



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«САЛЮТ»
(АО "НПП "Салют")

Адрес юридического лица: 603107, г. Нижний Новгород, Ларина ул., д.7, к.4, оф.4264

Адрес почтовый: 603950, БОКС 892, г. Нижний Новгород, тел. 8-831-2114010, тел./факс 8-831-2115020

E-mail: salut@nppsalyut.ru, ОКПО 07611801, ОГРН 1125261000040, ИНН/КПП 5261079332 / 526101001

УТВЕРЖДАЮ



Генеральный директор

АО «НПП «Салют»

Е. Е. Исаев

2024г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Отопковой Полины Андреевны «Изотопный анализ кремния и тетрафторида кремния, высокообогащенных по изотопу 28, методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой высокого разрешения», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. — «Аналитическая химия»

I. Общая характеристика работы

Диссертационная работа Отопковой П.А. посвящена проблемам, связанным с разработкой методики оперативного контроля изотопного состава кремния, обогащенного по изотопу 28, универсальной как для газообразного $^{28}\text{SiF}_4$, так и получаемого из него поли- и монокристаллического кремния на серийном одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой с пределами обнаружения по изотопам $n \cdot 10^{-5}$ ат.%. Сформулированные цели и задачи соответствуют выводам, результаты изложены полно и последовательно.

II. Актуальность темы

Обогащенный кремний-28 является перспективным материалом для создания элементов квантовых компьютеров и создания новых полупроводниковых структур с уникальными свойствами. На момент начала работы он рассматривался, как материал для создания нового эталона массы и уточнения числа Авогадро. Для всех этих целей необходимо знание концентрации всех стабильных изотопов кремния в широком диапазоне изотопных концентраций

с высокой точностью. Необходимость аналитического мониторинга процесса получения поликристаллического кремния-28 из исходного $^{28}\text{SiF}_4$ потребовала разработки новой методики изотопного анализа с высокими метрологическими характеристиками.

Одним из наиболее перспективных методов изотопного анализа высокообогащенных материалов является масс-спектрометрия высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Определение изотопного состава обогащенного кремния требует использования прибора высокого разрешения, характеризующегося высокой чувствительностью и позволяющего исключить влияние спектральных помех. Традиционные методы измерения изотопного состава, основанные на измерении изотопных отношений, не позволяют реализовать высокую точность изотопного анализа при больших значениях изотопных отношений. В отсутствие подходящих стандартных образцов изотопного состава стандартные методики изотопного анализа кремния неприменимы при анализе высокообогащенного материала, в котором изотопные отношения могут превышать 10^5 .

Таким образом, задача оперативного контроля изотопного состава универсальной как для газообразного $^{28}\text{SiF}_4$, так и получаемого из него поли- и монокристаллического "кремния-28" методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой является весьма актуальной, что подтверждается участием автора в Международных научных проектах по созданию нового эталона массы - «Килограмм-2» и «Килограмм-3». Решению этой задачи посвящена данная диссертационная работа.

III. Научная новизна

Показаны новые возможности одноколлекторного масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой при изотопном анализе обогащенного "кремния-28". Впервые, при изотопном анализе обогащенного кремния для компенсации матричного влияния и дрейфа чувствительности прибора во времени, использован метод внутреннего стандарта в варианте традиционном для элементного анализа. Это позволило достичь неопределенности измерений изотопных концентраций кремния $n \cdot 10^{-4}$ ат.% при изотопном обогащении > 99.995 ат.%. Исследованы зависимости интенсивности аналитических сигналов изотопов кремния и ВС от атомной массы и потенциала ионизации (ПИ) элемента, концентрации обогащенного "кремния-28" в исследуемом растворе, а также времени распыления пробы. Показано, что теоретических данных недостаточно, чтобы предсказать, какой ВС наилучшим образом подходит для изотопного анализа высокообогащенного кремния, т.к. зависимости аналитических сигналов изотопов от атомной массы и потенциала ионизации довольно сложны и при высокой концентрации матричного элемента могут изменяться в процессе анализа.

IV. Практическая и теоретическая ценность

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что разработанная методика для серийного масс-спектрометра может быть использована специалистами в других лабораториях для изотопного анализа кремния. Так же приведенные в работе приемы изотопного анализа могут быть применены при определении изотопного состава других высокообогащенных стабильных изотопов с широким диапазоном изотопных концентраций.

Разработанная 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», инициированных Физико-техническим центром (РТВ, Германия).

В настоящее время методика используется при контроле изотопного состава кремния, обогащенного по изотопу 28, в виде поли- и монокристаллов, а также в виде $^{28}\text{SiF}_4$, поставляемых ИХВВ РАН для научных центров, занимающихся исследованиями в области квантовых компьютеров.

V. Содержание диссертации

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

В разделе **Введение** (стр. 5-14) автор диссертации обосновывает актуальность темы диссертации, излагает ее цели и задачи, научную новизну и практическую значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора диссертации, а также приводит данные об апробации исследований на различных конференциях.

В **Главе 1** (стр. 15-33) представлен обзор литературы по теме диссертации. Приведены примеры использования методов нейтронно-активационного анализа и масс-спектрометрии при изотопном анализе высокообогащенного кремния. Описаны методики подготовки проб кремния для изотопного анализа. Отмечено, что существующие методики изотопного анализа высокообогащенного кремния и его соединений сложны в реализации. Показано, что наиболее перспективным методом изотопного анализа обогащенного кремния является МС-ИСП высокого разрешения. Представлены ограничения метода МС-ИСП в приложении к изотопному анализу кремния. Рассмотрены методы минимизации неспектральных помех с помощью внешнего и внутреннего стандарта. Сделан вывод, что существующие рекомендации по выбору внутреннего стандарта очень противоречивы, поэтому оператор должен определять подходящий ВС конкретно для используемого прибора и матрицы.

В **Главе 2** (стр. 34-42) охарактеризованы материалы, реактивы, лабораторная посуда и оборудование, использованные в настоящей работе.

В Главе 3 (стр. 43-93) описана разработка МС-ИСП методики изотопного анализа высокообогащенного "кремния-28" и его соединений.

В разделе **Выводы** (стр. 95-97) кратко сформулированы основные достижения данной работы. После раздела **Список литературы** (стр. 98-112) приведено Приложение 1 (стр. 113-114), в котором приведен изотопный состав образца сравнения.

Основное содержание диссертации изложено в 4 статьях: 3 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, 1 в журнале не входящем в перечень ВАК. Кроме того, по материалам работы опубликовано 7 тезисов докладов.

VI. Замечания по диссертации

1. В литературном обзоре не рассмотрены возможности масс-спектрометрии с ионизацией в тлеющем разряде для изотопного анализа обогащенного кремния. Может ли этот метод быть применен для данной цели?

2. В п. 3.1 приведены условия перевода кремния в раствор. Навеску кристаллического кремния растворяли в смеси азотной и фтористоводородной кислот. Однако, кремний при взаимодействии с фтористоводородной кислотой может образовывать летучий фторид SiF_4 . Насколько значимы были потери кремния в виде летучего фторида?

3. Для анализа растворов кремния автор использовал фтористоводородную кислоту, которая приводит к разрушению кварцевого стекла, из которого состоит горелка. Почему использовали именно кварцевую горелку?

4. В диссертации приведены результаты определения широкого круга примесей в используемых реактивах, но не сформулированы четкие требования к содержанию лимитируемых примесей.

Заключение

Диссертационная работа Отопковой П.А. была рассмотрена и получила положительную оценку на заседании научно-технического совета АО «НПП «Салют» (Протокол НТС № 9 от 10 октября 2024 года).

Диссертационная работа Отопковой П.А. 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, ядернофизические методы и др.)», в части п. 4 «Методическое обеспечение химического анализа» и части п. 9 «Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения».

Диссертационная работа Отопковой П.А. «Изотопный анализ кремния и тетрафторида кремния, высокообогащенных по изотопу 28, методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой высокого разрешения» является научно-квалификационной работой, удовлетворяющей всем требованиям,

предъявляемым «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, к кандидатским диссертациям, а ее автор, Отопкова Полина Андреевна, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. — аналитическая химия.

« 10 » октября 2024г.

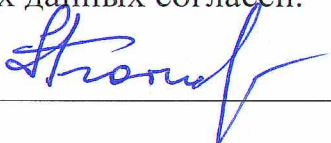
Оболенский Сергей Владимирович,
Профессор, доктор технических наук,
ведущий научный сотрудник АО «НПП «Салют»
Адрес: 603950, БОКС 892, г. Нижний Новгород
Тел: 8-831-2114010

С обработкой персональных данных согласен.

 (Оболенский Сергей Владимирович)

Котков Анатолий Павлович,
кандидат химических наук, начальник НПО МЭТ АО «НПП «Салют»
Адрес: 603950, БОКС 892, г. Нижний Новгород
Тел: 8-831-2114010
E-mail: npo_met@nppsalut.ru

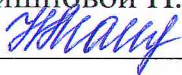
С обработкой персональных данных согласен.

 (Котков Анатолий Павлович)

Гришнова Наталья Дмитриевна,
кандидат химических наук, начальник отдела НПО МЭТ АО «НПП «Салют»
Адрес: 603950, БОКС 892, г. Нижний Новгород
Тел: 8-831-2114010
E-mail: npo_met@nppsalut.ru

С обработкой персональных данных согласен.

 (Гришнова Наталья Дмитриевна)

Подписи Оболенского С.В., Коткова А.П., Гришновой Н.Д. заверяю
Начальник отдела по работе с персоналом  Галкина Н.К.

