

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 работы

Высокочистые вещества, как индивидуальные, так и в виде различных соединений, находят широкое применение в различных областях техники, а их производство является одним из приоритетных направлений развития современной науки. Германий является стратегически важным элементом, применяемым в различных высокотехнологичных областях, в первую очередь, в полупроводниковой отрасли, в космической фотовольтаике, электронной технике, полупроводниковых детекторах гамма-излучения, инфракрасной аппаратуре и тепловизорах.

Определение чистоты веществ, в частности германия и его соединений, по содержанию основного компонента невозможно в принципе, поскольку ограничено точностью определения основного компонента различными методами. Общепринятым является определение чистоты по суммарному содержанию примесей в анализируемом веществе. И чем больше число определяемых примесей, тем больше приближение вещества к определению «высокочистое».

Определение примесей в германии высокой степени чистоты и его оксиде с использованием таких спектроскопических методов анализа как атомная абсорбция, фотометрия и люминесценция, ограничено их одноэлементностью – возможностью одновременно определять только один элемент и недостаточно высокой чувствительностью. Определение данными методами нескольких элементов возможно последовательно, что значительно удлиняет время анализа и усложняет его процедуру.

Внедрение в современную аналитическую практику многоэлементных методов анализа (атомно-эмиссионная спектроскопия с различными источниками атомизации и возбуждения; масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой) позволяет значительно сократить время проведения анализа микропримесей и определить чистоту анализируемого вещества.

Сочетание высокоэффективных методов пробоподготовки с высокопроизводительными методами анализа позволяет решить задачу анализа высокочистых веществ – германия и его оксида в частности. Химическая природа германия, а именно легкость образования легколетучих соединений, в первую очередь хлоридов германия, позволяет сконцентрировать примеси отгонкой матрицы и устранить мешающее влияние матричного компонента.

В связи с этим диссертационная работа Гусельниковой Т. Я., посвященная разработке методик атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического определения примесей в германии и его оксиде, в том числе с сочетанием высокоэффективных методов пробоподготовки, является *актуальной*.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 32 таблицы и 12 рисунков, состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 169 наименований и 11 приложений.

Во введении приведена актуальность диссертационной работы, степень разработанности темы, цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора и апробация работы.

В первой главе (литературный обзор) сведения о германии и его соединениях (германатах висмута и свинца), областях их использования и влиянии природы примесных элементов на их свойства.

Детально рассмотрены различные спектроскопические методы определения содержания примесей в особо чистом германии и его соединениях и способы улучшения их метрологических характеристик: использование стандартных образцов состава, реакционно-столкновительных ячеек в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, метод внутреннего стандарта, буферирование.

На основании рассмотрения способов концентрирования примесей сделано заключение о перспективности отгонки матрицы – германия в виде

летучих соединений, преимущественно галогенидов, с последующим определением примесей спектроскопическими методами.

Достоинством литературного обзора является последовательность изложения основных подходов и процедур, опубликованных в литературе, при этом структура литературного обзора органически связана со структурой экспериментальной части.

Критическое рассмотрение опубликованных данных по методам определения примесей в германии и его соединениях позволило соискателю аргументированно сформулировать выводы по литературному обзору о перспективности использования многоэлементных методов анализа (атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии) для контроля чистоты германия и его оксида, в том числе с использованием предварительного концентрирования примесей отгонкой матрицы.

Во второй главе диссертации приведены используемые в работе химические реактивы, посуда, вспомогательное и основное оборудование.

Детально описаны используемые в работе приборы - атомно-эмиссионные спектрометры с дугой постоянного тока на основе спектрографа PGS-2 и генератора дугового разряда «Fireball FB-25» и индуктивно связанной плазмой (iCAP 6500 Duo), как источниками атомизации и возбуждения, масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (iCAP-Qc) и операционные параметры работы приборов. Приведены параметры работы микроволновой системы пробоподготовки Mars-5, описание установки (проточного реактора) для отгонки германия в виде тетрахлорида под действием газообразного хлора.

Третья глава посвящена разработке методик прямого (инструментального) атомно-эмиссионного (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) определения нераспространенных примесей (редкоземельных элементов (РЗЭ), металлов платиновой группы (МПГ), тория, таллия, урана и др.) в высокочистом германии и его оксиде. Приведены данные по выбору аналитических спектральных линий элементов-примесей и внутреннего стандарта. На основании проведенных исследований для АЭС-ИСП определения РЗЭ, МПГ в качестве внутреннего стандарта выбран бериллий, а для определения тория, урана и таллия – диспрозий и гадолиний. Определены метрологические характеристики разработанной методики АЭС-ИСП определения примесей.

Приведены результаты исследований по влиянию концентрации германия на прямое определение примесей методом МС-ИСП и влиянию параметров

работы реакционно-столкновительной ячейки (скорость потока гелия, потенциал ячейки) на формирование аналитического сигнала элементов – примесей. Выбраны оптимальные условия и определены метрологические характеристики методики определения примесей методом МС-ИСП, в том числе с использованием реакционно-столкновительной ячейки.

Четвертая глава посвящена разработке комбинированных методик определения примесей в германии и его оксиде, сочетающих предварительное концентрирование примесей отгонкой матрицы в виде тетрахлорида германия с последующим атомно-эмиссионным и масс-спектрометрическим определением элементов-примесей. Для отгонки матричного компонента использованы приемы: отгонка в открытой системе упариванием после кислотного разложения, отгонка в закрытой системе в автоклаве при микроволновом нагреве и в проточном реакторе в среде газообразного хлора.

Разработаны комбинированные методики определения микропримесей: после отгонки германия упариванием кислотного раствора; отгонки германия в автоклаве и определении примесей атомно-эмиссионным методом с дуговым и ИСП источниками атомизации и возбуждения; концентрирования примесей отгонкой германия в среде газообразного хлора и последующего их определения методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Определены достигаемые различными методиками пределы обнаружения. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найденно».

Положительным моментом являются заключения, сделанные автором по каждой главе экспериментальной части, в которых кратко рассмотрены преимущества и недостатки выбранных подходов и разработанных методик, в том числе, с точки зрения химических свойств элементов и их поведения в условиях пробоподготовки и определения.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Научная новизна работы состоит в систематическом исследовании влияния различных факторов на атомно-эмиссионное и масс-спектрометрическое определение примесных элементов в высокочистом германии и его оксиде, сочетании эффективных способов отгонки матричного компонента в виде его тетрахлорида и последующего определения микропримесей методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии.

Исследовано влияние концентрации германия на аналитические сигналы определяемых элементов – примесей в условиях их прямого определения методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Впервые применена реакционно-столкновительная ячейка с гелием в режиме дискриминации по кинетической энергии для устранения влияния полиатомных интерференций и достоверного определения содержания примесных элементов.

Усовершенствованы способы отгонки германия: в открытой системе упариванием после кислотного разложения, в закрытой системе в автоклаве при микроволновом нагреве и в проточном реакторе в среде газообразного хлора. Для каждого из перечисленных способов выбраны оптимальные условия отгонки, оценена эффективность отгонки, изучено поведение примесей в зависимости от их химической природы. Использование проточного реактора позволило за счет исключения реактивов и посуды значительно снизить риск внесения случайных загрязнений и значительно снизить пределы обнаружения микропримесей.

Проведены исследования по влиянию природы элемента – внутреннего стандарта на определение примесей методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Практическая значимость работы

Разработаны методики прямого (инструментального) атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического определения примесей в германии и его оксиде, а также комбинированные методики, сочетающие концентрирование примесей отгонкой матричного компонента и их последующее определение атомно-эмиссионными и масс-спектрометрическими методами.

Предложены усовершенствованные способы отгонки германия в виде тетрахлорида в открытых и закрытых системах, а также в проточном варианте с использованием газообразного хлора.

Разработанные методики позволяют расширить круг определяемых примесей и значительно снизить пределы их обнаружения.

Выработан ряд рекомендаций по оптимизации условий прямого атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического определения примесей в германии и его оксиде, сочетания концентрирования примесей отгонкой матрицы и последующего их определения методами атомно-эмиссионной

спектроскопии с ИСП и с дугой в качестве источников атомизации и возбуждения и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Совокупность методик позволяет эффективно использовать затрачиваемые ресурсы для получения максимальной информации об элементном составе образцов.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на хорошем уровне с использованием современных методов анализа и аналитических приборов. Для определения примесных элементов в германии и его оксиде использованы методы атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Для удаления матричного компонента – германия использован метод концентрирования микрокомпонентом отгонкой матрицы в проточном режиме в специально изготовленной для этой цели установке с последующим их определением методами АЭС-ДПТ, АЭС-ИСП и МС-ИСП.

Объем проведенных исследований достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Применяемые реактивы, приборы и методы исследования соответствуют намеченной цели и задачам. Для оценки правильности полученных результатов по определению содержания элементов-примесей использованы традиционный способ - метод «введено-найдено». Разрабатываемые подходы и полученные результаты сопоставлены с литературными данными, на которые в тексте диссертации имеются соответствующие ссылки.

Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, в части исследования примесного состава германия и его оксида, в том числе после отгонки матричного компонента, оптимизации условий их определения, метрологической оценки измерений, исследований, положенных в основу разработки методик определения содержания микропримесей, не вызывают возражений, имеют определенную научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют ее содержанию, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученные в диссертационной работе Гусельниковой Т.Я. результаты имеют важное теоретическое и практическое значение в области анализа высокочистых веществ методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. При анализе германия и его оксида особое значение имеет эффективность его отгонки в виде тетрахлорида, позволяющая сконцентрировать примесные элементы и полностью удалить матричный компонент.

Полученные данные о полноте концентрирования элементов-примесей, обладающих различными химическими свойствами при отгонке матрицы упариванием растворов, в условиях автоклавной пробоподготовки, а также о поведении примесей при отгонке в проточном реакторе, могут быть использованы для разработки способов пробоподготовки и исследовании примесного состава материалов, способных образовывать летучие соединения.

Комплекс разработанных методик может применяться для технологического контроля производства от исходного сырья (диоксида германия) до готовой продукции (поликристаллического и монокристаллического германия).

Исследование влияния германия, как матричного компонента, на аналитические сигналы элементов-примесей будет полезным при разработке методик их АЭС-ИСП и МС-ИСП определения в других высокочистых материалах.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в аналитических лабораториях занимающихся контролем качества высокочистых веществ, например, в Институте химии высоко чистых веществ (г. Нижний Новгород), Институте неорганической химии (г. Новосибирск), Институте общей и неорганической химии РАН (г. Москва), а также предприятиях, занимающихся производством поликристаллического и монокристаллического германия, например, ОАО «Германий» (г. Красноярск).

Результаты исследования представляют несомненный интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений, занимающихся определением микрокомпонентов в различных объектах спектроскопическими методами.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы цитирования РИНЦ и Scopus. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 14 тезисах докладов.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа логично и последовательно изложена, аккуратно оформлена.

По диссертационной работе следует сделать следующие замечания:

1. По тексту диссертации автор очень часто использует термин «...информативная методика...». Возникает вопрос, а что все остальные методики являются неинформативными? И что понимает автор под информативностью методики? К сожалению, в тексте диссертации нет разъяснений по поводу используемого термина. Информативность аналитических методов (не методик) давно определена с точки зрения теории информации, из которой следует, что информационная способность системы $P_{\text{инф}}$ определяется формулой:

$$P_{\text{инф}} = \sum_{i=0}^n \log_2 S_i \quad (\text{бит})$$

где S_i - число различных значений для каждого из n сигналов.

2. Аналогичное замечание следует высказать и по используемому автором термину «адекватные образцы» сравнения. Что автор понимает под термином «адекватные образцы»? Каким критериям, по мнению автора, должен удовлетворять «адекватный образец»? И какие конкретно «адекватные образцы» сравнения были использованы в работе?
3. В работе отсутствуют сведения о чистоте германия и его оксида, использованных для создания модельных смесей. Автор не приводит сведений о содержании примесей в используемых образцах германия и его оксиде, что не позволяет оценить адекватность использованной матрицы для изучения возможности определения микропримесей методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. Использование диоксида германия чистотой «не менее 5N6» (99,9996%) (стр. 60 диссертации) вряд ли позволит достоверно определять различные по природе примеси (лимитирующие и нелимитирующие) на одном и том же уровне концентраций, порядка 10^{-5} –

$10^{-6}\%$. Не приводятся сведения о содержании примесей в используемых внутренних стандартах, что не позволяет оценить целесообразность их выбора для определения микропримесей.

4. Не совсем корректно сопоставление пределов обнаружения примесей, достигнутых по разработанной атомно-эмиссионной методике с индуктивно связанной плазмой, с пределами обнаружения, достигнутыми методами масс-спектрометрии с ионизацией в ИСП и искровом источниках (табл. 10, 63 стр. диссертации), поскольку, масс-спектрометрические методы характеризуются более низкими пределами обнаружения.
5. При разработке МС-ИСП методики прямого определения микропримесей в германии и его оксиде автор для устранения полиатомных интерференций использует реакционно-столкновительную ячейку с гелием в качестве рабочего газа. Из рис. 5б следует, что увеличение скорости потока гелия до 4 мл/мин приводит к максимальному отношению "сигнал-шум", поэтому решение автора об использовании потока 3 мл/мин требует пояснения, а именно: зачем потребовалось снижать отношение "сигнал-шум", в частности для иттрия, почти в 3 раза? Кроме того, нет очевидной зависимости величины предела обнаружения от концентрации германия в анализируемом растворе (рис. 4 стр. 66 диссертации), поэтому вывод автора о нерациональности «использования растворов с концентрацией германия больше 700 мг/л» не аргументирован.
6. Одним из широко используемых методов в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для устранения несектральных интерференций является метод внутреннего стандарта, который автор использовал при разработке АЭС-ИСП методики. Поэтому возникает вопрос, почему автор отказался от столь важного инструмента (метода внутреннего стандарта) при устранении помех, широко применяемого при анализе сложных объектов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.
7. При масс-спектрометрическом определении микропримесей следовало бы в таблице 11 (стр. 67 диссертации) привести массы используемых для определения изотопов для оценки возможности влияния полиатомных интерференций.
8. В разделе 4.2.1 автор предлагает вариант отгонки германия с использованием микроволновой системы пробоподготовки с применением специального вкладыша в стандартный автоклав (рис. 9, стр. 89

диссертации). Каким образом обеспечивается предотвращение переполнения лунок вкладыша жидкостью в процессе микроволнового разложения и, как следствие, отсутствие потерь микропримесей при переливании раствора через край лунки?

Заключение

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки работы. Диссертационная работа Гусельниковой Татьяны Яковлевны «Спектральные методики анализа высокочистого германия и его оксида с различными способами концентрирования примесей» представляет завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую большой экспериментальный и теоретический материал, проработки научной новизны и практической значимости. В диссертационной работе на основании выполненных автором исследований решены задачи определения микропримесей в германии и его оксиде методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в сочетании с предварительным концентрированием примесей перед их последующим определением.

Поставленная цель достигнута, а задачи исследования – выполнены. В работе представлен достаточный объём экспериментальных и теоретических данных, грамотная интерпретация которых подтверждает обоснованность выводов и свидетельствует о высоком научном уровне представленной к защите работы.

По объёму, актуальности, уровню научных и практических результатов диссертационная работа «Спектральные методики анализа высокочистого германия и его оксида с различными способами концентрирования примесей», соответствует пунктам паспорта специальности 02.00.02 Аналитическая химия: п. 2. «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др)»; п. 4. «Методическое обеспечение химического анализа»; п. 8. «Методы маскирования, разделения и концентрирования»; п. 9. «Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения».

Представленная работа является завершённым научным исследованием и полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Гусельникова Татьяна Яковлевна заслуживает присуждения ученой

степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02
аналитическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
старший научный сотрудник НЛ-2
научно-исследовательской части
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный
университет»

Лосев Владимир Николаевич

10.08.2021 г.

Подпись Лосева В.Н. заверяю
Ученый секретарь Ученого Совета
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный
университет»



Ю. Макаrchук

тел. раб. +7(391)206-20-10

тел. моб. 8-913-537-77-29

E-mail: losevvn@gmail.com

660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»