

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата химических наук Карандашева Василия Константиновича 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.

Обогащенный кремний-28 (^{28}Si) в настоящее время рассматривается как перспективный материал для создания нового эталона массы и уточнения числа Авогадро, поскольку результаты предыдущих экспериментов 2003 г. с монокристаллическим образцом кремния показали, что точность его определения ограничена изотопической неоднородностью кремния с природным изотопным составом. Дальнейшее снижение неопределенности измерения числа Авогадро возможно только при использовании высокообогащенного ($> 99.995\%$) ^{28}Si за счет уменьшения влияния содержания изотопов ^{29}Si , ^{30}Si на определение молярной массы.

Для разделения изотопов кремния традиционно используют тетрафторид кремния (SiF_4). Однако его высокая реакционная способность, а также широкая распространенность кремния создают риски изотопного разбавления, как в процессе получения высокообогащенного $^{28}\text{SiF}_4$, так и при его переработке в кристаллический кремний. По этим причинам задача оперативного контроля изотопного состава исходного $^{28}\text{SiF}_4$, а также получаемого высокообогащенного кристаллического ^{28}Si , безусловно, важна и имеет ключевое значение для успешной реализации этого проекта.

Диссертационная работа Отопковой Полины Андреевны «Изотопный анализ кремния и тетрафторида кремния, высокообогащенных по изотопу 28, методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой высокого разрешения» направлена на разработку универсальной методики оперативного контроля изотопного состава, пригодной как для газообразного

$^{28}\text{SiF}_4$, так и кристаллического ^{28}Si . Поэтому **актуальность** работы не вызывает сомнений.

Научная новизна работы определяется тем, что систематически изучено влияние помех различной природы на стабильность аналитических сигналов при изотопном анализе высокообогащенного кремния с использованием одноколлекторного масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой. Показаны ограничения традиционного использования внутренних стандартов при изотопном анализе растворов с высоким содержанием матричных элементов и для учета матричного эффекта и дрейфа чувствительности спектрометра во время измерений предложено использовать метод внутреннего стандарта в варианте, традиционном для элементного анализа. Это позволило существенно расширить возможности одноколлекторных масс-спектрометров в изотопном анализе.

Теоретическая и практическая значимость выполненной работы заключается в разработке методики изотопного анализа обогащенного кремния и его соединений на серийном одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой в широком диапазоне изотопных концентраций. Данная методика позволила с необходимой точностью $u(C(^{28}\text{Si})) < 4 \cdot 10^{-4}$ ат.% обеспечить оперативный аналитический контроль изотопного состава в процессе получения высокообогащенного монокристаллического “кремния-28” из $^{28}\text{SiF}_4$ для международных проектов по уточнению числа Авогадро и созданию нового эталона массы - «Килограмм-2» и «Килограмм-3». Разработанная методика использована для контроля состава кремния, обогащенного по изотопу 28, в виде поли- и монокристаллов, а также в виде $^{28}\text{SiF}_4$, поставляемых ИХВВ РАН для ООО «МЦКТ» (Международный центр квантовой оптики и квантовых технологий) и научных центров США, Китая, Франции, Германии, Австралии и Канады, занимающихся исследованиями в области квантовых компьютеров.

Методика разработана для серийного масс-спектрометра и может быть использована специалистами в других лабораториях для изотопного анализа кремния. Разработанные приемы изотопного анализа могут быть применены при определении изотопного состава других высокообогащенных стабильных изотопов с широким диапазоном изотопных концентраций.

Достоверность результатов подтверждена сопоставительными анализами, проведенными с ЭХЗ (г. Зеленогорск) для $^{28}\text{SiF}_4$ с использованием классического метода масс-спектрометрии с электронной ионизацией, а также с Физико-Техническим Институтом (Германия) для кристаллического Si с использованием многоколлекторного масс-спектрометра «Neptune». Кроме того, достоверность получаемых результатов подтверждена успешным участием совместно с национальными метрологическими институтами США, Канады, Германии, Великобритании, Китая, Японии и Южной Кореи в международном пилотном проекте CCQM-160.

Личный вклад автора состоял в проведении экспериментальных исследований, анализе литературных данных по теме диссертации планировании и проведении экспериментов. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 124 наименований. Работа изложена на 114 страницах машинописного текста, включая 24 рисунков и 16 таблиц.

Во **введении** дается представление об актуальности выбранной темы, формулируются цель и задачи исследования, указывается научная новизна полученных результатов, теоретическая и практическая значимость выполненной работы, положения, выносимые на защиту, даются сведения об апробации работы и публикациях.

В **первой главе** (литературном обзоре) рассмотрены основные методы изотопного анализа, обсуждены преимущества и недостатки масс-

спектральных методов с различными источниками ионизации при изотопном анализе кремния. Отмечены возможности нейтронно-активационного анализа при определении ^{30}Si по ^{31}Si ($T_{1/2} = 2,62$ ч) для контроля независимым методом правильности масс-спектрального анализа.

Показано, что наиболее перспективным методом изотопного анализа обогащенного кремния является метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) с использованием масс-спектрометров с магнитным и электростатическим разделением ионов, т.е. высокого разрешения. В заключительных разделах обсуждены ограничения метода МС-ИСП в приложении к изотопному анализу кремния.

Во **второй главе** «Оборудование, материалы и реактивы» описана организация работ с высокообогащенными образцами кремния для исключения его загрязнения изотопами природного кремния. Также описана лабораторная посуда, материалы, реактивы и способы их очистки. Приведены данные об уровнях примесных элементов для основных реактивов до и после очистки. Описан масс-спектрометр высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT2 (ThermoFinnigan, Bremen, Германия), на котором были выполнена данная работа.

В **третьей главе** «Разработка методики изотопного анализа высокообогащенного кремния-28 и его соединений» подробно описаны результаты исследования различных процедур перевода кремния и $^{28}\text{SiF}_4$ в раствор с минимальными уровнями загрязнения, результаты исследования спектральных и неспектральных помех при МС-ИСП измерении полученных растворов. На основании проведенных исследований соединений была разработана новая методика измерения изотопного состава кремния, по своим основным параметрам не уступающая классическим методам определения изотопного состава масс-спектрометрией с электронным ударом для газообразного $^{28}\text{SiF}_4$ и многоколлекторой МС-ИСП для кристаллического ^{28}Si .

В конце диссертационной работы представлены выводы, полностью соответствующие поставленным цели и задачам.

Диссертационная работа сопровождается большим количеством таблиц и рисунков, что позволяет легко воспринимать полученные результаты. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, 1 статья в журнале не входящем в перечень ВАК, и 7 тезисов докладов на научных конференциях. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертационной работы П.А. Отопковой.

По работе хотелось бы сделать только одно замечание.

1. В разделе 3.5 «Способы минимизации неспектральных помех» изучено влияние мощности генератора, потока аргона через распылитель, использования внешнего и внутреннего стандарта, содержания матричного кремния в растворе и времени распыления проб. Результаты этих исследований легли в основу оптимизированных настроек масс-спектрометра при проведении измерений изотопного состава. Однако, из текста диссертации осталось неясным - в чем же были отличия оптимизированных от стандартных настроек для Element 2.

Это замечание не касается основного содержания работы соискателя и не ставят под сомнение сделанные выводы, новизну и практическую значимость полученных результатов.

Диссертационная работа Отопковой Полины Андреевны «Изотопный анализ кремния и тетрафторида кремния, высокообогащенных по изотопу 28, методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой высокого разрешения» соответствует паспорту специальности 1.4.2 Аналитическая химия» в части п.2 «методы химического анализа» и п.9 «анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения». Диссертация Отопковой Полины Андреевны содержит решение научной задачи, имеющей важное значение для развития аналитической и неорганической химии. По своей актуальности, уровню проведенных

исследований, научной и практической значимости, степени обоснованности научных положений и выводов, достоверности результатов диссертационная работа Отопковой Полины Андреевны полностью отвечает всем критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (п. 9-11, 13-14 Положения о присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции). Автор диссертации, Отопкова Полина Андреевна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. - Аналитическая химия.

Официальный оппонент

Кандидат химических наук,

руководитель Аналитического сертификационного испытательного центра
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской Академии Наук»

«26» ноября 2024 г

Карандашев Василий Константинович

Контактные данные

тел. +79104684490, e-mail: karan@iptm.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.02 – Аналитическая химия

Адрес места работы:

142432, Московская обл, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской Академии Наук»

<http://www.ipmt.ru>, Тел. +7-910-468-44-90, E-mail: general@iptm.ru

Подпись сотрудника

Василия Константиновича Карандашева
удостоверяю:

Ученый секретарь ИПТМ РАН

кандидат физико-математических наук
О.В. Феклисова

