

Національний університет «Львівська політехніка»

Міністерство освіти і науки України

Національний університет «Львівська політехніка»

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Кузнєцов Олександр Валентинович

УДК 621.382:621.375.826:538.971

ДИСЕРТАЦІЯ
ФЕМТОСЕКУНДНА ЛАЗЕРНА ОБРОБКА ЯК ІНСТРУМЕНТ
ПОКРАЩЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛІВ ДЛЯ
СЕНСОРІВ ТА СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

153 Мікро та наносистемна техніка

15 Автоматизація та приладобудування

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О. В. Кузнєцов

Науковий керівник
Гніліцький Ярослав Миколайович
Доктор філософії, доцент

Львів – 2025

АНОТАЦІЯ

Кузнєцов О.В. Фемтосекундна лазерна обробка як інструмент покращення поверхневих властивостей металів для сенсорів та суперконденсаторів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 15 Автоматизація та приладобудування за спеціальністю 153 Мікро та наносистемна техніка. – Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2025.

Дана дисертація присвячена застосуванню фемтосекундного лазерного впливу для покращення структурних та електрохімічних параметрів металів, які використовуються в сенсорах та елементах зберігання енергії.

Обґрунтування актуальності обраної теми дисертаційного дослідження, мета дослідження, основні завдання, наукова новизна і практична цінність роботи висвітлені у вступі.

У першому розділі дисертації представлено критичний огляд літературних джерел стосовно фізико-технологічних основ фемтосекундної лазерної обробки для сенсорних і суперконденсаторних систем. Розглянуто теоретичні засади формування лазерно-індукованих періодичних структур та інших нанорельєфів під дією ультракоротких імпульсів. Проаналізовано вплив таких структур на покращення функціональних властивостей поверхонь різних матеріалів. Також описано потенційні галузі їхнього застосування (від антиблікових і антиобмерзальних покриттів до сенсорних елементів і матеріалів для накопичення енергії), що підтверджує актуальність і перспективність подальших досліджень у цій сфері.

У другому розділі детально описано обладнання та методики, що застосовувалися для фемтосекундної лазерної обробки матеріалів з метою їх використання у водневій енергетиці та суперконденсаторах. Зокрема, розглянуто будову лазерної установки, її ключові елементи і параметри, що впливають на утворення лазерних наноструктур. Наведено процедуру виготовлення та модифікації 2D-шаруватої інтерметалічної фази Ti/Fe, а також методи оцінювання

його морфології, хімічного складу та механічних властивостей. Описано технологію одержання наноструктурованих порошків Co, Ni та NiCo методом лазерної абляції у воді та повітрі. Значну увагу приділено впливу лазерної обробки алюмінієвої фольги (в атмосферах повітря та азоту) на підвищення поверхневої провідності колекторів суперконденсаторів та методи вплавлення графіту в алюмінієві основи. Для кожної з дослідницьких задач наведено експериментальні процедури, обладнання та критерії оцінювання отриманих результатів.

У третьому розділі описано, як у шаруватих періодичних плівках Ti/Fe (виготовлених у вакуумно-дуговій установці) фемтосекундна лазерна обробка спричиняє утворення впорядкованих наноструктур, збільшує твердість та посилює фазу TiFe на межі плівок титану та заліза, здатну поглинати водень, що підтверджено дослідженнями, які виконано за допомогою скануючого електронного мікроскопа, атомно силового мікроскопа, рентгенофазовим аналізом й комп'ютерним моделюванням. Продемонстровано, що швидке нагрівання межі між шарами титану й заліза сприяє появі нових зерен TiFe, а збільшення кількості міжфазних переходів підвищує мікротвердість та перспективу використання таких систем як сенсорів водню. Також висвітлено результати лазерної абляції Ni, Co та їхнього сплаву NiCo в рідині та повітрі, де отримані наноструктуровані порошки відрізняються за морфологією й фазовим складом, демонструючи широкі можливості для застосувань у водневій енергетиці, суперконденсаторах і каталізі.

У четвертому розділі показано, як фемтосекундна лазерна обробка алюмінієвої фольги (в атмосфері повітря або азоту) може зменшувати поверхневий опір колекторів суперконденсаторів і підвищувати їх ефективність завдяки формуванню рельєфу лазерно індукованих періодично поверхневих структур. Описано результати морфологічних, електрохімічних та фазових досліджень, що підтверджують зниження омичного й міжфазного опорів, особливо після обробки колекторів у азоті. Наведено метод вплавлення графітового покриття в алюмінієвий колектор. Показано перспективність створення композитних структур алюміній/графіт методом обробки поверхні матеріалу фемтосекундними

лазерними імпульсами. Разом із тим, акцентовано увагу на окислювальних процесах, що підкреслює необхідність подальших досліджень (зокрема, у вакуумі, або інертних середовищах).

Ключові слова: лазероно-індуковані періодично поверхневі структури (ЛППС), лазерна обробка, оптичні властивості, нанопорошки, наноструктури, тонкі плівки, легування, лазерна абляція, сенсори, суперконденсатори, моделювання, імпедансна спектроскопія.

SUMMARY

Kuznietsov O.V. Femtosecond laser processing as a tool for improving surface properties of metals for sensors and supercapacitors. – Qualification scientific work in manuscript form.

Dissertation submitted for the degree Doctor of Philosophy in the field of knowledge 15 Automation and Instrumentation by specialty 153 Micro- and nanosystem engineering. – Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2025.

This dissertation is devoted to the application of femtosecond laser treatment to enhance the structural and electrochemical parameters of metals used in sensors and energy storage elements.

The justification of the relevance of the chosen research topic, the research goal, main objectives, scientific novelty, and practical value of the work are presented in the introduction.

The first chapter provides a critical literature review of the physical and technological fundamentals of femtosecond laser processing for sensor and supercapacitor systems. It considers the theoretical principles of laser-induced periodic surface structures and other nanorelief formations under ultrashort pulses. The impact of these structures on improving the functional properties of various material surfaces is analyzed. Potential applications of such structures are described (ranging from antireflective and anti-icing coatings to sensor elements and energy storage materials), confirming the relevance and prospects of further research in this field.

The second chapter describes in detail the equipment and methods used for femtosecond laser processing of materials for applications in hydrogen energy and supercapacitors. Specifically, the design of the laser system, its key components, and parameters affecting the formation of laser nanostructures are discussed. The procedure for producing and modifying the 2D layered intermetallic Ti/Fe material is provided, along with methods for evaluating its morphology, chemical composition, and mechanical properties. The technology for obtaining nanostructured powders of Co, Ni, and NiCo through laser ablation in water and air is described. Considerable attention is given to the influence of laser processing on aluminum foil (in air and nitrogen atmospheres) to enhance surface conductivity for supercapacitor collectors, and methods for graphite incorporation into aluminum substrates. Experimental procedures, equipment, and evaluation criteria for each research task are detailed.

The third chapter details how femtosecond laser processing of layered periodic films Ti/Fe (produced via vacuum-arc deposition) leads to the formation of ordered nanostructures, increased hardness, and enhanced formation of the TiFe phase capable of efficient hydrogen absorption. These effects are confirmed by studies using scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray diffraction, and computational modeling. It is shown that rapid heating at the titanium-iron interface promotes new TiFe grain formation, and increasing the number of interphase boundaries enhances microhardness and potential applications as hydrogen sensors. Additionally, the results of laser ablation of Ni, Co, and their NiCo alloy in liquid and air, producing nanostructured powders with distinct morphology and phase composition, demonstrate broad applicability in hydrogen energy, supercapacitors, and catalysis.

The fourth chapter illustrates how femtosecond laser processing of aluminum foil (in air or nitrogen atmospheres) can reduce surface resistance of supercapacitor collectors and improve their performance by forming laser-induced periodic surface structures. Results of morphological, electrochemical, and phase analyses confirm reductions in ohmic and interfacial resistances especially after treating the collectors in nitrogen in nitrogen. The method of embedding a graphite coating into an aluminum

current collector is presented. The potential of forming aluminum/graphite composite structures via femtosecond laser surface processing is demonstrated. At the same time, attention is drawn to oxidation processes, highlighting the need for further research, particularly under vacuum or in inert atmospheres.

Keywords: laser-induced periodic surface structures (LIPSS), laser processing, optical properties, nanopowders, nanostructures, thin films, doping, laser ablation, sensors, supercapacitors, modeling, impedance spectroscopy.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті, що індексується в міжнародних наукометричних базах:

1. Kuznietsov, O. V., Tsibidis, G. D., Demchishin, A. V., Demchishin, A. A., Babizhetskyy, V., Saldan, I., ... & Gnilitzkyi, I. (2021). Femtosecond laser-induced periodic surface structures on 2D Ti-Fe multilayer condensates. *Nanomaterials*, 11(2), 316.

DOI: <https://doi.org/10.3390/nano11020316>

URL: <https://www.mdpi.com/2079-4991/11/2/316>

2. Pohrelyuk, I. M., Tkachuk, O. V., Proskurnyak, R. V., Kuznetsov, O. V., & Gnilitzkyi, Y. M. (2023). Morphology and corrosion properties of hydroxyapatite coating on VT6 titanium alloy. *Materials Science*, 58(6), 781-787.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-023-00730-1>

URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11003-023-00730-1>

3. Proskurnyak, R. V., Tkachuk, O. V., Pohrelyuk, I. M., Padgurskas, J., Kuznietsov, O. V., & Gnilitzkyi, I. M. (2025). Characterization of hydroxyapatite coatings deposited on gas nitrided Ti-6Al-4V alloy. *Materials Today Communications*, 112771.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.112771>

URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352492825012838>

Статті, опубліковані у періодичних виданнях, які входять до переліку наукових фахових видань України:

4. Кузнєцов, О. В., & Гніліцький, Я. М. (2025). Оптимізація міжфазного опору суперконденсаторів шляхом формування лазерно-індукованих періодичних структур на струмозбирачах. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, 22(1), 44-52.

Публікації в збірках наукових конференцій:

5. Structure and electrochemical hydrogenation properties of Ni/NiCo/Co powders obtained by femtosecond laser pulses, Twenty Fourth Annual Conference - Yucomat 2023, Herceg Novi, September 4-8, 2023

6. Kuznietsov, O., Gnilitzkyi, I., & Ivashchyshyn, F. (2025). Femtosecond laser infusion of graphite coating into aluminum foil. In *Welding and Related Technologies* (pp. 92-95). CRC Press.

DOI: <https://doi.org/10.1201/9781003518518-20>

URL: <https://www.taylorfrancis.com/chapters/oa-edit/10.1201/9781003518518-20/femtosecond-laser-infusion-graphite-coating-aluminum-foil-kuznietsov-gnilitzkyi-ivashchyshyn>

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	13
ВСТУП.....	14
РОЗДІЛ 1. ОСНОВИ ФУНКЦІОНУВАННЯ ТА ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРИНЦИПИ ЛАЗЕРНОЇ МОДИФІКАЦІЇ СЕНСОРНИХ І СУПЕРКОНДЕНСАТОРНИХ СИСТЕМ.....	21
1.1. Актуальність та перспективні застосування лазерно-індукованих структур у сучасних технологіях.....	21
1.1.1. Розвиток лазерних технологій та їх потенціал у модифікації поверхні матеріалів.....	21
1.1.2. Перспективні застосування ЛПС та ЛППС у сучасних технологіях.....	25
1.1.3. Актуальність виготовлення наночастинок методом абляції.....	32
1.2. Взаємодія надкоротких лазерних імпульсів з твердими матеріалами	33
1.2.1. Особливості взаємодії ультракоротких лазерних імпульсів із твердими матеріалами	33
1.2.2. Теорія утворення ЛППС та інших ЛПС	37
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ ЛАЗЕРНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ ТА СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ	44
2.1. Лазерна сисема: обладнання й ключові параметри.....	44
2.1.1. Лазерна установка.....	44
2.1.2. Гальваносканер	45
2.1.3. Ф-Тета лінза.....	46
2.1.4. Поляризатор, дзеркала та експандер.....	47
2.1.5. Моторизований столик.....	48
2.1.6. Методика лазерної обробки, параметри та сканування.....	48
2.2. Виготовлення, обробка та дослідження 2D шаруватого інтерметалічного матеріалу Ti/Fe	49

2.2.1. Виготовлення 2D шаруватого інтерметалічного матеріалу Ti/Fe.....	49
2.2.2. Лазерні параметри обробки 2-D конденсатів Ti/Fe	52
2.2.3. Методи морфологічного та структурного дослідження	53
2.2.4. Фізико-хімічні методи аналізу.....	54
2.2.5. Розрахунок поверхневих плазмон поляритонів на поверхні твердого матеріалу при взаємодії з лазерним імпульсом.	55
2.2.6. Дво-температурне моделювання лазерної обробки.	58
2.3. Утворення мікро- та наночастинок у воді та в повітрі методом лазерної абляції.....	61
2.3.1. Виготовлення наноструктурованого порошку	61
2.3.2. Дослідження наноструктурованого порошку	62
2.4. Виготовлення, обробка та дослідження електродів з колектором обробленим ЛППС у атмосфері повітря та азоту	63
2.4.1. Виготовлення та лазерні параметри обробки електродних компонентів	63
2.4.2. Методи морфологічного та структурного дослідження	65
2.4.3. Фізико-хімічні та електрофізичні методи аналізу	66
2.4.4. Розрахунки основних параметрів.....	67
2.4.5. Дослідження змочуваності поверхні	68
2.5. Вплавлення графіту у поверхню алюмінієвого колектора	69
2.5.1. Матеріали та параметри обробки	69
2.5.2. Методи морфологічного, структурного та фізико-хімічних досліджень	69
РОЗДІЛ 3. ОПТИМІЗАЦІЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНЕВИХ СЕНСОРІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ФЕМТОСЕКУНДНОЇ ЛАЗЕРНОЇ ОБРОБКИ.....	71
3.1. Виготовлення і модифікування 2D шаруватого інтерметалічного матеріалу Ti/Fe, для можливого використання його як сенсора водню	71
3.1.1. Ідея та актуальність використання багатошарової системи Ti/Fe як активний матеріал для сенсорів водню	71
3.1.2. Результати дослідження твердості 2D системи металів Ti / Fe.	73
3.1.3. Дослідження мікроскопами СЕМ, ФІП та АФМ.....	74

3.1.4. Результати вимірювання дисперсії кута орієнтації ЛППС.	78
3.1.5. Результати аналізу поверхні рентгенівським фотоелектронним спектроскопом.....	79
3.1.6. Результати рентгено-фазового аналізу поверхні.	81
3.1.7. Розрахунки поверхневої плазмон-поляритонної хвилі.....	82
3.1.8. Результати двотемпературного моделювання.	85
3.2. Дослідження виготовлення наноструктурованого порошку Co, Ni та NiCo у воді та в повітрі методом лазерної абляції, для можливого використання їх у водневій енергетиці та суперконденсаторах	89
3.2.1. Ідея, актуальність та виготовлення наноструктурованих порошків Ni, Co та NiCo методом лазерної абляції	89
3.2.2. Дослідження виготовлених методом лазерної абляції наноструктурованих порошків Ni, Co та NiCo.....	91
РОЗДІЛ 4. ФЕМТОСЕКУНДНА ЛАЗЕРНА ТЕХНОЛОГІЯ ДЛЯ ЗНИЖЕННЯ ОПОРУ В КОЛЕКТОРАХ: ПЕРСПЕКТИВИ ВДОСКОНАЛЕННЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ	98
4.1. Лазерна обробка алюмінієвої фольги в атмосфері повітря та азоту для збільшення поверхневої провідності колекторів суперконденсаторів;.....	98
4.1.1. Ідея та актуальність утворення ЛППС на алюмінієвих колекторах суперконденсаторів.....	98
4.1.2. Аналіз морфології поверхні оброблених та необроблених алюмінієвих колекторів	101
4.1.3. Дослідження електричних параметрів суперконденсаторів з обробленими колекторами.....	108
4.1.4. Досліджування змочуваності зразків.....	114
4.1.5. Аналіз рентгенівської дифракції	115
4.1.6. Короткий аналіз результатів	117
4.2. Обробка та вплавлення графіту в алюмінієву фольгу, для покращення колекторів суперконденсаторів.	117

4.2.1. Ідея та актуальність утворення вплавлення графіту в алюмінієвий колектор суперконденсатора	117
4.2.2. Дослідження СЕМ та ЕДС	120
4.2.3. Дослідження шорсткості поверхонь	128
4.2.4. Дослідження структури матеріалу	133
ВИСНОВКИ.....	137
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	141

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЛППС – лазерно індуковані періодично поверхневі структури

ПФЛО – піко-фемтосекундна лазерна обробка

ЛПС – лазерно індуковані структури

СЕМ – скануючий електронний мікроскоп

МЕМС – мікроелектромеханічні системи

ППХ – плазмон-поляритонна хвиля

НПЧП – низькопросторовочастотний період

ВПЧП - високопросторовочастотний період

АСМ – атомно силовий мікроскоп

ДКОС – дисперсія кута орієнтації структур

РФС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

РСА – рентгеноструктурний аналіз

ЕДС – енергодисперсна спектроскопія

ФП – фокусуючий іонний промінь

ДМА – диметилацетанід

ТВ – термовакuumна відкачка

ВСТУП

Актуальність теми. За останні роки суспільство досягло не аби якого розвитку у більшості сферах науки та технологій. За умов постійного прискорення науково-технічного прогресу та зростання ролі інноваційних технологій у повсякденному житті, важливість вдосконалення різноманітних сенсорів та накопичувачів енергії зростає з кожною миттю. Вони є ключовими та невід’ємними елементами для забезпечення автоматизації, безпеки та технологічності пристроїв і систем різної складності. Відповідно, для забезпечення подальшого стабільного й швидкого розвитку необхідно активно шукати нові методи та підходи, спрямовані на вдосконалення їхніх характеристик.

Сенсори є невід’ємними компонентами сучасних технологій, і їхня ефективність безпосередньо залежить від таких характеристик, як чутливість, точність, селективність, стабільність, швидкодія, мініатюризація та енергоефективність. Вдосконалення цих параметрів дозволяє розширити спектр використання сенсорів у нових галузях, включаючи біомедицину, робототехніку, інтернет речей (IoT), безпілотні транспортні засоби, системи моніторингу довкілля та багато інших сфер життєдіяльності людини.

У свою чергу, суперконденсатори стали незамінними завдяки своїм унікальним властивостям, таким як висока питома потужність, швидка зарядка й розрядка, значна циклічна стійкість, довговічність, здатність працювати в широкому діапазоні температур та високий ресурс роботи. Подальший розвиток суперконденсаторів потребує поліпшення таких характеристик, як енергетична щільність, питома потужність, зниження внутрішнього опору, збільшення терміну експлуатації та стабільності роботи за екстремальних умов. Їхнє покращення відкриває все більші перспективи для застосування в електротранспорті, мобільних електронних пристроях, промислових системах автоматизації, космічній техніці, медичних приладах тощо.

Окрім технічних переваг, важливість удосконалення цих пристроїв підкреслюється й глобальною тенденцією до переходу на відновлювані джерела

енергії та екологічно безпечні технології. Сучасні суперконденсатори можуть ефективно інтегруватися в системи зберігання енергії, отриманої з альтернативних джерел, таких як сонячні та вітрові установки, сприяючи вирішенню енергетичних та екологічних проблем сучасності.

Таким чином, системне вдосконалення сенсорів і суперконденсаторів є не лише необхідною умовою подальшого прогресу науки та техніки, але й важливим фактором сталого розвитку суспільства загалом. Для цього було вибрано метод формування лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС). Вибір саме цього методу зумовлений його перспективністю та недостатньою дослідженістю в контексті покращення функціональних параметрів зазначених пристроїв, що відкриває широкі можливості для отримання нових результатів.

Обробка в умовах формування ЛППС з параметрами, що застосовані нами у дослідженнях, здійснена вперше для специфічних завдань які будуть показані в роботі. Аналіз доступної літератури свідчить про оригінальність експериментальних даних, що підтверджує новизну та актуальність запропонованого нами підходу й методики.

Метою дисертації є створення й дослідження нових технологічних підходів, що уможливають формування високоефективних функціональних матеріалів для сенсорів водневої енергетики та суперконденсаторів. Ідеться про поглиблене вивчення впливу ультракороткої лазерної обробки на формування інтерметалічних сполук, наноструктурованих порошків металів, а також про досягнення покращених електричних характеристик шляхом поєднання процесів лазерної нанотекстуризації, термовакuumної обробки та вплавлення графітових плівок, аби підтвердити перспективність таких матеріалів у системах зберігання та перетворення енергії. Особлива увага приділена вивченню впливу параметрів лазерної обробки, включаючи застосування середовища повітря та азоту, на підвищення чутливості, точності, стабільності, довговічності та енергетичної ефективності досліджуваних пристроїв. Такі підходи є перспективними для

сучасних технологій, зокрема в галузі екологічних та відновлюваних джерел енергії.

Завдання відповідно до поставленої мети виглядають наступним чином:

- дослідити процес формування наноструктур (ЛППС) на багат шарових системах Ti/Fe та визначити їхній вплив на утворення інтерметалідних фаз, здатних підвищувати чутливість до водню.
- Встановити залежність морфологічних та структурних характеристик ЛППС від параметрів лазерної обробки: енергії, тривалості імпульсу та середовища впливу.
- Оцінити ефективність лазерної модифікації алюмінієвих колекторів (з утворенням ЛППС у повітрі та азоті) для зниження міжфазного електрохімічного опору в суперконденсаторних системах.
- Розробити підхід до лазерного вплавлення вуглецевих шарів у поверхню алюмінію з метою створення композитних струмознімачів із високою провідністю та стійкістю до окиснення.
- Провести структурно-фазову, морфологічну та електрохімічну діагностику отриманих матеріалів (Ti/Fe, наноструктурованих порошків Ni, Co, NiCo та модифікованих Al-колекторів) і визначити перспективи їхнього застосування у водневій енергетиці та суперконденсаторах.
- встановити механізми формування та впливу ЛППС на електрофізичні та структурні параметри досліджуваних матеріалів.

Об'єкт дослідження – матеріали що потенційно цікаві для використання у водневій енергетиці та суперконденсаторах. А саме багат шарові інтерметалічні системи Ti/Fe, наноструктуровані порошки Ni, Co та NiCo, а також алюмінієві струмознімачі (колектори), що проходять фемтосекундну лазерну обробку (утворення наноструктур, вплавлення графіту тощо), з метою підвищення їхніх сенсорних, електрохімічних та каталітичних властивостей.

Предметом дослідження є зміни структурно-фазового складу, морфології та електрохімічних параметрів багат шарових систем Ti/Fe, наноструктурованих

порошків Ni–Co–NiCo та алюмінієвих колекторів після їх обробки ультракороткими лазерними імпульсами, а також оцінка впливу цих змін на сенсорні, каталітичні та акумуляційні характеристики сформованих матеріалів. Вплив лазерної обробки з формуванням ЛППС, зокрема в середовищі азоту, на структурні зміни, електрофізичні характеристики та механізми процесів у досліджуваних сенсорних і суперконденсаторних системах.

Методи дослідження – растрова електронна мікроскопія, енергодисперсійна спектроскопія, рентгенівська дифрактометрія, спектроскопія комбінаційного розсіювання світла, профілометрія поверхні, методи вимірювання електричного опору, імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, теоретичне моделювання, а також засоби математичної обробки й аналізу експериментальних даних.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше досліджено формування лазерно-індукованих періодичних структур (ЛППС) з періодом 650–750 нм на масивних Ti/Fe зразках завтовшки 60–80 мкм після фемтосекундної лазерної обробки в повітрі (час імпульсу 213 фс, довжина хвилі випромінювання 1030 нм, частота повторення імпульсів 600 кГц, енергія імпульсу 33 мкДж). Запропоновано 1D двотемпературну модель, яка пояснює локальний тепловий відгук, формування фази TiFe та механізм селективної абляції. Встановлено, що сформовані LIPSS забезпечують збільшення площі поверхні на 9% і демонструють стабільну періодичність навіть на поверхнях із початковими нерівностями, що підтверджує ефективність методу для створення контрольованих наноструктур у двокомпонентних системах.

2. Здійснено систематичне дослідження впливу середовища (повітря та дистильована вода) на формування наноструктурованих порошків Ni, Co та NiCo, отриманих шляхом фемтосекундної лазерної абляції без використання жодних стабілізаторів або хімічних реагентів. Запропонований підхід є екологічно безпечним, одноетапним і не потребує додаткової очистки або складної обробки. Встановлено, що синтез у водному середовищі сприяє збереженню металевої фази

(Ni — 81%, NiCo — 80%), тоді як у повітрі переважають оксидні фази (NiO — 92%, NiCoO і CoO — 100%). Для кобальту у воді зафіксовано переважання $\text{Co}(\text{OH})_2$ (65%) та Co_3O_4 (33%), що є перспективними фазами для каталітичних застосувань. Усі отримані порошки мають нанокристалічну структуру з розміром кристалітів 22–55 нм. Отримані результати демонструють придатність простого лазерного методу для формування багатозфазних наноматеріалів, придатних для ємнісних систем накопичення енергії, каталізу та технологій водневої енергетики.

3. Вперше встановлено, що лазерне формування ЛППС на алюмінієвих колекторах як у повітряному, так і в азотному середовищах забезпечує значне зменшення повного електрохімічного опору суперконденсаторної комірки (до 66,7–79,4 Ом у повітрі та до 12,8–24,0 Ом в азоті) порівняно з необробленою поверхнею (187,9 Ом). Виявлено покращення змочуваності: контактний кут знизився з $114,79^\circ$ до $19,95^\circ$ (ЛППС у повітрі) та $31,36^\circ$ (ЛППС у азоті). Профілометричний аналіз зафіксував зростання шорсткості поверхні (S_a з $58 \cdot 10^{-3}$ до $87 \cdot 10^{-3}$ мкм в атмосфері повітря та $87 \cdot 10^{-3}$ мкм в атмосфері азоту), що сприяє кращій адгезії електродного шару. Рентгенофазовий аналіз виявив збереження кубічної фази Al з незначним збільшенням параметра ґратки до $a = 4,0521 \text{ \AA}$ після обробки в атмосфері азоту, що свідчить про часткове розчинення атомів азоту в об'ємі металу. Це супроводжувалося зменшенням ступеня текстурованості (коефіцієнт Марча-Доллаза: $0,116 \rightarrow 0,243$), що підтверджує структурні модифікації поверхні без фазових перетворень. Отримані результати доводять ефективність ЛППС-модифікації як методу покращення електрохімічних характеристик струмознімачів.

4. Вперше досліджено можливість ефективного вплавлення графітового напилення в поверхню алюмінієвої фольги за допомогою фемтосекундної лазерної обробки як альтернативи традиційним методам створення металографітових композитів. У рамках експерименту встановлено, що зміна параметрів лазерного впливу (довжина хвилі, енергія імпульсу, крок сканування, швидкість) дозволяє точно контролювати процес вплавлення графіту, мінімізувати оксидацію та

забезпечити високу адгезію покриття. Зазначено, що використання другої гармоніки ($\lambda = 515$ нм) забезпечує менший рівень оксидації порівняно з $\lambda = 1030$ нм. Комплексний аналіз методом СЕМ, ЕДС, РФС і раманівської спектроскопії підтвердив зміну морфології, зниження текстурного ефекту поверхні, зникнення графітових піків у дифрактограмах і перехід графіту в аморфний стан. Було зафіксовано появу сигналу, характерного для Al_4C_3 , як можливого продукту взаємодії графіту з алюмінієм. Запропонований підхід є простим, одноетапним, екологічним і може бути використаний для створення вдосконалених струмознімачів у суперконденсаторах без застосування хімічних домішок або додаткових етапів обробки.

Практичне значення одержаних результатів полягає в розробці простих, екологічно чистих та ефективних лазерних методів модифікації поверхонь металів і створення наноструктурованих матеріалів, які можуть бути безпосередньо використані для виготовлення струмознімачів суперконденсаторів, каталітичних електродів та інших елементів систем накопичення й перетворення енергії. Запропоновані підходи, зокрема фемтосекундна лазерна абляція для синтезу наноструктурованих порошків Ni, Co та NiCo у воді й повітрі, лазерне формування ЛППС на алюмінієвих фольгах у різних середовищах, а також лазерне вплавлення графітового шару в алюміній, є одноетапними та не потребують використання хімічних реагентів або складної подальшої очистки. Такі методи забезпечують покращену адгезію, зменшення електрохімічного опору, контрольований склад і морфологію поверхні, що робить їх придатними для промислового впровадження у виробництво електродів нової генерації.

Особистий внесок здобувача полягає у: плануванні та реалізації методів лазерної модифікації поверхонь досліджуваних матеріалів та підборі оптимальних режимів обробки; проведенні аналізу та інтерпретації результатів растрової електронної мікроскопії, енергодисперсійної спектроскопії та рентгенівського фазового аналізу; вимірюванні та інтерпретації даних спектроскопії комбінаційного розсіювання світла; аналізі результатів вимірювання електричного

опору та циклічної вольтамперометрії досліджуваних зразків; теоретичному моделюванні фізичних процесів лазерної взаємодії з поверхнею матеріалів; візуалізації отриманих експериментальних даних, написанні й оформленні наукових публікацій за результатами досліджень.

РОЗДІЛ 1. ОСНОВИ ФУНКЦІОНУВАННЯ ТА ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРИНЦИПИ ЛАЗЕРНОЇ МОДИФІКАЦІЇ СЕНСОРНИХ І СУПЕРКОНДЕНСАТОРНИХ СИСТЕМ

1.1. Актуальність та перспективні застосування лазерно-індукованих структур у сучасних технологіях

1.1.1. Розвиток лазерних технологій та їх потенціал у модифікації поверхні матеріалів

У сучасній науці та промисловості модифікація поверхні матеріалів відіграє ключову роль у створенні високоефективних пристроїв для сенсорики, енергетики, біомедицини та електроніки. Одним із найбільш перспективних методів, що дозволяє з високою точністю змінювати морфологічні, фізико-хімічні та електричні характеристики матеріалів, є піко-фемтосекундна лазерна обробка (ПФЛО). Завдяки можливості точкового впливу без значного нагріву, цей метод відкриває широкі можливості для створення наноструктурованих поверхонь, оптимізованих для конкретних функціональних застосувань.

Винайдення лазера є одним із найважливіших наукових відкриттів через його фундаментальний вплив на різні галузі науки, технології та повсякденне життя. Вони відкрили нові можливості для досліджень в різних областях, таких як спектроскопія, фізика плазми, атомна і молекулярна фізика. Завдяки лазерам можливо спостерігати швидкі та мікроскопічні процеси, що раніше були недосяжними. Вони стали невід'ємною частиною медицини, зокрема в офтальмології (корекція зору), хірургії (безкровні операції) та дерматології (лікування шкірних захворювань). Вони дозволяють проводити точні процедури з мінімальним пошкодженням навколишніх тканин. Лазери є основою сучасних технологій зберігання і передачі інформації. Вони використовуються у волоконно-оптичних системах, що забезпечують високу швидкість і надійність передачі даних на великі відстані, а також у зчитуванні компакт-дисків та інших оптичних накопичувачів. Лазери дозволили експериментально перевіряти багато аспектів

квантової механіки і стали ключовими інструментами у розробці квантових комп'ютерів, які можуть змінити майбутнє обчислювальних технологій. Лазери активно застосовуються у військових і космічних технологіях. Вони використовуються для високоточної навігації, лазерного наведення на ціль, а також в системах зв'язку та навігації в умовах космосу. Навіть промислову металургію неможливо зараз уявити без лазерів, за допомогою яких проводяться такі операції, як різка, гравіювання, свердління, зварювання та гартування матеріалів.

Лазери стали фундаментальними інструментами, який вплинув на всі аспекти сучасного життя, на рівні з винайденням парової машини та конвеєрної системи. І з кожним роком лазерні технології продовжують відкривати нові горизонти в науці, інженерії та техніці. Винайдення лазера підштовхнуло до розвитку таких технологій, які раніше були лише в уяві науковців, відкривши нову еру у наукових дослідженнях і практичних застосуваннях.

Важливим науковим та інженерним досягненням у лазерних технологіях було винайдення технології “чірпованого” імпульсного підсилення (ЧІП) [1]. За це відкриття у 2018 році Джерард Муру та Донна Стрікланд були нагороджені Нобелівською премією з фізики [2]. Принцип роботи ЧІП (рис. 1.1) включає розтягнення короткого лазерного імпульсу в часі за допомогою дзеркальних решіток, його підсилення, а потім стиснення назад, що дозволяє уникнути пошкодження оптичних компонентів через високу потужність [3]. Завдяки цьому методу стало можливим генерувати імпульси з тривалістю всього в кілька фемтосекунд. Ця технологія стала основою для сучасних фемтосекундних лазерів, які сьогодні використовуються у багатьох наукових дослідженнях, а також у таких галузях, як медицина, мікрообробка матеріалів та фундаментальні дослідження в фізиці та хімії [4].

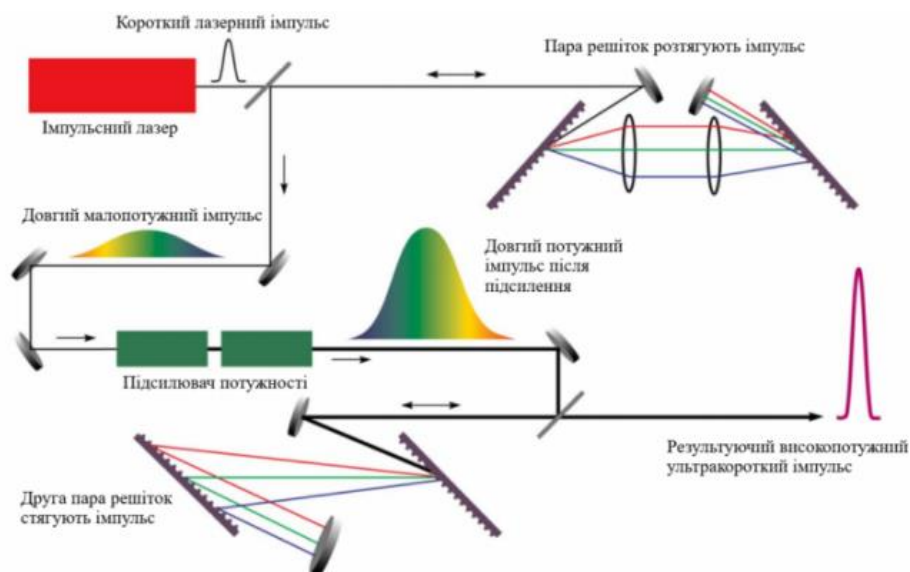


Рис.1.1. Основний принцип утворення ультракороткого лазерного імпульса [3]

Однією з властивостей взаємодії ультракоротких лазерних імпульсів з поверхнями твердих матеріалів – є утворення лазерно індукованих періодично поверхневих структур (ЛІППС). Вперше їх було виявлено та описано Бірнбаумом ще у 1965 році (Рис. 1.2). За допомогою рубінового наносекундного лазера він досліджував взаємодію лазерного випромінювання з твердими поверхнями та спостерігав утворення періодичних наноструктур [5]. Його відкриття стало основою для подальших досліджень явища ЛІППС, які набули значного розвитку в 1980-х роках із появою більш потужних і короткоімпульсних лазерів, включаючи фемтосекундні лазери.

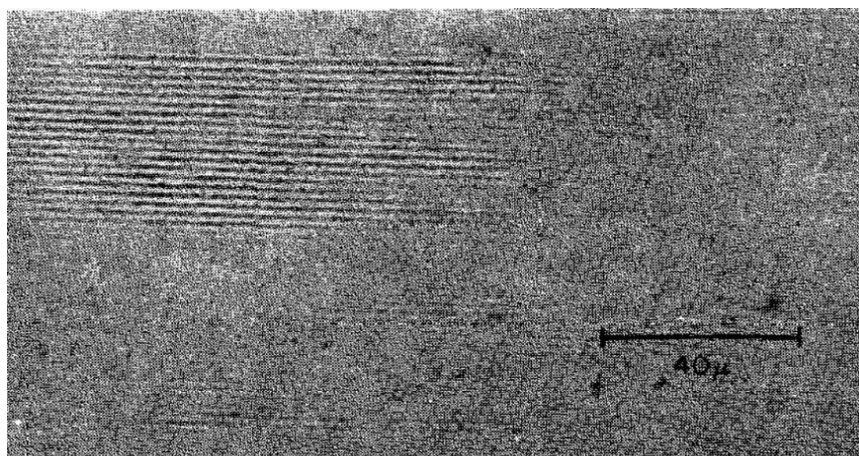


Рис.1.2. Утворені пошкодження на кремнії виявлені Бірнбаумом [5].

І з кожним роком кількість публікацій пов'язаних з цією перспективною темою, утворення та застосування ЛППС, тільки збільшується [4]. Вони формуються внаслідок взаємодії лазерного випромінювання з поверхневою плазмою та мають значний вплив на зміну оптичних, електрохімічних і механічних характеристик матеріалів. Саме завдяки ЛППС можна покращити адгезійні, змочувальні та каталізаторні властивості поверхонь, що є особливо важливим у таких галузях, як сенсорика та енергозберігаючі технології [3, 4, 6].

Сучасні дослідження свідчать, що ЛППС можуть бути сформовані на широкому спектрі твердих матеріалів, зокрема металах [7-21], напівпровідниках [5, 22-25], діелектриках [26-30], полімерних основах [31, 32] та керамічних зразках [33]. Цей підхід наноструктурування має помітні переваги над технологіями, що базуються на напиленні, нанодруці, хімічному чи плазмовому травленні, хімічному осадженні з газової фази, а також над оптичною чи фізичною літографією, оскільки пропонує швидкий, економічний та одноступеневий процес із продуктивністю, сумісною з промисловими стандартами.

Крім того вже показано, що використання ПФЛО дозволяє суттєво покращити характеристики електродних матеріалів для суперконденсаторів, підвищуючи їхню питому поверхню, електрохімічну стабільність та швидкість заряджання [8, 34]. Аналогічно, у сенсорах лазерно-модифіковані поверхні забезпечують вищу чутливість і селективність завдяки змінам у структурі та складі матеріалу. Також було показано ефективність ЛППС в різних сферах застосування, включаючи сонячні елементи [4, 23], забарвлюючі метали [6, 7, 9, 10, 27], плазмоніку [11, 35], трибологію [6, 12-15] та змочуваність [6, 16, 17, 28].

ЛППС та інші лазерно-індуковані структури (ЛІС), сформовані за допомогою ПФЛО, поки що не отримали широкого поширення у промисловості. Проте, завдяки здатності керувати поверхневими характеристиками матеріалів (шорсткістю, адгезією, змочуваністю, корозійною стійкістю, трибологічними властивостями, зносостійкістю, твердістю та оптичними параметрами), вони

демонструють значний потенціал для впровадження в різні галузі промисловості й науки.

1.1.2. Перспективні застосування ЛПС та ЛППС у сучасних технологіях

Технології ЛПС і ЛППС дозволяють створювати поверхні з чітко визначеними властивостями без використання складних вакуумних технологій чи у процесі літографії з використанням маски. Завдяки керованому впливу лазерного випромінювання можна змінювати топографію поверхні, контролюючи при цьому її хімічний склад і навіть фазовий стан матеріалу [3,4,6].

У галузі оптики та фотоніки ЛПС успішно застосовуються для створення антивідбивальних і протиблікових поверхонь, що покращує ефективність сенсорів та оптичних пристроїв [6, 23]. Наприклад за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) було показано, що за допомогою циркулярно поляризованих ультракоротких лазерних імпульсів можна сформувати самоорганізовані наноструктури на поверхні скла SiO_2 , імітуючи мікроструктуру крил прозорих метеликів (рис. 1.3). В результаті така поверхня ефективно знижує відбиття у видимому та ІЧ-діапазонах [29]. Структури були створені на поверхні за допомогою 15 циркулярно поляризованих лазерних імпульсів з довжиною хвилі $\lambda = 1026$ нм, частотою повторення 1 кГц і тривалістю імпульсу 170 фс, з густиною енергії (флюенсом) $6,8 \text{ Дж см}^{-2}$. Автори дослідили відбивання при утворених структурах як з однієї сторони, так і з обох.

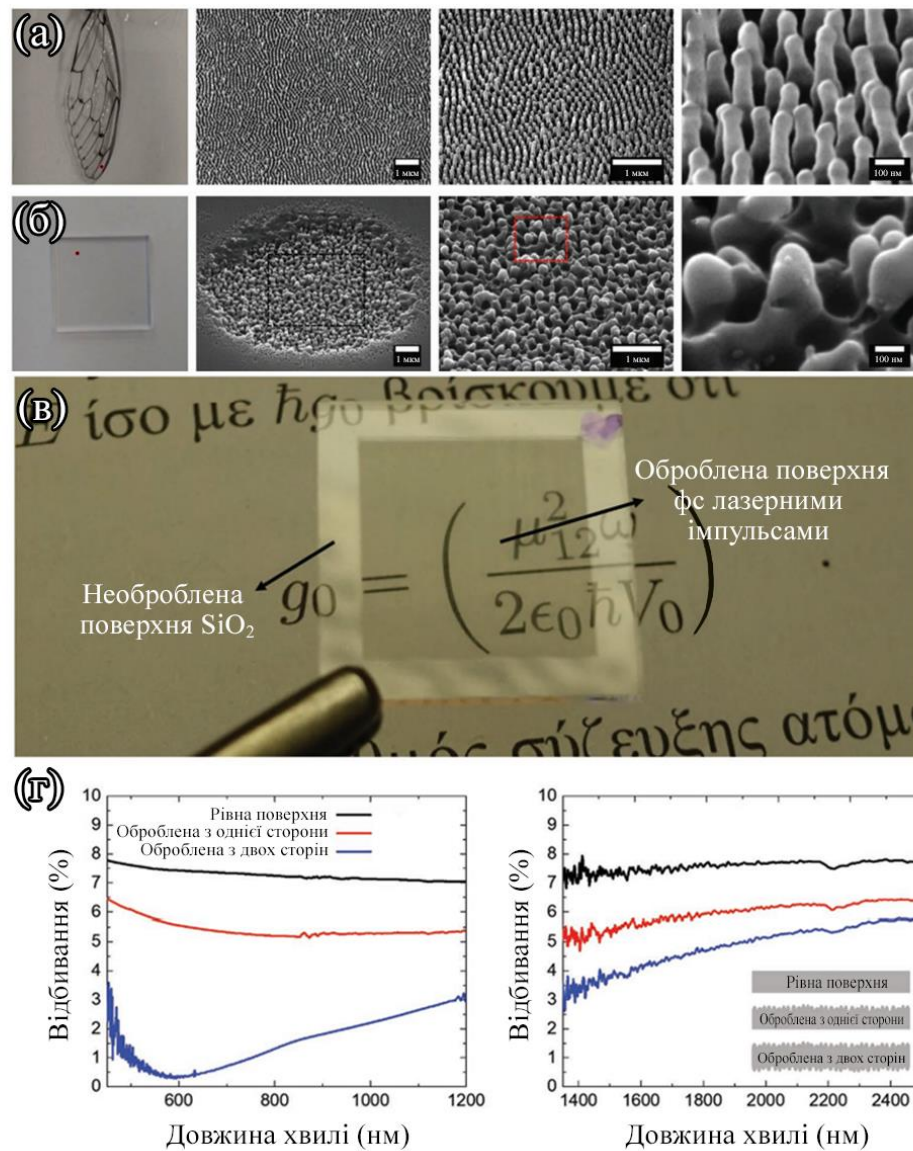


Рис. 1.3. Антиблікова поверхня на склі SiO₂ та її порівняння з крилом цикади. Де (а) і (б) – відповідні СЕМ-зображення (з нахилом 45°) прозорої антиблікової області при різних збільшеннях крила «Cicada Cretensis» та пластини з плавленого кремнезему; (v) – фотографія обробленого зразка; (г) – спектри відбиття світла [29].

Крім того, слід зазначити що змінивши морфологію за допомогою ЛППС можна вплинути на оптичні властивості поверхні матеріалу спричиняючи колоризацію [6, 7, 9, 10, 27]. Цей ефект виникає через взаємодію світла з нанорельєфом, що формується під дією фемтосекундної лазерної обробки (рис. 1.4).

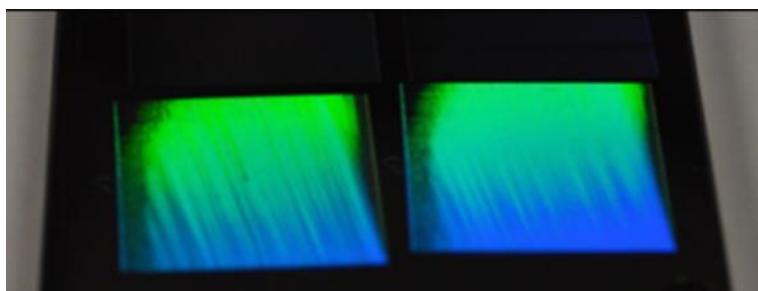


Рис.1.4. Колоризація на поверхні нержавіючої сталі AISI 316 L покритої високорегулярним ЛППС в умовах кімнатного освітлення лабораторії [7].

Основний механізм колоризації пов'язаний з дифракцією світла на періодичних структурах. Коли біле світло падає на таку поверхню, різні довжини хвиль по-різному відбиваються або розсіюються, що призводить до появи структурного забарвлення. Відтінок кольору залежить від геометрії ЛППС, а також від кута падіння та спостереження світла.

Колоризація на основі ЛППС може знайти застосування у візуальній маркуванні, захисті від підробок та естетичних покриттях для декоративних елементів (рис. 1.5) [6, 9].

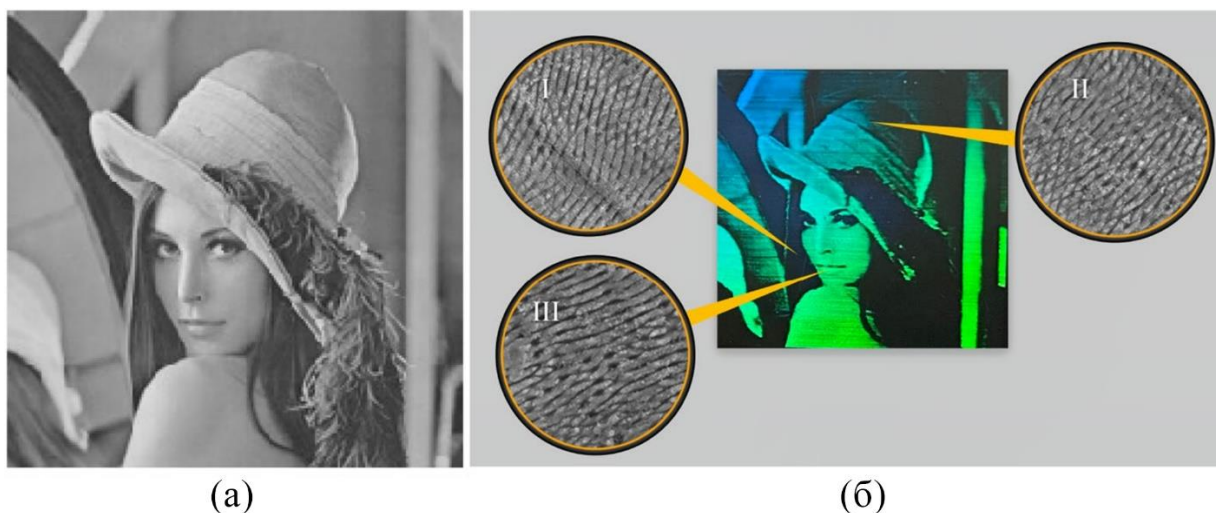


Рисунок 1.5. Растрове зображення, яке використовується для запису квазіголограм (а). Записана голограма з виділеними ділянками низького (I), середнього (II) і високого рівня яскравості (III) (б) [9].

У сфері енергетики ЛППС сприяють підвищенню ефективності сонячних панелей завдяки зменшенню відбиття світла та втрат енергії [4]. Вони також застосовуються для створення фотокаталітичних матеріалів для отримання водню та оптимізації теплообміну завдяки збільшеній площі поверхні [18].

ЛПС активно використовуються в сенсорах різного типу, включаючи газові [19-21], біологічні [32, 36] та оптичні пристрої [10]. Створення мікро- та наноструктур на поверхні суттєво покращує чутливість, селективність та стабільність сенсорних елементів.

Важливим аспектом є також контроль змочуваності поверхні, що дозволяє ефективніше іммобілізувати біомолекули в біосенсорах [36].

В галузі біомедицини ЛПС використовуються для створення високочутливих сенсорів, біосумісних імплантатів [37] та антибактеріальних, або пробактеріальних покриттів [36]. Завдяки фемтосекундній лазерній обробці стає можливим точне модифікування поверхонь для підвищення адгезії клітин, остеоінтеграції, а також створення гнучких електродів для медичного моніторингу в реальному часі. Крім того, фемтосекундні лазери знайшли широке застосування у хірургії для точної, майже «безтеплової» обробки та різки тканин [38].

Фізико-механічні властивості матеріалів також значно покращуються завдяки ЛПС. У попередніх дослідженнях модифікація поверхні титанових сплавів, зокрема VT6, шляхом нанесення гідроксиапатитних покриттів демонструвала суттєве покращення корозійної стійкості та біосумісності матеріалу [39, 40]. Подібним чином, формування ЛППС дозволяє змінювати морфологію поверхні металів для покращення їх функціональних властивостей підвищувати твердість [13], зносостійкість [14], корозійну стійкість матеріалів [15] та зменшувати тертя між поверхнями [12]. Також можна значно збільшити адгезію поверхні (рис. 1.4), що має значення для антикорозійних покриттів, медичних імплантів та біосенсорів [16].

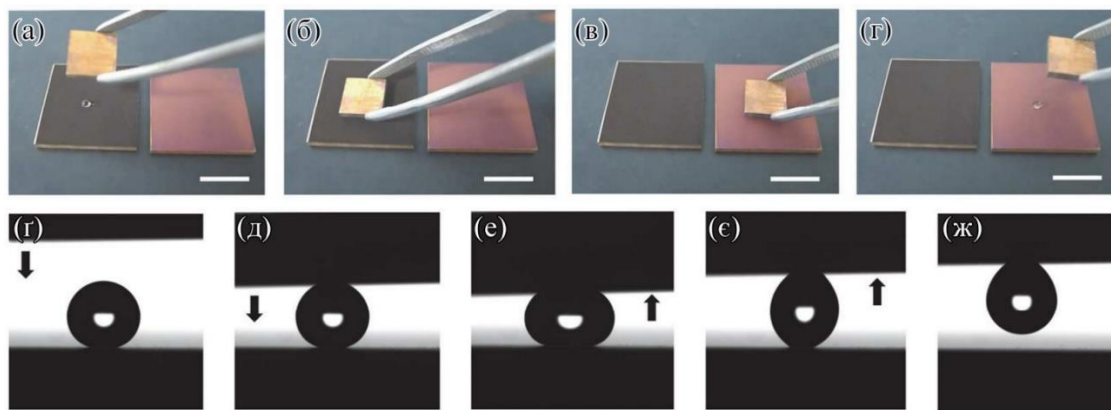


Рис. 1.4. Перенесення краплі за допомогою супергідрофобних поверхонь. (а-г) Фотографії експериментального процесу транспортування краплі води об'ємом 50 мкл. (г-ж) Нижня пластинка має супергідрофобну поверхню з низькою адгезією, а верхня пластинка – супергідрофобну поверхню з високою адгезією. Стрілка вказує напрямок руху верхньої пластинки [16].

ЛПС дозволяють створювати поверхні з самоочищувальними [6, 16], антиобмерзальними [17] та антизапотівальними [28] властивостями, що цікаві для застосування у промисловості та транспорті.

Залежно від параметрів лазерної обробки на поверхні можуть виникати супергідрофобні поверхні, створені за допомогою ЛПС. Такий рельєф істотно зменшує реальну площу контакту краплі води із твердою фазою, підвищуючи контактний кут до 150° і більше. Як наслідок, краплина поводить себе майже як куля, котра мінімально торкається поверхні та легко забирає із собою механічні домішки — пил, частинки органічного походження та мікроскопічний бруд. Крім того за допомогою утворення супергідрофобності можна надати антиобмерзальні властивості поверхням матеріалів [17]. Наприклад, автори роботи [17] вивчали можливість створення поверхонь із антильодовими властивостями. Для цього вони використали нержавіючу сталь марки 316L, на якій утворили ЛППС з метою надання їй супергідрофобних властивостей, після чого нанесли шари смоли з різними товщинами - від 20 до 100 мкм. Експериментальні результати продемонстрували, що крапля води значно довше залишалася незамерзлою на обробленій поверхні, порівняно з вихідною необробленою поверхнею (рис. 1.5).

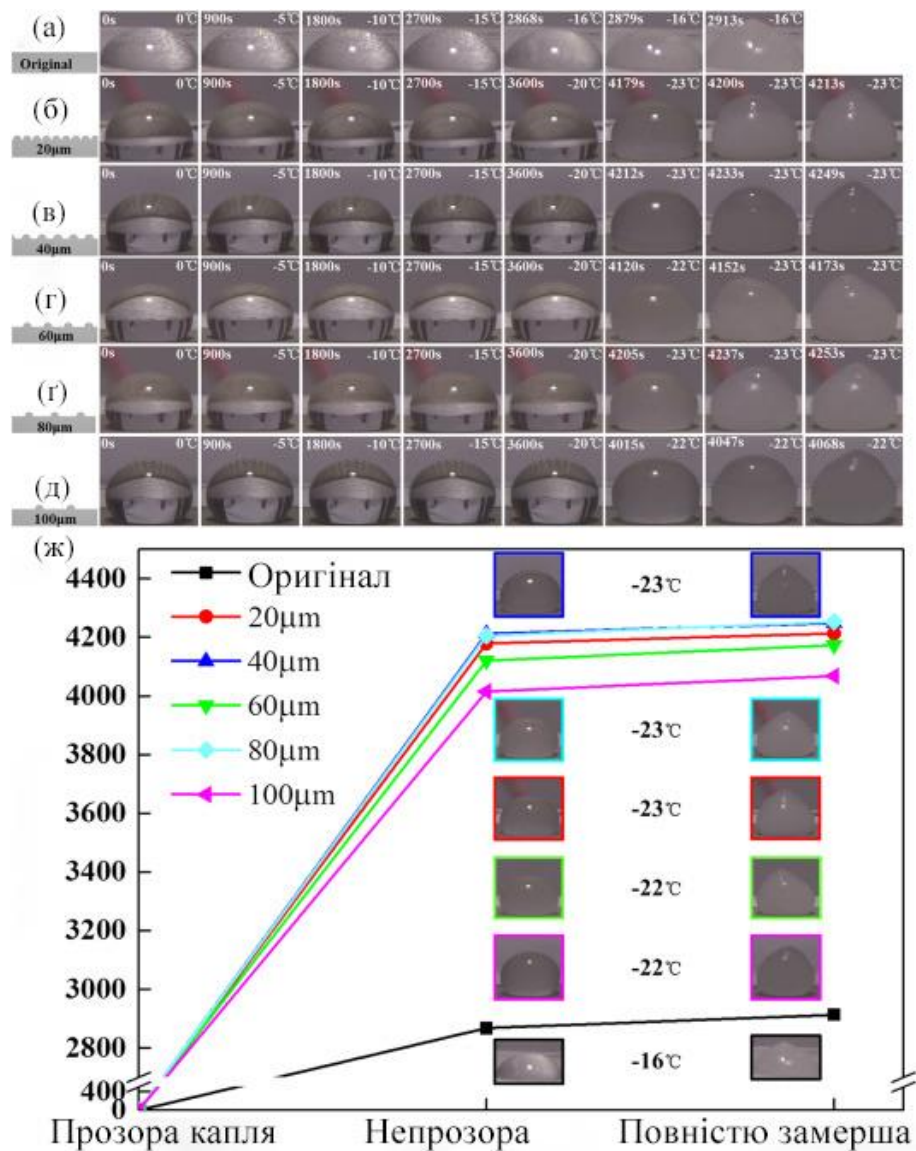


Рис. 1.5. Спостереження за краплями води, що замерзли на (а) необробленій поверхні та на супергідрофобних поверхнях, модифікованих ЛППС із нанесенням смол різної товщини: (б) 20 мкм; (в) 40 мкм; (г) 60 мкм; (г) 80 мкм; (д) 100 мкм. (ж) Зведені дані щодо часу та температури замерзання крапель на необробленій та лазерно-оброблених поверхнях [17].

Ключова ідея полягає в тому, що керований нанорельєф на поверхні обмежує контакт водяної краплі з матеріалом, завдяки чому крапля або скочується до того, як встигає замерзнути, або ж потребує істотно менше енергії для її видалення. У випадку утворення льоду енергія адгезії між льодом та матеріалом також знижується внаслідок малої площі реального контакту. В аеродинамічних системах

(лопаті турбін, авіаційні крила, повітряні гвинти) це означає, що краплі води, які осідають на поверхню, швидко відриваються під час обтікання потоком повітря. Відповідно, ймовірність того, що вони встигнуть перейти в тверду фазу й утворити шар льоду, значно нижча порівняно з гладкими поверхнями [17].

Також за допомогою ЛІС можна забезпечити виражений антизапотівальний ефект шляхом регулювання змочуваності й топографії поверхні (рис. 1.6). Одним із найбільш дієвих механізмів для запобігання конденсації у вигляді окремих краплин є перетворення поверхні на супергідрофільну. За такого підходу вода, що осідає у формі конденсату, миттєво розтікається тонким шаром, а не агрегує у вигляді мікрокрапель. Оскільки дрібні краплини здатні значно розсіювати чи заломлювати світло, їх відсутність забезпечує поліпшення оптичних характеристик матеріалу, запобігаючи ефекту «запотівання» [28].

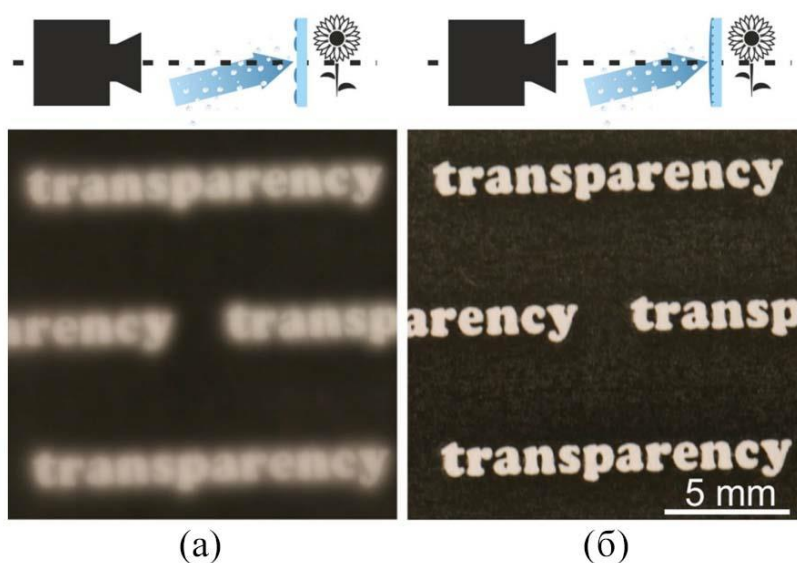


Рис. 1.6. Візуальне сприйняття текстової сторінки, зображеної крізь чисте (а) та лазерно структуроване скло проти запотівання (б) у зволоженому стані [28].

У сфері електроніки та напівпровідників ЛІС забезпечують локальну модифікацію електропровідності, створення наноструктурованих електродів, а також покращують теплофізичні властивості електронних компонентів [41, 42]. Вони також знаходять застосування у МЕМС (мікроелектромеханічних системах)

для створення складних геометрій [43], високочутливих сенсорів та гнучких електродів, що відкриває нові можливості для несучої електроніки та біосумісних пристроїв.

Крім того, ЛППС успішно застосовуються у сфері накопичення та зберігання енергії, покращуючи електрохімічні властивості електродів у батареях, конденсаторах та суперконденсаторах [8, 34, 44]. Структурування поверхні дозволяє оптимізувати взаємодію між електродами та електролітом, що забезпечує високу ефективність, швидкість зарядки та тривалий термін служби.

Таким чином, лазерно-індуковані структури представляють собою потужний інструмент для створення нових функціональних поверхонь і матеріалів у широкому спектрі сучасних технологій, включаючи оптику, фотоніку, біомедицину, сенсорику, електроніку та енергетику, з потенціалом для подальшого розвитку і широкого практичного застосування.

1.1.3. Актуальність виготовлення наночастинок методом абляції

Мікро-нано структуровані порошки, виготовлені методом лазерної абляції, також можна віднести до категорії ЛПС. Вони вже широко використовувалися в низці досліджень для отримання наночастинок різних матеріалів із заданими характеристиками у різних середовищах, як у рідинних, так і у газоподібних [3, 45]. Наприклад, за допомогою лазерної абляції отримували металеві наночастинки (срібла, золота, міді, титану) для вивчення їхніх антибактеріальних та протипухлинних властивостей у медицині [46]. Цей метод також застосовували для створення наночастинок, що використовуються як ефективні каталізатори в хімічних реакціях, зокрема для розкладання органічних забруднювачів, або воднювання сполук [47, 48].

Окрім того, лазерна абляція активно застосовувалася для формування напівпровідникових наночастинок (кремній, германій, селеніди кадмію та цинку), які досліджувалися для створення світлодіодів, сонячних елементів і фотосенсорів із покращеними властивостями [49]. У сфері сенсорики цей метод застосовували

для створення наночастинок металоксидів, які мають чутливість до газових молекул та можуть використовуватися для виявлення небезпечних газів і летких органічних сполук [47, 48].

Лазерною абляцією отримували також вуглецеві наночастинок (нанографіти, графенові структури, карбонові наноточки), які досліджувалися в оптоелектроніці, біовізуалізації, діагностиці та адресній доставці лікарських засобів [50]. Також цей метод використовували для створення магнітних наночастинок (наприклад, заліза, фериту кобальту чи нікелю) для біомедичних застосувань – зокрема, в магнітній гіпертермії, магнітно-керованій доставці ліків, а також у магнітно-резонансній томографії як контрастні речовини [51, 52].

Таким чином, завдяки широкому спектру можливостей регулювання властивостей наночастинок, метод лазерної абляції набув популярності серед дослідників і дозволив отримати матеріали з високою чистотою і чітко визначеними характеристиками для різноманітних фундаментальних та прикладних досліджень у фізиці, хімії, біології, медицині, сенсоріці та матеріалознавстві.

1.2. Взаємодія надкоротких лазерних імпульсів з твердими матеріалами

1.2.1. Особливості взаємодії ультракоротких лазерних імпульсів із твердими матеріалами

Взаємодія ультракоротких (фемто- або пікосекундних) лазерних імпульсів із твердими матеріалами істотно відрізняється від взаємодії з більш тривалими (наносекундними чи мікросекундними) імпульсами. Основна відмінність полягає в тому, що процеси поглинання, нагрівання та зміни у матеріалі відбуваються на часових шкалах, коротших за характерний час теплової дифузії та релаксації збуджених електронів у ґратку [3, 22].

Через надкоротку тривалість імпульсу енергія поглинається швидше, ніж активуються традиційні механізми теплопровідності. Під дією піко- та

фемтосекундних імпульсів створюється фактично «миттєвий» спалах енергії в поверхневому шарі, що забезпечує високу локалізацію зони впливу (рис. 1.7).

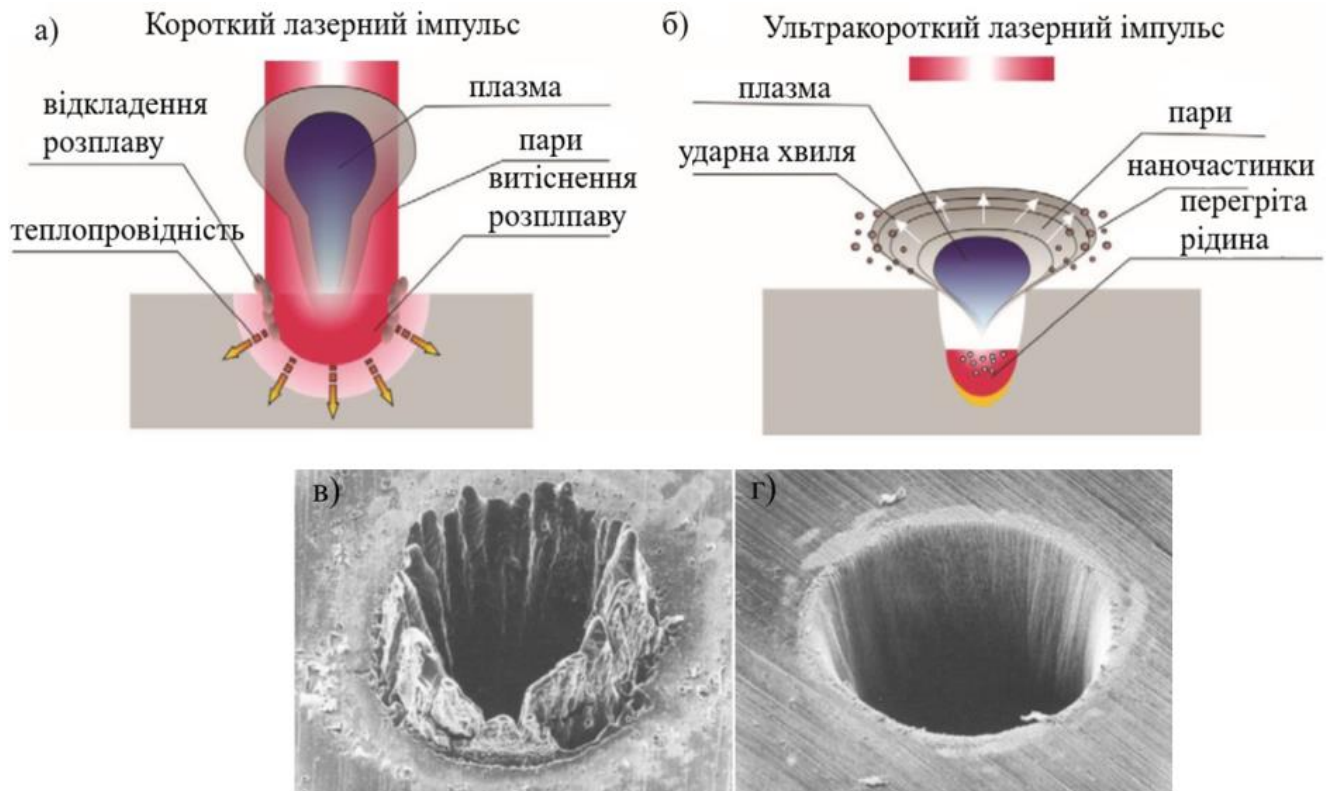


Рис. 1.7. Схематичне зображення механізмів лазерної абляції для двох типів лазерних імпульсів: (а) для імпульсів тривалістю у мікро-наносекундному діапазоні; (б) для імпульсів ультракороткої тривалості (піко-фемтосекундний діапазон) [53]. Абляція на сталевій поверхні: (в) результат обробки сталі після впливу 10 000 наносекундних імпульсів з тривалістю 3,3 нс та густиною енергії 4,2 Дж/см² [54]; (г) результат обробки після впливу 10 000 фемтосекундних імпульсів із тривалістю 200 фс та густиною енергії 0,5 Дж/см² [54].

У звичайному режимі, коли матеріал нагрівається повільно, електрони та іони встигають обмінюватися енергією й підтримувати спільну температуру [3, 53]. Однак за ультракороткого лазерного впливу спочатку енергію поглинають електрони, які нагріваються до значно вищої температури, тоді як решітка (іони) залишається близькою до початкових значень температури. Цей процес нагрівання описується двотемпературною моделлю передачі тепла. Що є одним із

найпоширеніших описів надшвидких процесів у металах та інших твердих тілах. Вона базується на тому, що після поглинання імпульсу електронна підсистема й іонна гратка залишаються «відв'язаними» за температурою через обмежену швидкість передачі енергії від електронів до іонів.

Ультракороткий імпульс концентрує енергію в електронах, які перегріваються до дуже високих температур, тоді як іони залишаються майже на початковому рівні. Це призводить до виникнення феномену «гарячого електронного газу», коли електрони на порядок часу (фемто- чи десятки пікосекунд) суттєво «гарячіші» за гратку.

Двотемпературна модель описує енергообмін між електронною та іонною підсистемами через два рівняння – для температури електронів і температури гратки [21, 22, 55-58].

Отже, коли ультракороткий лазерний імпульс досягає поверхні матеріалу, його фотони взаємодіють з електронами через механізми поглинання фотонів та лавинної іонізації. У випадку металічних матеріалів, наявність вільних електронів полегшує поглинання енергії лазера. У напівпровідників та діелектриків цей процес вимагає більшої енергії через широку заборонену зону, але за достатньої інтенсивності випромінювання відбуваються багатофотонні процеси поглинання, що забезпечують необхідний рівень іонізації [3, 22].

Захоплена лазером енергія миттєво передається електронній підсистемі, що призводить до різкого підвищення температури електронів (T_e) до значно вищих значень порівняно з іонною підсистемою (T_L). Цей процес відбувається на фемтосекундних шкалах часу, які настільки короткі, що електрони не встигають одразу передати енергію іонній решітці. Внаслідок цього виникає розрив у температурі між двома підсистемами.

Протягом наступних піко- або десятків піко-секунд, електрони починають передавати свою енергію іонній підсистемі через зіткнення. Цей процес описується константою електрон-решіткового обміну енергією (G_{eL}). Поступове зростання

температури решітки досягне певного порогу, що залежить від матеріалу та параметрів лазерного опромінення.

Якщо енергії достатньо, локальна температура решітки перевищує температуру плавлення або кипіння матеріалу, що веде до утворення плазми та інтенсивних фазових переходів. У випадку металів це може призвести до миттєвого плавлення та подальшої сублімації поверхневого шару. У напівпровідниках та діелектриках утворюється плазма за рахунок багатофотонного поглинання (процес коли електрон поглинає більше одного фотона для переходу у зону провідності), яка розширюється від поверхні, спричиняючи абляцію.

При певних умовах опромінення (кут падіння, поляризація, енергія імпульсу) виникають інтерференційні та плазмонні хвилі, та явища самоорганізації нагрітої речовини, що можуть призвести до нерівномірного поглинання енергії, та/або нерівномірного розправу та кипіння матеріалу [3]. Після завершення лазерного імпульсу матеріал швидко охолоджується. Це призводить до затвердіння та стабілізації морфології поверхні в близькому стані, до того, якою вона була під час обробки, формуючи мікро- нанорельєф. Регулюючи певні параметри лазерної обробки можна досягти, як хаотично утворених, так і періодичних структур на поверхні матеріалу, що можуть змінювати властивості поверхні обробленого зразка.

Взаємодія ультракоротких лазерних імпульсів з матеріалом значною мірою залежить від фізичних властивостей самого матеріалу, таких як теплопровідність, електропровідність, структура кристалічної решітки та механічні властивості. Метали, напівпровідники, діелектрики та полімери реагують на лазерне опромінення різними шляхами, що визначає характер утворених мікро- наноструктур та їхні властивості.

Підсумовуючи, можна зазначити що, при поглинанні матеріалом ультракороткого лазерного імпульсу, першим «на себе» приймає енергію електронний газ (модель двох підсистем це добре ілюструє). Електрони нагріваються настільки швидко, що їхня температура на фемто- чи піко-секундних

шкалах суттєво перевищує температуру іонів ґратки. Потім, упродовж наступних десятків або сотень пікосекунд, частина цієї енергії передається іонам, які «наздоганяють» електронну підсистему за температурою. Якщо при цьому в локальній зоні накопичується достатньо енергії, поверхневий шар миттєво переходить у плазмовий, або пароподібний стан (процеси абляції та сублімації). Залежно від того, наскільки різким є цей перехід і якою мірою процес відбувається впорядковано чи хаотично, матеріал може «вириватися» доволі рівномірно, або ж формувати характерні наноструктури й мікрорельєф.

1.2.2. Теорія утворення ЛППС та інших ЛС

Якщо говорити про утворення ЛППС чи подібних нанорельєфів, то їхня поява найчастіше пов'язана з інтерференційними явищами та плазмонними резонансами на поверхні. Процес може бути ускладнений багатofакторними ефектами, такими як:

- локальне рекристалізаційне «затікання» розплаву в певні зони,
- інтерференція відбитої й падаючої хвилі (якщо кут падіння та поляризація налаштовані відповідним чином),
- швидке переохолодження й «застигання» розплавленої фази з утворенням наноребер чи «гребінців».

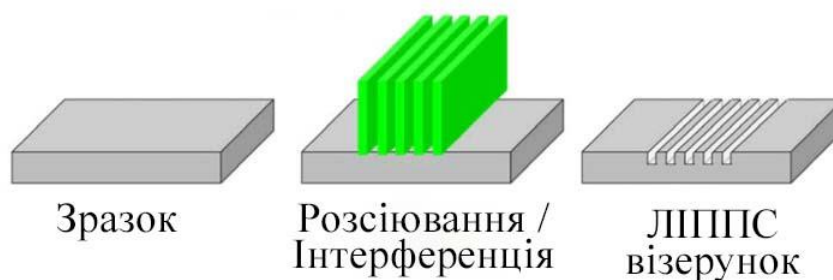
Слід зазначити, що, впорядковане наноструктурування відбувається не завжди. Якщо інтенсивність і параметри імпульсу підібрані так, що немає яскраво вираженої інтерференції чи необхідних плазмонних умов, а також якщо відбувається багаторазова швидка абляція без проміжного «переходу в регулярне плавлення-застигання», матеріал може просто рівномірно «зніматися» шарами або ж утворювати хаотичний рельєф. Натомість у режимах, де збуджуються поверхневі хвилі (зокрема плазмонні) й розплавлений шар має час сформувати періодичні структури, утворюються характерні нанорельєфи — це і є типовий випадок ЛППС чи більш складних поверхневих наноструктур.

Утворення ЛППС, чи інших наноструктур утворених надкороткими лізерними імпульсами, є надзвичайно складним процесом на який впливає велика кількість факторів. Через це є безліч теорій їхнього утворення, які можна поділити на дві основні групи (Рис.1.8) [59]:

- I. Електромагнітні теорії – теорії що описують поглинання оптичної енергії у твердому тілі (Рис.1.8.a);
- II. Теорії реорганізації речовини – теорії що засновані на перерозподілі поверхні речовини (Рис.1.8.b).

Ці підходи опису формування ЛПС не є взаємно виключними, а скоріше доповнюють один одного, забезпечуючи комплексне розуміння процесів їхнього формування.

(a) Електромагнітна модель утворення ЛППС



(б) Модель реорганізації речовини

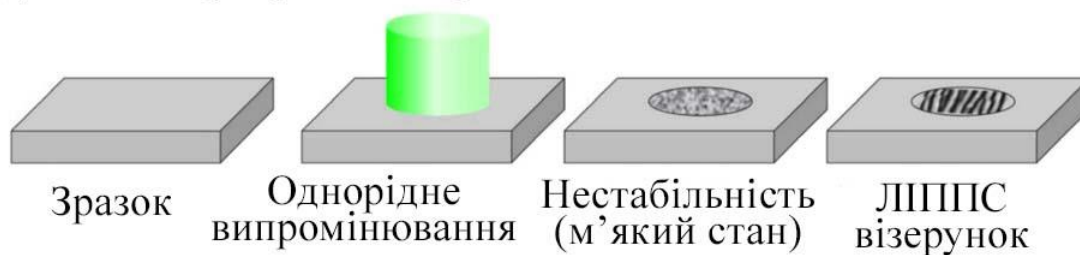


Рис. 1.8. Схематичне представлення головних механізмів утворення ЛППС:
(a) за електромагнітною теорією та (б) згідно моделі структурної перебудови матеріалу [59].

Електромагнітні ефекти насамперед пов'язані з локальним розподілом електромагнітного поля на поверхні, інтерференційними нанорельєфами, утворенням поверхневих плазмонів і багатофотонним поглинанням. Ці чинники

визначають первинний рельєф за рахунок стоячих хвиль та плазмонних резонансів, формуючи зони з підвищеним чи зниженим поглинанням. У таких системах (наприклад, у разі типової ЛППС) динаміка плавлення та застигання може бути настільки швидкоплинною, що формування поверхневого рельєфу пояснюють насамперед електромагнітними процесами, нехтуючи розгорнутими фазовими переходами.

Водночас, за високих енергій опромінення й великої кількості імпульсів на одиницю площі, поверхня не встигає охолонути між послідовними імпульсами, і домінують процеси кипіння, випаровування та повторного застигання розплавлених ділянок. У цьому режимі, відомому, зокрема, за формуванням так званих “бобишок” (нанорозмірних чи мікророзмірних виступів), реорганізаційні явища, такі як плавлення, сублімація та рекристалізація стають настільки масштабними, що роль електромагнітних ефектів у створенні кінцевої топографії помітно знижується. Поверхня перебуває у розплавленому стані достатньо довго для виникнення мікробульбашок, ямок і нерівностей, які після застигання визначають остаточний рельєф.

Ключовим фактором є також теплопровідність матеріалу: якщо вона висока, тепло легко передається вглиб, тож розплавлений шар охолоджується дуже швидко, залишаючи менше часу для перебудови структури в рідкій фазі. Унаслідок цього нанорельєфи можуть сформуватися нерівномірно, а об’ємна абляція зменшуватися. Натомість за низької теплопровідності поглинена енергія довше утримується поблизу поверхні, посилюючи випаровування, плавлення та капілярні ефекти, які “підтягують” розплавлений шар до стабільнішої форми, знижуючи кількість дефектів [26].

Не варто забувати про твердість, а також про температури плавлення та кипіння. Високотверді матеріали з високими температурами фазових переходів потребують більшого порога енергії для розплавлення та кипіння, проте при досягненні цих умов отримують стабільніші структури завдяки меншій деформації поверхні. Навпаки, у матеріалах із нижчою твердістю та нижчими температурами

фазових переходів локальне розплавлення настає простіше, однак вони частіше зазнають небажаних деформацій.

Таким чином, взаємодія електромагнітних і реорганізаційних процесів визначає кінцеву структуру та її якість. Спершу електромагнітні явища задають “першопопитовх” у розподілі енергії, однак подальші термодинамічні процеси — плавлення, сублімація, кипіння й затвердіння можуть, або зберегти сформований нанорельєф, або ж суттєво його модифікувати. Результат залежить не лише від параметрів лазера та кількості імпульсів, а й від фізико-хімічних особливостей самого матеріалу.

Основною і найбільш поширеною електромагнітною теорією формування ЛППС є взаємодія електромагнітних хвиль з утвореними поверхневими плазмон поляритонами [7, 22, 59] (рис.1.9). Лазерний імпульс потрапляє на поверхню матеріалу, який завжди має певну ступінь шорсткості. Навіть найрівніша поверхня не є ідеально гладкою на нанометровому рівні, що призводить до інтерференції між падаючою та відбитою від поверхні лазерними хвилями. Ця інтерференція створює періодичні максимуми і мінімуми інтенсивності поглинання енергії лазера на поверхні матеріалу. Ці періодичні області інтенсивного поглинання ініціюють утворення поверхневих плазмон-поляритонних хвиль (ППХ).

ППХ виникає через взаємодію електромагнітної хвилі лазера з колективними коливаннями вільних електронів на поверхні матеріалу. Ця хвиля ефективно концентрує енергію лазера в певних ділянках поверхні, де вона може передавати енергію фононам — кванти теплових коливань решітки матеріалу. Така локалізована передача енергії створює “хвильки” накопичення енергії у поверхневому шарі [7].

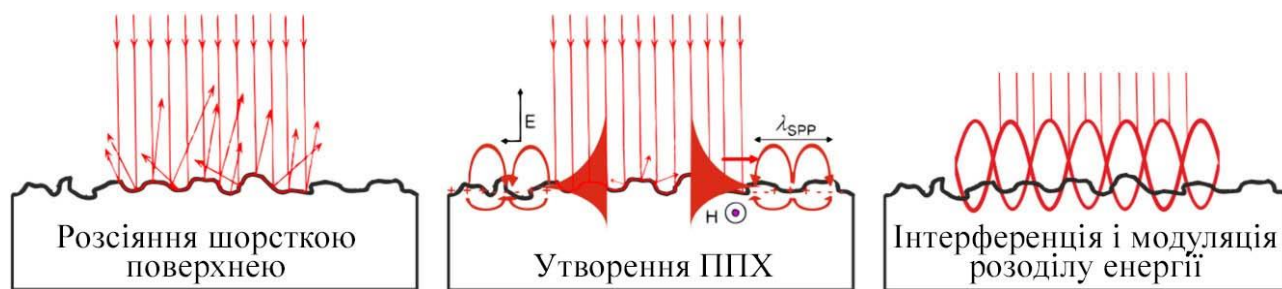


Рис. 1.9. Схематичне пояснення електромагнітних процесів, що визначають формування ЛППС. Лазерний пучок (позначений червоним кольором) падає зверху на поверхню матеріалу. Внаслідок її початкової шорсткості виникає оптичне розсіяння світла (а), що може спричинити появу поверхневих плазмон-поляритонних хвиль (б). Ці хвилі, взаємодіючи з падаючим випромінюванням, створюють модуляцію розподілу поглинутої енергії, що призводить до нерівномірної абляції (с) і формування періодичних структур на поверхні [59].

У ділянках з більшою концентрацією енергії відбувається глибша абляція матеріалу. У тих місцях, де енергія менш сконцентрована, абляція є менш вираженою. Це призводить до утворення періодичних структур на поверхні матеріалу, що відповідають інтерференційним максимумам поглинання.

Після поглинання лазерного випромінювання електронною підсистемою енергія передається у фононну ґратку матеріалу. Якщо передана енергія перевищує поріг абляції, можливі два основні сценарії: або відбувається рівномірне видалення речовини без утворення чітких регулярних структур, або ж формуються періодичні та інші типи нанорельєфів. Конкретний сценарій визначається такими фізичними умовами, як кут падіння лазерного променя, його поляризація, густина енергії та кількість імпульсів. Саме ці параметри забезпечують умови для впорядкованих механізмів плавлення-тверднення та реалізацію інтерференційних явищ, що призводить до формування лазер-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС) або інших нанорельєфів. Отже, узагальнюючи вищесказане, можна простежити чітку послідовність фізичних процесів, що лежать в основі утворення структурованого нанорельєфу на поверхні матеріалів під дією лазерного випромінювання.

Надкороткі лазерні імпульси здатні практично миттєво (протягом фемтосекунд) нагрівати електронну підсистему матеріалу, оскільки кристалічна ґратка не встигає ефективно відвести тепло. Початково має місце однофотонне поглинання, якщо енергія фотона перевищує ширину забороненої зони чи відповідає дозволеним енергетичним переходам у металах. Однак зі зростанням інтенсивності лазерного випромінювання домінуючим стає багатофотонний процес, коли одночасне поглинання кількох фотонів ініціює ефективну генерацію вільних електронів навіть у широкозонних матеріалах, де енергії одного фотона недостатньо для прямого збудження.

Вільні електрони, розігнані електричним полем лазерного імпульсу, ініціюють лавинну іонізацію через зіткнення з атомами і молекулами, генеруючи значну кількість додаткових вільних носіїв заряду. Це призводить до формування щільної високоіонізованої електронної плазми, яка поглинає основну частку енергії лазерного імпульсу задовго до того, як теплова енергія почне суттєво передаватися у кристалічну ґратку. Після закінчення впливу лазерного імпульсу «гарячий» електронний газ існує протягом піко- чи кількох десятків пікосекунд, після чого швидко передає накопичену енергію у фононну підсистему. Це провокує надшвидкі фазові переходи: від локального плавлення аж до вибухового сублімаційного видалення речовини. Нерідко поверхня досягає стану супернагріву, коли температура значно перевищує точку плавлення, проте ґратка ще не встигає перейти в рідкий стан.

За достатньо високої густини енергії лазерного імпульсу виникає механізм фазового розриву: поверхня нагрівається настільки інтенсивно, що досягається метастабільний перегрітий стан. Внаслідок цього відбувається вибухове кипіння й миттєве формування парової фази всередині тонкого поверхневого шару матеріалу. Саме ця надшвидка експансія внутрішніх парових порожнин спричиняє різке і механічне відділення матеріалу від поверхні. Такий механізм абляції, що супроводжується інтенсивним викидом частинок, крапель, аерозолів і

формуванням високотемпературної плазмової хмари, є типовим для фемтосекундного лазерного впливу.

Після імпульсного впливу та фазового розриву на поверхні формуються локальні області розплаву, які можуть згладжуватися завдяки поверхневому натягу і капілярним силам. Крім того, паралельно можуть проявлятися плазмонні ефекти, такі як збудження поверхневих плазмонів на межі «матеріал–середовище», які створюють додаткову просторову модуляцію інтенсивності лазерного поля. У діелектриках також спостерігаються нелінійно-оптичні явища, зокрема самофокусування лазерного пучка, що додатково ускладнює розподіл поглинання енергії.

Швидке охолодження матеріалу після завершення лазерної дії та електрон-фононої релаксації супроводжується високими механічними напруженнями, які можуть спричинити дрібнозернисту рекристалізацію, утворення тріщин і навіть зміну хімічного складу поверхні внаслідок взаємодії плазми з навколишнім середовищем.

Таким чином, саме комплекс цих складних фізичних явищ—нелінійного багатофотонного поглинання, фазового розриву, плазмонних інтерференційних ефектів і теплової релаксації—дозволяє формувати чіткі лазерно-індуковані періодичні поверхневі структури (ЛППС) та інші нанорельєфи без використання додаткових маскових технологій. Це відкриває широкі перспективи для керованої і високоселективної наномасштабної модифікації поверхні різноманітних матеріалів.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ ЛАЗЕРНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ ТА СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

Проведені дослідження для цієї дисертації можна поділити на чотири експерименти:

- Виготовлення і модифікування 2D шаруватого інтерметалічного матеріалу Ti/Fe, для можливого використання його як сенсора водню;
- Дослідження виготовлення наноструктурованого порошку Co, Ni та NiCo у воді та в повітрі методом лазерної абляції, для можливого використання їх у водневій енергетиці та суперконденсаторах;
- Лазерна обробка алюмінієвої фольги в атмосфері повітря та азоту для збільшення поверхневої провідності колекторів суперконденсаторів;
- Обробка та вплавлення графіту в алюмінієву фольгу, для покращення колекторів суперконденсаторів.

У цьому розділі буде описано всі методи та матеріали, що використовувались у дослідженнях.

2.1. Лазерна сисема: обладнання й ключові параметри

2.1.1. Лазерна установка

Уся лазерна обробка в цій роботі проводилася з використанням 20 ватного піко-фемтосекундного лазерного джерела легованим ітербієм Yb: KGW «Pharos» компанії «LightConversion», що працював на різних гармоніках, забезпечуючи широкий діапазон довжин хвиль та варіативність параметрів обробки. Дана установка має можливість генерувати від першої до третьої гармоніки випромінювання з часом імпульсу від 213 фс до 10 пс без іншого допоміжного обладнання. Для досліджень використовувались генерації першої та другої гармонік, що дозволяли змінювати довжину хвилі випромінювання з 1030 нм до 515 нм, що безпосередньо впливало на механізми взаємодії лазерного імпульсу з

поверхнею матеріалу. В наступних розділах буде пояснено рішення використання різних довжин хвиль.

Оптична схема лазерної обробки складалась з декількох елементів, а саме, лазера, дзеркал, поляризаторів, експандерів, гальваносканера, моторизованого столика, лінз та Ф-Тета лінз (рис. 2.1).

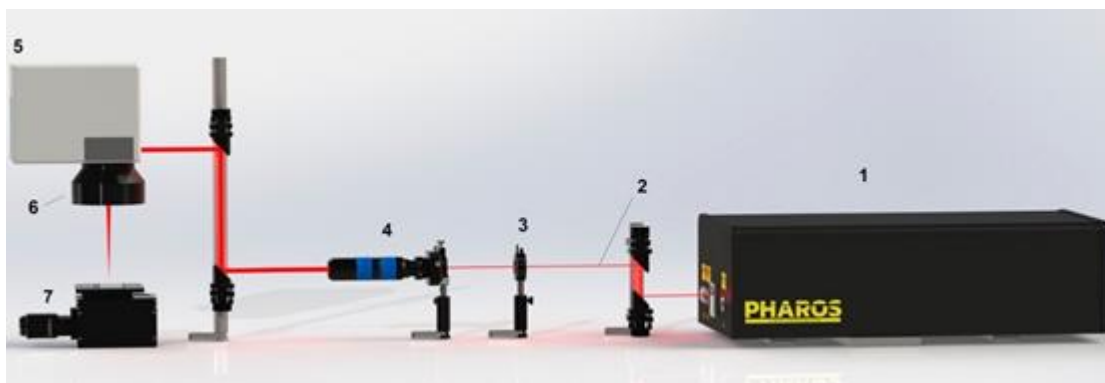


Рис.2.1. Оптична система для фемтосекундної лазерної обробки: 1 – фемтосекундний лазер "Фарос", 2 – лазерний промінь, 3 – поляризатор (напівхвильова пластина), 4 – розширювач, 5 – гальваносканер, 6 – F-тета-лінза, 7 – моторизований столик по осі z.

2.1.2. Гальваносканер

Обробку поверхні лазерними променями можна проводити декількома методами: скануванням поверхні матеріалу лазерним пучком; або рухом самого матеріалу відносно лазерного пучка за допомогою моторизованого столика, чи інших тримачів. Хоча другий метод дозволяє значно зекономити на купівлі обладнання, все ж він має суттєві недоліки що негативно впливають на якість обробки, такі як вібрація від моторчиків столика та коливання зразка при його русі. Тому, при наявності відповідного обладнання, для якісного мікро-наноструктурування, перевага надається першому методу обробки.

Для сканування лазером матеріалу використовувався гальваносканер SCANCube 14 компанії «SCANLAB» на основі срібних дзеркал, що дозволяє працювати з довжинами хвиль 515 і 1030 нм без заміни головки. Параметри цього

гальваносканера, а саме здатність розганяти промінь до 3 м/с та мінімальний крок ліній сканування до 1 мкм, дозволяє широко використовувати його не тільки в наукових цілях, а й в промисловості, де потрібна високоточна лазерна різка та гравіювання.

2.1.3. Ф-Тета лінза

Невід'ємним елементом даної фокусувально-скануючої оптичної системи є Ф-Тета лінза. Вона вибирається в залежності від довжини хвилі лазерного випромінювання та вкручується у гальваносканер (рис. 2.1). Ф-Тета лінзами називають систему лінз, або асиметричну лінзу, що дозволяють фокусувати лазерні промені у фокусній площині не залежно від кута падіння лазерного випромінювання (рис. 2.2).

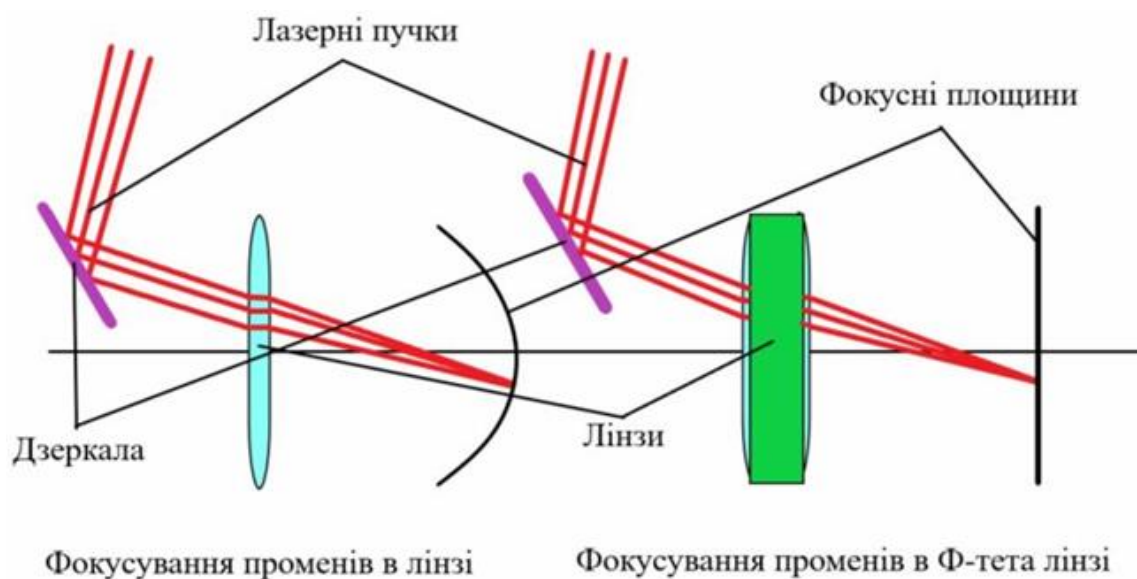


Рис.2.2. Фокусування променів звичайною сферичною лінзою та ф-тета лінзою.

Недоліком такої лінзи є висока вартість та обмежений діапазон робочих довжин хвиль, для кожного порядку гармонік лазера потрібні окремі лінзи, оптимізовані під відповідну довжину хвилі.

2.1.4. Поляризатор, дзеркала та експандер

Для того щоб регулювати напрям поляризації випромінювання при скануванні в лазерній системі використовувався недорогий механічний поляризатор компанії «Standa».

Щоб забезпечити роботу на різних довжинах хвиль, довелося зібрати дві паралельні оптичні лінії, кожна зі своїм комплектом елементів (поляризатором та експандером). Водночас, застосування срібних дзеркал, дало можливість однаково ефективно працювати як із першою (1030 нм), так і з другою (515 нм) гармонікою лазера.

У процесі фокусування лазерного випромінювання ключову роль відіграє початковий діаметр пучка. Для модельованого випадку ідеально-гаусівського розподілу справджується співвідношення:

$$w_0 \approx \frac{f\lambda}{\pi w_{in}} \quad (2.1)$$

де w_0 – радіус фокусної плями, f – фокусна відстань лінзи, λ – довжина хвилі лазера, π – число Пі, w_{in} – початковий радіус пучка перед лінзою. З формули видно, що збільшення вхідного діаметра $2w_{in}$ дозволяє зменшити $2w_0$, тобто отримати меншу фокусну пляму.

Водночас зі зменшенням діаметра фокуса $2w_0$ зменшується і його глибина, що характеризується довжиною Релея – z_R :

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (2.2)$$

Отже, чим менший розмір перетяжки (фокусної плями), тим меншою стає довжина Релея z_R , і промінь залишається сфокусованим на дуже короткій відстані вздовж осі. Це ускладнює обробку деталей з більшою товщиною чи варіаціями по висоті.

На першій та другій оптичній лінії використовувалися експандери компанії «Altechna» для збільшення діаметра пучка, що входить у гальваносканер, а потім у F-Theta лінзу для фокусування на поверхні зразка. Такий підхід дає змогу сфокусувати випромінювання у меншу пляму на поверхні зразка, тим самим забезпечуючи вищу точність і керованість процесу обробки. Проте, під час використання газової камери для утворення ЛППС на алюмінієвому колекторі у середовищі азоту виникли складнощі з точним фокусуванням лазерного променя на зразок, через громіздкий розмір конструкції камери. Для цього було зібрано ще одну, третю, паралельну лінію для проходження першої (1030 нм) гармоніки лазера. Але, на відміну від перших двох оптичних ліній, де метою було зменшення діаметру сфокусованої плями, тут була потреба у збільшенні глибини фокуса. Для цього довелося звужувати вхідний пучок у гальваносканер, за допомогою зібраної телескопічної системи лінз.

2.1.5. Моторизований столик

У контексті лазерної обробки моторизований столик забезпечує низку важливих переваг. Крім простоти використання, він дає можливість прецизійного позиціонування зразка, що особливо актуально під час роботи з малими фокусними плямами та високою роздільною здатністю.

В цій роботі використовувався одноосьовий столик по площині Z (рух в висоту) 8MVT120-12 компанії Standa.

2.1.6. Методика лазерної обробки, параметри та сканування

У всіх дослідженнях дисертації сканування поверхні проводилось наступним чином:

1. Проводиться вимірювання товщини зразка за допомогою мікрометра, або оптичного мікроскопа;
2. За допомогою моторизованого столика поверхня зразка позиціонується у фокусну площину обробки;

3. В комп'ютерній програмі гальваносканера налаштовуються параметри сканування поверхні, а саме: координати, розмір та форма площі поверхні яку потрібно обробити; параметри сканування поверхні, а саме: швидкість, траєкторія та крок (відтань) між лініями сканування (рис. 2.3);
4. Налаштування та встановлення параметрів лазерної генерації: проводиться вибір гармоніки та режиму роботи лазера, що включає в себе час імпульсу та довжину хвилі випромінювання, після цього проводиться вибір частоти та енергії лазерних імпульсів;
5. Коли всі параметри налаштовані, та усіх норм безпеки дотримано [60], можна включати генерацію лазера та запускати сканування зразка.

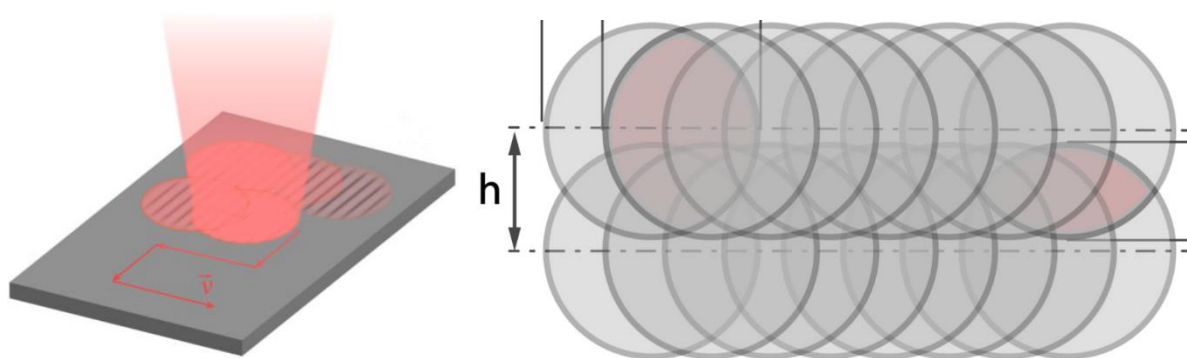


Рис. 2.3. Сканування лазерними параметрами зразків: (а) – рух лазерного випромінювання по поверхні зразка зі швидкістю $\vec{v}$; (б) – накладання лазерних імпульсів з роком між лініями сканування h .

2.2. Виготовлення, обробка та дослідження 2D шаруватого інтерметалічного матеріалу Ti/Fe

2.2.1. Виготовлення 2D шаруватого інтерметалічного матеріалу Ti/Fe

Перший експеримент було проведено на двовимірній багатошаровій структурі Ti / Fe [21], що була отримана за допомогою модифікованої вакуумно-дугової установки «Булат 3Т», співробітниками Інституту проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України.

Конденсація матеріалу здійснювалася шляхом використання стаціонарних вакуумних дуг катодного типу. У процесі утворення шару використовувалося безперервне іонне бомбардування конденсату за допомогою прикладання негативного електричного потенціалу на поверхню підкладки, що сприяло формуванню щільної структури [61].

Особливістю цього обладнання є використання катодів планарного типу з магнітним утриманням катодних плям на поверхні, що замінило традиційну систему з торцевим положенням катодних плям [62]. Внаслідок такої модифікації було виявлено, що катодні плями рухаються по траєкторії, яка має еліптичну форму, що дозволяє контролювати їх розподіл на робочій поверхні катода.

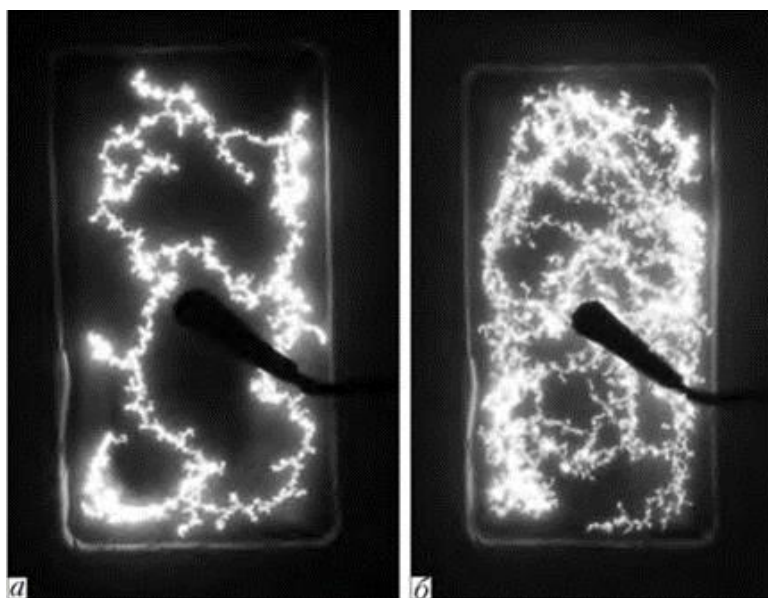


Рис.2.4. Фото катодних плям на поверхні титанового планарного катода при струмах розряду: а – 100 А; б – 140 А [51].

Експериментально було встановлено, що підвищення струму дугового розряду призводить до активнішого руху катодних плям, що, відповідно, збільшує швидкість ерозії катодного матеріалу. Крім того, запропонована модифікація установки дозволила знизити мінімальний струм, необхідний для стабільного підтримання дугового розряду, та підвищила рівномірність осадження матеріалу на збільшену площу підкладки [51]. Також було показано, що розміри катодних плям

та їх переміщення по поверхні катода залежать від сили струму: зі зростанням струму катодні плями рухаються інтенсивніше, забезпечуючи ефективнішу ерозію катода (рис 2.4).

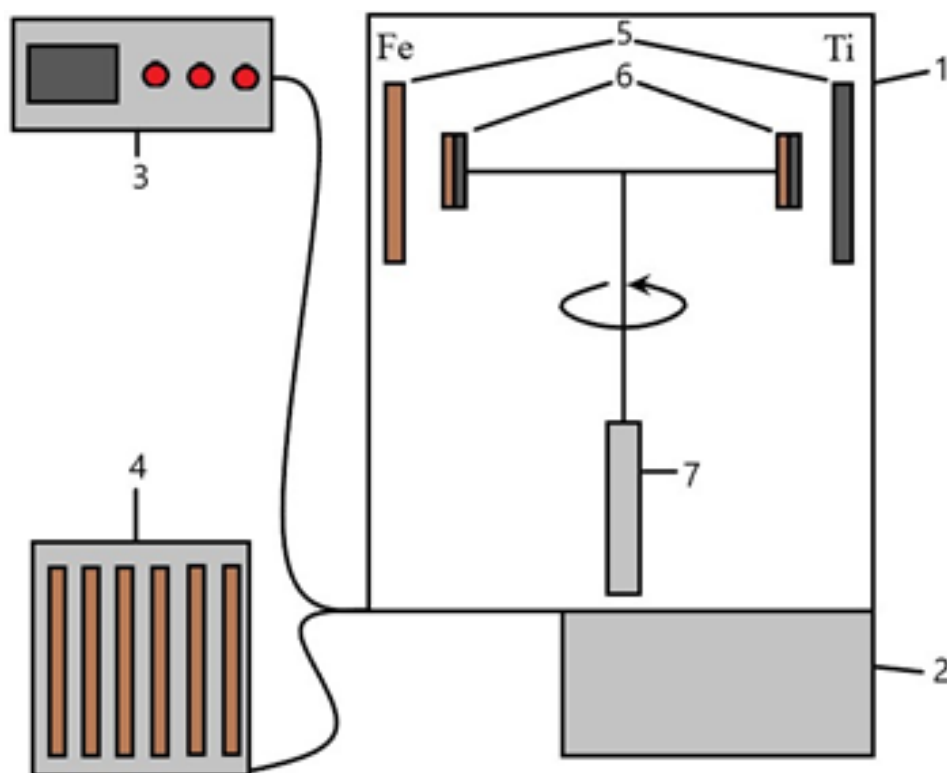


Рис. 2.5. Спрощена схема модифікованої установки «Буллат 3ТМ». 1 – вакуумна камера; 2 – обладнання для відкачування повітря (створення вакууму); 3 – пульт управління; 4 – блок живлення; 5 – планарні катоди Ti (темно-сірий колір) і Fe (коричневий колір); 6 – підкладок з від’ємним потенціалом на які пошарово конденсуються шари Ti і Fe; 7 – моторчик за допомогою якого підкладки міняються місцями для осадження наступного шару металів.

Модифікована установка «Буллат 3Т», яка була використана для проведення експерименту, включає в себе вакуумну камеру, систему вакуумного відкачування, панель управління, блок живлення, планарні катоди з титану (Ti) і заліза (Fe), підкладки, що знаходяться під негативним потенціалом, а також моторизовану систему для зміни положення підкладок під час послідовного нанесення металевих шарів (рис. 2.5). Вакуумна камера виконана у вигляді горизонтального циліндра,

обладнана оглядовими вікнами для візуального контролю процесу, отворами для дистанційного вимірювання температури за допомогою пірометра, а також двома торцевими отворами із герметичними кришками, через які здійснюється завантаження та вивантаження матеріалів.

В експериментальній установці відстань між планарними катодами і поверхнями підкладок була зафіксована на рівні 125 мм. Як підкладки використовувалися пластини з нержавіючої сталі марки X12Cr17 із габаритами 100×100×0,3 мм. Катоди виготовлялися з чистих металів Ti і Fe шляхом механічного обточування злитків, попередньо отриманих електронно-променевим переплавленням у глибокому вакуумі (1×10^{-4} мм рт. ст.). Початковий діаметр злитків становив 70 мм, після обробки діаметр катодів – 64 мм.

Кожний окремий металевий шар формували протягом 10–50 секунд, що забезпечило отримання багатошарових структур із періодом шарів у межах 100–620 нм. Загальна товщина сформованих багатошарових покриттів перебувала в діапазоні 60–80 мкм. Підкладки під час осадження утримувалися під постійним негативним потенціалом у 180 В. Інтенсивність осадження матеріалу складала від 0,6 до 1,2 мкм за хвилину, а повний цикл нанесення багатошарових композицій тривав близько години. Під час роботи установки струм для титанових катодів дорівнював 100 А, а для залізних – 80 А, робочий тиск становив $3\text{--}4 \times 10^{-3}$ мм рт. ст.

Додатково було здійснено вакуумний відпал нанесених шарів прямо у цій установці без зняття підкладок. Обробка проводилася в інтервалі температур 650–700 °С протягом 30 хвилин. При цьому поверхні зразків піддавалися іонному бомбардуванню аргоном, яке забезпечувалося прикладанням негативного потенціалу у 1 кВ до підкладок при аналогічному робочому тиску ($3\text{--}4 \times 10^{-3}$ мм рт. ст.).

2.2.2. Лазерні параметри обробки 2-D конденсатів Ti/Fe

Виготовлені 2D багатошарові структури Ti / Fe із загальною товщиною шарів 100 мкм (тривалість конденсації – 10 с) піддавалися впливу фемтосекундного

лазерного випромінювання. Для цієї мети використовувалась установка описана у розділі 2.1 при першій гармоніці роботи лазера (довжина лазерної хвилі – 1030 нм). Лазерний промінь був сфокусований у пляму на поверхні зразка діаметром $\approx 10,4$ мкм, при середній вихідній потужності випромінювання 20 Вт і щільності енергії на поверхні матеріалу близько $0,5$ Дж/см². Процес сканування лазерного променя над поверхнею зразка відбувався із частотою імпульсів 600 кГц та швидкістю 3 м/с, забезпечуючи продуктивність обробки приблизно 900 мм²/хв. Процес лазерної модифікації проводився за атмосферних умов, при кімнатній температурі.

2.2.3. Методи морфологічного та структурного дослідження

Для аналізу морфологічних змін поверхні вихідних зразків та зразків, які були піддані дії ультракоротких лазерних імпульсів з формуванням ЛППС, використовували атомно-силовий мікроскоп (АСМ) та СЕМ моделі FEI Nova Nano SEM 450, обладнаний системою Bruker QUANTAX-200 X-EDS. Додатково здійснювали аналіз поперечних перерізів оброблених і необроблених поверхонь за допомогою двопрменевої системи FEI Strata 235 M, яка інтегрує фокусований іонний промінь (ФІП) із рідким металевим джерелом іонів на основі галію. Поперечні перерізи Ti / Fe структур отримували методом фрезерування з використанням ФІП при енергії електронного променя 30 кеВ. Початкове фрезерування виконували зі струмом іонного пучка 1 нА, а для кінцевого етапу полірування використовували струм 300 пА. Отримані за допомогою АСМ результати опрацьовувалися з використанням програмного забезпечення «Gwyddion».

Оцінку якості сформованих на поверхні матеріалу ЛППС здійснювали за показником дисперсії кута орієнтації структур (ДКОС, $\delta\theta$), який визначається на основі двовимірного перетворення Фур'є СЕМ-зображень. Значення ДКОС характеризує кутове розкриття спрямованості утворених наноструктур і вважається точнішим та надійнішим порівняно з оцінкою кутового діаметра за Фур'є-зображенням. Розрахунок цього показника проводили у вільно доступній

програмі «ImageJ», з використанням спеціалізованого відкритого доповнення «OrientationJ». Напрямкові вектори ЛППС визначали через фільтр Райсза, який базується на тензорному аналізі поверхневих структур. Отримані графіки спрямованості структур аналізували, визначаючи кут ДКОС як ширину піку на рівні половини його максимальної інтенсивності.

Для оцінки механічних характеристик отриманих багат шарових структур проводили вимірювання мікротвердості. Цей показник був вибраний з огляду на його тісний взаємозв'язок з межею міцності матеріалів. Важливим є те, що під час таких вимірювань твердість відображає інтегральне значення багат шарової системи, а не окремого шару, оскільки діагональ відбитка алмазної піраміди значно перевищує товщину окремих шарів. Вимірювання мікротвердості проводили методом Вікерса при навантаженні 50 г на алмазну піраміду. Дослідження виконували на зразках з різним часом осадження шарів Ti та Fe: 10, 20, 30, 40 і 50 секунд.

2.2.4. Фізико-хімічні методи аналізу

Для дослідження та аналізу фізико-хімічного складу поверхні 2D шаруватих періодичних плівок Ti/Fe було проведено низку експериментів, що включали методи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС), рентгеноструктурного аналізу (РСА) та енергетично-дисперсійної спектроскопії (ЕДС).

Спектри РФС були отримані на спектрометрі SPECS, обладнаному напівсферичним енергетичним аналізатором PHOIBOS, із застосуванням монохроматичного рентгенівського джерела Al K α ($h\nu = 1486,74$ еВ, 350 Вт). Калібрування спектрів здійснювали за основним піком C 1s з енергією зв'язку (BE) 284,6 еВ. Розрахунок атомних концентрацій здійснювався із застосуванням відносних коефіцієнтів чутливості за допомогою програмного забезпечення «CasaXPS».

Рентгеноструктурний аналіз був проведений на дифрактометрі Miniflex виробництва Rigaku з джерелом випромінювання Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 30 кВ, 15 мА). Сканування зразків проводили в інтервалі кутів 1–80°. Для ідентифікації фаз використовувалась база даних Міжнародного центру дифракційних даних, зокрема картки стандартних дифракційних спектрів «JCPDS».

Хімічний склад матеріалів додатково аналізували ЕДС, інтегрованої у скануючий електронний мікроскоп FEI Nova Nano SEM 450 із системою Bruker QUANTAX-200 X-EDS (див. опис у попередньому розділі).

2.2.5. Розрахунок поверхневих плазмон поляритонів на поверхні твердого матеріалу при взаємодії з лазерним імпульсом.

Як зазначалося у розділі 1.2.2, ЛППС значною мірою залежить від генерації поверхневих ППХ. Для дослідження впливу другого шару матеріалу на цей процес було проведено відповідні дослідження та аналіз. У момент взаємодії лазерних імпульсів із поверхнею твердого матеріалу виникає розсіювання світла через мікронеоднорідності поверхні. Це явище може ініціювати утворення поверхневих ППХ, які поширюються вздовж поверхні матеріалу (рис. 2.6). В результаті взаємодії цих хвиль з падаючим лазерним випромінюванням формується регулярна просторова модуляція інтенсивності поля, що призводить до утворення ЛППС. Відповідна модуляція інтенсивності призводить до нерівномірного температурного розподілу на поверхні матеріалу, що в свою чергу визначає локальні зміни процесів термічної абляції.

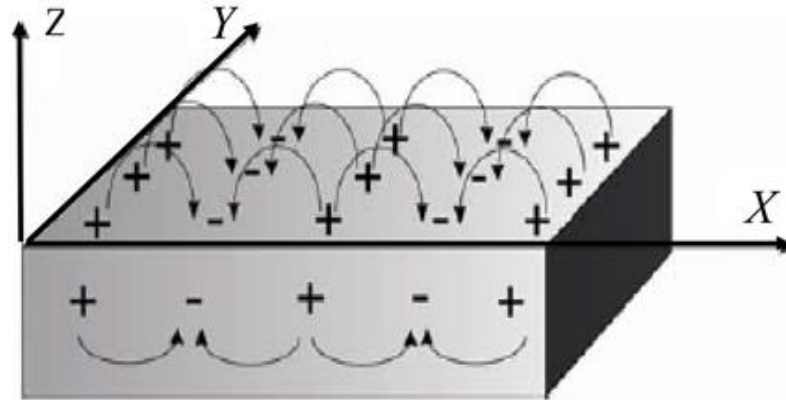


Рис. 2.6. Просторовий розподіл хвилі плазмон-поляритонів. Стрілками позначено напрямки змінного електричного поля хвилі, що неоднорідно поширюється вздовж поверхневого шару провідного матеріалу.

Таким чином, особливості утворення ЛППС залежать від діелектричних характеристик матеріалів, а також від хвильових векторів ППХ, які на границі поділу двох середовищ можна представити наступним чином [7, 24, 25, 63]:

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (2.3)$$

Де $k_j = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \varepsilon_j}$ є хвильовим вектором поверхневої ППХ для j середовища, $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ – хвильовий вектор хвилі якою було опромінено матеріали, β – хвильовий номер ППХ що показує його властивості, ε_j – діелектрична константа для j матеріалу.

Середній вільний пробіг ППХ, L_{SPP} , та просторовий період модульованого електромагнітного поля L_{SPP} можна розрахувати з числа ППХ як:

$$L_{SPP} = \frac{1}{2\text{Im}(\beta)} \quad (2.4)$$

$$\Lambda_{SPP} = \frac{2\pi}{\text{Re}(\beta)} \quad (2.5)$$

Для випадку коли досліджується 2D-матеріал – три середовища (Рис.2.7), хвильовий номер ППП – β , може бути виражений як рівняння[25, 63]:

$$e^{-2k_2 h_1} = \frac{\frac{k_2}{\varepsilon_2} + \frac{k_1}{\varepsilon_1} \frac{k_2}{\varepsilon_2} + \frac{k_3}{\varepsilon_3}}{\frac{k_2}{\varepsilon_2} - \frac{k_1}{\varepsilon_1} \frac{k_2}{\varepsilon_2} - \frac{k_3}{\varepsilon_3}} \quad (2.6)$$

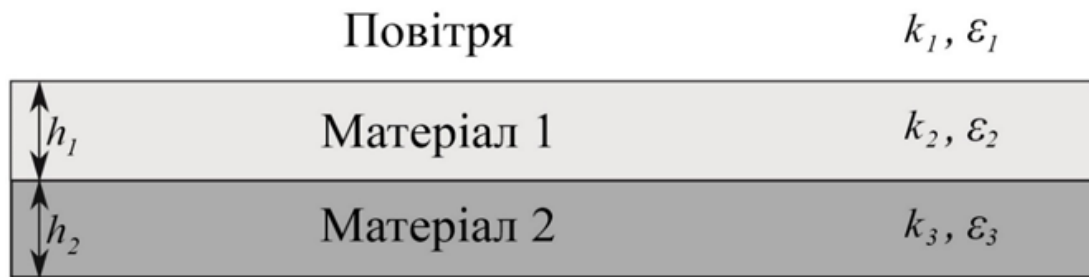


Рис.2.7. Схема 2D-матеріалу для розрахунку ППХ [25].

Параметри, наведені у таблиці 2.2, застосовувалися для обчислення характеристик ППХ.

Таблиця 2.1. Параметри для розрахунку ППХ.

λ , м	1030×10^{-9}
ε_{Air}	1,0005
ε_{Ti}	$-4,27 + 27,28i$ [7]
ε_{Fe}	$-7,98 + 28,76i$ [7]
h , м	100×10^{-9}

2.2.6. Дво-температурне моделювання лазерної обробки.

Температурне моделювання, проведене в рамках цього дослідження, має на меті визначення впливу високопотужних ультракоротких лазерних імпульсів на структурні особливості двовимірних багат шарових Ti/Fe систем, а також пояснення механізмів утворення та накопичення інтерметалічної сполуки TiFe.

Утворення лазерно-індукованих періодичних структур (ЛППС) на поверхні матеріалів обумовлене, перш за все, модуляцією поглинання лазерного випромінювання, яка супроводжується нерівномірною абляцією поверхневих шарів. Взаємодія поверхні матеріалу з потужним лазерним імпульсом є складним комплексом фізичних процесів, характер яких істотно залежить від часових параметрів опромінення [64]. Так, у випадку використання імпульсів із тривалістю в мікро- та наносекундному діапазонах, основними є процеси утворення плазми, плавлення та випаровування речовини. Навпаки, для піко- та фемтосекундних імпульсів головною є абляція матеріалу, яка супроводжується мінімальною тепловою дифузією вглиб структури.

З розділу 1.1 відомо, що теплоперенесення в твердих тілах відбувається двома принципово різними шляхами: швидким, завдяки електронам, та повільним, що забезпечується атомними коливаннями в кристалічній решітці. Класичні рівняння теплопровідності застосовуються при моделюванні явищ із характерними часовими масштабами, більшими за кілька наносекунд. Однак у ситуації взаємодії з ультракороткими лазерними імпульсами, коли поглинання лазерної енергії електронною підсистемою відбувається миттєво [65], подальша передача тепла до кристалічної решітки вимагає більш складної моделі. Для коректного опису цього процесу використовується двотемпературна модель, яка передбачає окремий розрахунок температурних полів для електронної та решіткової підсистем [55-58]:

$$C_e^{(i)} \frac{\partial T_e^{(i)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_e^{(i)} \frac{\partial T_e^{(i)}}{\partial z} \right) - G_{eL}^{(i)} (T_e^{(i)} - T_L^{(i)}) + S^{(i)}(z, t) \quad (2.7)$$

$$C_L^{(i)} \frac{\partial T_L^{(i)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_L^{(i)} \frac{\partial T_L^{(i)}}{\partial z} \right) + G_{eL}^{(i)} (T_e^{(i)} - T_L^{(i)}) \quad (2.8)$$

Де $T_e^{(i)}$ і $T_L^{(i)}$ означають температури електронів і кристалічної решітки відповідно, $C_e^{(i)}$ і $C_L^{(i)}$ – теплоємності електронів і кристалічної решітки, $G_{eL}^{(i)}$ – сила електронно-фотонного зв'язку, $k_e^{(i)}$ і $k_L^{(i)}$ – теплопровідності електронної хмари і кристалічної решітки, $S^{(i)}$ – джерело нагрівання (енергія лазерного імпульсу).

Лазерний імпульс описується рівнянням 2.9 [58], воно враховує поглинання α , коефіцієнти відбивання R і пропускання T , флюенс F , крок по часі t , час імпульсу лазера τ_p .

$$S^{(1)}(z, t) = \frac{\alpha(1 - R - T)F\sqrt{4 \log 2}}{\tau_p \sqrt{\pi}} \exp(-\alpha z) \exp\left(-4 \log 2 \left(\frac{t - 3\tau_p}{\tau_p}\right)^2\right) \quad (2.9)$$

$$[S^{(i)} = 0, \text{ при } i > 1]$$

Моделювання температури передбачало аналіз багатошарових систем, що складаються з послідовних шарів титану (Ti) та заліза (Fe), кожен із яких мав товщину 100 нм. Під час моделювання також було враховано процеси абляції. Для цього було застосовано дві основні умови абляції:

1. Абляція настає тоді, коли температура кристалічної решітки досягає значення, що становить не менше 90% від критичної температури матеріалу [66, 67];
2. Абляція відбувається при перевищенні температурою решітки температури кипіння матеріалу, тобто при температурі вищій за точку кипіння [68].

Оскільки результати двотемпературного моделювання показали, що температура решітки не досягала критичних значень, але фактичні експериментальні дані вказували на наявність абляції, у розрахунках було

враховано саме другу умову. Через наявність двох різних матеріалів (Ti і Fe) у задачі були використані відповідні індивідуальні параметри. Крім того, було враховано, що теплоємність і теплопровідність електронної підсистеми не є константами та потребують окремих розрахунків, тоді як теплоємність та теплопровідність кристалічної решітки приймалися за постійні величини. Електронна теплопровідність розраховується за формулою [58]:

$$k_e^{(i)} = k_{e0}^{(i)} \left(B^{(i)} T_L^{(i)} / \left(A^{(i)} \left(T_e^{(i)} \right)^2 + B^{(i)} T_L^{(i)} \right) \right) \quad (2.10)$$

де коефіцієнти А і В відповідають за врахування частот взаємодії електрон-електронного та електрон-фононного типів відповідно.

Для визначення сили електрон-фононної взаємодії використовують формулу [56]:

$$G_{eL}(T_e) = \frac{\pi^2 m_e C_s^2 n_e}{6 \tau_e T_e} \quad (2.11)$$

де m_e – ефективна маса електрона, n_e – густина електронів, C_s – швидкість звуку в матеріалі, τ_e – час релаксації.

Для обчислення електронної теплоємності використовується наступний вираз [56]:

$$C_e(T_e) = \frac{\pi^2 n_e k_B^2 T_e}{2 \varepsilon_F} \quad (2.12)$$

де ε_F – енергія Фермі, а k_B – стала Больцмана.

Оскільки розрахунки коефіцієнта електрон-фононного зв'язку $G_{eL}(T_e)$ і теплоємності електронного газу $C_e(T_e)$ є складними, їхні чисельні значення були

взяті з таблиці, наведеної на сайті Жигілея [69]. Початкова температура матеріалу була задана на рівні кімнатної температури (300 K). В таблиці 2.3 представлені параметри моделювання для титану (Ti) та заліза (Fe):

Таблиця 2.2. Параметри для моделювання Ti і Fe.

Параметр	Ti	Fe
G_{eL} [Вт м ⁻³ К ⁻¹]	Взято з таблиці [69]	Взято з таблиці [69]
C_e [Дж м ⁻³ К ⁻¹]	Взято з таблиці [69]	Взято з таблиці [69]
C_L [Дж м ⁻³ К ⁻²]	$2,3521 \times 10^6$ [70]	$3,675 \times 10^6$ [68]
k_{e0} [Дж м ⁻¹ с ⁻¹ К ⁻¹]	21,9 [70]	46,6 [68]
Плавка [K]	1941 [70]	1811 [68]
Температура кипіння [K]	3560 [70]	2750 [68]
Критична температура [K]	15500 [70]	8500 [68]
A [с ⁻¹ К ⁻²]	$6,16 \times 10^4$ [55]	$0,98 \times 10^7$ [68]
B [с ⁻¹ К ⁻¹]	$1,21 \times 10^{13}$ [55]	$2,8 \times 10^{11}$ [68]
α [см ⁻¹] (для $\lambda=1030$ нм)	4×10^5 [71]	4×10^5 [71]
T (для $\lambda=1030$ нм)	≈ 0	
R (для $\lambda=1030$ нм)	0,54	0,6173
τ_p [с]	213×10^{-15}	
F [мДж / см ²]	0,5	

2.3. Утворення мікро- та наночастинок у воді та в повітрі методом лазерної абляції

2.3.1. Виготовлення наноструктурованого порошку

Синтез наноструктурованих порошків проводили методом лазерної абляції. Шматочки Ni/NiCo/Co поміщали на дно чашки Петрі в дистильовану воду (рис. 2.8), після чого опромінювали фемтосекундною установкою описаною у розд. 2.1

з довжиною хвилі 1030 нм, часом імпульсу 213 фс і частотою повторення імпульсів 1000 кГц, при потужності 15 Вт, енергія імпульсів 15 мкДж.

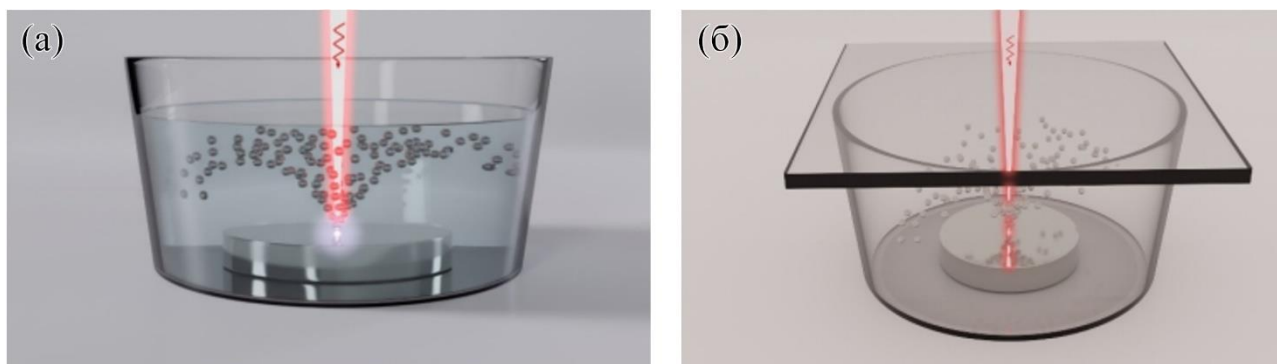


Рис. 2.8. Формування наноструктурованих частинок методом абляції:

(а) у дистильованій воді, (б) у повітрі.

Для отримання наноструктурованих частинок у повітрі лазерна обробка зразків проводилась крізь прозоре кварцове скло (рис. 2.8б). В результаті абляції мікро-наночастинки осідали на внутрішніх стінках чашки Петрі та на поверхні скляної пластини, звідки їх збирали сухою дерев'яною паличкою для подальшого аналізу. При обробці у воді (рис. 2.8а) утворення мікро-наночастинок відбувалося значно повільніше порівняно з повітряним середовищем, що пояснюється частковим поглинанням лазерної енергії водою.

2.3.2. Дослідження наноструктурованого порошку

РСА зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-3М (Co K α випромінювання). Зібрані дані РСА обробляли за методом Рітвельда з використанням програмного забезпечення «FullProf» [72].

Морфологію та елементний склад Ni-Co-NSP досліджували за допомогою мікроскопа Carl Zeiss EVO 40XVP, оснащеного спектрометром Inca Energy 350 для проведення ЕДС.

2.4. Виготовлення, обробка та дослідження електродів з колектором обробленим ЛППС у атмосфері повітря та азоту

2.4.1. Виготовлення та лазерні параметри обробки електродних компонентів

Було зроблено декілька партій електродів з високоякісного активованого вугілля Norit Supra, де колектором слугувала оброблена фемтосекундним лазером Al фольга (рис. 2.9). Для досліджень було утворено ЛППС на поверхні фольги у середовищах повітря та азоту. Комірку складали на основі електроліту Na_2SO_4 .

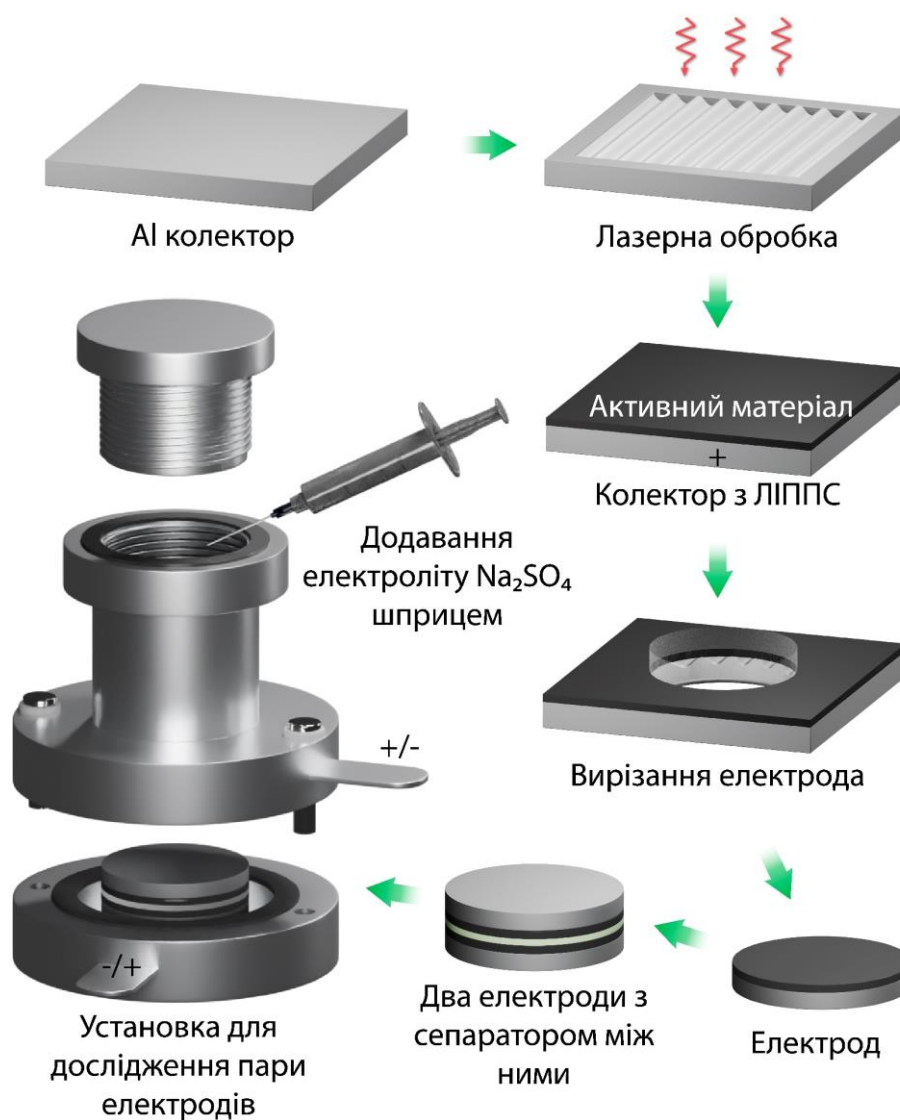


Рис. 2.9. Експериментальна схема виготовлення суперконденсаторної комірки.

Для створення електроду до активованого вугілля Norit Supra було додано $\approx 5\%$ зв'язуючого, для того щоб матеріал не розсипався, та спресовано до тонкої плівки. Отримані вугільні електроди були приклеєні до колектора за допомогою провідного клею. Його було нанесено та розтерто на оброблену алюмінієву фольгу та покладено в пічку для засихання. Клей виготовили наступним чином: зв'язуюче розчиняли у ДМА (N,N-диметилацетамід) з додаванням сажі для провідності та розмішували все це до густої однорідної маси.

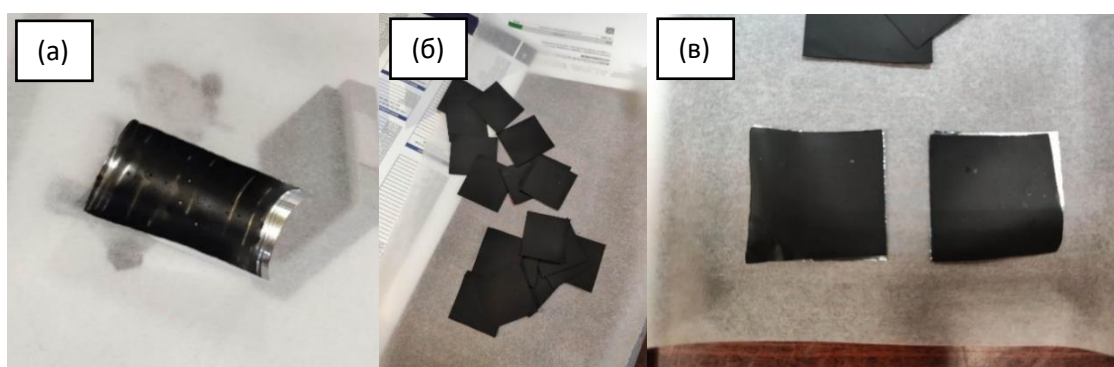


Рис. 1. Виготовлення електродів. (а) – фольга Al з нанесеним клеєм, (б) – вугільні електроди, (в) – готовий електродний компонент.

При виготовленні електродних компонентів сажову плівку до фольги пресували з тиском 5 тон при температурі $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 1 хв.

Для фемтосекундної лазерної обробки використовувався фемтосекундним лазером описаний у п.2.1. Лазерну обробку проводили в режимі першої гармоніки на довжині хвилі 1030 нм, тривалістю імпульсу 213 фс і частотою імпульсу 200 кГц. Діаметр лазерної плями на поверхні матеріалу у фокусі був $\sim 75\text{ мкм}$, енергія імпульсу дорівнювала 16 мкДж, а середня потужність випромінювання при обробці 3,2 Вт. Було пораховано що при скануванні на одну точку потрапляло біля 15 імпульсів (112,5 якщо враховувати накладання між лініями сканування), а флюєнс дорівнював $0,362\text{ Дж/см}^2$. Для обробки в азоті використовувалась газова камера, куди подавався газ під тиском $\sim 9,5\text{ бар}$.

2.4.2. Методи морфологічного та структурного дослідження

Результати експерименту вивчали за допомогою СЕМ «Phenom ProX» (компанії «ThermoFisher Scientific», Массачусетс, США). Елементний склад досліджуваного вуглецю визначали за допомогою модуля ЕДС цього мікроскопа.

Вимірювання шорсткості поверхні було здійснене за допомогою безконтактного профілометра «Sensofar S lynx» (компанії «Sensofar», Тарраса, Іспанія). Вимірювання робилося конфокальним методом при збільшенні 150х та 20х.

Конфокальна мікроскопія є оптичною методикою, що забезпечує високу точність при вимірюванні тривимірної топографії поверхні. Цей метод дозволяє уникнути контактних артефактів, що можуть виникати при використанні стилусних інструментів, таких як механічні профілометри. У конфокальній мікроскопії використовується точковий джерело світла і детектор, розташовані в фокусі оптичної системи, що дозволяє отримати високу роздільну здатність і контраст зображення. Вимірювання проводились при збільшенні 150х та 20х, що дозволило детально проаналізувати топографію поверхні. Вимірювання зі збільшенням 150х забезпечують високу роздільну здатність та проводились з кроком по висоті 0,1 мкм, що є необхідним для аналізу дрібних деталей і текстур поверхні. Вимірювання зі збільшенням 20х проводились з кроком по висоті 1 мкм, та використовується для загального огляду та аналізу більш великих структур поверхні.

Аналіз топографії поверхні проводився по стандарту ISO 25178 з використанням ареальних Гаусових фільтрів. S-фільтр було встановлено на трьохкратний розмір пікселя (0.28 мкм – для збільшення 150х та 2,07 мкм – для збільшення 20х), що дозволяє ефективно усунути високочастотний шум без втрати важливої інформації про поверхню. F-фільтр також був застосований для видалення номінальної форми поверхні. Для визначення оптимального значення L-фільтра було проведено серію тестів, результати яких показали, що значення 0.04 мм є найбільш підходящим. Це значення дозволяє усунути великомасштабні

хвилеподібні компоненти, зберігаючи при цьому ключові особливості мікрошорсткості поверхні [73, 74].

Слід зазначити що при застосуванні фільтрів точки даних на кінцях профілю можуть бути спотворені процесом фільтрації, ці точки були видалені з обчислень.

Для опису шорсткості було вибрано такі вимірні параметри поверхні:

- S_a (середнє арифметичне відхилення) і S_q (середньоквадратичне відхилення) — обидва параметри надають узагальнене уявлення про шорсткість поверхні, що є корисним для більшості застосувань.
- S_{sk} (коефіцієнт асиметрії) і S_{ku} (коефіцієнт ексцесу) — допоможуть оцінити форму розподілу висот профілю, що може вказувати на особливості процесу обробки.

S_{sk} (коефіцієнт асиметрії) - вимірює асиметрію розподілу висот профілю: позитивні значення вказують на домінування піків, а негативні - впадин. S_{ku} (коефіцієнт ексцесу) - показує розподіл висот профілю: вищі значення вказують на більш "гострі" піки на профілі. $S_{ku} > 3$ - вказує на наявність гострих піків, $S_{ku} = 3$ - вказує на нормальний розподіл висот поверхні (типовий для Гауссового розподілу), а $S_{ku} < 3$ - вказує на плоскі піки та впадини.

2.4.3. Фізико-хімічні та електрофізичні методи аналізу

Фазовий аналіз всіх зразків виконували за допомогою РФС. Дані інтенсивності РФС були отримані на автоматичному дифрактометрі AXRD Proto із застосуванням випромінювання $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54185 \text{ \AA}$), у режимі покрокового сканування з максимальним значенням 2θ до 100° , кроком сканування $0,015^\circ$ (2θ) та часом накопичення сигналу від 25 до 30 секунд на точку. Зовнішній стандарт калібрування – кремній (Si). Для перевірки однорідності зразків та аналізу текстурних ефектів було виконано уточнення профілів методом Рітвельда за допомогою програмного забезпечення WinCSD [75].

Імпедансні властивості та вольтамперна характеристика досліджувалась за допомогою комплексу Autolab PGSTAT12/FRA-2 (ECO CHEMIE, Нідерланди).

Вимірювання проводили після 10 попередніх (формувальних) циклів заряджання-розряджання

2.4.4. Розрахунки основних параметрів

Ємність C розраховувалась за формулою:

$$C = \frac{2 I t_d}{m_{\text{еф}} U_{\text{max}}} \quad (2.13)$$

де I – сила струму при якому відбувалась розрядка, t_d – час розрядки, $m_{\text{еф}}$ – вага активної речовини $m_{\text{еф}} = m_{\text{ел}} - m_{\text{зв}}$, $m_{\text{ел}}$ – вага електрода, $m_{\text{зв}}$ – вага звязуючого (5% від маси електрода), U_{max} – напруга до якої був заряджена комірка з двох електродів.

Кулонівська ефективність η розраховувалась за формулою:

$$\eta = \frac{Q_{\text{розр}}}{Q_{\text{зар}}} \quad (2.14)$$

де $Q_{\text{розр}} = I_{\text{розр}} t_{\text{розр}}$ – загальна кількість заряду що була винесена при розрядці, де $Q_{\text{зар}} = I_{\text{зар}} t_{\text{зар}}$ – загальна кількість заряду що була внесена при зарядці, $I_{\text{розр}}/I_{\text{зар}}$ – струм при якому відбувалися розрядка/зарядка, $t_{\text{розр}}/t_{\text{зар}}$ – час за який відбувалися розрядка/зарядка.

Опір комірки R визначався за формулою:

$$R = \frac{\Delta U}{2 I_{\text{розр}}} \quad (2.15)$$

де, ΔU - спад напруги, що визначався за допомогою різниці $U_{\max}$ – напруга до якої заряджалась комірка та $U_{\min}$ – що визначалась за допомогою перетину двох проведених ліній (рис. 2.10), одна по точкам розряду, а інша по вертикально по максимуму напруги.

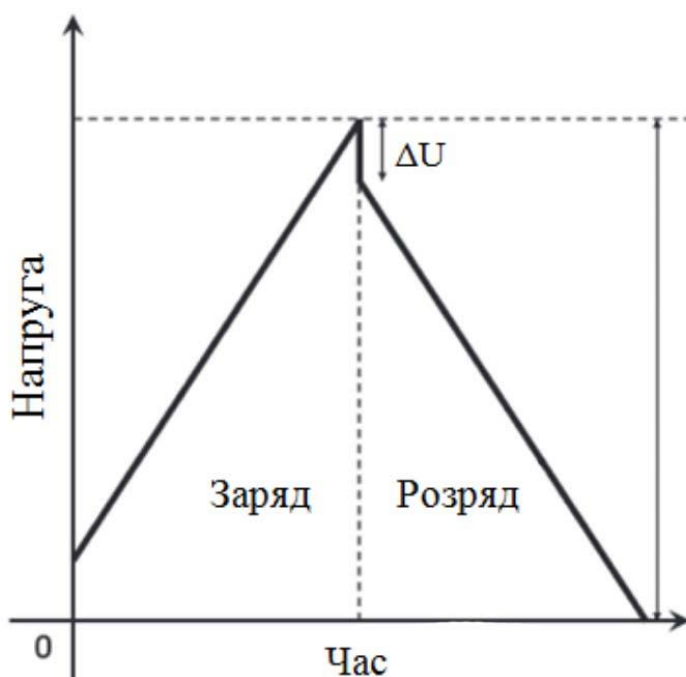


Рис. 2.10. Визначення спаду напруги по Заряд/розрядній кривій.

2.4.5. Дослідження змочуваності поверхні

Вимірювання змочуваності необробленої, та оброблених поверхонь у атмосфері повітря та азоту проводили за допомогою оптичного тензіометра «Theta Flex» (компанії «Biolin Scientific»). Кути контакту з фільтрованою водою вимірювали для 5 зразків для кожного типу поверхні та оцінювали статичними вимірюваннями кута контакту методом Янга Лапласа за допомогою методу сидячої краплі, для кожного з вимірювань було проаналізовано по 332 фотографії.

2.5. Вплавлення графіту у поверхню алюмінієвого колектора

2.5.1. Матеріали та параметри обробки

Для досліджень було взято комерційну двосторонню електропровідну алюмінієву фольгу (99,9% чистоти товщиною 16 мкм) з вуглецевим покриттям (товщиною 1 мкм та щільністю 0,5 г/м²) для катодної підкладки акумулятора (компанії «MTI Corporation», Каліфорнія, США).

Обробка проводилась у режимі 2 гармоніки на довжині хвилі 515 нм, з довжиною імпульсів 213 фс та частотою імпульсів 400 кГц, діаметр лазерної плями був близько 8 мкм у фокусі. Зразки оброблялись у декількох режимах показаних крок між лініями сканування був 3 мкм.

Для того щоб змити залишки неприплавленого графіту з поверхні зразків, при цьому не пошкодивши фольгу вібраціями ультразвукової ванни, залишки напилення графіту були обережно стерті ватною паличкою змоченою у дистильованій воді.

2.5.2. Методи морфологічного, структурного та фізико-хімічних досліджень

Морфологічні, структурні та фізико-хімічні результати цього експерименту вивчали за допомогою СЕМ, ЕДС, та профілометра що описані у розд. 2.3.2, а дослідження РФС описані в розд. 2.3.3.

До цих досліджень було додано конфокальну раманівську мікроскопію, вона проводилася за кімнатної температури в геометрії зворотного розсіювання за допомогою установки «Witec 300 alpha R» із спектральною роздільною здатністю близько 2 см⁻¹. Для збудження зразків використовувалось випромінювання довжиною хвилі 532 нм, генероване однорежимним подвоєним за частотою лазером Nd:YAG через однорежимне скловолокно з діаметром 100 мкм. У дослідженні застосовувався об'єктив «Zeiss LD EC Epiplan-Neofluar ×50» з числовою апертурою 0,55, а потужність лазера на виході з об'єктива становила 12 мВт. Для відділення раманівського сигналу від лінії збудження використовувався

крайовий фільтр. Конфокальність раманівського сигналу забезпечувалася багатомодовим скловолокном діаметром 50 мкм, що виступало в ролі діафрагми між мікроскопом та спектрометром. Раманівський спектрометр був обладнаний голографічною дифракційною ґраткою із щільністю 600 штрихів/мм. У якості детектора використовувалась EMCCD-камера «Newton Andor» з роздільною здатністю 1600×200 пікселів. Через особливості установки спектри реєструвалися лише в діапазоні вище 100 см⁻¹. Під час експериментів типово застосовувався час інтегрування близько 0,1 секунди на спектр та піксель для покращення відношення сигнал/шум (S/N).

РОЗДІЛ 3. ОПТИМІЗАЦІЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНЕВИХ СЕНСОРІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ФЕМТОСЕКУНДНОЇ ЛАЗЕРНОЇ ОБРОБКИ

У цьому розділі буде розглянуто можливість використання ПФЛО для водневої енергетики. Через дешевизну виготовлення та перспективу у застосуванні буде запропоновано виготовляти та модифікувати за допомогою ЛППС - 2D багат шарову інтерметалічну систему Ti/Fe, для використання її як активного елемента сенсора водню. Крім того буде розглянуто та досліджено виготовлення наноструктурованих порошків Ni, Co та NiCo у середовищі води та повітря, через перспективу їхнього застосування у водневій та накопичувальній енергетиці.

3.1. Виготовлення і модифікування 2D шарового інтерметалічного матеріалу Ti/Fe, для можливого використання його як сенсора водню

3.1.1. Ідея та актуальність використання багат шарової системи Ti/Fe як активний матеріал для сенсорів водню

Інтенсивний процес урбанізації, що супроводжується зростанням населення, розвитком промисловості та забрудненням навколишнього середовища, створює значний попит на зелену енергію. Через вичерпність викопних ресурсів (нафти, вугілля, природного газу) та їхній негативний вплив на довкілля (зокрема, викиди парникових газів і забруднення повітря), традиційні енергетичні системи втрачають свою актуальність і перестають відповідати сучасним світовим тенденціям. Тому актуальним є розвиток альтернативних, екологічно чистих джерел енергії, таких як сонячна, вітрова, хвильова та геотермальна енергетика. Проте ці джерела не завжди здатні забезпечити стабільне та достатнє постачання енергії через свою залежність від природних умов.

Воднева енергетика пропонує перспективне рішення енергетичної кризи, оскільки водень є екологічно безпечним паливом, здатним забезпечити надійне виробництво електроенергії. Проте, водень потрібно зберігати та транспортувати [76, 77], для цього важливо створити ефективні, економічні та безпечні системи

зберігання водню, які відповідають вимогам щодо високої щільності накопичення, низької температури дегідрування, швидкої кінетики зарядки-розрядки, легкої ваги та значного об'єму запасу палива [76]. Традиційні методи зберігання водню у газоподібному або рідкому стані пов'язані з технічними та економічними складнощами.

Інтерметалевий сплав TiFe , запропонований ще в 70-х роках минулого століття, є перспективним матеріалом для безпечного та економічного зберігання водню. Цей сплав поглинає водень при низьких тисках (1–2 МПа) і температурах 20–70 °С, маючи хорошу оборотність [78]. Структура гідриду TiFe аналогічна структурі початкового інтерметаліду, незважаючи на деяке розширення кристалічної решітки [79]. Зберігання водню забезпечується наявністю сильних зв'язків у структурних багатогранниках, де знаходиться атом водню.

Інтерметалічний сплав TiFe має структуру типу CsCl [79, 80] (рис. 3.1), і під час гідрування відстань між атомами Ti дещо збільшується, в той час як відстані між атомами Ti і Fe залишаються незмінними. Атом водню займає проміжки у структурі Ti_2Fe_4 [79].

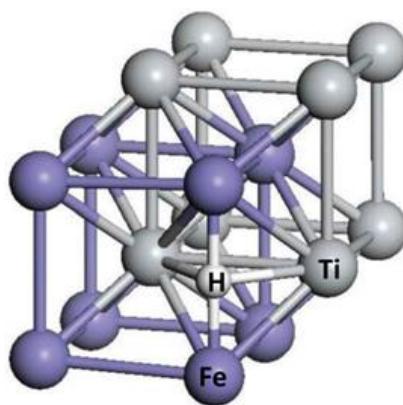


Рис.3.1. CsCl -кубічна система об'ємного TiFe з атомом H [79].

TiFe можна отримати шляхом дугового плавлення металевого титану та заліза або кальціотермічним відновленням оксиду титану TiO_2 [81]. Для ефективного поглинання водню матеріал потребує попередньої активації, яку здійснюють за допомогою відпалу, холодної прокатки, сильної пластичної деформації або

кульового фрезерування [82-86]. Завдяки своїм характеристикам та доступності TiFe може використовуватися для створення водневих накопичувачів, паливних елементів, акумуляторів та сенсорів водню при кімнатній температурі. Практичні випробування підтвердили перспективність цього матеріалу для застосування у стаціонарних водневих енергетичних системах.

3.1.2. Результати дослідження твердості 2D системи металів Ti / Fe.

Для досліджень, у модифікованій вакуумно-дуговій установці «Булат 3Т», було виготовлено декілька квадратних пластинок 2D системи металів Ti / Fe з різною товщиною шарів (п. 2.2.1). Параметри виготовлення були підібрані так, щоб за 10 с конденсації утворювалось ≈ 100 нм шару.

Для отримання багатошарових матеріалів були використані режими конденсації шарів з тривалістю 10, 20, 30, 40 та 50 секунд відповідно до параметрів, описаних у п. 2.2.1. Для аналізу механічних властивостей цих матеріалів було виміряно їхню мікротвердість (рис. 3.2), оскільки цей параметр має кореляцію з граничною міцністю.

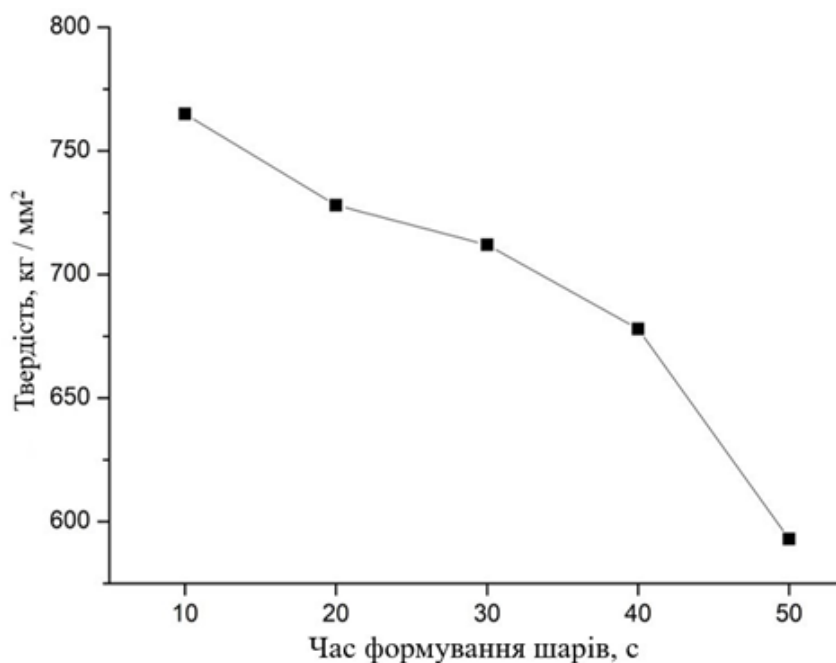


Рис.3.2. Залежність мікротвердості багатошарових конденсатів системи Ti / Fe від тривалості осадження шарів Ti і Fe.

Як свідчать результати, представлені на рис. 3.2, найнижче значення мікротвердості (600 кг/мм^2) отримано для зразка з найбільшою тривалістю конденсації шарів (50 с), тоді як найвище значення (765 кг/мм^2) характерне для зразка з найменшою тривалістю конденсації (10 с). Причиною цього є зменшення товщини шарів, що призводить до збільшення кількості міжфазних меж між шарами Ti і Fe. Саме на цих межах утворюються твердіші інтерметалеві зерна TiFe. Крім того, зі зменшенням товщини шарів зменшується розмір кристалітів чистих металів Ti та Fe всередині окремих шарів, що також сприяє зростанню загальної мікротвердості матеріалу.

3.1.3. Дослідження мікроскопами СЕМ, ФІП та АФМ.

Для подальших досліджень було обрано зразок, у якому кожен шар конденсувався протягом 10 с та мав товщину близько 100 нм. Така тривалість конденсації забезпечує максимальну кількість інтерметалевої сполуки TiFe, яка володіє здатністю поглинати водень. Крім того, тонкий шар матеріалу полегшує проникнення водню у внутрішні шари конденсату, що важливо для ефективного поглинання.

Аналіз поверхні та поперечних перерізів необроблених і лазерно оброблених зразків виконували з використанням СЕМ та ФІП. На отриманих фотографіях ФІП (рис. 3.3) добре помітні періодичні шари металів Ti та Fe товщиною близько 90-100 нм. Також спостерігається неоднорідність шарів, оскільки окрім чітких світлих (Ti) і темних (Fe) шарів присутні зони зі змішаними відтінками. В таких вузьких областях відбувається утворення двох інтерметалевих сполук Fe_2Ti та FeTi . Пояснити цей ефект можна тим, що, відповідно до бінарної фазової діаграми Ti-Fe, тонкі металеві шари можуть взаємодіяти та сплавлятися за нижчих температур, ніж масивні об'єми цих металів [87].

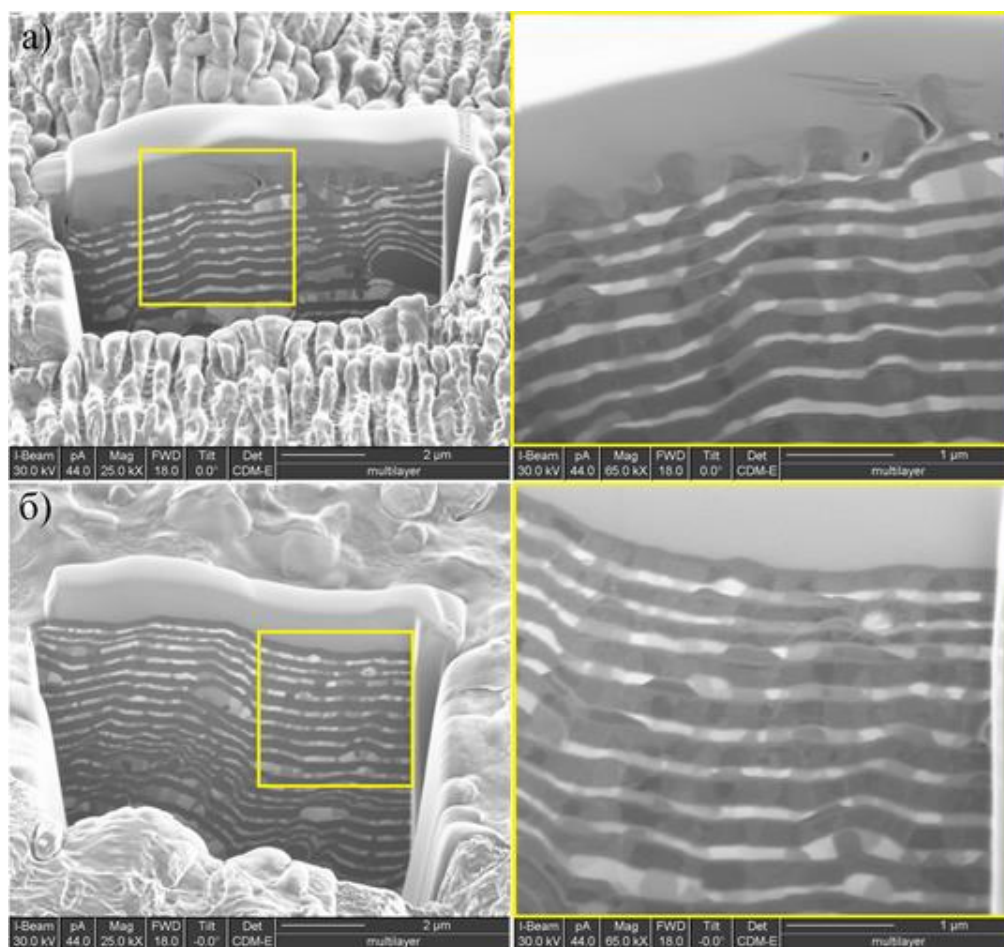


Рис.3.3. ФІП зображення поперечних перерізів зразків 2D системи конденсованих в вакуумно-дуговій установці наночарів Ti (світлий шар) / Fe (темний шар) з необробленою (б) й обробленою лазером поверхнею з утвореними на поверхні ЛППС наноструктурами (а).

СЕМ дослідження морфології поверхонь титанових і залізних шарів, отриманих методом вакуумно-дугової конденсації (рис. 3.4), показали що початкові необроблені поверхні (рис. 3.4 а, б) характеризуються великою кількістю нерівностей та частинок, що утворилися внаслідок плавлення металу під час конденсації, створюючи нерівномірну та шорстку структуру. Після обробки фемтосекундним лазерним випромінюванням на поверхні титану утворились чіткі, якісні та паралельні наноструктури типу ЛППС (рис. 3.4 в, в'), незважаючи на початкову нерівність та відсутність попереднього полірування. Період цих

наноструктур становить близько 650-750 нм, а їх орієнтація є перпендикулярною до напрямку поляризації лазерного випромінювання, що була під час обробки.

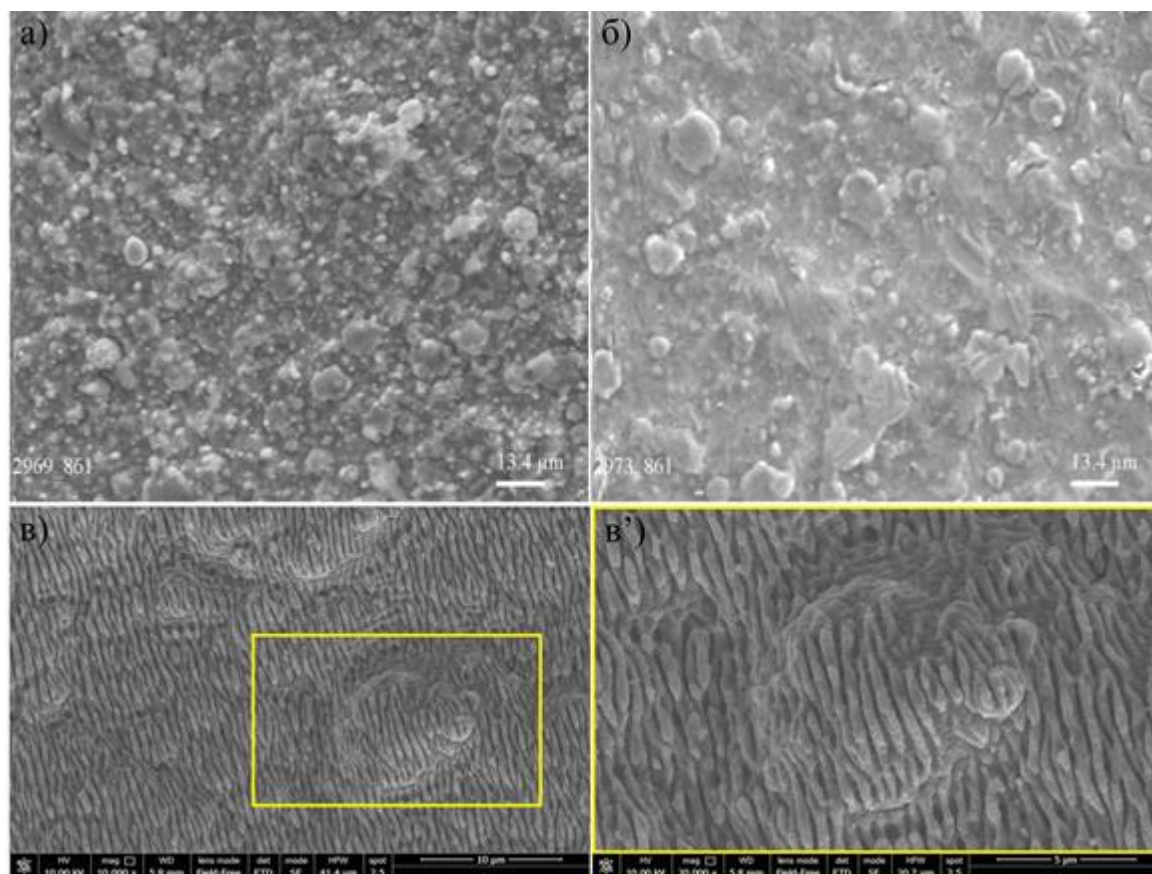
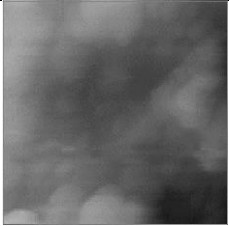
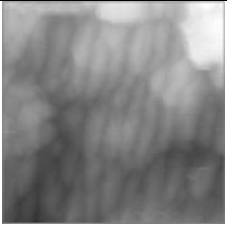
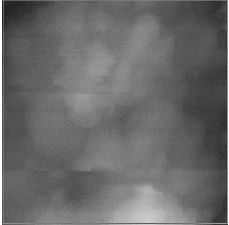
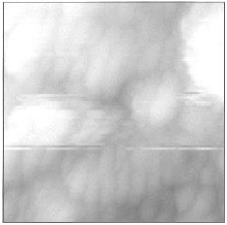
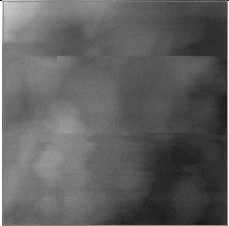
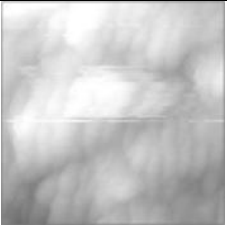
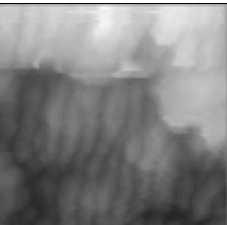


Рис.3.4. СЕМ фотографії поверхонь чистого заліза (а) та чистого титану (б) після конденсації вакуумної дуги, й обробленого титану фемтосекундними лазерними імпульсами з утвореними, в результаті обробки, на поверхні наноструктурами (в і в').

На основі даних, отриманих методом атомно-силової мікроскопії (АСМ), було проведено порівняльний аналіз шорсткості поверхні. Аналізувалися п'ять довільно вибраних ділянок лазерно обробленої та необробленої поверхні з однаковою площею проекції, яка становила 95,36 мкм². За результатами дослідження було встановлено, що значення площі поверхні лазерно оброблених ділянок із утвореними ЛППС у всіх випадках перевищували відповідні значення необроблених ділянок. Ці результати наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Значення площі поверхні та їхні зображення, отримані АСМ, відносно площі проекції 95,36 мкм².

№	Поверхня необробленої 2d системи Ti/Fe		Поверхня обробленої лазером 2d системи Ti/Fe з утвореними ЛППС	
	Зображення поверхні	Площа, мкм ²	Зображення поверхні	Площа, мкм ²
1		123,707		132,075
2		123,836		136,691
3		123,513		134,578
4		122,829		132,351
5		122,577		136,347
	Середнє значення:	≈123,292	Середнє значення:	≈134,408

В середньому фемтосекундна лазерна обробка з утворенням ЛППС призвела до збільшення площі поверхні приблизно на 9%. Порівняно невелике збільшення площі поверхні пояснюється тим, що початкова поверхня матеріалу вже була досить шорсткою, тому додатковий ефект, що надають ЛППС, є відносно помірним.

3.1.4. Результати вимірювання дисперсії кута орієнтації ЛППС.

Для визначення дисперсії кута орієнтації ЛППС – ДКОС ($\delta\theta$), було вибрано СЕМ зображення з досить великою площею $25 \times 25 \text{ мкм}^2$ для достатнього аналізу направленості наноструктур. На рис. 3.5 показано вектори орієнтації наноструктур які розставила програма.

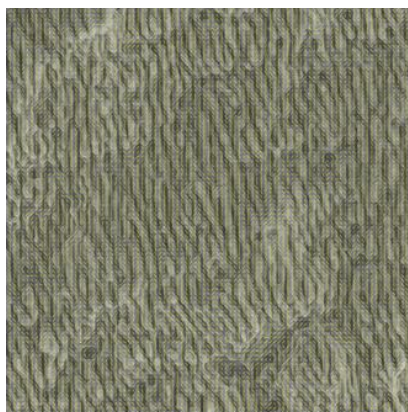


Рис.3.5. Орієнтація направленості наноструктур з використаним фільтром Райзса.

Для аналізу дисперсії кута орієнтації наноструктур ЛППС (ДКОС – $\delta\theta$) було використано СЕМ-зображення значної площі ($25 \times 25 \text{ мкм}^2$), що дозволило отримати репрезентативні дані щодо направленості утворених наноструктур. На рисунку 3.4 представлені вектори орієнтації наноструктур, визначені за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення. На основі цих даних було побудовано графік (рис. 3.6), за допомогою якого визначено величину дисперсії кута орієнтації ($\delta\theta$). Додатково було виконано двовимірне перетворення Фур'є для тієї ж частини СЕМ-зображення, що дозволило оцінити діаметр кута, значення якого мало відповідати величині $2\delta\theta$. В обох методах дослідження отримано схожий результат:

величина $\delta\theta$ склала приблизно 26° (рис. 3.6). Порівняно високе значення дисперсії кута орієнтації пояснюється початковою нерівномірністю та шорсткістю поверхні зразка, яка не піддавалася попередньому поліруванню.

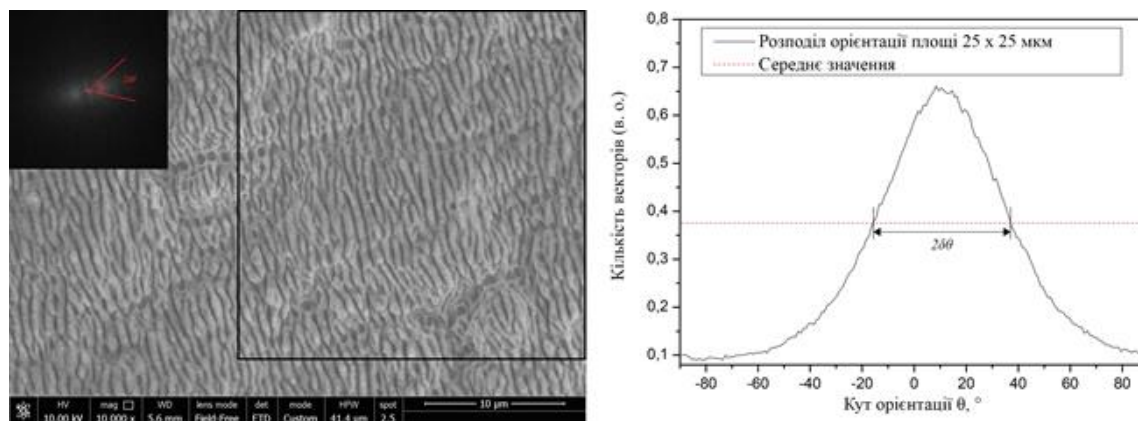


Рис.3.6. Утворені ЛППС на поверхні 2D системи металів Ti / Fe, графік розподілу кутів орієнтації наноструктур та двовимірне перетворення Фур'є досліджуваної частини даного СЕМ зображення (виділено чорним квадратом).

3.1.5. Результати аналізу поверхні рентгенівським фотоелектронним спектроскопом

Під час аналізу поверхні зразків методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) було виявлено такі елементи: C 1s, Fe 2p, O 1s, Ti 2p, N 1s та Ca 2p. Встановлено, що поверхня зразків містить аморфний вуглець та кілька карбонатних сполук, про що свідчить піковий сигнал C 1s при $\sim 288,2$ еВ. Загальний вміст вуглецю становив 43,5% для необроблених та 34,6% для оброблених лазером зразків 2D наночислової системи Ti/Fe. Цей рівень вуглецю є типовим для процесів вакуумно-дугового осадження та лазерної обробки на відкритому повітрі, що може спричиняти поверхневе забруднення.

Спектри O 1s мали два чітких інтенсивних піки. Перший пік (529,7 еВ) відповідає наявності поверхневих оксидів титану (TiO_2) і заліза (Fe_2O_3), другий пік (531,4 еВ) асоціюється з киснем у карбонатних сполуках на поверхні.

У спектрі Fe 2p_{3/2} було визначено два основних піки при 706,4 еВ (металічний стан Fe⁰) і 710,4 еВ (стан Fe³⁺). Подібні два піки було знайдено для титану (Ti 2p_{3/2})

при 453,5 еВ (металічний стан Ti^0) і 458,4 еВ (стан Ti^{4+}). Варто зазначити, що оксидні форми Fe_2O_3 і TiO_2 значно переважають над металічними формами на поверхні обох зразків.

Окрім того, на поверхнях було виявлено незначні кількості кальцію (Ca^{2+} , пік $Ca\ 2p_{3/2}$ при 347,2 еВ), що, ймовірно, є наслідком поверхневого забруднення. Також було виявлено наявність азоту, піки якого (400,5 еВ і 396,4 еВ) можуть відповідати органічним сполукам з C–N зв'язками та нітридам металів відповідно.

Отримані кількісні дані РФС наведено у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. Атомні відсотки елементів необробленої та обробленої лазером з утвореними ЛППС поверхонь, оцінені за допомогою РФС.

Елемент	Ti / Fe необроблений		Ti / Fe оброблений лазером	
	Загальна кількість	Сполука та її кількість	Загальна кількість	Сполука та її кількість
Ti	2,3 %	2,0 % - TiO ₂	14,6 %	11,9 % - TiO ₂
		0,3 % - Ti ⁰		2,7 % - Ti ⁰
Fe	8,2 %	7,7 % - Fe ₂ O ₃	4,5 %	4,0 % - Fe ₂ O ₃
		0,5 % - Fe ⁰		0,5 % - Fe ⁰
C	43,5 %	11,9 % - CO ₃ ²⁻	34,6 %	11,9 % - CO ₃ ²⁻
		31,6 % - інші C		2,1 % - карбід
				31,6 % - інші C
O	44,4 %	23,2 % - оксид	44,9 %	25,5 % - оксид
		21,2 % - CO ₃ ²⁻		19,4 % - CO ₃ ²⁻
Ca	0,3 % - Ca ²⁺		0,2 % - Ca ²⁺	
N	2,9 % - CN		1,2 %	1,1 % - CN
				0,1 % - нітрид

3.1.6. Результати рентгено-фазового аналізу поверхні.

Під час дослідження багатошарових зразків 2D-системи Ti/Fe методом рентгенофазового аналізу було встановлено, що як лазерно оброблена, так і необроблена поверхні мають аморфний гало у діапазоні кутів $20\text{--}35^\circ$. Водночас виявлено суттєву різницю у піковій інтенсивності, що відповідає інтерметалічній сполуці TiFe. Після лазерної обробки поверхні шарів Ti і Fe інтенсивність піку фази TiFe значно зросла та з'явився додатковий пік, який раніше був відсутній.

Однак термічний вплив лазера є не єдиною причиною посилення піків TiFe. Лазерна обробка також спричинила часткове видалення матеріалу з поверхні, що супроводжувалося утворенням канавок (ЛППС). Як показано на рис. 3.3а, деякі з цих канавок досягають межі між шарами титану і заліза, відкриваючи доступ до утвореної інтерметалічної сполуки TiFe, що й підсилює її прояв у дифракційних спектрах.

Рентгенівські дифракційні діаграми, що ілюструють порівняння необробленого зразка та зразка з утвореними наноструктурами ЛППС на поверхні, наведено на рис. 3.7.

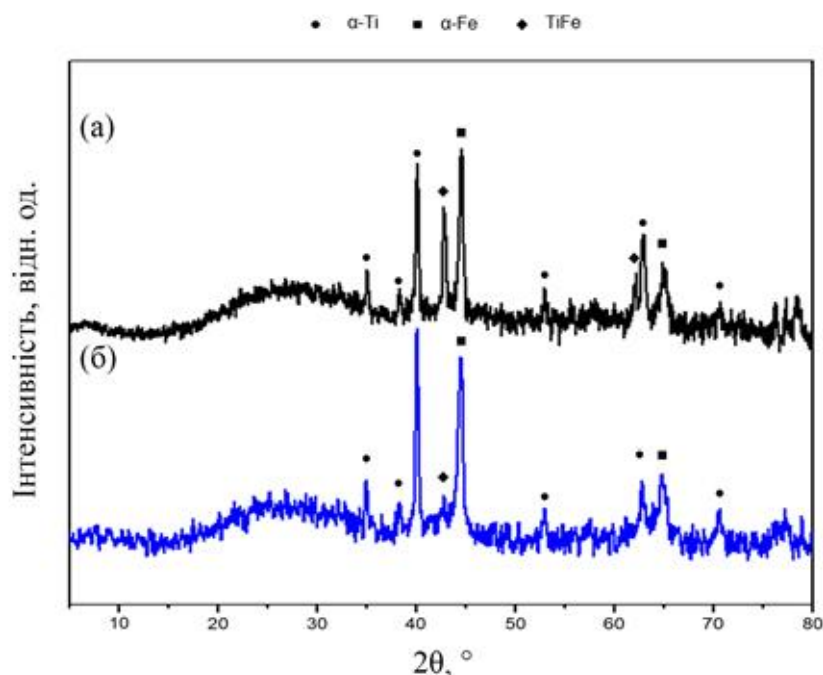


Рис. 3.7. Діаграми РФА обробленої лазером з утвореними на поверхні ЛППС (а) та необробленої (б) поверхонь.

3.1.7. Розрахунки поверхневої плазмон-поляритонної хвилі.

Період наноструктур типу ЛППС, що утворюються під впливом лазерного випромінювання, зазвичай відповідає довжині хвилі опромінення [7]. Проте в наших експериментах з двошаровою системою Ti/Fe цей період виявився меншим за довжину хвилі лазера. Для з'ясування причин цього явища було проведено розрахунки поверхневої плазмон-поляритонної хвилі (ППХ), що поширюється на поверхні титану, з урахуванням впливу нижнього шару заліза.

Схема взаємодії лазерного випромінювання з двошаровою металевю системою Ti/Fe зображена на рис. 3.8. Для розрахунку параметрів поверхневих плазмон-поляритонів використовували підходи, описані в розділі 2.2.5.

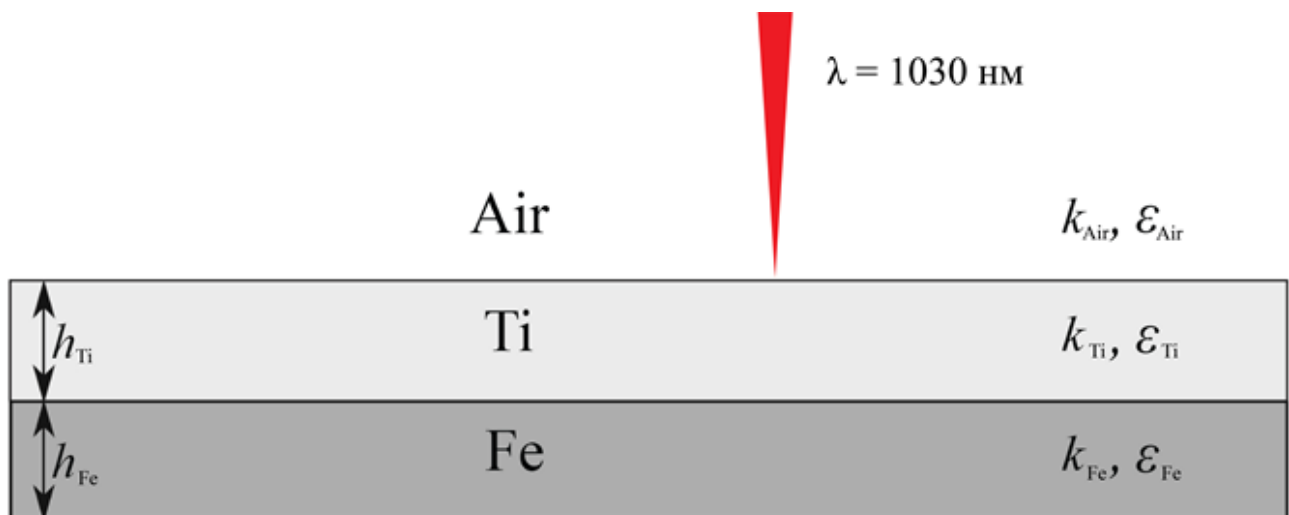


Рис.3.8. Модель взаємодії лазерного випромінювання з 2D системою металів Ti / Fe

Якщо припустити, що титанова поверхня є суцільною, хвильове число ППХ визначають за формулою:

$$\frac{k_{Ti}}{k_{Air}} = -\frac{\epsilon_{Ti}}{\epsilon_{air}}$$

Однак, враховуючи наявність нижнього шару заліза під тонким шаром титану, хвильовий вектор ППХ розраховується за більш складним рівнянням:

$$e^{-2k_{Ti}h_{Ti}} = \frac{\frac{k_{Ti}}{\varepsilon_{Ti}} + \frac{k_{Air}}{\varepsilon_{Air}} \frac{k_{Ti}}{\varepsilon_{Ti}} + \frac{k_{Fe}}{\varepsilon_{Fe}}}{\frac{k_{Ti}}{\varepsilon_{Ti}} - \frac{k_{Air}}{\varepsilon_{Air}} \frac{k_{Ti}}{\varepsilon_{Ti}} - \frac{k_{Fe}}{\varepsilon_{Fe}}}$$

де $e^{-2k_{Ti}h_{Ti}}$ – експоненціальний фактор, k_{Air} , k_{Ti} , k_{Fe} – хвильові числа поверхневих плазмон-поляритонних хвиль у відповідних середовищах, та вираховуються за формулою:

$$\begin{aligned} k_{Air} &= \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \varepsilon_{Air}}; \\ k_{Ti} &= \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \varepsilon_{Ti}}; \\ k_{Fe} &= \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \varepsilon_{Fe}}. \end{aligned}$$

Отримані розрахункові результати наведено у таблиці 3.3. Вони показали, що при товщині шару титану близько 100 нм вплив нижнього шару заліза на поширення поверхневих плазмон-поляритонних хвиль є мінімальним.

Таблиця 3.3. Результати розрахунків хвильового номера (β), середнього вільного пробігу (L_{SPP}) та просторовий період модульованого електромагнітного поля (Λ_{SPP}) ППП.

Величини	Для суцільного шару титану	Для шару титану 100 нм з підкладкою заліза
β	$6,115900855 \times 10^6 + i1,100502081 \times 10^5$	$6,115795166 \times 10^6 + i1,10030028 \times 10^5$
L_{SPP}	$4,543380777 \times 10^{-5}$	$4,544504216 \times 10^{-5}$
Λ_{SPP}	$1,027352382 \times 10^{-6}$	$1,027370135 \times 10^{-6}$

Для того, щоб зрозуміти чи сильно впливає така шарувата структура матеріалу на утворення наноструктур було проведено додаткові розрахунки. Серія обчислень показала, що, з точки зору електромагнітної теорії керувати періодом утворення ЛППС за рахунок зміни товщини верхнього шару є неможливим. що навіть за значного зменшення товщини титану (до 10 нм) вплив нижнього шару Fe залишається незначним ($\beta = 6,124783629 \times 10^6 + i1,070130070 \times 10^6$, звідси $L_{SPP} = 4,672329224 \times 10^{-6}$, $\Lambda_{SPP} = 1,02862412 \times 10^{-6}$). Однак, розрахунки показали, якщо змінювати середовище в якому обробляється зразок, наприклад з повітря на рідкий азот, можливо значно зменшити період ЛППС, тим самим збільшити шорсткість поверхні. При розрахунку ППХ, при товщині шару титану $h = 100$ нм та діелектричній проникності азоту $\epsilon_{l.Nit.} = 1,536$ [88] було отримано результати показані в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4. Результати розрахунків хвильового номера (β), середнього вільного пробігу (L_{SPP}) та просторовий період модульованого електромагнітного поля (Λ_{SPP}) ППП при обробці поверхні 2D системи металів Ti / Fe в середовищі рідкого азоту ($\epsilon_{l.Nit.} = 1,536$).

Величини	Для шару титану 100 нм з підкладкою заліза при обробці в рідкому азоті
β	$7,584091543 \times 10^6 + i2,100109887 \times 10^5$
L_{SPP}	$2,544504216 \times 10^{-6}$
Λ_{SPP}	$0,8284690752 \times 10^{-6}$

Проведений аналіз показав, що середовище у якому проводиться обробка набагато більше впливає на середній вільний пробіг ППХ ніж тонка плівка на поверхні. У теорії, якби обробка проводилась у рідкому азоті можна б було досягти меншого періоду ЛППС на поверхні системи Ti/Fe,

Загалом розрахований середній вільний пробіг та період наноструктур виявились меншими за очікувані. Це пояснюється низкою експериментальних

факторів: початковою нерівномірністю поверхні, наявністю артефактів після вакуумно-дугового осадження, а також не враховані в розрахунках утворення інтерметалічних сполук TiFe при лазерному нагріванні.

3.1.8. Результати двотемпературного моделювання.

Проведено моделювання температурних процесів у двошаровій системі Ti/Fe під дією фемтосекундного лазерного імпульсу з використанням двотемпературної моделі (детально описано в розділі 2.9). Моделювання враховувало зміни температури у глибину матеріалу (по осі Гауссового розподілу лазерного випромінювання), а також ефекти абляції поверхні та розташування шарів Ti і Fe. Рівняння, що описують температурний розподіл, були розв'язані методом скінченних різниць (рівняння прогонки):

$$T_{e,z}^{t+1} = \frac{\Delta t}{C_{e,z}^t} \left(k_e \frac{(T_{e,z+1}^t - 2T_{e,z}^t + T_{e,z-1}^t)}{\Delta z^2} - G_{eL}^{(i)}(T_{e,z}^t - T_{L,z}^t) + S_z^t \right) + T_{e,z}^t$$

$$T_{L,z}^{t+1} = \frac{\Delta t}{C_L} \left(k_L \frac{(T_{L,z+1}^t - 2T_{L,z}^t + T_{L,z-1}^t)}{\Delta z^2} + G_{eL}^{(i)}(T_{e,z}^t - T_{L,z}^t) \right) + T_{L,z}^t$$

За результатами моделювання встановлено, що приблизно через 0,75 пс після впливу лазерного імпульсу межа між шарами Ti і Fe, де формується інтерметалічна сполука TiFe, вже нагрівається до 500 K (рис. 3.9). Враховуючи, що температура на поверхні зразка може сягати 3000 K, з часом зона межі між металами також суттєво нагрівається. Це підтверджує припущення про можливість формування додаткових інтерметалічних сполук TiFe, що узгоджується з експериментальними даними рентгенофазового аналізу.

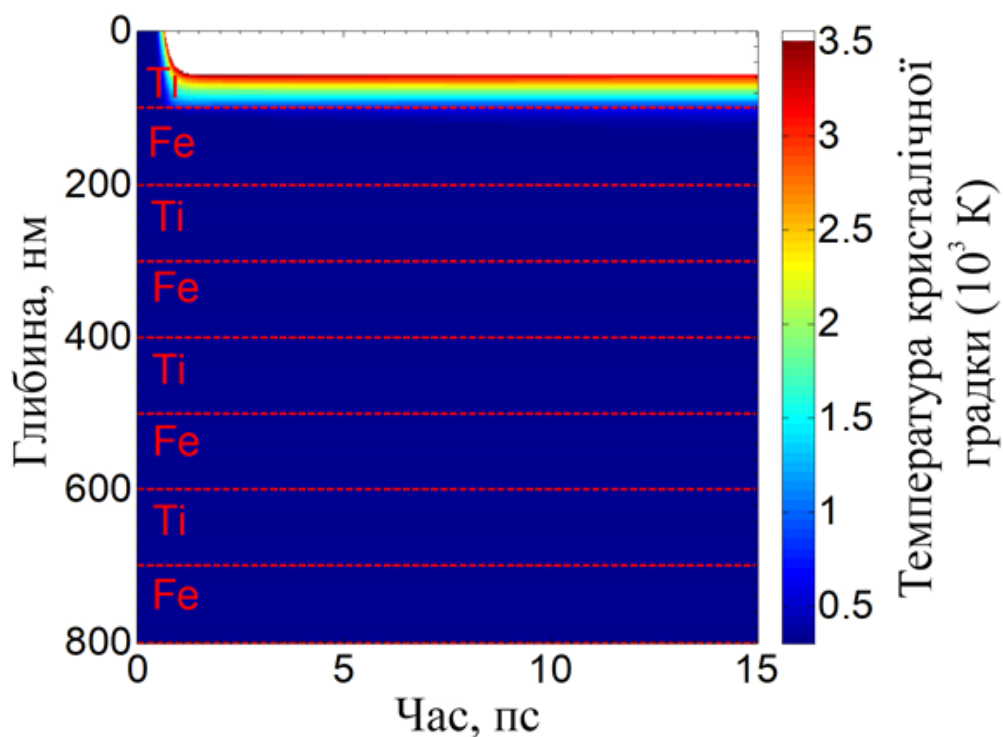


Рис.3.9. Температура кристалічної решітки після фемтосекундного лазерного імпульсу з флюенсом $F = 0,5 \text{ мДж / см}^2$, білим кольором позначено матеріал який аблювався.

Крім цього, було виконано моделювання впливу другого та третього лазерних імпульсів на ту ж саму систему. Як свідчать результати (рис. 3.10 і рис. 3.11), температура кристалічної решітки титану в зоні межі між шарами перевищує температуру кипіння заліза, що сприяє подальшому нагріванню та формуванню нових зерен TiFe в об'ємі матеріалу.

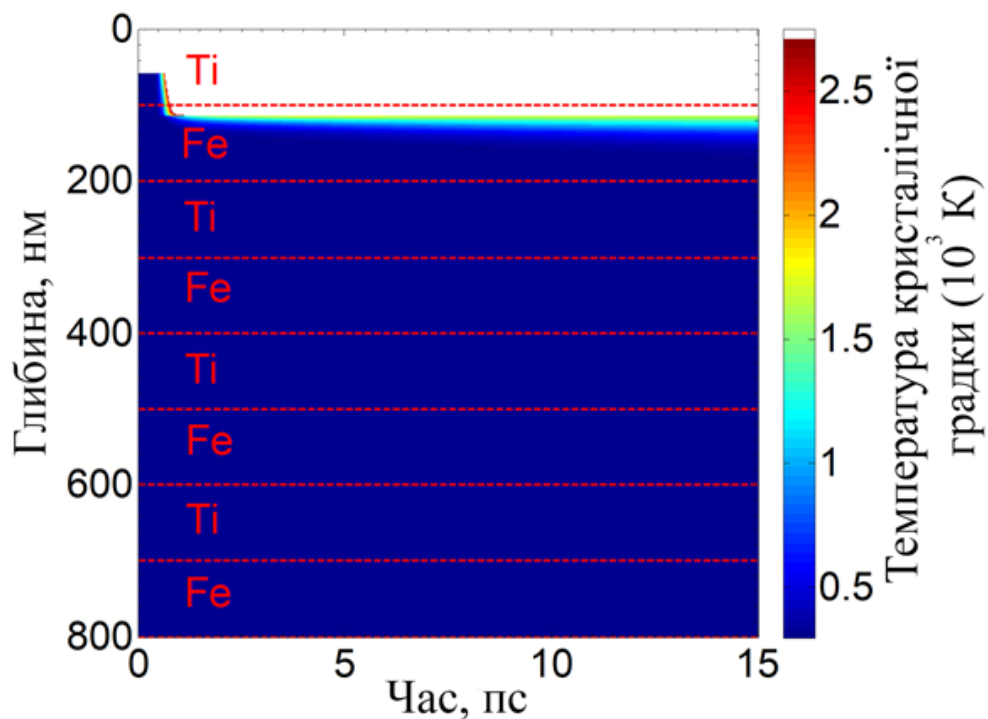


Рис.3.10. Температура кристалічної решітки після другого фемтосекундного лазерного імпульсу з флюенсом $F = 0,5 \text{ мДж} / \text{см}^2$, білим кольором позначено матеріал який аблювався.

Таким чином, двотемпературна модель демонструє, що незалежно від початкових умов межа між шарами Ti та Fe поступово сильно нагрівається, сприяючи утворенню нових інтерметалічних фаз TiFe.

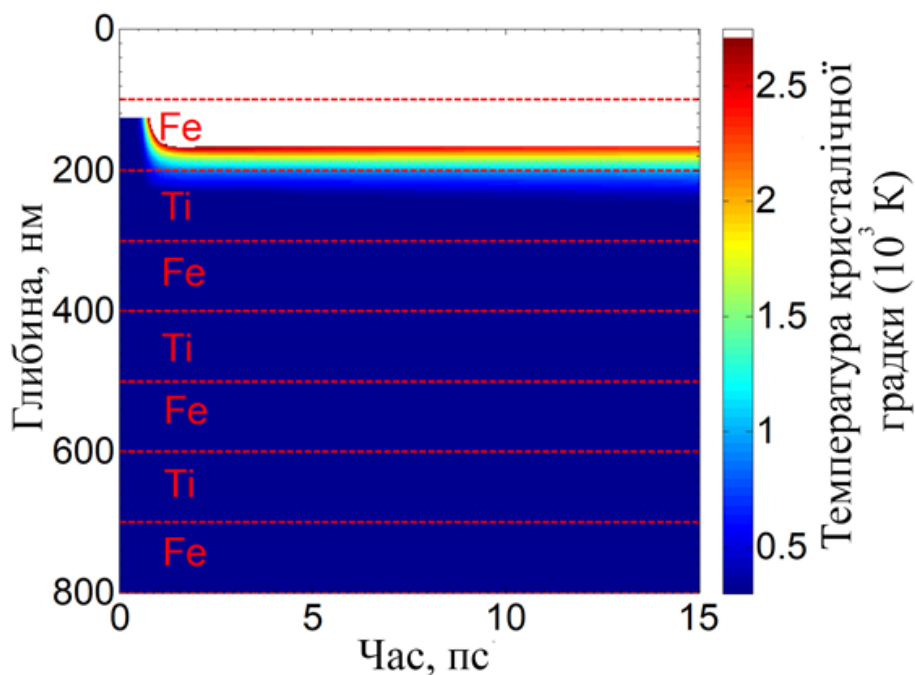


Рис.3.11. Температура кристалічної решітки після третього фемтосекундного лазерного імпульсу з флюенсом $F = 0,5 \text{ мДж} / \text{см}^2$, білим кольором позначено матеріал який аблювався.

Однак слід зазначити, що використана модель дозволяє лише приблизно оцінити розподіл температури у зоні контакту між шарами металів. Для більш точного аналізу формування ЛППС та інтерметалічних сполук необхідно додатково враховувати утворення TiFe в процесі вакуумно-дугового осадження, що ускладнює розрахунки через непередбачуване місце формування цих структур. Також, для повнішого аналізу процесів потрібно включити додаткові фактори, такі як утворення ЛППС, процеси абляції, вплив різних середовищ, а також детальніше моделювати взаємодію лазера з матеріалом із використанням рівнянь Нав'є-Стокса та врахуванням інтерметалічних фаз TiFe в структурі багатошарового матеріалу.

3.2. Дослідження виготовлення наноструктурованого порошку Co, Ni та NiCo у воді та в повітрі методом лазерної абляції, для можливого використання їх у водневій енергетиці та суперконденсаторах

3.2.1. Ідея, актуальність та виготовлення наноструктурованих порошків Ni, Co та NiCo методом лазерної абляції

Наночастинки металів та їх оксидів, зокрема на основі нікелю (Ni), кобальту (Co) та їхніх бінарних сплавів (NiCo), є перспективними функціональними матеріалами завдяки унікальному комплексу фізико-хімічних властивостей, таких як високий питомий поверхневий заряд, каталітична активність, феромагнетизм та хімічна стабільність. Сьогодні такі матеріали активно досліджують у широкому спектрі застосувань, зокрема у сфері енергетики [89-95], каталізу [95-99], електрохімічних пристроїв [93, 100], сенсорики [96, 101-104], біомедицини [96, 105-107], екологічних технологій [101, 104, 108] та наноструктурованих покриттів [109, 110].

Особливу увагу приділяють електрохімічному застосуванню наноматеріалів Ni, Co та їхніх оксидів (наприклад, NiO та Co₃O₄) для створення високоефективних електродних систем [90-93, 100]. Такі матеріали демонструють високу питому ємність і стабільність циклічного навантаження, що робить їх перспективними компонентами літій-іонних і натрій-іонних акумуляторів, а також суперконденсаторів нового покоління [92]. Зокрема, оксиди кобальту (Co₃O₄) та нікелю (NiO) завдяки своїм електрохімічним характеристикам уже активно досліджуються як електродні матеріали для реакцій виділення водню (HER) та кисню (OER) [89, 93, 97-99, 103, 111] в електролізних системах для отримання водню, особливо з урахуванням зменшення використання дорогих благородних металів, таких як платина [89, 90, 98, 104].

Значна кількість досліджень також присвячена каталітичній активності наночастинок на основі Ni, Co та NiCo. Завдяки особливостям електронної структури та поверхневій активності, ці матеріали ефективно каталізують різноманітні хімічні реакції, включаючи процеси в паливних елементах,

фотокаталітичні процеси, а також деградацію органічних забрудників у системах очистки води та повітря [95, 97, 108, 111, 112]. У цьому контексті особливо привабливими є бінарні сплави NiCo, оскільки вони забезпечують можливість тонкого налаштування каталітичних властивостей через варіювання співвідношення металів у структурі частинок [89].

Наночастинки нікелю й кобальту мають високу феромагнітну сприйнятливність, що зумовлює їх активне застосування в магнітних пристроях, зокрема у спінтроніці, сенсорах, пристроях зберігання інформації та магнітних рідинах. Завдяки нанорозмірам цих частинок та можливості регулювання їхніх магнітних властивостей шляхом зміни складу і геометрії, вони відкривають нові шляхи до створення високоефективних, мініатюризованих магнітних компонентів для сучасних електронних пристроїв [102, 103, 112-115].

Окрім зазначених напрямків, наноматеріали на основі Ni, Co та їхніх оксидів активно досліджуються у сфері сенсорних технологій. Висока чутливість та селективність оксидних напівпровідникових структур (таких як NiO, Co₃O₄) дозволяють створювати газові сенсори для моніторингу шкідливих речовин у довкіллі [104]. Крім того, такі наночастинки досліджують у біомедичних технологіях як основи для створення біосенсорів [96, 105], контрастних агентів магнітно-резонансної томографії [106, 107], цільової доставки ліків [113] та магнітної гіпертермії для лікування онкологічних захворювань [107].

Значну роль ці матеріали можуть відігравати й у сфері захисних покриттів. Наноструктуровані оксидні покриття Ni та Co характеризуються високою зносостійкістю, термічною стабільністю та корозійною стійкістю, що відкриває перспективи для їх застосування у виробництві антикорозійних покриттів і захисних шарів, особливо у машинобудуванні та авіакосмічній промисловості [109, 110].

Воднева енергетика є однією з ключових технологій майбутнього, що спрямована на забезпечення стійких джерел енергії з низьким впливом на довкілля. Водень розглядається як універсальний енергоносіє, який може використовуватися

у паливних елементах, газотурбінних установках, промислових процесах і транспортних системах. Крім його зберігання та систем контролю, важливість яких була описана у попередньому розділі (розд. 3.1.1), також важливим аспектом розвитку цієї галузі є розробка ефективних каталізаторів для виробництва, зберігання та використання водню [98, 99, 101, 116]. У цьому контексті наночастинки нікелю, кобальту та їхніх оксидів демонструють значний потенціал завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям, зокрема високій електропровідності, каталітичній активності та корозійній стійкості.

Таким чином, матеріали на основі наночастинок Ni, Co, NiCo та їх оксидних похідних займають важливе місце в сучасних наукових дослідженнях, демонструючи широкий спектр унікальних властивостей і потенційно маючи вирішальний вплив на розвиток передових технологій найближчого майбутнього.

Для розширення можливостей створення наноструктурованих електродних матеріалів і каталізаторів у цьому дослідженні було здійснено спробу одержати мікро- та наночастинки нікелю, кобальту та їхнього бінарного сплаву за допомогою методу лазерної абляції як у водному середовищі, так і в повітрі. Такий підхід дає змогу варіювати мікро- та нанорозмірні характеристики одержуваних порошків, а також досліджувати вплив умов абляції на морфологію й структурний стан продукту, що є важливим для подальшого використання цих матеріалів у водневих технологіях, суперконденсаторах та інших областях застосування. Методика виготовлення цих порошків показана у розділі 2.4.1.

3.2.2. Дослідження виготовлених методом лазерної абляції наноструктурованих порошків Ni, Co та NiCo

На продемонстрованих знімках (рис. 3.12) на можна спостерігати формування нікелевого порошку в повітряному середовищі, де дрібнодисперсні частинки, що утворилися після абляції, згруповуються у вигляді ниткоподібних утворень, формуючи сітчасту структуру. На верхньому фото, зверху в ємності, помітний темний шар осаду з волокнистими “нитками”, які тягнуться від центру до країв. Під

мікроскопом (на другому зображенні) видно, як ці нитки поєднуються між собою, утворюючи розгалужену мережу з дрібнодисперсних частинок нікелю. Така конфігурація виразно проявляється в процесі охолодження та агломерації випаруваних частинок, які здатні утворювати складні сітчасті структури під час конденсації.

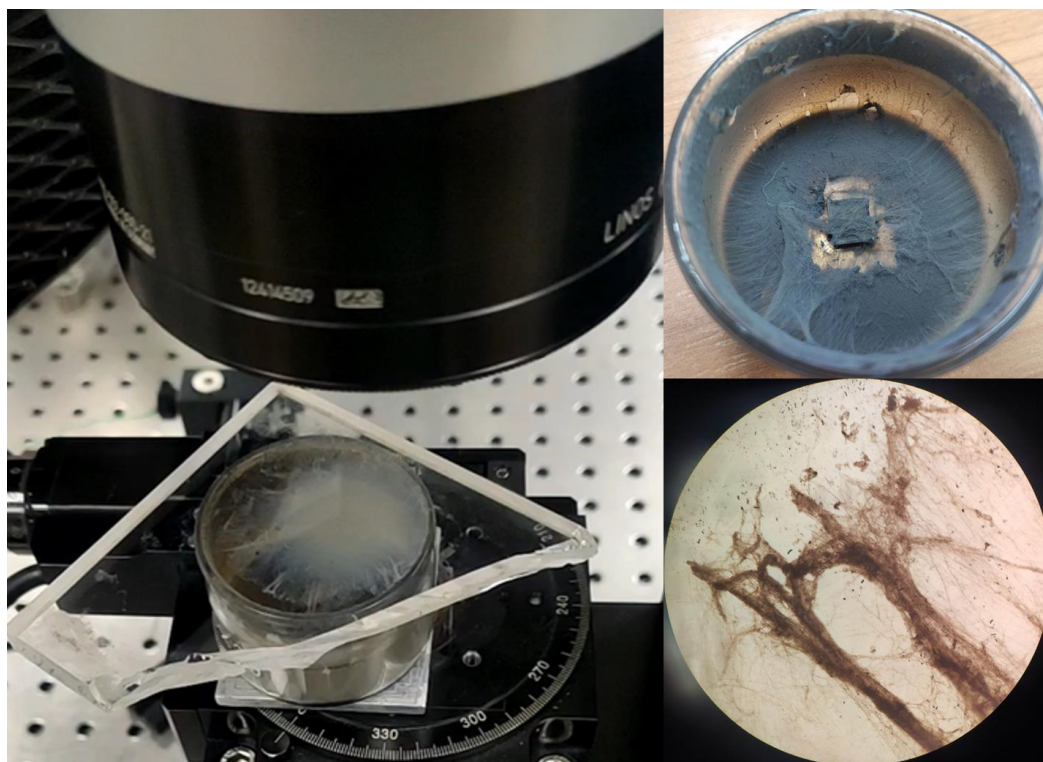


Рис. 3.12. Павутиноподібна структура нікелевого порошку після абляції.

У ході лазерної або термічної обробки нікелевої пластинки інтенсивна абляція спричиняє швидке випаровування металу та його перехід у парову фазу. Надалі ці пари конденсуються у дрібні частинки, котрі, завдяки високій поверхневій енергії й можливому залишковому заряду, характеризуються схильністю до злипання. Феромагнітні властивості нікелю посилюють тенденцію до утворення ниткоподібних “ланцюжків” між кластерами, а тонка плівка окисної фази на поверхні частинок забезпечує додаткову адгезію. Мікропотоки повітря, зумовлені локальними перепадами температури, “витягують” ці частинки у волокнисті структури. У результаті між місцем випаровування і стінками посудини

утворюється павутиноподібний осад, що демонструє комплексний вплив адгезії, окиснення, магнітних взаємодій та конвекційних повітряних потоків. Водночас під час аналогічної обробки кобальтових (Co) і нікель-кобальтових (NiCo) зразків подібні павутиноподібні структури не спостерігалися.

Після виготовлення порошків було проведено СЕМ дослідження, аби проаналізувати морфологію одержаних порошків, а відповідні мікрофотографії наведено на рис. 3.13, 3.14 і 3.15. Для нікелю, синтезованого методом абляції у воді (Ni-в), характерні великі макрочастинки з порівняно розвиненою поверхнею, на якій виявляються численні менші фрагменти складної форми, чітка систематизація розмірів та морфології яких ускладнена (рис. 3.13а). Натомість зразок нікелю, утворений при лазерній обробці на повітрі (Ni-п), демонструє нерегулярну геометричну форму з розмірами від 1 до 20 мкм (рис. 3.13б).

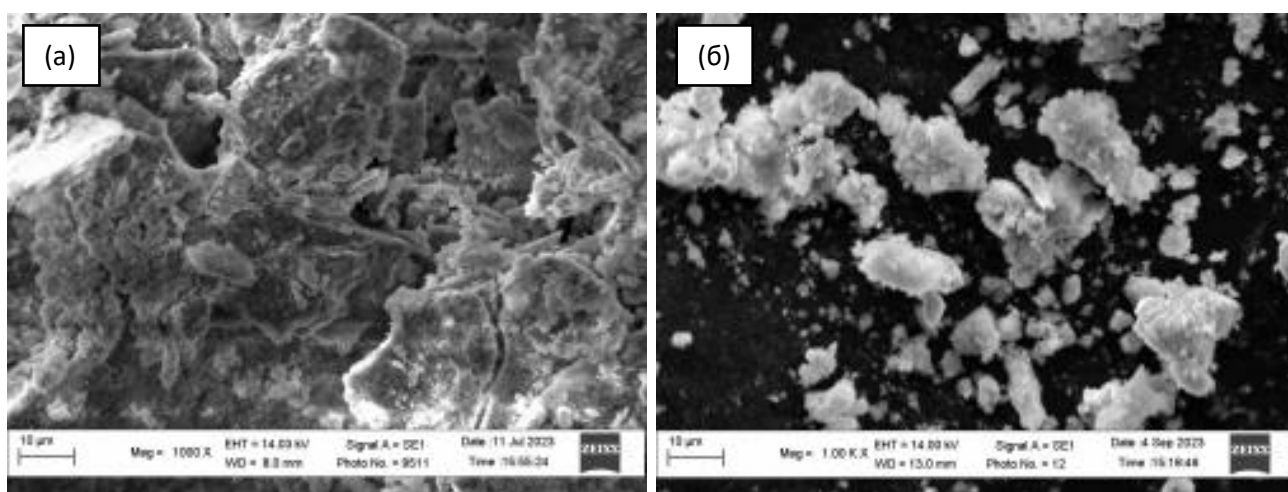


Рис. 3.13. СЕМ фотографії наноструктурованого порошку Ni. (а) – виготовленого у воді (Ni-в), (б) – виготовленого у повітрі (Ni-п).

При порівнянні порошку NiCo, отриманого у воді (NiCo-в), з оксидом (Ni,Co)O, синтезованим у повітряному середовищі (NiCo-п), чітко видно різницю в морфології (рис. 3.14). У першому випадку середній розмір переважно перебуває в межах 1–10 мкм, а в другому відмічається спечена структура з порами 5–20 мкм.

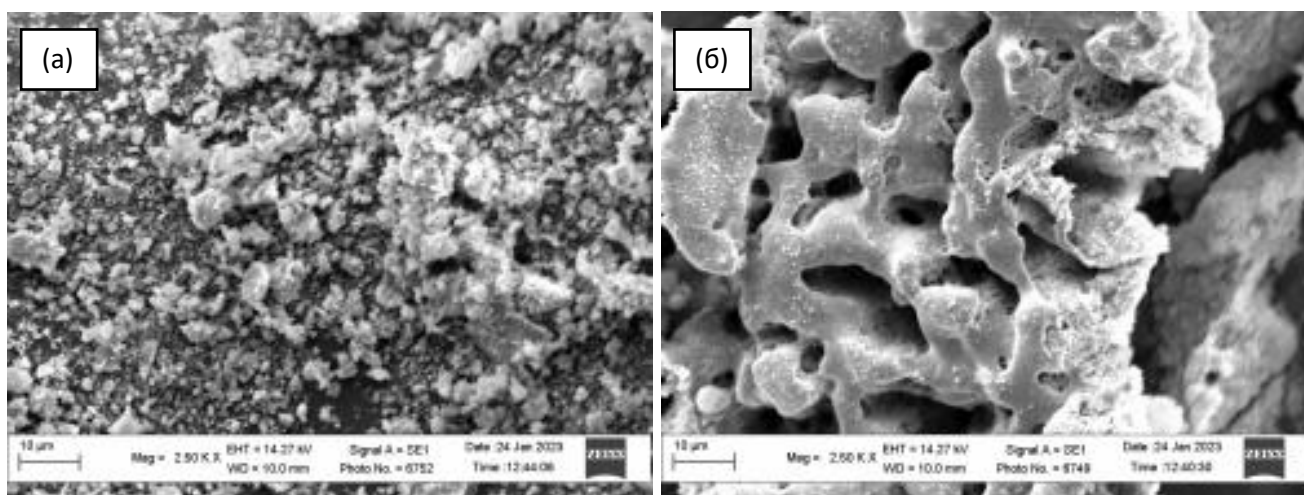


Рис. 3.14. СЕМ фотографії наноструктурованого порошку NiCo. (а) – виготовленого у воді (NiCo-в), (б) – виготовленого у повітрі (NiCo-п).

Те саме стосується і зразків кобальту: Со-в (рис. 3.15) має досить рівномірний розподіл частинок розміром 5–20 мкм, тоді як Со-п, подібно до NiCo-п (рис. 3.14б), зазнає спікання, утворюючи більш щільну масу без великих пор.

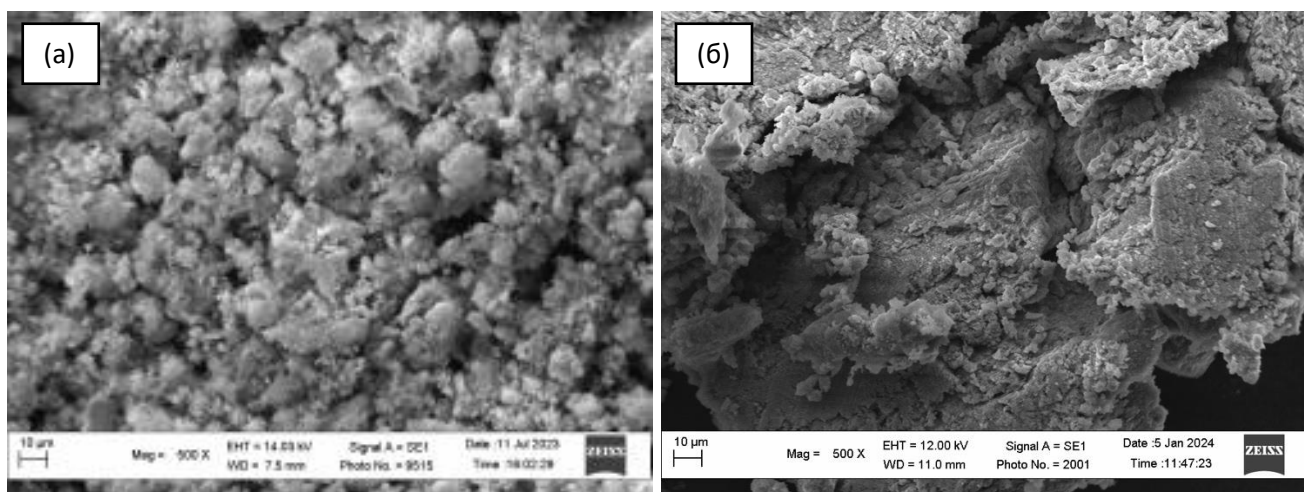


Рис. 3.15. СЕМ фотографії наноструктурованого порошку Со. (а) – виготовленого у воді (Со-в), (б) – виготовленого у повітрі (Со-п).

Під час дослідження матеріалів здійснювався аналіз елементного складу поверхні, який загалом підтвердив очікуване співвідношення металевих

компонентів та водночас виявив значну концентрацію кисню. Примітно, що наявність кисню зафіксовано як у зразках, синтезованих у водному середовищі, так і в тих, що утворилися в повітряній атмосфері.

Рентгенографічний аналіз (рис. 3.16), проведений на Co- і Cu-K α -випромінюваннях, дав змогу визначити складові фази синтезованих порошків і оцінити їхні структурні параметри. Під час встановлення розмірів кристалітів використовувалася формула Вільямса–Холла з урахуванням інструментального внеску в уширення дифракційних піків за допомогою еталону LaB₆. Результати засвідчили, що мікронапруження мають мінімальний вплив на формування ширини піків, а отже, спостережуване розширення зумовлене переважно нанорозмірною кристалічною структурою. Порівняно зразки, одержані в повітряній атмосфері, характеризуються дещо більшим розміром кристалітів (24–55 нм), ніж синтезовані у воді (22–29 нм), однак усі досліджувані порошки мають наноструктурований характер.

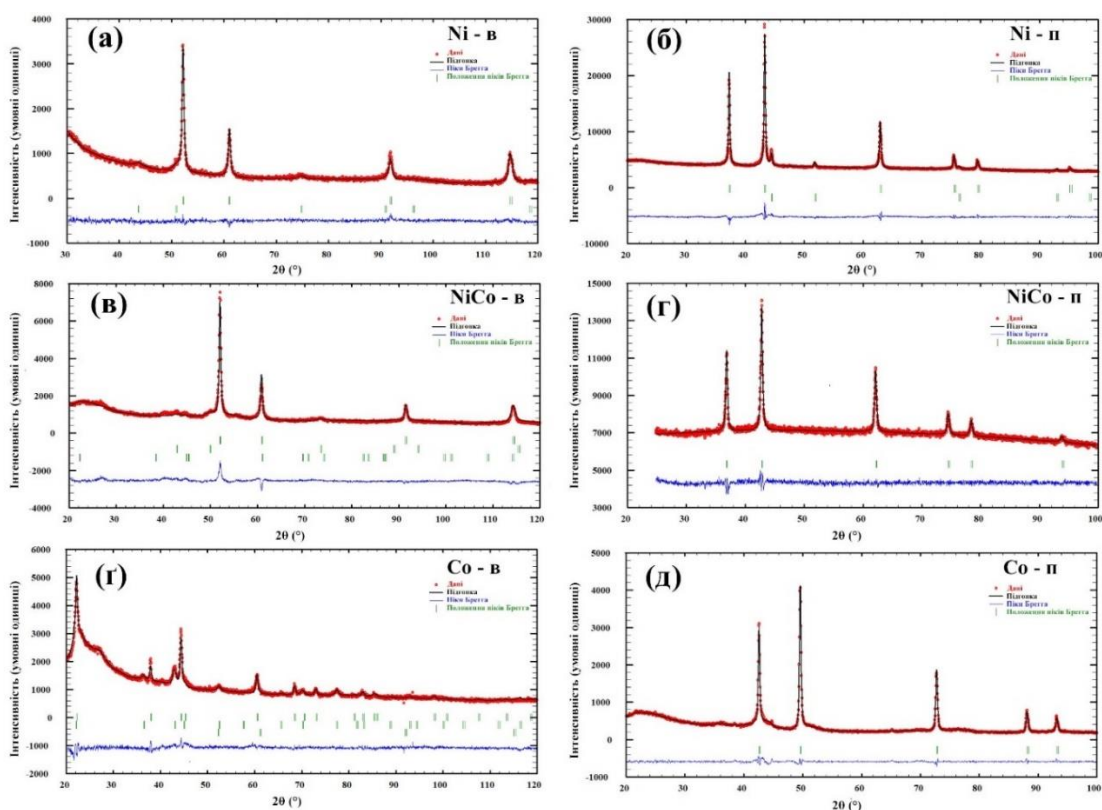


Рис. 3.16. Рентгенограми наноструктурованих частинок у воді: (а) – Ni-в, (в) – NiCo-в, (г) – Co-в, та в повітрі: (б) – Ni-п, (г) – NiCo-п, (д) – Co-п

Щодо фазового складу, порошки Ni/NiCo-в, отримані у водному середовищі, містять близько 80% Ni (або NiCo) та 19% NiO (NiCoO). Для зразків Co-в переважають оксидні компоненти: $\text{Co}(\text{OH})_2$ (67%) і Co_3O_4 (31%), тоді як частка металевого кобальту не перевищує 2%. Зразки, одержані на повітрі (Ni-п, NiCo-п, Co-п), мають підвищений вміст оксидів MeO за структурою NaCl: приблизно 92% NiO у випадку Ni-п та 100% оксидних фаз для NiCo-п і Co-п. У зразку Co-в фіксується утворення змішаного оксиду Co_3O_4 , тоді як у Co-п переважає CoO. Появу $\text{Co}(\text{OH})_2$ можна пояснити гідролізом уже сформованого оксиду ($\text{CoO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2$) чи взаємодією частинок кобальту з водою з виділенням H_2 , що сприяє формуванню гідроксиду.

Табл. 2. Атомні відсотки елементів необробленої та обробленої лазером з утвореними ЛППС поверхонь, оцінені за допомогою РФС.

Елемент	Виготовлення порошку у воді		Виготовлення порошку у повітрі	
	Сполука	Кількість сполуки	Сполука	Кількість сполуки
Ni	Ni	81 %	Ni	8 %
	NiO	19 %	NiO	92 %
NiCo	$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$	80 %	$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}$	100 %
	$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}$	19 %		
	$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_2$	1 %		
Co	Co	2 %	CoO	100 %
	Co_3O_4	33 %		
	$\text{Co}(\text{OH})_2$	65 %		

Проведені експерименти засвідчили успішне одержання наноструктурованих порошків Ni, NiCo та Co шляхом лазерної абляції у двох середовищах – водному та повітряному. Аналіз СЕМ-зображень і результатів рентгенівської дифракції виявив

суттєві відмінності у морфології та фазовому складі залежно від умов синтезу, зокрема, більший вміст оксидних фаз у зразках, сформованих на повітрі. Встановлено, що всі порошки мають нанокристалічну субструктуру, а Ni та NiCo, синтезовані у воді, виявили вищу стійкість до окиснення порівняно з чистим кобальтом, який утворював оксиди та гідроксиди. Одержані результати свідчать про перспективність запропонованого методу для виготовлення наноструктурованих металевих і змішаних порошків. З розділу 3.2.1 видно, що завдяки великій питомій поверхні, багатофазному складу та здатності до каталізу, такі наноматеріали можуть ефективно застосовуватися у водневій енергетиці, зокрема як каталізатори електролізу води та нанокомпозити з цими матеріалами для покращень елементів для зберігання і транспортування водню. Також такі матеріали є дуже перспективними для їхнього використання у суперконденсаторах.

Виготовлення таких наноструктурованих порошків використовуючи лазерну абляцію, є досить простим, екологічним та одноетапним методом, у якому не використовуються хімічні реактиви чи небезпечні для здоров'я речовини. Проте дорога вартість обладнання ставить під сумнів економічну вигоду такого методу, порівняно з іншими методами одержання наноструктурованих порошків Ni, Co, NiCo та їхніх оксидів. Щоб остаточно визначити економічну доцільність використання лазерної абляції для синтезу наночастинок, необхідно провести подальші дослідження, які враховуватимуть не лише вартість обладнання, а й ефективність процесу, вихід продукту, можливість масштабування та екологічні переваги методу.

РОЗДІЛ 4. ФЕМТОСЕКУНДНА ЛАЗЕРНА ТЕХНОЛОГІЯ ДЛЯ ЗНИЖЕННЯ ОПОРУ В КОЛЕКТОРАХ: ПЕРСПЕКТИВИ ВДОСКОНАЛЕННЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

4.1. Лазерна обробка алюмінієвої фольги в атмосфері повітря та азоту для збільшення поверхневої провідності колекторів суперконденсаторів;

4.1.1. Ідея та актуальність утворення ЛППС на алюмінієвих колекторах суперконденсаторів

У сучасному світі зростаючі вимоги до енергозбереження та ефективності пристроїв стимулюють пошук нових матеріалів і технологій у галузі електроніки та енергетики. Одним із ключових напрямків є розробка високоефективних суперконденсаторів, які відіграють важливу роль у збереженні енергії та забезпеченні стабільності електричних мереж. Їх висока потужність і довговічність роблять їх важливим елементом у багатьох сучасних додатках, включаючи електромобілі, мобільні пристрої та системи відновлюваної енергетики. Важливим елементом таких пристроїв є колектори — матеріали, які повинні володіти високою електропровідністю та хімічною стійкістю. У цьому контексті, алюмінієва фольга є популярним вибором через її доступність та хороші провідні властивості. Проте, для підвищення ефективності алюмінієвих колекторів необхідно знайти способи їх модифікації, щоб забезпечити кращу провідність і довговічність.

Металеві струмознімачі, зокрема алюмінієві, нікелеві та мідні, широко застосовуються завдяки високій електропровідності та механічній міцності [117, 118]. Водночас такі матеріали стикаються з проблемами корозії та високого міжфазного опору. Одним з ефективних рішень є хімічне або лазерне травлення, що створює мікро- та наноструктури на поверхні, збільшуючи контактну площу та покращуючи зчеплення з активними матеріалами [8, 119-122]. Іншим методом є нанесення захисних шарів із графіту чи інших металів для зменшення корозії та покращення стабільності роботи. Використання пористих металів, таких як металеві піни або тривимірні структури, дозволяє зменшити внутрішній опір та

оптимізувати перенесення заряду [117, 123, 124]. Для гнучкої електроніки активно розробляються металеві тканини та плівки, які поєднують гнучкість із високою провідністю [125].

Вуглецеві струмознімачі, зокрема на основі графену, вуглецевих нанотрубок та волокон, також широко використовуються завдяки своїй високій провідності, хімічній стійкості та малій вазі [126]. Модифікації таких матеріалів, наприклад введення функціональних груп ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$), дозволяють підвищити змочуваність і взаємодію з електролітом. Плазмова обробка та лазерне опромінення формують шорсткі активовані поверхні, збільшуючи контактну площу [120, 127]. Іншим ефективним рішенням є покриття вуглецевих основ металевими шарами, що додатково підвищує стабільність і провідність. Вуглецеві тканини та тривимірні структури створюють пористу поверхню, що сприяє кращому транспортуванню іонів [120, 128].

Полімерні струмознімачі мають особливі переваги завдяки гнучкості, легкості та хімічній стабільності, що робить їх перспективними для носимих пристроїв [129]. Використання композитів із додаванням вуглецевих наноматеріалів дозволяє досягнути високої провідності [130]. Тривимірні пористі структури на полімерній основі значно збільшують контактну площу з електролітом [131]. Інтеграція металевих частинок у полімерну основу покращує адгезію та електропровідність, а модифікація паперових струмознімачів графітом або металами робить їх економічно ефективними та легкими рішеннями [132].

Сучасні дослідження покращення струмознімачів для суперконденсаторів зосереджуються на модифікації поверхні, підвищенні пористості, додаванні функціональних груп та створенні багатокомпонентних матеріалів. Подальші дослідження перспективні з погляду інтеграції екологічно чистих матеріалів, які дозволять стабільну експлуатацію суперконденсаторів у різних застосуваннях. У статті «Ієрархічно мезоструктурований алюмінієвий струмознімач для підвищення ефективності суперконденсаторів» обговорюється створення ієрархічних мікро- та

наноструктур на алюмінієвих струмознімачах для покращення їх характеристик [8].

Автори зазначають, що лазерна обробка поверхні дозволяє суттєво знизити вміст кисню у поверхневому шарі Al_2O_3 , що зменшує електричний опір та підвищує провідність матеріалу. Експериментальні дані свідчать, що після обробки лазером питомий опір знизився з 0,68 до 0,33 $\Omega \cdot \text{м}^{-1}$. Крім того, це сприяє значному збільшенню провідності струмознімача.

Результати також показали покращення змочування поверхні електролітом завдяки зменшенню поверхневого кута, що позитивно вплинуло на провідність іонів. Питомий опір контакту суттєво знизився, а питомий об'ємний заряд досяг 91,5% від початкового значення після 10 000 циклів заряду-розряду, що підкреслює високу стабільність. Для порівняння, суперконденсатори без обробки лазером зберігали лише 79.7 F/g.

Це дослідження доводить, що короткоімпульсна лазерна обробка є перспективним, економічно ефективним та екологічно безпечним способом модифікації струмознімачів, покращуючи їх електрохімічні властивості, стабільність та термін експлуатації.

Також, було проведене дослідження покращення колектора суперконденсатора у вакуумі [122]. Автори прагнули покращити електричний контакт між алюмінієвим струмознімачем і активним вуглецевим шаром у суперконденсаторах без використання додаткових покриттів. Вони застосували наносекундну лазерну обробку алюмінієвої фольги у вакуумі, щоб видалити оксидну плівку Al_2O_3 і створити мікрорельєф, який збільшує площу контакту та покращує зчеплення з активним матеріалом. Проте, оксид знову утворюється після виймання зразка на повітря. Цей новий шар, хоч і тонкий, достатній, щоб знизити електропровідність і викликати деградацію характеристик при тривалому використанні.

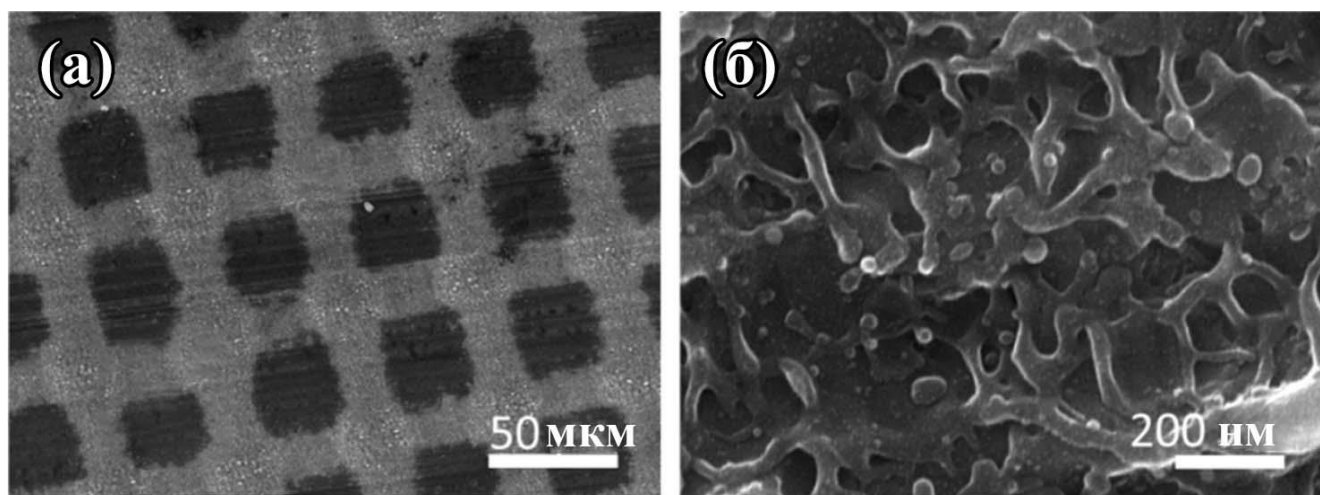


Рис. 4.1. SEM зображення лазерно-Al поверхні. (а) Сіткова структура на поверхні Al при малому збільшенні. (б) область, оброблена лазером [12].

У роботі [8] автори дослідили покращення колекторів електродів завдяки формуванню сіткової структури пікосекундною лазерною обробкою (рис. 4.1), а у роботі [122] автори дослідили покращення колекторів електродів завдяки наносекундної обробки у вакуумі. На відміну від них, у дисертаційному дослідженні для покращення суперконденсаторів було досліджено Al колектори з утвореними ЛППС по всій площі поверхні у атмосферах повітря та азоту створених фемтосекундною лазерною обробкою.

4.1.2. Аналіз морфології поверхні оброблених та необроблених алюмінієвих колекторів

Для проведення експерименту використовувалася промислова алюмінієва фольга. В ході досліджень було проведено численні експерименти з варіаціями режимів лазерної обробки. Випробування включали широкий спектр параметрів: потужність лазера, енергію імпульсу, різні кроки між лініями лазерного сканування та швидкість сканування.

За результатами експериментів отриманих за допомогою СЕМ, встановлено формування регулярних та якісних ЛППС, що підтверджується аналізом знімків. Такий рельєф може позитивно впливати на адгезію та загальну якість контакту між

струмознімачем і активним матеріалом завдяки збільшенню площі взаємодії, а також потенційному зниженню міжфазного опору. Важливим є той факт, що на оброблених поверхнях відсутні ознаки суттєвого плавлення або тріщин, що свідчить про оптимальний вибір режимів лазерної обробки.

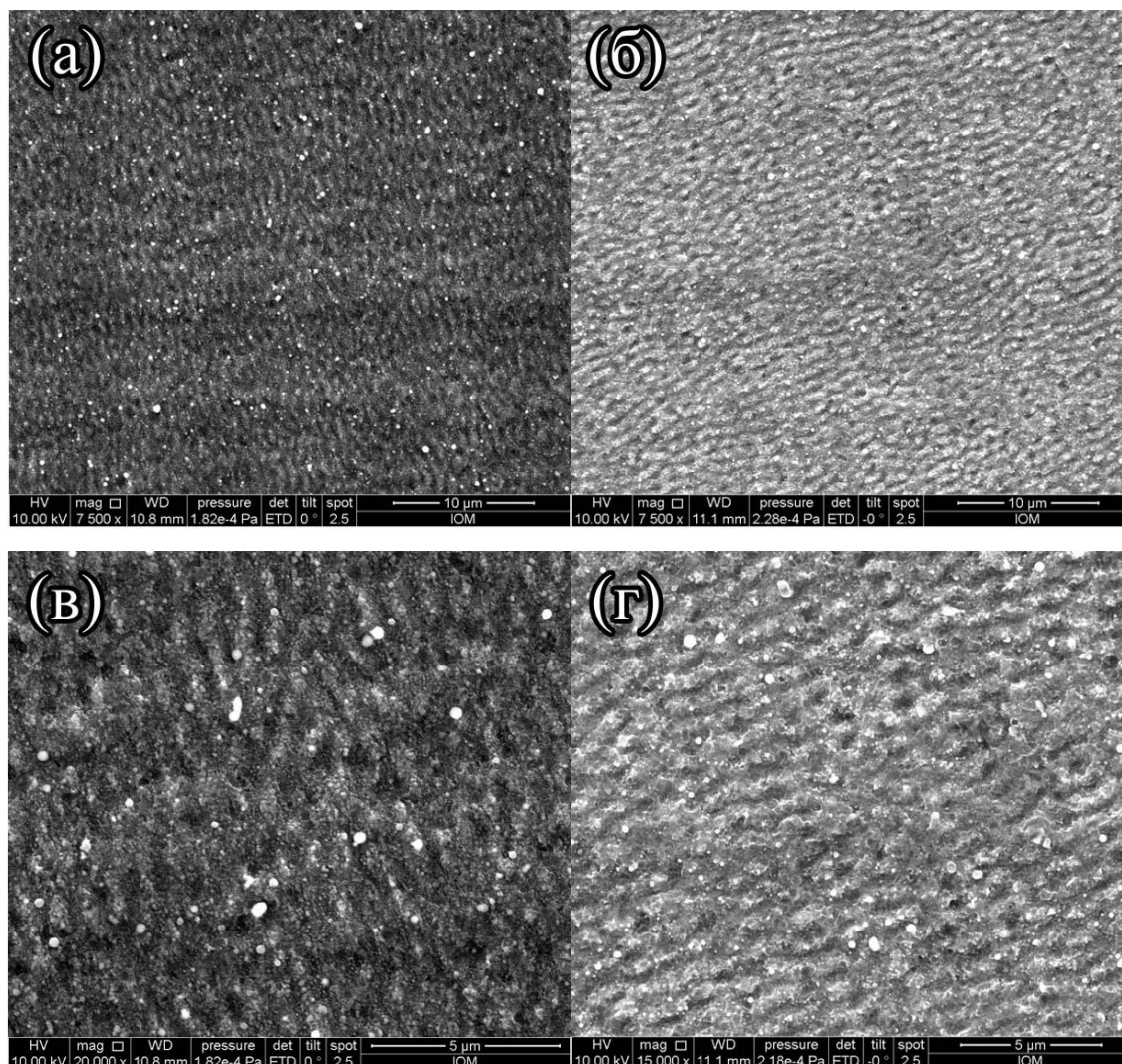


Рис 4.2. СЕМ зображення утворених на поверхні колекторів ЛППС у атмосфері повітря (а) і (в), та у атмосфері азоту (б) і (г), при різних збільшеннях.

Водночас, якщо подивитись на зображення СЕМ з меншим збільшенням (рис. 4.3), можна побачити, що крім утворених наноструктур присутні затемнені «смуги» або заглибини, що періодично повторюються. Вони зумовлені вищою локальною енергією, яка надходила в зону опромінення через гаусову форму

лазерного пучка. У цих ділянках поверхня зазнає інтенсивнішого нагрівання, що призводить до більш вираженої абляції, плавлення та наступного швидкого охолодження металу. Цей процес стимулює появу додаткових хвильових утворень на макрорівні. Таким чином, спільна дія згаданих чинників формує різнорівневу наномікроструктуру: дрібний регулярний рельєф ЛППС накладається на більші заглибини, сформовані під впливом нерівномірного розподілу енергії. Така комбінація може мати ще більш позитивний вплив на адгезію та загальний контакт між струмозбирачем та активним матеріалом у подальшому, адже забезпечує ще збільшу площу взаємодії та потенційно зменшує міжфазний опір.

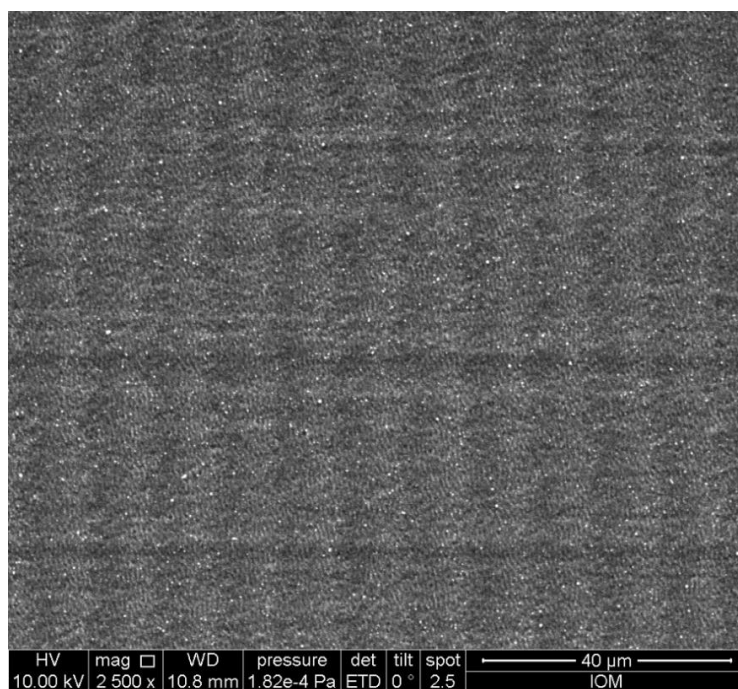


Рис. 4.3. SEM зображення утворених ЛППС на поверхні струмозбірника, при обробці у повітрі.

Для кількісного аналізу шорсткості поверхні, було проведено вимірювання профілометром. Одержані результати дослідження параметрів шорсткості поверхні алюмінієвої фольги представлені у табл.2, зокрема: середнє арифметичне значення абсолютних висот шорсткості (S_a), середньоквадратичне значення шорсткості (S_q), коефіцієнт асиметрії (S_{sk}) і коефіцієнт ексцесу (S_{ku}) (опис вимірювань показаний

у розд. 2.3.2). Порівнювалися поверхні вихідної (необробленої) алюмінієвої фольги та фольги після формування ЛППС в атмосферах повітря та азоту, досліджених при двох різних збільшеннях (150х та 20х).

Таблиця 4.1. Результати досліджень шорсткості поверхні.

Зразок	Sa, мкм	Sq, мкм	Ssk	Sku
Алюмінієва фольга без обробки при збільшенні 150х	58,070 $\cdot 10^{-3}$	74,397 $\cdot 10^{-3}$	-0,4667	5,2009
Алюмінієва фольга з утвореними ЛППС у атмосфері повітря при збільшенні 150х	74,806 $\cdot 10^{-3}$	93,872 $\cdot 10^{-3}$	0,3987	6,1581
Алюмінієва фольга з утвореними ЛППС у атмосфері азоту при збільшенні 150х	87,019 $\cdot 10^{-3}$	112,90 $\cdot 10^{-3}$	0,5833	3,5447
Алюмінієва фольга без обробки при збільшенні 20х	65,457 $\cdot 10^{-3}$	82,713 $\cdot 10^{-3}$	0,3715	3,4178
Алюмінієва фольга з утвореними ЛППС у атмосфері повітря при збільшенні 20х	71,537 $\cdot 10^{-3}$	97,391 $\cdot 10^{-3}$	4,5206	306,02
Алюмінієва фольга з утвореними ЛППС у атмосфері азоту при збільшенні 20х	68,466 $\cdot 10^{-3}$	86,836 $\cdot 10^{-3}$	0,3326	3,9961

Вихідна поверхня алюмінієвої фольги без лазерної обробки при збільшенні 150х характеризувалася значенням $Sa = 58,070 \cdot 10^{-3}$ мкм, $Sq = 74,397 \cdot 10^{-3}$ мкм, негативним значенням Ssk (-0,4667), що свідчить про переважання заглиблень на поверхні, а також підвищеним коефіцієнтом ексцесу Sku (5,2009), що вказує на гострі та чітко виражені піки шорсткості.

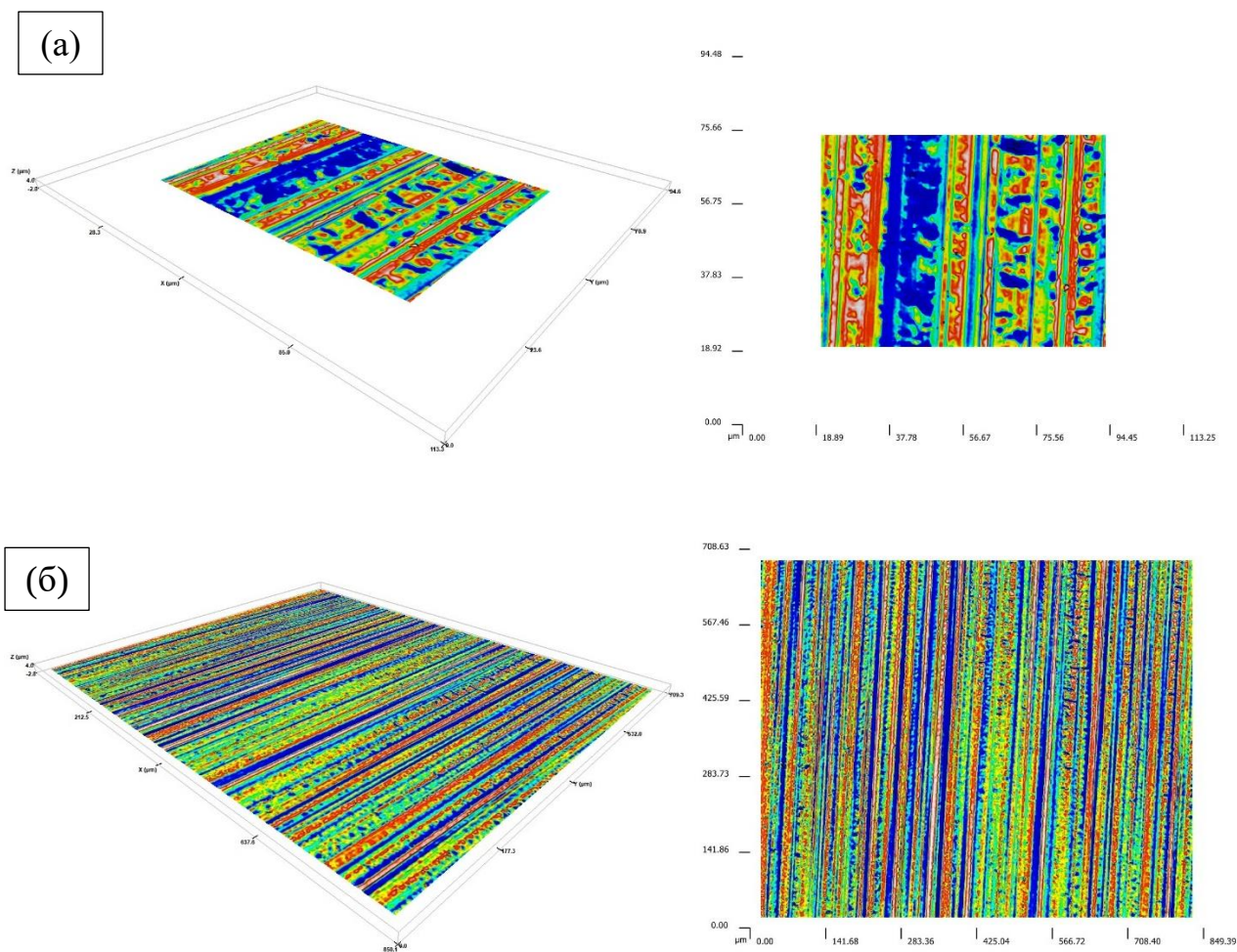


Рис. 4.4. Результати вимірювання шорсткості поверхні не обробленої алюмінієвої фольги (а) - 150х, (б) - 20х.

Після утворення ЛППС в атмосфері повітря при такому ж збільшенні (150х) спостерігається зростання параметрів шорсткості поверхні (S_a зросло до $74,806 \cdot 10^{-3}$ мкм, S_q до $93,872 \cdot 10^{-3}$ мкм). Коефіцієнт асиметрії ($S_{sk} = 0,3987$) змінюється на позитивний, що свідчить про переважання виступів. Значення S_{ku} зросло до 6,1581, вказуючи на збільшення гостроти піків поверхневого рельєфу порівняно з вихідним зразком.

При формуванні ЛППС в атмосфері азоту (150х) параметри шорсткості ще більше зростають ($S_a = 87,019 \cdot 10^{-3}$ мкм, $S_q = 112,90 \cdot 10^{-3}$ мкм), що свідчить про більш інтенсивну зміну поверхневого рельєфу, ніж у повітрі. Значення S_{sk} (0,5833) також позитивне, тобто домінують виступи. Значення S_{ku} (3,5447) близьке до

нормального розподілу, що свідчить про більш рівномірний характер поверхневого профілю у порівнянні з обробкою у повітрі.

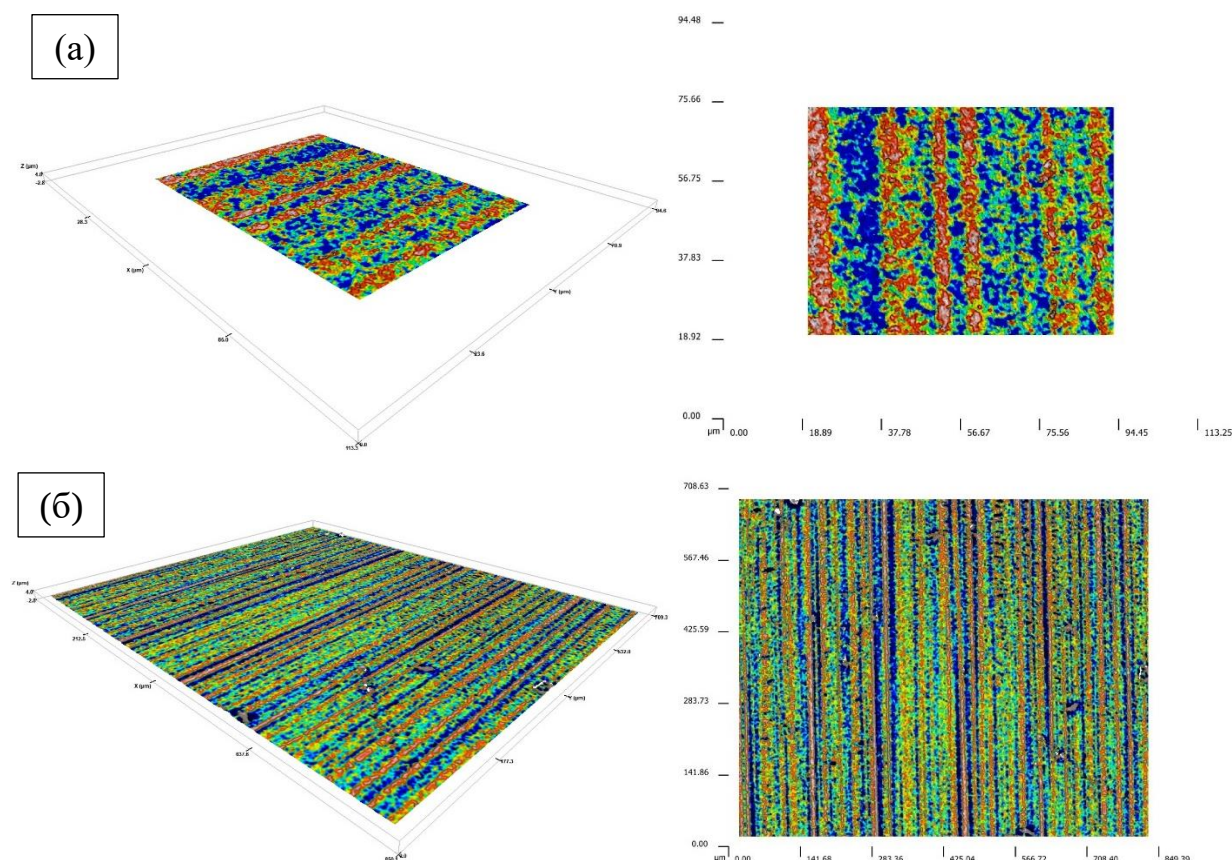


Рис. 4.5. Результати вимірювання шорсткості поверхні алюмінієвої фольги з ЛППС у повітрі (а) - 150х, (б) - 20х.

При меншому збільшенні (20х) вихідна фольга (без обробки) має дещо вищі показники шорсткості ($S_a = 65,457 \cdot 10^{-3}$ мкм, $S_q = 82,713 \cdot 10^{-3}$ мкм) порівняно зі збільшенням 150х, а коефіцієнт асиметрії змінюється на позитивний ($S_{sk} = 0,3715$), тобто переважають виступи. Коефіцієнт ексцесу ($S_{ku} = 3,4178$) свідчить про поверхню, близьку до нормального розподілу шорсткості.

Найбільш виражені зміни шорсткості спостерігаються у зразка з ЛППС, сформованими в атмосфері повітря при збільшенні 20х ($S_a = 71,537 \cdot 10^{-3}$ мкм, $S_q = 97,391 \cdot 10^{-3}$ мкм), при цьому значення S_{sk} різко зросло до 4,5206, що демонструє

значне переважання гострих виступів, а надзвичайно високе значення S_{ku} (306,02) свідчить про велику кількість окремих гострих піків або дефектів, що вказує на різко неоднорідну поверхню.

При аналогічній обробці в атмосфері азоту (20х) показники шорсткості дещо нижчі ($S_a = 68,466 \cdot 10^{-3}$ мкм, $S_q = 86,836 \cdot 10^{-3}$ мкм), а коефіцієнти асиметрії та ексцесу ($S_{sk} = 0,3326$ та $S_{ku} = 3,9961$ відповідно) свідчать про помірно виражену, але достатньо однорідну структуру поверхні з помірними піками.

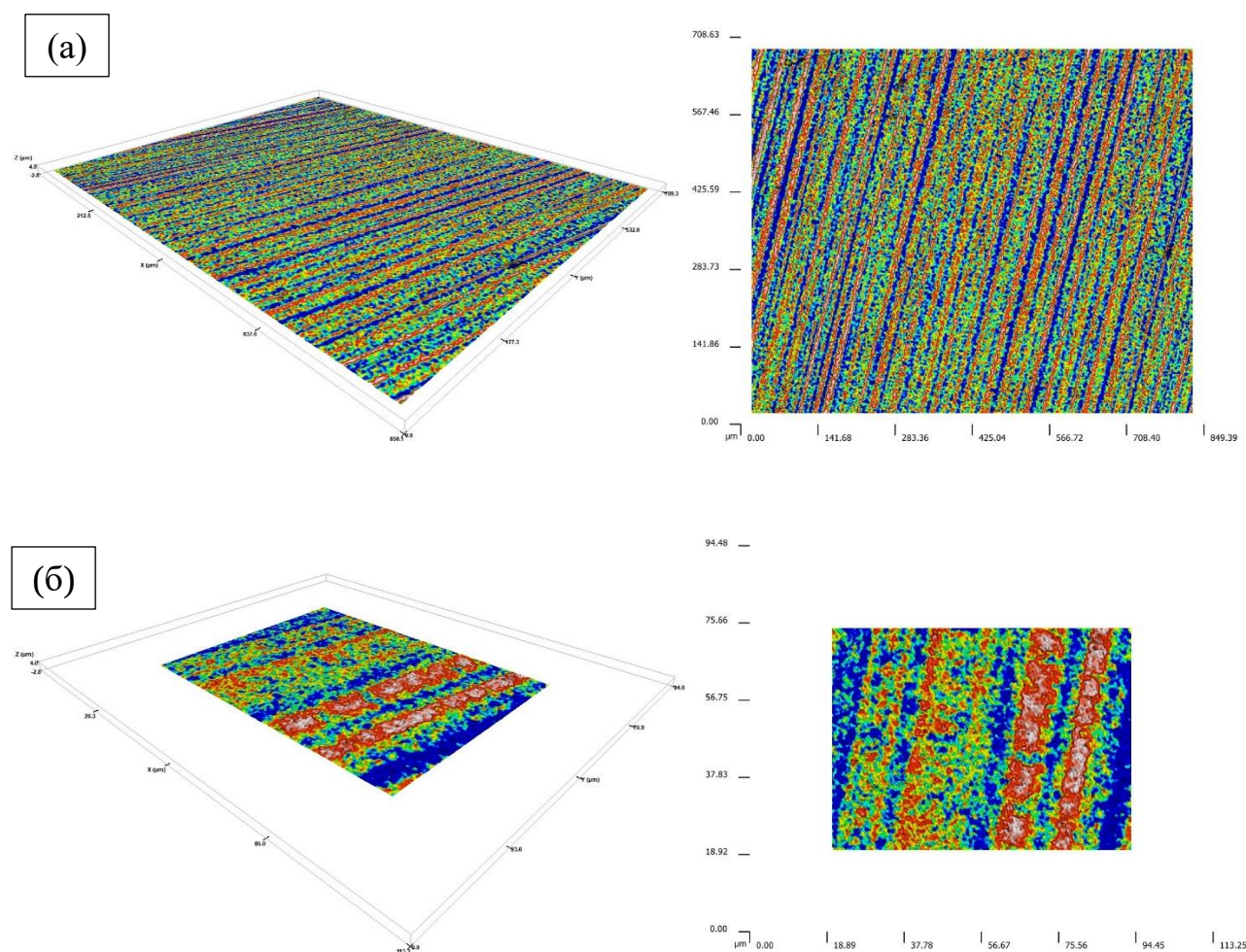


Рис. 4.6. Результати вимірювання шорсткості поверхні алюмінієвої фольги з ЛППС у азоті (а) - 150х, (б) - 20х.

З огляду на наявність ЛППС, доцільніше звертати увагу на параметри, отримані при більшому збільшенні (150х) із меншим кроком вимірювань (0,1 мкм). Такий вибір пояснюється тим, що ЛППС мають характерні дрібні структури з

малим періодом, детальне дослідження яких потребує високої просторової роздільної здатності. Менший крок вимірювань дозволяє точніше реєструвати тонкі деталі поверхневого рельєфу та забезпечує високу достовірність визначення параметрів шорсткості, таких як коефіцієнти асиметрії (S_{sk}) та ексцесу (S_{ku}), які є дуже чутливими до наявності гострих піків або западин. Крім того, такі умови вимірювання гарантують стабільність і коректність порівнянь впливу атмосфери (повітря чи азоту) на морфологію поверхні з ЛППС. Отже, результати досліджень, проведених при збільшенні $150\times$, є найбільш інформативними та надійними для аналізу і порівняння поверхонь з ЛППС.

4.1.3. Дослідження електричних параметрів суперконденсаторів з обробленими колекторами

Під час дослідження було виготовлено по 20 електродів з колекторами, поверхня яких була модифікована ЛППС у двох різних середовищах – на повітрі та в атмосфері азоту. Виготовлені електроди розподілили на дві групи: одна група пройшла додаткову термовакuumну відкачку, тоді як друга використовувалась без додаткової обробки. На наступному етапі з отриманих електродів було зібрано електрохімічні комірки для подальших досліджень. Результати експериментів, зокрема значення опору перенесення заряду R , омичного опору R_s , ємності C та кулонівської ефективності η , було усереднено для кожної з груп та представлено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2. Осередненні результати дослідження опору та ємності зібраних елементів.

Групи зразків	R_s , Ом	R , Ом	C , Ф/г	η , %
ЛППС у повітрі без ТВВ	1,2	68,6	31,4	96,3
ЛППС у азоті без ТВВ	0,7	23,4	38,6	95,5
ЛППС у повітрі з ТВВ	1,1	76,0	37,8	95,6
ЛППС у азоті з ТВВ	0,8	24,0	48,0	95,6
Необроблена поверхня	3,4	187,9	-	-

На підставі таблиці результатів можна зробити висновок, що обробка електродів, як у середовищі повітря, так і у середовищі азоту призводить до зниження омичного опору та опору передачі заряду порівняно з необробленою поверхнею. Проте обробка ЛППС у середовищі азоту показує значно кращий результат, ніж у середовищі повітря. Слід зазначити що показники опорів внесені до таблиці, були виміряні після проходження процесу формування.

З отриманих даних, усереднених для кожної групи зразків, видно, що група ЛППС у азоті з ТВВ має найбільшу питому ємність (48,0 Ф/г) та один із найнижчих показників повного опору (24,0 Ом), що свідчить про поліпшену провідність і ефективне накопичення заряду. При цьому коефіцієнт корисної дії (95,6%) у групи ЛППС у азоті з ТВВ дещо поступається максимальному (96,3%), зафіксованому у групи ЛППС у повітрі без ТВВ. Остання, хоча й характеризується меншою питомою ємністю (31,5 Ф/г) та демонструє не найнижчий опір (68,6 Ом), все ж має найвищий серед досліджуваних варіантів ККД. Зразки, виготовлені в повітряному

середовищі (ЛППС у повітрі без ТВВ та ЛППС у повітрі з ТВВ), мають порівняно вищі значення опору (68,6 і 76,0 Ом відповідно) й дещо нижчу питому ємність (31,4 і 37,8 Ф/г), проте забезпечують досить високий коефіцієнт корисної дії (96,3% і 95,6%). Загалом всі зроблені комірки з обробленими колекторами показали значно менший опір порівняно з необробленими.

Для зменшення об'єму дисертації та спрощенню аналізу було вибрано по одній комірці з кожної групи (табл. 3).

Таблиця 4.3. Результати дослідження опору та ємності вибаних комірок з кожної групи.

Вибрані зразки	R_s , Ом	R , Ом	C , Ф/г	η , %
ЛППС у повітрі без ТВВ	0,8	79,4	36,2	95,3
ЛППС у азоті без ТВВ	0,6	19,7	43,6	95,7
ЛППС у повітрі з ТВВ	1,1	66,7	39,8	94,5
ЛППС у азоті з ТВВ	0,7	12,8	53,1	94,3
Необроблена поверхня	3,4	187,9	-	-

Як вже було написано у розділі 2.3.4, опір електрода визначається за спадом напруги циклу зарядження-розрядження, що в свою чергу визначається за допомогою різниці напруги до якої заряджалась комірка та напруги що визначається за допомогою перетину двох проведених ліній, одна по точкам

розряду, а інша по вертикальній до максимуму напруги. На рис. 4.7 показано визначення спаду напруги.

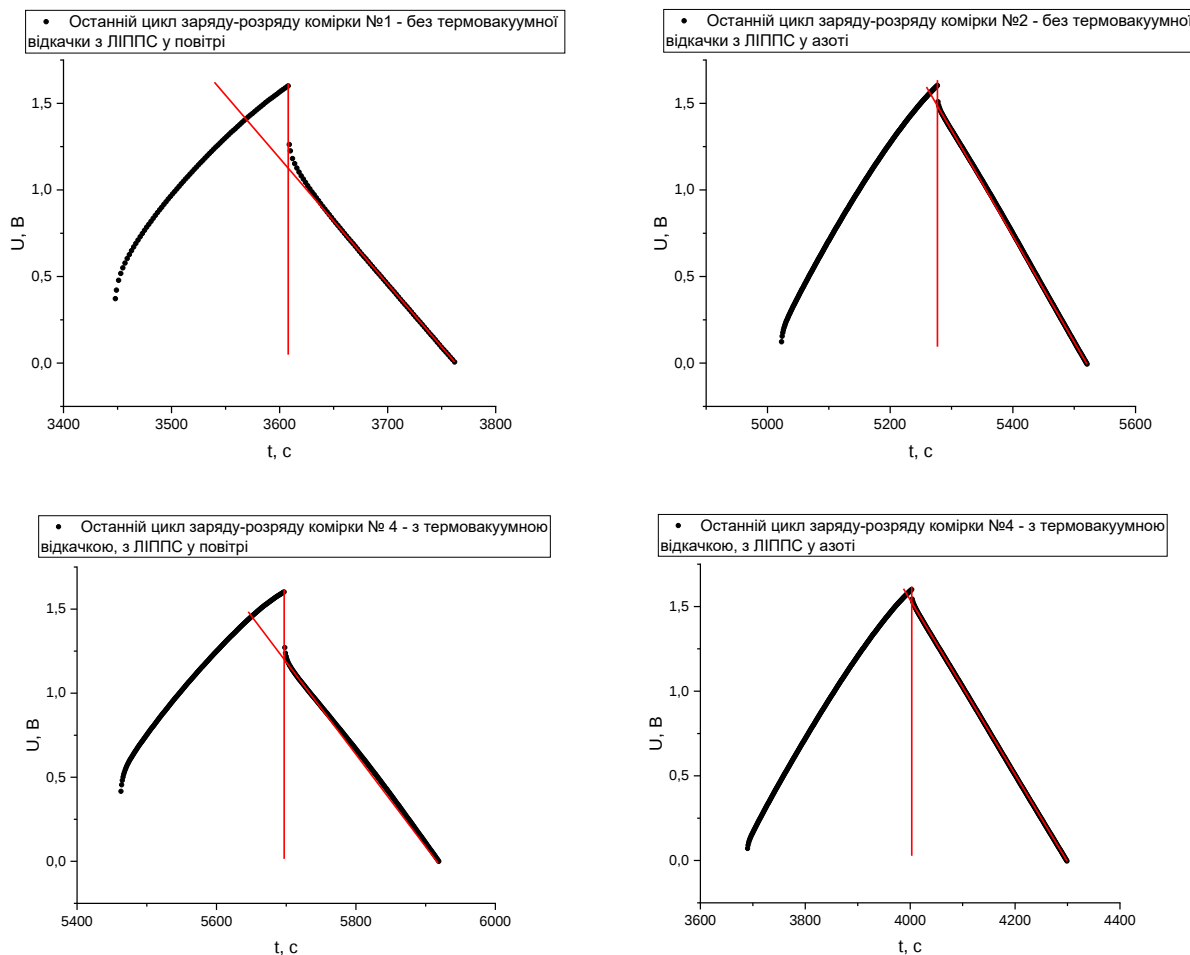


Рис. 4.7. Останні цикли заряду-розряду досліджуваних комірок

На рис. 4.8 для кожної з чотирьох комірок наведено Ніквіст-діаграми (Z' на осі абсцис, Z'' на осі ординат) до і після циклів заряд-розряд. У комірки № 1 (без термовакuumної відкачки, ЛІППС у повітрі) до циклів спостерігається найбільший опір – реальна частина (Z') сягає понад 1000 – 1500 Ом, уявна (Z'') – до 700 Ом, що свідчить про значні міжфазні опори. Після циклів радіус «напівкола» зменшується, тож імпеданс помітно знижується. У комірки № 2 (без термовакuumної відкачки, ЛІППС в азоті) початковий опір (Z' близько 150 – 200 Ом, Z'' – до 30 – 40 Ом) значно нижчий за № 1, а після циклів він ще більш зменшується. Для комірки № 3 (з термовакuumною відкачкою, ЛІППС у повітрі) до циклів «напівколо» виходить у

межах близько 300 – 400 Ом по осі Z' і до 250 – 300 Ом по осі Z'' , тобто опір нижчий, ніж у № 1, але вищий, ніж у № 2. Після заряд-розрядних циклів помітне зменшення імпедансу, що вказує на «формування» комірки. У комірки № 4 (з термовакуумною відкачкою, ЛППС в азоті) до циклів реальна частина імпедансу не перевищує 20 Ом, а уявна сягає 30 – 35 Ом, тобто це найнижчий опір серед досліджуваних варіантів; після циклів «напівколо» стає ще меншим, демонструючи найкращі характеристики завдяки поєднанню термовакуумної відкачки і використання інертного середовища.

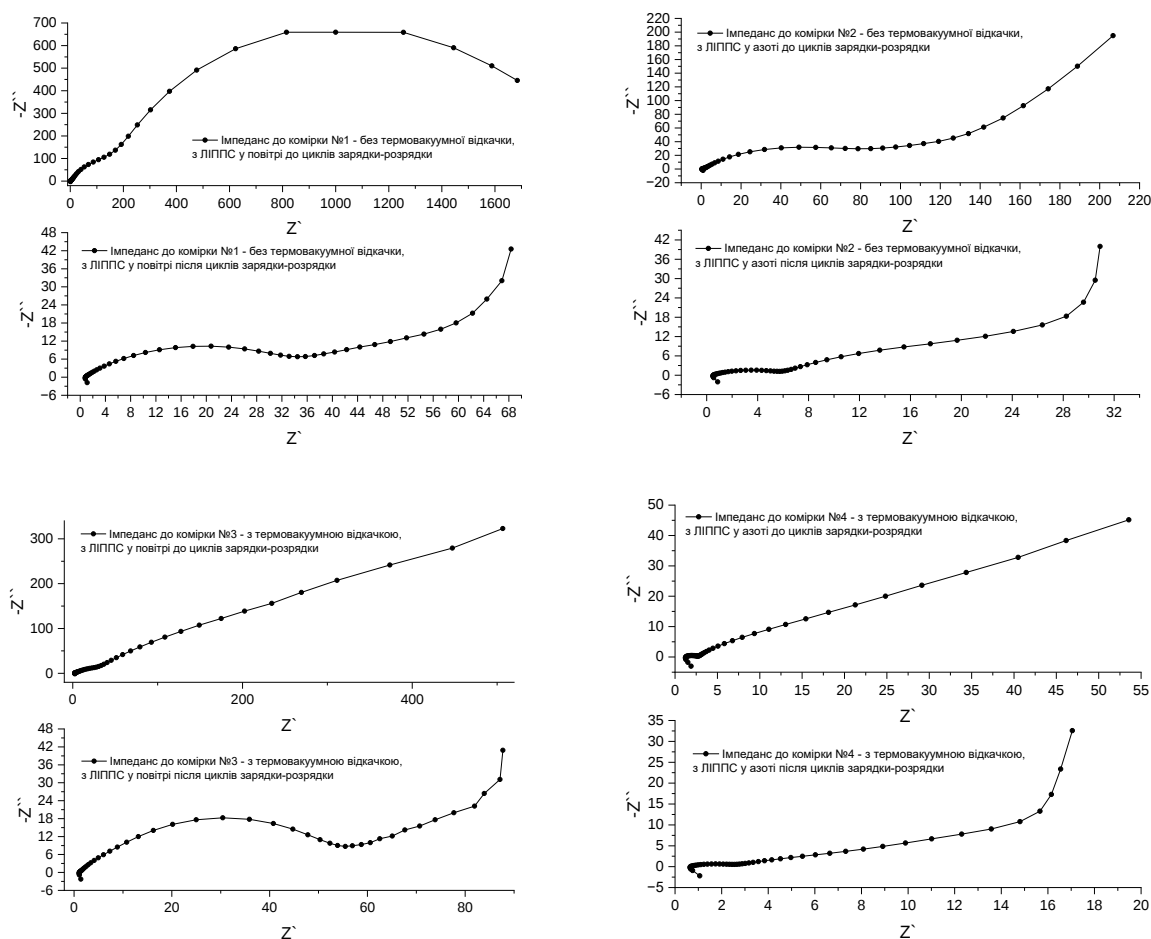


Рис. 4.8. Імпеданс вибраних комірок до циклів заряджання-розряджання, та після.

На рис. 3 показано результати досліджень вольт амперних характеристик копірок з утвореними ЛППС на поверхні алюмінієвого колектора у атмосферах

Повітря та Азоту, з проведеною та непроведеною термовакuumною відкачкою, як до так і після формування комірки.

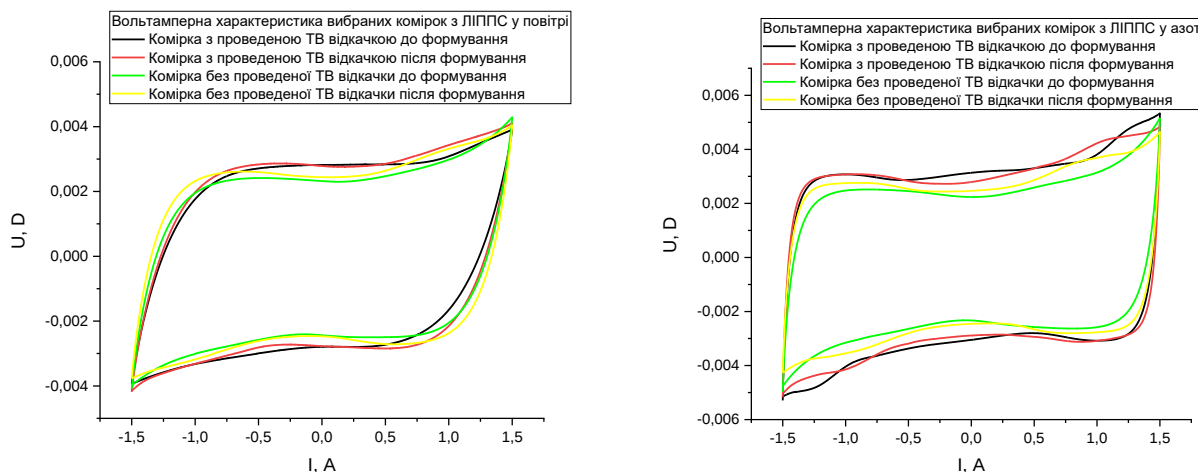


Рис. 4.9. Вольт-амперні характеристики комірок, зібраних з електродів, де Al струмоприймачі були оброблені LIPSS в атмосфері повітря та азоту.

Спостереження вольтамперних кривих для зразків, оброблених в атмосфері повітря, демонструють форму, типову для систем із подвійним електричним шаром, хоча присутній помітний нахил і відсутня ідеально «прямокутна» форма. Це свідчить не тільки про чисто ємнісну поведінку, але й про наявність певної поляризації та внутрішнього опору. Водночас графіки значною мірою симетричні під час заряджання та розряджання, що підтверджує стабільність роботи пристрою.

На вольтамперних характеристиках зразків, струмознімачі яких оброблялися в азотній атмосфері, форма кривих наближається до «прямокутної» значно більше, ніж у випадку повітряної обробки. Це вказує на нижчий внутрішній опір та більш виражену ємнісну поведінку, що наближає систему до ідеального суперконденсатора подвійного електричного шару. Водночас на деяких кривих можуть бути помітні ледь виражені піки або «плечі», що свідчить про наявність псевдо-фарадеївських процесів. Зокрема, під час лазерної обробки в азотній атмосфері може утворюватися тонкий шар нітридів або модифікованих оксидів (Al–N, Al–O–N та ін.), які можуть брати участь у оборотних окисно-відновних

реакціях у розчині. Якщо ці особливості кривих залишаються стабільними і не викликають значного зміщення потенціалу з часом, це може навіть підвищити ефективну ємність. Проте, загалом більш «прямокутний» вигляд без гострих піків свідчить про те, що основний внесок у накопичення заряду дає саме електричний подвійний шар, а внутрішня поляризація струмознімача мінімізується. Така форма вольтамперної кривої також відповідає нижчому омичному опору та більш рівномірному розподілу потенціалу в ході циклічних зарядно-розрядних випробувань.

Також видно що термічно-вакуумна (ТВ) відкачка позитивно впливає на електрохімічні характеристики комірок завдяки видаленню залишкових газів, вологи та інших домішок із поверхні та пористої структури електродних матеріалів. Це сприяє зменшенню внутрішнього опору комірок, покращує контакт електроліту з активним матеріалом, а також підвищує питому ємність і стабільність роботи комірок у процесі експлуатації. Крім того, проведення ТВ-відкачки дозволяє стабілізувати структуру електрода, що позитивно впливає на довгострокову стабільність параметрів, забезпечуючи тим самим кращу повторюваність і прогнозованість електрохімічних характеристик отриманих комірок.

4.1.4. Досліджування змочуваності зразків

Дослідження змочування показало (рис. 4.10), що лазерна обробка з утворенням наноструктур у обох середовищах, як у повітрі ($19,95^\circ$), так і у азоті ($31,36^\circ$) значно впливає на змочуваність електролітом порівняно з необробленим зразком ($114,79^\circ$). Можна звернути увагу, що середній кут змочування при обробленій лазером поверхні у атмосфері повітря, є меншим ніж при аналогічній обробці у атмосфері азоту.

Враховуючи що шорсткість поверхні колекторів з ЛППС у азоті більша ніж шорсткість поверхні колекторів з ЛППС у повітрі, але ця відмінність є відносно не суттєвою, отже такий результат можна пояснити впливом поверхневої хімії та складу поверхні після лазерної обробки. Зокрема, під час формування ЛППС в

атмосфері повітря відбувається активне окиснення матеріалу поверхні, внаслідок чого утворюється оксидні сполуки. На противагу цьому, при лазерній обробці у атмосфері азоту формуються нітридні сполуки, або поверхневі структури з меншою кількістю оксидних груп, що сприяє на кут змочування.

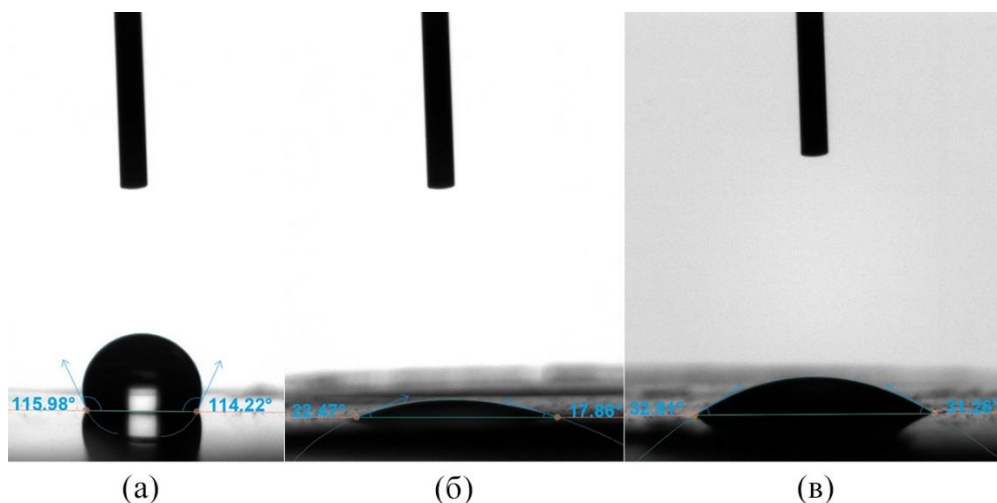


Рис. 4.10. Кут змочування необробленої (а), та оброблених поверхонь з утворенням ЛППС у атмосфері повітря (б) та азоту (в).

4.1.5. Аналіз рентгенівської дифракції

Для визначення параметрів кристалічної ґратки, можливих структурних трансформацій та ефектів на поверхні зразків було застосовано метод уточнення за Рітвельдом, для аналізу отриманих даних РФС. На рисунку 3 представлені дифракційні картини для трьох різних алюмінієвих пластин: перша – необроблена, яка знаходилась лише в атмосфері повітря; друга – оброблена лазером в атмосфері повітря; третя – оброблена лазером в атмосфері азоту. Всі дифракційні картини відповідають кубічній фазі алюмінію. Було зафіксовано незначне зміщення піків (рис. 4.11).

Результати аналізу свідчать про зміну параметрів ґратки від значення $a = 4,0486(1) \text{ \AA}$ для необробленої алюмінієвої пластини та обробленої лазером у повітряному середовищі до $a = 4,0521(2) \text{ \AA}$ для пластини, обробленої лазером у азотній атмосфері. Параметри ґратки для перших двох пластин відповідають

літературним даним для чистого алюмінію [75]. Невелике збільшення параметрів комірки для пластини, обробленої лазером в азотному середовищі, вказує на слабку розчинність азоту в процесі лазерної обробки. Подібна низька розчинність азоту в алюмінії описана в дослідженні [133].

На всіх дифракційних картинах спостерігається інтенсивний дифракційний пік (022) алюмінію (див. вставку на рис. 1), що спричинений вираженим текстурним ефектом. Отримані коефіцієнти переважної орієнтації за функцією Марча-Доллаза [134] становлять: 0,116(1) для необробленої пластини, 0,139(1) для пластини, обробленої в атмосфері повітря, і 0,243(1) для пластини, обробленої в атмосфері азоту. Збільшення цих значень свідчить про зменшення ступеня переважної орієнтації поверхні алюмінієвих пластин після лазерної обробки у різних газових середовищах.

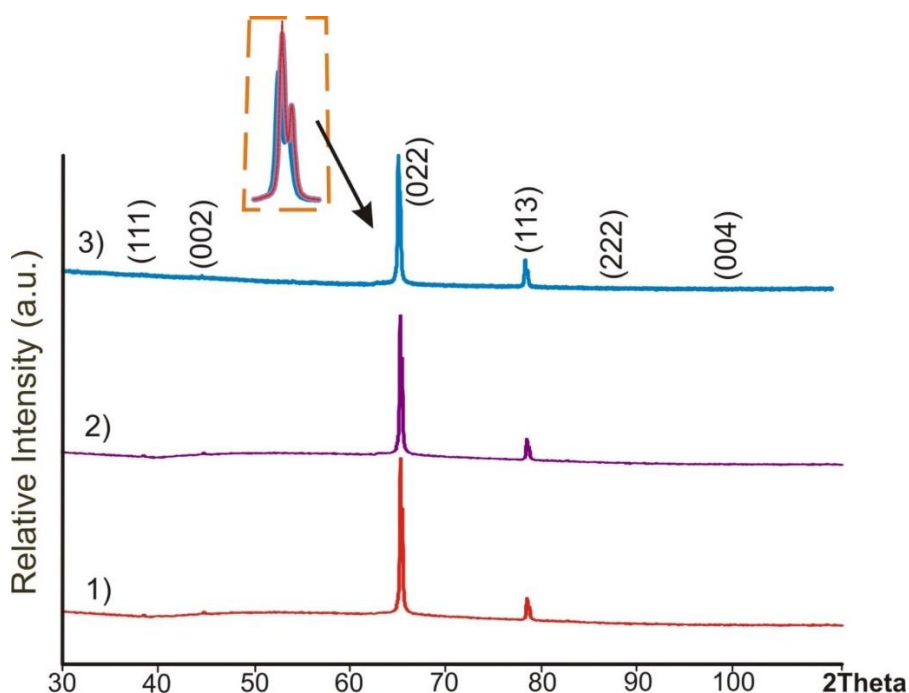


Рис. 4.11. Рентгенограми поверхні алюмінієвої пластини: (1) необроблена алюмінієва пластина; (2) оброблена лазером поверхня алюмінієвої пластини на повітряній атмосфері; (3) оброблена лазером поверхня алюмінієвої пластини в атмосфері азоту. Позначено дифракційні піки алюмінію. Вставка текстурованого (022) піку алюмінію виділена пунктирною лінією.

4.1.6. Короткий аналіз результатів

Покращення провідності при використанні ЛППС пов'язане з формуванням періодичних структур, які зменшують кількість мікропор і дефектів, де накопичується опір. Під час інтенсивної лазерної взаємодії з поверхнею може відбуватися часткове видалення або перебудова оксидних шарів, що додатково впливає на контактні властивості [8, 122]. Оскільки наявність оксидів на поверхні багатьох металів суттєво збільшує міжфазний опір, їхнє часткове видалення або перебудова може значно поліпшити електропровідність.

Тестування виявило, що формування рельєфу ЛППС забезпечує рівномірніший розподіл електроліту, оскільки знижує поверхневий натяг і покращує змочуваність. Це не лише знижує опір перенесення заряду, а й сприяє міцнішій адгезії активного шару до колектора, що є критично важливим для тривалої стабільності пристроїв [8, 122]. Поліпшений контакт між активним шаром і струмознімачем забезпечує більш ефективну роботу суперконденсаторів.

Результати дослідження можуть бути використані для покращення терміну служби, питомої ємності та енергоефективності суперконденсаторів. Вивчення впливу різних середовищ (повітря та азоту) під час лазерної обробки дозволяє краще контролювати поверхневу структуру та хімічний склад, що сприяє стабільності та стандартизації виробничого процесу. Ці дані можуть бути застосовані для підвищення ефективності виробництва та якості пристроїв. Крім того, отримані результати можна використовувати для інших сфер, де важливі стабільність та висока енергоефективність пристроїв.

4.2. Обробка та вплавлення графіту в алюмінієву фольгу, для покращення колекторів суперконденсаторів.

4.2.1. Ідея та актуальність утворення вплавлення графіту в алюмінієвий колектор суперконденсатора

Крім лазерної модифікації поверхні у цьому розділі також буде запропоновано ідею покращення суперконденсаторів за допомогою вплавлення

графітового напилення у поверхню алюмінієвого колектора, також, за допомогою обробки зразків надкороткими лазерними імпульсами.

Тема створення композитів з вплавленням вуглецю у алюміній та інші матеріали є популярною і активно досліджується в наукових колах [135-137]. Науковці використовують для цього різні методи, такі як іскрове плазмове спікання [138], низькотемпературне інфільтрування [139], хімічне осадження з парової фази [140, 141], гарячий прес [142-144], гаряча екструзія [142, 145, 146], механічне змішування [138, 145] та порошкової металургії [144, 145], комбінування методів екструзії та іскрового плазмового спікання [147] для створення таких композитів. Їхні дослідження показали, що вплавлення вуглецю в алюмінієву матрицю може значно підвищити міцність матеріалу [138, 139, 142-149], електропровідність [138-142, 145-147], хімічну стійкість [141, 145], теплопровідність [138] і зносостійкість [143, 144, 148]. Ці поліпшення пояснюються утворенням міцних хімічних зв'язків між вуглецем та алюмінієм, а також рівномірним розподілом вуглецю у матриці, що сприяє кращій передачі навантажень та стійкості до корозії. Слід зазначити, що лазерне вплавлення набагато рідше використовується для цієї мети порівняно з іншими методами, але все ж, це може бути однією з перспективних стратегій для вплавлення графітового напилення у поверхню [149].

У розд. 4.1 вже було описано, що вплив лазерного абляційного процесу на поверхню алюмінієвих колекторів покращує механічне зчеплення активного шару електродів з фольгою, що призводить до зменшення опору на інтерфейсі між струмовим колектором і активним матеріалом [8, 122]. Електрохімічні тести показали, що суперконденсатори з лазерно обробленими фольгами мали нижчий внутрішній опір і вищу ємність у порівнянні з тими, що використовували плоскі алюмінієві, або комерційно доступні вуглецево-покриті фольги. Проте, довготривале тестування у роботах [8] і [122] показало поступове зниження ємності, що було спричинено утворенням оксидного шару алюмінію на поверхні колекторів. Це вказує на необхідність додаткового захисту лазерно оброблених фольг для забезпечення стабільності суперконденсаторів.

Метою цього дослідження є визначення можливості рівномірного та якісного вплавлення графіту в поверхню алюмінієвої фольги за допомогою фемтосекундного лазера. Очікується, що результати дослідження дозволять припустити покращення провідності алюмінієвої фольги з вплавленим графітом без пошкодження основного матеріалу. Це може дати змогу створити ефективні колектори для суперконденсаторів з покращеними експлуатаційними характеристиками, що можуть бути використані у різних галузях електроніки та енергетики. Зокрема, такі колектори можуть знайти застосування у системах зберігання енергії, стабілізації електричних мереж, а також у портативних електронних пристроях, де необхідна висока швидкість заряджання та розряджання. В результаті, ці інновації можуть сприяти зниженню витрат на енергію та підвищенню ефективності її використання, що є критично важливим для сучасного розвитку технологій.

Для проведення експерименту було взято промислову алюмінієву фольгу з вже напиленим шаром вуглецю на поверхні. Традиційні методи напилення карбону на поверхню алюмінію мають свої недоліки, зокрема слабе зчеплення і ризик відшарування. Цей метод дозволить утворити міцні хімічні зв'язки між карбоном та алюмінієм, забезпечуючи високу адгезію та зменшуючи ризик відшарування.

У ході дослідження було проведено багато варіацій режимів лазерної обробки алюмінієвої фольги з напиленим графітом. Експерименти охоплювали широкий діапазон параметрів, включаючи потужність лазера, енергію за імпульс, різні кроки між лініями лазерного сканування та швидкість сканування. Крім того, обробка проводилася не тільки на довжині лазерної хвилі другої гармоніки лазера - 515 нм, але й на довжині - 1030 нм (див розд. 2.1). У результаті було відібрано декілька найкращих зразків для подальшого аналізу.

Для опису та порівняння режимів лазерної обробки було пораховано на внесено у табл. 4.4, значення флюенсу та кількості імпульсів на точку зроблених за один прохід.

Таблиця 4.4. Параметри лазерної обробки алюмінієвої фольги з графітовим покриттям.

Номер обробки	Потужність, Вт	Енергія, мкДж	Частота, кГц	Крок, мкм	Швидкість, м/с	Діаметр пучка, μm	Кількість імпульсів на точку	Густина енергії (флюенс), Дж/см ²
1	0,64	1,6	400	3	0,025	8	128	3,19
2	0,5	1,25			0,025		128	2,49
3	0,5	1,25			0,002		1600	2,49
4	0,42	1,06			0,002		1600	2,1
5	0,2	0,5			0,1		32	1
6	0,64	1,6			0,1		32	3,19

Результати, отримані при довжині хвилі 1030 нм, виявилися трохи «гіршими», тому не увійшли в аналіз. Дослідження зразків оброблених цією довжиною хвилі показали більшу кількість утвореного оксиду, що може негативно впливати на провідність поверхні матеріалу. Це може бути пов'язано з глибшим проникненням довгохвильових лазерних імпульсів у матеріал, що призводить до нагрівання не лише поверхні, але й підповерхневих шарів. Такий тепловий вплив може сприяти сильнішому окисленню алюмінію.

Меншу оксидацію з використанням другої гармоніки лазера – 515 нм, ніж першої – 1030 нм, також можна пояснити різними коефіцієнтами поглинання для різних довжин хвиль як алюмінію так і графіту. Коротші довжини хвиль часто забезпечують більшу поглинаючу здатність.

4.2.2. Дослідження СЕМ та ЕДС

Для аналізу досліджень, було вибрано по 5 точок для кожного з режимів обробки.

На рис. 4.12 показано результат вплавлення графіту у поверхню алюмінієвої фольги з обробкою №1. Після обробки на поверхні матеріалу утворились горби

схожі на бульбашки, з невеликим окислом алюмінію по краях. Аналізуючи СЕМ і результати ЕДС можна побачити генерацію ЛППС з невеликим утворенням оксиду. Також на СЕМ під точкою 3 можна побачити артефакт з домішкою кремнію.

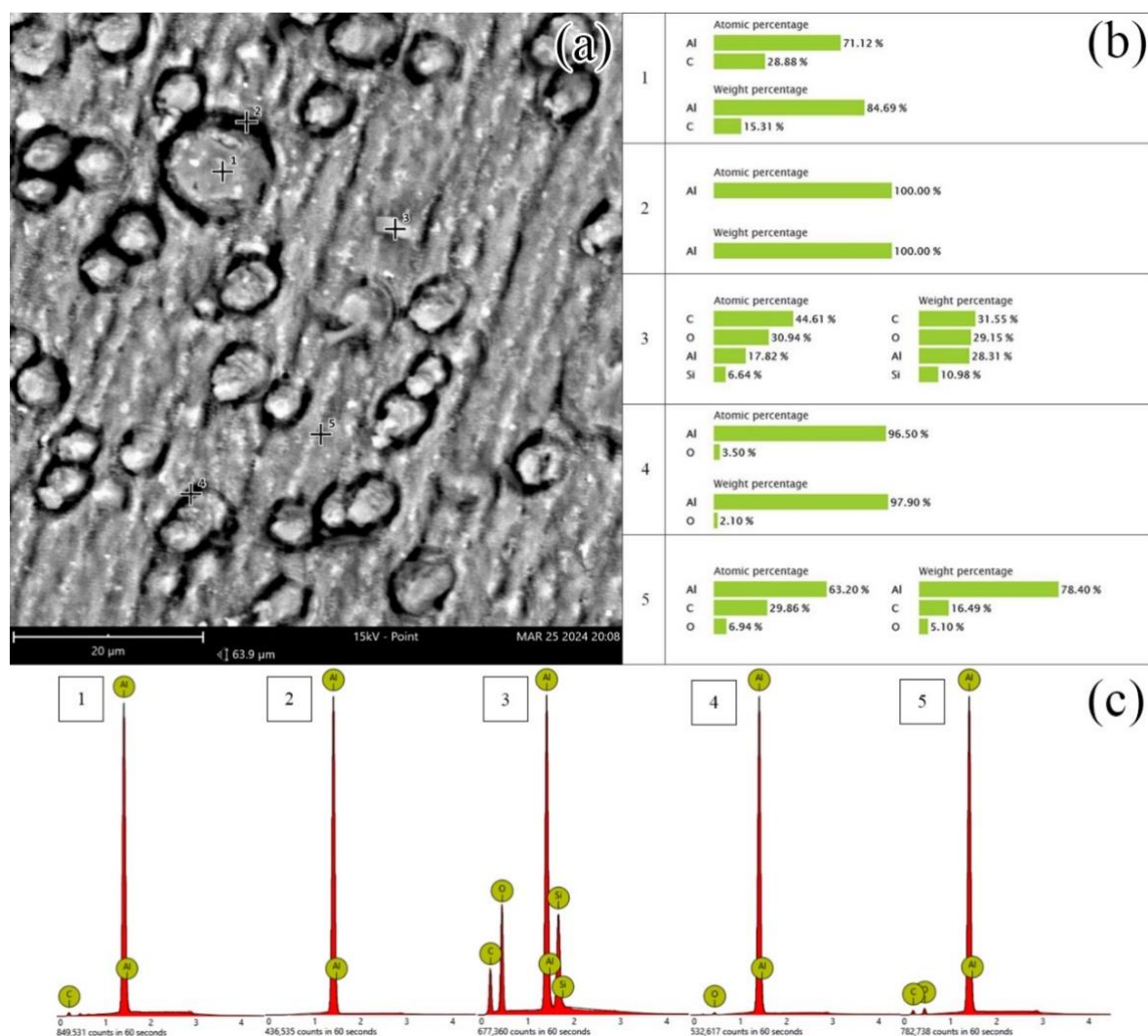


Рис. 4.12. Результат вплавлення графіту у поверхню алюмінієвої фольги з обробкою №1. а) СЕМ зображення з досліджуваними точками ЕДС на поверхні зразка; б) атомне та вагове співвідношення елементів у точках показаних на СЕМ зображені; в) графіки ЕДС у точках показаних на СЕМ зображені.

На рис. 4.13 показано результат вплавлення графіту у поверхню алюмінієвої фольги з обробкою №2. На поверхні цього зразка було також виявлено забруднення, тільки тепер з домішкою кальцію. З результатів можна побачити що

зі зменшенням енергії вийшло рівномірніше вплавити шар графіту в кремній, та зменшити рівень окислу. Також можна побачити що на поверхні є острівки кремнію приплавлені до поверхні алюмінію, що не окислились та не піддались абляції.

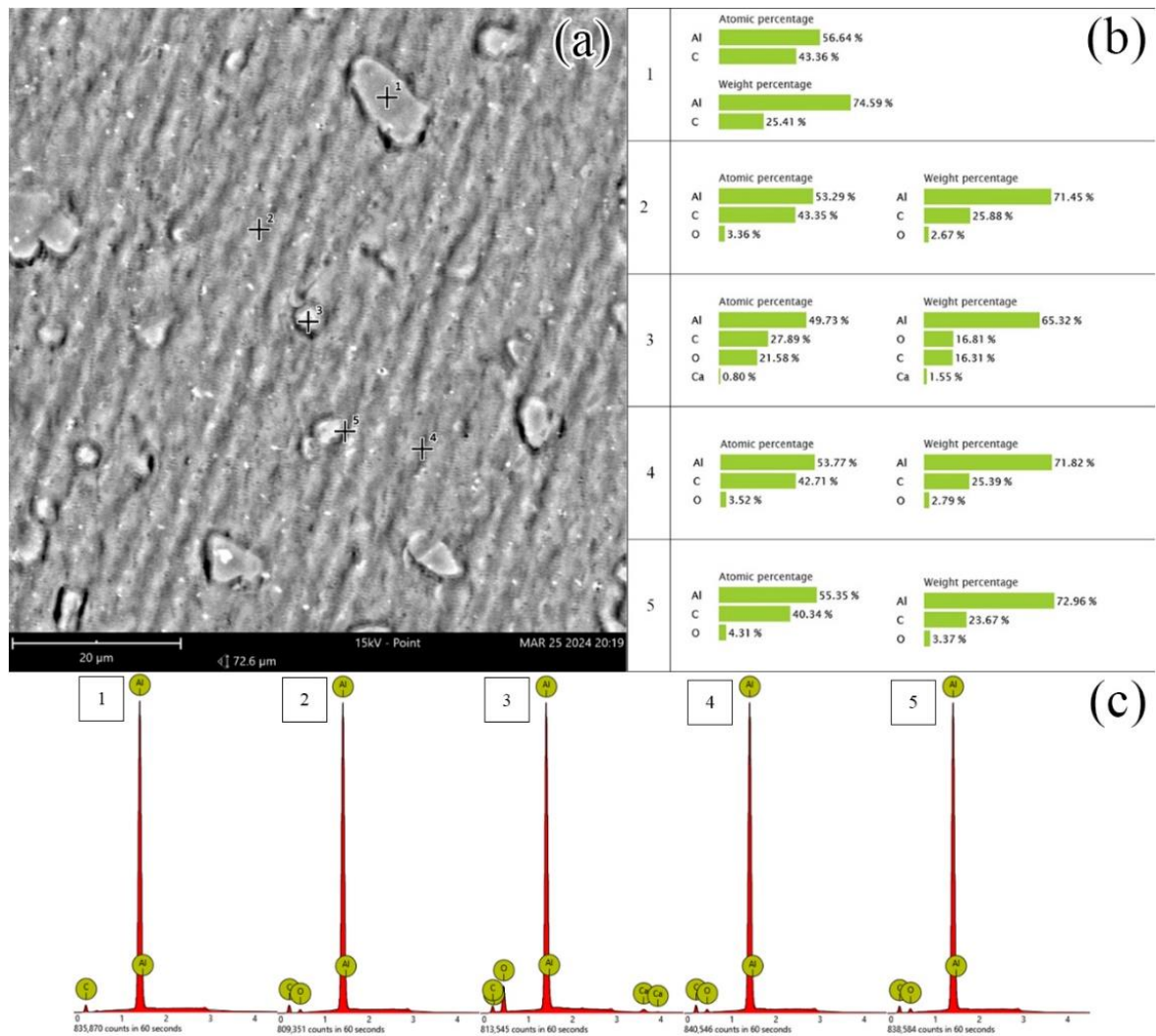


Рис. 4.13. Результат вплавлення графіту у поверхню алюмінієвої фольги з обробкою №2. а) SEM зображення з досліджуваними точками ЕДС на поверхні зразка; б) атомне та вагове співвідношення елементів у точках показаних на SEM зображенні; в) графіки ЕДС у точках показаних на SEM зображенні.

Для покращень результату проплавлення було вирішено збільшити кількість імпульсів на точку. На рис. 4.14 показано результат вплавлення графіту у поверхню

алюмінієвої фольги з обробкою №3. З досліджень видно що режим з такою кількістю імпульсів приварив графіт у значно більшому співвідношенні та збільшив шорсткість поверхні. Але при цьому відбувся значний вплив теплових ефектів що спровокував значне окислення поверхні матеріалу.

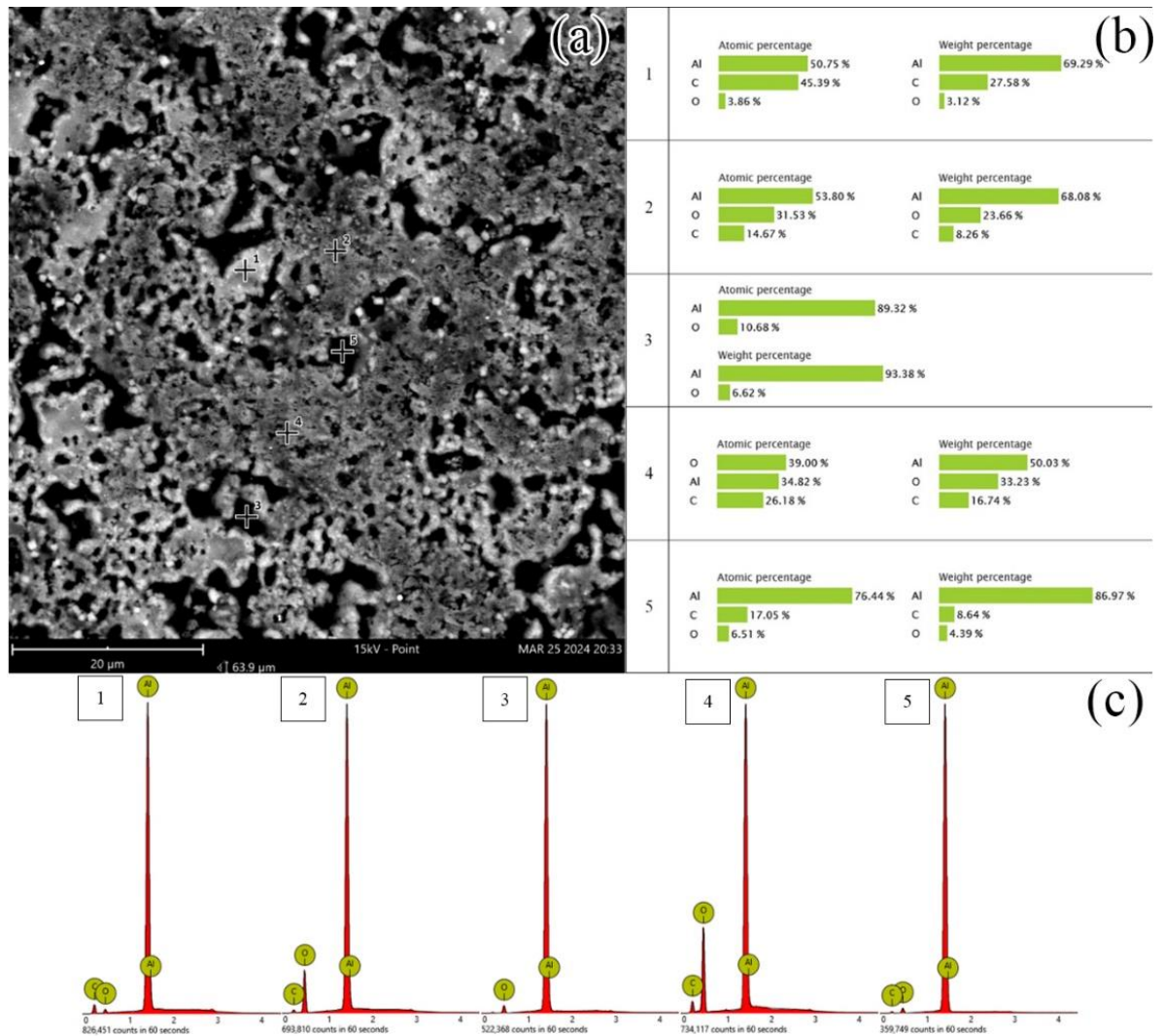


Рис. 4.14. Результат вплавлення графіту у поверхню алюмінієвої фольги з обробкою №3. а) СЕМ зображення з досліджуваними точками ЕДС на поверхні зразка; б) атомне та вагове співвідношення елементів у точках показаних на СЕМ зображенні; с) графіки ЕДС у точках показаних на СЕМ зображенні.

На рис. 4.15 показано результат вплавлення графіту у поверхню алюмінієвої фольги з обробкою №4. З результатів можна побачити що зі зменшенням енергії вийшло значно зменшити рівень окислу ніж при режимі №3, але значна частка графіту аблювала при обробці, або змилась після неї.

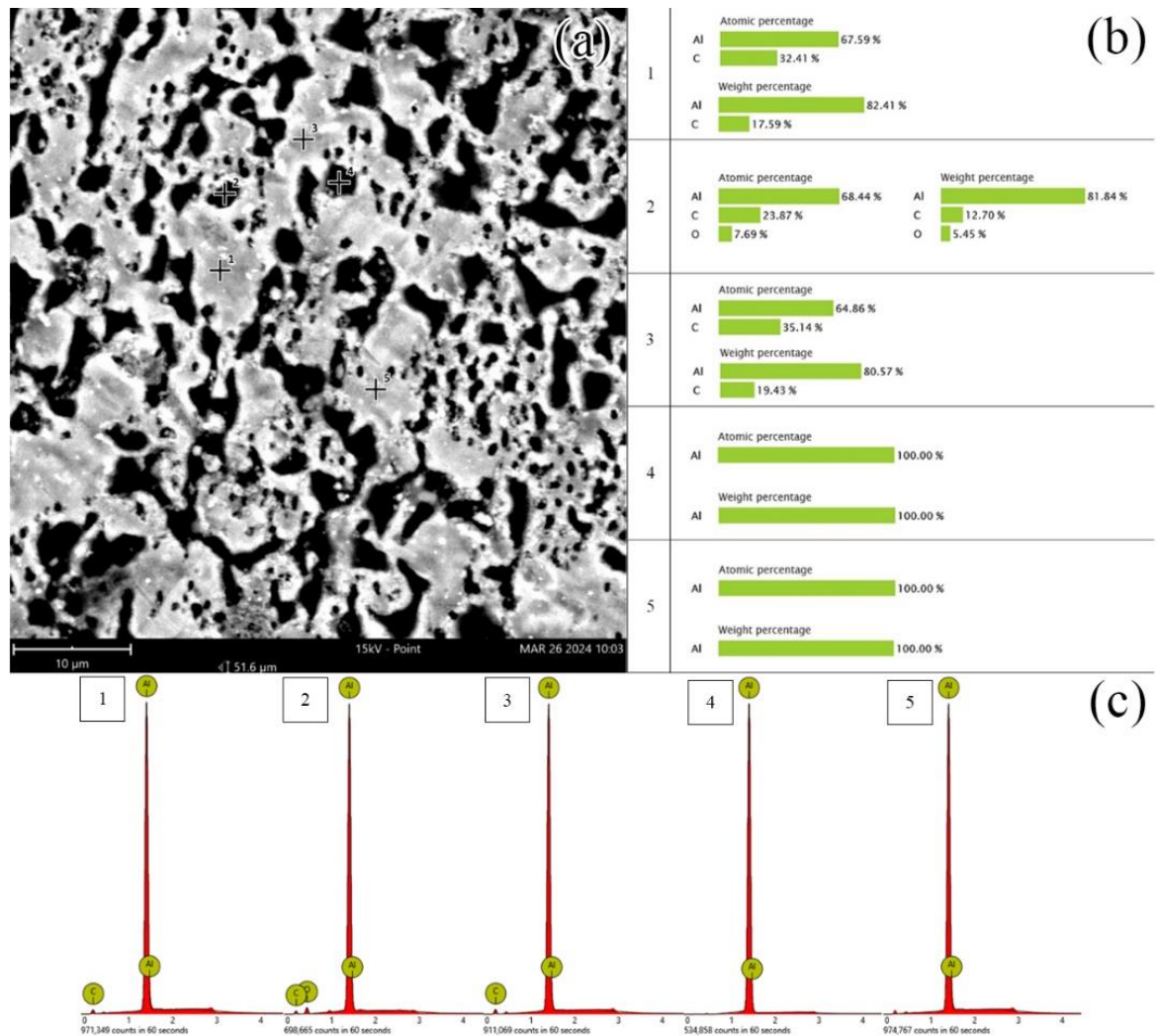


Рис. 4.15. Результат вплавлення графіту у поверхню алюмінієвої фольги з обробкою №4. а) СЕМ зображення з досліджуваними точками ЕДС на поверхні зразка; б) атомне та вагове співвідношення елементів у точках показаних на СЕМ зображенні; в) графіки ЕДС у точках показаних на СЕМ зображенні.

Для зменшення температурних впливів на зразок, була спроба зменшити як кількість імпульсів на точку при скануванні, так і енергію. На рис. 4.16 показано результат вплавлення графіту у поверхню алюмінієвої фольги з обробкою №5.

Вийшло добитись співмірного співвідношення приплавленого графіту до фольги як при режимі №2 та зменшити рівень оксидації. Але шар графіту при цьому режимі приварився не по всій площі обробки. Крім того, тут також як у режимах №1 і 2 було виявлене невелике забруднення, але тепер заліза.

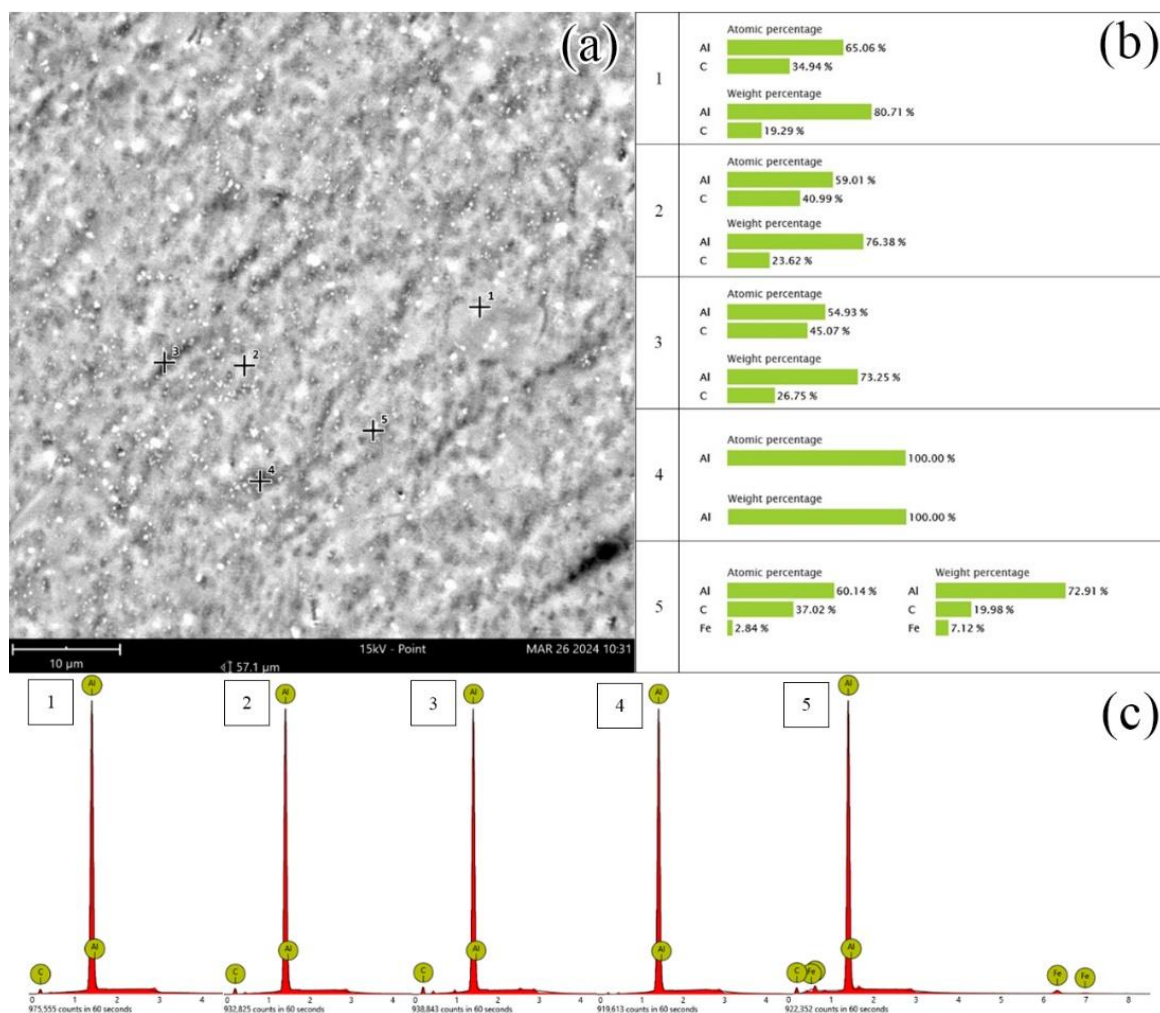


Рис. 4.16. Результат вплавлення графіту у поверхню алюмінієвої фольги з обробкою №5. а) СЕМ зображення з досліджуваними точками ЕДС на поверхні зразка; б) атомне та вагове співвідношення елементів у точках показаних на СЕМ зображені; с) графіки ЕДС у точках показаних на СЕМ зображені.

Для покращення приварювання графіту по всій площі обробки було збільшено потужність. На рис. 4.17 показано результат вплавлення графіту у поверхню алюмінієвої фольги з обробкою №6. Вийшло досягнути приварювання

шару графіту по всій площі поверхні, навідміну від режиму №5, але при цьому знову відбулася оксидация, яка може негативно впливати на провідність матеріалу.

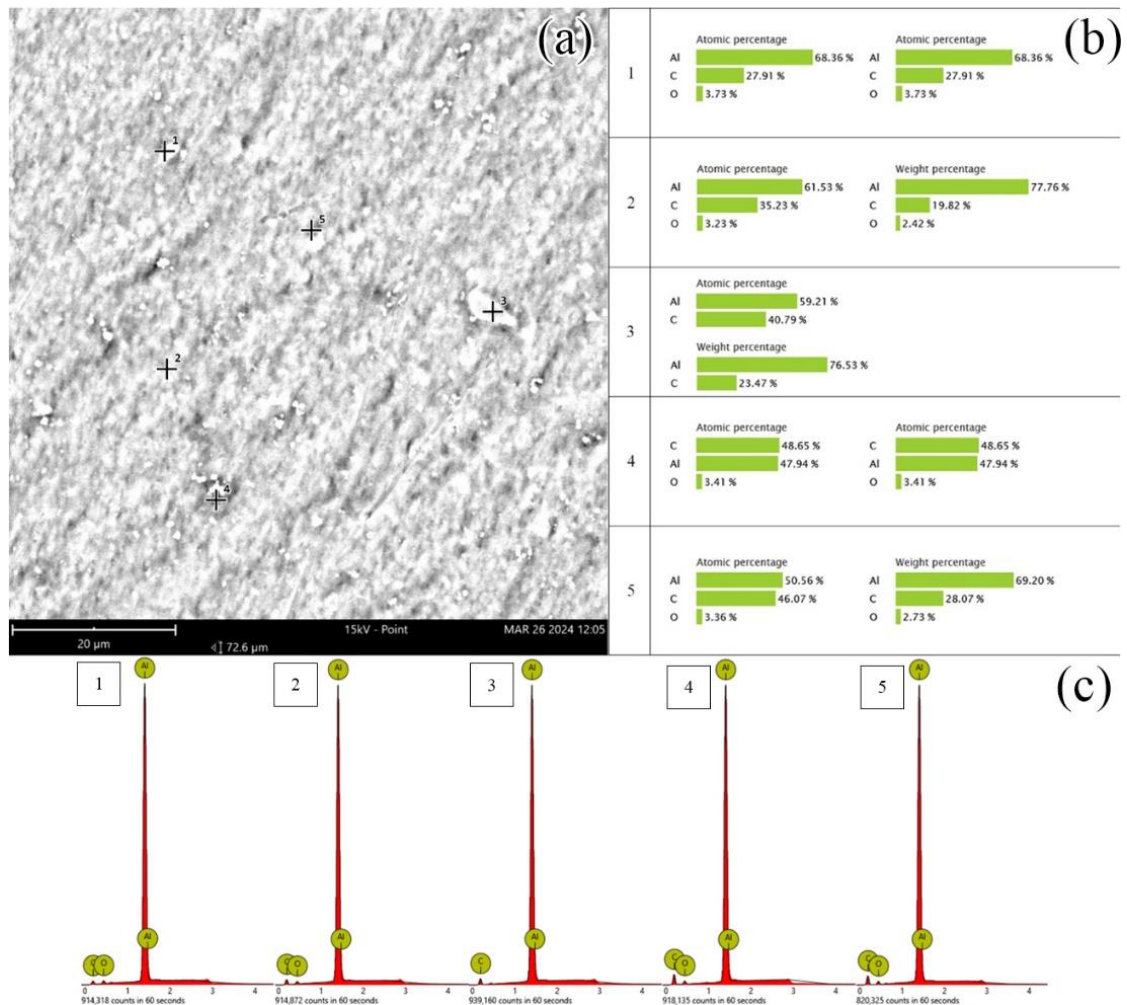


Рис. 4.17. Результат вплавлення графіту у поверхню алюмінієвої фольги з обробкою №6. а) СЕМ зображення з досліджуваними точками ЕДС на поверхні зразка; б) атомне та вагове співвідношення елементів у точках показаних на СЕМ зображені; с) графіки ЕДС у точках показаних на СЕМ зображені.

Аналізуючи отримані результати можна зробити висновки що кожна з представлених обробок може покращити провідність, як за рахунок привареного кремнію, так і за рахунок збільшення шорсткості поверхні[8, 122, 150]. Результат показав що при збільшенні потужності обробки, або кількості імпульсів - більша

частка графіту приварюється до фольги, але при цьому утворюється більше оксидних сполук. Чистий алюміній швидко взаємодіє з киснем у повітрі, утворюючи тонкий шар оксиду алюмінію на поверхні металу [151]. Слід зазначити що дослідження СЕМ та ЕДС проводились через тиждень після обробки, вірогідно це посприяло більшому оксидуванню поверхні зразків. Результат обробки №5 показав найменшу оксидацію, але при цьому графіт не був приварений рівномірно по всій поверхні. Результати обробок №2 і №6 показали приварення графіту, ймовірно, по всій площі поверхні, крім того при обробці №2 утворились ЛППС й островки привареного не окисленого графіту. Результат обробки №3 – з великою кількістю імпульсів на точку і високою енергією на площу показав найкращі результати по відсотковій частки графіту, але при цьому відбулася сильна оксидация. На зразках оброблених режимами №1 і №4 графіт приварився не по всій площі обробки, але був значно збільшений рельєф поверхні зразка що також може покращити провідність такого колектора [122, 150].

Дослідження показало що фемтосекундне лазерне вплавлення дозволяє точно контролювати якість процесу, такими параметрами як потужність, енергія за імпульс, кроки між лініями сканування та швидкість сканування. Це дозволяє підібрати та налаштувати процес рівномірного і якісного вплавлення, в теорії, не тільки графіту у алюміній, а й за потреби інших матеріалів. Використання фемтосекундних імпульсів дозволяє забезпечити високу концентрацію енергії на поверхні матеріалу за короткий проміжок часу, що сприяє ефективному вплавленню графіту та мінімізує тепловий вплив на навколишні області матеріалу, що зменшує ризик утворення небажаних оксидів і пошкодження структури алюмінію.

На відміну від традиційних методів, таких як електрохімічне осадження, термічне напилення або механічне змішування, лазерне вплавлення графіту забезпечує більш рівномірний розподіл матеріалу і кращу адгезію до поверхні алюмінію. Такі методи, як електрохімічне осадження, можуть мати недоліки у

вигляді нерівномірного покриття або слабкої адгезії, тоді як лазерне вплавлення демонструє покращені результати завдяки точному контролю параметрів процесу.

Отримані результати можуть мати значний потенціал для практичного застосування у сферах енергетики й електроніки. Ідея цього дослідження є покращенням колекторів у конденсаторах, але отримані результати можуть дати поштовх для використання цього методу вплавлення матеріалу для будь яких інших цілей. Наприклад, збільшення міцності, адгезії чи хімічної стійкості поверхонь матеріалів де важливо нанести вплив тільки на поверхні матеріалу і не пошкодити його в об'ємі.

Дослідження проводилося в контрольованих лабораторних умовах, що може відрізнятися від промислових умов. Реальні умови експлуатації можуть вимагати додаткових тестувань та адаптації. Хоча дослідження охоплювало широкий діапазон параметрів лазерної обробки, все ж деякі параметри могли бути упущені або не враховані. Це може вплинути на загальну оптимізацію процесу. В дослідженні основна увага приділялася аналізу структури за допомогою СЕМ та ЕДС. Подальші дослідження мають включати вимірювання електричних властивостей для повної оцінки потенціалу отриманих матеріалів.

4.2.3. Дослідження шорсткості поверхонь

На рис. 4.18 показано вимірювання шорсткості поверхні не обробленої алюмінієвої фольги з напиленням графіту та без нього. З результатів можна побачити що напилення графіту і без обробки значно збільшує шорсткість поверхні.

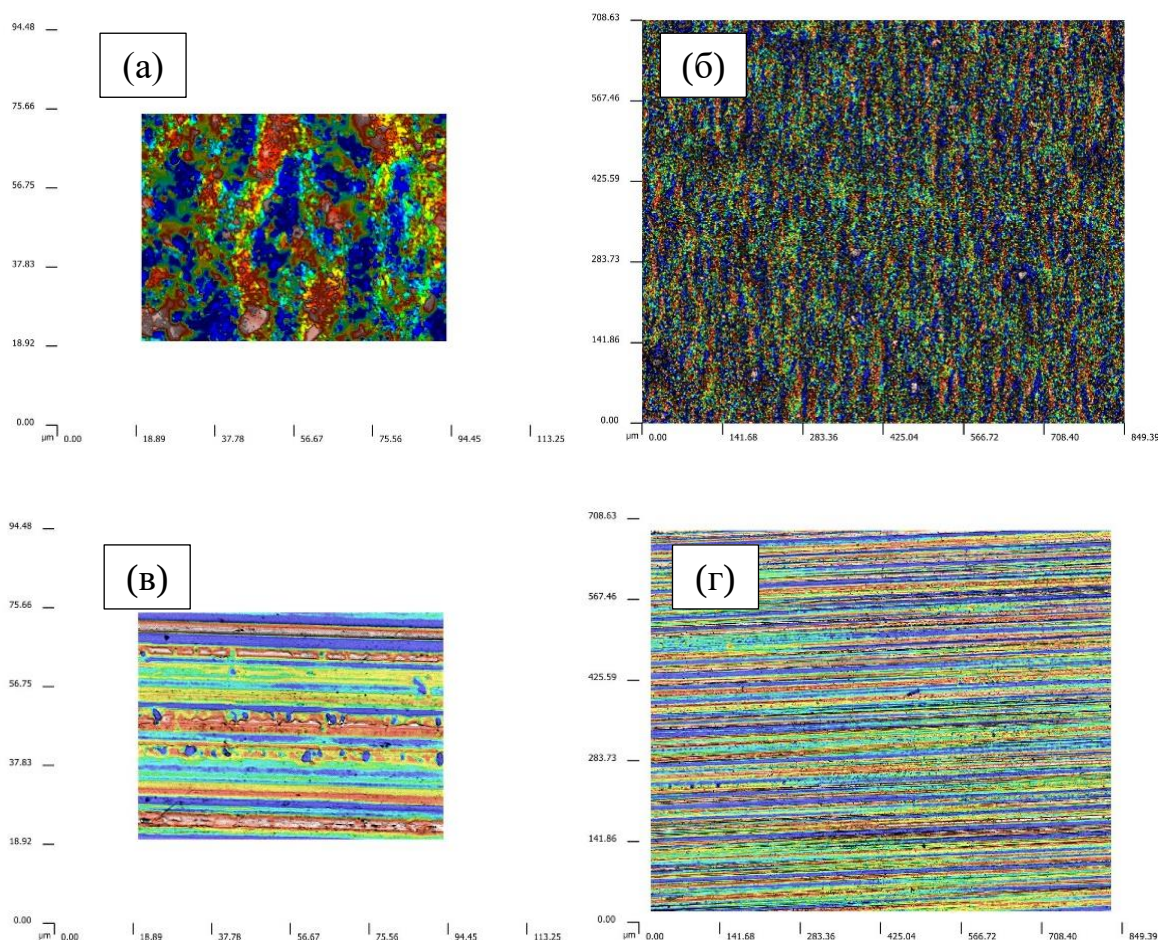


Рис. 4.18. Результати вимірювання шорсткості поверхні не обробленої алюмінієвої фольги з напиленим графітом зі збільшенням: (а) - 150х, (б) - 20х, та без графітового наплення (в) - 150х, (г) - 20х.

Всі результати досліджень поверхні внесені до табл. 4.5. Напилений графітовий порошок на поверхню фольги утворює значно більшу шорсткість поверхні ніж фольга без наплення. Позитивні значення S_{sk} графітового наплення вказують на наявність більшої кількості піків, ніж впадин, а високі значення S_{ku} вказують на наявність гострих піків. Поверхня алюмінієвої фольги без обробки є найгладшою з усіх досліджених зразків. Позитивні значення S_{sk} свідчать про наявність піків на гладкій поверхні, а значення S_{ku} , що трохи перевищують 3, вказують на присутність гострих піків.

Таблиця 4.5. Результати досліджень шорсткості поверхні.

Зразок	Sa, мкм	Sq, мкм	Ssk	Sku
Розпилений порошок графіту на поверхні алюмінієвої фольги перед обробкою, вимірювання при 150х збільшенні	0,2084	0,2762	0,6662	4,7827
Алюмінієва фольга без напилення та обробки, вимірювання при 150х	48,867 ·10 ⁻³	64,463 ·10 ⁻³	0,8456	3,9819
Режим обробки №2, вимірювання 150х	0,2027	0,2636	0,0056	3,5257
Режим обробки №3, вимірювання 150х	0,2965	2,8752	0,3716	5,5858
Режим обробки №6, вимірювання 150х	99,859 ·10 ⁻³	125,80 ·10 ⁻³	0,7686	3,1130
Розпилений порошок графіту на поверхні алюмінієвої фольги перед обробкою, вимірювання при 20х збільшенні	0,1934	0,2739	0,9674	14,629 7
Алюмінієва фольга без напилення та обробки, вимірювання при 20х	54,842 ·10 ⁻³	69,195 ·10 ⁻³	0,2354	3,5152
Режим обробки №2, вимірювання 20х	0,1494	0,1929	0,0763	3,9656
Режим обробки №3, вимірювання 20х	0,1653	0,2339	- 3,4377	192,40 91
Режим обробки №6, вимірювання 20х	68,706 ·10 ⁻³	91,158 ·10 ⁻³	0,6446	12,540 7

Обробка у режимі №2 (рис. 4.19) вплавила графіт у фольгу та зробила її рельєфнішою. Значення Ssk близькі до нуля вказують на симетричний розподіл поверхні після обробки, а значення Sku вказують на наявність гострих піків, але менш виражених, ніж до обробки

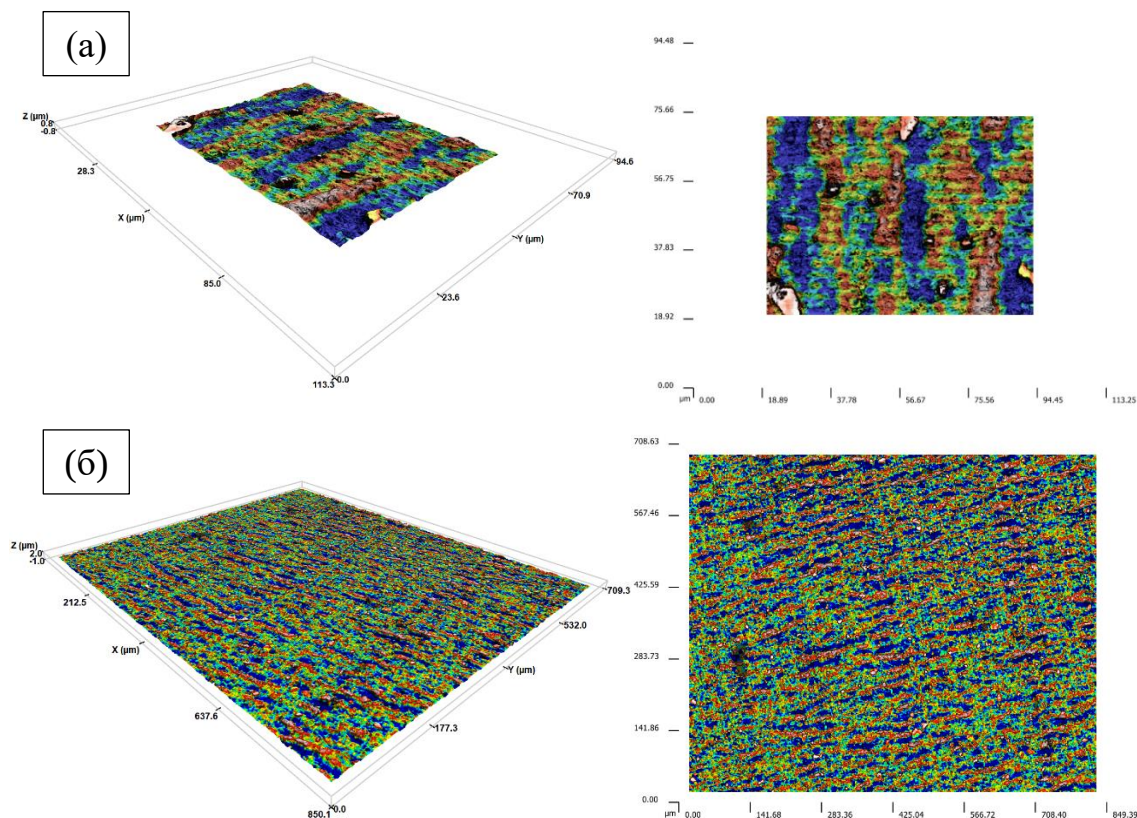


Рис. 4.19. Рель'єф поверхні обробленої алюмінієвої фольги з напиленим графітом режимом №2 (а) – зі збільшенням 150х (б) – зі збільшенням 20х.

Режим обробки №3 (рис. 4.20) також вплавив графіт у фольгу та зробив її рельєфнішою, але показує значні коливання шорсткості та асиметрії. Позитивне значення S_{sk} при 150х вказує на переважання піків, тоді як негативне значення при 20х свідчить про значну асиметрію з глибокими впадинами. Високі значення S_{ku} в обох випадках свідчать про присутність дуже гострих піків.

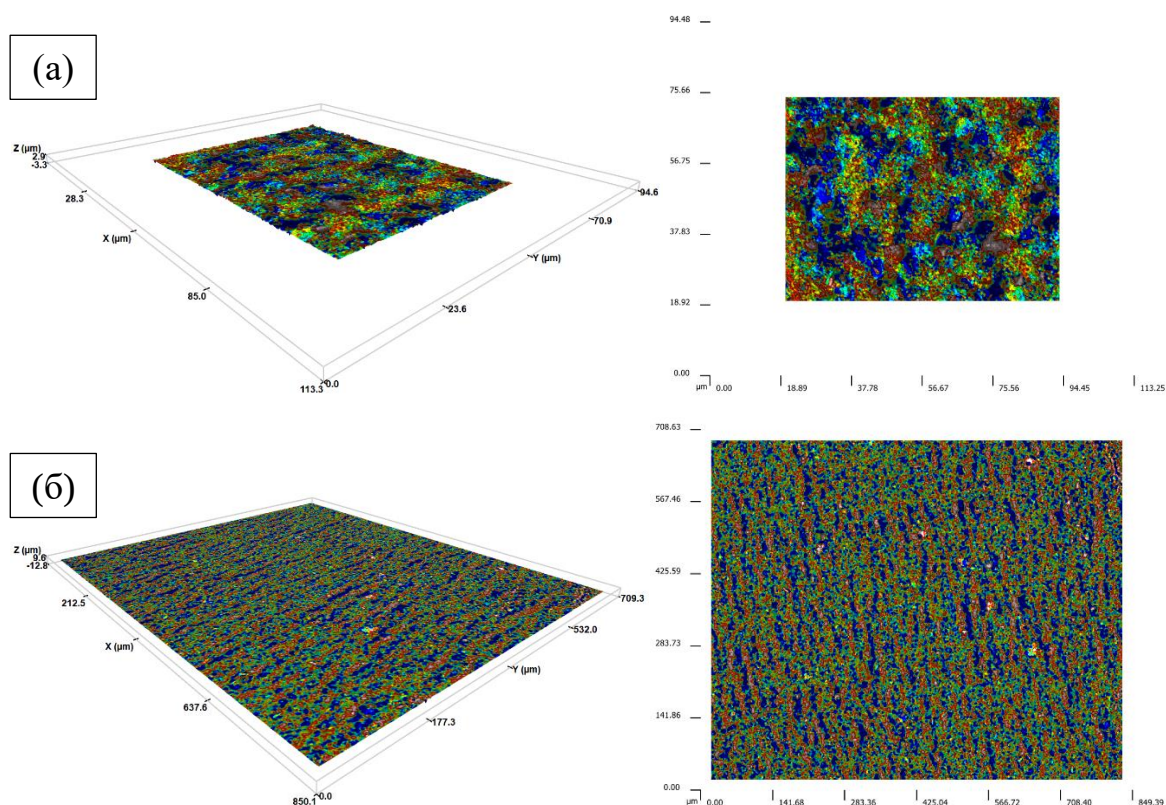


Рис. 4.20. Рель'єф поверхні обробленої алюмінієвої фольги з напиленим графітом режимом №3 (а) – зі збільшенням 150х (б) – зі збільшенням 20х.

Обробка у режимі №6 (рис. 4.21) знижує шорсткість поверхні порівняно з іншими режимами, але все ще показує значне покращення порівняно з необробленою фольгою. Позитивні значення S_{sk} свідчать про наявність піків на поверхні після обробки, а значення S_{ku} вказують на наявність гострих піків, особливо виражених при 20х.

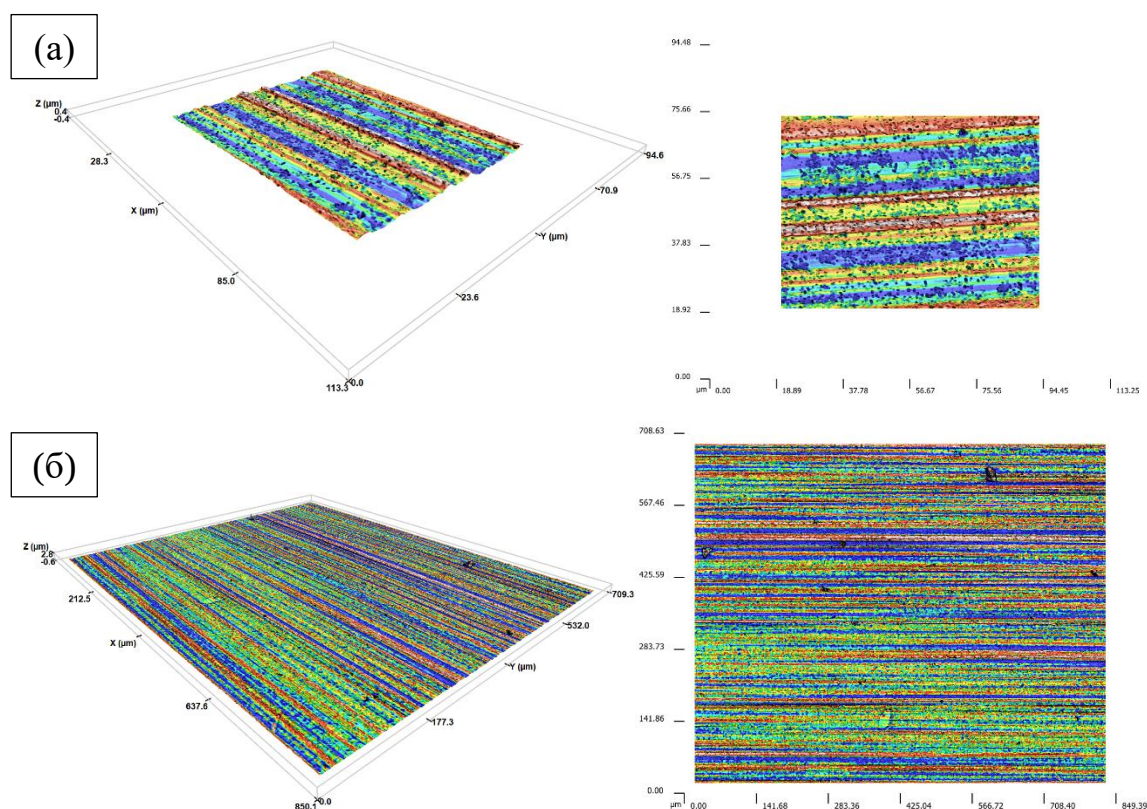


Рис. 4.21. Рель'єф поверхні обробленої алюмінієвої фольги з напиленим графітом режимом №6 (а) – зі збільшенням 150х (b) – зі збільшенням 20х.

4.2.4. Дослідження структури матеріалу

Для визначення параметрів ґратки, можливих перетворень кристалічної структури та структурних змін на поверхні, отримані дані РФС були проаналізовані методом повнопрофільного уточнення Рітвельда. На рис. 4.22 представлені дифрактограми поверхонь алюмінію, вкритого графітом, які були оброблені лазером у різних режимах. Усі отримані дифрактограми відповідають кубічній фазі алюмінію; додатково була ідентифікована друга, вуглецева фаза. Дифракційні піки, що належать вуглецю, позначені зірочками. Результати аналізу не виявили змін параметрів ґратки: для алюмінію параметр $a = 4.0482(2) \text{ \AA}$, а для графіту – $a = 2.342(1) \text{ \AA}$ та $c = 6.726(1) \text{ \AA}$, що відповідає літературним даним [75]. Також не спостерігалось зсуву положення піків. Відмінність між дифрактограмами полягала у відносній інтенсивності дифракційних піків. Після лазерної обробки

інтенсивність піків вуглецю послідовно зменшується від необробленого зразка до зразка обробленого режимом №2, і в останньому – піки вуглецю повністю зникають.

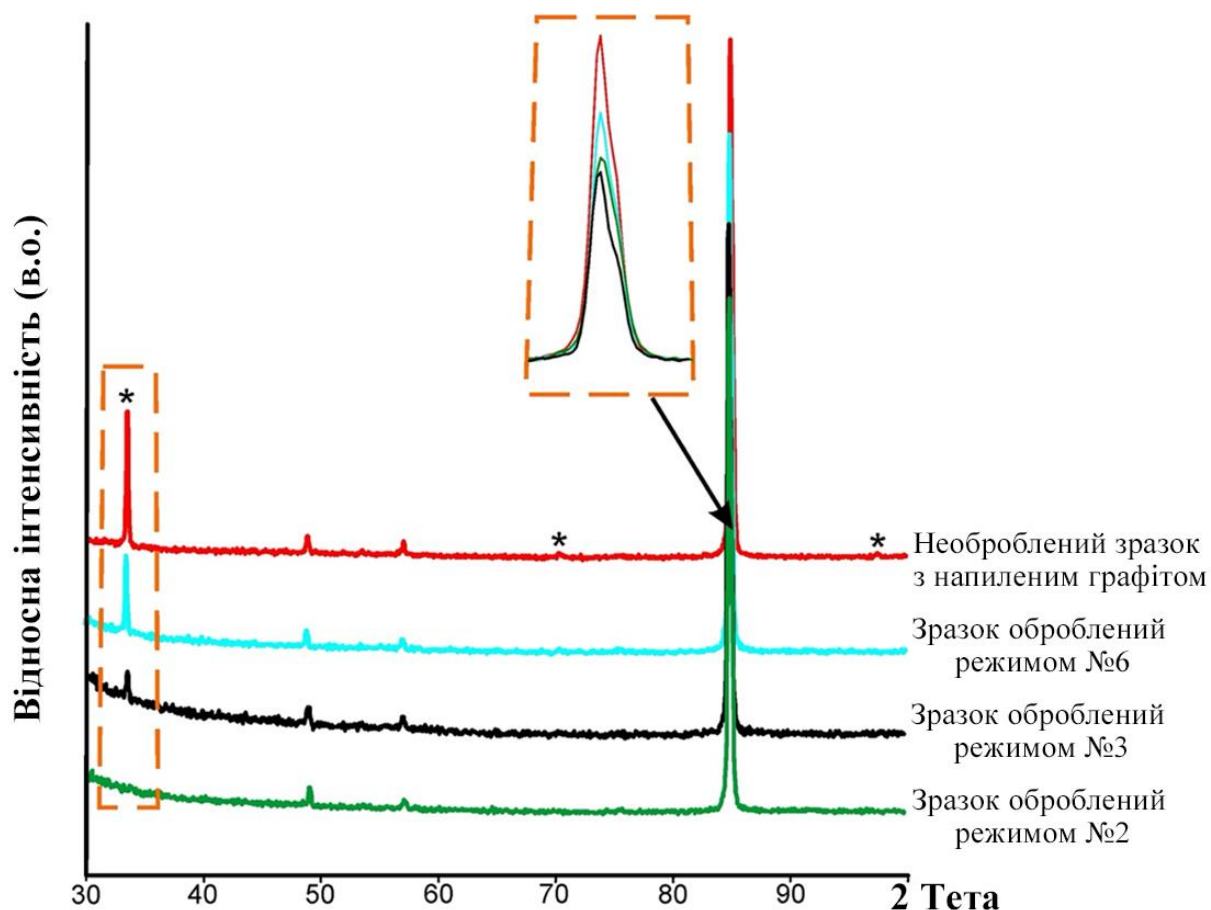


Рис. 4.22. Результати вимірювань РФС необробленої алюмінієвої пластини з покриттям графіту (1) та поверхонь алюміній/графіт після фемтосекундної лазерної обробки режимами №6, №3 та №2. Дифракційні піки графіту позначені зірочками. Пік (002) графіту та вставка піка (220) алюмінію виділені пунктирною лінією.

Дифрактограма необробленої алюмінієвої пластини з покриттям графіту демонструє інтенсивний пік (002), що обумовлений значним текстурним ефектом. Після лазерної обробки інтенсивність піка, що відповідає площині (002), суттєво зменшується, що свідчить про зниження текстурного ефекту поверхні алюміній/графіт. Рафіновані коефіцієнти переважної орієнтації, визначені за

функцією Марча-Доллаза [132], становлять 0.320(1) для необробленого Al, 0.308(1) – для режиму обробки №6, 0.295(1) – для режиму №3 та 0.282(1) – для режиму №2. Зменшення значень коефіцієнта свідчить про збільшення ступеня переважної пластинчастої орієнтації поверхні після лазерної обробки. Це узгоджується зі збільшенням значень флюенсу та ймовірно з більшою кількістю лазерних імпульсів.

Раманові спектри алюмінієвої фольги, області напилення графіту та трьох зразків, оброблених у режимах №2, 3 і 6, представлені на рис. 4.23. Алюмінієва фольга демонструє спектр, характерний для аморфного середовища, тобто без будь-яких раманівських піків, у той час як спектр області напиленого графіту містить дві виражені смуги з максимумами поблизу 1353 та 1600 cm^{-1} , а також широку смугу меншої інтенсивності при 2690 cm^{-1} . Лінія при 1600 cm^{-1} інтерпретується як G-смуга, що відповідає коливанням розтягу sp^2 -зв'язаних атомів карбону в площині шару. D-смуга, розташована біля 1353 cm^{-1} , може бути інтерпретована як раманівська відповідь оксиду графену [152] або дефектної структури графену. Широка смуга поблизу 2690 cm^{-1} , ймовірно, є раманівським обертоном другого порядку для D-смуги.

Раманові спектри трьох зразків, оброблених у режимах №2, 3 та 6, мають вигляд, типовий для аморфних матеріалів, що свідчить про перехід до аморфного стану внаслідок високотемпературної лазерної обробки поверхні алюміній/графіт.

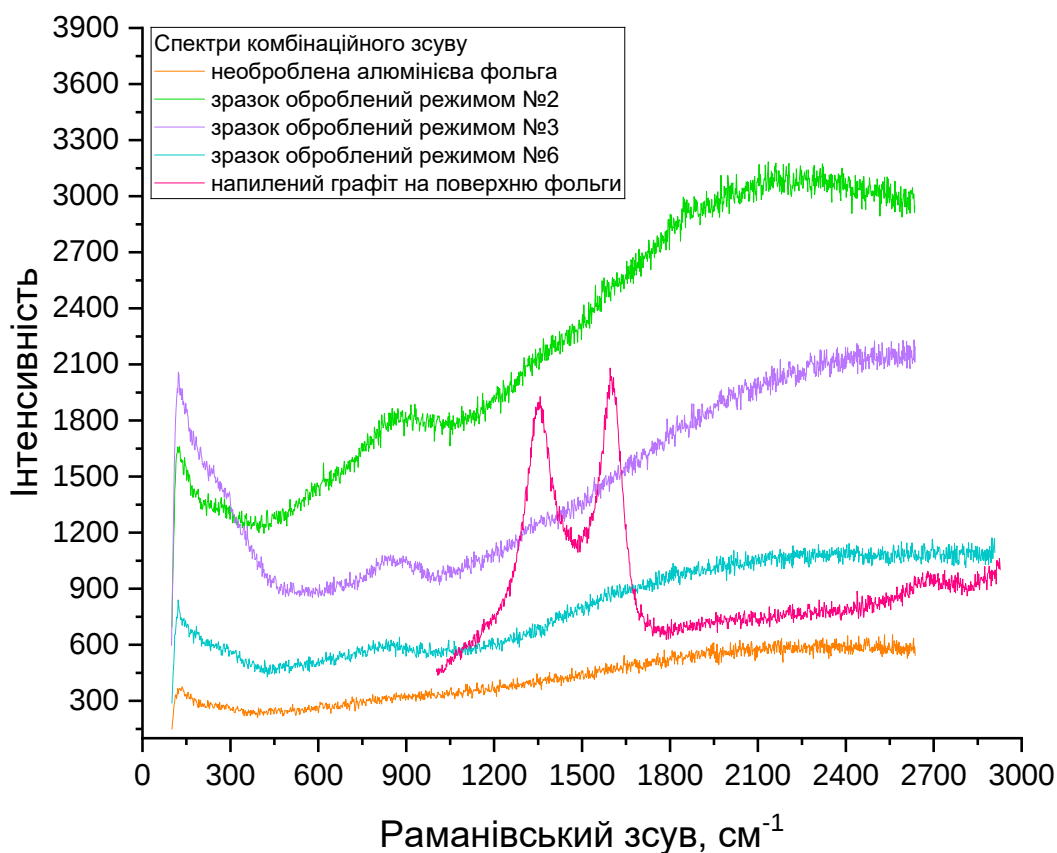


Рис. 4.23. Раманові спектри для необробленої алюмінієвої фольги, області напилення графіту та поверхонь алюміній/графіт після фемтосекундної лазерної обробки та поверхонь алюміній/графіт після фемтосекундної лазерної обробки режимами №2, №3 та №6.

Також можна відзначити, що у спектрі при 850 см⁻¹ спостерігається слабо виражений пік, характерний для сполуки Al₄C₃ [153, 154]. Цей результат узгоджується з вимірюваннями методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії: при зменшенні інтенсивності піку графіту (002), зареєстрованого методом РФС, зростає інтенсивність піку, характерного для сполуки Al₄C₃, що реєструється методом раманівської спектроскопії. Зазначена сполука може негативно впливати на провідність струмовідводу, проте, відповідно до наявних даних [155], цей ефект, швидше за все, не буде значним.

ВИСНОВКИ

1. Проведено формування ЛППС на поверхні багатошарових інтерметалічних систем Ti/Fe, які можуть бути використані як сенсорний матеріал для визначення водню. Доведено, що ультракоротка лазерна обробка сприяє збільшенні площі поверхні та утворенню фази TiFe, чим підсилює сенсорні властивості таких систем.

2. Двотемпературне моделювання підтвердило, що під час фемтосекундної обробки на межі між шарами Ti та Fe відбувається швидке підвищення температури, що створює умови для формування і зростання інтерметалічних зерен TiFe. Це узгоджується з результатами рентгенофазового аналізу, де спостерігається збільшення інтенсивності піків фази TiFe після лазерної обробки.

3. Методом лазерної абляції (у воді й на повітрі) виготовлено наноструктуровані порошки Ni, Co та NiCo. Продемонстровано, що умови середовища синтезу істотно впливають на фазовий склад, морфологію та розміри отриманих частинок. Порошки, одержані у водному середовищі, проявляють кращу стійкість до окиснення порівняно з аналогами, синтезованими у повітрі.

4. Встановлено переважно оксидний характер отриманих нанопорошків (NiO, CoO, NiCoO або Co₃O₄, Co(OH)₂) зі середнім розміром кристалітів у діапазоні 20–50 нм. Така наноструктурована форма та наявність оксидних фаз робить порошки перспективними матеріалами для каталізу, накопичення електричної енергії та використання у водневій енергетиці.

5. Розроблено підхід до модифікації поверхні колекторів (Al-фольги) для суперконденсаторів, що полягає у фемтосекундному формуванні наноструктур ЛППС. Показано, що впорядкована нанотекстурована поверхня знижує електричний опір та покращує контакт між колектором та активною масою, підвищуючи загальні електрохімічні характеристики комірок.

6. Порівняльний аналіз атмосфер обробки (повітря, азот) свідчить про суттєво кращий результат у разі формування ЛППС в азоті: спостерігається

нижчий опір перенесення заряду та вищі показники питомої ємності комірок. В атмосфері повітря ефект також наявний, але менш виражений.

7. Проведене дослідження шорсткості й змочуваності колекторів з допомогою профілометра й оптичної тензіометрії засвідчило, що лазерна нанотекстуризація зменшує кут змочування електролітом і збільшує коефіцієнти шорсткості (S_a , S_q). Цей факт вказує на посилену адгезію активної речовини й електроліту до алюмінієвої поверхні, що покращує характеристики суперконденсаторів.

8. Експерименти з циклічного заряджання/розряджання підтвердили зменшення внутрішнього омичного опору при використанні модифікованих лазером колекторів. При цьому коефіцієнт кулонівської ефективності переважно перевищує 95%, що демонструє високу оборотність процесів.

9. Термовакуумна обробка додатково покращує результати: зменшує омичний опір комірок і стабілізує поверхню електродів за рахунок видалення вологи й газів, які можуть бути присутні у мікропорах. Комбіноване застосування ТВ-відкачки з лазерною нанотекстуризацією дає максимальне підвищення електрохімічних параметрів.

10. Запропоновано технологію вплавлення графіту у поверхню алюмінієвого колектора (з попередньо нанесеною вуглецевою плівкою) за допомогою ультракоротких лазерних імпульсів. Показано, що такий метод формує міцних хімічний зв'язок між металевою і вуглецевою фазами.

11. Рентгеноструктурний аналіз (РСА) алюмінієвої фольги з різними видами обробки (ЛППС на повітрі, азоті, вплавлення графіту) підтвердив переважно кубічну фазу Al, однак за обробки в азоті відзначається невелике збільшення параметра ґратки. Це може свідчити про часткове розчинення азоту або формування тонких нітридних шарів на поверхні, що додатково може вплинути на провідність та корозійну стійкість.

12. Комплексний підхід (лазерне формування наноструктур, азотна атмосфера, термовакуумна обробка, вплавлення графіту) відкриває нові

можливості для створення високоефективних сенсорних, каталізаторних та енергетичних систем. Зокрема:

- покращені Ti/Fe сенсори водню з великою кількістю інтерметалідів;
- нанопорошки Ni, Co та NiCo, придатні для водневої енергетики, систем зберігання енергії та каталізу;
- алюмінієві колектори з підвищеною електропровідністю та зменшеним омичним опором, що істотно покращують робочі характеристики суперконденсаторів.

13. Отримані результати можуть бути масштабовані: застосування конвеєрної лінії з автоматизованим довгофокусним гальво-скануванням дозволить обробляти великі площі алюмінієвої фольги для промислового використання. Це робить метод конкурентоспроможним порівняно з традиційними плазмовими, хімічними й електрохімічними технологіями модифікації поверхні.

14. Практична цінність полягає у можливості оптимізації процесів модифікації поверхні без використання токсичних реактивів та складних багатоетапних методів. Ультракортка лазерна обробка є екологічно безпечною, швидкою й точно контрольованою технологією, що особливо актуально в умовах сучасних високих стандартів “зеленої” енергетики та екології.

15. Наукова новизна дослідження полягає у комплексному поєднанні таких підходів:

- формування ЛППС на межі двошарових Ti/Fe систем та посилення інтерметалічного фазоутворення;
- синтез нанопорошків Ni, Co, NiCo в різних середовищах лазерною абляцією;
- лазерна нанотекстуризація алюмінієвої фольги для суперконденсаторів у повітрі й азоті з термовакuumною обробкою;
- вплавлення графіту в алюміній для створення композитних колекторів.

16. Проведені дослідження показують, що поєднання ультракортких лазерних технологій з оптимізованими умовами середовища в яких проводиться обробка дає змогу створювати інноваційні функціональні матеріали з підвищеними

сенсорними, каталізаторними та електрохімічними характеристиками. Це відкриває шлях до подальших досліджень для створення ефективніших та довговічніших пристроїв для водневої енергетики, зберігання енергії, суперконденсаторів і суміжних застосувань.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Strickland, D., & Mourou, G. (1985). Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics communications*, 55(6), 447-449. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(85\)90151-8](https://doi.org/10.1016/0030-4018(85)90151-8)
2. Goswami, D. (2018). Nobel prize in physics—2018. *Resonance*, 23, 1333-1341. <https://doi.org/10.1007/s12045-018-0744-6>
3. Phillips, K. C., Gandhi, H. H., Mazur, E., & Sundaram, S. K. (2015). Ultrafast laser processing of materials: a review. *Advances in Optics and Photonics*, 7(4), 684-712. <https://doi.org/10.1364/AOP.7.000684>
4. Bonse, J. (2020). Quo vadis LIPSS?—recent and future trends on laser-induced periodic surface structures. *Nanomaterials*, 10(10), 1950. <https://doi.org/10.3390/nano10101950>
5. Birnbaum, M. (1965). Semiconductor surface damage produced by ruby lasers. *Journal of Applied Physics*, 36(11), 3688-3689. <https://doi.org/10.1063/1.1703071>
6. Müller, F. A., Kunz, C., & Gräf, S. (2016). Bio-inspired functional surfaces based on laser-induced periodic surface structures. *Materials*, 9(6), 476. <https://doi.org/10.3390/ma9060476>
7. Gnilitzkyi, I., Derrien, T. J. Y., Levy, Y., Bulgakova, N. M., Mocek, T., & Orazi, L. (2017). High-speed manufacturing of highly regular femtosecond laser-induced periodic surface structures: Physical origin of regularity. *Scientific reports*, 7(1), 8485. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08788-z>
8. Huang, Y., Li, Y., Gong, Q., Zhao, G., Zheng, P., Bai, J., ... & Nan, C. (2018). Hierarchically mesostructured aluminum current collector for enhancing the performance of supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(19), 16572-16580. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03647>
9. Kotsiuba, Y., Hevko, I., Bellucci, S., & Gnilitzkyi, I. (2021). Bitmap and vectorial hologram recording by using femtosecond laser pulses. *Scientific Reports*, 11(1), 16406. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95665-5>

10. Gräf, S., Kunz, C., Undisz, A., Wonneberger, R., Rettenmayr, M., & Müller, F. A. (2019). Mechano-responsive colour change of laser-induced periodic surface structures. *Applied Surface Science*, 471, 645-651. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.051>
11. Steinhauser, B., Vidal, C., Barb, R. A., Heitz, J., Mardare, A. I., Hassel, A. W., ... & Klar, T. A. (2018). Localized-plasmon voltammetry to detect pH dependent gold oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(8), 4565-4571. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11355>
12. Gnilitzkyi, I., Rotundo, F., Martini, C., Pavlov, I., Ilday, S., Vovk, E., ... & Orazi, L. (2016). Nano patterning of AISI 316L stainless steel with Nonlinear Laser Lithography: Sliding under dry and oil-lubricated conditions. *Tribology International*, 99, 67-76. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.03.011>
13. Yang, Y., Yang, F., Huang, K., Liu, Z., Zhao, S., & Sui, X. (2024). Liquid-assisted femtosecond laser-induced LIPSS on the surface of YT15 cemented carbide and its mechanical properties. *Surface and Coatings Technology*, 476, 130132. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130132>
14. Pan, X., Zhou, L., Hu, D., He, W., Liu, P., Yu, Z., & Liang, X. (2023). Superior wear resistance in cast aluminum alloy via femtosecond laser induced periodic surface structures and surface hardening layer. *Applied Surface Science*, 636, 157866. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157866>
15. Yasumaru, N., Kasashima, H., Sentoku, E., Funabora, H., Tominaga, R., Harigai, T., & Takikawa, H. (2020). Corrosion performance of DLC coatings with laser-induced graphitized periodic surface structure. *Diamond and Related Materials*, 109, 108046. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108046>
16. Long, J., Fan, P., Gong, D., Jiang, D., Zhang, H., Li, L., & Zhong, M. (2015). Superhydrophobic surfaces fabricated by femtosecond laser with tunable water adhesion: from lotus leaf to rose petal. *ACS applied materials & interfaces*, 7(18), 9858-9865. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01870>

17. Xing, W., Li, Z., Yang, H., Li, X., Wang, X., & Li, N. (2019). Anti-icing aluminum alloy surface with multi-level micro-nano textures constructed by picosecond laser. *Materials & design*, 183, 108156. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108156>
18. Lim, K., Lee, K., Ki, H., & Lee, J. (2022). Enhancement of flow boiling heat transfer by laser-induced periodic surface structures using femtosecond laser. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 196, 123229. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.123229>
19. Hotovy, I., Zehetner, J., Rehacek, V., Mikolasek, M., Kostic, I., Serecunova, S., ... & Dohnal, F. (2024). Preparation of laser induced periodic surface structures for gas sensing thin films and gas sensing verification of a NiO based sensor structure. *Journal of Electrical Engineering*, 75(1), 24-28. <https://doi.org/10.2478/jee-2024-0004>
20. Zehetner, J., Hotovy, I., Rehacek, V., Kostic, I., Mikolasek, M., Seyringer, D., & Dohnal, F. (2024). Laser-induced periodic surface structures and their application for gas sensing. *Micromachines*, 15(9), 1161. <https://doi.org/10.3390/mi15091161>
21. Kuznietsov, O. V., Tsibidis, G. D., Demchishin, A. V., Demchishin, A. A., Babizhetskyy, V., Saldan, I., ... & Gnilitzkyi, I. (2021). Femtosecond laser-induced periodic surface structures on 2D Ti-Fe multilayer condensates. *Nanomaterials*, 11(2), 316. <https://doi.org/10.3390/nano11020316>
22. Derrien, T. J. Y., Itina, T. E., Torres, R., Sarnet, T., & Sentis, M. (2013). Possible surface plasmon polariton excitation under femtosecond laser irradiation of silicon. *Journal of Applied Physics*, 114(8). <https://doi.org/10.1063/1.4818433>
23. Nigo, F., Hashida, M., Tsukamoto, M., Sakabe, S., & Kusaba, M. (2020). Reflectance and crystallinity of silicon solar cells with LIPSS produced by XeCl excimer laser pulses. *Applied Physics A*, 126(2), 129. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3305-2>
24. Bonse, J., Rosenfeld, A., & Krüger, J. (2009). On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon

- irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses. *Journal of Applied Physics*, 106(10). <https://doi.org/10.1063/1.3261734>
25. Derrien, T. Y., Koter, R., Krüger, J., Höhm, S., Rosenfeld, A., & Bonse, J. (2014). Plasmonic formation mechanism of periodic 100-nm-structures upon femtosecond laser irradiation of silicon in water. *Journal of applied physics*, 116(7). <https://doi.org/10.1063/1.4887808>
 26. Gräf, S., Kunz, C., & Müller, F. A. (2017). Formation and properties of laser-induced periodic surface structures on different glasses. *Materials*, 10(8), 933. <https://doi.org/10.3390/ma10080933>
 27. Hsieh, J. P., Chang, J. G., Tu, C. Y., Chen, K. Y., Chen, Y. Y., Tseng, C. H., ... & Tsung, J. W. (2024). Selective Color Appearance of Liquid-Crystal-Aided Laser-Induced Periodic Surface Structures. *Advanced Optical Materials*, 2402952. <https://doi.org/10.1002/adom.202402952>
 28. Domke, M., Sonderegger, G., Kostal, E., Matylitsky, V., & Stroj, S. (2019). Transparent laser-structured glasses with superhydrophilic properties for anti-fogging applications. *Applied Physics A*, 125, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2953-6>
 29. Papadopoulos, A., Skoulas, E., Mimidis, A., Perrakis, G., Kenanakis, G., Tsibidis, G. D., & Stratakis, E. (2019). Biomimetic omnidirectional antireflective glass via direct ultrafast laser nanostructuring. *Advanced Materials*, 31(32), 1901123. <https://doi.org/10.1002/adma.201901123>
 30. Ehrhardt, M., Han, B., Frost, F., Lorenz, P., & Zimmer, K. (2019). Generation of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) in fused silica by single NIR nanosecond laser pulse irradiation in confinement. *Applied Surface Science*, 470, 56-62. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.119>
 31. Kasáľková, N. S., Juřicová, V., Rimpelová, S., Fajstavr, D., Frýdlová, B., Kolská, Z., ... & Slepíčka, P. (2024). LIPSS pattern induced by polymer surface instability for myoblast cell guidance. *Polymer Degradation and Stability*, 221, 110667. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.110667>

32. Taha, R. M., Jawad, H. A., & Refahizadeh, M. (2021). Modification of CR39 surfaces by 193 nm ArF laser for biomaterial sensing. *Materials Today: Proceedings*, 42, 2273-2276. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.315>
33. Kakehata, M., Yashiro, H., Oyane, A., Ito, A., & Torizuka, K. (2016, March). Pulsewidth dependence of laser-induced periodic surface structure formed on yttria-stabilized zirconia polycrystal. In *Frontiers in Ultrafast Optics: Biomedical, Scientific, and Industrial Applications XVI* (Vol. 9740, pp. 191-197). SPIE. <https://doi.org/10.1117/12.2209013>
34. Кузнєцов, О. В., & Гніліцький, Я. М. (2025). Оптимізація міжфазного опору суперконденсаторів шляхом формування лазерно-індукованих періодичних структур на струмозбирачах. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, 22(1), 44-52.
35. Gnilitzkyi, I., Mamykin, S. V., Lanara, C., Hevko, I., Dusheyko, M., Bellucci, S., & Stratakis, E. (2021). Laser nanostructuring for diffraction grating based surface plasmon-resonance sensors. *Nanomaterials*, 11(3), 591. <https://doi.org/10.3390/nano11030591>
36. Tripathy, A., Sen, P., Su, B., & Briscoe, W. H. (2017). Natural and bioinspired nanostructured bactericidal surfaces. *Advances in colloid and interface science*, 248, 85-104. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.030>
37. Gnilitzkyi, I., Pogorielov, M., Viter, R., Ferraria, A. M., Carapeto, A. P., Oleshko, O., ... & Mishchenko, O. (2019). Cell and tissue response to nanotextured Ti6Al4V and Zr implants using high-speed femtosecond laser-induced periodic surface structures. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 21, 102036. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2019.102036>
38. Plötz, C., Schelle, F., Bourauel, C., Frentzen, M., & Meister, J. (2015). Ablation of porcine bone tissue with an ultrashort pulsed laser (USPL) system. *Lasers in medical science*, 30, 977-983. <https://doi.org/10.1007/s10103-014-1520-9>
39. Pohrelyuk, I. M., Tkachuk, O. V., Proskurnyak, R. V., Kuznetsov, O. V., & Gnilitzkyi, Y. M. (2023). Morphology and corrosion properties of hydroxyapatite

- coating on VT6 titanium alloy. *Materials Science*, 58(6), 781-787. <https://doi.org/10.1007/s11003-023-00730-1>
40. Proskurnyak, R. V., Tkachuk, O. V., Pohrelyuk, I. M., Padgurskas, J., Kuznietsov, O. V., & Gnilitzkyi, I. M. (2025). Characterization of hydroxyapatite coatings deposited on gas nitrided Ti-6Al-4V alloy. *Materials Today Communications*, 112771. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.112771>
 41. Sanz, M., Rebollar, E., Ganeev, R. A., & Castillejo, M. (2013). Nanosecond laser-induced periodic surface structures on wide band-gap semiconductors. *Applied surface science*, 278, 325-329. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.137>
 42. Sartori, A. F., Orlando, S., Bellucci, A., Trucchi, D. M., Abrahami, S., Boehme, T., ... & Buijnsters, J. G. (2018). Laser-induced periodic surface structures (LIPSS) on heavily boron-doped diamond for electrode applications. *ACS applied materials & interfaces*, 10(49), 43236-43251. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15951>
 43. Treffer, A., Das, S. K., Bock, M., Brunne, J., Wallrabe, U., & Grunwald, R. (2013, March). MEMS axicons for nondiffracting line shaping of ultrashort pulses. In *Complex Light and Optical Forces VII* (Vol. 8637, pp. 70-78). SPIE. <https://doi.org/10.1117/12.2000544>
 44. Pfleging, W., Meyer, A., Rist, U., Smyrek, P., Sterzl, Y., Zheng, Y., & Zhu, P. (2023, March). Laser structuring and functionalization of nanoscaled battery materials. In *Nanoscale and Quantum Materials: From Synthesis and Laser Processing to Applications 2023* (Vol. 12410, p. 1241002). SPIE. <https://doi.org/10.1117/12.2654944>
 45. Fazio, E., Gökce, B., De Giacomo, A., Meneghetti, M., Compagnini, G., Tommasini, M., ... & Neri, F. (2020). Nanoparticles engineering by pulsed laser ablation in liquids: Concepts and applications. *Nanomaterials*, 10(11), 2317. <https://doi.org/10.3390/nano10112317>
 46. Menazea, A. A., & Ahmed, M. K. (2020). Silver and copper oxide nanoparticles-decorated graphene oxide via pulsed laser ablation technique: Preparation,

- characterization, and photoactivated antibacterial activity. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 22, 100464. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100464>
47. Mehrabi, M., Parvin, P., Reyhani, A., & Mortazavi, S. Z. (2017). Hydrogen storage in multi-walled carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles using laser ablation/chemical reduction methods. *Materials Research Express*, 4(9), 095030. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa87f6>
 48. Mehrabi, M., Parvin, P., Reyhani, A., & Mortazavi, S. Z. (2018). Hybrid laser ablation and chemical reduction to synthesize Ni/Pd nanoparticles decorated multi-wall carbon nanotubes for effective enhancement of hydrogen storage. *International journal of hydrogen energy*, 43(27), 12211-12221. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.144>
 49. Rasouli, H. R., Ghobadi, A., Ghobadi, T. U., Ates, H., Topalli, K., & Okyay, A. K. (2017). Nanosecond pulsed laser ablated sub-10 nm silicon nanoparticles for improving photovoltaic conversion efficiency of commercial solar cells. *Journal of Optics*, 19(10), 105902. <https://doi.org/10.1088/2040-8986/aa84dd>
 50. Amans, D., Diouf, M., Lam, J., Ledoux, G., & Dujardin, C. (2017). Origin of the nano-carbon allotropes in pulsed laser ablation in liquids synthesis. *Journal of colloid and interface science*, 489, 114-125. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.017>
 51. Kanitz, A., Hoppius, J. S., del Mar Sanz, M., Maicas, M., Ostendorf, A., & Gurevich, E. L. (2017). Synthesis of magnetic nanoparticles by ultrashort pulsed laser ablation of iron in different liquids. *ChemPhysChem*, 18(9), 1155-1164. <https://doi.org/10.1002/cphc.201601252>
 52. Ismail, R. A., Sulaiman, G. M., Abdulrahman, S. A., & Marzoog, T. R. (2015). Antibacterial activity of magnetic iron oxide nanoparticles synthesized by laser ablation in liquid. *Materials Science and Engineering: C*, 53, 286-297. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.04.047>

53. Leitz, K. H., Redlingshöfer, B., Reg, Y., Otto, A., & Schmidt, M. (2011). Metal ablation with short and ultrashort laser pulses. *Physics Procedia*, 12, 230-238. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.03.128>
54. Chichkov, B. N., Momma, C., Nolte, S., Von Alvensleben, F., & Tünnermann, A. (1996). Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied physics A*, 63, 109-115. <https://doi.org/10.1007/BF01567637>
55. Levy, Y., Derrien, T. J. Y., Bulgakova, N. M., Gurevich, E. L., & Mocek, T. (2016). Relaxation dynamics of femtosecond-laser-induced temperature modulation on the surfaces of metals and semiconductors. *Applied Surface Science*, 374, 157-164. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.159>
56. Lin, Z., Zhigilei, L. V., & Celli, V. (2008). Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 77(7), 075133. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.075133>
57. Bulgakova, N. M., Stoian, R., Rosenfeld, A., Hertel, I. V., Marine, W., & Campbell, E. E. B. (2005). A general continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: The problem of Coulomb explosion. *Applied physics A*, 81, 345-356. <https://doi.org/10.1007/s00339-005-3242-0>
58. Gaković, B., Tsibidis, G. D., Skoulas, E., Petrović, S. M., Vasić, B., & Stratakis, E. (2017). Partial ablation of Ti/Al nano-layer thin film by single femtosecond laser pulse. *Journal of applied physics*, 122(22). <https://doi.org/10.1063/1.5016548>
59. Bonse, J., & Gräf, S. (2020). Maxwell meets Marangoni—a review of theories on laser-induced periodic surface structures. *Laser & Photonics Reviews*, 14(10), 2000215. <https://doi.org/10.1002/lpor.202000215>
60. Sliney, D. H., & Mellerio, J. (2013). *Safety with lasers and other optical sources: a comprehensive handbook*. Springer Science & Business Media.
61. Demchishin, A. V., Gnilitzkyi, I., Orazi, L., & Ascari, A. (2015). Structure, phase composition and microhardness of vacuum-arc multilayered Ti/Al, Ti/Cu, Ti/Fe,

- Ti/Zr nano-structures with different periods. *Applied Surface Science*, 342, 127-135. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.005>
62. Демчишин, А. В., Миченко, В. А., Автономов, Г. А., & Токарев, О. А. (2009). Модифицированная вакуумно-дуговая установка Булат-3Т. *Современная электрометаллургия*, (3), 40-42.
 63. Maier, S. A. (2007). *Plasmonics: fundamentals and applications* (Vol. 1, p. 245). New York: springer.
 64. Vorobyev, A. Y., & Guo, C. (2015). Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses. *Journal of Applied Physics*, 117(3).
 65. Eesley, G. L. (1983). Observation of nonequilibrium electron heating in copper. *Physical review letters*, 51(23), 2140. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.51.2140>
 66. Chen, J. K., & Beraun, J. E. (2003). Modelling of ultrashort laser ablation of gold films in vacuum. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 5(3), 168. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/5/3/304>
 67. Kelly, R., & Miotello, A. (1996). Comments on explosive mechanisms of laser sputtering. *Applied Surface Science*, 96, 205-215. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00481-5](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00481-5)
 68. Tsibidis, G. D., Mimidis, A., Skoulas, E., Kirner, S. V., Krüger, J., Bonse, J., & Stratakis, E. (2018). Modelling periodic structure formation on 100Cr6 steel after irradiation with femtosecond-pulsed laser beams. *Applied Physics A*, 124, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1443-y>
 69. Zhigilei, L.V. Database on “Electron-Phonon Coupling and Electron Heat Capacity in Metals at High Electron Temperatures”. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://faculty.virginia.edu/CompMat/electron-phonon-coupling/>
 70. Lide, D. R. (1995). *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC press.

71. Johnson, P. B., & Christy, R. W. (1974). Optical constants of transition metals: Ti, v, cr, mn, fe, co, ni, and pd. *Physical review B*, 9(12), 5056. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.5056>
72. Rodríguez-Carvajal, J. (2003). Fullprof suite. *LLB Sacley and LCSIM Rennes, France*.
73. Pomberger, S., Stoschka, M., & Leitner, M. (2019). Cast surface texture characterisation via areal roughness. *Precision engineering*, 60, 465-481. <https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2019.09.007>
74. Klauer, K., Eifler, M., Seewig, J., Kirsch, B., & Aurich, J. C. (2018). Application of function-oriented roughness parameters using confocal microscopy. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 21(3), 302-313. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2018.04.004>
75. Villars, P., & Cenzual, K. (2007). Pearson's crystal data: crystal structure database for inorganic compounds. (*No Title*).
76. Balat, M. (2008). Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International journal of hydrogen energy*, 33(15), 4013-4029. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.047>
77. Zohuri, B. (2019). *Small modular reactors as renewable energy sources*. Springer International Publishing.
78. Reilly, J. J., & Wiswall, R. H. (1974). Formation and properties of iron titanium hydride. *Inorganic Chemistry*, 13(1), 218-222. <https://doi.org/10.1021/ic50131a042>
79. Sujana, G. K., Pan, Z., Li, H., Liang, D., & Alam, N. (2020). An overview on TiFe intermetallic for solid-state hydrogen storage: microstructure, hydrogenation and fabrication processes. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 45(5), 410-427. <https://doi.org/10.1080/10408436.2019.1652143>
80. Nambu, T., Ezaki, H., Yukawa, H., & Morinaga, M. (1999). Electronic structure and hydriding property of titanium compounds with CsCl-type structure. *Journal*

- of alloys and compounds*, 293, 213-216. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00421-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00421-1)
81. Tsuchiya, T., Yasuda, N., Sasaki, S., Okinaka, N., & Akiyama, T. (2013). Combustion synthesis of TiFe-based hydrogen storage alloy from titanium oxide and iron. *International journal of hydrogen energy*, 38(16), 6681-6686. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.106>
 82. Edalati, K., Matsuda, J., Iwaoka, H., Toh, S., Akiba, E., & Horita, Z. (2013). High-pressure torsion of TiFe intermetallics for activation of hydrogen storage at room temperature with heterogeneous nanostructure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(11), 4622-4627. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.185>
 83. Edalati, K., Matsuda, J., Yanagida, A., Akiba, E., & Horita, Z. (2014). Activation of TiFe for hydrogen storage by plastic deformation using groove rolling and high-pressure torsion: Similarities and differences. *international journal of hydrogen energy*, 39(28), 15589-15594. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.124>
 84. Manna, J., Tougas, B., & Huot, J. (2018). Mechanical activation of air exposed TiFe+ 4 wt% Zr alloy for hydrogenation by cold rolling and ball milling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(45), 20795-20800. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.096>
 85. Vega, L. E. R., Leiva, D. R., Neto, R. L., Silva, W. B., Silva, R. A., Ishikawa, T. T., ... & Botta, W. J. (2018). Mechanical activation of TiFe for hydrogen storage by cold rolling under inert atmosphere. *International journal of hydrogen energy*, 43(5), 2913-2918. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.054>
 86. Vega, L. E. R., Leiva, D. R., Neto, R. L., Silva, W. B., Silva, R. A., Ishikawa, T. T., ... & Botta, W. J. (2020). Improved ball milling method for the synthesis of nanocrystalline TiFe compound ready to absorb hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 45(3), 2084-2093. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.035>
 87. Hong, B. O., Jiang, W. A. N. G., Duarte, L., Leinenbach, C., LIU, L. B., LIU, H. S., & JIN, Z. P. (2012). Thermodynamic re-assessment of Fe–Ti binary

- system. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(9), 2204-2211. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61450-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61450-7)
88. Hosking, M. W., Tonkin, B. A., Proykova, Y. G., Hewitt, A., Alford, N. M., & Button, T. W. (1993). The dielectric constant of liquid nitrogen over the frequency range 0.5 to 10.4 GHz. *Superconductor Science and Technology*, 6(7), 549. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/6/7/018>
 89. Rahmani, K., & Habibi, B. (2019). NiCo alloy nanoparticles electrodeposited on an electrochemically reduced nitrogen-doped graphene oxide/carbon-ceramic electrode: A low cost electrocatalyst towards methanol and ethanol oxidation. *Rsc Advances*, 9(58), 34050-34064. <https://doi.org/10.1039/C9RA06290D>
 90. Wei, T. Y., Chen, C. H., Chien, H. C., Lu, S. Y., & Hu, C. C. (2010). A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process. *Advanced Materials (Weinheim)*, 22. <https://doi.org/10.1002/ADMA.200902175>
 91. Bakr, Z. H., Abdelaziz Aboelazm, E. A., Khe, C. S., Mohammed Ali, G. A., & Chong, K. F. (2024). Recycling the Spent Lithium-ion Battery into Nanocubes Cobalt Oxide Supercapacitor Electrode. *Current Nanoscience*, 20(6), 820-829. <https://doi.org/10.2174/0115734137265230231020181833>
 92. Liu, S., Wu, J., Zhou, J., Fang, G., & Liang, S. (2015). Mesoporous NiCo₂O₄ nanoneedles grown on three dimensional graphene networks as binder-free electrode for high-performance lithium-ion batteries and supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 176, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.131>
 93. Lamiel, C., Lee, Y. R., Cho, M. H., Tuma, D., & Shim, J. J. (2017). Enhanced electrochemical performance of nickel-cobalt-oxide@ reduced graphene oxide//activated carbon asymmetric supercapacitors by the addition of a redox-active electrolyte. *Journal of colloid and interface science*, 507, 300-309. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.003>
 94. Jayakumar, S., Chinnappan Santhosh, P., Rishikesh, K. V., & Radhamani, A. V. (2025). Hydrothermally Synthesized Cobalt-Doped NiO Nanoflakes: Enhanced

- Electrochemical Performance for High-Performance Supercapacitors. *ChemNanoMat*, e202400580. <https://doi.org/10.1002/cnma.202400580>
95. Wu, S., Li, Y., Zhang, Q., Hu, Q., Wu, J., Zhou, C., & Zhao, X. (2020). Formation of NiCo alloy nanoparticles on Co doped Al₂O₃ leads to high fuel production rate, large light-to-fuel efficiency, and excellent durability for photothermocatalytic CO₂ reduction. *Advanced Energy Materials*, 10(42), 2002602. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002602>
 96. Xie, Y., Zheng, J., Han, S., Xu, J., Yin, X. B., & Zhang, M. (2022). Coupled nickel–cobalt nanoparticles/N, P, S-co-doped carbon hybrid nanocages with high performance for catalysis and protein adsorption. *Dalton Transactions*, 51(23), 9030-9038. <https://doi.org/10.1039/D2DT01130A>
 97. Shao, Y., Du, J., Li, H., Zhao, Y., & Xu, C. (2017). Ni_{0.37}Co_{0.63}S₂-reduced graphene oxide nanocomposites for highly efficient electrocatalytic oxygen evolution and photocatalytic pollutant degradation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21, 183-192. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3352-y>
 98. Guo, H., Youliwasi, N., Zhao, L., Chai, Y., & Liu, C. (2018). Carbon-encapsulated nickel-cobalt alloys nanoparticles fabricated via new post-treatment strategy for hydrogen evolution in alkaline media. *Applied Surface Science*, 435, 237-246. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.083>
 99. Bayatsarmadi, B., Zheng, Y., Russo, V., Ge, L., Casari, C. S., & Qiao, S. Z. (2016). Highly active nickel–cobalt/nanocarbon thin films as efficient water splitting electrodes. *Nanoscale*, 8(43), 18507-18515. <https://doi.org/10.1039/C6NR06961D>
 100. Shi, Z., Xu, X., Jing, P., Liu, B., & Zhang, J. (2023). Hierarchical nickel–cobalt hydroxide composite nanosheets-incorporated nitrogen-doped carbon nanotubes embedded with nickel–cobalt alloy nanoparticles for driving a 2 V asymmetric supercapacitor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(5), 7263-7273. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c18237>
 101. Hu, L., Shi, J., Peng, Z., Zheng, Z., Dong, H., & Wang, T. (2022). A high-density nickel–cobalt alloy embedded in nitrogen-doped carbon nanosheets for the

- hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*, 14(16), 6202-6211. <https://doi.org/10.1039/D2NR00053A>
102. Talapatra, S., Tang, X., Padi, M., Kim, T., Vajtai, R., Sastry, G. V. S., ... & Ajayan, P. M. (2009). Synthesis and characterization of cobalt–nickel alloy nanowires. *Journal of materials science*, 44, 2271-2275. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3015-1>
 103. Tsujie, A., Hara, Y., Yanase, T., Shimada, T., & Nagahama, T. (2020). NiCo₂O₄ films fabricated by reactive molecular beam epitaxy and annealing in various oxygen atmospheres. *Applied Physics Letters*, 116(23). <https://doi.org/10.1063/5.0008677>
 104. Sápi, A., Rajkumar, T., Ábel, M., Efremova, A., Grósz, A., Gyuris, A., ... & Kónya, Z. (2019). Noble-metal-free and Pt nanoparticles-loaded, mesoporous oxides as efficient catalysts for CO₂ hydrogenation and dry reforming with methane. *Journal of CO₂ Utilization*, 32, 106-118. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.04.004>
 105. Abdallah, A. M., Basma, H., & Awad, R. (2019). Preparation, characterization, and application of nickel oxide nanoparticles in glucose and lactose biosensors. *Mod. Appl. Sci.*, 13(6), 99. <https://doi.org/10.5539/mas.v13n6p99>
 106. Umut, E., Coşkun, M., Pineider, F., Berti, D., & Güngüneş, H. (2019). Nickel ferrite nanoparticles for simultaneous use in magnetic resonance imaging and magnetic fluid hyperthermia. *Journal of colloid and interface science*, 550, 199-209. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.092>
 107. Kim, J. W., Wang, J., Kim, H., & Bae, S. (2022). Pseudo single domain NiZn- γ Fe₂O₃ colloidal superparamagnetic nanoparticles for MRI-guided hyperthermia application. *Nanotechnology*, 33(13), 135701. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac4353>
 108. Wu, J., Hu, J., Qian, H., Li, J., Yang, R., & Qu, L. (2022). NiCo/ZnO/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction nanoparticles with enhanced photocatalytic degradation oxytetracycline. *Diamond and Related Materials*, 121, 108738. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108738>

109. Badwe, N., Daharwal, P., Rawlings, T., Diglio, P., Wozny, S., Khurana, M., ... & Renavikar, M. (2021). High-temperature mechanical properties and fatigue of nanocrystalline nickel-cobalt-phosphorous (NiCoP) alloy. *Materialia*, 18, 101136. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101136>
110. Sattawitchayapit, S., Yordsri, V., Wutikhun, T., & Chookajorn, T. (2024). Stress-induced, debris-modulated friction and wear resistance performance of nanostructured Ni–Co coatings. *Wear*, 538, 205184. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.205184>
111. Saifi, S., Dey, G., Karthikeyan, J., Kumar, R., Bhattacharyya, D., Sinha, A. S. K., & Aijaz, A. (2023). Coupling single-Ni-atom with Ni–Co alloy nanoparticle for synergistically enhanced oxygen reduction reaction. *Inorganic Chemistry*, 62(21), 8200-8209. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00584>
112. Kang, J., Zhang, H., Duan, X., Sun, H., Tan, X., Liu, S., & Wang, S. (2019). Magnetic Ni-Co alloy encapsulated N-doped carbon nanotubes for catalytic membrane degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 362, 251-261. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.035>
113. Mourdikoudis, S., Collière, V., Fau, P., & Kahn, M. L. (2014). A study on the synthesis of Ni 50 Co 50 alloy nanostructures with tuned morphology through metal–organic chemical routes. *Dalton Transactions*, 43(22), 8469-8479. <https://doi.org/10.1039/C4DT00390J>
114. ur Rehman, S., Ahmed, R., Liu, J., Wang, J., Sun, M., Fang, Z., ... & Bi, H. (2019). Decrease in the Particle Size and Coercivity of Self-Assembled CoNi Nanoparticles Synthesized Under a Repulsive Magnetic Field. *Particle & Particle Systems Characterization*, 36(6), 1900047. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201900047>
115. Mourdikoudis, S., Collière, V., Fau, P., & Kahn, M. L. (2014). A study on the synthesis of Ni 50 Co 50 alloy nanostructures with tuned morphology through metal–organic chemical routes. *Dalton Transactions*, 43(22), 8469-8479. <https://doi.org/10.1039/C4DT00390J>

116. Mahmood, J., Jung, S. M., Kim, S. J., Park, J., Yoo, J. W., & Baek, J. B. (2015). Cobalt oxide encapsulated in C₂N-h 2D network polymer as a catalyst for hydrogen evolution. *Chemistry of Materials*, 27(13), 4860-4864. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01734>
117. Verma, K. D., Sinha, P., Banerjee, S., & Kar, K. K. (2020). Characteristics of current collector materials for supercapacitors. *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I: Characteristics*, 327-340. https://doi.org/10.1007/978-3-030-43009-2_12
118. Yang, D., & Laforgue, A. (2019). Laser surface roughening of aluminum foils for supercapacitor current collectors. *Journal of the Electrochemical Society*, 166(12), A2503. <https://doi.org/10.1149/2.0601912jes>
119. Pan, S. J., Shih, Y. J., Chen, J. R., Chang, J. K., & Tsai, W. T. (2009). Selective micro-etching of duplex stainless steel for preparing manganese oxide supercapacitor electrode. *Journal of Power Sources*, 187(1), 261-267. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.122>
120. Liu, M., Liu, J. C., Zhang, Y., Han, X., Li, H., Huang, Z. H., & Ma, T. (2025). Current Collectors for Supercapacitors: Objectives, Modification Methods and Challenges. *ChemElectroChem*, 12(1), e202400513. <https://doi.org/10.1002/celc.202400513>
121. Abdisattar, A., Yeleuov, M., Daulbayev, C., Askaruly, K., Tolynbekov, A., Taurbekov, A., & Prikhodko, N. (2022). Recent advances and challenges of current collectors for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 142, 107373. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107373>
122. Yang, D., & Laforgue, A. (2019). Laser surface roughening of aluminum foils for supercapacitor current collectors. *Journal of the Electrochemical Society*, 166(12), A2503. <https://doi.org/10.1149/2.0601912jes>
123. Lamiel, C., Kumar, D. R., & Shim, J. J. (2017). Microwave-assisted binder-free synthesis of 3D Ni-Co-Mn oxide nanoflakes@ Ni foam electrode for

- supercapacitor applications. *Chemical Engineering Journal*, 316, 1091-1102.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.004>
124. Salleh, N. A., Kheawhom, S., & Mohamad, A. A. (2020). Characterizations of nickel mesh and nickel foam current collectors for supercapacitor application. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(8), 6838-6846.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.036>
 125. Cordill, M. J., Kreiml, P., & Mitterer, C. (2022). Materials engineering for flexible metallic thin film applications. *Materials*, 15(3), 926.
<https://doi.org/10.3390/ma15030926>
 126. Vilatela, J. J., & Marcilla, R. (2015). Tough electrodes: carbon nanotube fibers as the ultimate current collectors/active material for energy management devices. *Chemistry of Materials*, 27(20), 6901-6917.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02783>
 127. Sun, X. T., Wan, Y., Wang, B., Xu, Q., Teng, X. L., Liu, H. Y., ... & Wu, M. B. (2022). Laser irradiation of graphite foils as robust current collectors for high-mass loaded electrodes of supercapacitors. *Rare Metals*, 41(12), 4094-4103.
<https://doi.org/10.1007/s12598-022-02090-2>
 128. Liu, R., Xu, S., Shao, X., Wen, Y., Shi, X., Hu, J., & Yang, Z. (2021). Carbon coating on metal oxide materials for electrochemical energy storage. *Nanotechnology*, 32(50), 502004. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac21eb>
 129. Kim, S. W., & Lee, S. Y. (2020). Transparent supercapacitors: from optical theories to optoelectronics applications. *Energy & Environmental Materials*, 3(3), 265-285.
<https://doi.org/10.1002/eem2.12095>
 130. Liu, N., Liu, Y., Zhao, Y., Liu, Y., Lan, Q., Qin, J., ... & Zhan, H. (2019). CNT-intertwined polymer electrode toward the practical application of wearable devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(50), 46726-46734.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b15462>

131. Zhou, R., & Lam, K. H. (2024). Development of supercapacitors with 3D porous structures. *ChemElectroChem*, 11(9), e202300618. <https://doi.org/10.1002/celec.202300618>
132. Woo, S., Nam, D., Chang, W., Ko, Y., Lee, S., Song, Y., ... & Cho, J. (2021). A layer-by-layer assembly route to electroplated fibril-based 3D porous current collectors for energy storage devices. *Small*, 17(19), 2007579. <https://doi.org/10.1002/sml.202007579>
133. Wriedt, H. A. (1986). The Al– N (Aluminum-Nitrogen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 7(4), 329-333. <https://doi.org/10.1007/BF02873001>
134. Dollase, W. A. (1986). Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. *Applied Crystallography*, 19(4), 267-272. <https://doi.org/10.1107/S0021889886089458>
135. Nieto, A., Bisht, A., Lahiri, D., Zhang, C., & Agarwal, A. (2017). Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites: a review. *International Materials Reviews*, 62(5), 241-302. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1219481>
136. Mohan, V. B., Lau, K. T., Hui, D., & Bhattacharyya, D. (2018). Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*, 142, 200-220. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.013>
137. Chen, F., Gupta, N., Behera, R. K., & Rohatgi, P. K. (2018). Graphene-reinforced aluminum matrix composites: a review of synthesis methods and properties. *Jom*, 70(6), 837-845. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-2810-7>
138. Cavaliere, P., Sadeghi, B., & Shabani, A. (2017). Carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites produced by spark plasma sintering. *Journal of Materials Science*, 52, 8618-8629. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1086-6>
139. Sasaki, G., Hara, Y., Xu, Z. F., Sugio, K., Fukushima, H., Choi, Y. B., & Matsugi, K. (2010, October). Fabrication of carbon nano-fiber/aluminum composites by low-pressure infiltration method. In *Materials Science Forum* (Vol. 654, pp. 2692-

- 2695). Trans Tech Publications Ltd.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.2692>
140. Cao, M., Xiong, D. B., Yang, L., Li, S., Xie, Y., Guo, Q., ... & Zhang, D. (2019). Ultrahigh electrical conductivity of graphene embedded in metals. *Advanced Functional Materials*, 29(17), 1806792. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806792>
 141. Doberdò, I., Löffler, N., Laszczynski, N., Cericola, D., Penazzi, N., Bodoardo, S., ... & Passerini, S. (2014). Enabling aqueous binders for lithium battery cathodes—Carbon coating of aluminum current collector. *Journal of power sources*, 248, 1000-1006. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.039>
 142. Kuzumaki, T., Miyazawa, K., Ichinose, H., & Ito, K. (1998). Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite. *Journal of materials Research*, 13, 2445-2449. <https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0340>
 143. Sahoo, B., Kumar, R., Joseph, J., Sharma, A., & Paul, J. (2017). Preparation of aluminium 6063-graphite surface composites by an electrical resistance heat assisted pressing technique. *Surface and Coatings Technology*, 309, 563-572. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.011>
 144. Moghadam, A. D., Omrani, E., Menezes, P. L., & Rohatgi, P. K. (2015). Mechanical and tribological properties of self-lubricating metal matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs) and graphene—a review. *Composites Part B: Engineering*, 77, 402-420. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.014>
 145. Kwon, H., & Leparoux, M. (2012). Hot extruded carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials. *Nanotechnology*, 23(41), 415701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/41/415701>
 146. Nittala, A., Smith, J., Gwalani, B., Silverstein, J., Kraft, F. F., & Kappagantula, K. (2023). Simultaneously improved electrical and mechanical performance of hot-extruded bulk scale aluminum-graphene wires. *Materials Science and Engineering: B*, 293, 116452. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116452>

147. Kwon, H., Estili, M., Takagi, K., Miyazaki, T., & Kawasaki, A. (2009). Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites. *Carbon*, 47(3), 570-577. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.041>
148. Saheb, D. A. (2011). Aluminum silicon carbide and aluminum graphite particulate composites. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 6(10), 41-46.
149. Kimura, T., Nakamoto, T., Suyama, T., & Miki, T. (2020). In-process fabrication of carbon-dispersed aluminum matrix composite using selective laser melting. *Metals*, 10(5), 619. <https://doi.org/10.3390/met10050619>
150. Khavrus, Vyacheslav O., et al. "Application of carbon nanotubes directly grown on aluminum foils as electric double layer capacitor electrodes." *Chemical Vapor Deposition* 18.1-3 (2012): 53-60. <https://doi.org/10.1002/cvde.201106942>
151. Wefers, K., & Misra, C. (1987). *Oxides and hydroxides of aluminum* (Vol. 19, pp. 1-92). Pittsburgh, PA: Alcoa Laboratories.
152. Claramunt, S., Varea, A., Lopez-Diaz, D., Velázquez, M. M., Cornet, A., & Cirera, A. (2015). The importance of interbands on the interpretation of the Raman spectrum of graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(18), 10123-10129. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01590>
153. Yan, L., Tan, Z., Ji, G., Li, Z., Fan, G., Schryvers, D., ... & Zhang, D. (2016). A quantitative method to characterize the Al₄C₃-formed interfacial reaction: The case study of MWCNT/Al composites. *Materials Characterization*, 112, 213-218. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.12.031>
154. Hidalgo-Manrique, P., Yan, S., Lin, F., Hong, Q., Kinloch, I. A., Chen, X., ... & Dai, S. (2017). Microstructure and mechanical behaviour of aluminium matrix composites reinforced with graphene oxide and carbon nanotubes. *Journal of Materials Science*, 52, 13466-13477. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1450-6>
155. Zhou, W., Zhou, Z., Kubota, K., Ono, H., Nomura, N., & Kawasaki, A. (2020). Design of high-performance Al₄C₃/Al matrix composites for electric conductor.

Materials Science and Engineering: A, 798, 140331.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140331>