

“УТВЕРЖДАЮ”

ВрИО. директора

Института неорганической химии

им. А.В. Николаева СО РАН д.х.н.,

профессор РАН Д.Н. Дыбцев



“24” сентября 2019 года

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Созина Андрея Юрьевича

**«ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТЫХ
ЛЕТУЧИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРИДАХ ЕСТЕСТВЕННОГО И
ИЗОТОПНО ОБОГАЩЁННОГО СОСТАВА МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-
СПЕКТРОМЕТРИИ»,**

представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Представленная на отзыв диссертационная работа А.Ю. Созина посвящена разработке высокочувствительных хромато-масс-спектрометрических методов определения молекулярных примесей в летучих неорганических гидридах: силан, герман, арсин, фосфин и сероводород природного и изотопно-обогащенного состава, использующихся в качестве прекурсоров для получения высокочистых простых веществ и их соединений, широко использующихся в микро- и оптоэлектронике.

Работа представляет собой законченное исследование и выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, при финансовой поддержке ряда грантов, включая международный проект по уточнению числа Авогадро и созданию физически обоснованного эталона массы.

Актуальность работы

В настоящее время к числу наиболее востребованных гидридов относятся силан, герман, арсин, фосфин, сероводород. Они являются исходными веществами для получения высокочистых кремния, германия, мышьяка, фосфора, серы и их соединений, которые используются в качестве элементов интегральных схем в технологиях создания квантовых компьютеров, спиновой

нанoeлектроники, радиационно-стойких детекторов ионизирующих излучений для регистрации двойного бета-распада ядер и поисков “темной” материи.

В последние годы повышенный интерес проявляется к монокристаллам на основе высокочистых изотопно-обогащенных кремния и германия. Получаемые по “гидридной” технологии изотопно-обогащенные вещества обладают свойствами, в значительной степени отличающимися от их аналогов с естественным изотопным составом по теплоемкости и теплопроводности.

Являясь исходными веществами при получении высокотехнологичной продукции, неорганические гидриды должны обладать высокой химической чистотой. Литературные данные, содержащие методики исследования примесного состава гидридов, характеризуются низкой информативностью, т.к. позволяют идентифицировать от 15 до 24 примесей с пределами обнаружения до 10^{-4} - 10^{-7} %. Для повышения степени чистоты гидридов при разработке и совершенствовании технологий их глубокой очистки чрезвычайно важно наиболее полно контролировать их примесный состав. Согласно современным требованиям, концентрации лимитируемых молекулярных примесей в таких веществах не должны превышать 10^{-5} - 10^{-7} %, что делает актуальным дальнейшее развитие и совершенствование методов аналитического контроля.

Цели и задачи работы

Цель работы заключалась в исследовании возможностей метода хромато-масс-спектрометрии (ХМС) и разработке методик количественного определения молекулярных примесей для получения наиболее полной информации о химическом составе высокочистых неорганических гидридов (SiH_4 , GeH_4 , PH_3 , AsH_3 , H_2S) естественного и изотопно-обогащенного состава и снижении границ определяемых содержаний примесей до уровня 10^{-5} - 10^{-8} мол. %.

Фундаментальный аспект связан с установлением закономерностей, связывающих примесный состав неорганических гидридов и получаемых по «гидридной» технологии высокочистых веществ и, в перспективе, с функциональными свойствами синтезируемых на их основе новых материалов с уникальными оптоэлектрическими, термо- и светоиндуцированными свойствами. В связи с этим **диссертационная работа Созина Андрея Юрьевича является актуальной, имеет фундаментальное и практическое значение.**

Для достижения цели работы автором были поставлены и решены следующие задачи:

- установить факторы, влияющие на возможности ХМС анализа гидридов;
- сконструировать систему ввода гидридов в хромато-масс-спектрометр, обеспечивающую низкий расход пробы и отсутствие загрязнений проб;

- разработать и испытать хроматографические колонки с химически стойкими и селективными сорбентами и определить условия детектирования примесей;

- получить и описать масс-спектры впервые обнаруженных примесных веществ;

- установить особенности примесного состава природных и изотопно-обогащенных гидридов;

- разработать и аттестовать методики количественного определения примесей в гидридах с пределами их обнаружения на уровне 10^{-5} - 10^{-8} мол. %.

В ходе выполнения диссертационной работы все поставленные задачи были выполнены.

В результате проведенного исследования автором разработаны методики ХМС определения 26 примесей в высокочистом сероводороде, 57 примесей в высокочистом германе естественного и изотопно-обогащенного состава, 70 примесей в высокочистом силане естественного и изотопно-обогащенного состава, 57 примесей в высокочистом арсине и 49 примесей в высокочистом фосфине. Получен громадный по объему массив новых экспериментальных данных, которые позволили наиболее полно охарактеризовать молекулярный состав летучих неорганических гидридов. Большинство из молекулярных примесей были идентифицированы впервые.

Достоверность и надежность полученных ХМС результатов подтверждена экспериментами по варьированию объема проб и совокупностью данных различных физико-химических методов исследования, выбор которых адекватен поставленным в работе задачам.

В качестве наиболее значимых результатов можно указать следующие:

- предложен новый методологический подход для анализа высокочистых летучих гидридов естественного и изотопно-обогащенного состава с использованием ХМС метода с адсорбционными капиллярными колонками;

- впервые для исследования примесного состава гидридов применен метод химической ионизации с регистрацией положительно и отрицательно заряженных ионов, что позволило идентифицировать ряд веществ с отсутствующими в литературе масс-спектрами и снизить пределы обнаружения галогенсодержащих примесей;

- нижние границы определяемых концентраций примесей составили $3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-8}$ мол. %, что соответствует, а в ряде случаев значительно превосходит, лучшие мировые достижения;

- получены и охарактеризованы более 70 масс-спектров отсутствующих в литературе алкилпроизводных и гомологов гидридов, силоксанов, фторсилоксанов, гидридов естественного и изотопно-обогащенного состава;
- исследовано влияние процесса изотопного обогащения гидридов и их прекурсоров на формирование примесного состава силана и германа.

Отметим наиболее важные результаты диссертационной работы, определяющие практическую значимость, в основном обусловленную выбором объектов исследования:

1. Разработанные методики были использованы в ИХВВ РАН, АО “НПП “Салют” при создании и совершенствовании технологии глубокой очистки гидридов, используемых для получения высокочистых кремния, германия, фосфора, мышьяка, серы и их соединений естественного и изотопно-обогащенного состава.

2. Синтезированные с использованием изотопно-обогащенных гидридов монокристаллы кремния и германия были использованы для изучения их фундаментальных физико-химических свойств: теплоемкости, теплопроводности, были получены их спектры фотолюминесценции и ЭПР. Получаемый из $^{28}\text{SiH}_4$ кремний ^{28}Si использовали при выполнении международного проекта «Авогадро» для создания физически обоснованного эталона массы.

3. Разработанные методики анализа арсина и силана внедрены в АО “НПП “Салют” и ФКП “Горный”. С применением разработанных аналитических методик были охарактеризованы наиболее чистые гидриды естественного и изотопно-обогащенного состава, поставленные на Постоянно-действующую выставку-коллекцию веществ особой чистоты (ИХВВ РАН).

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа А.Ю Созина изложена на 342 страницах. Состоит из введения, семи глав, включая обзор литературы и экспериментальную часть, заключения, выводов и списка цитированной литературы (246 ссылок). Изложение и обсуждение полученных результатов проведено на высоком научном уровне. Достоинством работы является то, что главы и некоторые разделы обсуждения результатов завершают краткие заключения, что усиливает восприятие представленного материала.

Общие выводы диссертации достаточно полно отражают результаты выполненного автором экспериментального и теоретического исследования.

По тексту диссертации можно сделать следующие замечания:

1. В гл. 2 на стр. 83, на основании обзора литературных данных, для определения примесного состава гидридов аргументирован выбор колонок PLOT

GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с сорбентом модифицированным силикагелем. Непонятно, что имел в виду автор под «сорбентом, модифицированным силикагелем». По литературным данным и описанию производителя, колонка GS-GasPro в качестве неподвижной фазы имеет слой силикагеля. Если исходный пористый слой силикагеля был чем-то модифицирован, то необходимо дать более подробное описание.

2. При определении примесей в сероводороде, силане, германе и арсине использовали колонку GS-GASPRO и колонку с ПТМСП. Выбор данных колонок аргументирован тем, что на колонке GC-GASPRO лучше разделяются легкие компоненты, а на колонке ПТМСП лучше разделяются более высококипящие вещества. Между тем, вероятно, можно было бы разделить все исследованные примеси на одной колонке GC-GASPRO, если использовать иную температурную программу. При хроматографировании на колонке GC-GASPRO температуру поднимали не выше 130 °С, в то время как данная колонка позволяет работать при температурах примерно до 300 °С. Возможно, в этом случае удалось бы обнаружить и разделить более высококипящие компоненты.

3. В гл. 7 на стр. 259, рис. 149 представлена зависимость эффективности колонки GS-GASPRO по некоторым компонентам (ацетилен, метан, диоксид углерода, арсин) в зависимости от величины вводимой пробы фосфина. Между тем по хроматограмме на рис. 149 видно, что, например, пики ацетилена и COS не разделяются. Непонятно, как в этом случае можно судить об эффективности отдельно по ацетилену. Кроме того, на хроматограмме не указаны пики метана и диоксида углерода. Что касается пика арсина (пик №2), то падение эффективности по данному компоненту при увеличении вводимой пробы связано, скорее всего, с перегрузкой хроматографической колонки. Об этом можно судить по величине пика арсина и его форме (затянутый задний фронт).

4. На рис. 149 и 151 представлены хроматограммы одной и той же смеси. Однако, на рис. 149 присутствует пик арсина, который значительно больше всех остальных пиков. При этом, в подписи к хроматограмме отсутствует пик фосфина. На рис. 151 не обозначены пики арсина и фосфина. Непонятно, насколько данные хроматограммы соответствуют их описанию в тексте.

Сделанные замечания ни в коей мере не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы А.Ю. Созина.

Заключение

Диссертационная работа А.Ю. Созина является законченным научным исследованием и имеет важное научное и практическое значение. Основные результаты работы представлены в 59 публикациях, в том числе 23 статьях в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах из списка ВАК РФ и

тезисах 36 докладов в сборниках материалов международных конференций и симпозиумов. Содержание автореферата полностью отражает основные положения диссертации.

С результатами диссертационной работы Созина А.Ю. следует ознакомить специалистов ИНХ СО РАН, ИПТМ РАН, ИНЭОС РАН, ИОНХ РАН, ИФП СО РАН, МГУ, СПбГУ, РХТУ, ДВГУ, ИМОХ РАН, РНЦ «Курчатовский институт», ИПХФ РАН.

Таким образом, диссертация Созина Андрея Юрьевича является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены важные научная и практическая задачи – создание высокочувствительных и информативных методик ГМС анализа молекулярного состава летучих гидридов (SiH_4 , GeH_4 , PH_3 , AsH_3 , H_2S) естественного и изотопно-обогащенного состава, обладающих рекордными характеристиками, как по набору определяемых компонентов, так и по пределам их обнаружения. Выполненная работа является вкладом в современную аналитическую химию и материаловедение и соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, а ее автор Созин Андрей Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

Отзыв подготовил

Главный научный сотрудник, зав. аналитической лабораторией ИНХ СО РАН,
д.т.н., профессор



Сапрыкин Анатолий Ильич

630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3.

Телефон +7-383 -330-59-90

Е-почта: saprykin@niic.nsc.ru

Доклад А.Ю. Созина по теме диссертации и отзыв заслушан и утвержден на заседании семинара Отдела структурной химии ИНХ СО РАН, протокол №16 от 16 сентября 2019 г.

Председатель семинара, зав. отделом
д.ф.-м.н.



С.Г. Козлова

Ученый секретарь семинара к.ф.-м.н.



С.В. Трубина

Почтовый адрес:

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3.

Телефон: +7-383 -330-94-90

Факс: +7-383 -330-94-89

Электронный адрес: niic@niic.nsc.ru