

Отзыв официального оппонента
на диссертацию Картаповой Татьяны Сергеевны
«ТОНКИЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫЕ
МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ С ИОННО-ЛУЧЕВОЙ
МОДИФИКАЦИЕЙ»,
представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Представленная работа посвящена рассмотрению вопросов формирования углеродного покрытия на поверхности металлической подложки и переходного слоя между покрытием и подложкой, а также и модификации свойств покрытия и переходного слоя облучением ионами аргона и азота с энергиями 30 кэВ. Углеродные пленки обладают рядом уникальных характеристик, которые уже используются на практике, например, для защиты поверхности различных устройств, от жестких дисков до колесчатых валов автомобилей. Кроме того, существенный практический интерес представляет возможность применения таких пленок в качестве пассивирующих слоев для катодных материалов, в частности, для водородных топливных элементов и систем электрохимического получения водорода. Существенную роль в таких приложениях играют переходные слои «пленка/металл», состоящие из нестехиометрических соединений систем Me-C-N (Me - металл). Они же должны обеспечивать достаточную адгезию покрытия к подложке и высокую электропроводность. Установлено, что структура, плотность, стабильность и свойства углеродных и карбонитридных пленок существенно зависят от способов и условий их получения. Известно, что магнетронное распыление позволяет формировать покрытия с высокой адгезией к подложке. Ионное облучение позволяет создавать в приповерхностных слоях мишени существенно неравновесные структуры, которые не могут быть получены традиционными способами.

Технология осаждения пленок на поверхность различных подложек методом магнетронного распыления широко используется в промышленности. В частности, таким образом удобно выращивать тонкие углеродные покрытия. Облучение пучками ускоренных ионов, проводимое после этапа роста, позволяет модифицировать свойства тонких покрытий, направленно изменяя их свойства. Преимуществом рассмотренной в работе комбинации этих методов является, в частности, возможность ее реализации в единых вакуумных условиях, что обеспечивает высокую чистоту процесса и сплошность покрытия. Дополнительно отмечу возможность селективности локального воздействия ионным пучком, контроль глубины обработки в нанометровом масштабе за счет подбора параметров облучения. Несмотря на многолетнюю историю исследований, процессы формирования углеродных и углеродно-азотных покрытий на металлических поверхностях при ионно-лучевом перемешивании исследованы недостаточно. Железо и сплавы на его основе являются одними из широко применяемых в промышленности, поэтому формирование защитных покрытий на их поверхности является актуальной проблемой. Как раз исследованию различных аспектов формирования тонкого углеродного покрытия на поверхности металлических подложек и модификации, как его свойств, так и свойств переходного слоя, имплантацией быстрых ионов и посвящена рассматриваемая диссертация. Таким образом, тема представленного исследования *является актуальной и практически значимой.*

Основная часть диссертации состоит из введения, четырех глав и заключения, которые выстроены в стройную систему. Описание использованных методов исследований и полученных результатов предваряется обзором данных, накопленных другими исследователями. Список процитированной литературы в целом отражает существующие публикации по тематике работы и содержит 111 источников. Проводя анализ опубликованных ранее данных, автор приводит сведения об особенностях формирования углеродных пленок на различных подложках, известных к моменту начала

работы данным о строении и составе переходных слоев. Кроме того, рассмотрен вопрос влияния ионной бомбардировки на свойства этих структур. Хотя имеющимся публикациям по влиянию ионного облучения на свойства аморфных углеродных пленок стоило бы уделить больше внимания. Далее автор ставит цель исследования и обосновывает собственный подход к решению поставленных задач. При разработке методики проведения экспериментальных исследований автор описывает имеющиеся проблемы и намечает направления работ.

Методом магнетронного напыления получены тонкие углеродные и углеродно-азотные покрытия на армко-железе, проведена их последующая обработка импульсным потоком ионов аргона и азота. Свойства пленок и переходных слоев на интерфейсе между пленкой и подложкой изучены методами рентгено-электронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, спектроскопии протяженных тонких структур энергетических потерь электронов, спектроскопии комбинационного рассеяния света, атомно-силовой микроскопии, наноидентирования. Исследованы состав, структура, топография и твердость. Также изучено изменение состава и толщины пленок и интерфейсных слоев при имплантации двух типов ионов, отличающихся по массе и химической активности. В результате получена информация о послойном распределении концентраций атомов, химическом состоянии компонентов и локальной атомной структуре слоев, что определяет физико-химические свойства поверхности. Показано, что полученная углеродная пленка, нанесенная магнетронным методом на поверхность железа, существенно улучшает коррозионную стойкость. Облучение ионами существенно улучшает антикоррозионные свойства покрытий. Впервые исследовано электродимическое поведение именно переходного слоя. Предложена модель строения ионно-модифицированных наноразмерных углеродных слоев на армко-железе. Показано, что высокая коррозионная стойкость ионно-модифицированных слоев и пленок C/Fe и C-N/Fe на поверхности армко-железа определяется не только свойствами самой углеродсодержащей пленки, но и переходным слоем переменного состава C-(N)-O-Fe, формируемым на границе раздела «пленка- металл» в результате ионной бомбардировки. При этом формирование такого слоя при росте покрытия не наблюдается. Разработанный подход к формированию покрытия проверен на подложке из стали Ст3. Показано улучшение антикоррозионных свойств в нейтральной, кислой и щелочной средах и для таких образцов. Предложенная модель и подходы могут быть использованы для разработки технологии коррозионностойких покрытий в промышленности.

Все описанные результаты *получены автором впервые*.

На основании изложенного считаю правильным заключить, что аргументация подхода к исследованиям, анализ полученных данных вполне удовлетворительны, а сделанные *выводы обоснованы и достоверны*. Сравнение получаемых результатов с литературными данными показывает неплохое согласие в части, где это возможно, что подтверждает их *корректность и надежность*. Полученные автором результаты *являются новыми* и расширяют наше представление об особенностях формирования углеродных и карбо-нитридных покрытиях и переходного слоя между покрытиями и подложкой, а также и способах воздействия на них бомбардировкой ускоренными ионами. Нет сомнений в том, что *автор лично внес основной вклад* в постановку задач и разработку методики исследования, выполнил эксперименты и проанализировал полученные данные. Накопленный материал *вносит вклад* в понимание процессов, происходящих на границе раздела между углеродным покрытием и подложкой, как при ее формировании, так и при последующем ионном облучении. Результаты исследования *являются практически значимыми*, поскольку открывают возможности для применения исследуемых покрытий в качестве эффективного защитного материала, что будет использовано при разработке промышленных технологий формирования коррозионностойких покрытий.

Основные результаты, представленные в диссертации, *достаточно полно отражены* в 7 статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, докладывались на 14 международных и всероссийских конференциях, оформлены в виде 1 патента. Автореферат вполне полно и точно отражает содержание диссертации.

В то же время, при прочтении работы у меня возник ряд вопросов и замечаний.

1. Анализ первичных процессов, происходящих при ионной бомбардировке, распыления, распределений внедренных атомов и сформированных ионным облучением дефектов, на мой взгляд, выполнен довольно скупо. Полезно было бы его расширить.
2. Не вполне понятно, на каком основании автор говорит о большей и меньшей степени разупорядоченности строения полученных покрытий, в частности, о том, что «...степень разупорядочения выше при бомбардировке углеродной пленки ионами азота», или «Особенности ... спектров КРС в области T-полосы ... позволяют утверждать об аморфизации углеродного слоя». Исследования методами КРС и РФЭС не дают прямых сведений о наличии упорядоченной структуры, к тому же, никаких данных о наличии дальнего порядка (кроме слабого сигнала Fe₃C) структурными методами выявить не удалось.
3. Хотелось бы увидеть анализ относительного вклада различных физических механизмов в формирование переходного слоя. Какую роль играют ионное перемешивание (каскадные эффекты), ионно-стимулированная диффузия, какова роль повышения температуры при облучении?

Однако, указанные замечания не снижают общего положительного мнения о представленной работе. В соответствии со сказанным выше считаю, что *диссертация «Тонкие углеродные пленки на поверхности железа, полученные методом магнетронного напыления с ионно-лучевой модификацией» соответствует паспорту специальности 1.3.8- «физика конденсированного состояния» и критериям*, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N. 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а *соискатель*, Картапова Татьяна Сергеевна, *достойна присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.*

Официальный оппонент



Карасев Платон Александрович
доктор физико-математических наук
профессор высшей инженерно-физической школы
федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого»

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
Тел. (812) 552 7516; e-mail: platon.karasev@spbstu.ru

