

Відгук
офіційного опонента **Малинича Сергія Захаровича**
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. Невід’ємною ознакою розвинутих країн та й усієї сучасної цивілізації загалом є повсюдне використання різного роду електронних пристроїв, гаджетів тощо. Вони буквально пронизують всі аспекти нашого життя – від щоденного побуту, до промисловості, сільського господарства, медицини, воєнних, оборонних та космічних технологій. Таким чином, паралельно з нами існує цілий світ електроніки, з яким ми постійно взаємодіємо. Одним із засобів такої взаємодії є пристрої, що виробляють електричний сигнал під дією певного подразника – сенсори. Сенсори можна розглядати як своєрідний інтерфейс між людьми та світом електроніки. Іншою необхідною складовою можна вважати ефективні джерела живлення електронних пристроїв. Саме таких злободенних тем торкається у своїй дисертації О.В. Кузнєцов.

Важливо зауважити, що при взаємодії пристроїв та й будь-яких об’єктів з іншими речовинами і зовнішніми чинниками важлива, а часом і вирішальна роль належить їхній поверхні. Стан поверхні визначає фізичні, оптичні та каталітичні властивості відповідних елементів пристроїв, зумовлює функціональність спеціальних покриттів тощо. Досить згадати такі приклади як камуфляж, методи захисту від підробок, збільшення шорсткості поверхні для підвищення ефективності сонячних панелей, оптимізація теплообміну. Відомий також лотос-

ефект, коли поверхня має виражені гідрофобні властивості. Волога на такій поверхні не затримується, що особливо важливо в авіації для боротьби з ожеледдю.

У своїй дисертації О.В. Кузнєцов зосередився на перспективному напрямі контрольованої модифікації поверхні сенсорних та суперконденсаторних систем заради підвищення їх ефективності. Метод полягає в опроміненні речовин лазерними імпульсами піко- та фемтосекундної тривалості внаслідок чого на поверхні формується своєрідний рельєф наноскопічного масштабу: лазерно-індуковані структури (ЛІС) та лазерно-індуковані періодичні поверхневі структури (ЛІППС). Фізика процесів взаємодії лазерного випромінювання з речовиною має складний характер, зокрема, можуть виникати інтерференційні та плазмонні хвилі, явища самоорганізації нагрітої речовини. Проте такий підхід до наноструктурування має вагомі переваги над технологіями, що базуються на розпорошенні, нанодруці, хімічному чи плазмовому травленні, хімічному осадженні з газової фази, літографії. Лазерне опромінення забезпечує швидкий, економічний та одноступеневий процес, легко масштабується до промислових обсягів. Таким чином, наукові результати, здобуті під час досліджень та висвітлені у дисертації, мають як фундаментальне, так і прикладне значення, відповідають запитам сучасних технологій та матеріалознавства, що безсумнівно підтверджує **актуальність дисертаційної роботи О.В. Кузнєцова.**

Мета та загальна характеристика роботи. Як зазначено у дисертації, метою даної роботи було створення й ґрунтовне дослідження нових технологічних підходів до формування функціональних матеріалів для потреб водневої енергетики та виготовлення високоефективних суперконденсаторів. В основі цих технологій лежать ефекти та явища, що виникають під час взаємодії потужних ультракоротких лазерних імпульсів з твердою поверхнею. Відповідно до мети перед дисертантом стояло завдання дослідити процес формування лазерно-індукованих наноструктур, встановити залежність їхніх морфологічних та структурних характеристик від параметрів лазерної обробки, а також

дослідити зміни електрофізичних параметрів матеріалів внаслідок лазерного опромінення.

Ознайомлення з дисертацією розкриває структуру дисертаційної роботи: вона складається зі вступу, 4 розділів та загальних висновків до роботи. Загальний обсяг дисертації становить 161 сторінку, з них 127 сторінок припадає на основний текст, у тому числі 61 рисунок та 12 таблиць. Список використаних джерел містить 155 найменувань, викладених на 21 сторінці.

У **Вступі** обґрунтовано актуальність теми дослідження, викладено мету роботи та окреслено завдання, необхідні для її досягнення, сформульовано об'єкт і предмет дослідження, наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, задекларовано особистий внесок автора при виконанні даної роботи.

Перший розділ є аналітичним оглядом літератури, у якому розглянуто теоретичні засади формування складних нанорельєфів та періодичних структур на поверхні матеріалів під дією лазерних імпульсів піко- та фемтосекундної тривалості. Особлива увага при цьому приділяється фізико-технологічним аспектам фемтосекундної лазерної обробки матеріалів для сенсорних і суперконденсаторних систем з метою підвищення їх ефективності. Описані також інші сфери застосування лазерно-індукованих наноструктур, а саме: антивідблискові покриття та захист від ожеледі. Інформація, подана у цьому розділі, необхідна для подальшого розуміння викладеного у дисертації матеріалу та інтерпретації отриманих результатів.

У **другому розділі** детально описано обладнання та методики, що застосовувалися для фемтосекундної лазерної обробки матеріалів під час виконання дисертаційної роботи; розглянуто будову, ключові елементи та параметри лазерного устаткування. Приведено процедуру виготовлення та модифікації шаруватої інтерметалічної фази Ti/Fe, методи оцінювання морфології, хімічного складу та механічних властивостей зразків. Описано технологію одержання наночастинок Co, Ni та NiCo методом лазерної абляції у воді та повітрі. Описано вплив лазерної обробки алюмінієвої фольги на

підвищення поверхневої провідності колекторів суперконденсаторів та методи вплавлення графіту в алюмінієву основу.

Третій розділ присвячений опису процесу формування впорядкованих наноструктур на поверхні шаруватих плівок Ti/Fe під дією фемтосекундних лазерних імпульсів. Показано, що внаслідок такої обробки збільшується твердість сплаву, а збільшення кількості міжфазних переходів розширює перспективи використання розглянутих систем як сенсорів водню. Представлено результати отримання наночастинок Ni, Co та сплаву NiCo методом лазерної абляції у рідині і повітрі та окреслено широкі можливості їх практичних застосувань у водневій енергетиці, суперконденсаторах і каталізі.

У **четвертому розділі** продемонстровано підвищення ефективності колекторів суперконденсаторів з алюмінієвої фольги завдяки формуванню лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур під дією фемтосекундних імпульсів. Представлено результати досліджень морфології структур, електрохімічних та фазових характеристик зразків, що підтверджують зниження омичного й міжфазного опорів. Продemonстровано метод вплавлення графітового покриття в алюмінієвий колектор та показано перспективність композитних структур алюміній/графіт для суперконденсаторів.

Дисертація О.В. Кузнєцова завершується загальними висновками, що стисло відображають суть основних здобутків дисертаційної роботи.

Наукова обґрунтованість і відповідність темі дисертації отриманих результатів та їх достовірність. На підставі наведеної у дисертації інформації можна стверджувати, що поставлені наукові задачі були достатньо повно розглянуті і розв'язані за допомогою сучасних добре апробованих методів та засобів вимірювання характеристик матеріалів, що дозволяє говорити про достовірність та надійність отриманих результатів. Окрім власне фемтосекундного комплексу дисертант використав потужний арсенал методів дослідження поверхні: сканувальну електронну мікроскопію (SEM), фокусований іонний пучок (ФІП), атомно-силову мікроскопію (АСМ), енерго-

дисперсійну спектроскопію (ЕДС) та конфокальну раманівську мікроскопію. Усі наукові результати і висновки дисертаційної роботи обґрунтовані сукупністю використаних методів, узгодженістю і несуперечністю отриманих результатів з даними, отриманими у роботах інших авторів. Дисертантом виконано моделювання температурних процесів у двошаровій системі Ti/Fe під дією фемтосекундного лазерного імпульсу з використанням двотемпературної моделі та розрахунок параметрів поверхневої плазмон-поляритонної хвилі. Результати, отримані під час виконання дисертаційних досліджень, повністю відповідають темі дисертаційної роботи. Про достовірність отриманих результатів також свідчать публікації дисертанта у рейтингових журналах (квартилі Q1 та Q3).

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

1. Вперше досліджено формування лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур на поверхні масивних зразків Ti/Fe після фемтосекундної лазерної обробки у повітрі. Запропоновано двотемпературну модель, яка пояснює локальний тепловий відгук, формування фази TiFe та механізм селективної абляції. Встановлено, що сформовані ЛППС 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 наночастинок Ni, Co та NiCo у процесі фемтосекундної лазерної абляції без використання 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 утворенню 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%). Отримані результати демонструють переваги лазерної обробки матеріалів для підвищення їх ефективності у ємнісних системах накопичення енергії, каталізі та технологіях водневої енергетики.

3. Вперше встановлено, що формування ЛППС на алюмінієвих колекторах забезпечує значне зменшення повного електрохімічного опору суперконденсаторної комірки порівняно з необробленою поверхнею. Підтверджено структурні модифікації поверхні без фазових перетворень; доведено ефективність ЛППС-модифікації як методу покращення електрохімічних характеристик струмознімачів.

4. Вперше досліджено можливість ефективного вплавлення графіту в алюмінієву фольгу за допомогою фемтосекундної лазерної обробки як альтернативи традиційним методам створення металографітових композитів. Встановлено, що зміна параметрів лазерного впливу дозволяє точно контролювати процес вплавлення графіту, мінімізувати окисацію та забезпечити високу адгезію покриття. Запропонований підхід є простим, одноетапним, екологічним і може бути використаний для створення вдосконалених струмознімачів у суперконденсаторах без застосування хімічних домішок або додаткових етапів обробки.

Рівень виконання поставленого завдання та опанування здобувачем методологією наукової діяльності. Для досягнення поставленої мети дисертантові необхідно було виконати низку чітких завдань та задіяти цілий комплекс сучасних експериментальних методів дослідження фізико-хімічних властивостей матеріалів. Зокрема, потрібно було ґрунтовно дослідити процес формування наноструктур, у тому числі й періодичних, під час опромінення твердої поверхні різних матеріалів потужними ультракороткими лазерними імпульсами. Тут слід згадати й вдаль застосування дисертантом двотемпературної моделі лазерної обробки. Наступним кроком було встановлення залежності морфологічних характеристик лазерно-індукованих

структур від параметрів лазерного опромінення: енергії, тривалості імпульсу та середовища впливу. Необхідно було також здійснити структурно-фазове і електрохімічне діагностування отриманих матеріалів; встановити механізми формування та впливу ЛППС на електрофізичні та структурні параметри досліджуваних матеріалів. Визначити, врешті, перспективи їхнього застосування у водневій енергетиці та суперконденсаторах.

Аналіз дисертації О.В. Кузнєцова підтверджує успішне виконання здобувачем поставлених завдань. У дисертації достатньо повно викладено принципи лазерної модифікації поверхні, особливості взаємодії ультракоротких лазерних імпульсів з твердими матеріалами, теорію утворення лазерно-індукованих структур. Адекватно описано експериментальні методики обробки поверхні імпульсним лазерним опроміненням, отримання наночастинок Ni, Co та NiCo шляхом лазерної абляції, методи морфологічного, структурного, фізико-хімічного та електрофізичного дослідження отриманих зразків. Викладення матеріалу виконане належним чином та супроводжується детальними висновками. Все вище зазначене свідчить про успішне опанування здобувачем методології наукової діяльності.

Відсутність (наявність) порушень академічної доброчесності.

Аналіз тексту дисертації, перелік публікацій дисертанта, декларація його особистого внеску та посилання на роботи інших авторів дають підстави стверджувати про відсутність порушень академічної доброчесності. Всього за темою дисертації здобувачем разом із співавторами опубліковано 6 наукових праць, серед яких 3 статті у виданнях, індексованих у наукометричній базі *Scopus* (дві з них у журналі кuartилію Q1, одна – у журналі Q3) та одна стаття у фаховому журналі категорії Б. Результати дисертації апробовано на 2-х міжнародних конференціях.

Практичне значення результатів роботи. На даний час лазерна обробка матеріалів є потужною технологією, що дозволяє вирішувати надзвичайно широке коло практичних задач. У своїй дисертаційній роботі О.В. Кузнєцов

переконливо продемонстрував придатність і перспективи застосування фемтосекундних лазерів для виготовлення ефективних сенсорів водню, каталітичних електродів, струмознімачів суперконденсаторів та інших елементів систем накопичення і перетворення енергії. Запропоновані дисертантом підходи мають низку переваг, серед яких варто згадати екологічність процесів лазерної обробки, відсутність сторонніх хімічних реагентів, високий ступінь контрольованості шляхом зміни параметрів лазерного опромінення, можливість промислового масштабування. Можна з впевненістю стверджувати, що практичне значення лазерних технологій у матеріалознавстві буде лише зростати, як і напрацювання, отримані під час виконання дисертаційної роботи.

Зауваження до дисертаційної роботи. Дисертаційна робота, на мою думку, має деякі недоліки і варто зробити кілька зауважень та рекомендацій щодо викладення тексту дисертації.

1. З аналізу публікацій дисертанта випливає, що дослідження здійснювалися на базі ТзОВ «НовіНано Лаб» та у НУ «Львівська Політехніка». Не буде зайвим згадати це у тексті дисертації, а також зазначити, в рамках яких грантів або тем проводилися дослідження.

2. У Вступі доречно привести опис структури та обсягу дисертації – кількість розділів, сторінок, рисунків тощо.

3. Кінцевим завданням дисертаційної роботи була демонстрація придатності методу модифікації поверхні деяких речовин за допомогою опромінення потужними ультракороткими лазерними імпульсами з метою їх подальшого використання як сенсорів водню та колекторів суперконденсаторів. Дисертант успішно виконав це завдання, проте чіткий опис випробувань вказаних пристроїв у роботі відсутній. Слід би також експериментально показати, що лазерна обробка дійсно покращує їхні характеристики.

4. У роботі (Розділ 3) неодноразово згадується, що багаточарова система Ti/Fe є перспективним матеріалом для зберігання водню, а у

подальшому мова йде лише про сенсори. Варто чітко розмежувати області застосування та окремо проаналізувати перспективи використання даної сполуки як сенсора та контейнера для водню.

5. На стор. 57 у виразах (2.3 – 2.5) фігурує параметр β . З тексту дисертації незрозуміло, яким чином його обчислювати. Слід надати детальніший опис. Те ж саме стосується і стор. 83.

6. У назві 2-го розділу «Методика отримання лазерної модифікації...» слово «отримання» вносить не зовсім коректний у даному випадку контекст. Натомість, краще вжити «реалізація» чи «здійснення» або що-небудь подібне.

7. Щодо термінології. Невірно вжито термін «фокусуючий іонний промінь» – промінь нічого не фокусує, він сам є сфокусованим, так цей метод і слід називати. Замість «час імпульсу» доцільніше вжити «тривалість імпульсу»; замість кальки з російської «енергозберігаючі» – «енергоощадні».

8. Наявні розбіжності у нумерації рисунків та таблиць. У розділі 1 після рис. 1.5 у тексті йде рис. 1.4, відповідно, надалі нумерація порушена. У розділі 2 після рис. 2.9 йде рис. 1. Тоді замість рис. 2.10 має бути рис. 2.11. У розділі 3 після таблиці 3.4. йде табл. 2. Розділ 4 (стор. 112) – у тексті написано «на рис. 3 показано», а мова йде про рис. 4.9.

9. Трапляються друкарські помилки, невірно вжиті родові та числівникові закінчення слів.

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 Кузнєцова 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.

На підставі наведених мною вище міркувань та зауважень вважаю, що автор дисертації, Кузнєцов 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

професор кафедри електромеханіки та електроніки

факультету ракетних військ і артилерії

Національної академії сухопутних військ

імені гетьмана Петра Сагайдачного

доктор фізико-математичних наук, професор  Сергій МАЛИНИЧ

Підпис С.З. Малинича засвідчую:

Заступник начальника Національної академії

сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного

з наукової роботи, доктор технічних наук, професор

полковник



Володимир ГРАБЧАК