

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.340.04,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И.
ЛОБАЧЕВСКОГО», ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 27.10.2022, протокол заседания № 24

О присуждении Фадеевой Дарье Анатольевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Анализ стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te и их прекурсоров методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой», в виде рукописи, по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия (химические науки) принята к защите 02.08.2022 (протокол заседания № 13) диссертационным советом 24.2.340.04, созданным на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, приказ Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 561/нк от 03.06.2021.

Соискатель Фадеева Дарья Анатольевна, 18 июля 1991 года рождения. В 2013 году окончила специалитет химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по специальности «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники». В период с 2013 по 2018 гг. освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре очной формы обучения федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии

высокоочищенных веществ им. Г.Г. Девярых РАН». На данный момент соискатель работает в должности инженера-технолога в филиале РФЯЦ-ВНИИЭФ «НИИИС им. Ю.Е. Седакова».

Диссертация выполнена в лаборатории аналитической химии высокоочищенных веществ ИХВВ РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, **ведущий научный сотрудник** лаборатории аналитической химии высокоочищенных веществ **ФГБУН «Институт химии высокоочищенных веществ им. Г.Г. Девярых РАН»**, Пименов Владимир Георгиевич.

Официальные оппоненты:

Сапрыкин Анатолий Ильич, доктор технических наук, главный научный сотрудник, руководитель центра коллективного пользования Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» (г. Новосибирск),

Захаров Юрий Анатольевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (г. Казань)

дали **положительные отзывы на диссертацию**.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем технологии микроэлектроники и особоочищенных материалов Российской академии наук» в своем положительном отзыве, подписанном ведущим научным сотрудником, кандидатом химических наук Карандашевым Василием Константиновичем, **указала**, что диссертационная работа Д.А. Фадеевой «Анализ стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te и их прекурсоров методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой» 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 (в действующей редакции), к кандидатским диссертациям, а ее автор, Фадеева Дарья Анатольевна, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Соискатель имеет **22** научных работы, в том числе **5** статей в научных журналах, входящих в перечень ВАК при Минобрнауки России и индексируемых международными реферативно-библиографическими базами научного цитирования, и **17** тезисов докладов международных, всероссийских и региональных конференций. Указанные работы посвящены разработке методик определения матричных элементов халькогенидных стекол с высокой точностью и примесей в прекурсорах стекол – с низкими пределами определения.

Недостоверные сведения о списке трудов, опубликованных соискателем ученой степени, в которых изложены основные научные результаты диссертации, в диссертации Фадеевой Д.А. отсутствуют.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Фадеева Д.А. АЭС-ИСП анализ высокочистого мышьяка // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 1. С. 13–20.
2. Evdokimov I.I., Fadeeva D.A., Pimenov V.G. Determination of matrix elements of As-S glasses by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Journal of Non-Crystalline Solids. 2018. V. 480. P. 34–37.
3. Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Фадеева Д.А. Возможности определения матричных элементов высокочистых стекол систем As-Se и As-S методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73. № 2. С. 26–36.
4. Velmuzhov A.P., Evdokimov I.I., Sukhanov M.V., Fadeeva D.A., Zernova N.S., Kurganova A.E. Distribution of elements in Ge-Se bulk glasses and optical fibers detected by inductively coupled plasma atomic emission

spectrometry // Journal of physics and chemistry of solids. 2020. V. 142. P. 1–5.

5. Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Фадеева Д.А. Определение матричного состава халькогенидных стекол системы Ge-Se-Te методом АЭС-ИСП // Аналитика и контроль. 2020. Т. 24. № 4. С. 277–286.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв доктора технических наук, главного научного сотрудника, руководителя центра коллективного пользования Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук», официального оппонента **Сапрыкина Анатолия Ильича**. Отзыв на диссертацию положительный.

В качестве замечаний указано:

1) Почему в главе 1 не приведены требования к содержанию примесей элементов, концентрации которых определяли в работе?

2) В «научной новизне» и «выводах» автор отдельным пунктом выделяет разработку комплектов «первичных градуировочных растворов систем As-S, As-Se и Ge-Se-Te на основе особо чистых простых веществ». В чем состоит принципиальная новизна, если методики кислотного разложения простых веществ давно известны?

3) В главе 3 п. 3 излишне подробно описаны источники погрешностей, многие из которых, очевидно, незначимы. Возможно, не стоило приводить их подробную оценку, а выделить только значимые.

4) В этой же главе утверждается, что наилучшая прецизионность достигается при максимальной мощности ИСП - 1350 Вт, однако известно, что в предельном для ВЧ генератора режиме работы наиболее вероятны «краткосрочные изменения относительных интенсивностей аналитических линий».

5) Хотелось бы уточнить, почему суммарные концентрации элементов в растворе (Σ) «составили: 5 – 250 мкг/мл – для систем As-S As-Se, и 10 – 150 мкг/мл – для системы Ge-Se-Te»?

6) В главе 4 п. 3 подробно рассматриваются матричные помехи при АЭС-ИСП анализе мышьяка. Для остальных систем подобные исследования проведены менее подробно, что затрудняет анализ полученных результатов.

2. Отзыв кандидата физико-математических наук, доцента кафедры общей физики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», официального оппонента **Захарова Юрия Анатольевича**. Отзыв на диссертацию положительный.

В качестве замечаний указано:

1) На стр. 64, 84 в табл. 3.8 и 3.17 приведены условия определения матричных элементов в ХГ стеклах. При этом часть параметров оптимизировали экспериментально (например, время интегрирования сигнала, время стабилизации спектрометра, мощность плазмы, концентрация макрокомпонентов в распыляемых в плазму растворах), а такие параметры, как вспомогательный поток аргона, давление аргона на входе в распылитель, скорость подачи раствора в пневматический распылитель, способ обзора плазмы выставляли, исходя из рекомендаций фирмы-производителя спектрометра. Насколько обоснован выбор параметров по умолчанию, и каково их влияние на точность результатов?

2) В п. 3.1.3.4 на стр. 57 представлено исследование дрейфа отношения интенсивностей спектральных линий аналита во времени. Так, на рис. 3.4 видно, что стабилизация этого отношения для мышьяка происходит не синхронно. Одному достаточно 20 минут, а другому требуется до 40 мин. Чем это обусловлено?

3) В п. 3.2.1 приведены условия приготовления первичных градуировочных растворов системы Ge-Se-Te. Совместно растворяли навески особо чистых простых веществ в смеси азотной и фтористоводородной кислот.

Однако, германий при взаимодействии с фтористоводородной кислотой может образовывать летучий фторид GeF_4 . Насколько значимы были потери германия в виде летучего фторида?

3. Отзыв ведущей организации, федерального государственного бюджетного учреждения науки **«Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук»**. Отзыв на диссертацию положительный.

В качестве замечаний указано:

1) В таблице 2.1. (стр. 42) приведены результаты анализа очищенной воды, азотной и фтористоводородной кислот. В случае HF непонятно, каким образом определяли кремний и бор. Для определения кремния требуется совсем другие системы ввода в спектрометры, а не описанные в экспериментальной части, а для определения бора, который находится, по-видимому, в виде тетрафторида бора нужны соответствующие стандарты бора.

2) В таблицах 4.1. (стр. 110) и 4.2 (стр. 111) приведены условия перевода в раствор прекурсоров и самих халькогенидных стекол. В большинстве примеров приведены процедуры упаривания, однако условия ни в таблице, ни в тексте не приведены.

3) В таблицах 4.3 (стр. 123), а также таблице А 7 (стр. 161) и таблице Б 1 (стр. 164) приведены данные по пределам определения и результатов проверки правильности полученных результатов методом «введено-найдено» при определении примесного состава Ge-Se-Te , при растворении которого используется фтористоводородная кислота. С учетом этого должны быть даны пояснения, каким образом определяются элементы, образующие летучие F -содержащие соединения (B , Si) или плохо растворимые фториды (Al , PЗЭ , Y).

4. Отзыв к.ф.-м.н., научного сотрудника Научно-исследовательского физико-технического института ННГУ им. Н.И. Лобачевского, **Болдина Максима Сергеевича**. Отзыв на диссертацию положительный.

Замечания отсутствуют.

5. Отзыв к.х.н., старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН», **Вельмузова Александра Павловича**. Отзыв на диссертацию положительный.

В качестве замечаний указано:

1) Важнейшим этапом разработанных методик анализа стекол является растворение образцов в кислотах. В автореферате необходимо было указать химические реакции, которые протекают или могут протекать при растворении халькогенидных стекол.

6. Отзыв к.т.н., доцента, доцента кафедры «Технический сервис» государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный инженерно-экономический университет» **Крупина Александра Евгеньевича** и старшего преподавателя кафедры «Технический сервис» государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный инженерно-экономический университет» **Калашова Александра Александровича**. Отзыв на диссертацию положительный.

В качестве замечаний указано:

1) Для анализа растворов, содержащих Ge и Te, автор использовал фтористоводородную кислоту. Однако действие HF приводит к разрушению кварцевого стекла, из которого состоит горелка. Почему использовали именно эту кислоту?

7. Отзыв д.х.н., ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук», **Родченкова Владимира Ильича**. Отзыв на диссертацию положительный.

В качестве замечаний указано:

1) Недостатком представленного реферата является некоторая путаница в буквенных обозначениях: в разных частях автореферата буквой «N»

обозначается элемент сравнения и количество параллельных измерений; буквой «*k*» - коэффициент чувствительности и коэффициент охвата.

8. Отзыв д.т.н., директора Уральского научно-исследовательского института метрологии – филиала Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» **Собины Егора Павловича**. Отзыв на диссертацию положительный.

В качестве замечаний указано:

1) В тексте автореферата отсутствуют бюджеты неопределенности измерений содержаний матричных элементов и примесей и демонстрация значимости каждого вклада, а также как учитывалась неопределенность чистоты простых веществ, взятых для приготовления градуировочных растворов.

Поступившие отзывы положительные, их авторы отмечают, что диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции).

Выбор оппонентов и ведущей организации обосновывается их высоким профессионализмом и компетентностью в соответствующих отраслях науки, наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации современных публикаций в рецензируемых журналах. Оппоненты и сотрудники ведущей организации являются высококвалифицированными специалистами в научных областях, связанных с тематикой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методики определения в стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te матричных элементов с высокой точностью и широкого круга примесей в стеклах и их прекурсорах с низкими пределами определения;

предложены способы приготовления образцов сравнения на основе особо чистых простых веществ для повышения точности результатов анализа;

доказана принципиальная возможность определения в рамках метода атомно-эмиссионной спектromетрии с индуктивно связанной плазмой макрокомпонентов халькогенидных стекол с высокой точностью и примесей с низкими пределами определения;

новых понятий и терминов **не введено**.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что использование образцов сравнения, приготовленных на основе особо чистых простых веществ, оптимизация параметров анализа, построение градуировочных характеристик с использованием относительных концентраций позволяют значительно повысить точность результатов определения матричных элементов халькогенидных стекол;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных физико-химических методов исследования, таких как атомно-эмиссионная спектromетрия с индуктивно связанной плазмой, рентгенофлуоресцентный анализ, атомно-эмиссионная спектromетрия с дуговым разрядом, атомно-абсорбционная спектromетрия с электротермической атомизацией, масс-спектromетрия с индуктивно связанной плазмой;

изложены положения о способах повышения точности результатов анализа при определении матричных элементов стекол и способах снижения пределов определения примесей в них;

раскрыты причины снижения точности измерений при проведении анализа стекол методом атомно-эмиссионной спектromетрии с индуктивно связанной плазмой;

изучены факторы, влияющие на неопределенность результатов при определении макрокомпонентов халькогенидных стекол и факторы, влияющие на пределы определения примесей в стеклах и их прекурсорах;

проведена модернизация существующих представлений о влиянии различных источников неопределенности (образцы сравнения, способ построения градуировочной зависимости, параметры измерений) на результаты атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа.

Значения полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны экспериментальные методики определения в стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te матричных элементов с высокой точностью (неопределенность результатов не более 0.1 – 0.2 мол. %, $P = 0.95$) и широкого круга примесей в стеклах и их прекурсорах с низкими пределами определения ($10^{-7} - 10^{-5}$ мас. %);

определены оптимальные параметры анализа для достижения максимальной прецизионности результатов измерений при контроле содержания матричных элементов стекол и оптимальные условия анализа для достижения низких пределов определения – при исследовании примесного состава стекол и исходных веществ для их получения;

создан методический подход по применению метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для аналитического контроля стекол и их прекурсоров с требуемыми метрологическими характеристиками;

представлены рекомендации по использованию разработанных методик анализа для исследования изменения макросостава по длине слитков халькогенидных стекол и изготовленных из них оптических волокон, для определения матричных элементов в пробах малой массы (30-50 мг), например, в изотопно-обогащенных стеклах;

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ была установлена достоверность результатов, основанная на использовании современных физико-химических методов исследования состава веществ, а также на воспроизводимости экспериментальных данных;

теория построена на достоверных, проверяемых данных и согласуется с ранее опубликованными в литературе результатами по теме диссертации;

идея базируется на анализе и обобщении литературных данных и на накопленном к настоящему времени в лаборатории аналитической химии высокочистых веществ ИХВВ РАН опыте работы в области анализа особо чистых веществ и материалов;

использован комплексный подход к оценке неопределенности влияющих на результат факторов, обеспечивающий получение нетривиальных результатов и выводов;

установлено, что полученные автором результаты дополняют и расширяют сведения, имеющиеся в научной литературе;

использованы современные методы физико-химического анализа: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, рентгенофлуоресцентный анализ, атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом, атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

Личный вклад соискателя состоит в проведении основной части изложенных в работе экспериментальных исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных результатов, в анализе литературных данных, планировании экспериментов, оценке метрологических характеристик полученных результатов. Обсуждение полученных результатов и оформление публикаций проводились при непосредственном участии автора.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи (проблемы) и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием обоснованного и целенаправленного плана исследований, формулировки цели работы и выводов на основании полученных результатов. Диссертационная работа по своей цели, решаемым задачам и достигнутым результатам соответствует п. 2 «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная

спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.)», п. 4 «Методическое обеспечение химического анализа», п. 6 «Метрологическое обеспечение химического анализа» и п. 9 «Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения» паспорта специальности 1.4.2 «Аналитическая химия».

В ходе защиты диссертации были заданы вопросы и высказаны замечания. Соискатель Фадеева Д.А. согласилась с замечаниями, ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию.

На заседании 27 октября 2022 года диссертационный совет принял решение за разработку методик определения в халькогенидных стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te матричных элементов с высокой точностью (неопределенность результатов не более 0.1 – 0.2 мол. %, $P = 0.95$) и широкого круга примесей в стеклах и их прекурсорах с низкими пределами определения (10^{-7} – 10^{-5} мас. %) присудить Фадеевой Д.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 7 докторов наук (по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия), участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 19, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Князев Александр
Владимирович

Буланов Евгений
Николаевич

27 октября 2022 г.