

Відгук
офіційного опонента **Никируя Любомира Івановича**
на дисертаційну роботу
Кузнєцова Олександра Валентиновича
«Фемтосекундна лазерна обробка як інструмент покращення поверхневих властивостей металів для сенсорів та суперконденсаторів»,
подану на здобуття наукового ступеня
доктора філософії з галузі знань 15 Автоматизація та приладобудування за спеціальністю 153 – Мікро та наносистемна техніка

Актуальність теми дисертаційної роботи. У сучасних умовах стрімкого розвитку автоматизації, енергетики та сенсорних технологій, ключовими завданнями є підвищення ефективності пристроїв для зберігання й перетворення енергії, а також чутливості та селективності сенсорів. Фемтосекундна лазерна обробка (ФЛО) як метод формування лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС) відкриває нові можливості для точного наноструктурування металевих поверхонь без термального пошкодження. Вона дозволяє істотно збільшити питомі площі електродів, покращити змочуваність, знизити омичний та міжфазний опір, а в сенсорних елементах – підвищити чутливість до газів (зокрема, до водню) завдяки контролю фазового складу та морфології активних матеріалів.

Дослідження ЛППС активно розвивається в різних галузях: від оптики та фотоніки (антиблікові, колоризовані поверхні) до біомедицини (біосумісні та антибактеріальні покриття), та в енергетиці (сонячні елементи, суперконденсатори).

Однак застосування ФЛО для одноетапного одержання наноструктурованих порошків (Ni, Co, NiCo) та для імплантації графіту в алюмінієві колектори залишається недостатньо вивченим. Саме тому тема дисертації є актуальною: вона поєднує розвиток фундаментальних фізико-

технологічних засад фемтосекундної обробки з прикладними задачами створення високоефективних матеріалів для сенсорів водневої енергетики та струмознімачів суперконденсаторів.

Відповідно, вище відзначені особливості проблеми, що вивчається у дисертації Кузнєцова Олександра Валентиновича, без сумніву, є актуальними для сучасних технологій у матеріалознавстві.

Мета та загальна характеристика роботи. У дисертації визначено, що основною метою дослідження стало розроблення та всебічне вивчення новітніх технологічних підходів до створення функціональних матеріалів для використання у водневій енергетиці та виробництві високоефективних суперконденсаторів. Ключовим елементом цих підходів є використання процесів, які відбуваються під впливом потужних ультракоротких лазерних імпульсів на тверді поверхні. В рамках поставленої мети автору потрібно було проаналізувати формування лазерно-індукованих наноструктур, визначити, як параметри лазерної обробки впливають на морфологічні та структурні властивості цих наноструктур, а також оцінити зміни електрофізичних характеристик матеріалів після лазерного впливу.

Ознайомившись із текстом роботи, можна побачити чітку структуру дослідження: дисертація складається зі вступної частини, чотирьох основних розділів та узагальнених висновків. Загальний обсяг роботи становить 161 сторінку, з яких 127 сторінок займає основний зміст, що супроводжується 61 ілюстрацією та 12 таблицями. Перелік літературних джерел включає 155 праць.

У **Вступі** автор чітко окреслює значення обраної проблематики, формулює мету й основні завдання дослідження, а також визначає, у чому полягає об'єкт і предмет роботи. Окремо наголошено на унікальності отриманих результатів і можливостях їхнього практичного застосування. Крім того, у цій частині підкреслено особистий внесок дослідника в усі етапи виконаної роботи.

Перший розділ присвячено аналізу сучасного стану наукових розробок у сфері наноструктурування поверхонь за допомогою ультракоротких лазерних

імпульсів. Тут розглядаються основні фізичні механізми утворення нанорельєфів, а також шляхи формування періодичних структур на різних матеріалах. Значна увага приділяється розкриттю переваг та особливостей фемтосекундної лазерної обробки у контексті підвищення ефективності сенсорів і суперконденсаторів. Також у розділі стисло описані додаткові галузі, де лазерно-індуковані структури знаходять застосування — наприклад, у створенні колоризації або захисних поверхонь.

Другий розділ детально висвітлює використане експериментальне обладнання та методичний підхід. Описано технологічні особливості фемтосекундної обробки, підхід до створення шаруватих структур на основі Ti/Fe, а також алгоритми аналізу морфологічних, хімічних та механічних властивостей матеріалів. Окремо зупиненося на методах отримання наночастинок (Co, Ni, NiCo) шляхом лазерної абляції у різних середовищах, і наведено варіанти модифікації поверхні алюмінієвої фольги для покращення її провідності та інтеграції з графітом.

У **третьому розділі** автор досліджує процеси саморганізації наноструктур на багатшарових плівках Ti/Fe при дії фемтосекундного випромінювання, аналізує отримані матеріали та описує, як зміна їхньої мікроструктури впливає на фізико-механічні властивості, зокрема твердість. Відзначено, що підвищена кількість міжфазних переходів відкриває нові можливості для використання таких структур у водневих сенсорах. Тут же розглянуто результати синтезу та характеристики наночастинок, отриманих у ході експериментів, і наведено приклади їхньої ефективної роботи в енергетичних і каталітичних системах.

Четвертий розділ акцентує увагу на практичних перевагах модифікації поверхні алюмінієвих колекторів для суперконденсаторів за допомогою лазера. Представлено результати вивчення поверхневих структур, а також змін електрохімічних та фазових властивостей зразків. Зроблено акцент на суттєвому зниженні опорів, що забезпечує кращі робочі характеристики пристроїв.

Розглянуто способи вплавлення графіту в алюміній, які дозволяють створювати перспективні композити для сучасної енергетики.

У фінальній частині роботи наведено узагальнені висновки, у яких автор підсумовує найважливіші результати, отримані під час виконання дисертаційного дослідження.

Наукова обґрунтованість і відповідність темі дисертації отриманих результатів та їх достовірність. Аналізуючи представлену у дисертації інформацію, можна впевнено зазначити, що всі наукові завдання були ретельно опрацьовані та вирішені із застосуванням сучасних, перевірених методик і відповідного вимірювального обладнання. Це слугує підставою для висновку про достовірність і відтворюваність отриманих результатів. Окрім використання фемтосекундного лазерного комплексу, автор широко застосовував комплексну експериментальну базу для дослідження поверхневих властивостей: сканувальну електронну мікроскопію (SEM), фокусований іонний пучок (ФІП), атомно-силову мікроскопію (АСМ), енергодисперсійну спектроскопію (ЕДС), конфокальну раманівську мікроскопію та імпедансну спектроскопію. Обробка даних виконувалася у спеціалізованих програмних пакетах з відкритим кодом чи наданою ліцензією. Всі висновки і наукові результати підкріплені узгодженими даними, отриманими за допомогою різних методів, і не суперечать даним, наведеним у публікаціях інших дослідників.

Додатково у роботі проведено моделювання теплових процесів у двошаровій структурі Ti/Fe під впливом фемтосекундного імпульсу на основі двотемпературної моделі, а також виконано розрахунок характеристик поверхневої плазмон-поляритонної хвилі. Усі результати, отримані під час досліджень, безпосередньо відповідають тематиці дисертації й підтверджені авторськими публікаціями у провідних наукових журналах, що входять до кuartилів Q1 та Q3, що є додатковим свідченням їхньої наукової цінності та визнання у фаховій спільноті.

Наукова новизна отриманих результатів. Під час виконання дисертаційної роботи здобувачем отримано низку нових результатів, серед яких можна виділити наступні:

1. Дисертантом вперше досліджено формування лазерно-індукованих періодичних структур на Ti/Fe (60–80 мкм) системах з періодом 650–750 нм, що сприяє утворенню фази TiFe та покращенню сенсорних властивостей. При цьому спостерігалось збільшення площі поверхні на 9%, що важливо для практичного застосування.

2. Запропоновано екологічно чистий метод синтезу нанопорошків Ni, Co, NiCo у воді без хімічних реагентів, з високою фазовою чистотою. При цьому металева фаза складає до 80 %. Показано можливість формування багатофазних наноматеріалів для енергетики, каталізу та водневих технологій доволі простим лазерним методом.

3. Вперше виявлено зниження повного електрохімічного опору суперконденсатора до 12,8–24,0 Ω при ЛППС в азоті (проти 187,9 Ω для контрольних зразків) та показано, що лазерна нанотекстуризація зменшує кут змочування електролітом і збільшує коефіцієнти шорсткості, що свідчить про посилену адгезію активної речовини й електроліту до алюмінієвої поверхні.

4. Вперше показано можливість ефективного вплавлення графітового шару в алюмінієву фольгу фемтосекундною лазерною обробкою як альтернативу традиційним способам одержання металографітових композитів. Встановлено, що регулювання параметрів лазера дозволяє точно контролювати процес вплавлення, зменшити оксидацію та забезпечити високу адгезію покриття. З'ясовано, що використання другої гармоніки (515 нм) знижує рівень оксидації порівняно з 1030 нм. Комплексний аналіз (SEM, ЕДС, РФС, раманівська спектроскопія) засвідчив зміну морфології, зниження текстурності, перехід графіту в аморфний стан та появу фаз типу Al_4C_3 . Запропонований підхід є екологічно безпечним, простим і може застосовуватись для створення сучасних

струмоємців у суперконденсаторах без додаткових хімічних реагентів чи складної обробки.

Рівень виконання поставленого завдання та опанування здобувачем методологією наукової діяльності. У рамках поставлених завдань, автор вирішував ряд практичних і теоретичних питань, для чого задіяв широкий спектр сучасних методів дослідження властивостей матеріалів. Відповідно до запланованої методики виконання дисертаційного дослідження, дисертантом проводилось не лише морфологічне дослідження, а й структурно-фазовий, електрофізичний та хімічний аналізи. Особливу увагу приділяли питанням, як утворення лазерно-індукованих періодичних структур (ЛППС) відбивається на провідності, фазовому складі та інших властивостях досліджуваних зразків. Не менш важливо було і те, що результати цих експериментів дозволили дати оцінку перспективам практичного впровадження таких матеріалів у сфері водневої енергетики та ємнісних систем накопичення енергії. Поетапне застосування сучасного наукового обладнання вказує на відтворюваність результатів: FEI Nova Nano SEM 450, обладнаний системою Bruker QUANTAX-200 X-EDS, мікроскоп Carl Zeiss EVO 40XVP, оснащений спектрометром Inca Energy 350, СЕМ «Phenom ProX», профілометр «Sensofar S lynx», дифрактометр Miniflex виробництва Rigaku, дифрактометр AXRD Proto, спектрометр SPECS, обладнаний напівсферичним енергетичним аналізатором PHOIBOS, а також Autolab PGSTAT12/FRA-2 для дослідження імпедансу та вольтамперних характеристик.

Загалом аналіз дисертації О.В. Кузнєцова засвідчує, що всі поставлені питання були розкриті повністю й логічно, а сам текст роботи містить вичерпний опис сучасних підходів до лазерної модифікації поверхонь і одержання наноструктурованих матеріалів. Чітко й доступно викладено методи експериментальної реалізації – від генерації наночастинок Ni, Co, NiCo до комплексного аналізу властивостей отриманих систем. Робота відзначається зрозумілою структурою й логічністю висновків, що свідчить про високий рівень

володіння здобувачем інструментарієм сучасних матеріалознавчих і фізичних досліджень.

Відсутність (наявність) порушень академічної доброчесності.

За результатами перевірки дисертаційної роботи та публікацій не виявлено ознак академічного плагіату, елементів фабрикації та фальсифікації. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело. У дисертаційній роботі відсутні порушення академічної доброчесності. За тематикою дисертації автором у співавторстві підготовлено шість наукових публікацій, з яких три надруковано у виданнях, що входять до бази Scopus (дві – у журналах квартилю Q1, ще одна – у журналі Q3), одну – у фаховому виданні категорії Б та ще дві – у міжнародних збірках наукових праць. Окремі результати дисертації були представлені та обговорені на двох міжнародних наукових конференціях, що також підтверджує відкритість і прозорість наукової діяльності здобувача.

Практичне значення результатів роботи. Сьогодні лазерні методи обробки матеріалів відкривають широкі можливості для вирішення різноманітних інженерних і технологічних завдань. У своїй дисертації О.В. Кузнєцов переконливо показав ефективність використання фемтосекундних лазерів для створення сучасних водневих сенсорів, каталітичних електродів, струмознімачів суперконденсаторів та інших ключових компонентів систем накопичення й трансформації енергії. Запропоновані в роботі методи синтезу суттєво впливають на фазовий склад, морфологію та розміри отриманих частинок, що у комплексі визначає спектр практичних характеристик матеріалу.

Окремо слід відзначити можливість промислового масштабування: зокрема, продемонстровано, що можливість 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.

Відсутність токсичних реактивів для модифікації поверхні, яка здійснюється ультракороткою лазерною обробкою є екологічно безпечною, швидкою й точно контрольованою технологією, що особливо актуально в умовах сучасних високих стандартів “зеленої” енергетики та екології.

Зауваження до дисертаційної роботи. Загальна оцінка дисертаційної роботи є позитивною, проте робота, містить низку недоліків, уникнення яких значно б покращило загальне враження:

1. Метою роботи було підтвердити ефективність лазерної модифікації матеріалів для використання у водневих сенсорах і струмознімачах суперконденсаторів. Дослідження засвідчило перспективність підходу, однак у роботі бракує детального аналізу практичних випробувань готових пристроїв та не акцентується увага на підготовці патентних матеріалів, хоча така перспектива є затребуваною на ринку.

2. У дисертаційній роботі (Розділ 2) вказується що дослідження суперконденсаторних комірок проводилось на основі електроліту Na_2SO_4 , проте не було вказано концентрацію речовини.

3. У таблиці 4.3 (с. 110) відсутні дані для порівняння ємності комірок, зібраних з електродів із необробленою поверхнею струмознімача.

4. Робота вирізняється великою кількістю отриманого експериментального матеріалу та його інтерпретацією. Було б доречно доповнити роботу більш розгорнутим порівнянням експериментальних результатів із літературними даними.

5. Графічний матеріалів цілomu виконаний якісно, однак було б доцільно збільшити розміри деяких зображень для кращого перегляду (напр., рис. 3.16, 4.4, 4.5, 4.6, 4.18). На рис. 4.4-4.6 варто додати кольорову шкалу висот для кращої інтерпретації топографії. У роботі спостерігаються порушення послідовності нумерації рисунків і таблиць. Трапляються граматичні помилки.

Однак, наведені недоліки не мають системного характеру і не призводять до хибного сприйняття змісту дисертації; вони у жодному разі не зменшують

наукову та практичну цінність дисертаційної роботи, не впливають на її високий науковий рівень.

Загальні висновки. Дисертаційна робота Кузнецова Олександра Валентиновича "Фемтосекундна лазерна обробка як інструмент покращення поверхневих властивостей металів для сенсорів та суперконденсаторів" є завершеним, цілісним та аргументованим дослідженням, яке за своїм змістом, актуальністю, новизною отриманих результатів відповідає «Вимогам до оформлення дисертації», затверджених Наказом МОН України № 40 від 12.01.2017 р., та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 44 від 12.01.2022 року (зі змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ № 507 від 03.05.2024 р.). Текст дисертації оформлено відповідно до чинних вимог, виклад змісту чітко структуровано та подано на належному науковому рівні, а її автор, Кузнецов Олександр Валентинович, безперечно заслуговує присудження йому ступеня доктора філософії з галузі знань 15 Автоматизація та приладобудування за спеціальністю 153 – Мікро та наносистемна техніка.

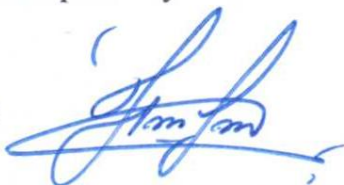
Офіційний опонент

завідувач кафедри фізики та астрономії

Прикарпатського національного університету

імені Василя Стефаника

кандидат фіз.-мат. наук, професор



Любомир НИКИРУЙ

