

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата химических наук
Баранчикова Александра Евгеньевича
на диссертационную работу

Михайлова Юрия Владимировича на тему «Фемтосекундная лазерная запись двулучепреломляющих и люминесцирующих микроструктур в нанопористых стеклах», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

В области химии и технологии стекла в последние годы активно развивается направление, связанное с использованием фемтосекундных лазеров для создания функциональных микроструктур. Нанопористые стекла, благодаря своей уникальной морфологии – взаимосвязанной системе пор размером 5-20 нм – представляют собой перспективные матрицы как для лазерного модифицирования (локальное изменение показателя преломления, двулучепреломление), так и для введения люминесцентных добавок. Диссертация Михайлова Ю.В. находится на стыке этих двух подходов: автор не только изучает формирование нанорешеток в нанопористом стекле, но и уделяет внимание разработке методов импрегнирования люминесцирующими элементами с целью реализации многоуровневого кодирования информации.

Таким образом, очевидна актуальность диссертационной работы Михайлова Ю.В., что подтверждается растущим числом публикаций в ведущих материаловедческих и физических журналах (*Nature Photonics*, *Advanced Materials*), а также коммерческими разработками (*Microsoft Project Silica*).

С химической точки зрения наиболее интересными являются следующие результаты.

1. Связь поровой структуры с формированием двулучепреломляющих микрообластей.

Автор использовал промышленное стекло ДВ-1 (в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$). Варьируя температуру ликвации (500-600°C) и последующего спекания (700-775°C), он получил серию образцов с различным удельным

объёмом и диаметром пор. Им установлено, что для формирования двулучепреломления важен не только диаметр пор, но и их удельный объем. С точки зрения физической химии можно предположить, что удельный объем определяет количество начальных дефектов в объеме стекла, которые служат своего рода затравочными областями для формирования двулучепреломляющих структур.

2. Химия импрегнирования и контроль валентного состояния допантов.

Разработаны методики введения Ag^+ , Bi^{3+} и Sm^{3+} . Для серебра показано, что одиночный импульс приводит к образованию нанокластеров, ответственных за люминесценцию, а серия импульсов – к нанорешетке. Механизм, вероятно, связан с термодиффузией ионов к месту фокального пятна и их восстановлением. Для самария впервые продемонстрировано независимое управление валентностью $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ (появление характерных полос в спектре) и формированием двулучепреломления. Это стало возможным благодаря тому, что восстановление требует интегральной дозы (20000 импульсов), а нанорешетка возникает уже при 70 импульсах. Важно, что длительность импульса (180-600 фс) слабо влияет на процесс восстановления, что позволяет выбирать режим, оптимизированный для записи двулучепреломления.

3. Демонстрация 6D-записи.

Хотя термин «6D» является скорее маркетинговым, важно, что автором впервые реализована возможность считывания двух независимых физических сигналов в одном материале: двулучепреломления формы и изменение степени окисления ионов редкоземельного элемента. Причём оба процесса необратимы (при нагреве до 400°C Sm^{2+} не окисляется обратно), что гарантирует долговременную стабильность и открывает путь к увеличению плотности записи данных.

Практическая значимость диссертационной работы определяется тем, что созданы прототипы носителей ($\text{NPC}+\text{Ag}$, $\text{NPC}+\text{Sm}$ после спекания), которые могут быть масштабированы до коммерческих форматов (диски диаметром 120 мм). Технология лабораторного синтеза крупногабаритных заготовок (100 мм), предложенная автором, уже позволяет изготавливать

образцы, пригодные для записи на стандартных лазерных системах. Показанная возможность лазерной записи волноводов в NPS+V_i имеет самостоятельную ценность для фотоники – такие волноводы могут служить усилителями в диапазоне 1,3-1,5 мкм (телекоммуникационное окно). Кроме того, методика импрегнирования может быть адаптирована для других люминофоров (Er^{3+} , Yb^{3+}) с целью создания активных элементов интегральной оптики.

Достоверность и корректность экспериментальных методов в диссертации определяются тем, что автор использовал современные методы: БЭТ-анализ (Quantachrome), оптическую микроскопию (Olympus), СЭМ (JEOL), люминесцентную спектроскопию. Все эксперименты проведены с соблюдением метрологических требований. Важно, что данные адсорбции азота позволяют количественно охарактеризовать поровую структуру, а результаты лазерной записи статистически обработаны. Особо следует отметить, что для образцов с самарием проведён анализ отношения интенсивностей полос $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ для каждого вокселя, что доказывает воспроизводимость люминесцентного канала.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, перечня сокращений, списка цитированной литературы и включающего 106 наименований. Работа изложена на 131 страницах текста, содержит 55 рисунков и 7 таблиц.

Замечания и предложения по диссертации и автореферату

1. Основное замечание к работе связано с представлением результатов низкотемпературной адсорбции азота, являющейся основным методом для получения информации об особенностях пористой структуры объектов исследования, в т.ч. их удельного объема пор и среднего размера пор. Несмотря на то, что метод является ключевым, в работе не приведено ни одной полной изотермы адсорбции-десорбции азота, не описано оборудование, с помощью которого проводили измерения, не указаны достаточно важные параметры проведения анализа - массы навесок образцов для измерений, а также условия дегазации материалов.

В описании экспериментальной части указано, что распределение пор по размерам рассчитывали по уравнению БЭТ, что является явной ошибкой, т.к. модель Брунауэра-Эммета-Теллера была выведена для расчета только удельной поверхности твердых тел в предположении о многослойной адсорбции газов на непористых поверхностях. Результаты расчета удельной поверхности стекол в работе не приведены, хотя на С.20 автор утверждает, что данная величина является одной из основных характеристик нанопористых стекол. Модель БЭТ, помимо удельной поверхности, позволяет также оценить значение так называемой константы БЭТ, отражающее относительное сродство молекул адсорбтива к адсорбату и адсорбенту.

В свою очередь, для оценки распределения мезопор по размерам могут быть использованы различные модели, Барретта-Джойнера-Халенды, модели теории функционала плотности и т.п. Все эти модели позволяют реконструировать распределение пор по размерам, при этом величина «диаметр пор» (видимо, автор имеет в виду «средний диаметр пор») является слишком грубой для описания структуры пространства пор, поскольку не учитывает ширину распределения по размерам, наличие различных мод и их относительный вклад. Строго говоря, величина «средний диаметр пор» имеет смысл для описания структуры пористых материалов, имеющих очень узкое мономодальное распределение пор по размерам. Применимо ли данное приближение к нанопористым стеклам?

Отмечу также, что для корректного выбора модели для обработки полных изотерм адсорбции-десорбции азота необходимо опираться на вид исходных изотерм, которые сами по себе, даже в необработанном виде, несут массу полезной и при этом наиболее адекватной информации о текстурных свойствах материала. Важной особенностью метода низкотемпературной адсорбции азота является невозможность получения информации о характеристиках пор большого размера (более — 100 нм), находящихся в материале.

В связи с этим, не рассматривал ли автор возможности анализа мезоструктуры материала с использованием методов малоуглового рассеяния, которые чувствительны к неоднородностям в очень широком диапазоне размеров (от ангстрем до сотен нанометров) и широко

используются для анализа рентгеноаморфных материалов, включая оксидные стекла? Использование данного метода могло позволить дополнительно охарактеризовать не только открытую, но и закрытую пористость материалов, подтвердив некоторые дополнительные выводы и наблюдения, сделанные автором по ходу выполнения работы.

2. Имеется ряд замечаний к части работы, посвященной определению состава объектов исследования.

а. В табл. 2.1 приведен химический состав исходного стекла марки ДВ-1, и указано содержание оксидов кремний, бора, натрия и мышьяка согласно нормативной документации. В результате химического травления стекла в различных режимах (серная, соляная, азотная кислоты) происходило удаление из него натриевообратной фазы, при этом наибольшую прозрачность, по утверждению автора, обеспечивал режим травления в 3 М НС1, однако соответствующие сравнительные данные в работе не приведены. Анализ химического состава образцов, полученных в результате такого травления, выполнен методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией, и в табл. 3.3 приведены результаты определения мышьяка, меди, железа, калия, никеля, цинка. Эти данные не позволяют судить о воспроизводимости методики травления (сколько образцов было проанализировано?), а также о содержании бора и натрия в образцах после выщелачивания. Химический состав объектов исследования описан в недостаточной мере.

б. Определение содержания тербия, самария, серебра в образцах было проведено методом рентгенофлуоресцентного анализа, при этом информация об оборудовании, использованном для проведения анализа, и о процедурах пробоподготовки и обработки данных в работе не приведены. Значения определенных концентраций указанных элементов находятся в диапазоне 0,02-1,5 мас.% (для многих образцов информация об их химическом составе отсутствует, см. табл. 3.5, С.83). С учетом того, что метод рентгенофлуоресцентного анализа обладает высокой чувствительностью к пробоподготовке и процедуре проведения анализа, при этом - невысокой точностью, насколько можно считать адекватными данные о химическом составе полученных образцов (см., напр., рис. 3.126)?

в. Количественное содержание висмута в соответствующих образцах не указано.

г. Ключевым объектом исследования являются пористые стекла, в т.ч. легированные и подвергнутые термической обработке при достаточно высоких температурах (напр., 775°C). На С.50 автор утверждает, что выбранный режим термической обработки не приводит к формированию фаз кристобалита и тридимита. Данный вывод, а также выбор температур обработки прочих материалов, следовало обосновать с использованием данных рентгеновской дифракции или спектроскопии комбинационного рассеяния света.

3. В результате спектроскопических исследований было показано, что использованные автором методики пропитки пористых образцов растворами солей самария, тербия, серебра, висмута, позволили ввести соответствующие элементы в полученные материалы. В то же время, форма, в которой присутствуют эти элементы, остается в значительной степени необсужденной. В частности, возможно ли в результате нагрева пропитанных пористых стекол формирование силикатов редкоземельных элементов, висмута? Насколько форма присутствия в материале легирующих добавок может сказаться на их функциональных характеристиках (например, на эффективность восстановления $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{+}$)? Кроме того, с химической точки зрения целесообразно было бы выполнить оценку степени превращения при изменении степени окисления элементов. Данная оценка позволила бы оценить и эффективность лазерного воздействия на люминесцентные центры.

4. На с. 113 автор описывает результаты анализа интенсивности люминесценции ионов Sm в зависимости от температуры обработки и утверждает, что «Сравнивая полученный результат с данными работы [106], можно утверждать, что оценочный срок хранения данных, записанных в люминесценции ионов самария в объеме НПС, составляет не менее 1000 лет». В то же время, в работе [106] отсутствуют данные о материалах, легированных самарием. Автору следовало сопроводить сделанное им

заклучение (вошедшее в формулировку «Практической значимости») более подробным обсуждением и методикой проведения сделанной оценки.

5. Замечания по методической части.

а. Информация, приведенная в разделах 2.1.1.5, 2.1.1.6, 2.1.1.7, не позволяет в полной мере воспроизвести методики пропитки пористых стекол растворами нитратов самария, серебра, висмута, т.к. не указаны концентрации кислоты в растворах.

б. Не описана методика пропитки пористых стекол солями тербия.

в. На С.52 автор утверждает, что термическую обработку стекол проводили для разложения нитрата висмута и образования оксида висмута. Факт формирования оксида висмута не подтвержден.

г. В экспериментах по полировке поверхности стекол использовали в т.ч. абразивные пасты на основе диоксида церия, и на рис. 3.6 приведены микрофотографии, на которых, по утверждению автора (см. С.73), виден оксид церия. Данный факт следовало подтвердить методом рентгеноспектрального микроанализа или с помощью детектора обратно рассеянных электронов, а не вторичных, которые мало пригодны для построения изображений в Z-контрасте.

д. Выводы об изменении характера пористой структуры образцов, описанные на С.80, основаны на визуальных наблюдениях и не подтверждены количественными измерениями.

е. На С.82 автор утверждает, что для расчета содержания редкоземельных элементов в образцах была использована величина пористости стекол 30%. Это противоречит данным, приведенным в табл. 3.1, где пористость находится в диапазоне (20-25%).

ж. Важной характеристикой систем записи информации, прежде всего предназначенных для долговременного хранения, является механическая прочность. Следовало хотя бы кратко обсудить в работе этот аспект применительно к нанопористым стеклам.

Несмотря на перечисленные замечания, общее впечатление от работы очень положительное. Диссертационная работа свидетельствует о высоком

уровне проведённых исследований и о глубоком понимании автором физикохимических процессов.

Заключение

Диссертация Михайлова Юрия Владимировича является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная задача – создание функциональных нанопористых стекол с управляемыми двулучепреломляющими и люминесцентными свойствами для применения в оптической памяти и фотонике.

Результаты работы Михайлова Юрия Владимировича могут быть рекомендованы для использования в следующих организациях Российской Федерации, деятельность которых лежит в области исследования оптических способов записи информации: АО «НИИ «Полус» им. М.Ф.Стельмаха», АО «Лыткаринский завод оптического стекла» (АО ЛЗОС).

Считаю, что по актуальности, научной новизне, достоверности результатов, практической значимости и личному вкладу автора диссертационная работа полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.14. «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», в частности, п.2 направление исследований – разработана методика синтеза НПС для применений в качестве носителя оптической информации из промышленного стекла марки ДВ-1 и синтезированы крупногабаритные заготовки НПС с диаметром от 100 мм и толщиной 6 мм; п.3 направление исследований – разработана методика функционализации НПС за счет импрегнирования добавками, обладающими люминесцентными свойствами.

Диссертационная работа соответствует требованиям п. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции Постановления Правительства РФ), а её автор, **Михайлов Юрий Владимирович**, заслуживает присуждения ему учёной степени **кандидата**

химических наук по специальности 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
ФГБУ ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова
Адрес: 119071, Москва, Ленинский просп., 31
Телефон: +7 (916) 193-04-55
E-mail: a.baranchikov@yandex.ru
Сайт: <https://www.igic.ras.ru>

22.05.2026



Александр Евгеньевич Баранчиков

Даю свое согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку



Александр Евгеньевич Баранчиков

Подпись ведущего научного сотрудника лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ФГБУ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, кандидата химических наук Баранчикова Александра Евгеньевича удостоверяю:

