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. Создание таких покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками — одна из важнейших задач материаловедения. Целью работы является разработка физико-химических основ низкотемпературного газофазного формирования тугоплавких покрытий восстановлением галогенидов металлами. Данная тематика является исключительно актуальной как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, и направлена на развитие современных инновационных технологий. Неотъемлемой частью данного исследования является разработка аппаратного комплекса, обеспечивающего проведение процесса осаждения с использованием реагентов с пониженной коррозионной активностью и при более низких температурах по сравнению с аналогами.

Научная новизна

Разработаны физико-химические основы безводородного газофазного процесса осаждению тугоплавких покрытий путем восстановления галогенидов металлов парами кадмия или цинка. Предложен и реализован новый метод обеспечивающий снижение температуры осаждения на 150–250 К, исключающий водородное охрупчивание и уменьшающий коррозионное воздействие реагентов на оборудование и подложку.

На основе термодинамического моделирования впервые определены оптимальные условия осаждения однофазных покрытий Mo, Ta и TaC в системах «$MoCl_5$–Cd», «$TaBr_5$–Cd», «$TaBr_5$–CCl_4–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 погрешностью не более 8 %. С её помощью впервые оценены свойства 108 веществ, ранее отсутствовавших в базах данных программ термодинамического моделирования, что обеспечило полноту термодинамического анализа процессов CVD.

Предложена оригинальная методика послойного термодинамического анализа, впервые позволившая прогнозировать градиент фазового состава по глубине CVD-покрытий и оценивать механизмы их формирования.

Экспериментально подтверждены термодинамические прогнозы и впервые получены покрытия Ta, Mo, Re, TaC, HfC, HfB_2 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 Fe_2Ta 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.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается применением апробированного программного комплекса «Астра» для термодинамического моделирования многокомпонентных гетерогенных систем; согласованностью теоретических прогнозов с результатами экспериментальных исследований, выполненных с использованием комплекса независимых методов (РФА, РФЭС, GDOES, СЭМ с EDX); воспроизводимостью экспериментальных данных и их статистической обработкой; сопоставлением полученных результатов с опубликованными данными независимых исследований; практическим подтверждением термодинамических прогнозов при синтезе покрытий Mo, Ta, Re, TaC, HfC, HfB_2.

Достоверность полученных результатов

Использование в работе комплекса современных физико-химических методов в совокупности с высоким уровнем обсуждения экспериментальных результатов является отличительной чертой данной работы. Достоверность полученных данных обеспечивается использованием надежных, проверенных методов термодинамического моделирования, авторских подходов к оценке термодинамических свойств соединений, а также применением современного экспериментального оборудования и методов анализа, отвечающих современному уровню науки и техники. Воспроизводимость результатов подтверждена статистической обработкой данных.

Структура и содержание работы

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

В первой главе представлен анализ современного состояния исследований в области CVD тугоплавких покрытий, рассмотрены существующие подходы к снижению температуры осаждения и проблемы дозирования реагентов. Во второй главе изложены методики термодинамического моделирования, корреляционной оценки свойств и послойного анализа покрытий. Третья глава содержит результаты термодинамического анализа систем «галогенид – металл-восстановитель» и анализа лимитирующих стадий. Четвертая глава посвящена разработке оборудования и методик дозирования реагентов. В пятой главе представлены экспериментальные результаты осаждения покрытий Mo, Ta, Re, TaC, HfC, HfB_2 и их исследования.

Главы 2 и 3 представляют собой фундаментальное термодинамическое исследование, выполненное на высоком методическом уровне. Глава 4 демонстрирует умение автора переводить теоретические принципы в конкретные конструктивные решения. Глава 5 содержит обширный и очень убедительный экспериментальный материал, подтверждающий эффективность предложенного подхода для синтеза широкого спектра покрытий на различных подложках. Диссертация является завершённой научно-квалификационной работой.

Соответствие научному профилю оппонента

Диссертационная работа О.Ю. Гончарова соответствует моим научным интересам в области разработки физико-химических основ CVD-процессов, синтеза и исследования летучих прекурсоров, а также получения функциональных тонкопленочных материалов. Мои работы последних лет посвящены новым типам прекурсоров для осаждения наноструктурированных покрытий, процессам импульсного MOCVD в системе ZrO_2–HfO_2 и аналитическим моделям процесса термобарьерных покрытий. В этом контексте предложенный автором безводородный подход, основанный на восстановлении галогенидов парами металлов, представляет значительный интерес как альтернативный метод синтеза высокотемпературных металлических и керамических покрытий. Необходимо отметить также разработку комплекса высокотемпературных CVD реакторов с оригинальными системами дозировки низколетучих прекурсоров.

Теоретическая значимость

Автором работы, Гончаровым О.Ю., получен ряд новых и принципиально важных фундаментальных результатов. Развиты и научно обоснованы представления о возможности газофазного осаждения металлических покрытий путем восстановления паров галогенидов тугоплавких металлов не водородом, а парами металлов-восстановителей — кадмия, цинка и магния. Показано, что применение металлов-восстановителей позволяет снизить температуры осаждения на 150–250 К по сравнению с традиционными водородными процессами.

Важным теоретическим достижением является создание оригинальной методики послойного термодинамического анализа, позволяющей прогнозировать фазовый и химический состав конденсационных и диффузионных слоев покрытий в зависимости от условий осаждения и анализировать механизмы их формирования. Методика верифицирована на модельных системах окисления Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-Cr-B, Fe-Si-B и сопоставлена с данными РФЭС.

Новая корреляционная методика оценки термодинамических свойств представляет интерес для согласования данных в термодинамических базах и обеспечения полноты анализа многокомпонентных систем.

Практическая значимость

Большой практический интерес представляют разработанные и экспериментально реализованные методы безводородного химического газофазного осаждения покрытий Mo, Re, α-Ta, β-Ta, TaC, HfC, HfB_2 на различных подложках с использованием паров металлов-восстановителей. Определены оптимальные условия осаждения покрытий и температурные интервалы формирования α- и β-тантала в зависимости от параметров осаждения и материала подложки. Разработанные способы осаждения тантала и карбидов тантала защищены патентами РФ.

Физико-химически обоснованы методики и запатентованы устройства высокоточного дозирования конденсированных реагентов, разработаны типовые унифицированные модули для CVD-оборудования. На их базе созданы многофункциональные CVD-установки серии ЭУ. В составе оборудования реализована система утилизации, гарантирующая безопасность при работе с токсичными реагентами.

Работа вносит важный вклад в развитие инновационных технологий формирования термобарьерных покрытий новых поколений.

Вопросы и замечания

1. Температурные зависимости давления паров галогенидов металлов иногда представлены в трех различных формах: экспоненциальной, линейной анаморфозой и в виде уравнения (стр.80-81, тетрахлорид гафния). Зачем? На рис.1.13 зависимость давления насыщенного пара для $MoCl_5$ выглядит очень странно.
2. В перечне ведущих организаций, формирующих теоретическую и экспериментальную базу CVD, к сожалению, пропущены МГУ им.М.В.Ломоносова и Радиевый институт им.В.Г. Хлопина.
3. Рисунки, отражающие результаты дифрактометрических измерений, подписаны различно. Например, рис.5.7-Ренгенограммы; 5.14-Ренгеновские спектры; рис.5.46—Покрытие карбида тантала.
4. Стр.199 и далее. Часто параметры процесса осаждения покрытия даны без погрешностей. Стр.200 - указана точность поддержания локальной температуры+-1° для 1073К. Нет информации о реальных градиентах температур в реакционной зоне, которые для реактора, изготовленного из нержавеющей стали могут быть очень значительными.
5. На стр.222 утверждается, что эффективность использования прекурсора для CVD процессов не превышает 10-30 %. Эти цифры для MOCVD могут быть гораздо выше. В тоже время в диссертации нет информации о доле превращения соединений в конкретных разработанных процессах.
6. О термической стабильности $TaBr_{\square}$. Низшие бромиды тантала склонны к диспропорционированию с образованием труднолетучих продуктов. Как в экспериментах решалась проблема возможного загрязнения газовых трактов и камеры реактора?
7. О применимости корреляционной методики. Разработанная корреляционная методика показала высокую точность для галогенидов Ti, Zr, Hf. Насколько универсальной она является? Оценивалась ли её применимость для прогнозирования свойств других классов летучих соединений, например, β-дикетонатов металлов?

5. Техническое замечание. В тексте диссертации встречаются ссылки на рисунки, которые отсутствуют в представленном для ознакомления файле. Эту техническую накладку

желательно устранить. Фотографии стандартных приборов можно было исключить или вынести в приложение.

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

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 кадмия, цинка и магния. 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 повышения эффективности процессов. Решение указанной проблемы открывает возможность разработки научно-практических основ 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 совокупности результатов исследования в установлении физико-химических закономерностей процессов формирования тугоплавких покрытий путем восстановления соединений металлов парами кадмия, цинка и магния, работу Гончарова О.Ю. можно квалифицировать как важное достижение в области высокотемпературной физической химии.

По своей новизне, актуальности, научной и практической значимости диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9, п. 10 и п. 14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции от 16.10.2024 г.), а её автор, Гончаров Олег

Юрьевич, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук», доктор химических наук (специальность 02.00.01 — Неорганическая химия), профессор.

Игуменов Игорь Константинович «2» октября 2026 г.

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3
Телефон: +7 (383) 330-05-54 E-mail: igumen@niic.nsc.ru

Подпись Игуменова Игоря Константиновича заверяю:

Ученый секретарь : О.А.Герасько, д.х.н.



Вход. № 05-9186
«05» 10 2026 г.
подпись