

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника Химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ им. Ломоносова Малахо Артема Петровича на диссертацию **Федотова Сергея Сергеевича** «Влияние химического состава на формирование двулучепреломляющих нанорешеток в силикатных 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 требует создания управляемых и устойчивых наноструктур для хранения информации и ее перезаписи. Современным подходом для решения этой задачи является управляемое создание нанорешеток в оптических стеклах с помощью лазерного излучения. Нанорешетки представляют собой сформированные в объеме стекла области с анизотропным изменением показателя преломления, обусловленным образованием периодически распределенных пор нанометровых размеров. Подобные структуры имеют одноосное двулучепреломление, фазовый сдвиг. Несмотря на сравнительно недавнее открытие эффекта образования периодических наноструктур в неорганических стеклах, уже сегодня нанорешетки находят применение в оптической памяти, микрофлюидике и изготовлении элементов, преобразующих поляризацию падающего света. Перспективы их дальнейшего применения не менее обширны - это и электрооптические интегрированные устройства и фотонные кристаллы. 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. В литературе есть данные о влиянии параметров излучения на создаваемые наноструктуры. В тоже время влияние химического состава модифицируемых стекол на процесс формирования нанорешеток и их свойства практически до настоящего времени практически не изучено. Работа Федотова С.С. посвящена крайне актуальному с фундаментальной и прикладной точки зрения вопросу – установлению влияния химического состава стекол на процесс формирования нанорешеток.

Цель работы - установление закономерностей формирования нанорешеток в оксидных стеклах фемтосекундным 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 нанобластей, 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 литературном обзоре превалирует анализ существующего уровня техники по воздействию лазерного излучения на стекла с целью формирования нанорешеток, в то время как анализу публикаций по структурным особенностям и физико-химическим свойства исследуемых объектов – систем стекол R_2O-SiO_2 (R-щелочной элемент) и TiO_2-SiO_2 уделено существенно меньше внимания.
2. 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. При этом в ряде составов с литием автором вводились корректировки на потери лития при получении стекла.
3. Стекла с щелочными металлами были получены классическим плавлением, а стекла на основе оксида титана – золь-гель методом, при этом указано, что стекла, полученные золь-гель лишены свилистости и обладают хорошим светопропусканием. Не ясно, насколько гомогенны и оптически прозрачны стекла

других составов, исследованные в работе, и, почему для них не был применен золь-гель метод.

4. На странице 73 автор приводит данные спектроскопии комбинационного рассеяния исходных и модифицированных излучением кварцевых стекол. Не ясно, как проводились измерения модифицированной зоны – локально в области модифицирования или интегрально. Также масштаб графиков и уровень шума не позволяет отследить по рисунку наличие закономерностей, описанных в тексте.
5. На странице 88 диссертант демонстрирует поверхностное распределение атомов натрия по данным энергодисперсионной спектроскопии. К сожалению, отсутствуют аналогичные данные по распределению атомов кремния, которые могли бы подтвердить предположение о снижении плотности модифицированных зон, сделанное по данным спектроскопии вторично рассеянных электронов.
6. На странице 97 диссертант отмечает сужение области образования решеток и связывает это с изменением термофизических характеристик. В то же время, из текста диссертации не ясно в каких координатах определяется сужаемая область, также не приводятся ни литературные, ни экспериментальные данные по теплофизическим характеристикам стекол в зависимости от состава.
7. Объяснение механизма образования нанорешеток приведено только с точки зрения электронной структуры материалов, в то время как автор наблюдает направленную миграцию катионов. В этой связи не ясно влияние на механизм образования нанорешеток таких свойств как ионная электропроводность и диэлектрическая проницаемость материалов, которые оказывают существенное влияние на энергию диффузии катионов.
8. 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. В тексте есть непоследовательная нумерация на рис 1.2.3.2. и непереуведенные термины.

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

Диссертационная работа Федотова Сергея Сергеевича «Влияние химического состава на формирование двулучепреломляющих нанорешеток в силикатных 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,
Ведущий научный сотрудник
химического факультета
Московского государственного университета
имени М.В.Ломоносова
кандидат химических наук

А.П.Малахо

«14» марта 2019 года

Малахо Артем Петрович

кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия, 02.00.21 – неорганическая химия).

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: malakho@yandex.ru

Личную под
ЗАВЕРЯЮ
Нач. отдел
химическ

