

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук, профессора

Козюхина Сергея Александровича

на диссертацию Липатьевой Татьяны Олеговны

**«Формирование под действием лазерного излучения волноводных структур в стеклах и исследование их оптических характеристик»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов**

В последнее время всё большее внимание исследователей привлекают неорганические стекла как перспективный материал для устройств интегральной оптики. Особенный интерес представляют стекла, в которых возможно выделить сегнетоэлектрическую нелинейно-оптическую фазу, что позволит создавать как активные, так и пассивные элементы интегральной оптики в одном чипе. Важным критерием при таких исследованиях является подбор состава выбранного стекла таким образом, чтобы он соответствовал по составу выделяемому кристаллу, что дает возможность полного трансформации стекла в кристалл. Так как количество составов стекол, которые склонны к кристаллизации в пределах одной стеклообразующей системы может быть достаточно большим, становится важным знать, по каким общим характеристикам того или иного состава стекла можно судить о возможности получения кристаллического канала. Поэтому подбор составов стекол для кристаллизации и выявление общих принципов и закономерностей становится важной фундаментальной и прикладной задачей оптического неорганического материаловедения.

Исходя из вышесказанного, очевидна **актуальность** диссертационной работы Т.О. Липатьевой, целью которой была оптимизация кристаллизационных свойств стекол и получение в них волноводов на основе нелинейно-оптических кристаллов, установление взаимосвязями между

характеристиками исходного стекла, параметрами лазерной обработки и физико-химическими свойствами полученных волноводных структур, а также отыскание новых подходов к формированию на поверхности и в объеме стекла кристаллических волноводов.

Диссертационная работа состоит из трех частей. В первой главе проведен анализ имеющейся на сегодняшний день литературы, при этом основное внимание уделено двум аспектам - лазерной кристаллизации и формированию волноводов. Несмотря на то, что особенное внимание уделено работам по лазерному модифицированию свойств стекол, автор также приводит обзор других современных методик, используемых для производства волноводных структур и элементов интегральной оптики. Из литературного обзора следует, что лазерное модифицирование стекол имеет существенные преимущества по сравнению с традиционными методами, а именно, отсутствие масок, одностадийность процесса, возможность получения сложных трехмерных структур, в том числе монокристаллических. Также поясняется и выбор стеклообразующих систем. Выбранные литиевоборогерманатная и лантаноборогерманатная системы позволяют формировать кристаллические слои, состоящие из нелинейно-оптических кристаллов (это было показано в предыдущих работах), а кристаллы LaBGeO_5 допускают частичное замещение ионов лантана на люминесцирующие редкоземельные ионы с близким радиусом (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+}) с сохранением структуры стилвеллита, что делает возможным их использование в качестве активной среды для лазеров с самоудвоением частоты.

Вторая глава диссертации является методической, в ней достаточно подробно описаны использованные экспериментальные методы, и она показывает, что Липатевой Т.О. были освоены не только современные методы исследования материалов, но и методы локального модифицирования свойств стекол в микронном масштабе. Использование микроспектроскопии комбинационного рассеяния, атомной силовой микроскопии, сканирующей

электронной микроскопии, оптической микроскопии, микроспектроскопии поглощения, методики измерения локального изменения показателя преломления позволяет локально исследовать и характеризовать свойства структур, сформированных с помощью лазера.

Полученные в ходе выполнения исследования результаты приведены в третьей главе диссертации. В соответствующих разделах представлены результаты исследования структуры, кристаллизационных и теплофизических свойств стекол и результаты локальной кристаллизации стекол, модифицированных лазером на парах меди и фемтосекундным лазером. Предложен метод скоростного синтеза кристаллических затравок под воздействием лазерного пучка любой геометрии. Методом формирования волноводов в объеме лантаноборогерманатного стекла фемтосекундным лазерным пучком эллиптического сечения получены кристаллические волноводы рекордно малой толщины (до 1,5 мкм) с минимальными оптическими потерями, достигнутыми до настоящего времени для кристаллических волноводов в стекле. Продемонстрирован эффект генерации второй гармоники в кристаллическом волноводе, изготовленном с помощью предложенного метода. Впервые получены волноводы, состоящие из кристаллов $\text{LaBGeO}_5:\text{Nd}^{3+}$ с содержанием активатора до 3 мол. %.

Следует отметить, что в описании результатов исследования дан очень подробный анализ экспериментальных условий проведения опытов, что, несомненно, является достоинством работы и представляет интерес для специалистов, работающих в данной области, поскольку позволяет, при желании, повторить данные эксперименты. Автором были рассмотрены все основные параметры, которые могут оказывать влияние на процесс кристаллизации: энергия и длительность лазерного импульса, частота следования импульсов, поляризация лазерного пучка, глубина фокусировки пучка, скорость и направление перемещения лазерного пучка, его геометрия, интенсивность и наличие или отсутствие дополнительного нагрева.

Тем не менее, в ходе рассмотрения диссертации и автореферата Липатъевой Т.О. были обнаружены **сл. замечания и недочеты**:

- В диссертации, к сожалению, нет разделения описания экспериментальных результатов и их обсуждения, абсолютно весь полученный материал сведен в одну главу, что сильно затрудняет чтение и понимание диссертации, а короткие обсуждения после каждого экспериментального результата не дают целостной картины по решению поставленных задач.

- В работе приведено несколько экспериментальных результатов, зачастую полученных на уникальном оборудовании, которые автором практически не обсуждаются в свете решения глобальной научной задачи, которая стояла перед ним. Например, автор применил твердотельную ЯМР спектроскопию, получил количественное соотношение 3^x и 4^x координированных атомов бора в исследованном стекле, но в дальнейшем эта информация практически никак не используется, хотя хорошо известно, что даже в стекле B_2O_3 присутствие тетраэдрически координированных атомов бора в большой концентрации практически исключено, соответственно, полученный результат является не совсем тривиальным и требует обсуждения.

- Из текста диссертации совершенно не очевидно, почему стекло лантаноборогерманатной системы кристаллизуется под действием фемтосекундного лазера, а литиевоборогерманатной системы – нет (или таких экспериментов не проводилось?). По логике, описанной автором в диссертации, нет никаких оснований предполагать, что данное стекло неспособно к кристаллизации при облучении фемтосекундным лазером. Соответственно, хотелось бы увидеть сформулированные критерии, которым должно удовлетворять стекло, пригодное для локальной кристаллизации лазером на парах меди и фемтосекундным лазером.

- На стр. 80-81 описаны данные дифференциальной сканирующей калориметрии, где говорится о снижении T_g (от 670 до 664°C) и повышении

температуры максимума экзотермического пика, и сделан вывод о том, что добавка неодима приводит к некоторому снижению склонности стекол этих составов к кристаллизации. Данный вывод не совсем однозначен, так как, во-первых, снижение температуры стеклования с одновременным повышением температуры экзотермического пика может вообще не коррелировать с кристаллизационными свойствами стекол; во-вторых, делать какие-либо выводы на основании всего двух исследованных составов неправомерно.

- Не совсем ясно, зачем автор провел измерение теплопроводности лантаноборогерманатного стекла, так как далее в тексте диссертации есть лишь мельком упоминания о влиянии теплопроводности стекла на размер проплавленной области, однако моделирование процесса проведено не было.

- Имеются опiski и опечатки в тексте диссертации, например, на страницах 153-157 нижние индексы не оформлены, на рисунке 88 (с. 142) виден явный пересвет приведенной картины интерференции мод, на этом же рисунке и рисунках 83 и 84 отсутствует масштабная линейка.

Стоит подчеркнуть, что сделанные замечания не умаляют достоинств диссертационной работы, выполненной на высоком научном уровне. По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, из них 3 статьи в журналах, рецензируемых ВАК, учебно-методическое пособие, 2 патента на изобретение.

По тематике, методам исследования и предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

На основании вышеизложенного можно заявить, что по актуальности, новизне полученных результатов, их достоверности и практической значимости диссертация Т.О. Липатевой соответствует требованиям п.9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г.

№842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Представленная работа является завершённым научным исследованием и ее автор, Липатьева Татьяна Олеговна, достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

ведущий научный сотрудник

Института общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН

д. х. н. (специальность 02.00.04 – Физическая химия),

профессор

С.А. Козюхин



Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, тел.: 8 (495) 952-23-82, e-mail: sergkoz@igic.ras.ru

