Заключение диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 20.10.2026 г. № 14

О присуждении Гончарову Олегу Юрьевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Физико-химические основы низкотемпературного газофазного осаждения тугоплавких покрытий восстановлением галогенидов металлами» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 30.06.2026 г. (протокол заседания № 8) диссертационным советом 24.2.312.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68; совет утвержден приказом Рособрнадзора от 18.01.2008 г. № 1–50 (приказом Минобрнауки России № 714/нк от 02.11.2012 г. диссертационный совет 24.2.312.01, созданный на базе ФГБОУ ВО «КНИТУ», признан соответствующим действующим требованиям «Положения о совете…», приказом Минобрнауки России № 561/нк от 03.06.2021 г. диссертационному совету 24.2.312.01 установлены полномочия по защитам диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на срок действия номенклатуры научных специальностей).

Соискатель Гончаров Олег Юрьевич, 11.04.1962 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Кристаллографическое упорядочение и дефекты в редкоземельных алюмо-, галло- и феррогранатах» по специальности 02.00.04 – Физическая химия защитил в 1997 году в диссертационном совете К 063.78.01 на базе Уральского государственного университета им. А.М. Горького. Работает в должности ведущего научного сотрудника Физико-технического института Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в Физико-техническом институте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена без научного консультанта.

Официальные оппоненты:

– **Кауль Андрей Рафаилович**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, лаборатория химии координационных соединений, заведующий лабораторией;

– **Игуменов Игорь Константинович**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория химии летучих координационных и металлорганических соединений, главный научный сотрудник;

– **Шубин Алексей Борисович**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория металлургических расплавов, главный научный сотрудник,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук (ИХВВ РАН), в своем положительном отзыве, подписанном заведующим лабораторией летучих соединений металлов, доктором химических наук Моисеевым Александром Николаевичем и старшим научным сотрудником лаборатории веществ особой чистоты, кандидатом химических наук Трошиным Олегом Юрьевичем, указала, что полученные в диссертации 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. Развиты методы 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 нанесения покрытий с заданными свойствами. 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. В заключении отзыва ведущая организация делает вывод, что 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.

Соискатель имеет 86 опубликованных работ, из них по теме диссертации – 36, в том числе: 28 статей (объемом 223 страницы) в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по группе научных специальностей 1.4. Химические науки, 2 статьи (объемом 13 страниц) – в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по другим группам научных специальностей, 1 статья (объемом 7 страниц) – в иных источниках, 5 патентов Российской Федерации, приравнивающихся к публикациям, в которых излагаются основные научные результаты, согласно п.12 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г № 842 (в действующей редакции). Основные положения и результаты работы неоднократно апробированы в виде устных докладов на конференциях различного уровня. Авторский вклад соискателя составляет около 82 %.

Наиболее значимые работы соискателя:

1. **Goncharov, O. Yu.** Chemical vapour deposition of α-Ta and β-Ta by reduction of tantalum bromide and chloride with cadmium / **O. Yu. Goncharov**, S. Yu. Treschev, R. R. Faizullin // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2025. – V. 132. – Id. 107284. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2025.107284 (*Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. «Об утверждении правил формирования перечня рецензируемых научных изданий...» с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; согласно международной классификации – Q1; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 – К1; уровень в «белом списке» – 1*).

2. Krenicky, T. Chemical Vapor Deposition of Tantalum Carbide in the $TaBr_5$–CCl_4–Cd System / T. Krenicky, **O. Y. Goncharov**, J. Kuchar, I. V. Sapegina, Ja. Kudlacek, R. R.

Faizullin, A. I. Korshunov, D. Cerny // Coatings. – 2024. – V. 14. – № 5. – Id. 547. DOI: 10.3390/coatings14050547 (*Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. «Об утверждении правил формирования перечня рецензируемых научных изданий...» с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; согласно международной классификации – Q2; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 – К1; уровень в «белом списке» – 2*).

3. **Гончаров, О. Ю.** Оценка термодинамических свойств химических соединений в системах Me-Si-O, Fe-Si-B, Fe-Cr-B и в некоторых системах, используемых для получения покрытий / **О. Ю. Гончаров** // Химическая физика и мезоскопия. – 2024. – Т. 26. – №3. – С. 306-316. DOI: 10.62669/17270227.2024.3.26 (*№1182 из Перечня изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования по состоянию на 31.12.2023 г.; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 27.03.2024 г. №3-пл/1 – К2; уровень в «белом списке» – 4*);

4. **Гончаров, О. Ю.** Образование поверхностных слоев на сплаве $Fe_{70}Si_{15}B_{15}$ при нагреве в инертной атмосфере с примесями воздуха / **О. Ю. Гончаров**, А. Л. Бельтюков, В. И. Ладьянов // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93. – № 2. – С. 290-296. – DOI 10.1134/S0044453719020134 [**Goncharov, O. Yu.** Formation of surface layers on $Fe_{70}Si_{15}B_{15}$ alloy upon heating in an inert atmosphere with air impurities / **O. Yu. Goncharov**, A. L. Bel'tyukov, V. I. Lad'yanov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – V. 93. – № 2. – P. 343-348. DOI: 10.1134/S0036024419020122] (*№525 из Перечня изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования по состоянию на 03.08.2018 г.; согласно международной классификации – Q4; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 27.03.2024 г. №3-пл/1 – К2; уровень в «белом списке» – 3*);

5. **Goncharov, O. Yu.** Tantalum chemical vapour deposition on steel and tungsten substrates in the TaBr5-Cd-He system / **O. Yu. Goncharov**, I. V. Sapegina, R. R. Faizullin, L. Kh. Baldaev // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V. 377. – Id. 124893. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.124893 (*Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. «Об утверждении правил формирования перечня рецензируемых научных изданий...» с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; согласно международной классификации – Q1; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 – К1; уровень в «белом списке» – 1*);

6. **Goncharov, O. Y.** Correlation model to estimate the thermodynamic properties / **O. Y. Goncharov** // Journal of Theoretical and Computational Chemistry. – 2017. – V. 16. – № 6. – Id. 1750050. DOI: 10.1142/S021963361750050X (*Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. «Об утверждении правил формирования перечня рецензируемых научных изданий...» с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; согласно*

международной классификации – Q3; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 – К1; уровень в «белом списке» – 2).

7. **Гончаров, О. Ю.** Термодинамический анализ химического газофазного осаждения Ta восстановлением галогенидов тантала кадмием и цинком / **О. Ю. Гончаров**, Р. Р. Файзуллин, В. Н. Гуськов, Л. Х. Балдаев // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 6. – С. 655-659. DOI 10.7868/S0002337X15060056 [**Goncharov, O. Yu.** Thermodynamic analysis of Ta chemical vapor deposition via the reduction of tantalum halides with cadmium and zinc / **O. Yu. Goncharov**, R. R. Faizullin, V. N. Guskov, L. Kh. Baldaev // Inorganic Materials. – 2015. – V. 51. – № 6. – P. 593-597. DOI: 10.7868/S0002337X15060056] (*№1408 из Перечня российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук, действующего до 30.06.2015 г.; согласно международной классификации – Q3; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 27.03.2024 г. №3-пл/1 – К1; уровень в «белом списке» – 2*).

8. **Гончаров, О. Ю.** Анализ взаимодействия реагентов и материалов подложек при нанесении танталовых покрытий / **О. Ю. Гончаров**, Р. Р. Файзуллин, В. Н. Гуськов, Л. Х. Балдаев // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 3. – С. 315-319. DOI: 10.7868/S0002337X16030039 [**Goncharov, O. Yu.** Analysis of interaction between reactants and substrate materials during the growth of tantalum coatings / **O. Yu. Goncharov**, R. R. Faizullin, V. N. Guskov, L. Kh. Baldaev // Inorganic Materials. – 2016. – V. 52. – № 3. – P. 274-278. DOI 10.1134/S0020168516030031] (*№624 из Перечня изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования по состоянию на 17.02.2016 г.; согласно международной классификации – Q3; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 27.03.2024 г. №3-пл/1 – К1; уровень в «белом списке» – 2*);

9. **Гончаров, О. Ю.** Влияние температуры и примесей в газовой фазе на состав поверхностных слоев сплавов системы Co–B / **О. Ю. Гончаров**, Н. В. Олянина, А. Л. Бельтюков, В. И. Ладьянов // Журнал физической химии. – 2015 – Т. 89. – № 5. – С. 842-848 [**Goncharov, O. Y.** Effects of temperature and gas phase impurities on the composition of Co-B alloy surface layers / **O. Y. Goncharov**, N. V. Olyanina, A. L. Bel'tyukov, V.I. Lad'yanov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – V. 89. – № 5. – P. 857-863. DOI: 10.7868/S0044453715050143] (*№834 из Перечня российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук, действующего до 30.06.2015 г.; согласно международной классификации – Q4; согласно*

рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 27.03.2024 г. №3-пл/1 – К2; уровень в «белом списке» – 3);

10. **Гончаров, О. Ю.** Термодинамика газофазного осаждения карбидов в системе $TaBr_5$-CCl_4-Cd / **О. Ю. Гончаров** // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37. – № 3. – С. 237-243 [**Goncharov, O. Y.** Thermodynamics of the chemical vapor deposition of carbides in the system $TaBr_5$-CCl_4-Cd / **O. Yu. Goncharov** // Inorganic Materials. – 2001. – V. 37. – № 3. – P. 237-242. DOI 10.1023/A:1004109212945] (*№1408 из Перечня российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук, действующего до 30.06.2015 г.; согласно международной классификации – Q3; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 27.03.2024 г. №3-пл/1 – К1; уровень в «белом списке» – 2*).

На автореферат диссертации поступили отзывы от: доктора технических наук, главного технолога по производству углерод-карбидокремниевых материалов АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит» **Бубненкова И.А.**; кандидата химических наук, заведующего лабораторией гетерогенного синтеза тугоплавких соединений ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН **Душика В.В.**; доктора химических наук, доцента, профессора кафедры неорганической химии Химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» **Кузнецовой С.А.** и кандидата технических наук, доцента той же кафедры **Халиповой О.С.**; доктора химических наук, профессора, ведущего научного сотрудника лаборатории кремнийорганических соединений и материалов филиала ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова **Лопатина С.И.**; доктора химических наук, доцента, заведующего кафедрой химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова» **Плетнева М.А.**; доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой теоретических основ материаловедения ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» **Сычева М.М.**; доктора химических наук, доцента, заведующего кафедрой физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» **Шлыкова С.А.**

Все отзывы **положительные**. Имеются вопросы и замечания: 1. При осаждении на графит и терморасширенный графит в автореферате не приведены данные о фазовом составе границы раздела «покрытие-углеродная подложка» и возможном образования

карбидов тантала; 2. Для покрытий из β-Ta на графите не приведено объяснение причин того, что данные покрытия были получены на всех подложках, кроме углеродных. На графите и терморасширенном графите при всех температурах осаждаются только α-Ta; 3. В автореферате нет четкого разделения результатов, полученных на металлических и на углеродных подложках и указания особенностей осаждения на них (**Бубненков И.А.**); 1. В части автореферата, посвященной актуальности темы исследования, указывается, что процессы химического осаждения из газовой фазы реализуются при давлениях, близких к атмосферному. Представляется, что такое обобщение является не вполне корректным, поскольку наряду с процессами CVD, проводимыми при давлениях, близких к атмосферному, широко применяются процессы химического осаждения при пониженном давлении, в частности LPCVD и UHVCVD; 2. При рассмотрении преимуществ использования металлов-восстановителей подчёркивается снижение коррозионной активности реакционной среды. Представляется интересным более подробно сопоставить суммарную коррозионную нагрузку на оборудование для процессов с кадмием и для традиционных водородных процессов, учитывая образование летучих галогенидов металла-восстановителя; 3. Предложенный послойный термодинамический анализ основан на представлении отдельных слоев как локально равновесных подсистем. Было бы интересно уточнить границы применимости такого приближения для существенно неравновесных процессов CVD, особенно при высоких скоростях роста покрытия и значительных градиентах температуры и концентрации реагентов; 4. В работе показано существенное влияние материала подложки на фазовый состав и структуру формируемых покрытий. В этой связи представляет интерес вопрос о возможности количественного прогнозирования влияния состава и состояния поверхности подложки на кинетику зарождения покрытия. Кроме того, интересно, в какой степени влияние подложки сохраняется при увеличении толщины покрытия, например, свыше 50 мкм? (**Душик В.В.**); 1. Чем обусловлен выбор кадмия в качестве основного восстановителя для большинства экспериментов, несмотря на его токсичность? Какая расчетная и экспериментальная глубина коррозии молибдена? 2. Чем обоснован выбор модели локального термодинамического равновесия вблизи поверхности осаждения для описания процессов в проточном реакторе непрерывного действия? 3. Какие физико-химические процессы протекают в оптимальных условиях осаждения в системах с Cd в качестве восстановителя и в чем их отличие от других условий? 4. В автореферате упоминается о создании установок для нанесения покрытий на изделия сложной геометрии (например, внутренние поверхности труб), проводилась ли апробация разработанной технологии на реальных изделиях и какие были получены результаты? (**Кузнецова С.А., Халипова О.С.**); 1. При моделировании карбидов тантала использовалась модель идеальных растворов с

нулевой энтальпией смешения. Оценивалась ли чувствительность результатов к выбору модели раствора для системы Ta-C с широкими областями гомогенности? 2. Методика послойного анализа предполагает локальное равновесие в каждом слое без учёта диффузии между ними. Как это соотносится с реальной твердофазной диффузией при температурах выше 1000 К? 3. В работе используются термодинамические данные для ряда галогенидов, полученные расчётным путём. Сопоставлялись ли полученные результаты с величинами, представленными в фундаментальных термодинамических справочниках и оригинальных работах, и какова их согласованность? В автореферате речь идет о расчете термодинамических данных для 108 соединений. К сожалению, они не перечислены, а в работе использовано только малая часть этих величин; 4. На стр. 14 автор оперирует понятием «температура испарения». Что имеется ввиду? Испарение – это процесс перехода жидкости в пар. Лучше оперировать понятием «летучесть», сравнивая температуры, при которых парциальные давления (кадмия и цинка, в частности) равны; 5. Было бы желательно при написании химических реакций указывать состояние вещества (твердое, жидкость, пар). Без этого сложно понять, какие процессы обсуждает автор (**Лопатин С.И.**); 1. Из представленных в автореферате данных не ясно, как отводятся продукты окисления металлов-восстановителей при осаждении покрытия и как это влияет на качество полученных покрытий (**Плетнев М.А.**); 1. Насколько экологически вредными и коррозионно-активными являются пары использующихся и образующихся в предложенном методе соединений? Как они улавливаются и утилизируются? (**Сычев М.М.**); 1. Стр. 11, 1-й абзац. При моделировании с использованием предложенной в работе методики послойного термодинамического анализа принято допущение, что «… покрытие представляется набором слоев, параллельных поверхности и различающихся по составу. Концентрации элементов не меняются в пределах одного слоя, а от слоя к слою устанавливается градиент концентраций. Каждый слой рассматривается как локально равновесная подсистема, для которой возможен независимый расчет равновесного состава». В связи с этим интересно уточнить: (а) учитывалась каким-либо образом возможность диффузии между слоями и (б) как повлияют неизбежные краевые эффекты (имеются ввиду отклонения концентраций в приграничных между слоями областях) на погрешности в моделировании? 2. Стр. 18, нижний абзац. Хотелось бы уточнить о потоках чего именно («…не более 20 мл/с…») идет речь в данном случае – газа-носителя или испаряемого вещества?; 3. Стр. 25. Сравниваются методики осаждения тантала с использованием смесей $TaCl_5$-Cd и $TaBr_5$-Cd, где отмечается разрушение медных образцов под действием галогенидов, причем с заметно меньшей скоростью при переходе от хлорида к бромиду. Не тестировалась ли методика с использованием иодида тантала? (**Шлыков С.А.**).

Выбор официальных оппонентов проводился из числа специалистов, компетентных в области физической химии, химической термодинамики, химии газофазных процессов получения неорганических покрытий; обосновывался их публикационной активностью в этой области и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости данного диссертационного исследования.

Ведущая организация (ИХВВ РАН), в частности, лаборатории Веществ особой чистоты, Летучих соединений металлов, Информационно-вычислительной технологии высокочистых веществ и материалов, на объединенном семинаре которых обсуждался отзыв на диссертацию Гончарова О.Ю., имеет значительные достижения в области фундаментальных и прикладных исследований химии летучих галогенидов металлов, термодинамического моделирования процессов их восстановления и разработки методов химического газофазного осаждения (Chemical Vapour Deposition – CVD) получения тугоплавких покрытий и высокочистых материалов. По этим направлениям сотрудниками указанных лабораторий опубликовано большое количество статей в таких авторитетных международных и российских научных изданиях, как Plasma Chemistry and Plasma Processing, Inorganics, Sci, Неорганические материалы, Физика и техника полупроводников, Физика твердого тела, Доклады Академии наук. Химия и наука о материалах, Конденсированные среды и межфазные границы и др. Результаты работ неоднократно докладывались на международных и всероссийских конференциях, в том числе на специализированных семинарах по химическому осаждению из газовой фазы.

Диссертационный совет 24.2.312.01 отмечает, что наиболее существенные результаты, полученные лично соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:

– *разработан* и экспериментально *подтвержден* новый безводородный метод химического газофазного осаждения тугоплавких покрытий (Mo, Ta, Re, TaC, HfC, HfB_2), в котором восстановление галогенидов осуществляется парами металлов-восстановителей (Cd, Zn, Mg). *Доказано*, что применение предложенного метода обеспечивает снижение температуры осаждения на 150–250 K по сравнению с традиционным водородным восстановлением, а также позволяет предотвратить водородное охрупчивание материалов и существенно уменьшить коррозионную активность реакционной среды по отношению к подложке и оснастке. *Установлены* термодинамические и кинетические границы применимости метода для получения покрытий металлов (Mo, Ta) и карбидов (TaC, Ta_2C);

– с применением методов термодинамического моделирования многокомпонентных гетерогенных систем *определены* эффективные параметры (температурные и концентрационные интервалы) получения однофазных покрытий Mo.

Ta и TaC в реакционных системах «$MoCl_5$–Cd», «$TaBr_5$–Cd» и «$TaBr_5$–CCl_4–Cd». *Выявлены* температурные области перехода от кинетического контроля (процесс лимитируется поверхностной реакцией) к диффузионному контролю (процесс лимитируется массопереносом в газовой фазе) для указанных систем, что закладывает научный фундамент для понимания кинетики осаждения и позволяет прогнозировать морфологию и структуру получаемых покрытий в зависимости от условий процесса;

– *разработана* и *апробирована* методика корреляционной оценки термодинамических свойств (теплоёмкости, энтальпии образования, энтропии) химических соединений, пригодная для различных классов веществ. С использованием данной методики *оценены* и *систематизированы* термодинамические характеристики 108 газообразных и конденсированных веществ, участвующих в исследуемых реакциях осаждения, что позволило восполнить существенные пробелы в справочных данных и обеспечить полноту и достоверность термодинамического анализа, в том числе для систем, не имеющих ранее надежных экспериментальных данных;

– *предложена* оригинальная термодинамическая модель, в которой продукты взаимодействия в системе «газ – твердое тело» рассматриваются в виде многослойных структур с градиентом концентраций элементов по глубине. На основе этой модели *создана* новая методика послойного термодинамического анализа, позволяющая прогнозировать изменение фазового и химического состава по толщине формируемых конденсационных и диффузионных покрытий. *Доказана* работоспособность этой методики путем сравнения результатов расчета с экспериментальными данными для систем Fe–Cr, Fe–Mo, Fe–Cr–B, Fe–Si–B, что открывает возможности целенаправленного проектирования покрытий с заданными свойствами;

– экспериментально *подтверждены* термодинамические прогнозы и *синтезированы* качественные покрытия (Mo, Ta, Re, TaC, HfC, HfB_2) в системах с металлами-восстановителями. *Определены* температурные границы появления полиморфных модификаций тантала: формирование β-Ta (≤ 973 K) и α-Ta (≥ 1023 K). *Зафиксировано* ускорение роста покрытий в 2–3 раза при резистивном нагреве газовой фазы по сравнению с индукционным, что объясняется объемной термической активацией реагентов и образованием более активных промежуточных частиц (например, $TaBr_3$). *Обнаружено* кинетическое ингибирование образования интерметаллида Fe_2Ta на границе раздела «Ta – сталь» при температурах ниже 1000 K, что важно для получения высокоадгезионных покрытий на стальных подложках.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

– *развиты* научные представления о термодинамике и кинетике гетерогенных процессов в системах «газ – твердое тело» применительно к химическому газофазному осаждению. *Установлены* общие закономерности осаждения тугоплавких металлов и

соединений при использовании металлов-восстановителей вместо водорода. *Показано*, что применение Cd и Zn в качестве восстановителей позволяет сместить термодинамическое равновесие в сторону образования конденсированной фазы при более низких температурах, что вносит вклад в развитие химической термодинамики многокомпонентных гетерогенных систем;

– *разработаны* новые методологические подходы к термодинамическому анализу CVD-процессов. *Показана* их пригодность для компьютерной обработки, что позволяет использовать их при моделировании сложных многокомпонентных систем и прогнозировании свойств формируемых материалов;

– *выявлены* закономерности формирования полиморфных модификаций тантала (α и β) в зависимости от материала подложки, температуры осаждения, способа нагрева и присутствия примесей в газовой фазе. *Установлен* механизм стабилизации α-Ta при введении углеродсодержащих примесей и подавления образования интерметаллидов на границе со сталью, что расширяет фундаментальные представления о влиянии химического состава газовой фазы и кинетических факторов на структурно-фазовые превращения в тонких пленках;

– *созданы* физико-химические основы для прогнозирования и управления фазовым составом, структурой и свойствами CVD-покрытий, что имеет фундаментальное значение для развития физической химии газофазных процессов, химической термодинамики и физикохимии получения защитных покрытий.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

– *разработаны* новые способы газофазного осаждения тантала и карбида тантала, защищенные патентами Российской Федерации (№ 2696179, № 2763358). *Показано*, что предложенные методики позволяют, в зависимости от вида покрытия, наносить Mo (823–1123 K), Re (850–1100 K), α-Ta и β-Ta (923–1173 K) и TaC (950–1000 K) на металлические подложки (медь, сталь, вольфрам, молибден, жаропрочный сплав ЖС6У-ВИ), а также HfC (1073 K) – на молибден и HfB_2 (1173 K) – на графит, при пониженных по сравнению с водородным восстановлением температурах (на 150–250 K), что обеспечивает сохранение структуры и свойств материалов подложек с ограниченной термической стабильностью и исключает их водородное охрупчивание;

– *проведен* физико-химический анализ коррозионной стойкости материалов в условиях CVD-процессов, на основе которого обоснован выбор никеля и молибдена в качестве конструкционных материалов для реакторов. Экспериментально *подтверждено* (ресурсные испытания до 3000 часов), что расчетная глубина газофазной коррозии никелевого покрытия в среде $TaBr_5$ при 750 K не превышает 1 мкм, что

позволяет проектировать оборудование с гарантированным сроком службы и минимизировать загрязнение покрытий продуктами коррозии;

– *предложена* и *верифицирована* методика расчета концентрации и скорости подачи реагентов на основе уравнения состояния идеального газа, позволяющая перейти от эмпирического подбора режимов к научно обоснованному проектированию CVD-процессов. Это обеспечивает контролируемый и воспроизводимый состав парогазовых смесей, что является ключевым фактором для получения покрытий с заданными свойствами;

– *разработаны* и *запатентованы* устройства для точного дозирования конденсированных реагентов (сатуратор – патент Российской Федерации № 158289, дозатор-смеситель – патент Российской Федерации № 2640369, устройство кассетной подачи образцов – патент Российской Федерации № 173040), обеспечивающие получение насыщенных паров с концентрацией, близкой к равновесной. *Созданы* и *внедрены* модульные CVD-установки, пригодные для масштабирования в серийное производство, что подтверждает промышленную значимость предложенных технических решений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

– в работе использован комплексный подход, сочетающий современные методы термодинамического моделирования с широким набором экспериментальных методик, включая рентгенофазовый анализ (ДРОН-3М, ДРОН-6), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (SPECS), оптико-эмиссионную спектроскопию тлеющего разряда (GDA 650 HR) и сканирующую электронную микроскопию (Quattro S);

– эксперименты проведены на оборудовании, прошедшем метрологическую поверку, использованы аттестованные методики анализа, обработка данных выполнена с применением методов математической статистики;

– теоретические данные хорошо согласуются с экспериментальными и воспроизводятся в сериях экспериментов с варьированием параметров, а наблюдаемые расхождения имеют систематический характер и объясняются кинетическими ограничениями;

– полученные результаты (скорости осаждения, фазовый состав, морфология) сопоставимы с данными ведущих мировых исследований в области CVD-осаждения тугоплавких покрытий.

Все это подтверждает **достоверность** и **обоснованность** полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

Личный вклад соискателя состоит в том, что Гончаров О.Ю. самостоятельно сформулировал цель и задачи исследования, разработал концепцию и методологию работы. Все представленные в диссертации результаты получены автором лично, либо

при его непосредственном участии. Гончаров О.Ю. принимал прямое участие в планировании экспериментальных работ и их выполнении: разработке термодинамических моделей; проведении термодинамических расчетов и их интерпретации; создании и апробации методик корреляционной оценки термодинамических свойств и послойного термодинамического анализа; разработке методик синтеза и получении новых покрытий Mo, Ta, Re, TaC, HfC, HfB_2; исследовании их структуры, фазового состава и морфологии; обработке полученных результатов, их интерпретации и обсуждении; написании статей и представлении материалов на конференциях. Соискатель внес определяющий вклад в разработку научных идей, ключевых методик и интерпретирование полученных результатов.

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.

Рекомендации по использованию результатов диссертационного исследования.

Разработанные в диссертации физико-химические основы безводородного CVD-осаждения тугоплавких покрытий, методика термодинамического прогнозирования состава слоев, конструкции прецизионных дозаторов-смесителей и экспериментальные образцы CVD-установок могут найти применение в следующих направлениях:

- в научно-исследовательских работах по химии галогенидов, термодинамическому моделированию и синтезу тугоплавких материалов (ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФГБУН Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина УрО РАН, ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН);

- в опытно-конструкторских и технологических разработках по нанесению защитных покрытий на изделия авиационного и ракетно-космического назначения (АО «Композит»; АО «ОДК-Авиадвигатель»);

- в учебном процессе при подготовке специалистов по физической химии, материаловедению и технологии неорганических веществ (ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», ФГБОУ ВО «Санкт-

Петербургский государственный университет», ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» и др.).

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний; соискатель исчерпывающе ответил на вопросы, задаваемые ему в ходе заседания.

Диссертационным советом 24.2.312.01 сделан вывод, что рассматриваемая диссертация является завершенной научно-квалификационной работой и соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции).

На заседании 20.10.2026 г. диссертационный совет 24.2.312.01 принял решение присудить Гончарову Олегу Юрьевичу ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия за решение крупной научной проблемы по разработке физико-химических основ нового безводородного метода химического газофазного осаждения тугоплавких покрытий с заданными свойствами, а также создание комплекса оригинальных методик термодинамического анализа (корреляционная оценка свойств веществ, послойный анализ фазового состава покрытий), что вносит существенный вклад в развитие физической химии гетерогенных процессов и технологии функциональных покрытий.

При проведении тайного голосования диссертационный совет 24.2.312.01 в количестве 19 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 19, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета А.А. Князев

Ученый секретарь
диссертационного совета Е.В. Николаева

20.10.2026 г.