

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук, профессора кафедры Химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ им. Ломоносова Лазоряка Богдана Иосиповича на диссертацию **Федотова Сергея Сергеевича** «Влияние химического состава на формирование двулучепреломляющих нанорешеток в оксидных стеклах фемтосекундным лазерным излучением», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

В настоящее время развитие информационных технологий связывают с применением нанорешеток для хранения информации и ее перезаписи. Нанорешетки представляют собой области с анизотропным изменением показателя преломления, обусловленным образованием периодически распределенных пор нанометровых размеров. Подобные структуры имеют одноосное двулучепреломление, фазовый сдвиг. Уже сегодня нанорешетки находят применение в оптической памяти, микрофлюидике и изготовлении элементов, преобразующих поляризацию падающего света. Воздействуя на стекла фемтосекундными (ФС) лазерными импульсами, можно получить ряд качественно отличающихся друг от друга типов модификаций стекол: изотропное изменение показателя преломления, анизотропное изменение показателя преломления (нанорешетки), микропустоты, выделение кристаллической фазы и наночастиц. Образование нанорешеток наиболее изучено в кварцевом стекле. В тоже время влияние химического состава модифицируемых стекол на процесс формирования нанорешеток и их свойства практически до настоящего времени не изучено. Работа Федотова С.С. посвящена актуальному вопросу – выявление закономерностей влияния химического состава стекол на процесс формирования нанорешеток.

Цель работы - установление закономерностей формирования нанорешеток в оксидных стеклах фемтосекундными лазерным излучением.

Диссертационная работа Федотова С. С. состоит из введения, обзора литературы, результатов исследования и их анализа, выводов и списка литературы (99 наименований). Работа изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 68 рисунка и 11 таблиц.

Во введении работы автор обосновывает актуальность темы, формулирует цели работы, научную новизну и основные результаты, выносимые на защиту, практическую значимость работы.

В литературном обзоре (глава 1) автор работы приводит данные по модифицированию структуры оксидных стекол ФС лазерными импульсами с целью

формирования нанорешеток. Автор рассматривает принципы лазерного модифицирования прозрачных диэлектриков. Дан обзор различных видов модификаций стекол ФС лазерным пучком, которые известны на сегодняшний день. В обзоре приведен анализ влияния параметров лазерного излучения на структуру, динамику формирования и оптические свойства нанорешеток. Особую ценность в обзоре литературы представляют данные по возможным механизмам образования нанорешеток в кварцевом стекле. В конце обзора литературы автор приводит выводы, которые обосновывают направление настоящего исследования. В целом литературный обзор содержит систематизированные и обобщенные данные по модифицированию прозрачных диэлектриков и содержит всю необходимую информацию для последующего сравнения полученных в работе данных с литературными.

В экспериментальной части работы автор приводит методы синтеза стекол. Для всех полученных стекол автор приводит необходимый материал по их строению и свойствам. В работе исследованы стекла в системах $R_2O - SiO_2$, $TiO_2 - SiO_2$, а также стекло на основе системы $Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$.

В результате проведенных исследований автор получил следующие важные результаты, которые и составляют новизну работы:

1. предложен механизм формирования нанорешеток в натриевосиликатных стеклах, содержащих периодически распределенные нанопоры. Установлена роль стеклообразующих катионов и катионов-модификаторов в образовании нанорешеток в стеклах. Выявлено влияние концентрации и ионного радиуса щелочных катионов на процессы формирования нанорешеток.

2. Для титаносиликатных стекол с содержанием TiO_2 от 1 до 7,5 мол. % получены нанорешетки. Показано, что изоморфное замещение атомов кремния атомами титана не приводит к каким-либо изменениям в режиме формирования нанорешеток.

3. Установлено, что в стеклах $B_2O_3 - SiO_2$, $Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ со смешанными боросиликатными каркасами период нанорешетки составляет менее 100 нм, в то время как для стекол систем SiO_2 , $R_2O - SiO_2$, $TiO_2 - SiO_2$, GeO_2 он значительно больше (200-300) нм.

4. В работе установлено, что химическим составом стекла можно управлять в наномасштабе за счет локального перераспределения катионов модификаторов с образованием нанообластей, обогащенных однозарядными катионами.

Представленная работа имеет практическое значение. Полученные результаты представляют интерес для применений в микрофлюидике и создании оптических фазовых элементов. С помощью фемтосекундного лазера в объеме алюмоборосиликатного стекла марки AF32 сформирован конвертер поляризации – оптический элемент, преобразующий падающий линейно поляризованный свет в радиально поляризованный. Определены

интервалы значений параметров лазерного излучения – число и энергия ФС импульсов, при которых формируются периодические нанорешетки в объеме щелочносиликатных, титаносиликатных и алюмоборосиликатных бесщелочных стекол. Разработаны алгоритмы, позволяющие проводить потоковую обработку файлов, содержащих данные о фазовом сдвиге и ориентации медленной оси двулучепреломления

В целом работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне. Приведенные в работе новые экспериментальные данные по стеклам не вызывают сомнений, т.к. получены с использованием современных методов исследования. Все экспериментальные данные обсуждаются с привлечением разных областей знаний и не противоречат общепринятым представлениям химии твердого тела. Выводы работы вполне обоснованы. Работа грамотно написана и оформлена. Однако, по работе можно сделать следующие замечания:

1. В диссертационной работе отсутствуют данные по определению химического состава синтезированных стекол. В разделе диссертации «2.1. варка стекол и подготовка образцов к лазерному модифицированию» приведены только составы шихт. Только в ряде случаев при характеристике нанорешеток приведен химический состав стекол.

2. Диссертант показывает, что при обработке стекол лазерным излучением образуются нанокристаллы, например, стр. 92, рис.3.2.3.6. Однако, не ясно на основе каких экспериментальных данных этим нанокристаллам приписывается предположительный состав $\text{Na}_2\text{O}_9\text{Si}^{4+}$, что с химической точки зрения не верно.

3. На стр.94 рис. 3.2.4.2 приведена зависимость энергии порога образования нанорешеток от содержания оксида натрия. Диссертант утверждает, что при введении более 5% щелочных оксидов ширина запрещенной зоны остается постоянной. В то же время для определения границы на рис. присутствуют только 2 точки «0%» и «5%».

4. В диссертации имеются ряд опечаток и неточных выражений. Например, в тексте диссертации всегда используется выражение количество импульсов, а не число импульсов. На стр. 11 автореферата (рис.6) отсутствует расшифровка обозначений а, б, с.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную характеристику работы, которая выполнена на высоком уровне. Содержание автореферата и публикаций полностью отражают содержание работы.

Диссертационная работа Федотова Сергея Сергеевича «Влияние химического состава на формирование двулучепреломляющих нанорешеток в оксидных стеклах фемтосекундным лазерным излучением» соответствует паспорту специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и удовлетворяет требованиям ВАК РФ п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»,

утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Результаты работы, их актуальность, новизна, практическая и научная значимость, а также квалификация соискателя не оставляют сомнений о необходимости присуждения Федотову Сергею Сергеевичу искомой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов по специальности.

Официальный оппонент,
заведующий лабораторией
технологии функциональных материалов
химического факультета
Московского государственного университета
имени М.В.Ломоносова
доктор химических наук, профессор

Б.И.Лазорьяк

«06» декабря 2017 года
Лазорьяк Богдан Иосипович,
доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),
профессор,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 11
e-mail: bilazoryak@gmail.com, lazoryak@tech.chem.msu.ru

Декан химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова
академик РАН



В.В.Лунин