

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Гусельниковой Татьяны Яковлевны
«Спектральные методики анализа высокочистого германия и его оксида с различными способами концентрирования примесей», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Актуальность темы диссертации. Германий и его оксиды являются востребованными функциональными материалами в таких отраслях современной промышленности как приборостроение, оптоэлектроника, неорганический синтез ортогерманатов висмута и свинца для детекторов ионизирующих излучений. Целевые свойства этих материалов зависят от их химического состава, поэтому аналитический контроль качества полупроводникового германия и оксида германия (прекурсора в неорганическом синтезе) разной степени чистоты, является актуальной научной и практической задачей аналитической химии.

Инструментальные методы исследования вещества, такие как атомно-эмиссионная спектроскопия и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (соответственно, АЭС-ИСП и МС-ИСП), и современное универсальное оборудование обладают широкими аналитическими возможностями, полноценная реализация которых требует от исследователя высокого уровня профессиональных знаний и навыков, который и продемонстрирован Т.Я. Гусельниковой при разработке многоэлементных методик количественного химического анализа (КХА) для анализа растворов германия без и с использованием концентрирования примесей. В исследовании задействованы спектральные методы анализа, которые имеют разные физические основы, отличаются процессами формирования аналитических сигналов. Выбранные способы учета матричных влияний и спектральных помех позволили более полно **использовать** возможности современных спектрометров, в частности за счет поиска оптимизированных условий применения в KED-режиме реакционно-столкновительной ячейки для масс-спектрометрии, что привело к расширению списка определяемых элементов-примесей и в ряде случаев существенному улучшению их пределов обнаружения (ПО). Однако пределы обнаружения инструментальных (без предварительного концентрирования) методик КХА не смогли удовлетворить требования, предъявляемые к анализу материалов полупроводниковой чистоты. Поэтому соискатель использовала три разных способа концентрирования примесей и подобрала процедуры перевода концентратов в состояние, оптимальное для введения в высокочувствительные спектрометры. Итогом исследований Т.Я. Гусельниковой явились шесть методик одновременного многоэлементного анализа функциональных материалов германия, которые характеризуются высокой информативностью, экономической привлекательностью (за счет снижения расхода высокочистых реактивов и временных затрат) и постоянно используются в ИНХ СО РАН. Особо хочется подчеркнуть, что в число (список) концентрируемых примесей, определяемых разработанными методиками, попали металлы платиновой группы (МПГ, кроме Os), теллур, таллий, лантаноиды (редкоземельные элементы – РЗЭ, кроме Pm), актиноиды (U, Th), металлоиды (мышьяк, селен), сера и йод. Из-за отсутствия методик определения этих элементов, до сих пор крайне мало изучено их влияние на свойства полупроводниковых материалов, в частности германия и его оксида. Поэтому выполненные разработки в области аналитической химии, безусловно, создают необходимый задел для теоретических и практических работ в материаловедении. Весьма ценной характеристикой диссертационного исследования является тот факт, что для определения примесей исследованы и использованы не только современные инструментальные методы спектрального анализа, такие как АЭС-ИСП и МС-ИСП, но также усовершенствована ставшая классической методика АЭС с дуговым разрядом постоянного тока (АЭС-ДПТ) при концентрировании примесей на высокочистый графитовый порошок.

Перечисленные особенности выбранной методологии достижения поставленной цели и полученные результаты характеризуют оригинальность и новизну диссертационной работы, демонстрируют её существенное отличие от предыдущих исследований, выполненных в этом же направлении в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН: «При определении примесей в высокочистых материалах используем разные современные методы спектрального анализа, сохраняя и умножая предыдущие достижения».

Анализ содержания диссертации по главам. В литературном обзоре (**Глава 1**) приведены общие сведения о германии и его соединениях, способах получения высокочистых материалов на основе германия и методам определения примесей в них. Приведены требования к набору и уровням содержаний определяемых примесей; перечислена техническая документация (ГОСТы и ТУ) и контролируемые параметры материалов; сопоставлены способы концентрирования примесей с использованием экстракции, отгонки основы после галогенирования и сульфидизации германия, а также списки аналитов и их пределы определения разными инструментальными методиками КХА (атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА), атомно-эмиссионная спектрометрия с разными источниками возбуждения спектров атомов и молекул, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, в том числе с реакционными столкновительными ячейками, искровая масс-спектрометрия в прямом варианте (ИМС) и нейтронно-активационный анализ (НАА) в прямом и с предварительным концентрированием вариантах. Выводы по литературному обзору формулируют задачи по разработке спектрометрических методик для определения широкого круга элементов-примесей в Ge и GeO₂, решению которых посвящены последующие главы исследования.

В **Главе 2** «Характеристика реактивов и оборудования» описаны объекты анализа (образцы германия и оксида германия); химическая посуда; реактивы и способы их подготовки к анализу; перечислено основное и вспомогательное оборудование. Указаны операционные условия для оптических спектрометров АЭС-ИСП iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, США) и АЭС-ДПТ (Carl Zeiss Jena, Германия; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия), а также квадрупольного МС-ИСП спектрометра iCap-Qc (Thermo Fisher Scientific, США), рекомендуемые производителями как оптимальные и использованные автором для проведения экспериментальных исследований. В качестве стандартных добавок при выборе оптимально-компромиссных условий анализа, а также для градуировки методик и контроля правильности результатов применен способ «введено-найденно», в качестве добавок и градуировочных растворов использованы одно- и многоэлементные стандартные растворы (ООО «Скат», Россия).

В **Главе 3** представлены результаты разработки инструментальных (без концентрирования примесей) АЭС-ИСП и МС-ИСП методик анализа. Разработанная методика АЭС-ИСП позволяет определять 25 аналитов из растворов германия с концентрацией 30 г/л. Это обеспечено изучением спектрального окружения аналитических линий и выбором наиболее свободных от спектральных помех. Кроме этого, учет матричного влияния проводится по способу внутреннего стандарта (ВС). В качестве внутреннего стандарта выбраны элементы и их свободные от интерференций линии: для определения РЗЭ, МПГ и йода – линия Вe 234.861 нм; а для Th, Tl и U – линия Dy 353.170 нм. По данным экспериментов «введено–найденно» показано, что результаты определения аналитов с использованием выбранных аналитических линий при корректировке их интенсивностей по способу ВС составили 93-115 % от введенных концентраций. При определении серы преимущества использования способа ВС установлено не было, поэтому в анализе этот прием не применялся. Хотя причины этого не обсуждаются. Оценены (по 3s-критерию) пределы обнаружения 28 элементов в растворах, полученных из диоксида германия чистотой не менее 5N6: $(1-6) \cdot 10^{-6}$ – для 20 аналитов, $(1-2) \cdot 10^{-5}$ – для 8 аналитов. Использованный способ

одноэлементных стандартных добавок показал удовлетворительную правильность результатов для всех элементов, кроме гадолиния. Причины существенных потерь Gd не установлены.

Для МС-ИСП методики с целью выбора свободных от изобарных наложений матрицы и компонентов газа исследованы аналитические сигналы изотопов 54 элементов. Для этого изучено влияние на их интенсивность матричного элемента в диапазоне концентрации Ge до 2100 мг/л. Установлено, что наиболее низкие ПО могут быть получены для 48 аналитов в материалах чистотой 5N5, исключая распространенные примеси Ca, K, P, Si, Fe и V. Для устранения влияния изобарных наложений от полиатомных ионов на ^{56}Fe , ^{75}As , ^{71}Ga , ^{89}Y , ^{90}Zr и ионы других элементов изучены условия применения реакционно-столкновительной ячейки с гелием в режиме дискриминации по кинетической энергии (KED) и выбраны оптимально-компромиссные условия: скорость потока He 3 мл/мин; потенциал ячейки -21 В. Это позволило контролировать в материале чистотой 5N4 содержания 54 аналитов с погрешностью 2-24 % отн. на уровне (% мас.): 10^{-8} – 4 элемента; 10^{-7} – 14 элементов; 10^{-6} – 21 элемент, 10^{-5} – 13 элементов и 10^{-4} – 2 элемента. Правильность результатов подтверждена экспериментально способом «введено-найденно» при введении добавок в 5-100 раз превышающих содержания элементов-примесей.

В **Главе 4** «Разработка спектральных методик анализа с предварительным концентрированием примесей» исследования сфокусированы на наиболее эффективном способе разделения и концентрирования примесей при анализе высокочистых веществ – отгонке основы в виде летучих соединений с галогенами. В работе германий отделяли от примесей в виде тетрахлорида, используя три варианта: (1) упаривание после кислотного растворения образца в смеси хлористоводородной и азотной кислот (или только HCl) при нагревании в термостате; (2) в среде газообразного реагента (пары HCl) при микроволновом нагреве образца; (3) в среде газообразного хлора (Cl_2) в проточном реакторе.

Способ концентрирования примесей (1) в интервалах температур 80-100°C при уменьшении длительности нагревания от 180 до 120 минут исследовали по результатам анализа концентратов методикой АЭС-ИСП. Одновременно готовили 10 образцов. Матричное влияние не наблюдается при концентрации Ge ≤ 1 мг/л. При удалении Ge более чем на 99.98 % потери аналитов не превысили 13 %, кроме йода. При использовании более чувствительных линий аналитов в отсутствие Ge ПО МПГ, S, Tl, Th и U снизились в 2-15 раз при погрешности 3-10 % отн.

Для способа (2) экспериментально был выбран режим отгонки основы в 2 стадии (нагрев до 80°C за 5 мин. и выдержка 10 мин; до 180°C за 10 мин. и выдержка 50 мин.). Одновременно готовили концентраты трёх проб и контрольный опыт. Концентраты к анализу методиками АЭС-ИСП (разбавление деионизированной водой до концентрации Ge ≈ 1 мг/мл) и АЭС-ДПТ (упаривание на графитовый порошок) готовили индивидуально. При удалении Ge более чем на 99 % матричные влияния и спектральные помехи в результатах определения 50 аналитов по АЭС-ИСП методике не наблюдались, также как в ДПТ при определении 46 аналитов (концентрация Ge не более 2 %). Погрешности определения разными методиками КХА близки, но списки аналитов отличаются, как и ПО для разных групп элементов. Однако причины этого не обсуждаются. При совместном использовании АЭС методик можно охарактеризовать GeO_2 чистотой 6N по 54 распространенным и редким примесям.

Концентраты примесей, полученные по способу (3) (время отгонки при 230°C не более 3 час.), готовили для анализа по методике МС-ИСП. Для учета временного дрейфа прибора и снижения влияния случайных вариаций измеренных интенсивностей использовали способ ВС. Для каждого аналита как элементы ВС были испытаны изотопы Bi, In, Re и Se. Выбор наиболее подходящего ВС был сделан по критерию максимального процента величины найденной добавки. Выполнена группировка аналитов согласно выбранным ВС. Экспериментально показано, что

нормирование для аналитических сигналов Al, Mg, Na и Pb на АС какого-либо из изотопов ВС не требуется, т.к. не приводит к улучшению точности результатов анализа. Предположительно применение МС-ИСП методики может характеризовать германий чистотой 8N по содержаниями 43 примесей, что согласуется с опубликованными результатами других исследователей. Однако при дополнительных испытаниях было показано, что для большой группа элементов из-за образования летучих хлоридов и оксихлоридов наблюдаются существенные нередко неконтролируемые потери, поэтому 20 элементов были исключены из списка определяемых. В откорректированном списке пределы обнаружения 34 аналитов следующие:

$(1-9) \cdot 10^{-10}$ – 10 элементов – 6 РЗЭ (Dy-Eu-Sm-Tb-Tm-Yb), U, Th, Rh и Be;

$(1-7) \cdot 10^{-9}$ – 9 элементов – 3 РЗЭ (Ce-Er-Gd), Ba, Cs, Co, Hf, Au и Ru;

$(1-7) \cdot 10^{-8}$ – 7 элементов – Ag, Cd, Cu, Cr, W, Sc и Ti;

$(1-4) \cdot 10^{-7}$ – 5 наиболее распространенных элементов Al, Sr, Zr, Y и Zn.

Принятое решение о сокращении списка аналитов подтверждено экспериментом «введено-найденно», в ходе которого экспериментально показаны потери для ряда элементов. Ещё следует уточнить их причины и установить этапы анализа, на которых они происходят. Вероятно, снижение скоростей отгонки для всех трех способов концентрирования даст улучшение правильности результатов и возможность увеличения числа одновременно определяемых элементов, что бесспорно при использовании высокоинформативных многоэлементных методов атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии.

Выводы. Таким образом, анализ содержания диссертационного исследования по главам демонстрирует оригинальность, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, а также высокий профессиональный уровень владения соискателем, Татьяной Яковлевной Гусельниковой, современными аналитическими методами.

Научная новизна. На основании результатов изучения поведения аналитических сигналов элементов-примесей в присутствии матричного элемента (германия) в растворах анализируемых проб выполнен выбор оптимально-компромиссных условий (концентрации элементов основы при разбавлении растворов для АЭС-ИСП и МС-ИСП, список аналитических линий, внутренние стандарты, параметры КЕД-режима РС-ячейки масс-спектрометра) для одновременного многоэлементного анализа германия и его оксида различной степени чистоты. За счет применения и усовершенствования приемов перевода в раствор, разных способов концентрирования примесей и подготовки концентратов к анализу разработаны не имеющие аналогов шесть многоэлементных методик анализа высокочистых германиевых материалов методами МС-ИСП, АЭС-ИСП и АЭС-ДПТ для одновременного определения от 25 до 54 элементов с улучшенными пределами обнаружения и требуемыми метрологическими характеристиками. Весьма перспективным является использование созданного мощного аналитического инструмента для характеристики в функциональных материалах германия не только валовых содержаний аналитов, но также их химических преобразований в процессе хлорирования, если воспользоваться специфическими возможностями каждого из применённых аналитических методов.

Практическая значимость. Разработанные инструментальные и комбинированные (с концентрированием примесей) спектральные методики АЭС-ИСП, АЭС-ДПТ и МС-ИСП анализа для характеристики степени чистоты германия и оксида германия, используемых в неорганическом синтезе ортогерманатов висмута и свинца, применяются в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН. Методики разработаны для коммерческого оборудования, поэтому могут быть внедрены в аналитических лабораториях других организаций. Ознакомление с методиками может быть

рекомендовано в рамках учебных программ для студентов по направлению «Аналитическая химия» и «Инструментальные методы исследования веществ и материалов».

Достоверность полученных результатов, выводов и практических рекомендаций обеспечена достаточным объемом проведенных исследований с использованием современного надёжного высокоинформативного компьютеризированного лабораторного оборудования, применением общепринятых в аналитической практике способов повышения точности и приемов контроля качества результатов анализов. Научные положения логично сформулированы на основе представленного фактического материала и соответствуют цели и задачам диссертационного исследования.

Основные замечания и вопросы по тексту диссертации:

1. Фраза «Германий относится к числу редких и рассеянных элементов, в земной коре содержится $\approx 7 \cdot 10^{-4} \%$ [3]» неверна (С. 14). Германий встречается практически во всех твердых оболочках Земли, поэтому его относят к рассеянным элементам. Содержание редких элементов, таких как золото, металлы платиновой группы и др., составляет 10^{-6} - $10^{-8} \%$. Среднее содержание Ge в земной коре (кларк) оценивают во всех литературных источниках, начиная с А.П. Виноградова (1962 г.) значительно большей величиной – $1,4 \cdot 10^{-4} \%$. Попутное извлечение германия из углей и полиметаллических руд экономически оправдано, если его содержание больше $7 \cdot 10^{-4} \%$.
2. Неясно, почему матричное влияние элемента-основы (германия) на интенсивность линий примесей в атомно-эмиссионных методах отнесено в разряд «спектральных интерференций» (гл. 1, С. 23; гл.3. С. 56 и далее неоднократно по тексту). В эмиссионном спектре германия регистрируется достаточно мало линий возбужденных атомов и ионов, особенно при указанных концентрациях: в концентратах для ДПТ содержание Ge не превышает 2 %, для ИСП – концентрация Ge менее 30 мг/л. Термин «спектральная интерференция» принципиально неверен, т.к. интерференцией называют спектральную помеху, т.е. наложение в спектре двух пиков разных спектральных линий друг на друга из-за недостаточной разрешающей способности спектрометра. Понятие «матричное влияние элемента-основы» (С. 23 и далее неоднократно по тексту) также используется автором без должного понимания механизмов возбуждения атомов и ионов, определяющих различную природу спектров в атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии. Известно, что современные спектрометры имеют высокоточные детектирующие системы, поэтому матричные влияния преимущественно приводят к наблюдению систематических погрешностей в результатах анализа, которые отражают правильность результата или несоответствие матриц градуировочных образцов и исследуемой пробы. К основным причинам случайных погрешностей (неудовлетворительной воспроизводимости результата) относят, в первую очередь, неконтролируемые флуктуации параметров плазмы (источника возбуждения атомов, а не детектирующей системы), и возможные спектральные помехи, т.к. неизвестно будет или нет в исследуемой пробе достаточная концентрация интерферента, чтобы наблюдать наложение на пик аналита. Способ внутреннего стандарта был разработан и до сих пор используется, чтобы интерпретировать и максимально учитывать именно случайные, неконтролируемые вероятностные эффекты, но не матричное влияние основы проб.
3. Следствиями замечания 2 является отсутствие убедительного теоретического обоснования критериев выбора конкретных аналитических линий аналитов, элементов-ВС и их спектральных линий, а также используемых изотопов ВС для всего списка аналитов, существенно различных по своим физическим свойствам (гл. 3, табл. 7, рис. 3, рис. 4). Так как современные спектрометры регистрируют огромное количество спектральных данных, используя один или несколько из многочисленных вариантов нормирования интенсивностей аналита и ВС, не опираясь на теоретический подход. Естественно, что возникают проблемы с интерпретацией полученных данных. Почему для некоторых элементов (например, серы) использование ряда элементов (изотопов) как внутренних стандартов делает результат только хуже (гл. 3 С. 59);? Это замечание относится также к гл. 4 (например, рис. 12), т.к. способ внутренней стандартизации для методик анализа с отгонкой основы в них тоже применён.

4. Выбор условий анализа и способов концентрирования только по результатам сравнения пределов обнаружения, полученным по способу «введено-найдено», нуждается в более глубокой профессиональной интерпретации химических процессов (гл. 4 рис. 11), а не в статистических расчётах и сравнении полученных по экспериментальным данным и табличных значений критерия Стьюдента (например, гл. 3 табл. 9; гл. 4, табл. 31), который применим только в случае, если данные принадлежат нормальному распределению. Однако, общеизвестно, что для обработки результатов любого аналитического метода на пределе обнаружения требуются доказательства их принадлежности нормальному распределению. Однако это этап в работе отсутствует для всех разработанных методик анализа.
5. Следует отметить как серьёзный недостаток сравнение между собой только пределов обнаружения аналитов разработанных методик. Должна быть хотя бы одна таблица, в которой представлены результаты, полученные при анализе одной и той же пробы с использованием двух-трёх разработанных методик, тем более что такие данные наверняка есть у автора, т.к. методики постоянно применяют для характеристики проб высокочистого оксида германия, используемого как прекурсор.
6. Все рисунки в диссертации и автореферате очень мелкие, нечитаемые.

Высказанные выше замечания и вопросы незначительно снижают в целом хорошего впечатления от диссертационной работы и носят рекомендательный характер для теоретического осмысления большого объема полученных экспериментальных данных.

Материалы, изложенные в диссертации Т.Я. Гусельниковой, соответствуют требованиям паспорта специальности 02.00.02 – аналитическая химия. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 3-х статьи в рецензируемых российских изданиях, входящих в списки ВАК РФ и WoS, и 8 тезисов докладов в трудах конференций.

Апробация результатов. Результаты исследований докладывались на 13 российских и международных конференциях.

Заключение. Диссертационная работа Т.Я. Гусельниковой «Спектральные методики анализа высокочистого германия и его оксида с различными способами концентрирования примесей» обладает внутренним единством, выполнено на современном экспериментальном уровне и является законченной научно-квалификационной работой, которая по актуальности, научной новизне, объему и достоверности полученных результатов, а также обоснованности выводов полностью соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции от 01.01.2018 г.), а её автор – Гусельникова Татьяна Яковлевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Васильева Ирина Евгеньевна
Доктор технических наук, старший научный сотрудник,
главный научный сотрудник группы атомно-эмиссионных методов анализа
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
(ИГХ СО РАН)
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А;
Тел.: +7 (3952) 425837
Эл. почта: vasira@igc.irk.ru

27.08.2021

