«УТВЕРЖДАЮ»
ВРИО Директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, кандидат физико-математических наук

Д.В. Иржак
«22» августа 2022 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Фадеевой Дарьи Анатольевны «Анализ стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te и их прекурсоров методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия

I.Общая характеристика работы

Диссертационная работа Фадеевой Д.А. посвящена разработке комплекса методик халькогенидных стекол и их прекурсоров на основе атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), позволяющего определять основные элементы двух- и трехкомпонентных стекол с неопределенностью результатов не более 0.1÷0.2 % мол. (P = 0.95), а также определять до 50 примесных элементов с пределами определения от 10^{-7} до 10^{-4} % мас. Сформулированные цель и задачи соответствуют выводам, результаты изложены полно и последовательно.

II. Актуальность темы

Для создания современных оптических устройств, работающих в ближнем и среднем ИК-диапазоне широко используются стекла систем As-S, As-Se и Ge-Se-Te. При этом такие важные характеристики стекол, как устойчивость к кристаллизации, температура стеклования, диапазон прозрачности, показатель преломления и др. зависят от их матричного и примесного состава. В связи с этим определение основных элементов с неопределенностью результатов 0.1÷0.2 % мол. (P = 0.95) и примесных элементов с пределами определения от 10^{-7} до 10^{-4} % мас. в таких стеклах является важной задачей. Состав стекол обычно определяют методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с неопределенностью результатов на уровне 0.5÷1 % мол., в редких случаях – 0.2÷0.3 % мол. и определение существенно

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, доктор физ.-мат. наук

Д.В. Рощупкин
«26» июля 2022 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Фадеевой Дарьи Анатольевны «Анализ стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te и их прекурсоров методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия

I.Общая характеристика работы

Диссертационная работа Фадеевой Д.А. посвящена разработке комплекса методик халькогенидных стекол и их прекурсоров на основе атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), позволяющего определять основные элементы двух- и трехкомпонентных стекол с неопределенностью результатов не более 0.1÷0.2 % мол. (P = 0.95), а также определять до 50 примесных элементов с пределами определения от 10^{-7} до 10^{-4} % мас. Сформулированные цель и задачи соответствуют выводам, результаты изложены полно и последовательно.

II. Актуальность темы

Для создания современных оптических устройств, работающих в ближнем и среднем ИК-диапазоне широко используются стекла систем As-S, As-Se и Ge-Se-Te. При этом такие важные характеристики стекол, как устойчивость к кристаллизации, температура стеклования, диапазон прозрачности, показатель преломления и др. зависят от их матричного и примесного состава. В связи с этим определение основных элементов с неопределенностью результатов 0.1÷0.2 % мол. (P = 0.95) и примесных элементов с пределами определения от 10^{-7} до 10^{-4} % мас. в таких стеклах является важной задачей. Состав стекол обычно определяют методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с неопределенностью результатов на уровне 0.5÷1 % мол., в редких случаях – 0.2÷0.3 % мол. и определение существенно

осложняется необходимостью иметь идентичные образцы сравнения, изготовление которых представляет сложную задачу.

Наиболее распространенным методом примесного анализа прекурсоров стекол до недавнего времени являлась атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом (АЭС-ДР) в сочетании с предварительным концентрированием примесей. Такие комбинированные методики позволяют определять элементы до $10^{-8} \div 10^{-4}$ % мас., однако при этом сокращается число определяемых примесей, повышается трудоемкость и длительность анализа.

Перспективным методом, пригодным для определения матричных элементов с высокой точностью и примесей с низкими пределами обнаружения, является АЭС-ИСП. Данный метод обладает такими достоинствами, как многоэлементность, высокая точность (s_r сигнала менее 1 %); низкие пределы определения примесных элементов. И, наконец, использование в этом методе образцов сравнения в виде растворов существенно упрощает задачи высокоточного определения основных элементов и повышает надежность определения примесных элементов.

Таким образом, задача анализа халькогенидных стекол и их прекурсоров методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой является весьма актуальной. Решению этой задачи посвящена данная диссертационная работа.

III. Научная новизна

Предложены методические подходы существенно увеличивающие точность АЭС-ИСП определения основных компонентов, а также расширяющие круг определяемых примесных элементов и улучшающих пределы их определения. Показано, что использование особо чистых простых веществ позволяет создавать первичные градуировочные растворы для АЭС-ИСП определения основных компонентов, стандартная неопределенность отношения молярных концентраций макрокомпонентов в которых составляет не более 0.0005 – для двухкомпонентных систем и не более 0.005 – для трехкомпонентной системы. Изучены способы снижения неопределенности результатов, включающие применение образцов сравнения с высокоточным заданием отношения концентраций определяемых элементов, построение градуировочных зависимостей в относительных концентрациях, оптимизация условий анализа.

IV. Практическая и теоретическая ценность

Фадеева Д.А выполнила большое завершенное исследование по изучению факторов, влияющих на метрологические характеристики метода АЭС-ИСП при анализе состава

халькогенидных стекол. В результате этих исследований разработаны комплекты первичных градуировочных растворов систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te на основе особо чистых простых веществ, стандартная неопределенность отношения молярных концентраций макрокомпонентов в которых составляет не более 0.0005 – для двухкомпонентных систем и не более 0.005 – для трехкомпонентной системы. Приготовленные образцы сравнения сохраняют свои функциональные характеристики (относительные концентрации матричных элементов) без статистически значимых изменений не менее трех лет. Также разработан комплекс методик АЭС-ИСП анализа халькогенидных стекол, позволяющий проводить определение:

- основных элементов с расширенной неопределенностью результатов не более 0.1 % мол. (P = 0.95) для двухкомпонентных систем и не более 0.2 % мол. (P = 0.95) для трехкомпонентных систем.

- более 40 примесных элементов без использования процедур концентрирования с пределами определения $10^{-7} \div 10^{-5}$ % мас.

Разработанные методики анализа применяются для контроля качества халькогенидных стекол и их прекурсоров при решении научных и практических задач в технологическом процессе изготовления волоконных световодов.

V Достоверность результатов и выводов

Достоверность результатов исследования и выводов подтверждена сопоставлением с результатами, полученными другими независимыми методами, результатами анализа модельных образцов, аттестованных по процедуре приготовления, а также посредством метода «введено-найдено». Достоверность результатов проведенных исследований подтверждена внутрилабораторной воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием современного поверенного оборудования; аттестованных внутри лаборатории первичных градуировочных растворов, а также отечественных и зарубежных аттестованных многоэлементных стандартных растворов. Также достоверность результатов и выводов подтверждена их публикацией в рецензируемых журналах. Сделанные заключения и выводы хорошо аргументированы.

VI Содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа содержит 333 страницы, включает 110 рисунков, 11 таблиц и 296 библиографических ссылок.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы из 131 наименования и двух приложений. Работа содержит 166 стр. текста, включая 24 рисунка, 41 таблицу и 2 приложения.

В разделе «**Введение**» (стр 7÷16) автор диссертации обосновывает актуальность темы диссертации, излагает ее цели и задачи, научную новизну и практическую значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора диссертации, а также приводит данные об апробации исследований на различных конференциях и симпозиумах.

В первой главе (стр 17÷39) диссертации представлен литературный обзор. Описано влияние химического состава халькогенидных стекол на их функциональные свойства, сформулированы требования к аналитическому контролю матричных и примесных элементов стекол для волоконной оптики и их прекурсоров. Обсуждены основные методы определения матричного и примесного состава ХС. Показано, что метод АЭС-ИСП благодаря своим возможностям может быть с успехом использован для определения основных элементов с высокой точностью и высокочувствительного определения широкого круга примесных элементов в стеклах и их прекурсорах.

Во второй главе (стр. 40÷45) охарактеризованы материалы, реактивы, лабораторная посуда и оборудование, использованные в настоящей работе. Описаны процедуры дополнительной очистки реактивов.

Результаты работы и их обсуждение разделены на две следующих главы. В **главе 3** (стр. 46÷108) представлены результаты исследований по разработке методик прецизионного определения основных компонентов в различных халькогенидных стеклах. В **главе 4** (стр. 109÷128) представлены результаты исследований по разработке методик определения примесного состава различных халькогенидных стекол. В разделе **Выводы** (стр. 129÷130) кратко сформулированы основные достижения данной работы. И после раздела **Литература** (стр. 132÷145) приведены **Приложение А** и **Б** (стр. 146÷164), в которых приведены метрологические характеристики разработанных методик и результаты проверки их правильности методом «введено – найдено».

Основное содержание диссертации изложено в 5 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК. Кроме того, по материалам работы сделано более 17 докладов на различных конференциях и опубликовано 17 тезисов докладов.

V Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Результаты данной работы могут быть использованы в целом ряде научных учреждений, занимающихся исследованиями в области элементного анализа различных

объектов с использованием АЭС-ИСП, таких как ИПТМ РАН, ГЕОХИ РАН, ИНХ СО РАН и ряде других организаций.

VI Замечания по диссертации

К содержанию диссертации имеется несколько замечаний.

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, РЗЭ, Y).

Заключение

Диссертационная работа Фадеевой Д.А. была рассмотрена и получила положительную оценку на научном семинаре «Материаловедение и Технология» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук 26 июля 2022 года.

Диссертационная работа Фадеевой Д.А. соответствует специальности 1.4.2 «Аналитическая химия» в части п. 2 «методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.)», в части п. 4 «методическое обеспечение химического анализа», в части п. 6 «метрологическое обеспечение химического анализа», в части п. 9 «анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения»

Диссертационная работа Д.А. Фадеевой «Анализ стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te и их прекурсоров методом атомно-эмиссионной спектрометрии 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, к кандидатским диссертациям, а ее автор, Фадеева Дарья Анатольевна, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 - аналитическая химия.

Отзыв составили:

ВРИО Директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, кандидат физико-математических наук — Дмитрий Вадимович Иржак

Ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, кандидат химических наук — Василий Константинович Карандашев

Подписи Дмитрия Вадимовича Иржака и Василий КонстантиновичаКарандашева заверяю:

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, кандидат физико-математических наук — Ольга Владимировна Феклисова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН)
Адрес: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, д. 6
E-mail: general@iptm.ru; Тел: (49652) 4-40-60, (49652) 4-42-25