

УТВЕРЖДАЮ

Директор

Федерального государственного

бюджетного учреждения науки
Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых

Российской академии наук

академик РАН

М.Ф. Чурбанов

20 мая 2016 г.

ОТЗЫВ

**ведущей организации на диссертацию Шавериной Анастасии Васильевны
«Комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 – аналитическая химия**

Кремний, германий и их оксиды являются важнейшими материалами современной науки и техники. К их химической чистоте предъявляются высокие требования. Соответственно высокие требования предъявляются и к методам анализа, которые применяются для контроля чистоты этих материалов. Для решения этой задачи использовались многоэлементные высокочувствительные методы анализа: ядерно-физические, масс-спектральные, атомно-спектральные в инструментальном и комбинированном с разделением и концентрированием примесей вариантах. По ряду обстоятельств информативные высокочувствительные методы нейтронно-активационного анализа и искрового масс-спектрального анализа в настоящее время практически недоступны. Распространение в аналитической практике индукционного разряда в качестве источника возбуждения атомов и ионов вытесняет атомно-эмиссионный метод с дуговым разрядом, на основе которого были разработаны комбинированные методики анализа кремния, германия и их оксидов. Следует отметить, что известные современные комбинированные ИСП-АЭС и ИСП-МС методы анализа

кремния, германия и их оксидов имеют сравнительно узкий круг определяемых примесей и их потенциал далеко не раскрыт. Необходимо совершенствовать известные и разрабатывать новые методики анализа, характеризующиеся большим набором и диапазоном концентраций определяемых примесей, экспрессностью, универсальностью, высокими метрологическими характеристиками и др.

С этих позиций диссертационная работа А.В. Шавериной, направленная на разработку комплекса ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов с улучшенными характеристиками является актуальной.

Первая глава посвящена литературному обзору, который сделан достаточно профессионально, учитывая большое количество методов, методик и исследуемых объектов анализа. Автор рассмотрел характеристики нейтронно-активационного, масс-спектрального, атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного методов и многочисленных методик на их основе, включая их инструментальные и комбинированные варианты. Показаны возможности и ограничения методов, в том числе доступность оборудования. Вполне логично сделан вывод о перспективности для анализа кремния, германия и их оксидов использовать возможности атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, которые к настоящему времени реализованы далеко не полностью.

Во второй главе, с которой начинается экспериментальная часть диссертации, описана организация работы с чистыми веществами, химическая посуда, используемые реактивы, аналитическое оборудование, многоэлементные стандартные растворы сравнения и др. Для снижения уровня загрязнений автор использовал закрытые боксы, посуду из инертного материала, доочистку реактивов и воздуха. Исследования проводили на современном серийно выпускаемом оборудовании: атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific), микроволновая печь с автоклавами MARS 5 (CEM, Matthews). Условия работы и оборудование соответствуют поставленным задачам.

Третья глава посвящена исследованию и разработке инструментальных методик ИСП-АЭС анализа с минимальной пробоподготовкой без концентрирования примесей. Методики предназначены для анализа исходных продуктов в технологии получения высокочистых кремния, германия и их оксидов.

производственной шихты, металлургического кремния и др. Автор детально изучил влияние матрицы в растворе на аналитические сигналы примесей, выбрал оптимальное значение концентрации матрицы, аналитические линии, условия анализа для определения большой группы примесей. В результате разработаны инструментальные методики анализа, позволяющие определять 42 примеси в германии и его оксиде и 29 примесей в кремнии и его оксиде с пределами обнаружения на уровне $10^{-7} - 10^{-4}$ % масс. Правильность результатов анализа подтверждена способом «введено-найдено». Автором объективно отмечены возможности и ограничения разработанных методик, область их применения. Методики просты в исполнении, не требуют сложной пробоподготовки, экспрессны и характеризуются сравнительно низкими пределами обнаружения примесей без использования концентрирования аналитов. Несомненным их достоинством является широкий круг определяемых примесей.

В четвёртой главе представлена разработка ИСП-АЭС методик анализа с предварительным концентрированием примесей для достижения низких пределов их обнаружения. Здесь применён известный способ концентрирования примесей кремния, германия и их оксидов – отгонка после химических превращений матрицы в легколетучие галогениды, который в различных вариантах применяется в сочетании с масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой, лазерной масс-спектрометрией, атомно-эмиссионной спектрометрией с дуговой и индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектрометрией. Представлено два варианта: растворение аналитических навесок проб в соответствующих кислотах с последующей отгонкой летучего соединения матрицы (жидкофазный способ вскрытия пробы); перевод матрицы в летучее соединение в парах кислот (парофазный способ вскрытия пробы), сочетающий доочистку реагента, образование летучих галогенидов матрицы и концентрирование примесей в замкнутом объёме, позволяющий значительно снизить уровень загрязнений из различных источников. Нагрев автоклавов осуществляли в микроволновой печи. Для проведения парофазного вскрытия пробы штатные автоклавы микроволновой системы были модернизированы. Оптимизированы стадии нагрева автоклавов, условия ИСП-АЭС анализа концентратов примесей. Изучено поведение 44 примесей, результаты в основном согласуются с полученными в других работах, по

ряду примесей есть отличие. С применением концентрирования примесей получены ожидаемые результаты: с использованием парофазного вскрытия пробы кремния достигнуты наиболее низкие значения пределов обнаружения 30 примесей ($1 \times 10^{-8} - 5 \times 10^{-6}$ % масс., при этом 14 примесей исключены из круга определяемых из-за нестабильных результатов.

В заключении определены области применения комплекса методик, их отдельные преимущества, практическое применение.

Итак, в диссертации А.В. Шавериной предложен, исследован и разработан комплекс усовершенствованных ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов, позволяющий определять широкий круг примесей с низкими значениями пределов обнаружения. Методики реализованы на распространённом современном серийно выпускаемом аналитическом оборудовании. По сравнению с ранее известными методики характеризуются расширенным кругом определяемых примесей, низкими пределами обнаружения ряда аналитов, оптимизированными стадиями подготовки проб, позволяют рационально использовать возможности аналитического оборудования, время и трудозатраты химика-аналитика в зависимости от степени чистоты анализируемой пробы.

Научная новизна включает разработанные и усовершенствованные методики с улучшенными характеристиками, результаты изучения влияния матрицы при инструментальном анализе методом ИСП-АЭС, новые данные о поведении некоторых примесей при концентрировании.

Практическая значимость. Методики внедрены в практику аналитической лаборатории ИНХ СО РАН и используются для контроля качества прекурсоров и материалов разной степени чистоты и назначения от различных производителей, позволяют рационально использовать ресурсы лаборатории. Рекомендуется дальнейшее использование результатов работы в ИХВВ РАН, Гиредмете, ИРЕА, НИТУ МИСиС, ИМЕТ РАН, ИПТМ РАН и других организациях, занимающихся химическим анализом веществ и материалов на основе кремния или германия.

По диссертационной работе имеется ряд вопросов и замечаний.

1. На стр. 53 среди ограничений методов ИСП-МС и ИСП-АЭС указано на «...необходимость использования сильно разбавленных растворов (обычно сотые,

в лучшем случае десятые доли процента по содержанию основного компонента)...».

На самом деле такие значения концентрации матрицы в растворе характерны для метода ИСП-МС, для анализа методом ИСП-АЭС обычно используют растворы с концентрацией матрицы порядка 1 %, в настоящей работе в инструментальной методике сам автор использует растворы с концентрацией матрицы 3-5 % (30-50 мг/мл).

2. К сожалению, встречаются неточные формулировки. Вывод 2: «Для повышения чувствительности ИСП-АЭС анализа **предложено** использовать предварительное концентрирование микропримесей путём отгонки основного компонента в виде летучего тетрагалогенида. Показана эффективность добавления 0,1 мл серной кислоты в процессе отгонки кремния в виде его тетрафторида».

Следует отметить, что для этой цели концентрирование отгонкой матрицы в виде летучего галогенида применяется давно в сочетании с различными методами, в том числе и с ИСП-АЭС. В литературном обзоре и далее такие работы приведены и обсуждаются (например, таблица 20), где автор употребляет более правильные формулировки: «...усовершенствованная методика...»; «Мы применили известную технику концентрирования примесей...».

Эффект более полной отгонки тетрафторида кремния в присутствии добавки серной кислоты известен и используется по крайней мере с 60-ых годов прошлого века (например, Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. – М.: Химия, 1984. 432 с. С. 67-68. ссылка [117] диссертации).

Первое предложение вывода 3: «**Предложен** способ парофазного отделения основы в микроволновой печи, позволяющий снизить пределы обнаружения распространённых элементов-примесей ...» Этот способ предложен и применялся ранее, в том числе и с нагревом автоклава в микроволновой печи, например, работы [38, 118, 124] из списка литературы диссертации.

Хотелось бы, чтобы автор показал какую-либо принципиальную особенность применения в настоящей работе этих известных способов концентрирования.

3. На стр. 98. утверждается, что щелочные металлы **принципиально** невозможно определять методом ДПТ-АЭС. Необходимо пояснить почему?

4. Встречаются неудачные выражения и формулировки, например:

– стр. 9 и далее «...способ концентрирования примесей в микроволновой печи...»; вывод 3 «...способ парофазного отделения основы в микроволновой печи...»; (имеется ввиду нагрев в микроволновой печи).

– стр.90. Название табл.13 «Аналитические линии методик анализа»;

– стр.116: «...отсутствует вероятность загрязнить пробы контрольным опытом из реактивов...» и др.

5. За рамками работы остался вопрос очистки поверхности аналитических навесок проб перед анализом. С учётом площади поверхности отдельных частей навесок для парофазного вскрытия проб и концентрирования примесей эти загрязнения могут существенно влиять на правильность результатов анализа. Следует обсудить этот вопрос.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы А.В. Шавериной. Диссертация представляет собой завершённое научно-методическое исследование, имеющее прикладное значение.

Опубликованные в печати 4 статьи в журналах, входящих в Перечень ВАК РФ для публикации материалов диссертаций, и автореферат достаточно полно отражают основные научные результаты диссертации.

Диссертация А.В. Шавериной, являясь самостоятельным завершённым научным исследованием, по объёму материала, актуальности и новизне соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а её автор Шаверина Анастасия Васильевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на семинаре по проблеме «Химия высокочистых веществ» 20.05.2016.

Отзыв составлен:

заведующим лабораторией аналитической химии высокочистых веществ
ФГБУН Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых

Российской академии наук

с.н.с., к.х.н.

Владимиром Георгиевичем Пименовым

630950, г. Нижний Новгород, ГСП-75,

ул. Тропинина, д. 49

E-mail: pim@ihps.nnov.ru

Тел.: (831) 462-66-49

Подпись Пименова В.Г. заверяю:

учёный секретарь ИХВВ РАН

д.х.н.



Лазукина О.П.