

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор АО ЛЗОС

А.Н. Игнатов

3. 08. 2019 г.



ОТЗЫВ

**Ведущей организации на диссертационную работу Ветчинникова
Максима Павловича «Формирование в объеме оксидных стекол
оптических микроструктур на основе металлических и
полупроводниковых наночастиц фемтосекундным лазерным
излучением», представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов**

Фемтосекундное лазерное модицирование оптических материалов является современным подходом к изменению структуры и свойств объектов на микро- и наноуровне. При поглощении облучаемым материалом сверхкоротких лазерных импульсов с высокой пиковой интенсивностью, происходящим по многофотонному механизму, происходит сильное изменение его структуры и свойств в области воздействия лазерного пучка. По этой причине модицирование оптически прозрачных сред фемтосекундным лазерным излучением сегодня рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных методов разработки новых оптических устройств.

Особый интерес представляют исследования, связанные с лазерным модицированием оксидных стекол. Благодаря технологичности этого материала, а также возможности варьирования химического состава в

широких пределах, стекла являются уникальным объектом, в полной мере отвечающим требованиям для материалов фотоники. Введение в состав подобных стекол добавок благородных металлов (серебра, золота) или полупроводниковых соединений (халькогениды кадмия, свинца) способствует получению материалов с уникальными спектрально-люминесцентными свойствами, которые определяются размером образующихся в объеме стекол наноразмерных частиц. В соответствии с классической технологией изготовления данных стекол формирование и рост наночастиц металлов или полупроводников происходит в результате дополнительной термообработки синтезированных стекол. Микромодифицирование данных стекол с помощью пучка фемтосекундного лазера, в свою очередь, предоставляет возможность локального формирования в их объеме различных трехмерных оптических структур микронного размера, свойства которых будут определяться формой, количеством и размером нанокластеров и наночастиц, образующихся в области воздействия лазерного пучка. Создание подобных микроструктур открывают путь к разработке новых устройств фотоники, плазмоники, фотовольтаики и оптической памяти с повышенной плотностью записи информации. Однако существующие сегодня подходы к модификации стекол, допированных полупроводниками или благородными металлами, обладают рядом недостатков. Предлагаемые в литературе способы не обеспечивают формирования оптических микроструктур, обладающих одновременно люминесценцией и поляризационно-зависимым двулучепреломлением и зачастую требуют проведения дополнительных термообработок стекол.

Исходя из этого, работа Ветчинникова М.П., целью которой являлась разработка методики прямой лазерной записи люминесцирующих и двулучепреломляющих микроструктур на основе металлических и полупроводниковых наночастиц в объеме силикатных и фосфатных стекол, представляется весьма актуальной.

Диссертационная работа Ветчинникова М.П. выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» на кафедре химической технологии стекла и ситаллов. Работа состоит из введения трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, состоящего из 184 источников. Работа изложена на 178 страницах машинописного текста и содержит 80 рисунков и 9 таблиц. Объем автореферата составляет 16 страниц текста.

Во введении обоснована актуальность проводимых исследований, приведена информация о целях и задачах работы, а также научной и практической значимости полученных результатов.

Первая глава содержит аналитический обзор существующих данных, конспективно описывающий спектрально-люминесцентные свойства оксидных стекол, содержащих добавки благородных металлов или полупроводниковых соединений, методы их синтеза и особенности механизмов формирования подобных наноразмерных наночастиц при термообработке стекол. Особое внимание в данной главе уделено подробному рассмотрению существующих подходов к модифицированию структуры подобных стекол с применением фемтосекундного лазерного пучка. При написании аналитического обзора литературы автором были проанализированы материалы, взятые преимущественно из иностранных источников литературы, опубликованных в течение последних 20 лет.

Во второй главе описаны задействованные в работе методики синтеза, лазерного модифицирования, а также исследований изучаемых в работе стекол и сформированных в их объеме модификаций. Для решения поставленных задач автором применяется достаточный набор физико-химических методов исследования с применением современного высокотехнологичного оборудования. Особо примечательно осуществление варок исследуемых стекол непосредственно диссидентом, что позволяло диссиденту изменять состав стекла по своему усмотрению и что выгодно

отличает данную работу от большинства зарубежных публикаций, в которых использовались коммерчески доступные стекла, в особенности цветные оптические стекла (светофильтры).

В третьей главе диссертации представлены результаты исследований. В ходе работы диссидентом был определен диапазон составов силикатных и фосфатных стекол, отвечающих критериям оптически однородных прозрачных материалов. При изучении спектрально-люминесцентных свойств силикатных стекол были продемонстрированы ярко выраженные признаки формирования наночастиц серебра или сульфида кадмия. В то же время автору удалось обнаружить и изучить эффект поверхностной кристаллизации фосфатных стекол при термообработке при температурах выше температуры стеклования T_g с образованием кристаллических фаз пирофосфата цинка и гидратированного фосфата цинка.

Проведенные автором исследования по фемтосекундному лазерному модифицированию образцов синтезированных стекол позволили получить ряд новых нетривиальных результатов. Автором впервые в мире демонстрируется успешное формирование нанокластеров и наночастиц серебра или сульфида кадмия в объеме оксидных стекол при воздействии плотно сфокусированного лазерного пучка, инструментально подтверждаемое методами КР спектроскопии, СЭМ, ПЭМ и ЭДРС. Обнаружено, что формируемые микроструктуры, размер которых находится в диапазоне от ~1 до 30 мкм, обладают поляризационно-зависимым двулучепреломлением и/или люминесценцией в видимом спектральном диапазоне. Показана зависимость величин фазового сдвига двулучепреломления и отношения сигнал/шум люминесценции от концентрации введенных добавок и параметров лазерного излучения – энергии, длительности, частоты следования и количества импульсов. Более того, на основании проведенных исследований были определены составы стекол и режимы лазерного облучения, использование которых позволяет получить микроструктуры, обладающие наибольшими значениями

отношения сигнал/шум люминесценции и фазового сдвига двулучепреломления.

К работе имеется ряд замечаний:

1. Автору следовало бы привести сведения о реальном химическом составе синтезированных силикатных и фосфатных стекол;
2. В работе не объясняются причины, по которым в качестве основного сырьевого материала при синтезе цинкофосфатных стекол используется ортофосфорная кислота (H_3PO_4). Использование твердотельных материалов позволило бы избежать процесса цементации полученной смеси и добиться более высокой дисперсности получаемой шихты;
3. При обсуждении возможных причин увеличения размеров формируемых лазерным пучком микроструктур с увеличением содержания введенных добавок на страницах 112 и 113 диссертации автор предполагает, что это может быть связано с изменением теплофизических свойств стекол, в частности их теплоемкости. В таком случае выдвинутое предположение надлежало бы подкрепить результатами измерений теплопроводности синтезированных стекол;
4. Результаты исследований микроструктур с применением методов ПЭМ и ЭДРС приводятся исключительно для фосфатных стекол серии РZ-Ag, тогда как для стекол остальных серий подобные данные отсутствуют;
5. Имеются замечания к оформлению диссертационной работы. В частности, в таблице 5, представленной на странице 68 диссертации, имеются опечатки в суммарных значениях массовых концентраций компонентов стекла и массы шихты.

Упомянутые замечания во многом носят рекомендательный характер и не снижают теоретической и практической значимости полученных результатов. Автореферат диссертации и публикации в научно-периодической и патентной литературе полностью отражают основное

содержание работы. Полученные в работе результаты имеют большую ценность для науки и закладывают основу для производства новых материалов на основе стекла с модифицированной структурой.

Диссертационная работа Ветчинникова М.П. на тему «Формирование в объеме оптических стекол оптических микроструктур фемтосекундным лазерным излучением» является законченной научно-квалификационной работой, соответствующей паспорту специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. По актуальности, научной новизне и практической значимости работа отвечает критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней (постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г.) для докторских, представленных на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Ветчинников Максим Павлович, заслуживает присуждения ему степени кандидата химических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Диссертация и автореферат Ветчинникова М.П. «Формирование в объеме оптических стекол оптических микроструктур фемтосекундным лазерным излучением» обсуждены, а отзыв заслушан и утвержден на заседании НТС АО Лыткаринский завод оптического стекла, протокол № 4/2019 от 12.08.2019 г.

Начальник бюро
варки оптических сред АО ЛЗОС
к.т.н.

М.Н. Гулюкин

Подпись М.Н. Гулюкина заверяю.
Начальник департамента
развития персонала АО ЛЗОС



В.Л. Малица