

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу

Чичерской Анны Леонидовны

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТОЛЩИНЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ АТОМНО- ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 аналитическая химия.

Анна Леонидовна Чичерская представила диссертационную работу, посвященную разработке методик определения толщин и состава ряда гальванических покрытий – Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока. Тлеющий разряд в различных вариантах (постоянного тока, радиочастотный, импульсный) с эмиссионным и масс-спектральным окончанием уже много лет используется для послойного анализа и, в частности, для определения толщин покрытий, в том числе и многослойных. Этот метод позволяет сравнительно получить послойное распределение элементов с высоким пространственным разрешением (вплоть до 1 нм). Однако при отсутствии адекватных стандартных образцов результат носит исключительно качественный характер. Дело в том, что при одних и тех же условиях скорости распыления различных металлов и сплавов могут отличаться более чем на порядок. Кроме того, скорость распыления зависит от выбранных параметров разряда – тока и напряжения или давления и напряжения. Из-за большого разнообразия материалов, используемых для создания покрытий, невозможно создать стандарты для всех случаев жизни. Анна Леонидовна сосредоточилась на покрытиях трех упомянутых выше типов. Для них были созданы и аттестованы соответствующие стандарты, которые были использованы для создания методик определения толщин исследуемых гальванических покрытий.

Актуальность подобного подхода обусловлена с одной стороны высокой трудоемкостью традиционных методов, используемых для определения толщин гальванических покрытий, а с другой отсутствием работоспособных методик для применяемого автором метода АЭС ТРПТ.

Новизна представленной работы определяется двумя моментами. Во-первых, в одних и тех же условиях в тлеющем разряде постоянного тока определены как абсолютные так и (что важнее) относительные скорости распыления 26 элементов. Эта информация может быть эффективно использована при оценке толщин слое в послойном анализе. Во-вторых, предложена и экспериментально подтверждена модель, адекватно описывающая зависимость скорости распыления элемента RSR от его известных физико-химических свойств – атомного радиуса – r , плотности материала – ρ , и температуры плавления $T_{\text{плавл}}$: $RSR = \rho * r / T_{\text{плавл}}$. Эту модель можно эффективно использовать для оценки скорости распыления для материалов, для которых эта скорость не была определена экспериментально.

Практическая значимость работы связана разработкой, изготовлением и аттестацией градуировочных образцов толщины и химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb и с разработкой методики послойного анализа для определения толщины этих покрытий.

В процессе выполнения работы Анна Леонидовна продела очень большой объем экспериментальной работы, связанной как с созданием градуировочных образцов, так и с аттестацией методики. Для контроля состава и качества покрытий в градуировочных образцах использовались спектрофотометрия и электронно-зондовый микроанализ. Для оптимизации методики и получения максимально возможного пространственного разрешения автору потребовалось подобрать условия разряда (напряжение и ток), при которых форма кратера близка к плоской. Решение этой трудоемкой задачи потребовало от А.Л.Чичерской значительных усилий.

Следует отметить высокий экспериментальный уровень представленной работы. Исследования проводились на разных типах современных анализаторов: рентгенофлуоресцентном Fisherscope X-Ray XDAL, атомно-абсорбционном Analyst 400 и атомно-эмиссионном спектрометре с тлеющим разрядом GDS 850 A.

Особо следует отметить предложенную автором модель, которая связывает скорость распыления и известные табулированные параметры материала – плотность, атомный радиус и температуру плавления. Эта, неожиданно простая, но в то же время хорошо обоснованная модель обладает высокой прогностичностью и может применяться для решения широкого круга задач. В частности, она может быть использована для разнообразных оценок как при послойном анализе различных образцов неизвестного состава.

Отмечу, что представленная работа написана хорошим русским языком, а материал изложен понятно и логично. Количество грамматических ошибок и опечаток минимально.

Как и любая диссертационная работа А.Л.Чичерской не свободна от недостатков, хотя нужно отметить, что серьезные замечания, которые могут заметно повлиять на оценку работы отсутствуют. Перейду к замечаниям:

1. Литературный обзор методов послыонного анализа, применяемых в настоящее время, занимает всего три страницы. В нем, в частности, отсутствуют такие эффективные методы как GD MS и LA ICP-MS. В связи с этим выбор АЭС ТРПТ представляется слабо обоснованным.
2. Стр.19. *Для целей атомно-эмиссионного и масс-спектрального анализа может быть использован любой инертный газ.* Однако He, из-за своей относительно малой массы, практически не распыляет твердотельные пробы или распыляет их очень слабо. Поэтому в реальной практике применяют аргон, изредка неон и криптон.
3. В Таблице 4.2. сопоставлены абсолютные и относительные скорости распыления для ряда элементов измеренные автором и представленные в литературе. Однако это сопоставление не совсем корректно, поскольку ток разряда, используемый автором (30 мА) отличался от тока используемого в цитируемых работах (20 мА). Правда разное значение тока, в первую очередь влияет на абсолютные скорости распыления. Но и относительные скорости распыления могут меняться при увеличении тока разряда, поскольку при распылении ряда элементов, имеющих высокую скорость распыления, может наблюдаться эффект распыления пробы ионами и атомами самой пробы. В то же время в рецензируемой работе отсутствуют экспериментальные зависимости относительных скоростей распыления от тока разряда, что не позволяет оценить адекватность сопоставления данных автора с литературными данными.

В заключение подчеркну, что, несмотря на сделанные замечания, диссертационная работа А.Л.Чичерской **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТОЛЩИНЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ ПОСТОЯННОГО**

ТОКА, соответствует п.9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, автореферат отражает основное содержание диссертации, а А.Л.Чичерская заслуживает присуждения степени к.х.н. по специальности 02.00.02 аналитическая химия.

Ганеев Александр Ахатович
д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры сенсорики

08.09.2016

Адрес: 197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д.49, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики», факультет лазерной и световой инженерии кафедра сенсорики.

Тел: +7

E-mail: ganeev@lumex.ru

Подп
уаос
Нача
Уни

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»