

ОТЗЫВ

официального оппонента Сапрыкина Анатолия Ильича
на диссертационную работу Отопковой Полины Андреевны

«Изотопный анализ кремния и тетрафторида кремния, высокообогащенных по изотопу 28, методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой высокого разрешения», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия»

Диссертационная работа Отопковой Полины Андреевны посвящена разработке методик изотопного анализа кремния тетрафторида кремния (SiF_4), высокообогащенных по изотопу 28, методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой высокого разрешения (МС-ИСП-ВР)

Актуальность темы. Кремний, обогащённый по одному из трех изотопов (^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si) являются перспективным материалом для получения новых полупроводниковых структур с уникальными свойствами, в том числе элементов квантовых компьютеров. Монокристаллический ^{28}Si с высокой химической и изотопной чистотой рассматривался как материал для создания нового эталона массы и уточнения числа Авогадро. Для этих целей необходимо прецизионное определение изотопных концентраций в широком диапазоне. Традиционные методики изотопного анализа кремния разработаны для измерения вариаций изотопного состава кремния в узком диапазоне концентраций и основаны на измерении изотопных отношений относительно изотопных стандартных образцов.

Цель работы состояла в разработке новых масс-спектрометрических методик измерения изотопных отношений кремния в диапазоне $10^{-5} \leq C(^i\text{Si})/C(^{28}\text{Si}) \leq 1$ с высокой прецизионностью в отсутствие адекватных стандартных образцов. Решаемые в рамках диссертационной работы Отопковой П.А. задачи имеют как фундаментальное научное (для создания нового эталона массы и уточнения числа Авогадро), так и важное практическое значение.

Научная новизна и практическая значимость работы состоят в том, что впервые для повышения точности измерения изотопных концентраций обогащенного кремния был применен метод МС-ИСП-ВР с введением *внутреннего стандарта* традиционно используемый при определении примесей в элементном анализе. Это позволило достичь значений неопределенности измерений изотопных концентраций кремния на уровне $n \cdot 10^{-4}$ ат.% при изотопном обогащении более 99.995 ат.%. Работа выполнена на серийном масс-спектрометре высокого разрешения «ELEMENT-2» и может быть использована в других

лабораториях при определении изотопного состава других высокообогащенных материалов с широким диапазоном изотопных концентраций.

Автор выносит на защиту:

- *новый подход к измерению изотопного состава высокообогащенного ^{28}Si и исходного $^{28}\text{SiF}_4$;*
- применение метода внутреннего стандарта при изотопном анализе;
- метрологические характеристики методики изотопного анализа высокообогащенного ^{28}Si .

Достоверность полученных в работе результатов подтверждена сопоставлением результатов с полученными на специализированных приборах для изотопного анализа, а также успешным участием - совместно с национальными метрологическими институтами США, Канады, Германии, Великобритании, Китая, Японии и Южной Кореи - в международном пилотном проекте CCQM-160.

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, одна статья в высокорейтинговом журнале Metrologia и 7 тезисов докладов на научных конференциях.

Публикации в рецензируемых научных журналах полностью отражают основные положения диссертационной работы и выводов.

Оценка содержания диссертации

Диссертация работа Отопковой П.А. состоит из введения, 3 глав, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы из 124 наименований и одного приложения. Диссертация изложена на 114 страницах машинописного текста, включая 24 рисунка, 16 таблиц и 1 приложение.

Во **Введении** автор работы освещает актуальность, цель работы и конкретные задачи исследования, научную новизну и практическую значимость, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы по выбранной тематике. Описаны методы изотопного анализа кремния и методики подготовки проб кремния. Сделан вывод, что наиболее перспективным методом изотопного анализа высокообогащенного кремния является масс-спектрометрия высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП-ВР). Рассмотрены ограничения метода МС-ИСП-ВР и способы их преодоления.

Глава 2 посвящена описанию использованных в работе материалов, реактивов, лабораторной посуды и оборудования.

Глава 3 посвящена разработке МС-ИСП-ВР методики изотопного анализа высокообогащенного “кремния-28” и его соединений. В ней подобраны условия ввода пробы, ионизации и детектирования аналитических сигналов (АС), позволяющие исключить влияние спектральных помех. Исследованы зависимости величины АС изотопов кремния и ряда элементов-кандидатов для использования в качестве внутреннего стандарта от способа перевода проб кремния в раствор, концентрации матрицы в исследуемом растворе и продолжительности распыления растворов. На основе полученных зависимостей был сделан вывод о необходимости индивидуального подбора внутреннего стандарта для каждой матрицы и типа используемого прибора.

В этой же главе определены метрологические характеристики методики изотопного анализа кремния и его тетрафторида. Для подтверждения правильности результатов проведено их сопоставление с данными, полученными с применением других вариантов масс-спектрального анализа изотопно-обогащенного кремния-28: для $^{28}\text{SiF}_4$ с ионизацией электронным ударом, а для поли- и монокристаллического кремния с МС-ИСП-ВР в многоколлекторном варианте.

По результатам работы сделано 6 выводов, в которых сформулированы основные результаты, полученные при выполнении диссертационной работы. Среди новых результатов, отмечу следующие:

1. Впервые для минимизации неспектральных помех при изотопном анализе высокообогащенного “кремния-28” было использовано введение внутреннего стандарта (ВС) традиционного для элементного МС-ИСП анализа.

2. Изучена зависимость интенсивности сигналов изотопов кремния и элементов, выбранных в качестве ВС, от реагента, использованного для перевода кремния в раствор, концентрации кремния в растворе и от продолжительности выполнения анализа.

3. Разработанная методика изотопного анализа с использованием внутреннего стандарта позволяет на одном одноколлекторном МС-ИСП-ВР определять изотопный состав кремния обогащенного по изотопу 28, как в виде газообразного $^{28}\text{SiF}_4$, так и поли- и монокристаллов с пределами обнаружения по «примесным» изотопам $n \cdot 10^{-5}$ ат.%. Это обеспечивает возможность проведения оперативного аналитического мониторинга процесса переработки обогащенного изотопом ^{28}Si тетрафторида кремния в поликристаллический “кремний-28” на одном приборе (МС-ИСП-ВР).

По материалам, представленным в диссертации, имеются следующие замечания:

1. Прежде всего отмечу к использованию автором не имеющих смысловой нагрузки шаблонов, к сожалению часто встречающихся в диссертационных работах. Так первый

пункт положений выносимых на защиту сформулирован - как «новый подход к измерению изотопного состава высокообогащенного "кремния-28"». Такая формулировка не дает никакой полезной информации.

2. Масс-спектрометр «ELEMENT-2» в стандартном исполнении имеет три уровня разрешения по массам $M/\Delta M$: низкое 300, среднее 4000 и высокое 8000. В работе для устранения спектральных интерференций использовали нестандартное разрешение 4500, которое едва позволяет разделить наложение молекулярного иона $^{28}\text{Si}^1\text{H}$ на линию изотопа ^{29}Si (участок масс-спектра на рис. 3.5 получен при разрешении 4700). Возможно правильное было бы использовать высокое разрешение 8000, ведь данный прибор имеет большой запас по чувствительности (до $\sim 10^{-7}$ % и ниже). В этом случае можно было использовать растворы с большей концентрацией «кремния 28» (до 50 мг/мл).

3. Достаточно странным выглядит использование в качестве внутреннего стандарта сурьмы – элемента существенно отличающегося от кремния по физико-химическим свойствам и потенциалу ионизации. Казалось бы, что наилучшим кандидатом для использования в качестве внутреннего стандарта является германий и возможная ошибка состояла в выборе 73 изотопа, имеющего низкую распространенность (7.80%), в то время как изотоп сурьмы 121 имеет распространенность 57,3 %.

4. В табл. 3.2. (стр. 50 диссертации) и таблице 1 (стр. 10 автореферата) приведены пределы обнаружения «примесных» изотопов кремния в реактивах, они полностью идентичны, тогда как в действительности распространенности изотопов ^{29}Si и ^{30}Si значительно различаются (4,7 % и 3,1 %).

5. При определении в кремнии и его тетрафториде использовали растворение в 1% HF, на каком основании был сделан вывод, что «в обоих случаях кремний находится в одной и той же форме H_2SiF_6 ?

6. Применима ли данная методика к анализу других обогащенных изотопов кремния?

Хочу подчеркнуть, что указанные замечания не снижают общей высокой оценки защищаемой работы

Заключение

Оценивая диссертационную работу Отопковой П.А. считаю, что она является законченным научно-квалификационным исследованием. Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Полученные результаты будут востребованными специалистами в других лабораториях для изотопного анализа кремния, а предложенные в работе методические приемы могут быть применены при определении изотопного состава других высокообогащенных материалов.

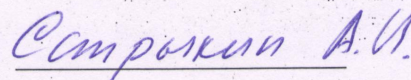
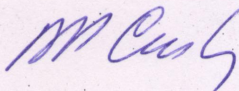
По актуальности решаемой проблемы, достоверности, научной и практической значимости результатов, представленная диссертация «Изотопный анализ кремния и тетрафторида кремния, высокообогащенных по изотопу 28, методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой высокого разрешения» является научно-квалификационной работой, удовлетворяющей требованиям п.п. 9-11, 13 и 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, к кандидатским диссертациям. Содержание работы соответствует специальности 1.4.2. – «Аналитическая химия» в части п. 2. «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др)», в части п. 4. «Методическое обеспечение химического анализа» и в части п.9 «Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения», а ее автор, Отопкова Полина Андреевна, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по указанной специальности.

Официальный оппонент:

Сапрыкин Анатолий Ильич, доктор технических наук по специальности 02.00.02 (1.4.2 по новой номенклатуре) – аналитическая химия, главный научный сотрудник Федерального Государственного Бюджетного Учреждения Науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского Отделения Российской Академии Наук,
630090, г. Новосибирск, Проспект Лаврентьева, 3
<http://www.niic.nsc.ru>
Тел. 8-383-59-90, e-mail: saprykin@niic.nsc.ru

Я, Сапрыкин Анатолий Ильич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

25.11.2024



Подпись Сапрыкина А.И. заверяю

Ученый секретарь ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
доктор химических наук



Герасько О.А.