

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Шавериной Анастасии Васильевны
"Комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов",
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Актуальность темы диссертации. Кремний, германий и их оксиды являются востребованными функциональными материалами в таких отраслях современной промышленности как оптоэлектроника, энергетика, приборостроение, химический синтез. Целевые свойства этих материалов зависят от их химического состава, поэтому необходимость постоянного аналитического контроля качества исходного сырья, промежуточных продуктов и готовой продукции, существенно отличающихся по степени чистоты, является актуальной научной и практической задачей аналитической химии. Однако пределы обнаружения широко распространённых инструментальных методов количественного химического анализа (в прямом варианте, т.е. без изменения агрегатного состояния объекта), в большинстве своем не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к анализу этих веществ различной степени чистоты. В настоящее время новое оборудование интенсивно развивающегося и коммерчески доступного метода атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением атомов в индуктивно-связанной плазме (АЭС-ИСП) демонстрирует возможность выполнения на требуемом уровне экспрессного и информативного анализа растворов функциональных материалов. Поэтому **методология достижения поставленной цели** по разработке комплекса АЭС-ИСП методик, основанных на применении и совершенствовании известных аналитических приемов переведения твердых проб кремния, германия, их оксидов в раствор, а также поиске оптимизированных инструментальных условий проведения анализа, без сомнения является обоснованной.

Анализ содержания диссертации по главам.

Глава 1 посвящена обзору литературы по методам анализа германия и его оксида, кремния и его оксида (2 раздела по 6 пунктов). Структура разделов идентична: приведены требования к набору и уровням содержания определяемых примесей в зависимости от функционального назначения материала; перечислена техническая документация (ГОСТы и ТУ), нормирующая контролируемые параметры материалов и содержащая регламентированные методики количественного химического анализа кремния, германия и их оксидов; обсуждаются преимущества и ограничения методов и методик прямого и гибридных вариантов инструментального нейтронно-активационного анализа; методов масс-спектрометрического анализа твердых образцов с различными источниками получения ионов (искра, лазер, ионный пучок – при анализе кремния и его оксидов); атомно-эмиссионной спектроскопии при использовании для возбуждения атомов дуги постоянного тока и разряда в полой катодной атомно-абсорбционной спектроскопии; отдельно рассматриваются методы атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой; для каждого из методов перечисляются наиболее типичные способы химической пробоподготовки (концентрирование примесей отделением основы) кремния, германия и их оксидов к инструментальному окончанию анализа.

В выводах по литературному обзору справедливо отмечено, что выбор метода для обзорного химического анализа исследуемых материалов, как всегда, зависит от степени чистоты исследуемого образца и имеющегося в лаборатории оборудования. За последнее десятилетие оборудование инструментальных, особенно многоэлементных, методов анализа существенно обновилось, и появилась необходимость пересмотра, усовершенствования и адаптации классических способов пробоподготовки к измерительной процедуре. Широкое распространение атомно-эмиссионной спектроскопии с ИСП требует изучения аналитических возможностей метода для оценки в кремнии, германии и их оксидах различной степени чистоты содержания широкого круга примесей с пределами обнаружения 10^{-8} - 10^{-5} % мас.

В **главе 2** описаны: организация работ с чистыми веществами, подготовка реактивов, основное и вспомогательное оборудование. Приведены операционные параметры оптического спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, США), рекомендуемые фирмой-производителем как оптимальные и использованные автором для проведения экспериментальных исследований. Для градуировки методик и контроля правильности результатов по способу «введено-найденно» использованы многоэлементные стандартные растворы фирмы ООО "Скат" (г. Новосибирск). Таким образом, гарантирована возможность повторения полученных результатов и внедрения методик, разработанных для коммерческого оборудования, в аналитических лабораториях других организаций.

Глава 3 посвящена разработке методик АЭС-ИСП анализа исходных продуктов, используемых для получения исследуемых высокочистых веществ степени чистоты 2N-4N. Их пробоподготовка заключается в растворении пробы и разбавлении раствора до концентрации элемента-основы, что позволяет снизить матричные влияния и спектральные наложения до требований, предъявляемых к пределам обнаружения примесей. Предварительное концентрирование не применяется. Решена задача выбора аналитических линий 42 элементов-примесей в германии и его оксиде; 29 элементов-примесей в кремнии и его оксиде в присутствии достаточно высоких концентраций элементов основы. Задача является нетривиальной, так как для источника ИСП до сих пор нет таблиц спектральных линий. Изучено депрессирующее влияние атомов германия и кремния на интенсивность линий элементов-примесей. Для количественной интерпретации изученных матричных влияний введён коэффициент, отвечающий за относительное изменение интенсивности аналитических сигналов примесей в растворах с 50 и 10 мг/мл элементов основы (германия и кремния). Выполненные экспериментальные оценки положены в основу методических рекомендаций по подготовке растворов проб и градуировочных растворов к измерению. Показано, что оптимально-компромиссная концентрация кремния в растворе не должна превышать 50 мг/мл, концентрация германия – 30 мг/мл. Оценены метрологические характеристики разработанных экспрессных методик определения 42 примесей в германии и его оксиде с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-7}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью результатов 2-20 %; 29 примесей в кремнии и его оксиде с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью результатов 2-18 %. Существенным недостатком методик является невозможность оценки содержания технологически важных элементов: В и Тl – в германии и его оксиде; As, В, Со, Р, Sb и Ni – в кремнии и его оксиде. Вероятно, комплекс АЭС-ИСП методик должен быть дополнен экспрессными прямыми методиками определения этих элементов.

В **Главе 4** представлены исследования по разработке АЭС-ИСП методик для характеристики высокочистых кремния, германия и их оксидов степени чистоты до 6N. В методиках используется предварительное концентрирование примесей после кислотного растворения. Потребовалась адаптация известных способов получения растворов концентратов с учетом технических требований АЭ-спектрометра с ИСП, в том числе, применение кислот после дополнительной суббойлинговой дистилляции; добавка серной кислоты для снижения содержания кремния в концентрате; снижение температуры отгонки основы в виде тетрагалогенидов. После концентрирования в растворе концентрация элементов основы составляет ≤ 5 мг/мл и не вносит существенных изменений в спектр, что упростило выбор аналитических линий. С целью уменьшения до 2 мл объема анализируемого раствора, необходимого для инструментального окончания, снижена скорость введения растворов в плазму, что обеспечивает согласно литературным данным более полную атомизацию (аналогия – при анализе методом ИС-ИСП обычно используют распылители с маленьким диаметром капилляра, даже в случае применения кислотоустойчивой распылительной системы). При внутрилабораторной прецизионности результатов 5-15 % пределы обнаружения составили $1 \cdot 10^{-8}$ - $3 \cdot 10^{-6}$ % мас. Однако для ряда технологически важных примесей они ограничены

величиной контрольного опыта: для Ge, GeO₂ – Al, As, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, Ti, Zn (12 элементов из 44-х); для Si, SiO₂ – Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Ti, Zn (13 элементов из 44-х).

Для анализа кремния полупроводниковой чистоты 6N7 была разработана методика с предварительным концентрированием примесей при парофазном вскрытии образцов смесью HF и HNO₃ в стандартной микроволновой печи MARS 5. Парофазное вскрытие проб и концентрирование примесей выполняется в специально разработанном закрытом автоклаве для трёх навесок пробы и контрольного опыта. Экспериментально подобрана программа трёхступенчатого нагрева автоклавов с целью минимизации потерь аналитов при высокой скорости отгонки тетрафторида кремния. Показано, что 30 элементов количественно сохраняются в концентрате при внутрилабораторной воспроизводимости 2-30%. Для распространенных элементов наблюдается снижение величины контрольного опыта и пределов обнаружения. 14 примесей, в том числе определяющие тип проводимости и время жизни основных носителей зарядов, исключены из списка аналитов, так как результаты их определения нестабильны и преимущественно оказываются заниженными. Выяснение причин требует проведения дальнейших исследований.

Научная новизна. На основании результатов изучения поведения аналитических сигналов элементов-примесей в присутствии матричных компонентов (кремния и германия) в растворах анализируемых проб выполнен выбор оптимально-компромиссных условий (концентрации элементов основы при разбавлении растворов, список аналитических линий, инструментальные режимы спектрометра) для атомно-эмиссионного анализа кремния, германия и их оксидов различной степени чистоты. Сконструирован оригинальный вкладыш для парофазного вскрытия проб и концентрирования примесей. За счет применения и усовершенствования известных аналитических приемов переведения твердых проб в раствор, и их адаптации к методу атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой разработан комплекс методик анализа кремния, германия и их оксидов (без и с предварительным концентрированием примесей) с улучшенными пределами обнаружения 29-44-х элементов.

Практическая значимость. Комплекс разработанных и апробированных методик анализа применяется в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН для контроля качества исходного сырья и готовой продукции организаций, занимающихся производством различной степени чистоты кремния, германия и продуктов их синтеза, а также аналитическому сопровождению исследований по способам их очистки.

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

Замечания и вопросы.

1. Зачем введён термин "эффективность" методики? Существует количественный термин "информативность" методики (Г. Кайзер, Г.В. Остроумов и др.), объединяющий научные, технические и экономические особенности и аналитические возможности методики. Он определён достаточно ёмко, отражает число одновременно определяемых элементов, их пределы обнаружения, длительность выполнения анализа, стоимость оборудования и расходы по его эксплуатации (т.е. "доступность и рентабельность аналитического контроля").
2. Трудно согласиться, что атомно-эмиссионные спектрометры с дуговым разрядом или плазматроном и многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС – коммерчески недоступное оборудование (главы 1, 3 и 4). Оборудование фирмы ООО "ВМК-Оптоэлектроника" (г. Новосибирск) для этого метода опережает лучшие мировые образцы, а программное обеспечение АТОМ значительно мощнее, чем iTEVA, что признают многие пользователи оптических спектрометров фирм Thermo Scientific и ВМК-Оптоэлектроника. На

оборудовании ООО "ВМК-Оптоэлектроника" с ДПТ со средним спектральным разрешением **прямая** (без разложения проб) атомно-эмиссионная методика и многомерной градуировкой позволяет определять в кремнии и кварце одновременно бор и фосфор на уровне 0,02 и 0,1 ppm соответственно, а также ещё 11 элементов (Al, Mg, Ti, Zr, Cu, Fe, Mn, Co, V, Cr, Pb) на уровне $(0,1-0,7) \cdot 10^{-4} \% \text{ мас.}$ (ссылка [94]). Сейчас на оборудовании этой фирмы одновременно регистрируемый спектральный диапазон расширен и включает также ИК-область, где расположены линии щелочных металлов. Такие спектрометры имеют хорошие перспективы аналитического применения и в будущем.

3. Не понятно, почему матричное влияние элемента-основы на интенсивность линий примесей отнесено в разряд спектральных помех (С. 66).
4. Какое теоретическое развитие получили результаты наблюдения спектрального окружения линий определяемых элементов в спектрах растворов с различной концентрацией элемента-основы для оценивания возможности их использования как аналитических? Введение коэффициента относительного изменения интенсивности при переходе от 10 к 50 мг/мл концентрации матричного элемента – это только удобный прием интерпретации информации о латентных процессах, происходящих в источнике, в данном случае, в ИСП. В списках аналитических линий разных методик (таблицы 6 и 13, С. 70 и С. 90-91) указаны разные линии для 19 элементов их 42-х определяемых. Выбор некоторых линий в качестве аналитических не однозначен.
5. Насколько зависит величина контрольного опыта от концентрации элемента основы в исследуемом растворе, рассчитанная для атомных и ионных спектральных линий? Вопрос возник при рассмотрении ниже описанных таблиц. Таблица 8 (С. 77) демонстрирует результаты опыта "введено-найдено" для методики анализа германия и его оксида. Широко используемый в полупроводниковой промышленности за рубежом "test recovery" составляет: Al 114 %, P 112 %, Zn 110 %; для остальных элементов меняется в пределах от 90 % (Sb) до 108 % (Ca). Это связано с погрешностью измерения интенсивности вследствие снижения молярности раствора по HCl или вместе с газообразным хлористым водородом происходят потери из раствора редких элементов и заражение распространенными примесями? В таблице 16 (С. 94-95) эти эффекты не наблюдаются, но и измеряемые содержания на 2 порядка ниже. Выводы по результатам этих экспериментов противоположны, однако и эксперименты проведены для разных концентрационных диапазонов. Таблица 19 (С. 103) – результаты опытов "введено-найдено" для методики анализа кремния и его оксида. "Test recovery" для 24 элементов из 44-х превышает 100 %, т.е. в результатах присутствует систематическое завышение. В чём причина?
6. Для исследования реакций, проходящих при парофазном кислотном разложении в закрытом автоклаве, следует воспользоваться методами математического моделирования процессов.

Высказанные выше замечания и возникшие вопросы не снижают в целом хорошего впечатления от диссертационной работы, и носят, скорее, рекомендательный характер для будущих исследований.

Материалы, изложенные в диссертации А.В. Шавериной, соответствуют требованиям паспорта специальности 02.00.02 – аналитическая химия. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 4-х статьи в рецензируемых российских изданиях, входящих в список ВАК РФ, и 8 тезисов докладов в трудах российских и международных конференций.

Апробация результатов. Результаты исследований докладывались на 8 российских и международных конференциях.

Диссертационное исследование Шавериной А.В. "Комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов" обладает внутренним единством, выполнено на современном экспериментальном уровне и является законченной научно-квалификационной работой, которая

по актуальности, научной новизне, объему и достоверности полученных результатов, обоснованности сделанных выводов полностью соответствует требованиям п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденных Постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., а её автор – Шаверина Анастасия Васильевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Доктор технических наук, старший научный сотрудник,
главный научный сотрудник
лаборатории спектральных методов анализа,
ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения РАН

Васильева Ирина Евгеньевна

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а;
Тел.: +7 (3952) 425837;
Эл. почта: vasira@igc.irk.ru

28.05.2016

Подпись Васильевой И.Е. заверяю
Ученый секретарь
ФГБУН Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН,
кандидат химических наук



Пархоменко И.Ю.