических материалов и уменьшить коррозионную нагрузку на оборудование. Разработаны и запатентованы дозаторы паров реагентов, обеспечивающие контролируемый состав газовых смесей. Созданы модульные CVD-установки, пригодные для нанесения покрытий на изделия различной геометрии. Определены оптимальные режимы осаждения Mo, Ta, TaC, HfC, HfB<sub>2</sub>. Способы осаждения Ta и карбидов Ta защищены патентами РФ.

### **Вопросы и замечания**

1. О сопоставлении результатов термодинамических расчетов с данными по диаграммам состояния. Как согласуются рассчитанные области стабильности фаз в системах TaBr<sub>5</sub>–Cd и MoCl<sub>5</sub>–Cd с имеющимися экспериментальными данными по равновесиям в этих системах? Проводилась ли проверка расчетов по независимым источникам?
2. О возможностях корреляционной методики. Разработанная автором корреляционная методика показала хорошие результаты для галогенидов и силикатов. Оценивалась ли возможность ее применения для сложных оксидных систем, используемых в MOCVD?
3. О чувствительности предложенной методики послойного анализа. Насколько результаты моделирования чувствительны к выбору начального распределения

концентраций (линейное или параболическое)? Позволяет ли метод предсказывать количественное соотношение конкурирующих фаз в одном слое, например  $\alpha$ -Ta и  $\beta$ -Ta?

4. Представления о строении покрытий (микроструктура, фазовый состав, его изменение с глубиной, точное значение толщины) были бы более полными, если бы автор применил методику электронной микроскопии (как просвечивающей, так и сканирующей) поперечного среза образцов. Почему автор не использовал эти возможности?

5. Адгезия покрытий к основе является одной из важнейших характеристик покрытий. Во многих случаях автор говорит об адгезии, однако характеризует ее лишь качественно. Желательно было бы установление корреляций силы адгезии с составом, диффузионным взаимодействием на границе с подложкой, микроструктурой, напряженным состоянием покрытия.

4. При описании результатов высокотемпературного окисления Cr-содержащих сплавов (стр.136, 139 и др) при низком парциальном давлении кислорода утверждается, что в покрытии образуется  $\text{CrO}_2$ . На основании того, что известно об устойчивости этой фазы по отношению к распаду ( $\text{CrO}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ ) это представляется невозможным: равновесное  $p\text{O}_2$  для этой реакции при рассматриваемых температурах составляет сотни атмосфер. В статье Kucera et al. (411 по списку литературы) нет экспериментального подтверждения наличия фазы  $\text{CrO}_2$  в окалине. Как автор объясняет это противоречие?

5. В тексте диссертации имеются недочеты редакционного характера:

- на стр. 134 при описании результатов термодинамического моделирования окаины автор говорит о «твердых растворах  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ». В системе железо-кислород нет твердых растворов гематит-магнетит, а есть механические смеси этих фаз.
- на стр. 310 и 316 описываются «мелкокристаллические аморфоподобные фазы», это выражение противоречит принятому в химии твердого тела противопоставлению «аморфного» и «кристаллического» состояний. Существуют другие способы для описания сильно разупорядоченного состояния, например «рентгеноаморфное».
- на рис. 5.9 отсутствует масштабный бар; ссылки [377] и [384] повторяют друг друга.

Приведенные замечания не снижают общей чрезвычайно положительной оценки работы. Результаты диссертации опубликованы в ведущих научных журналах, прошли апробацию на многих российских и международных конференциях, ряд решений защищен патентами РФ. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

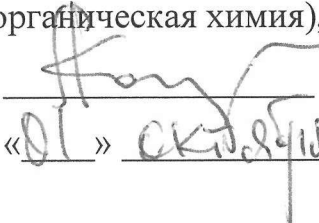
### **Заключение**

Диссертационная работа Гончарова Олега Юрьевича является законченным научно-квалификационным трудом, в котором на высоком теоретическом и экспериментальном уровне решена крупная научная проблема — разработаны физико-химические основы нового безводородного направления в химии газофазного осаждения тугоплавких покрытий. Полученные результаты имеют значение для развития физической химии гетерогенных процессов и технологии функциональных покрытий.

По актуальности, новизне, объему и практической значимости работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции), предъявляемым к докторским диссертациям. Автор, Гончаров Олег Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

**Официальный оппонент:**

Заведующий лабораторией химии координационных соединений Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доктор химических наук (специальность 02.00.01 — Неорганическая химия), профессор

 Андрей Рафаилович Кауль  
«01» октября 2026 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Телефон: +7 (495) 939-33-38 E-mail: arkaul@inorg.chem.msu.ru

Подпись Андрея Рафаиловича Кауля заверяю.



И.о. декана химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова  
Профессор Карлов С.С.

Вход. № 05-9185  
« 05 » 10 20 26 г.  
подпись 