Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk

Rozprawa doktorska

Absorpcja wodoru w cienkich warstwach itru i gadolinu

mgr inż. Mateusz Wachowiak

Promotor: dr hab. Lesław Smardz

Poznań, 2024

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować osobom, które w sposób bezpośredni i pośredni wspierały mnie w trakcie tworzenia tej pracy.

Pragnę serdeczne podziękować mojemu promotorowi, Panu doktorowi habilitowanemu ***Lesławowi Smardz****, za nieustanną i nieocenioną pomoc, za życzliwość oraz przekazaną wiedzę podczas całego okresu kształcenia.*

Dziękuję również kolegom i koleżankom z IFM PAN, w szczególności ***dr inż. Agnieszce Reneckiej*** *oraz* ***mgr inż. Sebastianowi Pacanowskiemu*** *za niezwykłą pomoc i przychylne nastawienie, które nieustannie towarzyszyły mi w trakcie realizacji pracy doktoranckiej. Chciałbym także przekazać wyrazy wdzięczności* ***dr Bogdanowi Szymańskiemu*** *za wykonanie badań dyfrakcji rentgenowskiej. Podziękowania składam również panu profesorowi* ***dr hab. Feliksowi Stobieckiemu oraz dr hab. Piotrowi Kuświkowi prof. IFM PAN, kierownikowi Zakładu Cienkich Warstw i Nanostruktur****, za wsparcie podczas wykonywania badań oraz życzliwe nastawienie.*

Szczególne podziękowania należą się także mojej rodzinie i znajomym, którzy zawsze mnie wspierali i stanowili cenne wsparcie w trakcie studiów.

Streszczenie

Metaliczne materiały odwracalnie absorbujące wodór w ostatnich latach zyskują zainteresowanie zarówno naukowców jak i sektora przemysłowego w kontekście szeroko rozwijanej gospodarki opartej na wodorze. Przewiduje się, że wodór będzie długoterminowym rozwiązaniem zapewniającym bezpieczną przyszłość energetyczną i ostatecznie w dużej mierze zastąpi tradycyjne paliwa kopalniane. Jednakże, aby to było możliwe niezbędne jest opracowanie nowych materiałów i systemów pozwalających zwiększyć efektywność konwersji wodoru w energię elektryczną przy zachowaniu wysokich norm bezpieczeństwa. Technologie wykorzystujące wodór są czyste i bezpieczne, gdyż jedynym produktem ubocznym jego spalania lub przetwarzania na energię elektryczną jest woda.

Główne zastosowania materiałów odwracalnie absorbujących wodór to: magazyny wodoru, akumulatory wodorowe, ale także czujniki wodoru w urządzeniach zasilanych wodorem czy inteligentne (przełączalne) lustra w elektronice. I tak jak w przypadku magazynowania wodoru, magnez jest najczęściej badanym materiałem, głównie ze względu na niskie koszty tego materiału, to w przypadku czujników wodorowych i inteligentnych luster poszukuje się materiałów zapewniających szybszą absorbcję wodoru oraz większe współczynniki transmitancji światła.

Niniejsza rozprawa przedstawia wyniki badań dotyczące odwracalnej absorpcji wodoru w cienkowarstwowych układach na bazie dwóch metali ziem rzadkich, itru oraz gadolinu. Wykorzystanie silnej korelacji zmian transmisji optycznej oraz oporu metali ziem rzadkich w trakcie absorpcji wodoru, stanowi podstawę ich zastosowania jako materiału na czujniki lub inteligentne lustra. Jednakże w wielu przypadkach niezbędne jest zwiększenie i optymalizacja kinetyki absorpcji wodoru. Można tego dokonać wykorzystując bardzo cienką, dodatkową warstwę katalityczną w układzie metal ziemi rzadkiej/pallad. W trakcie realizacji rozprawy wytworzono oraz zbadano cienkowarstwowe układy Y/Pd oraz Gd/Pd, a także wykorzystano bardzo cienkie warstwy Ti oraz Ni tworząc układy Y/Ti/Pd oraz Gd/Ni/Pd wykazujące znacznie szybszą (wydajniejszą) kinetykę absorpcji wodoru. Korzystając z rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów szczegółowo zbadany został efekt stopowy w obszarze interfejsów poszczególnych warstw, co pozwoliło przybliżyć mechanizmy odpowiedzialne za zwiększenie kinetyki absorpcji wodoru w tych układach. Uzyskane wyniki potwierdziły istotną rolę

dodatkowej warstwy katalitycznej Ti oraz Ni w zwiększeniu kinetyki absorpcji wodoru w trójwarstwach Y/Ti/Pd oraz Gd/Ni/Pd. Kluczowy okazał się także efekt stopowy występujący na interfejsie warstwy optycznie czynnej (Y lub Gd) oraz dodatkowej warstwy katalitycznej. Dzięki zastosowaniu warstwy Ti uzyskano także poszerzenie obszaru stałej transmitancji, co przełożyło się na zwiększenie neutralności koloru warstwy itru po absorpcji wodoru. Wyniki badań prezentowane w rozprawie doktorskiej stanowią poszerzenie dotychczasowego stanu wiedzy dotyczącego absorpcji wodoru w strukturach warstwowych opartych na itrze i gadolinie. Ponadto, otrzymane wyniki mogą być wykorzystane do uzyskania nowych układów cienkowarstwowych absorbujących wodór, charakteryzujących się szybszą kinetyką absorbcji wodoru, wysoką transmitancją oraz powtarzalnością procesu wodorowania w temperaturze pokojowej.

Abstract

Metallic materials reversibly absorb hydrogen in recent years, are gaining interest in both the scientists and the industrial sector in the context of the broadly developed hydrogen economy. It is expected that hydrogen will be a long-term solution to ensure a secure energy future and eventually largely replace traditional fossil fuels. However, for this to be possible it is necessary to develop new materials and systems allowing to increase the productivity of hydrogen conversion into electricity while maintaining high safety standards. Hydrogen-based methods are clean and safe, as the only by-product of its combustion or conversion to electricity is water.

The main applications of metallic materials for reversible hydrogen storage materials are: hydrogen storage, hydrogen batteries, but also hydrogen sensors in hydrogen-powered devices or smart (switchable) mirrors in electronics. In the case of hydrogen storage, magnesium is the most studied material, mainly due to its low cost. In the case of hydrogen sensors and smart mirrors, materials are sought that provide faster hydrogen absorption kinetics and higher light transmittance coefficients.

This PhD thesis presents the results of research on the reversible absorption of hydrogen in thin-film systems based on two rare earth metals, yttrium and gadolinium. The use of a strong correlation of changes in optical transmission and the resistance of rare earth metals during hydrogen absorption is the basis for using them as materials for sensors or smart mirrors. However, in many cases it is necessary to increase and optimize the hydrogen absorption kinetics. This can be accomplished by using an additional, very thin catalyst layer in a rare earth metal/palladium system. As a result of this work, thin-film Y/Pd and Gd/Pd systems were prepared and studied, also a very thin layers of Ti and Ni were used to create Y/Ti/Pd and Gd/ Ni/Pd systems showing significantly faster hydrogen absorption kinetics. Using X-ray photoelectron spectroscopy, the alloying effect in the area of the interfaces of individual layers was investigated in detail, which allowed to present the mechanisms responsible for increasing the kinetics of hydrogen absorption in these systems. The obtained results confirmed the significant role of the additional Ti and Ni catalytic layer in increasing the kinetics of hydrogen absorption in the Y / Ti / Pd and Gd / Ni / Pd three layers. The alloying effect at the interface of the optically active layer (Y or Gd) and the additional catalytic layer also turned out to be

important. Using additional Ti layer allowed to tailor the optical properties of the Y layer, to obtain a more color-neutral state (constant transmittance in the visible range).

Research results presented in the doctoral thesis extend the current state of knowledge on hydrogen absorption in layered structures based on yttrium and gadolinium. Moreover, the obtained results can be used to create new hydrogen-absorbing thin-film systems characterized by faster hydrogen absorption kinetics, high transmittance and repeatability of the hydrogenation process at room temperature.

Spis Treści

1. Wprowadzenie ... 10

1.1 Cel badań ... 13

2. Wodór w metalach ... 15

2.1 Właściwości wodoru ... 15
2.2 Wodorki metali ... 17
2.2.1 Proces tworzenia wodorków metali ... 20
2.3 Przejścia fazowe ... 22
2.4 Proces absorpcji i desorpcji wodoru w cienkich warstwach ... 24
2.5 Metody wodorowania ... 29
2.5.1 Wodorowanie z fazy gazowej ... 30
2.5.2 Wodorowanie metodą elektrochemiczną ... 32

3. Wodorki metali ziem rzadkich ... 35

3.1 Metale ziem rzadkich ... 35
3.2 Układ itr–wodór (Y – H) ... 36
3.2.1 Faza α ... 37
3.2.2 Faza β ... 38
3.2.3 Faza γ ... 39
3.2.4 Elektronowe i optyczne właściwości ... 41
3.3 Układ gadolin-wodór (Gd-H) ... 45
3.3.1 Właściwości elektronowe i optyczne ... 49

4. Zastosowanie materiałów odwracalnie absorbujących wodór ... 54

4.1 Magazynowanie wodoru ... 55
4.2 Inteligentne przełączalne lustra ... 59
4.3 Sensory wodoru ... 63

5. Opis metod badawczych 66

5.1 Rentgenowska Spektroskopia fotoelektronów (XPS) 66

5.1.1. Interpretacja widm XPS 70

5.2 Pomiary strukturalne – dyfrakcja rentgenowska (XRD) 74

5.3 Układ próżniowy UHV 76

6. Wyniki własne 78

6.1 Proces wytwarzania oraz analiza powierzchniowa metodą XPS cienkich warstw Y oraz Gd 79

6.2. Badania XPS cienkich warstw Y oraz Gd 83

6.2.1. Badania XPS cienkich warstw Y/Pd oraz Y/Ti/Pd - pomiary czystości oraz struktury elektronowej 83

6.2.2. Badania XPS interfejsu Y/Pd oraz Y/Ti 86

6.2.3. Badania XPS cienkich warstw Gd/Pd oraz Gd/Ni/Pd - pomiary czystości oraz struktury elektronowej 92

6.2.4. Badania XPS interfejsu Gd/Pd oraz Gd/Ni 93

6.3. Badania strukturalne metodą XRD cienkich warstw Y oraz Gd 100

6.3.1. Badania XRD układów Y/Pd oraz Y/Ti/Pd 100

6.3.2. Badania XRD układów Gd/Pd oraz Gd/Ni/Pd 102

6.4 Wodorowanie cienkich warstw metali ziem rzadkich z fazy gazowej 105

6.4.1 Układ do pomiaru kinetyki absorpcji i desorpcji wodoru z fazy gazowej 105

6.4.2 Pomiary kinetyki absorpcji wodoru w trakcie wodorowania z fazy gazowej układów Y/Pd oraz Y/Ti/Pd – jednoczesny pomiar zmian transmitancji i oporu warstwy 107

6.4.3 Pomiary kinetyki absorpcji wodoru w trakcie wodorowania z fazy gazowej układów Gd/Pd oraz Gd/Ni/Pd – jednoczesny pomiar zmian transmitancji i oporu warstwy 115

6.5. Wodorowanie cienkich warstw metali ziem rzadkich metodą elektrochemiczną 123

6.5.1. Układ do pomiaru kinetyki absorpcji i desorpcji wodoru metodą elektrochemiczną 123
6.5.2. Pomiary kinetyki absorpcji wodoru układów Y/Pd oraz Y/Ti/Pd w trakcie wodorowania metodą elektrochemiczną 124
6.5.3. Pomiary kinetyki absorpcji wodoru układów Gd/Pd oraz Gd/Ni/Pd metodą elektrochemiczną 128
6.6 Porównanie układów cienkowarstwowych Y/Pd oraz Gd/Pd 132

7. Podsumowanie oraz wnioski 134

8. Bibliografia 136

Spis rysunków 147

Spis Tabel 155

1. Wprowadzenie

Wzrost światowej populacji i rozwój gospodarczy zwiększają zapotrzebowanie na energię w dramatycznym tempie. Obecnie spalanie paliw kopalnych dostarcza około 85% światowej energii. Wady jakie wynikają z wykorzystania paliw kopalnianych przemawiają za zastąpieniem ich ekologicznymi nośnikami energii takimi jak wiatr, woda, energia słoneczna, energia geotermalna, biomasa czy wodór. Te alternatywne i czyste źródła energii niosą ze sobą istotne korzyści dla światowej gospodarki, zdrowia ludzi oraz stanu środowiska. Wodór, będąc jednym z takich źródeł ma ogromny potencjał jako przyjazne dla środowiska paliwo energetyczne. Istotną zaletą wodoru jest to, że stanowi on w przybliżeniu 75% elementarnej masy wszechświata [1-5]. Na Ziemi plasuje się dopiero na 15 miejscu pod względem powszechności występowania, a jego stężenie w atmosferze jest bardzo niskie (0.5 ppm). Wodór tworzy największą liczbę związków chemicznych, a najbardziej powszechnym z nich jest woda.

Przewiduje się, że wodór będzie długoterminowym rozwiązaniem zapewniającym bezpieczną przyszłość energetyczną. Odnawialne źródła energii są wykorzystywane tylko w niewielkim procencie, a obecne społeczeństwa bazują na ciągłym i niezakłóconym powszechnym dostępie do energii. Osiągnąć to można przez lokalną produkcję syntetycznych węglowodorów z energii odnawialnej. Jednak ogólna wydajność takich procesów pozostaje niska i w kontekście dążenia do gospodarki bez dwutlenku węgla, stosowanie wodoru jako alternatywnego nośnika energii jest bardziej realną opcją. Wodór posiada w przybliżeniu trzykrotnie większe ciepło spalania (141.79 MJ/kg) niż benzyna (47.9 MJ/kg) lub metan (55.6 MJ/kg) [6]. Jednakże zastosowanie wodoru jako nośnika energii często wiąże się z brakiem metody jego efektywnego magazynowania. Wodór posiada bardzo niską gęstość w postaci gazowej wynoszącą 90 g/m^3, a 1 kg wodoru zajmuje ponad 11 m^3 (przy temp. 273 K oraz ciśnieniu 1013 hPa) [7]. Gęstość ta jest większa w przypadku ciekłego wodoru oraz w postaci krystalicznej, wynosząc odpowiednio 70.8 kg/m^3 i 88 kg/m^3. Zatem, aby przechowywanie wodoru było opłacalne ekonomicznie należy zwiększyć jego efektywność magazynowania.

Rozważając wykorzystanie wodoru w szeroko pojętym przemyśle trzeba wziąć pod uwagę tak zwaną ekonomię wodoru (ang. Hydrogen Economy). Są to ściśle powiązane ze sobą etapy: produkcji, oczyszczania oraz transportu, magazynowania i ostatecznie wykorzystania wodoru.

Jednak wodór nie jest bezpośrednim źródłem energii, to raczej nośnik, który umożliwia jej magazynowanie. Po uzyskaniu czystego wodoru z jego związanego stanu chemicznego można go użyć do wyprodukowania energii elektrycznej w ogniwach paliwowych, wykonania pracy w silnikach spalinowych lub dostarczenia ciepła poprzez spalanie katalityczne. Metody te pozwalają na zamianę energii chemicznej wodoru na energię cieplną lub elektryczną. Dodatkowo, w wyniku spalania wodoru powstają jedynie tlenki azotu i para wodna, a gdy proces utleniania przeprowadzony jest w ogniwach paliwowych, jedynym produktem ubocznym jest para wodna. Aby uzyskać energię chemiczną z wodoru, należy najpierw wyprodukować gazowy wodór. Obecnie używanych jest wiele metod otrzymywania wodoru takich jak: reforming gazu ziemnego, gazyfikacja węgla lub koksu, technologia plazmowa, elektroliza wody (czystość otrzymanego tą metodą wodoru wynosi 99.9%), fotoelektroliza oraz metody biologiczne (fotosynteza i fermentacja) [8]. Obecnie zdecydowana większość wodoru jest wytwarzana poprzez reforming gazu ziemnego parą wodną (około 48%), w rafineriach z ropy naftowej (30%), z węgla (18%). Alternatywne źródła, takie jak elektroliza wody (4%) lub biogaz, są coraz bardziej rozpowszechniane [9].

Wodór może być przechowywany w postaci gazowej sprężony w zbiornikach pod dużym ciśnieniem (150-800 bar) lub w postaci ciekłej po skropleniu (temperatura wrzenia wodoru wynosi 20 K). W tych dwóch przypadkach wodór w swojej molekularnej formie nie tworzy fizycznych ani chemicznych wiązań z materiałem zbiornika. Molekularny wodór może być także zaadsorbowany na powierzchni materiału lub na granicy faz tworząc słabe wiązania fizyczne van der Waalsa. Wymaga to zazwyczaj temperatury ciekłego azotu (77 K) i ciśnienia 10-100 bar. W przypadku gdy wodór atomowy związany jest w objętości materiału mówimy o absorpcji wodoru. W wyniku absorpcji wodoru w metalu tworzą się wodorki metali (np.: MgH_2, $LiBH_4$) lub chemiczne wodorki (np.: metanol czy amoniak). Wodór może być bezpośrednio związany z atomem metalu lub być częścią pewnego złożonego jonu, który jest związany z atomem metalu (złożone wodorki metali), co stanowi przykład przechowywania wodoru w postaci stałej [7].

Wodór w metalach był badany już od 1866 roku, kiedy to Graham odkrył, że pallad może zaabsorbować duże ilości gazowego wodoru. Oprócz palladu istnieje wiele metali, które wykazują możliwość absorpcji wodoru. Aktualnie dużo uwagi skupione jest w kierunku badań nanomateriałów mogących odwracalnie absorbować wodór. Takie materiały mogą mieć

zastosowanie jako magazyny wodoru [10-12] lub jako anody w bateriach litowo-jonowych [13] i niklowo-metalowo-wodorowych Ni-MH_x [14, 15]. Większość badań nad magazynowaniem wodoru koncentruje się na przechowywaniu go w lekkiej, zwartej formie odpowiedniej do różnych zastosowań. Najnowsze osiągnięcia technologiczne w dziedzinie nanoszenia cienkich warstw i możliwości przeprowadzania absorpcji wodoru spowodowały ponowne zainteresowanie układami metal-wodór. Odkryto nowe właściwości funkcjonalne oraz strukturalne, co przyczyniło się do większego zainteresowania cienkimi warstwami i supersieciami [16]. Ponadto, stawia się również szereg wymagań, które muszą spełnić nowe materiały, aby było opłacalne ich zastosowanie. Głównym parametrem charakteryzującym tego typu materiały jest odpowiednia wysoka szybkość absorpcji/desorpcji wodoru w danej temperaturze i ciśnieniu. Wodór istotnie zmienia mechaniczne, elektryczne, magnetyczne i optyczne właściwości metalu, oraz wpływa na strukturę krystaliczną, często prowadząc do powstania złożonych diagramów fazowych. Ze względu na niewielką objętość oraz małą masę atomu wodoru dyfuzja jest szybka. Dlatego strukturalne przejścia fazowe mogą zachodzić w temperaturach niższych niż w przypadku przejść w innych związkach metali [17].

Absorpcja wodoru w złożonych układach może być wykorzystana do zmian właściwości funkcjonalnych. Przykładem jest odwracalna modyfikacja magnetycznego sprzężenia wymiennego poprzez absorbcję wodoru w trójwarstwach Fe/V/Fe [18], Fe/Nb/Fe [19] oraz w supersieciach Fe/V [20], Fe/Nb [21]. Wodór dodatkowo może powodować zmianę właściwości mechanicznych układów warstwowych np. wywołując silną adhezję do podłoża w wyniku ekspansji sieciowej w epitaksjalnie rosnących warstwach.

Pod koniec XX wieku, w wielu ośrodkach badawczych duże zainteresowanie zyskały cienkie warstwy wodorków. Zostało to spowodowane odkryciem niezwykłych zmian właściwości optycznych cienkich warstw itru w wyniku absorpcji wodoru. Jako pierwszy to zjawisko przedstawił Huibersts wraz ze współpracownikami w 1996 roku [22]. Zaobserwowano wtedy przejście z odbijającej światło fazy metalicznej do półprzepuszczalnej fazy itru pod wpływem absorpcji wodoru i tworzenia się wodorku itru YH_3. W kolejnych latach zaczęto coraz szerzej badać układy wodór – metal ziem rzadkich. Okazało się, iż duża część metali ziem rzadkich (ang. rare-earth element, REE) wykazuje charakterystyczne przejście metal – izolator (bądź półprzewodnik), które związane jest ze zmianą właściwości optycznych [23,24]. Dzięki temu odkryciu zaczęto konstruować urządzenia nazywane „przełączalnymi

lustrami” (ang. switchable mirror) lub „inteligentnymi oknami”. Strukturalnym przejściom fazowym towarzyszą zmiany w konfiguracji elektronowej, w tym przejście od metalicznego przewodnika do izolatora (bogatego w wodór triwodorku), co wpływa na zmianę właściwości optyczne materiału. Nawet niewielkie zmiany rozmieszczenia atomów wodoru w matrycy metalicznej, mogą skutkować szeregiem zmian w strukturze pasmowej, a tym samym prowadzić do uzyskania zmiany właściwości optycznych.

Niesamowite właściwości nowych materiałów i możliwość stworzenia na ich podstawie inteligentnych okien spowodowały gwałtowny wzrost liczby badań w tym kierunku. Jednak niedostateczna przepuszczalność światła w stanie transparentnym i przyspieszona degradacja luster podczas cyklicznego przełączania szybko ostudziły zainteresowanie tymi materiałami i znacznie zmniejszyły intensywność ich rozwoju. Ważnym krokiem w rozwoju omawianych materiałów było wykorzystanie nanotechnologii, jako jednej z najbardziej obiecujących dziedzin badań naukowych łączących fizykę, chemię, biologię i medycynę. Wraz z rozwojem technologii cienkich warstw oraz powierzchniowych technik badawczych możliwe stało się kontrolowane wytwarzanie układów warstwowych o grubościach poszczególnych subwarstw na poziomie atomowym. Skutkowało to wytwarzaniem coraz to nowych struktur charakteryzujących się niezwykłymi właściwościami. I tak w celu zwiększenia transmitancji i obniżenia czasu przełączania warstw Gd zaczęto stosować dodatkową warstwę srebra [25]. Innym sposobem na optymalizację właściwości optycznych jest wytworzenie złożonych związków z dwóch bądź trzech metali. Okazuje się, że poprzez domieszkowanie itru cyrkonem można w bardzo dokładny sposób modyfikować ciśnienie absorpcji i desorpcji takiej warstwy powodując reakcję optyczną na wodór przy różnych jego ciśnieniach. Efekt ten może być wykorzystany do budowy czułych sensorów wodoru [26].

Trwające ponad 20 lat badania nad optymalizacją właściwości optycznych i trwałości zwierciadeł przełączalnych gazowo i elektrochemicznie pozwoliły na doprowadzenie tych urządzeń do poziomu bliskiego zastosowań komercyjnych [27].

1.1 Cel badań

Celem rozprawy jest zbadanie kinetyki absorpcji wodoru w cienkich warstwach itru i gadolinu w temperaturze pokojowej i ciśnieniu do 1 bar. Ponadto, istotnym elementem badań

było określenie warunków prowadzących do uzyskania optymalnych parametrów, takich jak: krótki czas przełączania, wysoka transmitancja i powtarzalna cykliczność absorpcji/desorpcji wodoru (powtarzalność procesu wodorowania). Kluczowym elementem pracy jest charakteryzacja oraz zbadanie właściwości fizycznych cienkich warstw Y i Gd podczas absorpcji wodoru z fazy gazowej jak i metodą elektrochemiczną.

Silna korelacja zmian transmitancji optycznej oraz oporu elektrycznego metali ziem rzadkich w trakcie absorpcji wodoru, stanowi podstawę potencjalnego ich wykorzystania w sensorach lub przełączalnych lustrach. Jednakże w wielu przypadkach niezbędna jest optymalizacja kinetyki absorpcji wodoru. Można tego dokonać wykorzystując dodatkową warstwę katalityczną (pomocniczą) w układzie metal ziemi rzadkiej/pallad. Realizując cel pracy otrzymano cienkowarstwowe układy warstw podwójnych Y/Pd oraz Gd/Pd, a także trójwarstwy zawierające warstwę pomocniczą. Układy warstw Y/Pd oraz Gd/Pd charakteryzują się atrakcyjną dla zastosowań kinetyką absorpcji wodoru w temperaturze pokojowej przy ciśnieniach wodoru poniżej 1 bar. Wytworzone układy trójwarstwowe Y/Ti/Pd oraz Gd/Ni/Pd wykazują znaczną poprawę kinetyki absorpcji wodoru. Dlatego też kluczowe jest znalezienie optymalnych grubości cienkich warstw metali ziem rzadkich oraz warstw pomocniczych w celu uzyskania najlepszych parametrów wodorowania. Korzystając z rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy) szczegółowo zbadany został efekt stopowy w obszarze interfejsów poszczególnych warstw, co pozwoliło określić mechanizmy odpowiedzialne za poprawę kinetyki absorpcji wodoru w tych układach. Efekty i mechanizmy fizyczne jakie zachodzą podczas absorpcji wodoru w układach cienkich warstw mogą być wykorzystane przy projektowaniu nowych materiałów odwracalnie absorbujących wodór [28].

Praca ma charakter poznawczy i jej głównym założeniem jest poszerzenie stanu wiedzy w zakresie mechanizmów prowadzących do zwiększenia kinetyki absorpcji wodoru i cykliczności w cienkich warstwach itru i gadolinu. Ponadto, uzyskane wyniki mogą być wykorzystane do zaprojektowania nowych układów cienkowarstwowych odwracalnie absorbujących wodór, charakteryzujących się atrakcyjnymi dla zastosowań właściwościami funkcjonalnymi w temperaturze pokojowej.

2. Wodór w metalach

Niniejszy rozdział poświęcony jest omówieniu najważniejszych właściwości wodoru oraz przedstawieniu ogólnych zmian w materiałach podczas absorpcji i desorpcji wodoru, ze szczególnym uwzględnieniem procesów zachodzących w cienkich warstwach metali. Procesem wodorownia (uwodornienia) nazywamy w chemii organicznej reakcję redukcji polegającą na przyłączaniu wodoru do danego związku chemicznego. Jednakże w ramach niniejszej pracy zwrot „wodorowanie" będzie oznaczał proces absorpcji wodoru w metalu z fazy gazowej lub poprzez reakcje chemiczne zachodzące w elektrolicie w wyniku przyłożonej różnicy potencjałów (wodorowanie elektrolityczne). Wspomniane metody wodorowania zostaną omówione w niniejszym rozdziale.

2.1 Właściwości wodoru

Wodór został odkryty w XV wieku, ale dopiero w 1766 roku został rozpoznany jako pierwiastek przez Henry'ego Cavendisha, który nazwał wodór „łatwopalnym powietrzem" [29]. Już niecałe 100 lat później Jules Verne w 1874 roku przewidział duży potencjał dla wodoru jako nośnika energii w przyszłości [30]. Pokazuje to, że ludzie już od wielu setek lat interesują się wodorem, jego właściwościami i potencjalnym zastosowaniem. Wodór jest zarówno najlżejszym występującym pierwiastkiem, jak i najbardziej powszechnym we wszechświecie. Na Ziemi natomiast występuje dopiero na 15 miejscu w rankingu najbardziej powszechnych pierwiastków. W atmosferze ziemskiej jego zawartość jest mniejsza niż 0.5 ppm [31]. W 99% przypadków występuje w postaci najróżniejszych związków chemicznych, a najbardziej powszechnym z nich jest woda. Wodór tworzy szereg różnych wiązań chemicznych, zarówno silnych jak i słabych, jednakże aby wodór mógł być wykorzystany musi zostać uwolniony ze stanu związku chemicznego. Aby to osiągnąć, należy dostarczyć energię, której ilość zależy głownie od rodzaju tworzonego przez wodór wiązania.

Jak wiadomo wodór naturalnie występuje w postaci trzech izotopów oznaczonych jako: ^{1}H, ^{2}H oraz ^{3}H. Powszechnie znany izotop ^{1}H ma masę atomową 1.0078 (1 proton i 1 elektron) i nazywany jest protem. ^{2}H jest znany jako deuter i ma masę atomową równą 2.0140 (1 proton, 1 neutron i 1 elektron). Ostatnim izotopem jest tryt ^{3}H o masie atomowej 3.0161 (1 proton, 2 neutrony i 1 elektron). Prot oraz deuter są stabilnymi izotopami, natomiast tryt jest niestabilny

i rozpada się na hel-3 poprzez rozpad beta z czasem połowicznego rozpadu wynoszącym 12.32 lat. Prot jest najbardziej powszechnym izotopem i występuje w 99.98 % izotopów wodoru. Deuter znajduje się w 0.017% wszystkich izotopów wodoru. Natomiast atomy trytu są obecne w około 10^{-18} wszystkich izotopów wodoru w wyniku naturalnych procesów zachodzących w atmosferze [29].

Wodór w warunkach normalnych (dla gazów: temperatura 0 ˚C przy ciśnieniu 1013.25 hPa) występuje w stanie gazowym i tworzy dwuatomową cząsteczkę H_2 (diwodór). Gazowy wodór jest transparenty, bez zapachu oraz smaku, a także jest nietoksyczny. Energia potencjalna interakcji dwóch atomów wodoru przechodzi przez minimum w pewnej odległości międzyatomowej, gdy dwa elektrony tworzą stan singletowy, a mianowicie stan o całkowitym spinie elektronu równym zero (połączenie dwóch elektronów o przeciwnym spinie). Atomy wodoru o przeciwnym spinie występują w równych ilościach i łatwo łączą się w pary, tworząc cząsteczki stanu singletowego. Tworzenie się cząsteczek można zatrzymać, przykładając silne pole magnetyczne. Ze wszystkich znanych gazów, to wodór jest najlżejszy we wszystkich stanach skupienia. Stąd ciepło spalania wodoru wyrażone na jednostkę masy jest bardzo wysokie i wynosi 141.79 MJ/kg. Jest to wartość o około 3 razy większa od innych nośników energii takich jak metan, metanol czy oktan [6]. Jedynym produktem spalania wodoru w tlenie jest para wodna.

Wodór ze względu na niewielką wagę (masa cząsteczkowa równa 2.016) i rozmiary (promień równy 0.53 Å) charakteryzuje się dużą wartością współczynnika dyfuzji. Sprawia to, że wodór dyfunduje przez szereg różnych materiałów takich jak: polimery, gumy czy metale. Wodór nie jest korozyjny, jednakże w niektórych metalach może powodować jego kruchość, co skutkuje znacznym pogorszeniem właściwości mechanicznych metalu [32-34]. Wybrane podstawowe parametry wodoru zebrane zostały w tabeli 2.1.

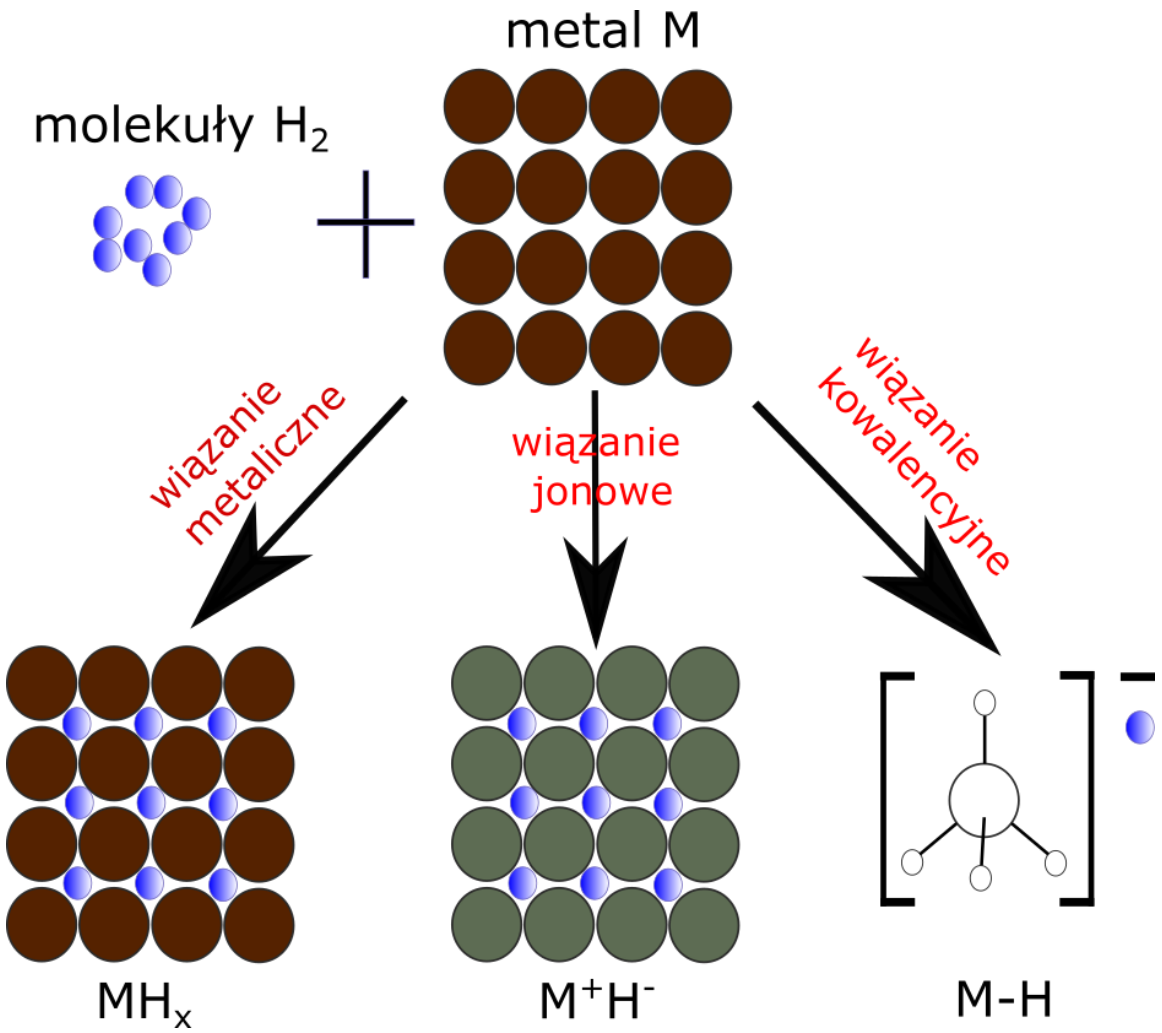
Tabela 2.1 Właściwości wodoru [29,31]

	Wartość	Jednostka
Waga atomowa	1.0079	g/mol
Promień Van der Waalsa	120	pm
Zmiana entalpii ΔH ($H_2 \rightarrow 2H$)	436.4	kJ/mol
Gęstość energii w 0˚C i 0.1 MP	0.0899	kJ/mol
Gęstość (ciało stałe)	86.48	kg/m^3
Gęstość (ciecz)	77.03	kg/m^3
Gęstość (gaz)	0.126	kg/m^3
Temperatura wrzenia	20.25	K
Temperatura krytyczna	32.97	K
Krytyczne ciśnienie	1.276	MPa
Temperatura samozapłonu	474	˚C
Granica palności w powietrzu	4.1-74.2	Obj. %
Granice wybuchowości w powietrzu	18.3-59	Obj. %
Współczynnik dyfuzji w powietrzu	0.634	cm^2/s

2.2 Wodorki metali

Temat wodoru w metalach przyciąga ostatnimi laty coraz większą uwagę naukowców [35-39]. Wodorki metali znajdują coraz to większe zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Głównym zastosowaniem absorpcji wodoru w metalu jest możliwość wykorzystania wytworzonych wodorków do przechowywania wodoru [7, 40] oraz produkcja baterii niklowo-metalowo-wodorowych Ni-MH_x [14-15]. Jednakże, absorpcja wodoru w metalu może doprowadzić do zmian szeregu różnych jego właściwości. I tak możliwe jest wykorzystanie wodoru do zmiany właściwości elektronowych oraz magnetycznych w układach ferromagnetyk/niemagnetyk/ferromagnetyk [41, 42]. Absorpcję wodoru powodującą przejścia fazowe w metalach ziem rzadkich można stosować do zmiany efektu magnetokalorycznego [43]. Możliwe jest także wywołanie określonych zmian optycznych w metalach i zastosowanie tego efektu w celu stworzenia tzw. „inteligentnych okien” [44, 45].

Wiele pierwiastków reaguje z wodorem, tworząc wodorki metali. Wodorki utworzone poprzez absorpcję wodoru w metalach wykazują bardzo często różne właściwości, dlatego wybór odpowiedniego wodorku zależy od konkretnego jego zastosowania. Możemy wyróżnić trzy różne typy wodorków (rys. 2.1) w zależności od rodzaju wiązania wodorowego (metaliczne, jonowe czy kowalencyjne) jakie wodór tworzy bezpośrednio z metalem. Gęstości wodoru w większości wodorków metali są większe niż w przypadku ciekłego wodoru, jednakże często wodorki jonowe i kowalencyjne są niestabilne, a sam proces ich tworzenia jest nieodwracalny.



Rysunek 2.1 Schematyczna ilustracja procesu tworzenia różnych typów wodorków metali, które wykazują wiązania: metaliczne, jonowe i kowalencyjne [35]

- Wodorki kowalencyjne - mogą występować w fazie stałej, ciekłej lub gazowej. Wiązanie wodór - metal (H – M) jest niepolarnym typem współdzielenia elektronów atomów

o porównywalnych elektroujemnościach. Znaczna część wodorków niemetali to związki lotne, w których wodór i atom niemetaliczny są związane przez stosunkowo słabe oddziaływania van der Waalsa. Większość z nich jest niestabilna termicznie.

- Wodorki jonowe - są definiowane przez obecność wodoru jako ujemnie naładowanego jonu H^-. Powstają one w wyniku przeniesienia elektronu w trakcie reakcji metali silnie elektrododatnich, takich jak metale alkaliczne z wodorem. Wodorki jonowe tworzą się w wyniku silnych sił elektrostatycznych między odmiennymi ładunkami elektrycznymi jonów. Reagują one silnie z wodą, wydzielając duże ilości gazowego wodoru, co czyni je użytecznymi jako lekkie, przenośne źródła wodoru.
- Wodorki metaliczne - zwykle powstają w wyniku bezpośredniej reakcji gazowego wodoru z metalami bloków d oraz f. Właściwości metaliczne oraz przewodnictwo elektryczne takich wodorków zależy w głównej mierze od swobodnego ruchu elektronów w wodorku. Itr oraz gadolin tworzą wodorki metaliczne. Układy Y - H oraz Gd - H zostaną omówione w następnym rozdziale.

Większość pierwiastków tworzących stabilne wodorki to głównie metale przejściowe i ziemie rzadkie. Część metalicznych wodorków jest niestechiometryczna, o zmiennym składzie, co zasadniczo oznacza, że stosunek atomów wodoru do atomów metalu nie jest ustalony. Wodorki metaliczne powstają w wyniku procesu chemisorpcji, w którym to wodór tworzy silne wiązania chemiczne z metalem. Możemy wyróżnić trzy podstawowe typy wodorków metalicznych [31, 35]:

- Wodorki dwuskładnikowe (binarne) - w większości składają się z metali przejściowych (MH_x) i często odbiegają od idealnej stechiometrii (x = 1, 2, 3). Mogą istnieć jako układy wielofazowe, powstające przez bezpośrednią reakcję z wodorem. Ich struktura sieciowa jest typowa dla metalu z atomami wodoru zajmującymi miejsca międzywęzłowe. Atomy wodoru zajmują głównie pozycje oktaedryczne i tetraedryczne w sieci krystalicznej metalu. Tylko niewielka grupa metali przejściowych nie tworzy stabilnych wodorków (np. Mn, Fe, Co i inne).
- Wodorki międzymetaliczne - składają się z co najmniej dwóch składników metalicznych A oraz B. Wtedy ich ogólny wzór wygląda następująco: $A_xB_yH_z$. W pozycji A znajduje się pierwiastek, który silnie wiąże wodór i może łatwo tworzyć wodorek metalu. Pierwiastek B, który słabo wiąże wodór i nie tworzy sam wodorków

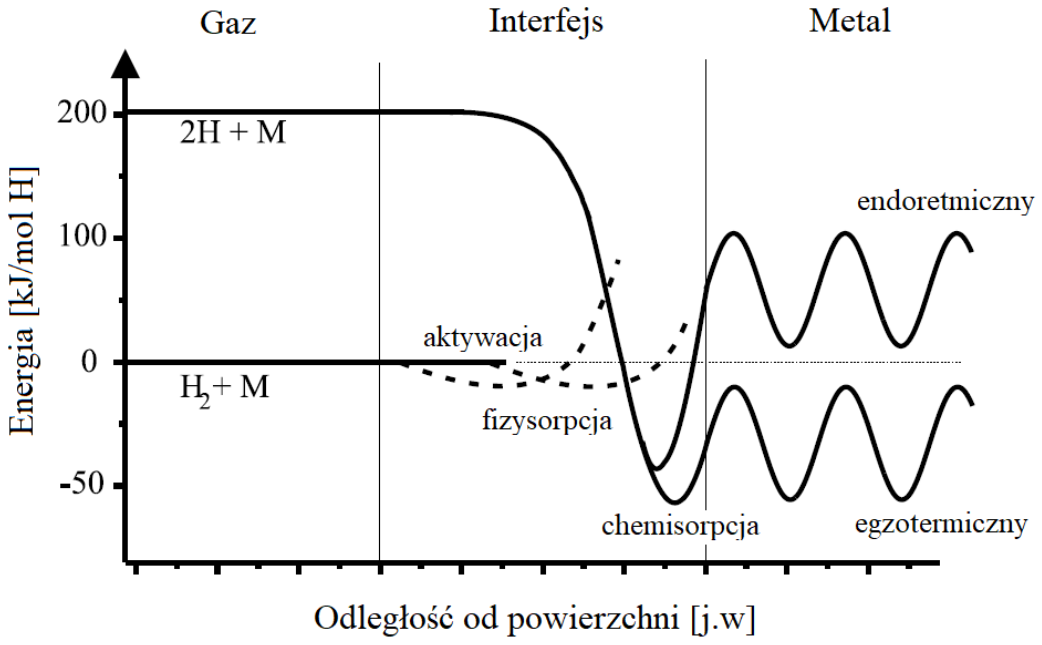
metalu stanowi domieszkę. Taka domieszka może wpływać na właściwości fizyczne wodorków, takie jak obniżenie temperatury absorpcji/desorpcji wodoru (np. w przypadku domieszki Mn), zapewnienie większej cykliczności (Co) lub może działać jako katalizator (Ni) [29].

- Złożone wodorki – składają się z elektrododatniego jonu i kompleksu koordynacyjnego, z którym wodór jest związany kowalencyjnie. Wodór natomiast występuje jako część złożonego anionu, który z kolei jest związany z kationem metalu. Główne grupy złożonych wodorków o parametrach atrakcyjnych z punktu widzenia magazynowania wodoru to: alaniany (na bazie anionu $[AlH4]^-$), borowodorki (na bazie anionu $[BH4]^-$) i amidy (na bazie anionu $[NH2]^-$) [46]. W przeciwieństwie do wodorków międzymetalicznych, złożone wodorki metali składają się głównie z dość lekkich pierwiastków.

2.2.1 Proces tworzenia wodorków metali

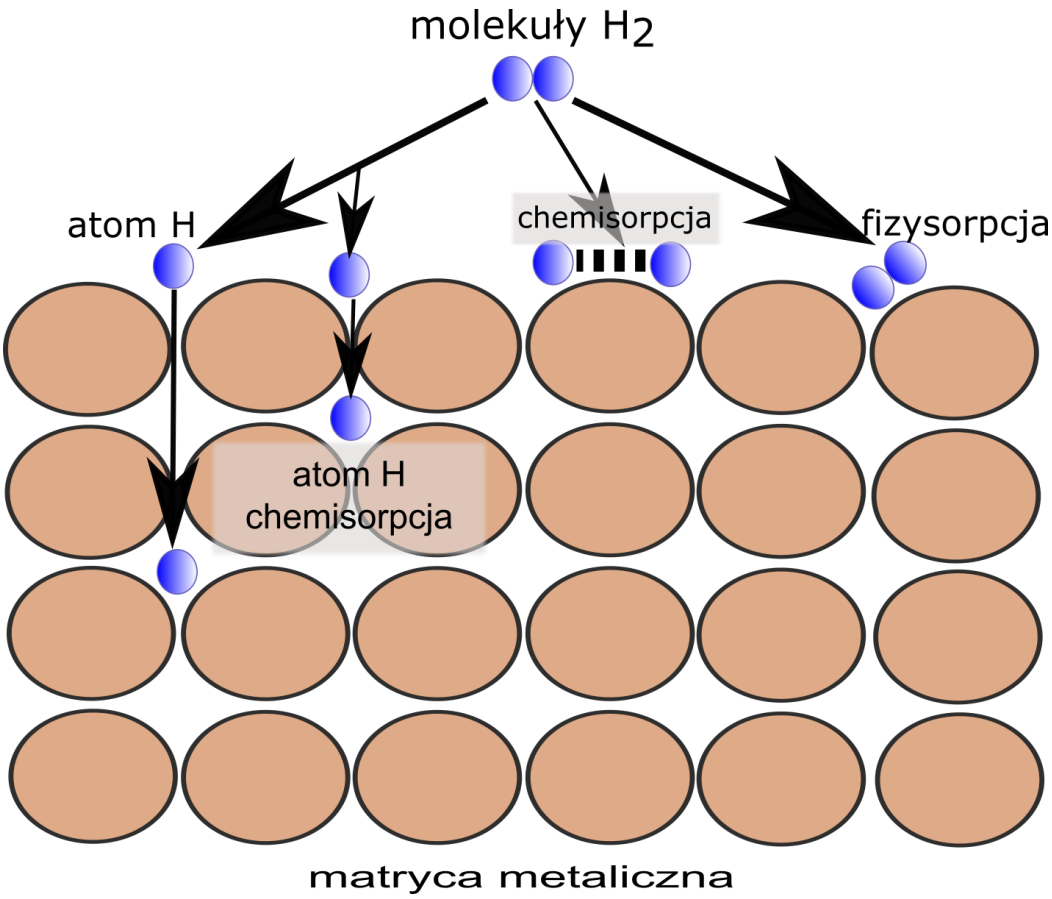
Gdy wodór znajduje się pod wysokim ciśnieniem dysocjacja wodoru obejmuje trzy kroki, a sam proces powstawania wodorków można wyjaśnić fenomenologicznie wykorzystując jednowymiarowe krzywe energii potencjalnej, jak pokazano na rys. 2.2 [17]. Szybkość reakcji wodoru z metalem zależy przede wszystkim od prawdopodobieństwa zderzenia cząsteczek wodoru w fazie gazowej z powierzchnią metalu. Z dala od powierzchni cząsteczka wodoru i metal znajdują się w swoich stanach podstawowych. W porównaniu z wodorem cząsteczkowym wodór atomowy wykazuje energię potencjalną E_D = 218 kJ/mol H oraz 4.7 eV na cząsteczkę wodoru [17]. Jest to wartość energii jaka jest potrzebna do dysocjacji cząsteczki wodoru.

W pierwszym etapie, gdy wodór znajduje się blisko powierzchni metalu, część początkowej energii kinetycznej jest uwalniana w wyniku interakcji z powierzchnią. Na tym etapie główną rolę w procesie fizysorpcji wodoru odgrywa oddziaływanie van der Waalsa. Typowe wartości energii fizysorpcji wynoszą od 3 do 5 kJ/mol [39]. Fizysorpcja jest odwracalna i łatwo jest osiągnąć stan równowagi, w wyniku czego nie potrzeba wysokich energii oraz temperatur by doprowadzić do desorpcji wodoru. Dalsze zbliżanie się wodoru do powierzchni prowadzi do dysocjacji cząsteczki. Na tym etapie zachodzi proces chemisorpcji.



Rysunek 2.2 Jednowymiarowe krzywe energii aktywowanej i nieaktywowanej chemisorpcji wodoru na powierzchni metalu oraz egzotermiczny i endotermiczny roztwór wodoru w jego objętości (zaadoptowano z [17])

W wyniku oddziaływań o krótkim zasięgu proces chemisorpcji zachodzi w pojedynczej monowarstwie. Absorpcja chemiczna jest nieodwracalna i stosunkowo powolna ze względu na wysoką energię dysocjacji cząsteczki wodoru wynoszącą 4.47 eV oraz wysoką energię absorpcji wynoszącą 40 – 160 kJ mol^{-1}. Po procesie chemisorpcji, atomy wodoru wykazują dużą ruchliwość na powierzchni metalu. W wyniku zwiększania ilości wodoru na powierzchni metalu zachodzą oddziaływania H - H prowadzące do modyfikacji prawdopodobieństw adsorpcji i ciepła adsorpcji. Następnie atomy wodoru zaadsorbowane chemicznie mogą przejść przez barierę powierzchniową i egzotermicznie lub endotermicznie wniknąć w głąb metalu, gdzie mogą powstawać zarodki faz wodorków. Proces fizysorpcji i chemisorpcji wodoru w metalu schematycznie przedstawiony jest na rys. 2.3. Zakładając tworzenie się warstwy wodorku na powierzchni materiału po absorpcji pierwszych cząsteczek wodoru, dyfuzja wodoru przez fazę wodorku staje się wolniejsza. Przykładowo, współczynnik dyfuzji wynosi $1.5 \cdot 10^{-16}$ m^2/s w diwodorku magnezu (MgH_2), a w czystym magnezie (Mg) wynosi $1 \cdot 10^{-8}$ m^2/s przy temperaturze 350 °C [47,48].



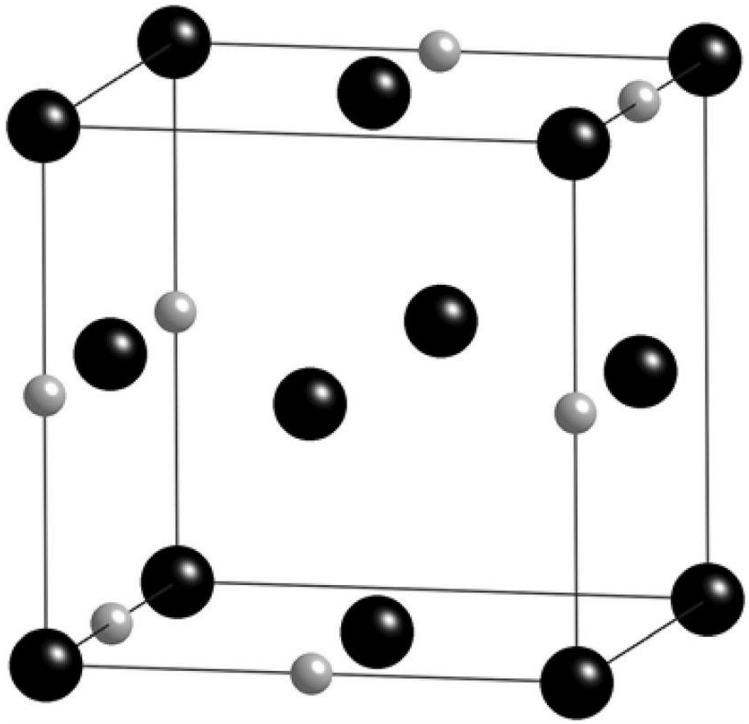
Rysunek 2.3 Schematycznie przedstawiony proces fizysorpcji i chemisorpcji zachodzący w trakcie absorpcji wodoru w metalu.

2.3 Przejścia fazowe

Określoną fazę materii, charakteryzują jej makroskopowe właściwości takie jak gęstość, namagnesowanie, współczynnik załamania światła, ciepło właściwe oraz wiele innych. W stanie równowagi termicznej realizowana jest faza o najniższym potencjale chemicznym. W zależności od stężenia wodoru oraz temperatury mogą tworzyć się różne fazy wodorków, co skutkuje często uzyskaniem bardzo skomplikowanych wykresów fazowych. Stabilność wodorku metalu można scharakteryzować poprzez jego ciśnienie równowagowe. Jest to taka wartość zewnętrznego ciśnienia wodoru, jakie należy zapewnić, aby zapobiec rozpadowi wodorku. Wszystkie podstawowe właściwości termodynamiczne, przejścia fazowe i wynikające z nich diagramy fazowe można uzyskać doświadczalnie poprzez pomiar izoterm rozpuszczalności. W przypadku materiałów litych, izotermy rozpuszczalności i diagramy fazowe są w większości przypadków dobrze znane [49,50].

Jednym z prostszych przykładów wodorków binarnych, które mogą posłużyć do opisu przejść fazowych w układach M – H jest układ Pd – H. Trzy izotopy wodoru (prot, deuter i tryt) łatwo rozpuszczają się w metalicznym palladzie posiadającym strukturę fcc, zajmując miejsca międzywęzłowe o symetrii oktaedrycznej [51], co przedstawione jest na rys. 2.4. Układ Pd – H tworzy dwie fazy:

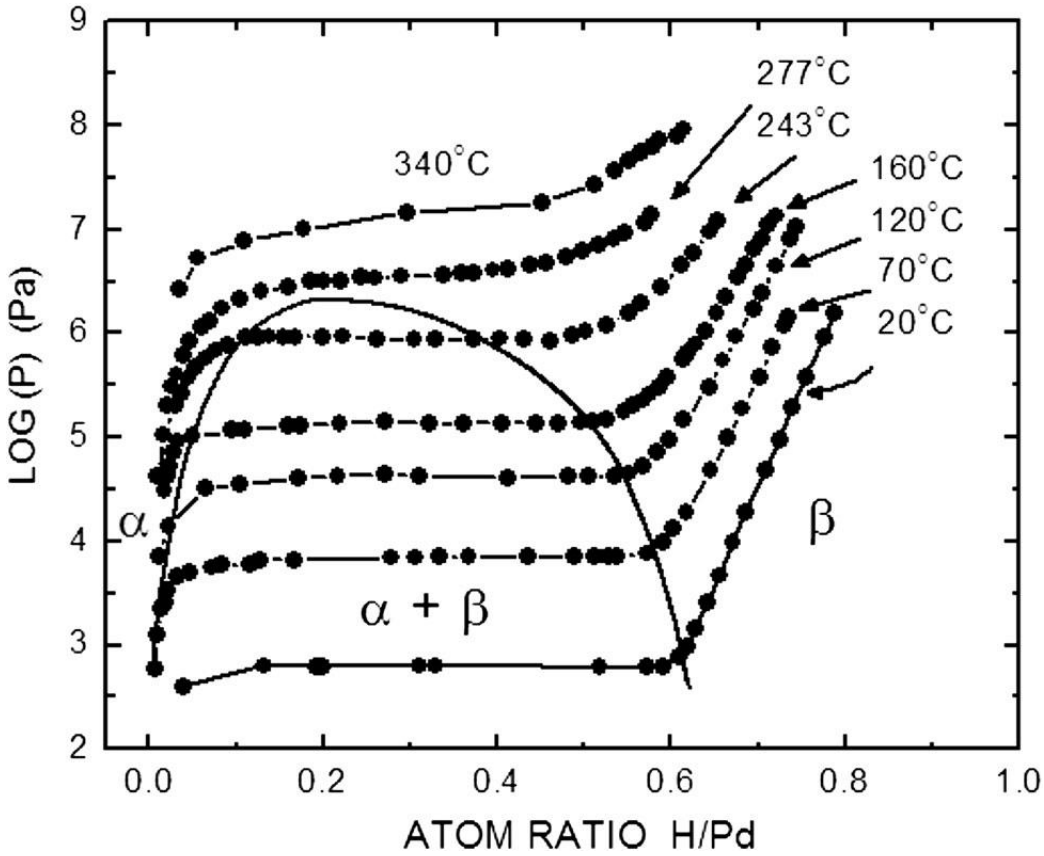
- faza α - roztwór stały, ubogi w wodór
- faza β - roztwór stały, bogaty w wodór



Rysunek 2.4 Struktura Pd – H. Duże czarne (małe szare) sfery reprezentują atomy Pd (H) [51]

Fazy te są izostrukturalne i nieuporządkowane, ponieważ w obu fazach atomy H zajmują przypadkowe pozycje międzywęzłowe ($\frac{1}{2}$, 0, 0) w sieci fcc Pd. Diagram fazowy układu Pd - H przedstawiony jest na rys. 2.5. Oś odciętych przedstawia stężenie wodoru międzywęzłowego jako średni stosunek molowy $c_H = [H]/[Pd]$, natomiast na osi rzędnych przedstawione jest ciśnienie wodoru cząsteczkowego, który otacza kryształ będąc z nim w równowadze termodynamicznej.

Poniżej temperatury krytycznej ~ 570 K, układ Pd – H rozkłada się na fazę α (c_α) i β (c_β). W fazie β, przy T = 300 K i p_{H2} = 500 Pa, tylko około 62% dostępnych miejsc międzywęzłowych jest zajętych przez atomy H. Przejście z fazy α do fazy β jest przejściem pierwszego rodzaju ze zmianą objętości (przy tych wartościach T i p objętość wzrasta o około 11%). Każda krzywa PCT (ang. pressure-composition-temperature) określa stan równowagi, w którym potencjał chemiczny wodoru międzywęzłowego w krysztale wodorku jest równy potencjałowi chemicznemu pojedynczego atomu H utworzonemu w wyniku dysocjacji gazu w zbiorniku [52]. W obszarze współistnienia fazy α i β, eksperymentalne krzywe PCT są prawie poziomymi liniami, z których każda określa ciśnienie w zakresie występowania plateau.



Rysunek 2.5 Diagram fazowy układu Pd – H. Krzywe ciągłe to dane PCT zmierzone podczas ciągłych procesów desorpcji H. Nie pokazano krzywych PCT mierzonych podczas ciągłych testów absorpcji [51]

2.4 Proces absorpcji i desorpcji wodoru w cienkich warstwach

Tworzenie się systemów metal-wodór przebiega inaczej w układach o małych rozmiarach (cienkie warstwy, układy wielowarstwowe z wieloma interfejsami, klastry) niż w materiałach

litych. Cienkie warstwy są to obiekty o rozmiarach nanometrycznych, posiadające istotną zaletę tworzenia wodorków tylko przez zwiększenie częściowego ciśnienia gazowego wodoru (lub chemicznego potencjału). W takich układach tworzenie wodorków może być przeprowadzone nawet w temperaturze pokojowej w krótkim czasie, co jest możliwe ze względu na wysoki współczynnik dyfuzji wodoru (dla Pd wynosi on $3 \cdot 10^{-7} \frac{cm^2}{s}$ w temp. 300 K). Dodatkowo w temperaturze pokojowej procesy relaksacji, takie jak termicznie aktywowane wakanse lub przemieszczanie granic ziaren mogą być zaniedbane, co ułatwia interpretacje danych eksperymentalnych.

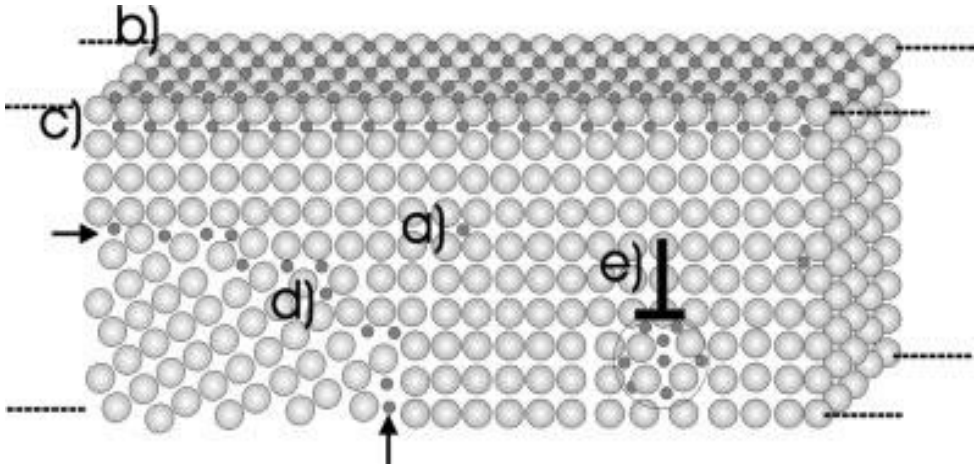
Zgodnie z prawem Sievierta, koncentracja wodoru c_H (określona jako ilość atomów wodoru H przypadająca na atom metalu H/M) wewnątrz metalu jest związana z ciśnieniem gazowego wodoru p_{H2}, wyrażonym przez rozpuszczalność S_0 [28]. Zależność tę przedstawia wzór (2.1):

$$c_H = S_0\sqrt{p_{H2}} \tag{2.1}$$

Powyższy wzór obowiązuje w zakresie niskich stężeń dla wszystkich metali, co najwyżej do stężenia, w którym tworzy się wodorek. To stężenie nazywa się granicą rozpuszczalności. Rozpuszczalność S_0 przyjmuje różne wartości dla różnych metali w postaci stałej. Przykładowo dla itru (Y) rozpuszczalność wynosi 10^{11}, dla palladu (Pd) jest rzędu 10^{-1}, a dla wolframu (W) osiąga bardzo niewielkie wartości rzędu 10^{-20}. Wpływa to oczywiście na koncentracje wodoru w różnych metalach przy tym samym ciśnieniu wodoru (potencjale chemicznym).

Zredukowanie rozmiarów układu do skali nanometrycznej powoduje znaczy wzrost stosunku powierzchni do objętości. Dlatego, w cienkich warstwach obszary powierzchniowe (zazwyczaj jest to jedna lub dwie warstwy atomowe) mogą wykazywać odmienne właściwości w porównaniu do materiału litego i tym samym mogą w istotny sposób modyfikować efektywne właściwości warstw. Na właściwości układów nanometrycznych ma wpływ także ich mikrostruktura i związane z nią wszelkie defekty, takie jak: dyslokacje, wakanse czy granice ziaren. Schematycznie defekty w warstwie o rozmiarach nanometrytcznych pokazane są na rys. 2.6 [28]. Na właściwości układu M - H może wpływać również rodzaj podłoża, które bardzo często jest używane w przypadku takich materiałów.

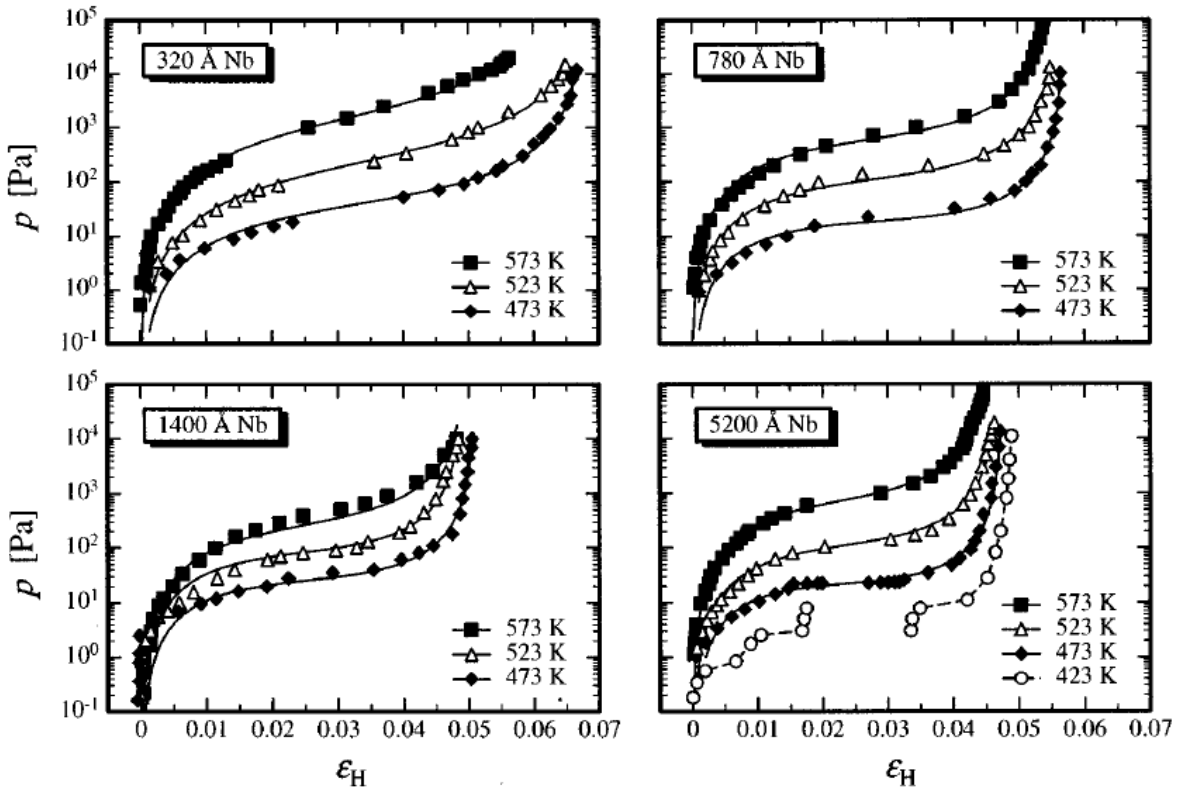
Na powierzchni istnieją specjalne miejsca o niższej energii w których dochodzi do łatwiejszej adsorpcji wodoru. Są one obecne także w bliskim obszarze podpowierzchniowym [53-55]. Rozpuszczalność wodoru blisko powierzchni metalu jest większa niż w jego wnętrzu, dodatkowo zależy ona od krystalograficznej orientacji samej powierzchni. Przykładowo dla palladu o powierzchni (210), obszar podpowierzchniowy może być głęboki na 5-10 monowarstw [56]. Nierówne powierzchnie oferują nawet więcej miejsc dla wodoru, co prowadzi do zwiększonej rozpuszczalności wodoru na powierzchni.



Rysunek 2.6 Schematyczna reprezentacja defektów w nanometrycznej warstwie wraz z różną rozpuszczalnością wodoru w zakresie niskiej koncentracji. Oprócz tradycyjnej rozpuszczalności wodoru w matrycy metalicznej (a), sama powierzchnia (b) i miejsca podpowierzchniowe (c) stanowią pułapkę na wodór. Na granicy dyslokacji (e) ze względu na niedopasowanie sieci pomiędzy warstwą a podłożem, często spodziewany jest cylindrycznie ukształtowany obszar segregacji wodoru. W obszarze granic ziaren (d) wodór jest absorbowany w inny sposób niż w matrycy metalicznej [28]

Cienkie warstwy są zwykle osadzane na podłożach, które są monokryształami, polikryształami lub ciałami amorficznymi. Warunki osadzania (np. użyta technika wytwarzania, temperatura, ciśnienie, energia kinetyczna atomów) i niedopasowanie sieci krystalicznej między warstwą a podłożem wpływają na mikrostrukturę i wewnętrzne naprężenia cienkich warstw. Mikrostruktura rosnących warstw może być bardzo różna. Ziarna warstwy mogą mieć różne rozmiary, od nanokryształów do monokryształów (warstwy epitaksjalne). Cienkie warstwy posiadają zazwyczaj mały rozmiar ziaren i dużą gęstość granic ziaren, co wpływa na rozpuszczalność wodoru. Nawet w warstwach epitaksjalnych, w wyniku niedopasowania stałych sieci warstwy i podłoża, pojawiają się dyslokacje.

Wykresy fazowe cienkich warstw mogą różnić się od wykresów fazowych materiałów litych. Ze względu na elastyczne i elektronowe warunki brzegowe oczekuje się, że granice faz i temperatury krytyczne będą zależeć od grubości warstwy [57]. Na rys. 2.7 przedstawione są izotermy rozpuszczalności czterech epitaksjalnych cienkich warstw Nb (110) o różnych grubościach przykrytych warstwą Pd (111), osadzonych na gładkich podłożach szafirowych Al_2O_3 (1120). Maksymalna zmiana parametru sieci krystalicznej obserwowana w nasyceniu osiąga wartości większe nawet o 6.8% dla najcieńszej warstwy. Pomimo tak dużej zmiany, adhezja warstwy Nb do podłoża musi być nadal wystarczająca, ponieważ nie zaobserwowano odrywania się warstwy od podłoża. Maksymalna zmiana parametru sieci skaluje się do odwrotności grubości warstwy, co wskazuje na silny efekt powierzchniowy. Na podstawie



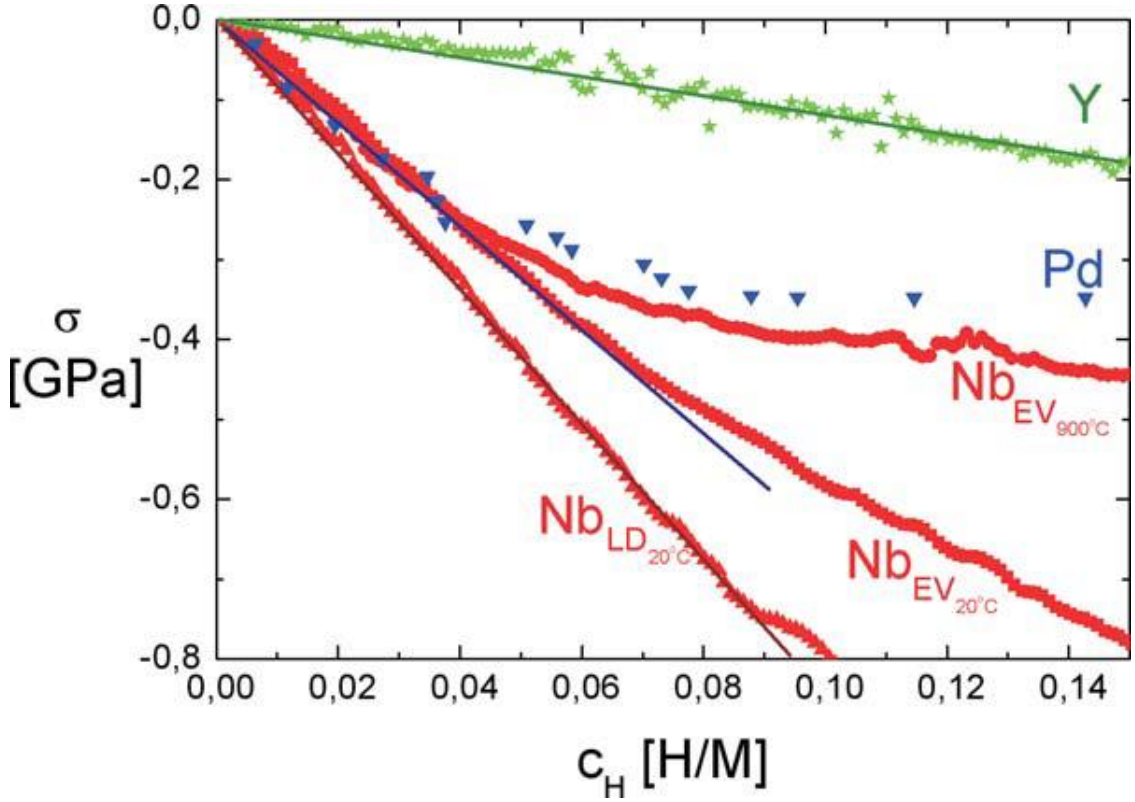
Rysunek 2.7 Izotermy rozpuszczalności wodoru w cienkich warstwach Nb. P_{H2} to zewnętrzne ciśnienie wodoru, a ε_H to względna zmiana parametru sieci. Przerywane linie są dopasowane do punktów danych pomiarowych. W przypadku warstwy o grubości 520 nm izoterma przy 423 K przecina region współistnienia faz a – β [57]

dopasowania krzywych do zmierzonych izoterm można oszacować energie oddziaływań H – H, które zmniejszają się wraz ze zmniejszaniem grubości warstwy w porównaniu z energią interakcji obserwowanych w materiałach litych o ponad 20%. Temperatura krytyczna wykazuje

taką samą zależność od grubości, chociaż wartości te zbliżają się do wartości temperatury krytycznej litych materiałów (444 K) w przypadku grubych warstw. Najprawdopodobniej silna zależność od grubości zarówno energii oddziaływania H – H, jak i temperatury krytycznej wynika z elastycznego warunku brzegowego zapewnianego przez sztywne podłoże [57,58].

Zabel i Weidinger [59] wskazali, że w przypadku warstwy zespolonej (ang. clamped) z podłożem tylko liniowa teoria sprężystości zapewnia właściwe rozszerzenie pozapłaszczyznowe warstwy. Generalnie, warstwa swobodna (ang. free) metalu pod wpływem wodoru rozszerzałaby się we wszystkich trzech kierunkach przestrzennych. Jednak w przypadku warstwy zespolonej z podłożem i absorbującej wodór, rozszerzaniu bocznemu zapobiega adhezja do podłoża. Zatem ściskanie w płaszczyźnie prowadzi do bocznego, ściskającego, dwuosiowego stanu naprężenia. To naprężenie powoduje dodatkowe rozszerzenie poza płaszczyznę w wyniku efektu Poissona.

Wykonano kilka różnych badań eksperymentalnych przy zastosowaniu technik krzywizny podłoża i absorpcji wodoru *in-situ* w celu pomiaru naprężenia ściskającego. Autorzy prac [60], [61] i [62] otrzymali w ten sposób wartości kilku GPa dla warstw Pd - H, Nb - H i Y - H. Podobne wartości naprężenia ściskającego podano w pracach [63, 64]. Naprężenie rośnie, początkowo liniowo, wraz ze stężeniem wodoru. Wyniki eksperymentalne dla warstw Pd - H, Nb - H i Y - H poddanych absorpcji wodoru, metodą elektrochemiczną przedstawiono na rys. 2.8. Liniowy wzrost naprężenia podczas absorpcji wodoru jest zbliżony do wartości uzyskanej przy zastosowaniu teorii sprężystości liniowej dla idealnie zespolonej warstwy ze sztywnym podłożem [28, 60, 61]. Mniejszy wzrost naprężenia jest oczekiwany, gdy obecne są obszary, takie jak granice ziaren lub dyslokacje, które mają inną rozpuszczalność wodoru i lokalnie zwiększoną objętość w porównaniu z siecią krystaliczną metalu. Wykorzystując absorpcję wodoru z fazy gazowej w epitaksjalnych warstwach Nb, Reimer i inni [65] podali niezwykle duży współczynnik rozszerzalności prostopadłej $\varepsilon_H = 0{,}53$ przy stężeniach poniżej 0.02 H/Nb. Jest to około czterokrotność wartości oczekiwanej na podstawie liniowej teorii sprężystości. Wykazano również, że liniowa zależność naprężenia od stężenia wodoru przedstawiona na rysunku 2.8 kończy się przy pewnym stężeniu wodoru [60]. Pundt i inni [66] zaproponowali, że zakres liniowej sprężystości jest określony przez granicę plastyczności w materiału warstwy.



Rysunek 2.8 Zmiana naprężenia ściskającego w zależności od koncentracji wodoru w cienkich warstwach Pd, Nb i Y. Dla małych stężeń wodoru naprężenie ściskające wzrasta liniowo, potwierdzając liniowe zachowanie sprężyste [60,61,66,67]

2.5 Metody wodorowania

W przypadku cienkich warstw najczęściej stosowane są metody absorpcji wodoru z fazy gazowej (przy niskich ciśnieniach), bądź przez zastosowaniu reakcji elektrochemicznej, gdzie dostosowuje się przyłożony potencjał do materiału absorbującego. W warunkach wodorowania z fazy gazowej wodór występuje w postaci molekuły H_2, a w wodnych warunkach elektrochemicznych uwodniony H^+ (elektrolity kwaśne) lub cząsteczka H_2O (elektrolity zasadowe) są źródłem wodoru. Istnieje wiele różnych metod służących zarówno do wprowadzenia wodoru do materiału, jak i pomiaru koncentracji wodoru w metalu po jego absorpcji. Przykładowo, desorpcję grawimetryczną, wolumetryczną i temperaturowo programowaną desorpcję (TPD ang. Temperature-Programmed Desorption) wykorzystuje się do określenia absorpcji gazowego wodoru przez materiały. Techniki grawimetryczne i wolumetryczne są wykorzystywane do pomiaru izoterm sorpcji, które są wykresami

zawartości wodoru lub desorpcji wodoru względem ciśnienia wodoru lub odwrotnie, w ustalonej temperaturze. Natomiast do określenia ilości wodoru desorbowanego z próbki w funkcji temperatury stosuje się metodę TPD lub desorpcji termicznej. Wszystkie wymienione metody można również wykorzystać do określenia kinetyki procesów sorpcji i desorpcji, w zależności od konfiguracji eksperymentu i badanego materiału [68]. Jednakże w tej pracy wykorzystywane są metody absorbcji wodoru z fazy gazowej oraz elektrochemicznie, wobec tego przedstawione zostaną podstawowe procesy zachodzące przy używaniu tych właśnie metod.

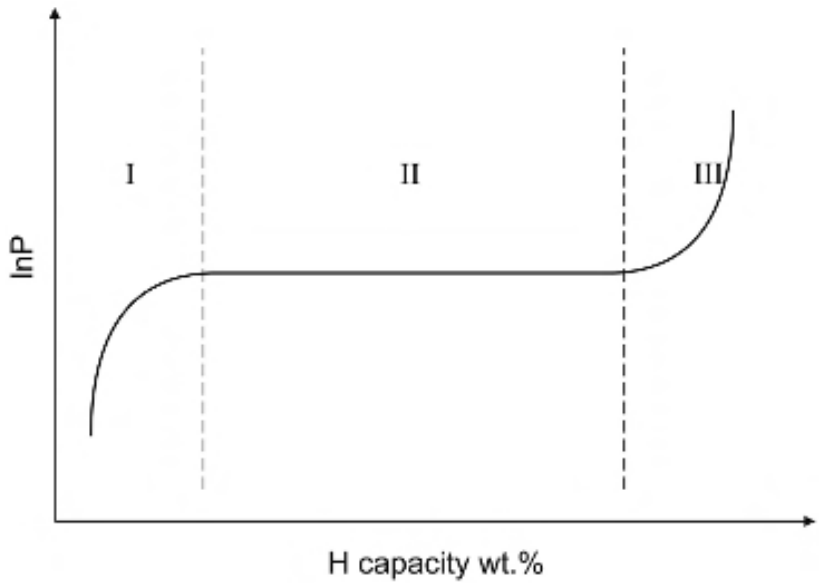
Ze względu na charakter reakcji obejmującej absorpcję i desorpcję wodoru w materiałach, najczęstszą metodą wprowadzania i usuwania wodoru jest regulacja temperatury i ciśnienia. W danej temperaturze, stosując ciśnienie wodoru powyżej ciśnienia równowagi p_{eq} fazy wodorku, wodór może być wprowadzany do materiałów. Natomiast, przy ciśnieniu poniżej ciśnienia równowagi, wodór jest uwalniany z materiału. Jedną z wad takiego podejścia jest fakt iż, w warunkach roboczych absorpcji/desorpcji wodoru ciśnienie p_{eq}, które określa ciśnienie pod jakim wodór jest absorbowany bądź desorbowany przez materiał, nigdy nie ma stałej wartości, ale zawsze rośnie/maleje ze względu na ciepło powstające w wyniku reakcji wodoru z materiałem sorpcyjnym. Używano także innych metod do przeprowadzenia procesów sorpcji/desorpcji w litych materiałach absorbujących wodór. Przykładem są: techniki laserowe, promieniowanie mikrofalowe, lub ultradźwiękowe. Jednakże, oprócz metody elektrochemicznej, wszystkie inne wiązały się z bezpośrednim bądź pośrednim wytwarzaniem ciepła [40].

2.5.1 Wodorowanie z fazy gazowej

W procesie wodorowania z fazy gazowej, absorpcja wodoru zależy od fizycznych (właściwości elektronowe i struktura powierzchni) i chemicznych (stopień utlenienia oraz obecność bądź brak adsorbatów i tlenków) właściwości powierzchni metalicznej i temperatury, w której zachodzi proces.

W celu uzyskania wiedzy o właściwościach materiału w zakresie absorpcji wodoru z gazu należy wykonać pomiary termodynamiczne. W takim wypadku wykonywane są pomiary, w których uzyskuje się izotermy ciśnienia - transmisji (PTI - ang. pressure transmission

isotherms) lub krzywe ciśnienia - składu - temperatury (PCT - ang. pressure–composition–temperature). Istnieje wiele metod wyznaczania PCT. Jedną z nich jest metoda wolumetryczna wykorzystująca aparaturę typu Sieverta. To urządzenie jest najczęściej wyposażone w skalibrowane i termostatowane objętości i manometry. Aparatura typu Sieverta to urządzenie, które mierzy zmiany ciśnienia gazu (w tym przypadku H_2) w komorze reakcyjnej. Zmiany ciśnienia odpowiadają zmianom stężenia wodoru w badanym materiale w danej temperaturze [69,70]. Typowa krzywa PCT przedstawiona jest na rys. 2.9.



Rysunek 2.9 Schematyczny wykres ciśnienie – stężenie – temperatura (PCT): (I) obszar fazy α, (II) obszar mieszaniny faz α + β, (III) obszar fazy β [31]

Pierwszy obszar (oznaczony jako I) odpowiada początkowemu rozpuszczeniu wodoru w materiale, w wyniku czego powstaje stały roztwór wodoru w matrycy metalicznej fazy α. Wraz ze wzrostem ciśnienia wodoru i stężenia wodoru w metalu obserwuje się zarodkowanie i wzrost nowej fazy β wodorku metalu. Drugi obszar (oznaczony jako II), który jest obszarem plateau, odpowiada współistnieniu fazy α roztworu stałego i fazy β wodorku metalu. Obszar ten jest najważniejszy ze względu na właściwości magazynowania wodoru, ponieważ długość plateau dostarcza informacji o tym, ile H_2 można zmagazynować odwracalnie bez dużych zmian ciśnienia. W ostatnim obszarze (oznaczonym jako III) faza α jest całkowicie przekształcona w fazę β [31, 69].

Wykonując pomiary tego typu ważne jest, aby prawidłowo dobrać ciśnienie pomiarowe, aby nie przeoczyć ważnych punktów na krzywej absorpcji i desorpcji. Ponadto ważne jest

również określenie warunku otrzymania ciśnień równowagowych. Z krzywych PCT można odczytać takie informacje jak [31]:

- czy badany materiał aktywnie absorbuje w danej temperaturze,
- ciśnienie plateau,
- czy obecny region plateau jest płaski czy nachylony,
- obecności histerezy między krzywymi absorpcji i desorpcji,
- ilość wodoru jaką może zdesorbować materiał w danej temperaturze,
- czy proces absoprcji/desorpcji jest odwracalny.

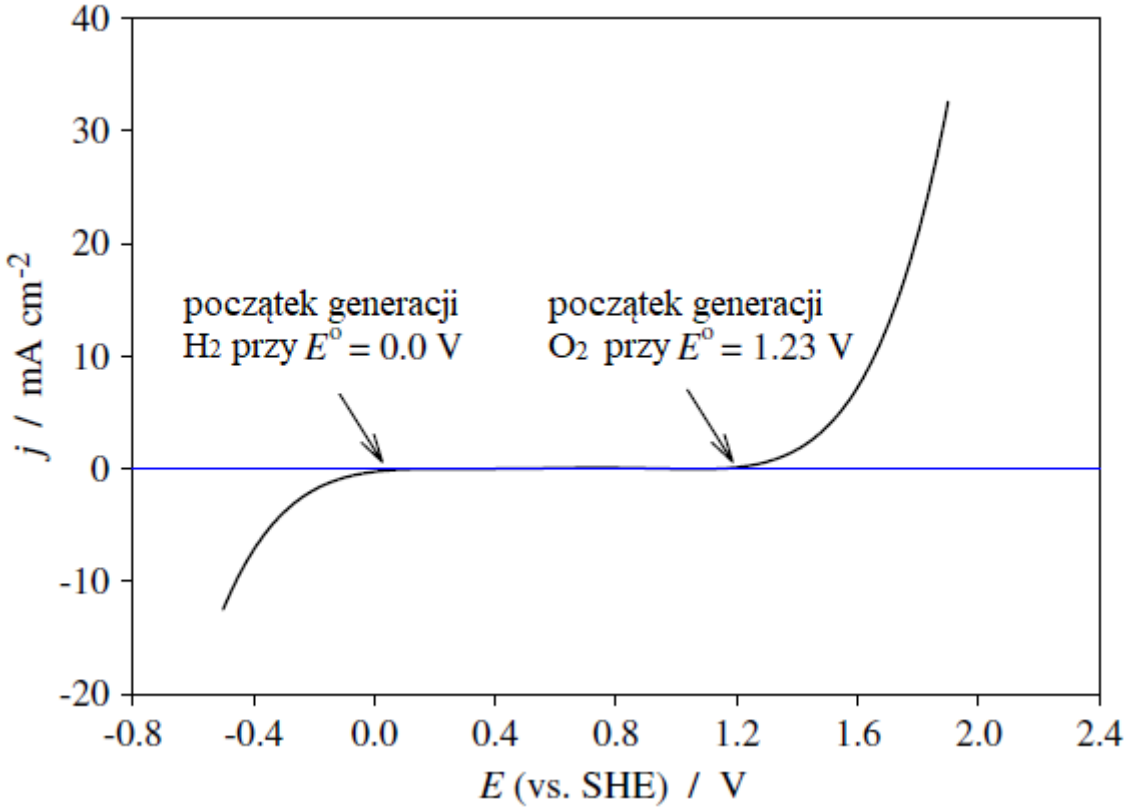
Do badania kinetyki procesu wodorowania materiału można również użyć aparatury Sieverta [31]. Pomiar taki pokazuje, jak zmienia się w czasie ciśnienie wodoru w komorze reakcyjnej. Uzyskuje się dzięki temu informacje o obecności lub braku czasu inkubacji absorpcji. Materiały o dobrej kinetyce absorbują wodór bez czasu inkubacji. Istotny jest również czas uzyskania ciśnienia równowagowego, w którym materiał zaabsorbował maksymalną ilość wodoru.

2.5.2 Wodorowanie metodą elektrochemiczną

Kolejnym podejściem przeprowadzenia absorpcji/desorpcji wodoru w materiałach metalicznych jest metoda elektrochemiczna. Ma ona zastosowanie głównie w przypadku wodorków o wysokiej odporności na korozję alkaliczną. Ogólnie rzecz biorąc, elektrosorpcję wodoru można przeprowadzić z kwaśnych bądź zasadowych roztworów wodnych, jak również z roztworów niewodnych, które autodysocjują prowadząc do tworzenia protonu. Roztwory niewodne muszą być zdolne do rozpuszczania kwasów zawierających wodór, które z kolei służą jako źródło protonu. Elektrochemiczna absorpcja/desorpcja wodoru polega na utlenianiu i redukcji silnego elektrolitu (np. KOH) w celu wytworzenia atomów wodoru, które są bezpośrednio absorbowane przez stop metalu (M) tworząc następnie wodorek (MH) [40].

Reakcja wydzielania wodoru (HER, ang. hydrogen evolution reaction), nazywana również elektrolitycznym generowaniem wodoru i elektrochemiczną adsorpcją H (elektrosorpcja H) to jedne z najlepiej zbadanych procesów elektrochemicznych. Są nie tylko interesujące naukowo, ale także bardzo istotne dla dalszego rozwoju badań w tej dziedzinie. Badania nad elektrosorpcją i absorpcją HER na elektrodach metalicznych (jednoskładnikowych

i wieloskładnikowych) mają ogromne znaczenie dla współczesnej elektrochemii fizycznej. W procesie elektrosorpcji, pierwszym etapem jest wytwarzanie zaadsorbowanego wodoru (H_{ads}), który następnie przechodzi międzyfazowy transfer do stanu podpowierzchniowego, tworząc podpowierzchniowy wodór (H_{ss}), by ostatecznie stać się wodorem absorbowanym (H_{abs}). Zaabsorbowany wodór, dyfunduje do wnętrza metalu, a procesem steruje gradient stężenia H_{abs} (gradient stężenia powoduje gradient energii Gibbsa). Ponieważ proces obejmuje kilka etapów, jeden z nich jest najwolniejszy i ogranicza ogólną szybkość reakcji. Sekwencja ta jest odwracalna w trakcie procesu desorpcji wodoru [71].



Rysunek 2.10 Typowa krzywa polaryzacji dla dowolnej elektrody z metalu szlachetnego w wodnym kwaśnym roztworze elektrolitu o aktywności protonu $a_{H^+} = 1.00$. Potencjał elektrody pracującej jest przyjęty względem standardowej elektrody wodorowej. Krzywa polaryzacji przedstawia regiony powstawania H_2 i O_2 (zaadoptowano z [71])

Typowa krzywa polaryzacji dla dowolnej elektrody z metalu szlachetnego w wodnym kwaśnym roztworze elektrolitu przedstawiona jest na rys. 2.10. Zakłada się, że aktywność uwodnionego protonu (a_{H+}) w elektrolicie wynosi 1.00; standardowa elektroda wodorowa służy jako elektroda odniesienia; lotność gazowego H_2 (f_{H2}) przechodzącego przez elektrodę

odniesienia wynosi 1.00 (roztwór elektrolitu jest nasycony rozpuszczonym H_2); oraz materiał elektrody jest stabilny chemicznie i mechanicznie, i nie podlega żadnym reakcjom wtórnym, takim jak rozpuszczanie elektrody lub tworzenie grubej warstwy tlenku. W tych warunkach wytwarzanie H_2 rozpoczyna się przy $E^{\circ}_{H^+/H_2} = 0.00\,V$, pod warunkiem, że H_2 również przechodzi przez elektrodę roboczą, tak że równowaga reprezentowana przez parę redoks H^+/H_2 (równanie 2.2) i opisywana równaniem Nernsta (równanie 2.3) jest zachowana [71].

$$H^+ + e^- = \frac{1}{2} H_2 \tag{2.2}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} ln \frac{\sqrt{f_{H_2}}}{a_{H^+}} \tag{2.3}$$

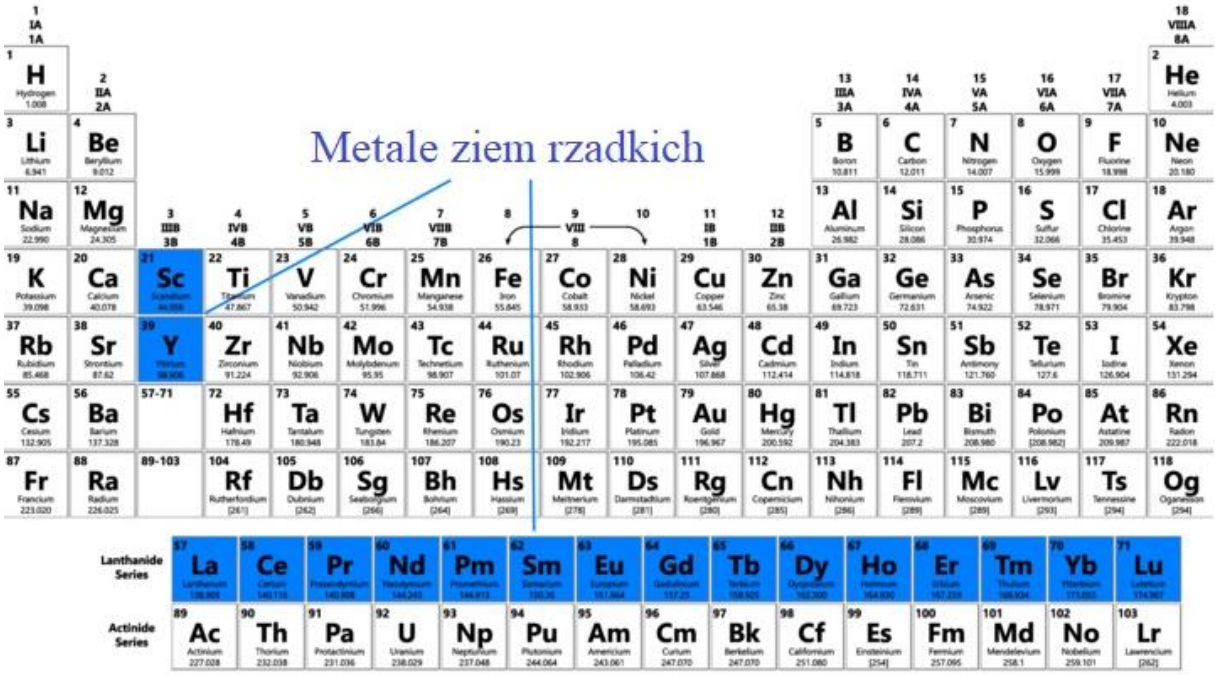
Wraz ze stopniowym zmniejszaniem przyłożonego potencjału od 0.00 V do wartości ujemnych, generowany jest H_2, a gęstość prądu związana z procesem jest rzędu $mAcm^{-2}$. Zastosowanie potencjału ujemnego oznacza odejście od stanu równowagi do stanu nierównowagi, przy którym H_2 jest generowany z ustaloną prędkością. Gęstość prądu w zakresie potencjału 0.00 – 1.23 V, czyli elektrochemiczne okno stabilności H_2O, powinna być bliska zeru.

3. Wodorki metali ziem rzadkich

W tym rozdziale przedstawione zostaną metale ziem rzadkich (pierwiastki ziem rzadkich, REE – ang. *rare earth elements*). Dwa z nich (itr oraz gadolin), które są tematem niniejszej pracy będą opisane dokładniej. W dalszej części pracy zostaną przedstawione także układy jakie itr oraz gadolin tworzą podczas absorpcji wodoru oraz wywołane nią przejścia fazowe, zmiany właściwości elektrycznych jak i optycznych.

3.1 Metale ziem rzadkich

Pierwiastki ziem rzadkich to grupa siedemnastu pierwiastków chemicznych, które występują razem w układzie okresowym (rys 3.1). Grupa składa się z itru (Y) i 15 lantanowców (lantanu, ceru, prazeodymu, neodymu, prometu, samaru, europu, gadolinu, terbu, dysprozu, holmu, erbu, tulu, iterbu i lutetu). Skand występuje w większości złóż pierwiastków ziem rzadkich i czasami jest klasyfikowany jako pierwiastek ziem rzadkich. Wszystkie pierwiastki ziem rzadkich to metale, dlatego ta grupa jest często określana jako „metale ziem rzadkich". Metale te mają wiele podobnych właściwości, co często powoduje, że występują razem w osadach geologicznych. Metale ziem rzadkich spotykane są zazwyczaj w formie węglanów, tlenków, fosforanów i krzemianów i koncentrują się zwykle w skorupie ziemskiej. Metale ziem

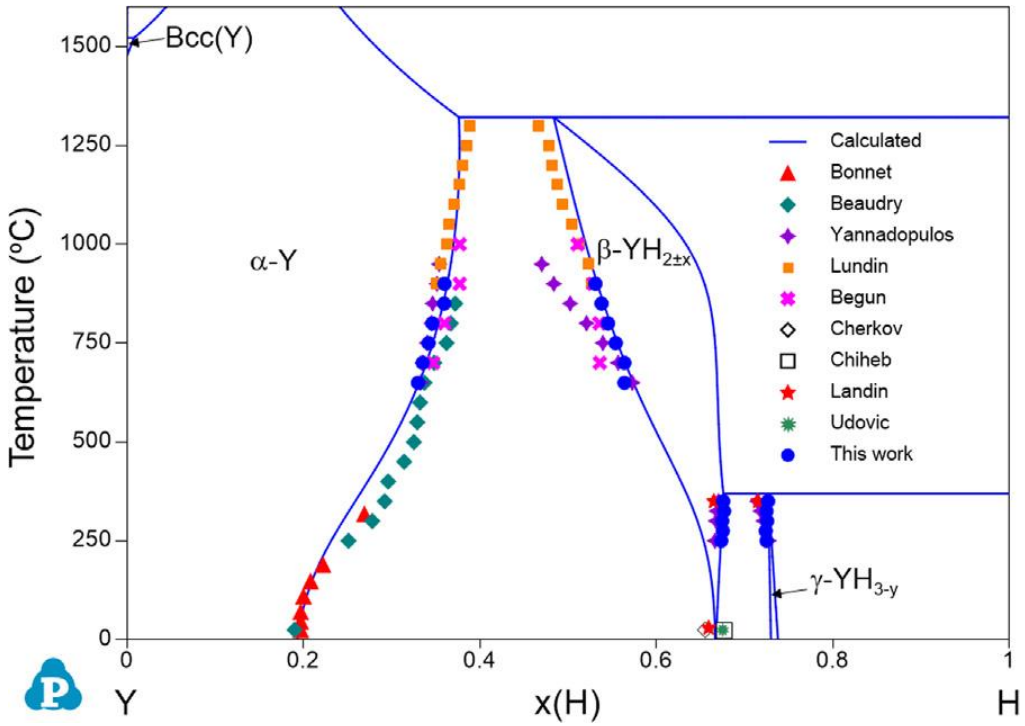


Rysunek 3.1 Układ okresowy pierwiastków z zaznaczonymi na niebiesko metalami ziem rzadkich [72]

rzadkich i ich stopy są używane w wielu urządzeniach, z których korzystamy na co dzień. Są to między innymi: pamięci komputerowe, DVD, akumulatory, telefony komórkowe, katalizatory, magnesy, oświetlenie fluorescencyjne i wiele innych.

3.2 Układ itr–wodór (Y – H)

Spośród różnych układów metal-wodór, metale ziem rzadkich takie jak: skand, itr i lantan są przedmiotem szczególnego zainteresowania ze względu na zdolność do absorpcji do trzech atomów wodoru na atom metalu [73]. Binarny układ itr-wodór (Y – H) zyskał duże zainteresowanie zarówno w środowisku akademickim, jak i przemysłowym, ze względu na potrzebę rozwoju nowych i czystych technologii energetycznych. Zmiana właściwości optycznych cienkich warstw Y w wyniku absorpcji wodoru pozwala tworzyć widoczne dla oka efekty, które mogą być wykorzystane w czujnikach wodoru. Itr, podobnie jak większość REE, w temperaturze pokojowej posiada strukturę hcp (struktura heksagonalna gęstego upakowania) o symetrii P63mmc ze stałymi sieciowymi a = 3.3648 Å i c = 5.732 Å [74,75], natomiast w temperaturze 1478 °C następuje przejście fazowe do układu bcc (układ regularny przestrzennie centrowany) .



Rysunek 3.2 Obliczony binarny diagram fazowy Y-H przy 101325 Pa w porównaniu z niektórymi pomiarami eksperymentalnymi [78]

Wykres fazowy układów REE – H składa się z trzech zasadniczych faz w zależności od stężenia wodoru. Układ Y – H posiada diagram fazowy, który jest nieco podobny do diagramu fazowego wodorków ciężkich metali ziem rzadkich (np. Gd – H, czy Er – H) [76,77]. Obliczony teoretycznie diagram fazowy układu Y – H w porównaniu z niektórymi wartościami eksperymentalnymi przedstawiony jest na rys. 3.2.

W wyniku reakcji itru z wodorem tworzą się wodorki o ogólnym wzorze YH_x , gdzie $0 < x < 3$ (x – ilość atomów wodoru przypadająca na jeden atom itru). W zależności od stężenia wodoru w metalicznym Y możemy wyróżnić 3 fazy:

- przy $x \leq 0.24$ – faza α, stały roztwór wodoru w itrze o strukturze hcp,
- przy $0.24 < x \leq 2.1$ – faza β (oznaczana jako YH_2) o strukturze fcc (układ regularny ściennie centrowany),
- przy $2.1 < x \leq 3$ – faza γ (oznaczana jako YH_3) o strukturze hcp.

Dla każdej fazy istnieją dwa międzywęzłowe miejsca tetraedryczne (T) i jedno międzywęzłowe miejsce oktaedryczne (O) na atom Y. Wodór zajmuje zarówno miejsca międzywęzłowe T i O w wodorkach, natomiast w fazie roztworu stałego tylko miejsca T.

3.2.1 Faza α

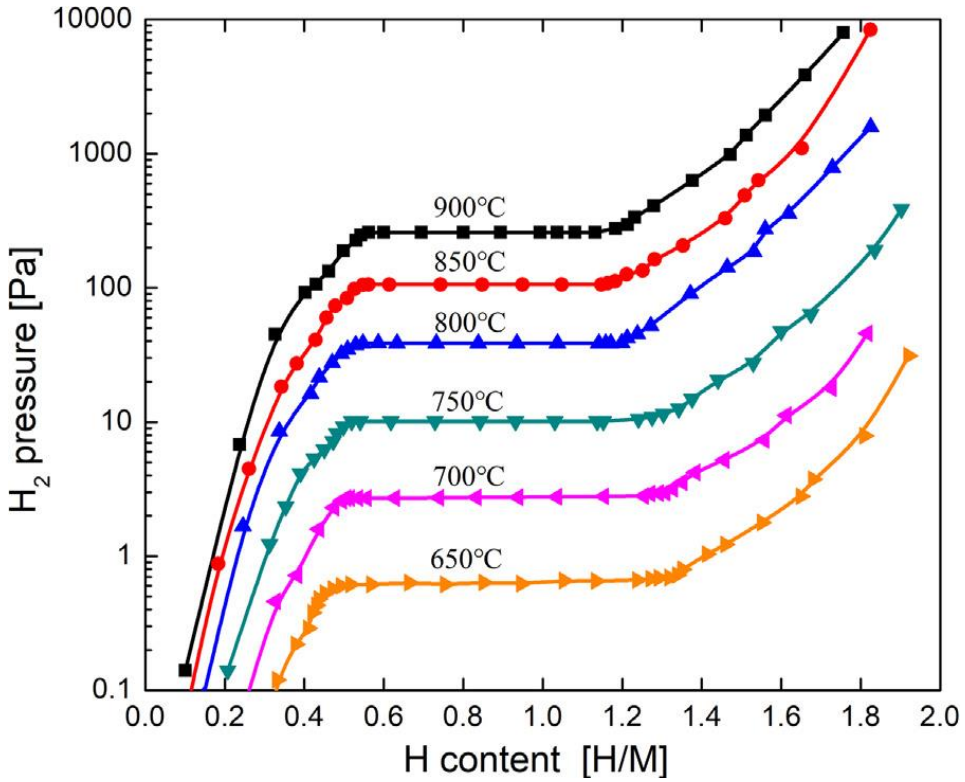
Przy niskich stężeniach (faza α) wodór w metalach REE można opisać jako gaz sieciowy, w którym atomy wodoru są rozmieszczone w międzywęzłowych miejscach sieci metalicznej gospodarza z symetrią tetraedryczną (miejsca T). Szczególnie intrygującą cechą jest to, że w roztworach stałych (faza α–Y) może dochodzić do bardzo wysokiego stężenia atomowego (H/Y = 0.24) nawet w temperaturze pokojowej [75]. W tej fazie roztworu stałego, Y pozostaje metaliczny.

Z pomiarów eksperymentalnych na monokryształach α–YD_x [79], oraz α–ScD_x [80], ustalono, że atomy wodoru zajmują głównie miejsca T w całym mierzonym zakresie temperatur, od 4 K do 300 K. Eksperymenty z quasi-elastycznym rozpraszaniem neutronów [81] i badania magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) [82] w wysokich temperaturach potwierdziły zajmowanie miejsc T w całej domenie istnienia fazy. Atomy wodoru w kilku układach α – REHx mają tendencję do organizowania się w niskich temperaturach. Faza α – Y,

organizuje się poniżej 400 K. W ramach uporządkowanej tzw. fazy α*, drugi sąsiad pary H–H tworzy się wzdłuż heksagonalnej osi c, otaczając atom REE. Pary te następnie kondensują w quasi-liniową „zygzakowatą" linię równoległą do osi-c, która oddziałuje odpychająco, tworząc w ten sposób trójwymiarową superstrukturę w sieci metalicznej [17]. Niskotemperaturowa faza α* roztworu stałego o uporządkowanej strukturze krótkiego zasięgu jest metastabilna.

3.2.2 Faza β

Po przekroczeniu stężenia wodoru (H/Y = 0.24) zaczyna wytrącać się niestechiometryczna faza β. Podczas gdy większość metali REE krystalizuje w strukturze hcp, wszystkie diwodorki trójwartościowych metali REE przekształcają się w strukturę sześcienną Fm3m typu CaF_2, w której wszystkie tetraedryczne miejsca międzywęzłowe sieci metalicznej fcc są wypełnione wodorem. W trakcie przejścia między fazą α a fazą β następuje więc przejście strukturalne, któremu towarzyszy wzrost stałej sieci wzdłuż osi c zwykle o około 5%. Całkowita transformacja do fazy $YH_{1.9}$ zakończona jest przy stężeniu wodoru $x = 1.9$. W tej fazie diwodorek itru posiada wyższą przewodność elektryczną niż czysty metaliczny itr. Dodatkowo



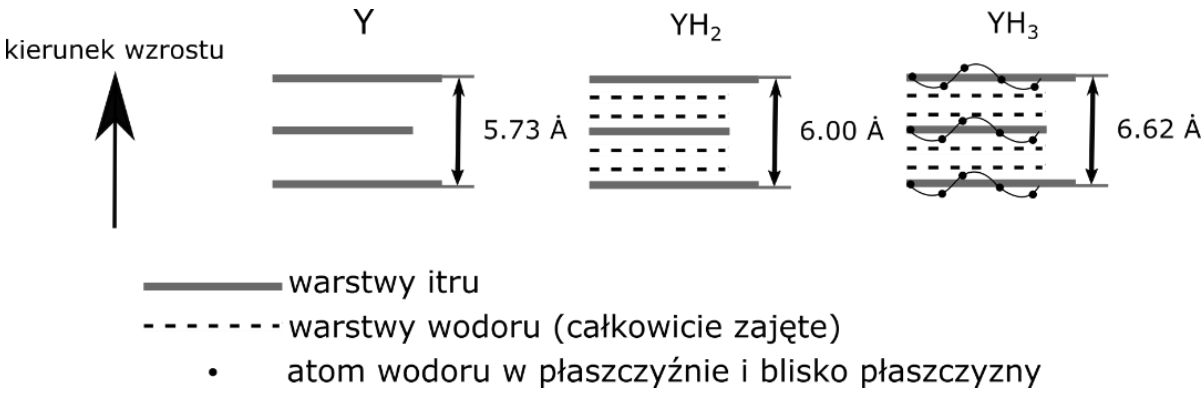
Rysunek 3.3 Izotermy skład- ciśnienie mierzone od 650 ° C do 900 ° C podczas absorpcji wodoru w Y dla H/Y = 0.0-2.0 (od α-Y do β-$YH_{2\pm x}$) [78]

w przypadku polikrystalicznych warstw Y, w niewielkim przedziale stężenia wodoru $1.9 \leq x \leq 2.1$ następuje zmiana przepuszczalności optycznej w wąskim zakresie światła widzialnego (620nm – 770nm) [83], co można zinterpretować za pomocą konwencjonalnych, samozgodnych obliczeń struktury pasmowej [84].

Izotermy skład-ciśnienie w zakresie od czystego metalicznego Y do fazy diwodorku YH_2 mierzono w różnych temperaturach od 650°C do 900°C [78]. Jak pokazano na rys 3.3, dla każdej temperatury zaobserwowano dobrze zdefiniowane plateau odpowiadające transformacji z α–Y do $\beta–YH_{2\pm x}$. Szerokość plateau zmniejsza się stopniowo wraz ze wzrostem temperatury, wskazując na zmianę obszaru dwufazowego $\alpha–Y/\beta–YH_{2\pm x}$. Powyższe cechy wskazują na zdecydowane podobieństwo do układów ciężkich ziem rzadkich z wodorem, w szczególności systemów Gd – H i Dy – H.

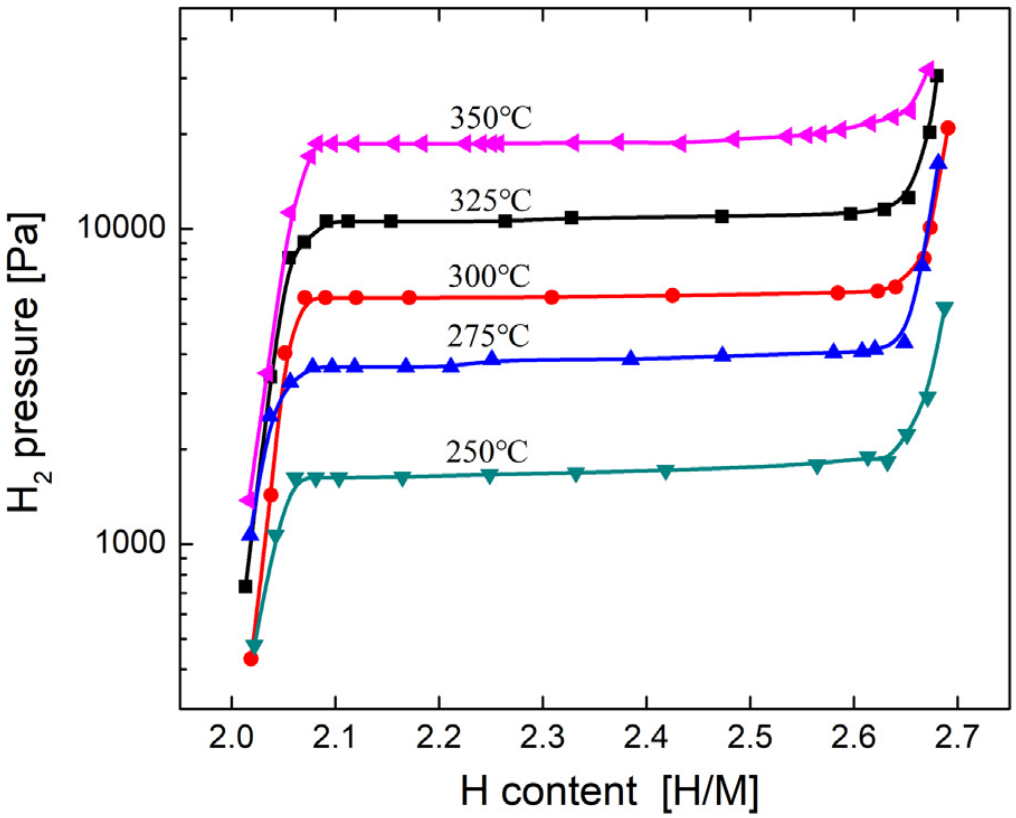
3.2.3 Faza γ

Wszystkie metale REE (poza dwuwartościowymi lantanowcami oraz systemami La – H, Ce – H i Pr – H, które zachowują swoją regularną symetrię kubiczną) przechodzą drugą przemianę fazową do heksagonalnej fazy γ przy wyższych stężeniach wodoru. W fazie γ, itr przyjmuje znowu strukturę hcp ze strukturą krystaliczną HoD_3. Atomy metalu odzyskują swoją sekwencję upakowania ABAB, podczas gdy ciasno upakowane płaszczyzny są jeszcze bardziej rozsuwane. Powoduje to zwiększenie stałej sieci o około 15% (stałe sieciowe dla YH_3 wynoszą $a = 3.672$ Å, $c = 6.659$ Å [85]). Struktura HoD_3 fazy $\gamma–YH_3$ wywodzi się ze struktury hcp, w której wszystkie miejsca T są zajęte przez wodór. W przypadku itru i ciężkich REE, faza β ma właściwości metaliczne, które stopniowo zanikają, gdy układ zbliża się do fazy γ. Dodatkowo triwodorek YH_3 wykazuje właściwości półprzewodnikowe z przerwą energetyczną równą 1.8 eV. Natomiast przy stężeniu wodoru x > 2.6 wodorek itru staje się transparentny dla światła w całym zakresie widzialnym. Wzrost stałej sieci krystalicznej Y, związany ze zmianą strukturalną przedstawiony jest schematycznie na rys. 3.4. Pomiędzy dowolnymi dwoma kolejnymi płaszczyznami itru (linie ciągłe) rozmieszczone są cztery płaszczyzny wodorowe. Dwie płaszczyzny z tetragonalną symetrią w których miejsca T są w pełni zajęte, tak jak w fazie YH_2 (linie przerywane). Falista modulacja atomów wodoru zajmujących miejsca O w pobliżu płaszczyzny metalu powoduje powstanie trzech kolejnych płaszczyzny, z których każda jest wypełniona jedną trzecią pozostałych atomów wodoru (linia falista) [17].



Rysunek 3.4 Wzrost stałej sieci krystalicznej Y. Wzdłuż osi-c płaszczyzny itru i płaszczyzny wodoru tworzą układ warstwowy (zaadoptowano z [17])

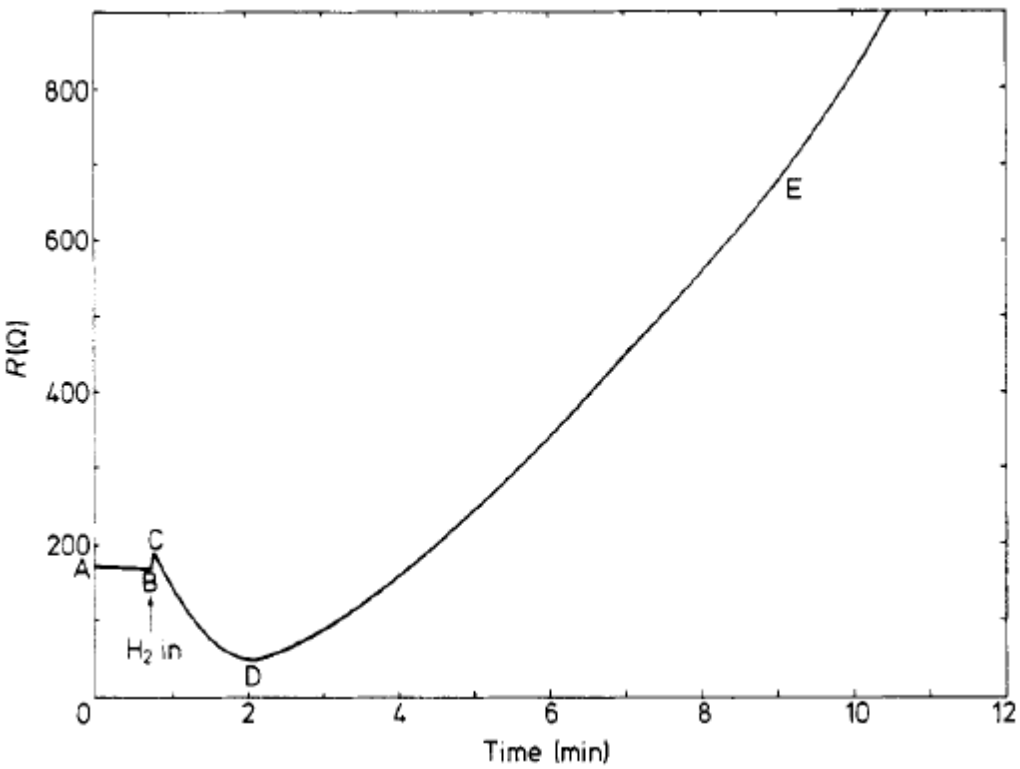
Analiza krzywych skład-ciśnienie przedstawionych na rys 3.5, przeprowadzonych przy przejściu z fazy β do fazy γ pozwala zaobserwować jedno płaskie plateau między H/Y od 2.03 do 2.64 dla każdej mierzonej temperatury (od 50 °C do 350 °C, powyżej tej temperatury faza triwodorku stawała się niestabilna), co odpowiada obszarowi dwufazowemu. Wyższy odsetek wolnych miejsc w hipostechiometrycznym YH_3 wydaje się być charakterystyczną różnicą w porównaniu z innymi triwodorkami metali REE [78].



Rysunek 3.5 Izotermy skład-ciśnienie mierzone od 250 °C do 325 °C dla H/Y = 2.0-3.0 (od β-$YH_{2\pm x}$ do γ-YH_{3-y}) [78]

3.2.4 Elektronowe i optyczne właściwości

Elektronowe i optyczne właściwości układu Y – H zależą silnie od stężenia wodoru. Rezystancja elektryczna, która zależy od nośników elektrycznych i ich ruchliwości, jest dobrym przykładem dla zilustrowania zmian w konfiguracji elektronowej tego układu.



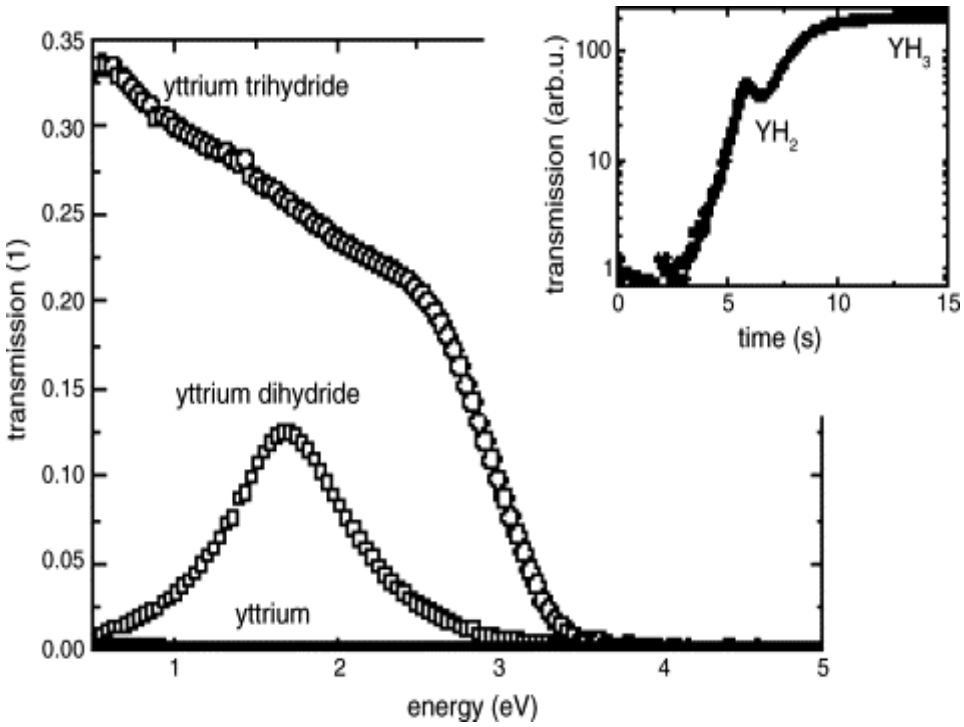
Rysunek 3.6 Zmiana oporu elektrycznego warstwy Y o grubości 450 Å w trakcie absorpcji wodoru [85]

Na rysunku 3.6 przedstawiono zmianę oporu elektrycznego warstwy Y o grubości 450 Å w trakcie absorpcji wodoru [85]. Linia A–B przedstawia rezystancje warstwy metalicznego itru tuż po zakończeniu procesu nanoszenia. Wodór wpuszczono w punkcie B, a zmiana rezystancji w funkcji czasu od punktu B pokazuje rozwój różnych faz w układzie Y – H. W punkcie B rezystancja szybko wzrasta do punktu C, który odpowiada metalicznej fazie α-Y, zanim przejdzie jakąkolwiek reakcję chemiczną. Fakt, że rezystancja wzrasta od punktu B do C, wydaje się sugerować, że wodór występuje jako anion w sieci metalicznej. Każdy atom wodoru pobiera jeden elektron z metalicznego pasma przewodnictwa, co powoduje spadek przewodnictwa elektrycznego. Od punktu C tworzy się kubiczna faza diwodorku YH_2, która charakteryzuje się mniejszą rezystancją niż metaliczna faza α-Y. Rezystancja zaczyna więc spadać z czasem, wraz ze wzrostem stężenia wodoru. Spadek ten wynosi około 20%. Obszar

minimalnej rezystancji (punkt D) można zatem wytłumaczyć obecnością w warstwie, fazy diwodorku YH_2 o wysokiej przewodności. Kiedy Y jest uwodorniony do fazy β, dwa atomy H na komórkę dodają do układu dwa dodatkowe elektrony. Pasma wodoru 1s hybrydyzują z pasmem Y-4d5s, prowadząc do dwóch pasm leżących kilka eV poniżej poziomu Fermiego, z których każde zawiera dwa elektrony. Elektron pozostały w paśmie przewodnictwa odpowiada za metaliczny charakter dwuwartościowych układów REE-H_2. Chociaż gęstość nośników spada do jednej trzeciej, rezystancja silnie maleje. Diwodorek YH_2 jest lepszym przewodnikiem niż czysty metaliczny Y, głównie ze względu na zmniejszone sprzężenie elektron-fonon. Od punktu D rezystancja zaczyna rosnąć. Dzieje się tak z powodu absorpcji dodatkowego wodoru. Dalsza absorpcja wodoru ostatecznie prowadzi do powstania fazy triwodorku YH_3 o dużej rezystancji, większej nawet o kilka rzędów wielkości w stosunku do czystego Y. W tym momencie następuje przejście metal-półprzewodnik. W fazie triwodorku YH_3 zaobserwowano logarytmiczną dywergencję rezystancji elektrycznej [86]. To zachowanie można wyjaśnić zakładając warstwową superstrukturę niestechiometrycznej fazy $YH_{3-\gamma}$, gdzie przewodzące warstwy o niższym stężeniu wodoru zapewniają przewodnictwo metaliczne. Innymi słowy, słaba lokalizacja 2D warstw przewodzących może być odpowiedzialna za tę niezwykłą zależność rezystancji elektrycznej od temperatury. Rezystancja elektryczna w obszarze A-B (α-Y) i wokół punktu D na rysunku 3.6 wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, podczas gdy rezystancja maleje wraz ze wzrostem temperatury dla warstw utrzymywanych w atmosferze wodoru przez długi czas [85].

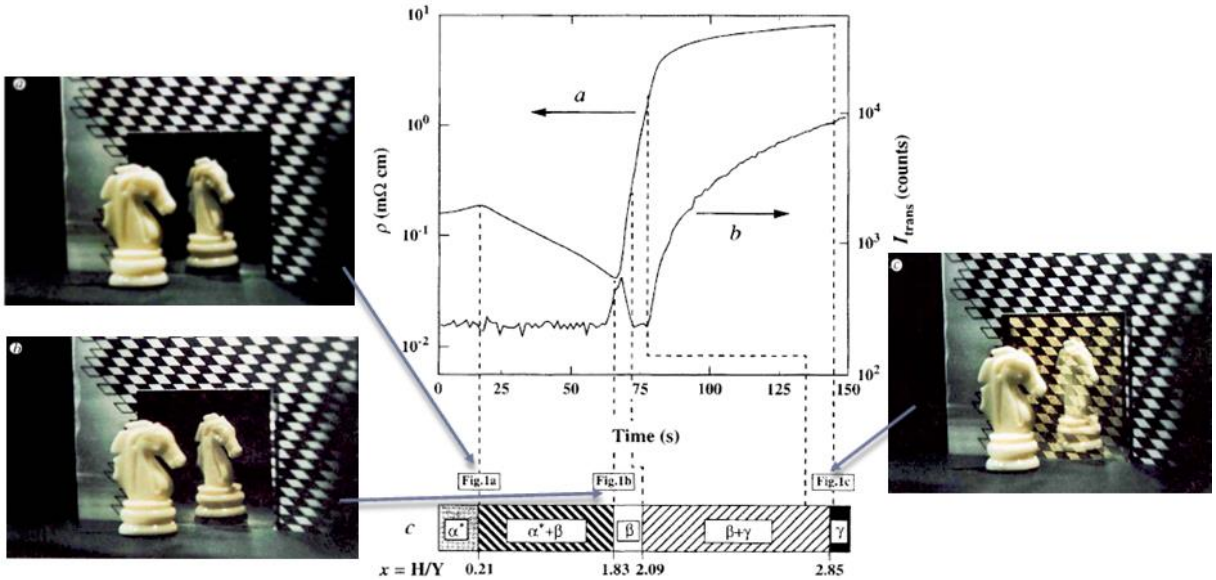
Zmiana właściwości optycznych w metalicznym Y pojawia się dopiero przy wyższych stężeniach wodoru, gdy Y znajduje się w fazie β. W fazie α, jeśli chodzi o właściwości optyczne, nie ma znaczących zmian [87,88]. Próbka pozostaje lśniąco metaliczna, odbijająca światło. Badania spektroskopii optycznej przeprowadzone przez Kremersa i współpracowników [87] ujawniły wzrost transmitancji w polikrystalicznych warstwach YH_x dla stężeń pomiędzy $1.7 < x < 2.1$. Próbki stały się częściowo przezroczyste w czerwonej części widma widzialnego dla fotonów w zakresie energii od 1.6 eV do 2 eV. Poniżej 1.5 eV nie ma transmisji, ponieważ większość fotonów jest odbijana przez gaz elektronowy metalu. Pomiędzy 1.5 eV a 2 eV nie ma ani silnego odbicia, ani silnej absorpcji. Począwszy od $x = 2.75$ transmisja rośnie w całym zakresie widzialnym. Dla wszystkich stężeń powyżej $x = 2.75$ transmisja maleje monotonicznie wraz ze wzrostem energii fotonu. Odpowiednie

widmo pokazano na rys. 3.7, gdzie przedstawiono wyniki pomiarów optycznej transmisji warstwy Y o grubości 100 nm przykrytej warstwą Pd poddanej wodorowaniu [87]. Faza diwodorku YH_2 odpowiada pierwszemu maksimum transmisji na krzywej wodorowania (około 6 s na małym wykresie z rys. 3.7).



Rysunek 3.7 Widma transmisji optycznej warstwy 100 nm Y pokrytej 10 nm Pd. Mały wykres pokazuje zmianę transmisji w czasie, w całkowanym zakresie widmowym od 1 do 3.5 eV [87]

Huiberts i współpracownicy [22] jako pierwsi odkryli, że cienkie warstwy YH_x można przełączać między odbijającym światło stanem lustrzanym, a przezroczystym półprzewodnikiem, zmieniając koncentracje wodoru. Zjawisko to spowodowane jest przerwą energetyczną (~1.5 eV) między stanami nieprzewodzącymi i przewodzącymi wodorku itru. Demonstrację zmian optycznych, które powstają po absorpcji wodoru w temperaturze pokojowej poniżej ciśnienia wodoru 10^5 Pa, przedstawiono na zdjęciach na rysunku 3.8 [22]. W temperaturze pokojowej w ciągu kilku minut, doskonale odbijająca światło warstwa itru (zdjęcie a) przekształca się w częściowo odbijający światło diwodorek YH_2 (zdjęcie b), a następnie w częściowo przezroczysty $YH_{2.86}$ o żółtym zabarwieniu (zdjęcie c). Rysunek 3.8 przedstawia również zmianę oporności i transmisji optycznej podczas absorpcji wodoru warstwy Y o grubości 500 nm przykrytej warstwą 20 nm Pd. Pomiary tych właściwości są pokazane w funkcji czasu. Przy t = 0 ciśnienie gazowego wodoru zmienia się z 0 mbar na



Rysunek 3.8 Zmiana oporności i transmisji optycznej podczas absorpcji wodoru (p_{H2}, = 900 mbar) w temperaturze pokojowej dla warstwy Y o grubości 500 nm. Warstwa Y została pokryta warstwą Pd o grubości 20 nm. Zdjęcia pokazują zachowanie warstwy Y. Warstwa i przezroczysty wzór szachownicy za nim są oświetlone od tyłu (aby monitorować zależność częstotliwości światła) i od przodu (aby zobaczyć lustrzane odbicie białej figury szachowej, która jest umieszczona przed warstwą) [22]

900 mbar. Natychmiast po wystawieniu warstwy na działanie gazowego wodoru próbka zaczyna absorbować wodór i powstaje faza α. Najpierw, oporność nieznacznie wzrasta, a transmisja pozostaje stała na niskim poziomie. Po około 18 s faza α nasyca się, a próbka wchodzi w obszar koegzystencji faz $\alpha + \beta$. Oporność spada aż do osiągnięcia minimum w pobliżu stechiometrycznej fazy β dla t = 65s. W tym samym czasie i przy tym samym stężeniu wodoru próbka staje się nieco przezroczysta dla fotonów w czerwonej części widma widzialnego. Zwiększając stężenie wodoru, faza γ zaczyna się wytrącać, co prowadzi do nagłego i drastycznego wzrostu intensywności transmisji optycznej dla t = 80s. Różnica w oporności między YH_2 i $YH_{2.86}$ nieznacznie przekracza dwa rzędy wielkości, co wyraźnie sugeruje, że YH_3 jest półprzewodnikiem. Nawet po 150 s wodorowania, równowaga nie zostaje osiągnięta (natężenie transmisji jak i oporność nie ulegają nasyceniu).

Obserwacje właściwości optycznych i elektrycznych YH_3 sugerują, że YH_3 wykazuje właściwości półprzewodnikowe z pasmem wzbronionym 1.8 eV. Zakładając, że stechiometryczny YH_3 jest półprzewodnikiem, niedobór wodoru działałby jako donor. Wodorek itru $YH_{2.7}$ powinien być silnie domieszkowanym półprzewodnikiem i można się spodziewać przewodzącego pasma donorowego, co jednak nie zostało zaobserwowane.

Na prostym przykładzie anionowym metaliczny charakter YH_2 i izolacyjny charakter YH_3 można wyjaśnić postępującą depopulacją pasma przewodnictwa, które jest początkowo (przy zerowym stężeniu wodoru) wypełnione trzema elektronami.

Średnie stężenie wodoru, a tym samym transmisję optyczną cienkiej warstwy Y, można zmieniać w sposób ciągły. Efekt ten zależy od charakteru zmian struktury elektronowej wywołanej absorpcją wodoru, i jest podstawą wielu zastosowań, takich jak: czujniki [26], przełączalne lustra [22], inteligentne powłoki kolektorów słonecznych [89] itp. Można wyróżnić dwa główne efekty: ciągłą zmianę struktury elektronowej w fazie rozpuszczalności metalu i/lub wodorku oraz nieciągłą zmianę spowodowaną przemianą fazową między fazami ubogimi i fazami bogatymi w wodór. O ile w pierwszym przypadku łatwo jest założyć, że współczynnik absorpcji α jest proporcjonalny do stężenia wodoru c_H, o tyle w drugim przypadku zmiany właściwości optycznych zależą od zawartości poszczególnych faz. Zmiany transmisji są nadal ciągłe, ponieważ jedna faza rośnie kosztem drugiej [58].

Korzystając z prawa Lamberta-Beera znormalizowana transmitancja I/I_0 jest związana z koncentracją wodoru c_H w cienkiej warstwie o grubości d zależnością [26]:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \propto c_H d \tag{3.1}$$

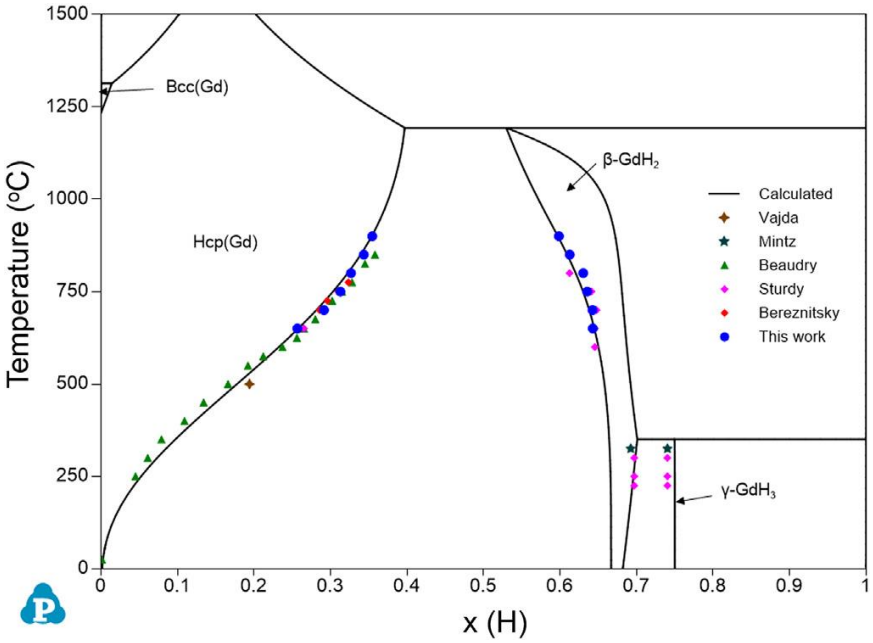
gdzie I_0 i I to odpowiednio natężenie początkowej transmisji światła dla warstwy metalicznej i natężenie transmisji dla warstwy o danej koncentracji wodoru c_H. Zależność (3.1) jest podstawą hydrogenografii [26, 38] - optycznej metody określania termodynamiki absorpcji i desorpcji wodoru w cienkich warstwach metalicznych.

3.3 Układ gadolin-wodór (Gd-H)

Gadolin jak większość metali REE w reakcji z wodorem tworzy wodorki. Schemat fazowy wygląda podobnie do schematu fazowego itr-wodór. Układ Gd-H przyciąga uwagę badaczy ze względu na jego wysoką zdolność absorpcji i ujemną entalpię roztworu wodoru atomowego. Jednak wiedza na temat schematu fazowego Gd – H jest jeszcze niepełna, szczególnie w niskich temperaturach. Obliczony teoretycznie diagram fazowy układu Gd – H w porównaniu z niektórymi wartościami eksperymentalnymi przedstawiony jest na rys. 3.9 [90].

W wyniku reakcji gadolinu z wodorem tworzą się wodorki o ogólnym wzorze GH_x, gdzie $0 < x < 3$ (x – ilość atomów wodoru przypadająca na jeden atom gadolinu). W zależności od stężenia wodoru w litym metalicznym Gd możemy wyróżnić 3 fazy [91]:

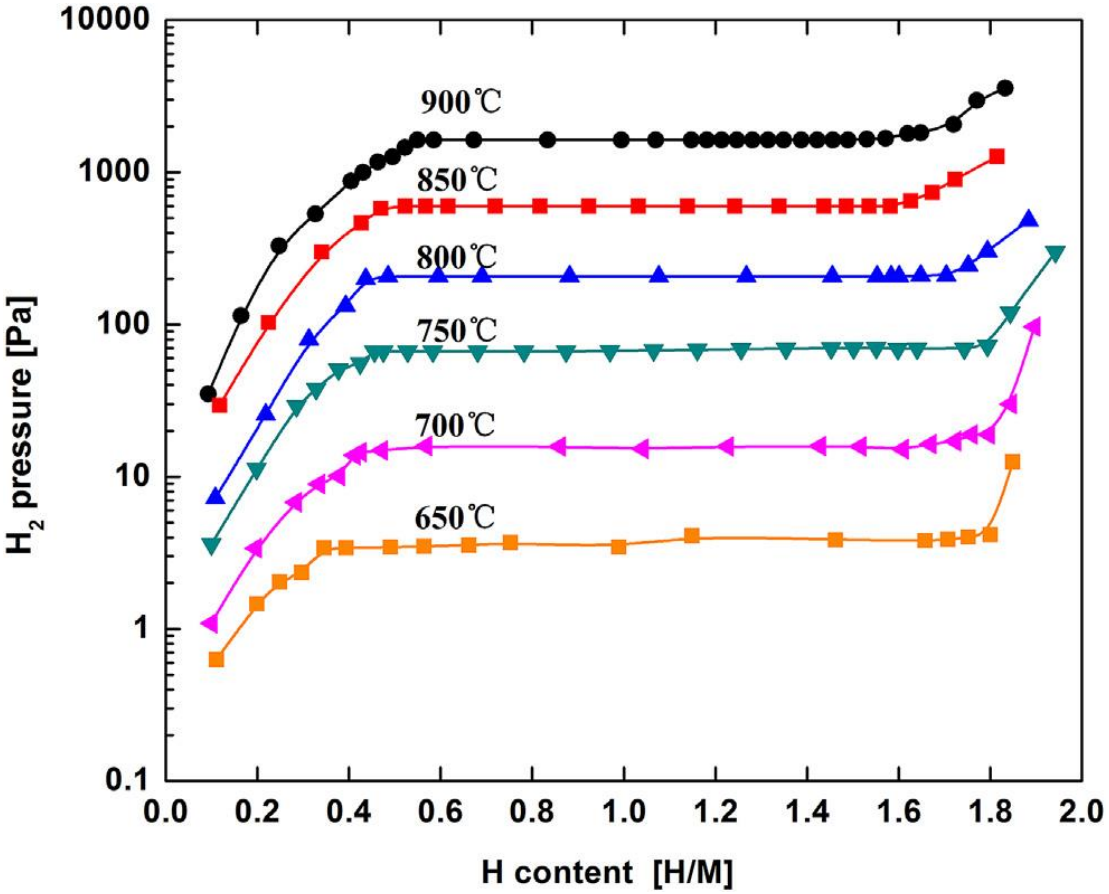
- przy $x \leq 0.01$ – faza α, metaliczny stały roztwór charakteryzujący się wysoką rozpuszczalnością wodoru, z atomami H umieszczonymi w tetraedrcznych miejscach sieci hcp matrycy metalicznej,
- przy $1.9 < x \leq 2.3$ – niestechiometryczna faza β (oznaczana jako GdH_2) – metaliczna faza, gdzie dwa atomy H zajmują dwa dostępne miejsca tetraedryczne w komórce elementarnej sieci, która posiada strukturę fcc,
- przy $2.3 < x \leq 2.8$ – niestechiometryczna faza γ (oznaczana jako GdH_3) – półprzewodnikowa faza o strukturze hcp z obydwoma miejscami tetraedrycznymi i jednym oktaedrycznym miejscem w komórce elementarnej wypełnionej wodorem.



Rysunek 3.9 Obliczony diagram fazowy binarnego układu Gd-H w porównaniu z niektórymi pomiarami eksperymentalnymi [90]

Wyniki pomiarów krzywych PCI przeprowadzone na metalicznym Gd o wysokiej czystości w zakresie temperatur od 650 ˚C do 900 ˚C przedstawione są na rys. 3.10 [90]. Na wykresach można zaobserwować dla każdej temperatury jedno dobrze zdefiniowane plateau między stężeniem H/Gd od 0.3 do 1.8, co odpowiada dwufazowemu regionowi GdH_2/Gd. Szerokość plateau stopniowo się zmniejsza wraz ze wzrostem temperatury. Powyższe cechy są charakterystyczne dla typowej przemiany fazowej pierwszego rzędu indukowanej wodorem.

Silna zależność ciśnienia cząstkowego wodoru od stosunku H/Gd w regionie niskiej koncentracji wodoru sugeruje wysoką jego rozpuszczalność w metalicznym Gd.



Rysunek 3.10 Izotermy skład-ciśnienie mierzone od 650 °C do 900 °C w H/Gd= 0.0-2.0 (α-Gd i β-GdH_2) [90]

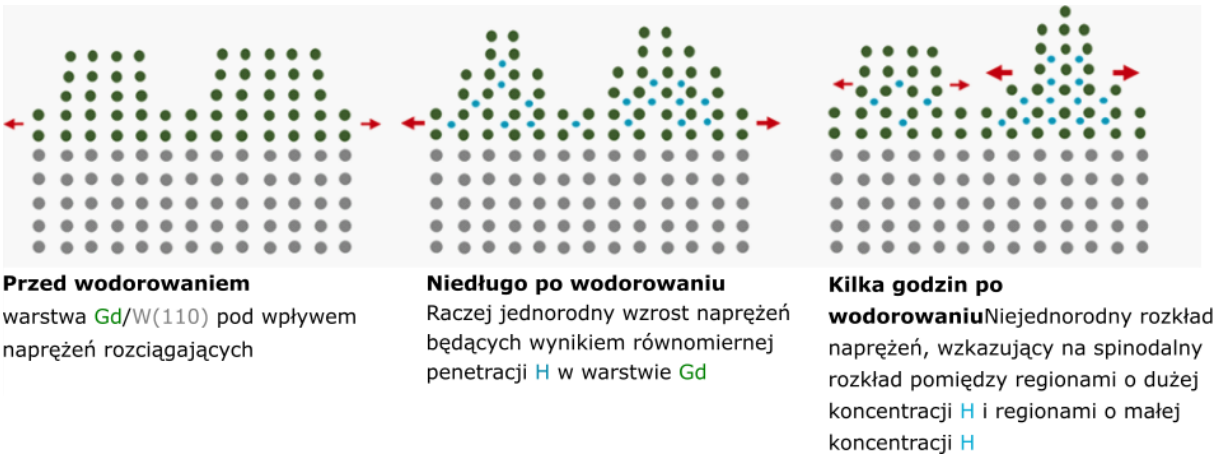
Gadolin posiada strukturę hcp w temperaturze pokojowej i przekształca się w strukturę przestrzennie centrowaną (bcc) w temperaturze 1235 °C, bardzo blisko temperatury topnienia (1313 °C). Włączenie atomowego wodoru do metalicznego gadolinu może być traktowane jako wypełnienie przez wodór luk międzywęzłowych w tetraedrycznych lub oktaedrycznych położeniach. Zarówno w strukturze fcc, jak i hcp istnieje jedno stosunkowo większe, ale słabiej absorbujące miejsce międzywęzłowe oktaedryczne (O) i dwa bardziej energetycznie korzystne międzywęzłowe miejsca tetraedryczne (T) na atom Gd [92, 93]. Trudno jest zbadać obszar w którym Gd tworzy strukturę bcc, ponieważ wymaga to pomiarów w bardzo wysokiej temperaturze przy znacznym ciśnieniu wodoru.

Gd jest znanym metalem REE pod względem swojej dużej reaktywności. Wymagane ciśnienie do dysocjacji cząsteczek wodoru i dyfuzji do litego Gd jest niższe niż ciśnienie bazowe panujące w komorach UHV (ang. Ultra High Vacuum, 10^{-11} mbar). Dlatego żadna warstwa katalityczna wykonana przykładowo z Pd nie jest konieczna do wywołania dysocjacji cząsteczek wodoru. Zastosowanie takiej warstwy w przypadku innych metali jest konieczne do uzyskania zaadsorbowanych atomów wodoru na powierzchni, a następnie dyfuzji do materiału. Jednakże stosowanie warstwy zabezpieczającej przed utlenianiem jest niezbędne, ze względu na blokowanie absorpcji wodoru przez tlenki Gd tworzące się na powierzchni warstwy niezabezpieczonej. Wysoka reaktywność Gd powoduje w cienkich warstwach przykrytych Pd, absorpcję wodoru znajdującego się w powietrzu (zawartość wodoru w powietrzu wynosi mniej niż 0.5 ppm) [91].

Cienkie warstwy poddane absorpcji wodoru często zachowują się inaczej niż odpowiadające im materiały lite. W przeciwieństwie do materiałów litych, które wykazują izotropowe rozszerzanie się stałej sieci po absorpcji wodoru, cienkie warstwy charakteryzują się anizotropowymi zmianami. Zamocowanie cienkiej warstwy do podłoża (ang. clamping) zapobiega rozszerzaniu się w płaszczyźnie i odpowiada za naprężenia ściskające w płaszczyźnie. Ekspansja warstw absorbujących wodór jest wysoce anizotropowa: ekspansja w płaszczyźnie jest tłumiona, podczas gdy ekspansja w płaszczyźnie prostopadłej jest większa niż w próbkach litych. Cienkie warstwy Gd także wykazują inne zachowanie podczas absorpcji wodoru. Dużą rolę odgrywają w tym naprężenia między samą warstwą a podłożem oraz dodatkowe naprężenia powstałe w wyniku absorpcji wodoru. Cienkie polikrystaliczne warstwy Gd przejawiają przejście do fazy β przy mniejszym stężeniu wodoru ($x = 1.6$) niż zachodzi to w przypadku materiałów litych ($x = 1.9$) [91]. Oznacza to, że obszar współistnienia faz $\alpha + \beta$ jest zmniejszony w cienkich warstwach. Dodatkowo powstałe naprężenia ściskające w trakcie wodorowania uniemożliwiły uzyskanie fazy γ. Autorzy pracy [91] wykazali, że naprężenia indukowane wodorem, które powodują wzrost stałej sieci, silnie wpływają na termodynamikę przejścia fazowego metal-wodorek. Ponadto, wiadomo również, że wodór silnie oddziałuje z defektami sieci. Zatem mikrostruktura warstwy wpływa na proces wodorowania, przesuwając granice faz i powodując naprężenia mikrostrukturalne.

Cienkie warstwy Gd reagują w temperaturze pokojowej z wodorem, tworząc wodorki, poprzez zarodkowanie i wzrost, nawet przy bardzo niskiej zawartości H ($H/Gd > 0.01$).

Ta przemiana fazowa może zostać zdestabilizowana i stłumiona w warstwach poddanych silnym naprężeniom. W pracy [94] cienka warstwa Gd została osadzona na podłożu W (110), co doprowadziło do silnie naprężonej warstwy w wyniku niedopasowania stałych sieci warstwy i podłoża. Po absorpcji wodoru, całkowite odkształcenie warstwy jest dalej zwiększane. Rozkład poprzeczny wodoru w warstwie Gd ewoluował z czasem, od głównie jednorodnego do niejednorodnego, odzwierciedlając proces spinodalnego rozkładu wodoru w warstwie Gd. Proces ten przedstawiony jest na rys. 3.11. Powstałe duże odkształcenia rozciągające mają wpływ nie tylko na diagram fazowy Gd – H, ale także silnie wpływają na dynamikę rozkładu wodoru i skład faz wodorków. Adsorpcja wodoru w silnie naprężonej warstwie Gd skutkuje niejednorodnym jego rozkładem, co prowadzi do powstania obszarów o lokalnie większej i mniejszej koncentracji wodoru. W obszarach podpowierzchniowych o wysokim stężeniu wodoru, występuje modyfikacja struktury elektronowej, która wpływaja na właściwości adsorpcyjne i aktywność katalityczną. Natomiast nierównomierny rozkład wodoru w warstwie Gd wpłynie również na lokalne właściwości fizyczne i chemiczne (w szczególności właściwości optyczne i magnetyczne, które silnie zależą od koncentracji wodoru).



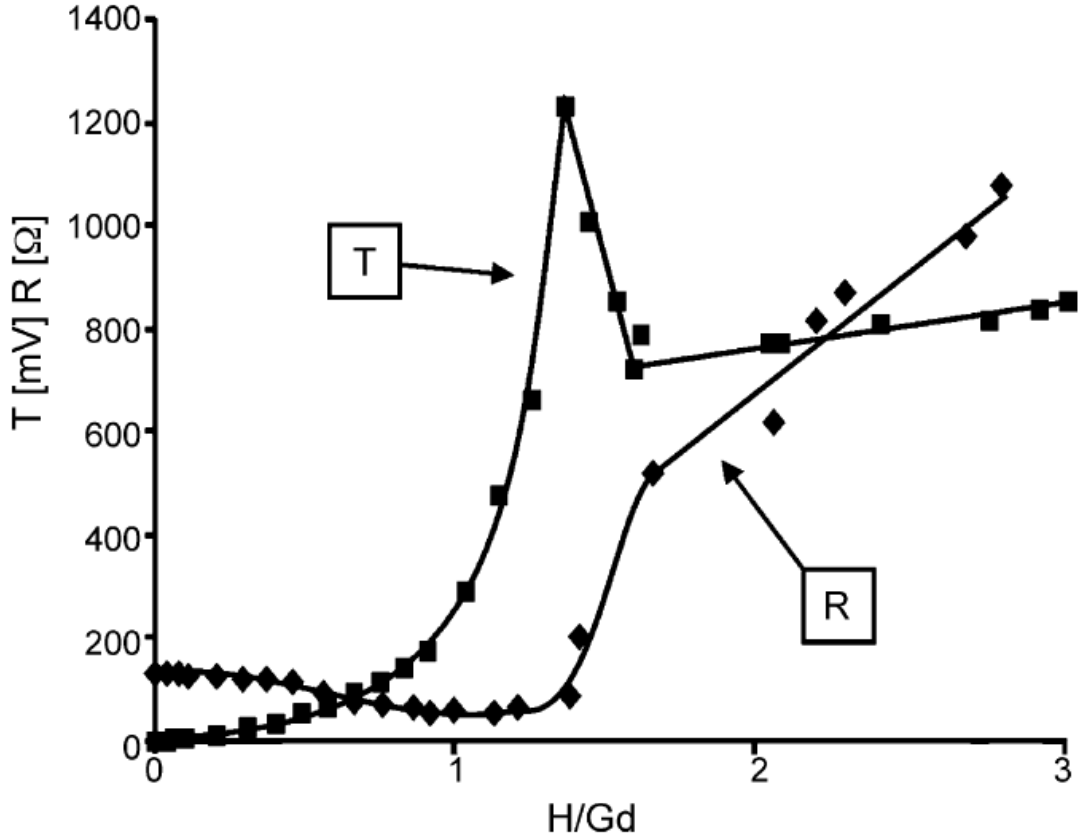
Rysunek 3.11 Schematyczna wizualizacja zmian struktury powierzchniowej naprężonej warstwy Gd naniesionej na podłoże W(110) przed wodorowaniem (obraz z lewej), chwilę po wodorowaniu (środkowy obraz) i kilka godzin po wodorowaniu (prawy obraz)[94]

3.3.1 Właściwości elektronowe i optyczne

Podobnie jak w przypadku układu Y – H, elektronowe i optyczne właściwości układu Gd – H zależą silnie od stężenia wodoru. Wraz ze wzrostem stężenia wodoru i przejściem z fazy β do fazy γ w Gd następuje przejście metal-izolator. Przejściu metal-izolator towarzyszą spektakularne zmiany właściwości elektrycznych, optycznych i magnetycznych [22, 95-98]. Te

zmiany są odwracalne. Obniżenie ciśnienia wodoru przywraca metaliczne właściwości próbki dzięki desorpcji do fazy β. Zjawisko to ma szczególne znaczenie w przypadku przejścia $\beta \leftrightarrow \gamma$ zachodzącego w cienkiej warstwie metali ziem rzadkich. W tym przypadku optycznie nieprzezroczysty metal przekształca się w przezroczyste okno.

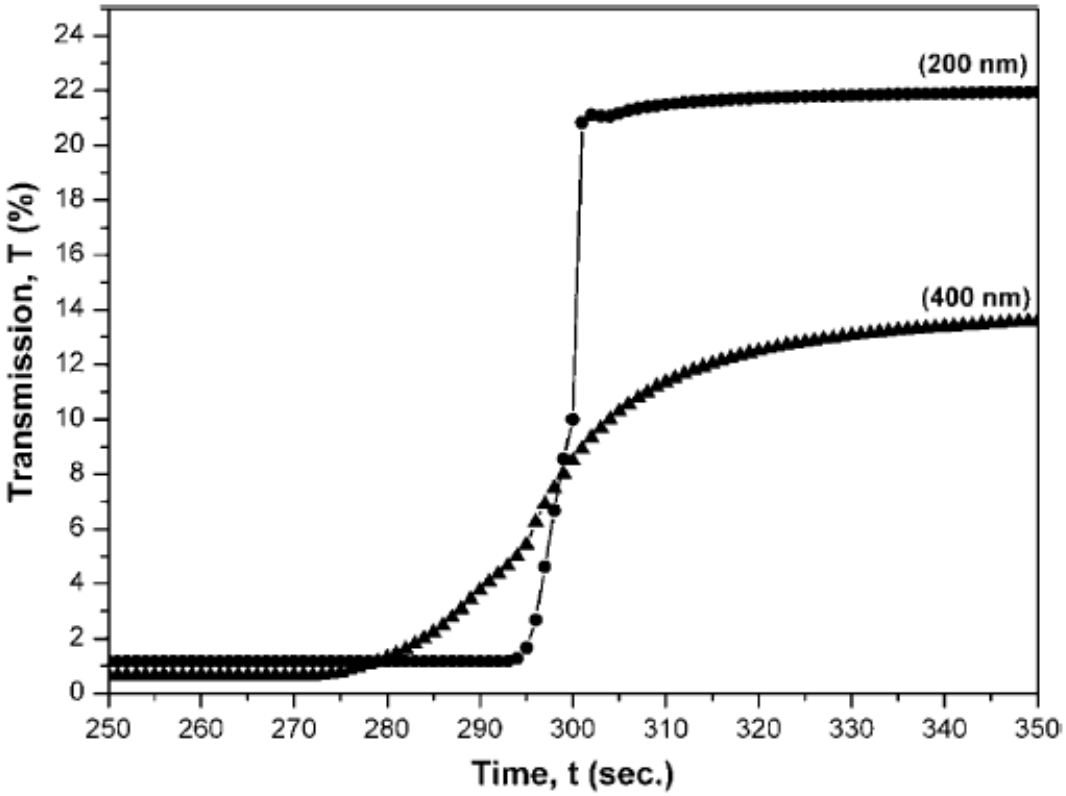
Pod stosunkowo niskim ciśnieniem wodoru, odbijająca światło metaliczna cienka warstwa Gd może zostać przekształcona w przezroczysty półprzewodnik (lub izolator) [99]. Zmiany oporu elektrycznego i transmisji optycznej w zależności od koncentracji wodoru w warstwie Gd przedstawione są na rys. 3.12. Pierwsza dawka H_2 do warstwy Gd powoduje wzrost rezystancji (R) warstwy o 2.5% w porównaniu do rezystancji początkowej (R_0). Odpowiada to lokalizacji atomów wodoru w miejscach tetraedrycznych sieci Gd z oddaniem elektronów do pasma przewodnictwa metalu. Wzrost gęstości elektronów w paśmie przewodnictwa spowodowałby zmniejszenie rezystancji. Efekt taki zarejestrowano do stosunku atomowego $\mathrm{H/Gd} = 1.2$ [99]. Zjawisku temu towarzyszył wzrost transmisji począwszy od $H/Gd = 0.2$.



Rysunek 3.12 Zależność oporu elektrycznego R cienkiej warstwy GdH_x $(0 < x < 3)$ oraz jej transmisji optycznej T od stosunku atomowego H/Gd [99]

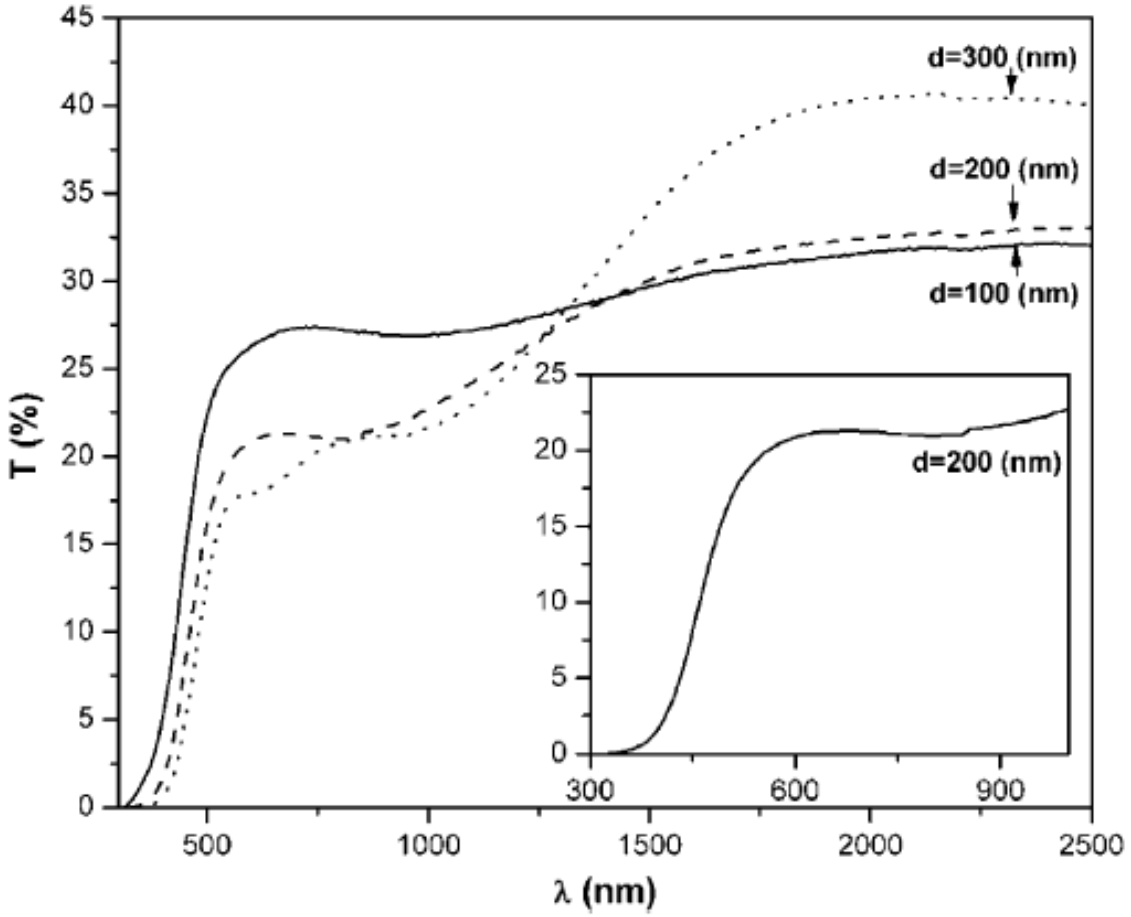
Zmiana transmisji była niewielka do wartości H/Gd równej 1, natomiast od wartości $H/Gd >$ 1 do $H/Gd = 1.45$ transmisja zaczęła stopniowo rosnąć. Sugerowałoby to, że wytrącenia przezroczystego wodorku GH_3 powstawały lokalnie wokół miejsc przy których średnie stężeniu wodoru jest znacznie niższe niż to wymagane do utworzenia stechiometrycznej fazy γ-GdH_3. To nieoczekiwane odchylenie wzrostu transmisji, obserwowane w zakresie stężeń $1.45 < H/Gd < 1.7$, może być spowodowane wystąpieniem naprężęń w cienkiej warstwie wraz ze wzrostem wytrącania się fazy γ $GdH_{x\sim3}$[99]. Względna ekspansja objętości w pełni uwodornionego gadolinu sięga 22%, stąd naprężenia powstające w warstwie w wyniku wytrącania się $GdH_{x\sim3}$ mogą wpływać na wzajemne położenie ziaren. Następuje wzrost transmisji ze względu na przejście z fazy β do fazy γ. Gdy średni stosunek H/Gd przekracza 1.7 dominuje wpływ tego przejścia. Rezystancja przezroczystej warstwy $GdH_{2.9}$ rosła wraz ze spadkiem temperatury. Potwierdza to jej charakter półprzewodnikowy.

Odwracalna zmiana transmisji cienkich warstw Gd oraz fakt, iż warstwy te posiadają naturalny kolor po uzyskaniu triwodorku GdH_3 sprawia, że mogą one mieć zastosowanie jako



Rysunek 3.13 Typowe krzywe przełączania optycznego od metalicznej warstwy odblaskowej Gd do warstwy przezroczystej GdH_3 w funkcji czasu wodorowania, dla dwóch różnych grubości Gd. Warstwy Gd były przykryte warstwą Pd o grubości około 10-15 nm [95]

przełączalne lustra. Jednakże w celu uzyskania najlepszych parametrów, takich jak: krótki czas przełączania (czas przejścia warstwy ze stanu odbijającego światło do stanu przepuszczającego światło) oraz wysoką transmisję, należy dobrać odpowiednią grubość takiej warstwy [95]. Typowe krzywe przełączania dla warstwy Gd (o grubości 200 nm i 400 nm) przy ustalonej długości fali (λ = 500 nm) zmierzone w funkcji czasu wodorowania tj. stężenia wodoru, przedstawiono na rys. 3.13 [95]. Przy niskim stężeniu wodoru transmisja jest bliska zeru i dopiero po pewnym czasie, jeśli wprowadzi się wodór, transmisja wzrasta i osiąga około 22% dla warstwy 200 nm. Widać, że czas przełączania dla cieńszej warstwy jest znacznie krótszy niż dla grubszej, a maksymalna transmisja w fazie pełnego uwodornienia maleje wraz z grubością warstwy, osiągając około 13% dla warstwy o grubości 400 nm. Transmisja przed i po wodorowaniu maleje wraz ze wzrostem grubości warstwy. Tej oczekiwanej zmianie towarzyszy wydłużenie czasu przełączania.



Rysunek 3.14 Transmisja w temperaturze pokojowej przy normalnym ciśnieniu w funkcji długości fali dla warstw GdH_3 o różnej grubości pokrytych 10 nm Pd [95]

W przypadku warstwy Gd o grubości 200 nm wodorowanej pod ciśnieniem 5 barów i desorbowanej przy ciśnieniu 1 bara w powietrzu współczynnik transmisji optycznej (stosunek przepuszczalność warstwy wodorowanej do przepuszczalności warstwy niewodorowanej) wynosi 13 w widzialnym zakresie długości fal, co odpowiada kontrastowi optycznemu równemu 92% podanemu przez Van der Sluis i współpracowników [100]. Rysunek 3.14 przedstawia transmisję w temperaturze pokojowej przy normalnym ciśnieniu w funkcji długości fali dla warstw GdH_3 o różnej grubości pokrytych 10 nm Pd [95]. Kontrast optyczny zależy od grubości warstwy Gd i warstwy wierzchniej Pd, a także ciśnienia wodoru. Stwierdzono, że wysoka transmisja przy większych długościach fal wiąże się z większymi efektami interferencji dla grubszych warstw. Przy krótszych długościach fal około 400 nm zaobserwowano gwałtowny spadek transmisji. Ponadto, warstwa 200 nm posiada bardziej rozszerzony obszar stałej transmisji (większa neutralność kolorów).

Czas przełączania cienkich warstw Gd może zostać jeszcze bardziej skrócony, przy jednoczesnym wzroście maksymalnej transmitancji, poprzez naniesienie dodatkowej warstwy katalitycznej Ag tworząc układ trójwarstwowy Gd/Ag/Pd [101]. Taka modyfikacja prowadzi do przesunięcia krawędzi absorpcji do wyższej energii, co wpływa na większą neutralność kolorów, większą przejrzystość i mniejszy czas przełączania. Ponadto obserwowana poprawa neutralności koloru wynika z ograniczenia możliwości tworzenia się stopu na granicy warstw Gd – Pd. Kluczowe jest jednak dobranie odpowiedniej grubości dodatkowej warstwy katalitycznej aby uzyskać pożądany efekt.

4. Zastosowanie materiałów odwracalnie absorbujących wodór

Określenie *„hydrogen economy”* (ekonomia wodoru), wyraża koncepcję oparcia przyszłości energetycznej świata na wodorze [29]. Wodór miałby: (1) odpowiadać na potrzebę zapewnienia bezpieczeństwa energetycznego, (2) zapewniać możliwość wykorzystywania lokalnych zasobów w celach pozyskiwania energii, (3) umożliwić redukcję emisji dwutlenku węgla, (4) prowadzić do polepszenia jakości powietrza na terenach miejskich oraz (5) umożliwić stworzenie nowej bazy energetycznej dla przemysłu i technologii przyszłości. Chęć wykorzystania wodoru jako alternatywne i ekologiczne (bezemisyjne) źródło energii zastępujące np. paliwa kopalniane pociąga za sobą stworzenie całej infrastruktury wodorowej. Infrastruktura wodorowa obejmuje przede wszystkim: metody produkcyjne wodoru, metody przechowywania wodoru oraz elementy służące do detekcji wodoru. Gwałtowny rozwój technologii wodorowej stwarza wiele możliwości zastosowania nowoczesnych materiałów i technik, otwierając nowy obszar badań w tej dziedzinie.

Odwracalna absorpcja wodoru w metalach jest wykorzystywana do różnych zastosowań, takich jak:

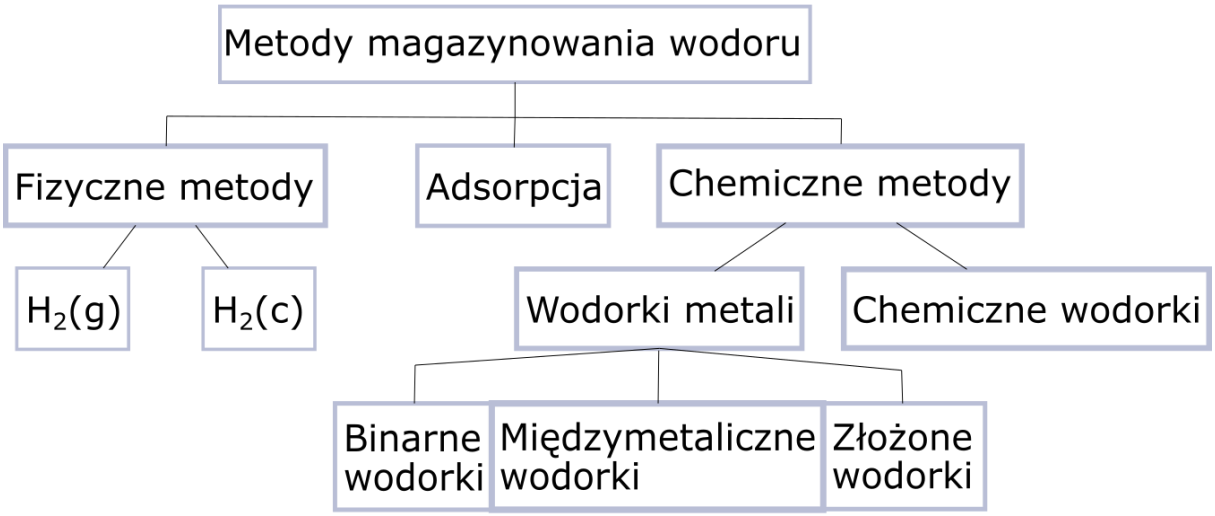
- magazynowanie wodoru,
- sensory wodoru,
- akumulatory/baterie wodorowe,
- inteligentne/przełączalne lustra,
- oczyszczanie/separacja wodoru,
- kataliza wodoru.

W większości zastosowań niezbędne jest dostosowanie temperatury i ciśnienia, przy których metale mogą odwracalnie absorbować wodór. Jest to zasadniczo regulowane przez termodynamikę interakcji metal-wodór.

W tym rozdziale zostanie omówione tylko część możliwych zastosowań odwracalnej absorbcji wodoru w metalach, najbardziej istotnych z punktu widzenia niniejszej rozprawy.

4.1 Magazynowanie wodoru

Klasyfikacja metod stosowanych do magazynowania wodoru, opierających się na naturze interakcji między magazynowanym wodorem a zbiornikiem lub materiałem magazynującym i jest przedstawiona graficznie na rys. 4.1.



Rysunek 4.1 Klasyfikacja metod magazynowania wodoru [7]

Metody magazynowania wodoru można podzielić na trzy główne kategorie: (1) wodór może być przechowywany w postaci gazu (g) lub cieczy (c), w czystej postaci molekularnej bez żadnych, znaczących fizycznych lub chemicznych wiązań z innymi materiałami; (2) wodór cząsteczkowy może być zaadsorbowany na lub w materiale, utrzymywany przez stosunkowo słabe fizyczne wiązania van der Waalsa; (3) atomowy wodór może być związany chemicznie (zaabsorbowany) z materiałem. Ponadto przydatne jest podzielenie technologii przechowywania opartych na wiązaniach chemicznych na dwie podkategorie: wodorki metali i wodorki chemiczne. Wodór może być bezpośrednio związany z atomem metalu (binarne wodorki metali i międzymetaliczne) lub być częścią pewnego złożonego jonu, który jest związany z atomem metalu (złożone wodorki metali). W przeciwieństwie do tego, chemiczne wodorki składają się tylko z pierwiastków niemetalicznych, na ogół z pewnej kombinacji węgla, azotu, boru, tlenu i wodoru [7].

Wodór w czystej postaci cząsteczkowej można przechowywać w fazie gazowej lub ciekłej. Wodór w postaci gazowej przechowuje się sprężony w specjalnych zbiornikach ciśnieniowych.

Do sprężenia wodoru potrzebne są duże nakłady energii, a mała gęstość wodoru sprawia, że nawet pod dużymi ciśnieniami zgromadzona jest mała ilość energii użytecznej. To natomiast prowadzi do dużych objętości zbiorników, jak i wysokich kosztów materiałów. Wodór przechowywany jest w temperaturze około 298 K i w zakresie ciśnień od 150 do 800 bar. Ponieważ ciśnienia przechowywania są ograniczone, tak samo jak osiągalne gęstości magazynowania wodoru: przy 100 bar i 20 °C gęstość gazowego wodoru wynosi około 7.8 kg/m^3. Niska gęstość wodoru prowadzi do dużych objętości właściwych składowania, a tym samym do wysokich kosztów inwestycyjnych. Zbiorniki do przechowywania wodoru pod ciśnieniem wynoszącym kilkaset atmosfer wytwarza się z włókien węglowych.

Oprócz sprężania wodoru, jego gęstość można również zwiększyć poprzez jego upłynnienie (kondensację). Skraplanie ma tę zaletę, że bardzo wysokie gęstości magazynowania wodoru można osiągnąć już pod ciśnieniem atmosferycznym, gdzie gęstość nasyconego ciekłego wodoru przy ciśnieniu 1 bara wynosi 70 kg/m^3. Wodór skroplony ma temperaturę wrzenia pod ciśnieniem normalnym równą 20.4 K i wymaga wysokosprawnej izolacji kriogenicznej. Gęstość energii skroplonego wodoru wynosi 120 MJ/kg. Podstawowym problemem związanym z przechowywaniem ciekłego wodoru jest energochłonny proces skraplania.

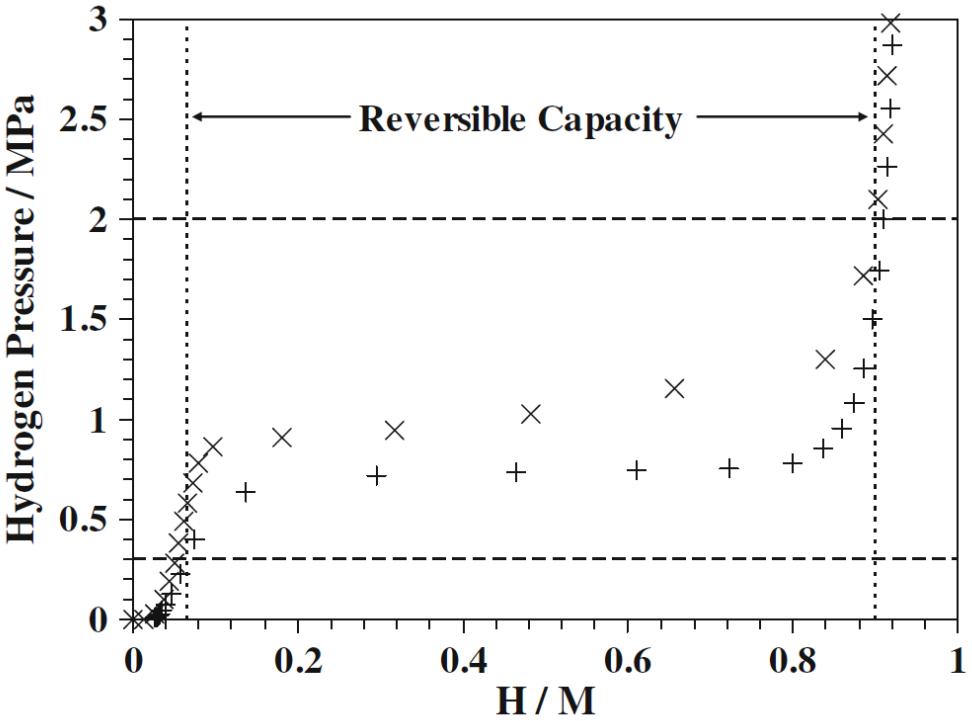
Wodór może być także przechowywany na powierzchni metali lub w ich wnętrzu tworząc wodorki. Wodór jest wiązany chemicznie w wodorkach metali. Te wiązania są znacznie silniejsze niż wiązania van der Waalsa. biorące udział w adsorpcji wodoru na powierzchni metalu. W konsekwencji potrzeba więcej energii, aby uwolnić wodór związany chemicznie. Z drugiej strony, silniejsze wiązanie umożliwia przechowywanie wodoru z dużą gęstością nawet w warunkach normalnych. Uwalnianie wodoru z wodorków metali można osiągnąć na dwa główne sposoby: poprzez ogrzewanie (termoliza) lub reakcję z wodą (hydroliza). Te podejścia są radykalnie różne. Termoliza jest procesem endotermicznym, który jest w niektórych przypadkach odwracalny, podczas gdy hydroliza jest nieodwracalnym procesem egzotermicznym. Ponadto, termoliza zachodzi w fazie stałej, natomiast hydroliza na ogół zachodzi w roztworach. Termoliza wymaga dostarczenia energii, co dokonuje się poprzez zwiększenie temperatury, podczas gdy hydroliza może zachodzić samorzutnie w temperaturze pokojowej [7,102]. Utworzone wodorki w wyniku reakcji metalu z wodorem możemy podzielić na:

- Wodorki binarne- większość pierwiastków metalicznych może tworzyć związki dwuskładnikowe z wodorem. Jednak większość z nich nie nadaje się do magazynowania wodoru ze względu na termodynamikę, zdolność magazynowania wodoru lub jedno i drugie. Binarne wodorki metali uważane za najbardziej obiecujące do magazynowania wodoru na dużą skalę to diwodorek magnezu (MgH_2 - teoretyczna zdolność magazynowania wodoru 7.6% (wag.)) i triwodorek glinu (AlH_3 - teoretycznie 10.1% (wag.) wodoru).
- Wodorki międzymetaliczne- grawimetryczne gęstości magazynowania wodoru są niskie, natomiast objętościowo zdolności magazynowania wodorków międzymetalicznych niekoniecznie muszą być niższe niż innych wodorków metali, jeśli weźmie się pod uwagę takie czynniki, jak porowatość i gęstość upakowania. Na przykład, międzymetaliczne wodorki typu AB_2 mogą osiągnąć objętościowe gęstości magazynowania wodoru nawet do 65 kg/m^3 [103].
- Złożone wodorki metali - głównymi grupami złożonych wodorków uważanymi za interesujące magazyny wodoru są: alaniny (na bazie anionu $[AlH_4]^-$), borowodorki (na bazie anionu $[BH_4]^-$) i amidy (na bazie anionu $[NH_2]^-$) [46]. W przeciwieństwie do wodorków międzymetalicznych, złożone wodorki metali składają się głównie z lekkich pierwiastków.

Ostatnią grupą wodorków mających zastosowanie przy magazynowaniu wodoru są wodorki chemiczne. Wodorki te wiążą chemicznie wodór. Natomiast, ze względu na to, że składają się z lżejszych pierwiastków, ich właściwości znacznie odbiegają od właściwości wodorków metali. Najbardziej znaczącą różnicą jest fakt, że i wodorki chemiczne są zazwyczaj cieczami w warunkach normalnych. Najbardziej obiecującymi wodorkami chemicznymi mogącymi mieć zastosowanie do magazynowania wodoru są metanol (CH_3OH o grawimetrycznej i objętościowej pojemności magazynowania wodoru odpowiednio 12.5% (wag.) i 99 kg/m^3), amoniak (NH_3 ma bardzo wysoką gęstość magazynowania wodoru, 17.7% (wag.) grawimetrycznie i 123 kg/m^3 objętościowo dla ciekłego amoniaku pod ciśnieniem 10 barów), i kwas mrówkowy (HCO_2H ma najniższą pojemność magazynowania wodoru, 4.4% (wag.) grawimetrycznie i 53 kg/m^3 objętościowo) [7]. Są to obecnie chemikalia powszechnie syntetyzowane z gazu ziemnego. Grawimetryczna pojemność magazynowania to ilość zmagazynowanego wodoru na jednostkę masy materiału. W przypadku wodorków jest to jasno

określona ilość i jest zwykle obliczana ze stosunku masy wodoru zmagazynowanego w metalu lub związku do masy materiału macierzystego, biorąc pod uwagę zaabsorbowany wodór. Objętościowa pojemność magazynowania określa ilość zmagazynowanego wodoru na jednostkę objętości materiału. W przypadku wodorków wielkość ta jest ilością zmagazynowanego wodoru na jednostkę objętości litego metalu [68].

Odwracalna zdolność magazynowania materiału to ilość wodoru zaabsorbowanego i zdesorbowanego pomiędzy dolnym i górnym ciśnieniem roboczym magazynu wodoru. Różnica między tymi dwiema wartościami będzie zależeć od wchłaniania wodoru przez dany materiał. Najważniejszym aspektem jest kształt izotermy, ponieważ określa on zakres ciśnień, w którym wystąpi większość odwracalnej absorpcji. Jednak na to może mieć również wpływ szybkość absorpcji/desorpcji wodoru, ponieważ jest możliwe, że część zmagazynowanego wodoru nie zostanie uwolniona w praktycznych ramach czasowych z powodu ograniczeń kinetycznych, które mogą również uniemożliwić pełne uwodornienie podczas ładowania. Odwracalna zdolność magazynowania w przypadku wodorków będzie określona przez szerokość plateau na izotermie składu i ciśnienia. Jeśli jest tylko niewielka absorpcja

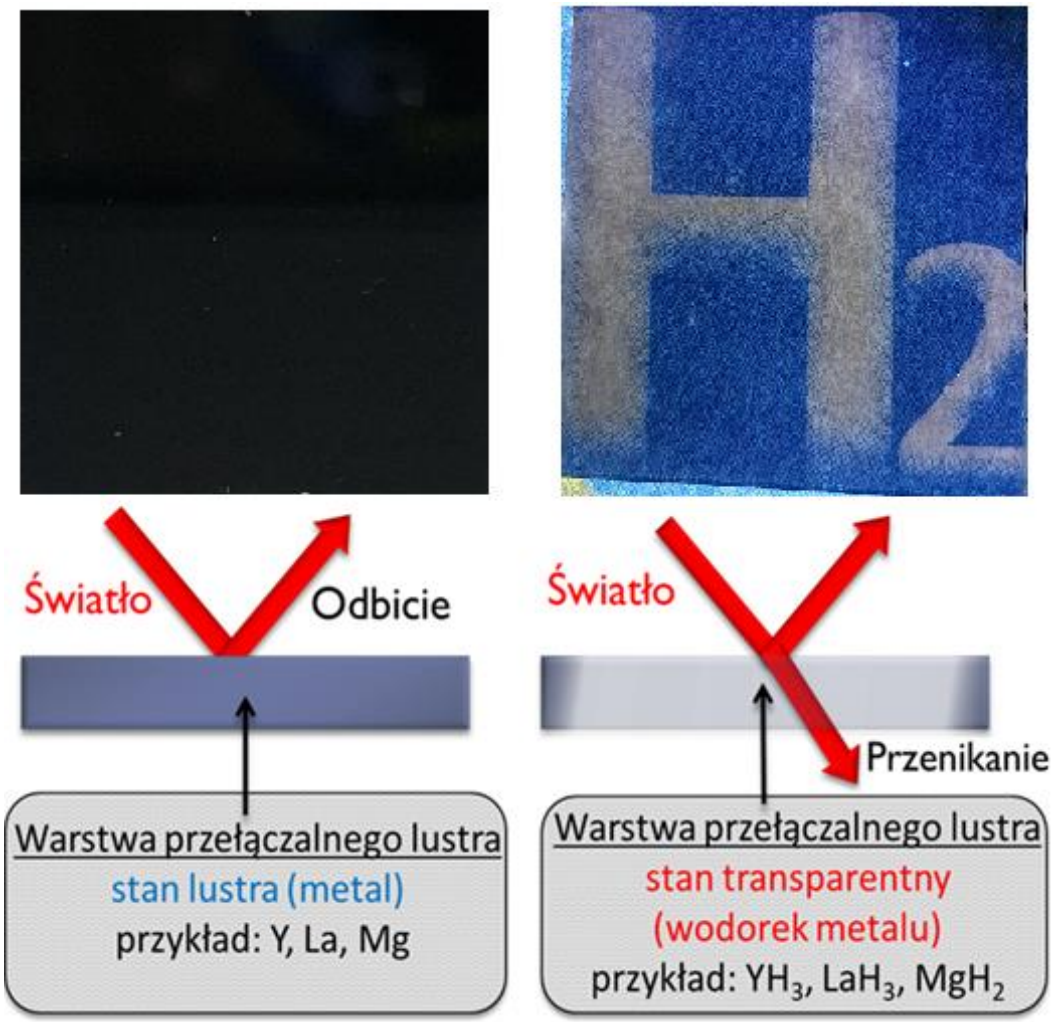


Rysunek 4.2 Krzywe PCI absorpcji/desorpcji wodoru dla $LaNi_5$ w 60˚C, wskazujące na zdolność odwracalnej absorpcji, wyrażoną jako stosunek atomów wodoru do atomów metalu. Pionowe linie przerywane odpowiadają odpowiednio zawartości wodoru na izotermie absorpcji wodoru przy 2 MPa i na izotermie desorpcji przy 0.3 MPa [68]

w którymkolwiek z regionów jednofazowych, odwracalna zdolność magazynowania wodoru będzie bliska maksymalnej zawartości wodoru w związku. Zdolność odwracalnej absorpcji wodoru przedstawiono na rysunku 4.2. na przykładzie międzymetalicznego wodorku $LaNi_5H_x$. Przedstawione krzywe PCI zostały określone w temperaturze 60 °C (333 K), a odwracalna pojemność magazynowania jest oparta na ciśnieniu absorpcji i desorpcji wodoru odpowiednio przy 2 i 0.3 MPa [68]. Ponadto, temperatura procesu sorpcji będzie miała również wpływ na zdolność odwracalnej absorpcji wodoru. Dla dowolnego wodorku, w tym związków binarnych, plateau absorpcji będzie rosło wraz ze wzrostem temperatury.

4.2 Inteligentne przełączalne lustra

W kontekście wykorzystania metali ziem rzadkich szczególnie interesujące są dynamiczne lustra, których właściwości mogą zmieniać się wraz ze zmieniającymi się warunkami atmosferycznymi. Lustra te są również nazywane „przełączalnymi" lub „inteligentnymi". Szczegółową historię rozwoju badań, inżynierię produkcji oraz charakterystykę różnych typów komercyjnych inteligentnych okien przedstawiono w artykułach przeglądowych [104, 105]. Podstawą przełączalnych luster jest zmiana struktury elektronowej materiału optycznie czynnego po absorpcji/desorpcji wodoru. Cienkie warstwy Y i pokrewne chemicznie warstwy metali ziem rzadkich są archetypowym przykładem przełączalnych luster. Zasada działania przełączalnych luster przedstawiona jest na rys. 4.3. Obecnie na rynku dostępne są następujące typy inteligentnych okien: szkła elektrochromatyczne, termochromatyczne, termotropowe i laminowane z dwoma rodzajami folii polimerowych. Zjawisko zmian właściwości optycznych cienkich warstw itru i lantanu, podczas przejścia fazowego metal – izolator jest podstawą działania takich urządzeń. Przejście ze stanu zwierciadlanego do przezroczystego jest odwracalne i odbywa się w temperaturze pokojowej poprzez zmianę ciśnienia wodoru w otaczającym ośrodku gazowym. W stanie przezroczystym materiały te mają charakterystyczne kolory: YH_3 jest żółtawy, a LaH_3 czerwony. Pierwsze badania przełączalnych luster przeprowadzono przy użyciu gazowego wodoru. Niemal równocześnie odkryto, że uwodornienie przełączalnych luster można również przeprowadzić za pomocą transportu jonów wodoru (protonów) w ogniwie elektrochemicznym z elektrolitów ciekłych [106] lub stałych [107]. Jednak zastosowanie metody wodorowania z fazy gazowej w przełączalnych lustrach jest niezwykle skomplikowane ze względu na praktyczną realizację dostarczenia gazu do takich urządzeń. Druga generacja tych urządzeń składa się ze stopów

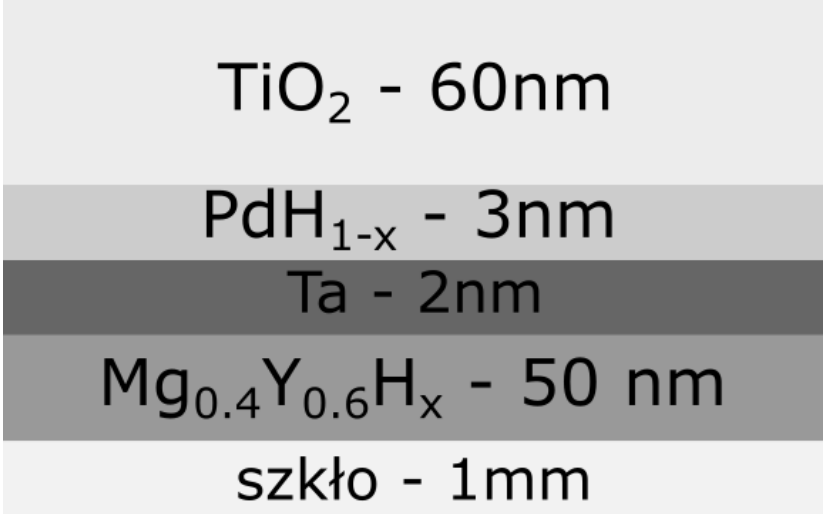


Rysunek 4.3 Zasada działania przełączalnych luster. W stanie metalicznym światło jest odbijane, natomiast w stanie transparentnym część światła jest przepuszczane

metali ziem rzadkich z magnezem (Mg-REE). Stop Mg-Gd posiada duży współczynnik transmisji światła w zakresie długości fali od 380 do 780 nm. Czysty triwodorek gadolinu nie transmituje niebieskiej części widma widzialnego i dlatego ma czerwono-żółty kolor. Wraz ze wzrostem zawartości magnezu w stopie, charakterystyka widmowa zmienia się, a warstwa wodorku przepuszcza światło w całym zakresie widzialnym. Warstwa staje się optycznie neutralna i nie zmienia barwy przepuszczanego światła. W kolejnych generacjach przełączalnych luster stosuje się stopy magnezu z przejściami (trzecia generacja) lub metale ziem alkalicznych (czwarta generacja), a także związki magnezu z tlenkami metali przejściowych tytanu (TiO_2) i niobu (Nb_2O_5) (piąta generacja) gdzie używane są jako efektywna warstwa robocza [27]. Przyczyną znaczącej poprawy właściwości optycznych i strukturalnych przełączalnych luster z warstwą efektywną $_{(1-x)}Mg - {}_xTiO_2$ (piąta generacja) jest fakt, że dwutlenek tytanu jest katalizatorem reakcji magnezu z wodorem i znacznie

przyspiesza kinetykę absorpcji/desorpcji wodoru w matrycy Mg. Przełączane lustro gazowo-chromatyczne ma tylko dwa stany: transparentny i lustrzany. Osiągane wartości przepuszczalności światła w tych stanach wynoszą odpowiednio 70% i 8%.

Zwiększenie przepuszczalności światła przez przełączalne lustra osiągnięto dzięki zastosowaniu powłoki antyrefleksyjnej. Strukturę przełączalnego zwierciadła z powłoką antyrefleksyjną przedstawiono na rys. 4.4. Powłokę przeciwodblaskową stanowi tutaj dwutlenek tytanu TiO_2 o grubości 60 nm. Przepuszczalność światła osiągnęła wartość 68% w stanie transparentnym i 4% w stanie lustrzanym dzięki zastosowaniu powłoki antyrefleksyjnej. W tym przypadku uzyskuje się kolejny pozytywny efekt: współczynnik odbicia od wewnętrznej powierzchni gwałtownie spada. Szkła o takich wartościach przepuszczalności światła można stosować w komercyjnych lustrachch z podwójnymi szybami.



Rysunek 4.4 Struktura przełączanego lustra gazowo-chromatycznego z powłoką antyrefleksyjną [zaadoptowano z 27]

Jednakże w przypadku takiej implementacji pojawiają się dwa główne problemy, zapas gazu i stany pośrednie. Sytuacja zmienia się, jeśli przełączane lustro zostanie wytworzone na elastycznej plastikowej bazie, np. na PTFE. Elastyczne, przełączane lustro gazowo-chromatyczne można zastosować na szkle o dowolnym zakrzywionym kształcie, którym jest na przykład szyba samochodu. Taka zdolność przełączalnego lustra gazowo-chromatycznego znacznie rozszerza zakres zastosowania w przemyśle.

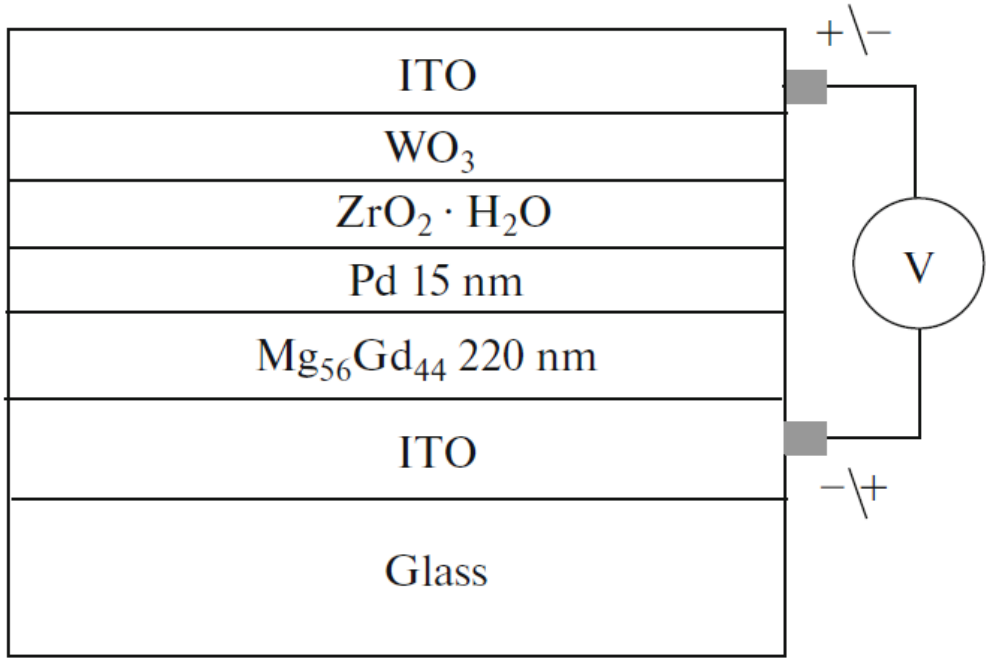
Drugim typem przełączalnych luster są urządzenia elektrochromatyczne, które można przełączać między stanem lustra a stanem przezroczystym po przyłożeniu napięcia rzędu kilku

woltów. Opracowane przełączalne urządzenie lustrzane zazwyczaj składa się z przezroczystego podłoża, przezroczystej elektrody, przełączalnej warstwy lustrzanej (metal), warstwy katalizatora (metal), elektrolitu spajającego, warstwy magazynującej jony (tlenek), przezroczystej elektrody i przezroczystego podłoża, ułożonych warstwowo w tej kolejności. Po wytworzeniu, urządzenie posiada jony wodoru w warstwie magazynującej jony, a jego stan zmienia się, gdy jony wodoru poruszają się zgodnie z biegunowością (plus lub minus) przyłożonego napięcia. Po przyłożeniu napięcia tak, że jony wodoru poruszają się w kierunku przełączalnej warstwy lustra, transportowane jony reagują z przełączalną warstwą lustra, tworząc wodorek metalu. Ponieważ wodorek metalu jest przezroczysty, urządzenie zmienia stan ze stanu lustrzanego na transparenty. Ta zmiana jest w pełni odwracalna. Po przyłożeniu napięcia o przeciwnej biegunowości, jony wodoru przemieszczają się z wodorku metalu w przełączalnej warstwie lustra, a warstwa powraca do pierwotnego stanu metalicznego, przywracając urządzenie do stanu lustra. Urządzenie można przełączać między stanem lustra a stanem transparentnym poprzez przyłożenie napięcia. Natężenie światła przechodzącego i odbitego można swobodnie kontrolować za pomocą procesu przełączania.

Odwracalnie, przełączane elektrochemicznie lustro składa się z dwóch równoległych szkieł z przezroczystymi przewodzącymi powłokami na ich wewnętrznych powierzchniach. Przestrzeń pomiędzy szkłami wypełniona jest elektrolitem zawierającym rozpuszczony materiał elektrochromatyczny i jest hermetycznie uszczelniona na obwodzie uszczelką. Powłoki przewodzące są połączone ze źródłem napięcia stałego przewodami ze srebrnej folii przymocowanymi za pomocą uszczelki. Powłoka, na którą przykładany jest potencjał ujemny, nazywana jest elektrodą roboczą (katodą). Druga powierzchnia to przeciwelektroda (ang. counter electrode). Napięcie przyłożone do katody powoduje osadzanie się cienkiej warstwy metalu, która zmienia właściwości optyczne powierzchni. Po wyłączeniu napięcia metal rozpuszcza się w elektrolicie i urządzenie staje się przezroczyste.

Ogniwa elektrochemiczne ze stałym elektrolitem mogą być używane w inteligentnych lustrach. Jako warstwę efektywną (warstwy głównej w której pod wpływem absorpcji wodoru dochodzi do zmian właściwości optycznych) w pierwszych takich urządzeniach użyto stopu magnezu z gadolinem, co przedstawiono na rys. 4.5. Urządzenie zawiera szkło z przezroczystą powłoką przewodzącą ITO (ang. Indium Tin Oxide In_2O_3:Sn), przełącznik optyczny (warstwa stopu Mg – Gd), warstwę palladu (źródło protonów), stały elektrolit wykonany z hydratu tlenku

cyrkonu $ZrO_2 \cdot H_2O$ (przewodnik protonów), źródło protonów wykonane z elektrochromatycznego trójtlenku wolframu H_xWO_3 i powłokę ITO [27].



Rysunek 4.5 Schemat przełączalnego lustra elektrochromatycznego z elektrolitem stałym. Wszystkie warstwy są przezroczyste przy ujemnym napięciu –3 V na warstwie roboczej Mg – Gd, z wyjątkiem warstwy wodorku palladu PdH0.6 [27]

Urządzenie jest w stanie lustrzanym, gdy znajduje się w bez polaryzacji (bez przyłożonego napięcia). Protony ze źródła protonów H_xWO_3 są wstrzykiwane do warstwy Mg–Gd pod działaniem ujemnego napięcia –3 V przyłożonego do efektywnej warstwy Mg–Gd, zarówno ta warstwa jak i warstwa WO_3 stają się przezroczyste. Wszystkie warstwy urządzenia są w tym stanie przezroczyste, z wyjątkiem warstwy wodorku palladu. Po przejściu ze stanu lustrzanego do stanu przezroczystego przepuszczalność światła wzrasta od 0 do ~ 20%. Stężenie atomów wodoru w efektywnej warstwie przełączalnej jest kontrolowane przez przyłożone napięcie, co umożliwia tworzenie pośrednich stanów optycznych. Jeden taki stan pośredni został zrealizowany przy napięciu –2 V [27].

4.3 Sensory wodoru

Sensory (czujniki) wodoru są istotnym elementem służącym do detekcji wodoru. Istnieje wiele typów czujników wodoru, które stosuje się do różnych zastosowań ze względu na różne

zakresy pomiarowe, panujące temperatury oraz wymagane czasy odpowiedzi takich urządzeń. W warunkach procesowych, monitorowanie koncentracji wodoru jest ważne, aby zapewnić kontrolę reakcji. Pomiar wodoru dyfuzyjnego jest wykorzystywany przy certyfikacji spoin. Bezpieczne monitorowanie zamkniętych i ograniczonych przestrzeni jest niezwykle istotne by nie dopuścić do zbyt dużej koncentracji wodoru w powietrzu. I tak możemy wyróżnić np. czujniki bezpieczeństwa, których głównym zadaniem jest informowanie o przekroczonym dozwolonym stężeniu wodoru w powietrzu (powyżej koncentracji 4% wodoru w powietrzu tworzy się mieszanka wybuchowa). Istotna jest zatem odpowiednio szybka informacja, nawet o niewielkich ilościach wodoru w kontrolowanej objętości. Sensory wodoru w ogniwach paliwowych muszą umożliwiać pomiar aż do 100% koncentracji wodoru, co pozwala określić aktualny stan wypełnienia zbiorników paliwa. W tym wypadku należy wziąć także pod uwagę temperaturę pracy takiego sensora, która może dochodzić do 150 ˚C (przy innych zastosowaniach maksymalna temperatura może dochodzić do 1000 ˚C), ze względu na występowanie reakcji egzotermicznych. Kolejnym ważnym parametrem jest czas odpowiedzi (t_{90}). Jest to czas który upływa między pojawieniem się wodoru w objętości czystego powietrza, a wskazaniem przez sensor 90% ostatecznej wartości pomiaru. Kluczowe jest opracowanie sensorów wodoru z jak najkrótszym czasem odpowiedzi (poniżej 30 sekund w przypadku zastosowań stacjonarnych i poniżej 3 sekund w przypadku zastosowań mobilnych). Oczywiście należy także uwzględnić żywotność takich urządzeń (powyżej 5 lat), cenę (poniżej 100 euro), niskie napięcie zasilania (poniżej 100 mV) oraz mały rozmiar [108].

Do głównych zastosowań czujników wodoru możemy zaliczyć:

- stacje tankowania wodoru,
- rurociągi wodoru,
- wodorowe ogniwa paliwowe oraz samochody,
- zbiorniki kriogeniczne do przechowywania wodoru.

Czujniki wodoru można wykorzystać do identyfikacji obecności wodoru lub do pomiaru jego stężenia. Większość znanych zasad obowiązujących podczas wykrywania gazów palnych lub redukujących, stosuje się również do wodoru. Selektywne czujniki wodoru opierają się na określonych interakcjach (reaktywność katalityczna i rozpuszczalność) wodoru z niektórymi szlachetnymi pierwiastkami, takimi jak pallad czy platyna. Do wykrywania i ilościowego

określania stężenia wodoru można wykorzystać samą reakcję (ciepło reakcji, wymienione nośniki ładunku) lub wynikające z niej zmiany właściwości materiału czynnego (rezystancja, zwiększenie objętości itp.). Dzięki temu możliwe jest wyróżnienie kilku głównych typów czujników wodoru:

- katalityczne [109, 110],
- czujniki oparte na przewodności termicznej [108, 110],
- elektrochemiczne [111, 112],
- rezystancyjne [108],
- mechaniczne [108, 113],
- optyczne - [26, 108],
- akustyczne [114].

5. Opis metod badawczych

Ten rozdział poświęcony jest krótkiemu wprowadzeniu i opisowi zastosowanych w niniejszej pracy metod analitycznych oraz pomiarowych.

5.1 Rentgenowska Spektroskopia fotoelektronów (XPS)

Dzięki metodzie XPS możliwe jest wykonanie badań jakościowej i ilościowej analizy składu chemicznego oraz przeprowadzenie badania interfejsu cienkich warstw wielokrotnych, poprzez badania rozkładu energetycznego elektronów, emitowanych głównie z powierzchni próbki w wyniku wzbudzania promieniowaniem rentgenowskim. Szczegółowe informacje na temat tego typu badań zostały przedstawione w pozycjach literaturowych [115-117]. Zaletą metody XPS jest duża czułość (około 0.3 at.%) analizy składu oraz możliwość prowadzenia analizy małego obszaru. Dzięki temu metoda ta jest niezwykle użyteczna do określania rozkładu głównych składników cienkich warstw (potwierdzanie założonego składu chemicznego) [118].

Podstawą techniki XPS jest zjawisko fotoelektryczne wywołane poprzez naświetlanie próbki wysokoenergetyczną, zogniskowaną wiązką promieniowania rentgenowskiego. Promieniowanie generowane jest w lampie rentgenowskiej. Najczęściej używane źródła w rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów to lampa magnezowa Mg-K_α (o energii 1253.6 eV) lub lampa aluminiowa Al-K_α (o energii 1486.6 eV). Źródła te, mają odpowiednio wyższe i niższe tło [119]. Zazwyczaj, promieniowanie rentgenowskie powoduje jonizację do 10 μm w głąb powierzchni materiału (w zależności od energii promieniowania), natomiast efektywna liczba warstw atomowych, z których fotoelektrony mogą dotrzeć do detektora mieści się w zakresie od kilku do 20, licząc od powierzchni badanego materiału [117]. Promieniowanie niesie ze sobą kwant energii $h\nu$, który może zostać przekazany elektronom, w wyniku oddziaływania foton – elektron. Dostarczenie dodatkowej energii powoduje emisję elektronu albo z powłoki walencyjnej, albo z powłok znajdujących się bliżej rdzenia atomowego, zgodnie z równaniem Einsteina (równanie 5.1) [120]. Wybity elektron nazywany jest fotoelektronem.

$$h\nu = \mathrm{E}'_k + E_B + E_W \tag{5.1}$$

gdzie:

hν - energia padającego fotonu

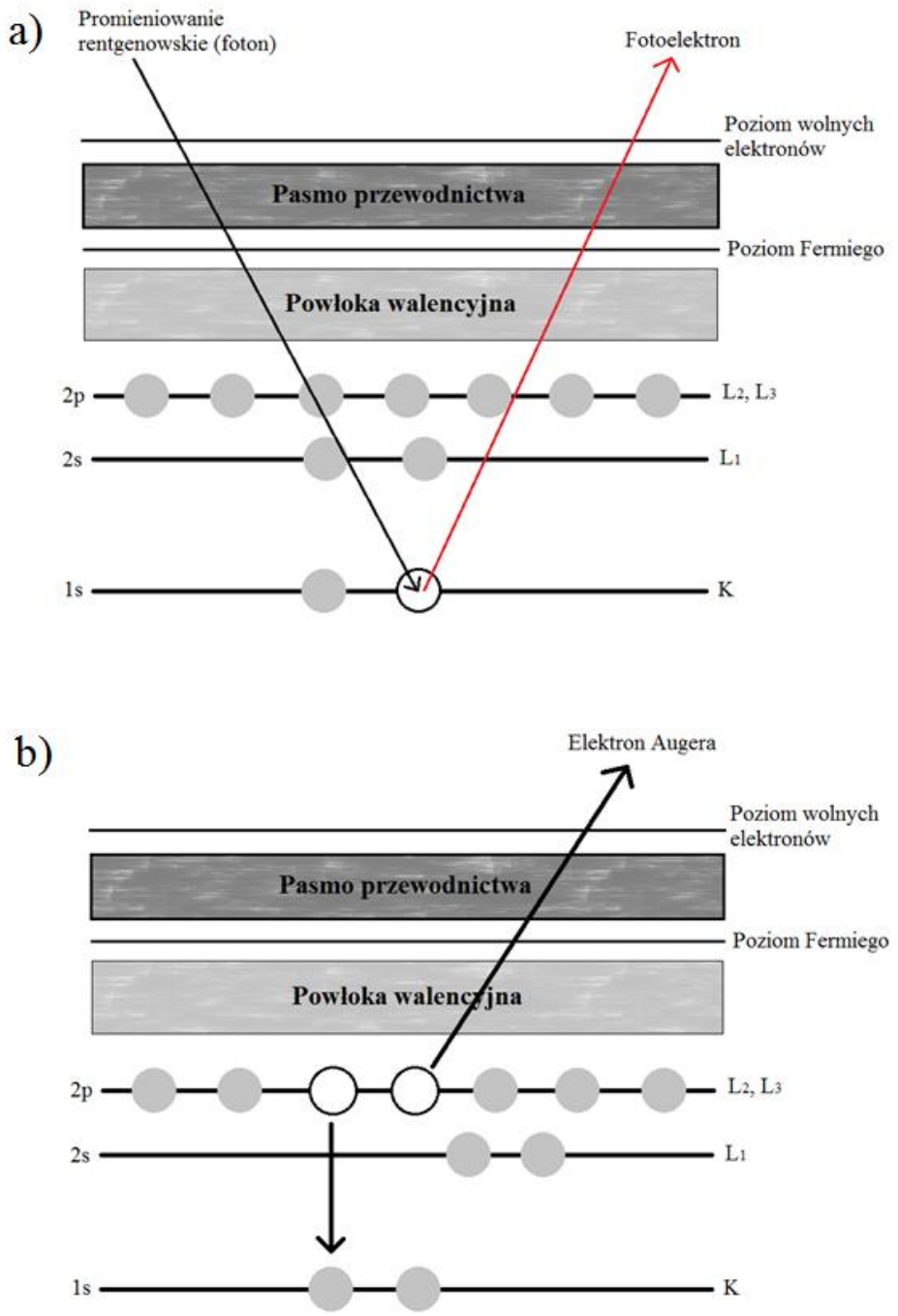
E'_k - energia kinetyczna wybitego fotoelektronu

E_B - energia wiązania elektronu - energia wymagana do przeniesienia elektronu ze stanu w rdzeniu na poziom Fermiego

E_W - praca wyjścia - energia wymagana do przeniesienia elektronu z poziomu Fermiego do „poziomu próżni"

Z równania Einsteina (równanie 5.1) wynika, iż energia padającego promieniowania w postaci kwantów hν jest pochłaniana w całości i jej część zamieniana jest na energię kinetyczną fotoelektronu. Energia emitowanych fotoelektronów nie zależy od natężenia padającego promieniowania, a jedynie od długości fali tego promieniowania. Natomiast, liczba fotoelektronów proporcjonalna jest do natężenia padającego promieniowania. Schematycznie proces emisji fotoelektronu przedstawiono na rys. 5.1 a. W metodzie XPS mierzona jest charakterystyczna energia kinetyczna wyemitowanego fotoelektronu, jak i samo natężenie fotoelektronów. Energia kinetyczna fotoelektronów umożliwia identyfikację wiązań chemicznych pierwiastków, natomiast natężenie fotoelektronów pozwala określić ich koncentrację. W związku z tym że, każdy pierwiastek posiada różną ilość elektronów znajdujących się na różnych poziomach energetycznych to zestaw emitowanych elektronów posiada charakterystyczne energie tylko da danego pierwiastka. Z tego względu, na podstawie pomiaru energii kinetycznej i natężenia emitowanych z próbki fotoelektronów, możliwa jest identyfikacja rodzaju oraz koncentracji pierwiastków występujących w próbce. Przy omawianiu efektu fotoelektrycznego należy także wspomnieć o innym procesie, który może zajść w czasie do 10^{-14} s po emisji fotoelektronu. Proces ten wiąże się z bezemisyjnym przejściem elektronu z wyższej powłoki na niższą powłokę i nazywany jest efektem Augera, a schematycznie przedstawiony jest na rys 5.1 b. Pod wpływem dostarczenia energii w postaci kwantu promieniowania rentgenowskiego hν (lub promieniowania γ) i emisji elektronu, na niższej powłoce powstaje luka. Dochodzi wtedy do bezemisyjnego przejścia elektronu z wyższej powłoki na niższą i wypełnienie powstałej luki. Energię tego przejścia przejmuje inny elektron (elektron Augera) emitowany z wyższej powłoki. Jego energia, jest różnicą energii wiązania elektronu znajdującego się na niższej powłoce, a energią elektronu

przechodzącego z wyższej na niższą powłokę oraz energii wiązania elektronu opuszczającego atom z wyższej powłoki.



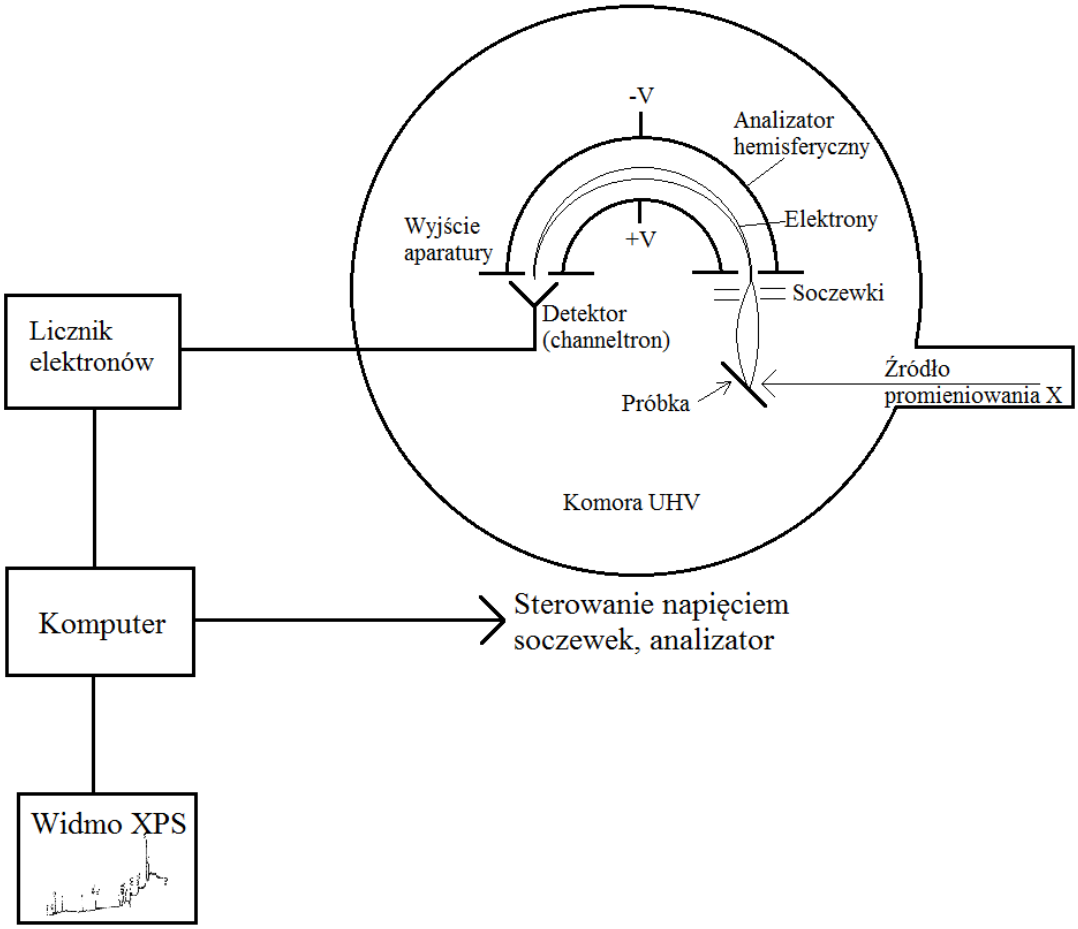
Rysunek 5.1 a) Proces emisji fotoelektronu. b) Proces relaksacji, w którym następuje emisja elektronu Augera [121,122]

W spektroskopii fotoelektronów, energia wiązania jest, mierzona względem poziomu Fermiego analizatora. Próbka umieszczona wewnątrz aparatury pozostaje w kontakcie z obudową spektrometru. W metalach, wskutek kontaktu elektrycznego, poziomy Fermiego próbki i spektrometru wyrównują się [122]. Natomiast, dla próbek nieprzewodzących i półprzewodników, opis jest znacznie bardziej skomplikowany.

Dobrze określone maksima (piki) w widmie pochodzą od elektronów, które nie straciły swojej energii. Natomiast fotoelektrony, które podczas swojej drogi przez próbkę wytraciły znaczną część swojej energii w wyniku zderzeń z innymi atomami, w widmie fotoemisyjnym są widoczne jako tło [123]. Tło ma charakter ciągły, ponieważ straty energii są przypadkowe.

Jako główne elementy spektrometru fotoelektronów XPS możemy wyróżnić (rys. 5.2):

- Źródło promieniowania X – musi mieć możliwość generowania wiązki o intensywności rzędu $10^{10} – 10^{12}$ fotonów na sekundę.
- Komora UHV waz z systemem pompowania - niezbędna w celu poprawnego działania źródła promieniowania, oraz uzyskania jak najdłuższej drogi swobodnej elektronów.
- Analizator fotoelektronów – służy do określenia liczby fotonów w funkcji ich energii kinetycznej. Najczęściej stosowanymi analizatorami są analizatory hemisferyczne HEA.
- Zestaw soczewek elektrostatycznych służących do formowania wiązki wybitych fotoelektronów.
- Detektor elektronów – w spektrometrach stosuje się najczęściej kanalikowe powielacze elektronowe zwane channeltronami, ale zamiennie są także wykorzystywane płytki mikrokanalikowe.
- Komputer umożliwiający rejestrację widma oraz sterowanie pozostałymi elementami aparatury.

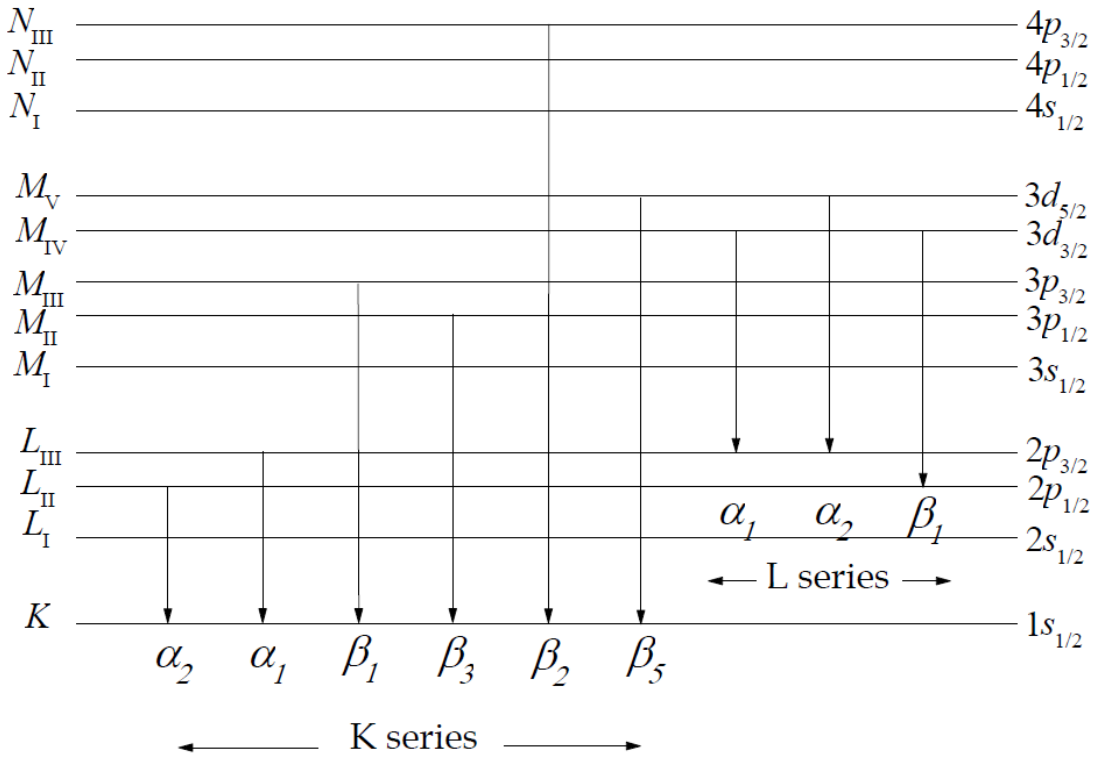


Rysunek 5.2 Schemat typowego spektrometru fotoelektronów [117,121]

5.1.1. Interpretacja widm XPS

W celu zbadania danej próbki metodą XPS w pierwszej kolejności wykonuje się tzw. widmo zbiorcze (całościowe). Widmo to, obejmuje cały zakres energetyczny, który zależny jest od używanego źródła promieniowania, jednak pomiar prowadzony jest z mniejszą rozdzielczością niż pomiar szczegółowy. Widmo szczegółowe wykonywane jest w wysokiej rozdzielczości. Na widmie widoczne są charakterystyczne piki pochodzące od fotoelektronów (węższe linie) jak również piki Augera (szersze linie) oraz elektrony tworzące tło. Zmiana energii wzbudzania (np. z Al-K_α na Mg-K_α) powoduje przesunięcie pików Augera w kierunku mniejszych energii o różnicę wartości energii wzbudzania. Położenia pików XPS się nie zmieniają.

W wyniku oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z próbką najbardziej prawdopodobne jest wybicie elektronu z powłoki K, co z kolei prowadzi do powstania luki 1s-1, która może być zastąpiona elektronem p z powłoki L, M lub N. Jeśli przejście następuje ze stanu $2p_{3/2}$, emitowane jest charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie $K_{\alpha 1}$; jeżeli jednak przejście następuje ze stanu 2p1/2, to emitowany jest foton $K_{\alpha 2}$. Z drugiej strony, jeśli przejście nastąpi z powłoki elektronowej M lub N, nastąpi emisja promieniowania K_{β} [124]. Reguły wyboru powodują powstanie serii promieniowania, które nazywane są „liniami diagramu", ponieważ podstawowe przejścia elektronowe można łatwo przedstawić na schemacie jednoliniowym [124], co przedstawiono na rys. 5.3



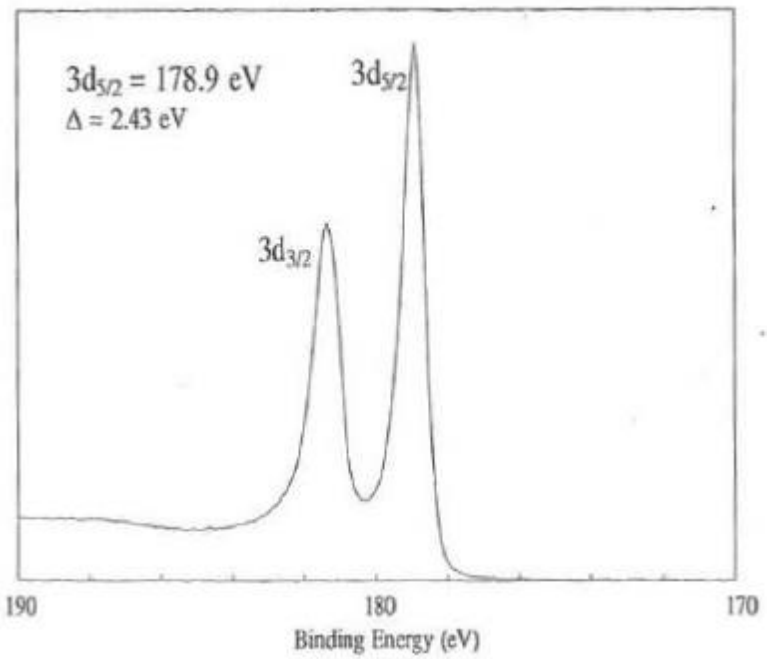
Rysunek 5.3 Diagram emisji linii promieniowania atomu. Linie K oraz L [124]

W widmach XPS, w obszarze niskich energii wiązania można wyróżnić linie pochodzące od orbitali molekularnych. Pojawiają się one do około 20 eV od poziomu Fermiego i tworzą pasmo walencyjne, które reprezentuje gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego [125]. Sygnał emitowany przez elektrony wybite z pasma walencyjnego, z powodu małego przekroju czynnego na fotoemisję, charakteryzuje się dużo mniejszym natężeniem niż ma to miejsce w przypadku linii rdzeniowych. Analizując pasmo walencyjne można określić

charakter przewodnictwa badanego materiału, oraz wyznaczyć wielkość przerwy energetycznej (w przypadku półprzewodników i izolatorów).

Oprócz charakterystycznych linii pochodzących od fotoelektronów oraz elektronów Augera w widmie XPS pojawiają się linie satelitarne. Dla każdego piku fotoelektrycznego możliwe jest pojawienie się dodatkowych linii, położonych dość blisko linii podstawowych (zwykle w odległości kilku eV). Linie satelitarne pojawiają się jako wynik równoczesnej jonizacji kilku poziomów energetycznych (satelity wysokoenergetyczne) [126]. Innymi liniami sateliternymi (satelity niskoenergetyczne) pojawiającymi się w widmie, są linie strat energii, tzw. strat plazmonowych. W klasycznym ujęciu, plazmony są to kolektywne oscylacje gazu swobodnych elektronów w obecności nieruchomych dodatnich jonów [122].

Wszystkie poziomy orbitalne, z wyjątkiem poziomów s (dla których kwantowy moment pędu l = 0), dają początek dubletowi z dwoma możliwymi stanami o różnych energiach wiązania. Dublet tworzą dwa piki, które znajdują się w niewielkiej odległości od siebie. Dlatego emisja z niektórych poziomów (w większości 3p i 3d) nie powoduje powstania pojedynczego piku fotoelektrycznego, ale dubletu, co jest efektem sprzężenia spin-orbita [116]. Przykład rozszczepienia spin-orbita przedstawiono na rys. 5.4. Sprzężenie spin-orbita wynika z oddziaływania spinowego i orbitalnego momentu elektronu wewnętrznego ze spinowym



Rysunek 5.4 Przykład rozszczepienia spin-orbita w widmie Zr 3d [126]

i orbitalnym momentem elektronu na niezapełnionej powłoce i jest typowe dla metali przejściowych, które mają niezapełnione poziomy d oraz f. W wyniku oddziaływania spin-orbita orbitale jednoelektronowe o dobrze zdefiniowanej liczbie kwantowej *I* rozszczepiają się na dwa stany o wartości całkowitego momentu pędu $j = I \pm \frac{1}{2}$. Każdy ze stanów o dobrze zdefiniowanym *j* jest zdegenerowany (2j + l) - krotnie, a z tego wynika określony stosunek intensywności dwóch rozszczepionych pików. Dla stanów $2p_{1/2}$ oraz $2p_{3/2}$ stosunek intensywności wynosi 1:2, natomiast dla linii d i f wynosi odpowiednio 2:3 i 3:4.

Wartości energii wiązania elektronów w atomach, na poszczególnych poziomach, zależy nie tylko od danego atomu, ale również od jego otoczenia chemicznego [123]. Na wartość pracy wyjścia mają wpływ również: rozkład gęstości elektronowej w powłokach atomowych, rozkład atomów w próbce, a nawet fakt występowania tlenków (bądź innych związków). Wszystkie te czynniki, powodują zmianę ładunku w powłoce walencyjnej, a nawet usunięcie elektronu z atomu, co z kolei wpływa na wszystkie wewnętrzne elektrony. Ten efekt zwany przesunięciem chemicznm wiąże się z różnicą energii wiązań i wynika z różnego sąsiedztwa atomowego. Nazwa tego zjawiska pochodzi od przesunięcia maksimów w widmach XPS od około 1 do nawet 10 eV [127]. Przykładem przesunięcia chemicznego może być zmiana energii wiązania e^- orbitalu 1s siarki w zależności od stopnia utlenienia oraz zmiana energii wiązania e^- orbitalu 2p w organicznych i nieorganicznych związkach siarki [128]. Analiza tych przesunięć chemicznych dostarcza ważnych informacji o składzie próbki, ponieważ możliwe jest określenie w ten sposób powstałych związków.

W widmach XPS mogą pojawić się dodatkowe linie w przypadku gdy foton padającego promieniowania X powoduje emisję dwóch (rzadziej trzech) elektronów. Nie wszystkie procesy fotoelektryczne są proste i prowadzą do powstania jonów w stanie podstawowym. Istnieje jednak skończone prawdopodobieństwo, że jon pozostanie w stanie wzbudzonym kilka eV powyżej stanu podstawowego i wtedy mówimy o powstaniu linii satelitarnej shake-up (ang. *shake-up lines*). W takiej sytuacji energia kinetyczna emitowanego fotoelektronu ulega zmniejszeniu, i pojawia przy wyższej energii wiązania, a różnica odpowiada różnicy energii między stanem podstawowym a stanem wzbudzonym. Natomiast, gdy drugi elektron zostanie wzbudzony do stanów niezwiązanych, mówimy o powstaniu linii satelitarnej shake-off (ang. *shake-off lines*). W niektórych przypadkach, najczęściej dla związków paramagnetycznych,

intensywność linii satelitarnej shake-up może zbliżyć się do głównej linii fotoelektrycznej. Można również zaobserwować więcej niż jednego satelitę głównej linii [126]. Obserwowane straty energii mają istotną wartość diagnostyczną, gdyż obrazy strat energii zależą od otoczenia atomu [129].

5.2 Pomiary strukturalne – dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Analiza rentgenowska jest jednym z najczęściej stosowanych narzędzi do charakteryzowania parametrów strukturalnych cienkich warstw i warstw wielokrotnych. Dyfrakcja rentgenowska jest metodą, którą stosuje się do uzyskania informacji o strukturze materiału. W szczególności pozwala ona na określenie typu struktury krystalograficznej i parametrów stałych sieciowych. Metoda XRD pozwala nie tylko na dokładną analizę jakościową i ilościową badanego materiału poprzez określenie struktury krystalograficznej, ale również pozwala określić takie parametry jak: tekstura, naprężenia, periodyczność struktur wielowarstwowych, profil modulacji składu chemicznego oraz szorstkość powierzchni i interfejsów [130, 131]. Niezwykle istotnym aspektem jest fakt, iż jest to metoda nieniszcząca. W przypadku metody XRD możemy wyróżnić dyfrakcję nisko-kątową (w zakresie małych wartości kątów $2\theta < 15^{\circ}$) oraz wysoko-kątową (w zakresie dużych wartości $2\theta > 15^{\circ}$). Informacje o odległościach między płaszczyznowych w próbce można ogólnie otrzymać na podstawie prawa Bragga (równanie 5.2) (rys. 5.5) [131]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} sin\Theta \tag{5.2}$$

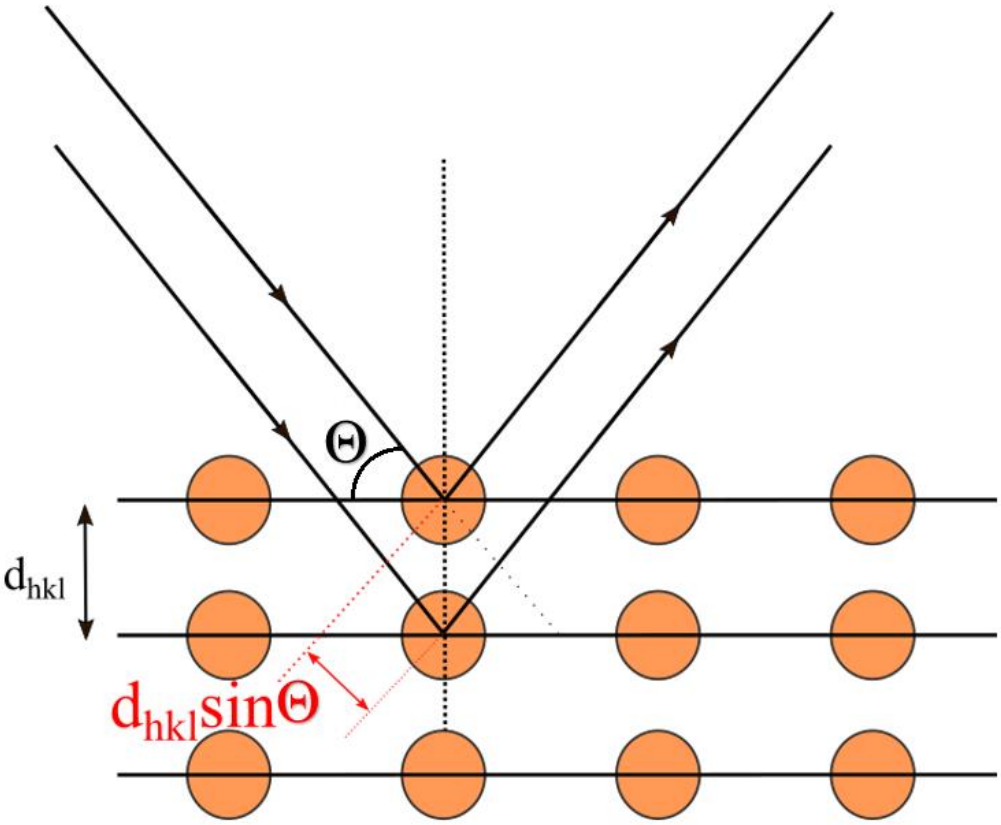
gdzie:

d_{hkl} – odległość między dwoma najbliższymi płaszczyznami atomowymi o wskaźnikach Millera hkl (czyli pomiędzy płaszczyznami hkl),

Θ – kąt padania definiowany jako kąt między wiązką promieni pierwotnych a płaszczyzną próbki,

λ – długości fali padającego promieniowania rentgenowskiego,

n – rząd odbicia, przyjmuje wartości kolejnych liczb całkowitych (1,2,3,…)



Rysunek 5.5 Schemat obrazujący prawo Bragga, czyli zależność wiążącą geometrię kryształu z długością fali padającego promieniowania i kątem, pod którym obserwowane jest interferencyjne odbicie promieniowania rentgenowskiego od płaszczyzny kryształu. Interferencje zachodzą zgodnie z prawem Bragga [132]

Metoda XRD opiera się na wykorzystaniu wysokoenergetycznego promieniowania rentgenowskiego, którego długość jest porównywalna ze stałymi sieci badanego materiału. Promieniowanie rentgenowskie uzyskuje się za pomocą standardowej lampy rentgenowskiej. Jako katodę często wykorzystuje się tarczę miedzianą (długość fali $\lambda_{Cu} = 1.5418$ Å) i linię promieniowania charakterystycznego Kα. Znając długość fali padającej (λ) można obliczyć odległość najbliższych płaszczyzn i odwrotnie [131], co z kolei umożliwia określenie preferowanej orientacji sieci krystalicznej względem zewnętrznych powierzchni próbki (tekstury). Ponadto, metoda XRD pozwala na obserwację refleksów satelitarnych pochodzących od nadstruktury (supersieci), jeżeli próbka charakteryzuje się dobrą koherencją w kierunku prostopadłym do jej powierzchni. Istnieją również pewne zależności, zwane regułami wygaszeń, które prowadzą do systematycznego wygaszenia promieniowania odbitego pomimo występowania w krysztale zespołu równoległych płaszczyzn [132].

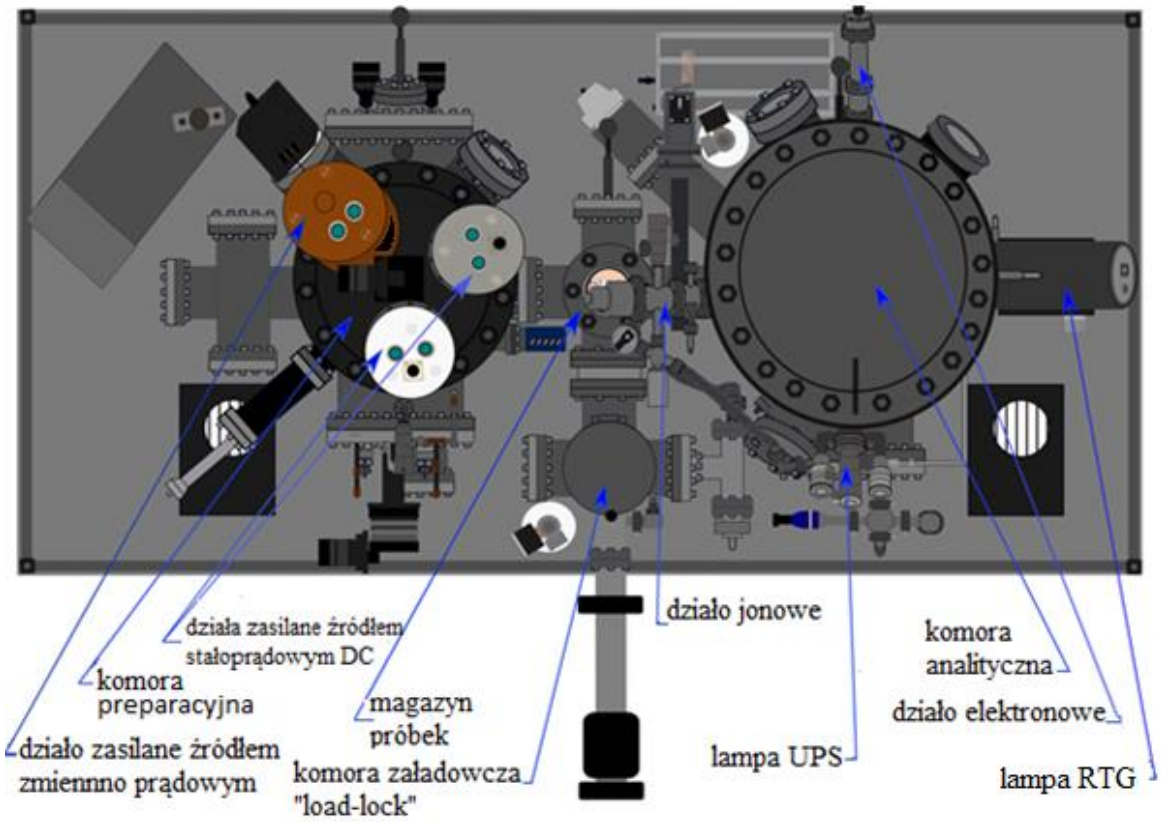
5.3 Układ próżniowy UHV

Aparatura UHV firmy BESTEC znajdująca się na wyposażeniu IFM PAN, której schemat przedstawiony jest na rys. 5.6, składa się z trzech głównych komór:

- Komora preparacyjna – jedna z dwóch głównych komór próżniowych, w której przygotowywane są próbki cienkich warstw wykorzystując metodę rozpylania magnetronowego. Metoda ta została dokładnie opisana w pracy [121]. W komorze uzyskuje się próżnię około $5x10^{-10}$ mbara. Komora preparacyjna wyposażona jest w trzy działa magnetronowe, dwa pracujące przy zasilaniu prądem stałym DC oraz jedno zasilane prądem zmiennym RF. Taki układ pozwala na jednoczesne nanoszenie do trzech materiałów w tym samym czasie umożliwiając tworzenie stopów dwu- i trójskładnikowych. System przesłon sterowanych komputerowo pozwala uzyskać warstwy wielokrotne, klinowe oraz stopowe. Precyzyjny zawór dozujący umożliwia regulację ciśnienia parcjalnego gazów roboczych w czasie procesu wzrostu warstw. Kontrolowany jest także poziom gazów resztkowych. W komorze możliwe jest wygrzanie podłoża w temp do 1000 K, a przy pomocy umieszczonego miernika kwarcowego można wykonać pomiary grubości i szybkości nanoszenia warstw.
- Komora analityczna – druga główna komora próżniowa umożliwia analizę *in-situ* otrzymanych próbek metodami XPS oraz UPS (ang. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). W komorze analitycznej uzyskuje się próżnię około $5x10^{-11}$ mbara. Komora analityczna służy do spektroskopowych badań powierzchni ciał stałych. W tej komorze znajduje się precyzyjny czteroosiowy manipulator umożliwiający ruch próbki w kierunkach X, Y, Z, Φ. Do czyszczenia powierzchni próbek służy działo jonowe. Do dyspozycji jest także działo elektronowe, które wykorzystywane jest do wytwarzania strumienia elektronów o odpowiedniej energii i pomiaru widm *AES* (ang. Auger Electron *Spectroscopy*). Komora wyposażona jest w wielozadaniowy spektrometr SPECS EA10 PLUS oparty na hemisferycznym analizatorze energii (FWHM Ag $3d_{5/2}$ = 0.8 eV dla promieniowania Mg-K_α). Analizator umożliwia pomiar widm z krokiem 6 meV. W komorze zamontowane są źródła promieniowania o różnej energii: lampa rentgenowska (RTG) z podwójną anodą ($Mg - K_\alpha - 1253.6\ eV$ oraz

$Al - K_\alpha - 1486.6\,eV$), źródło promieniowania UV (lampa helowa, $He - I - 21.2\,eV$ i $He - II - 40.8\,eV$).

- Komora załadowcza „load lock” – jest to wysoko próżniowa komora pozwalająca na szybki transfer podłoża lub wyprowadzenie gotowej próbki z komory preparacyjnej bądź analitycznej. Komora posiada znacznie mniejszą objętości niż pozostałe dwie co pozwala na utrzymanie odpowiedniej próżni w komorze preparacyjnej/analitycznej w chwili transferu.



Rysunek 5.6 Schemat aparatury UHV firmy Bestec do nanoszenia i analizy powierzchniowej in-situ cienkich warstw, znajdującej się w IFM PAN

System, ze względu na stosowane przy każdej komorze zawory odcinające, pozwala na niezależną pracę poszczególnych części aparatury. Ponadto aparatura wyposażona jest w liczne porty *UHV*, układ transferowy, manipulatory, układ próżniowy, głowice pomiarowe wraz z kontrolerami, zasilacze wysokonapięciowe, układ chłodzenia i zawory ultra wysokopróżniowe, a także zbiorniki zawierające gazy robocze (argon, azot czy hel). Aparatura zamontowana jest na antywibracyjnym stole pneumatycznym, co pozwala na zniwelowanie zakłóceń podczas prowadzenia pomiarów.

6. Wyniki własne

Niniejsza praca zawiera wyniki badań dotyczących układów cienkowarstwowych, gdzie warstwą optycznie czynną jest itr oraz gadolin. Badania obejmowały pomiary *in-situ* metodą XPS oraz pomiary strukturalne XRD, wyznaczenie kinetyki absorpcji/desorpcji wodoru z fazy gazowej, oraz przy zastosowaniu metody elektrochemicznej. Ważnym aspektem pracy było określenie wpływu dodatkowej warstwy katalitycznej (Ti oraz Ni) na kinetykę absorpcji/desorpcji wodoru w układach warstwowych Y/Ti/Pd oraz Gd/Ni/Pd, a także wyznaczenie jej optymalnej grubości.

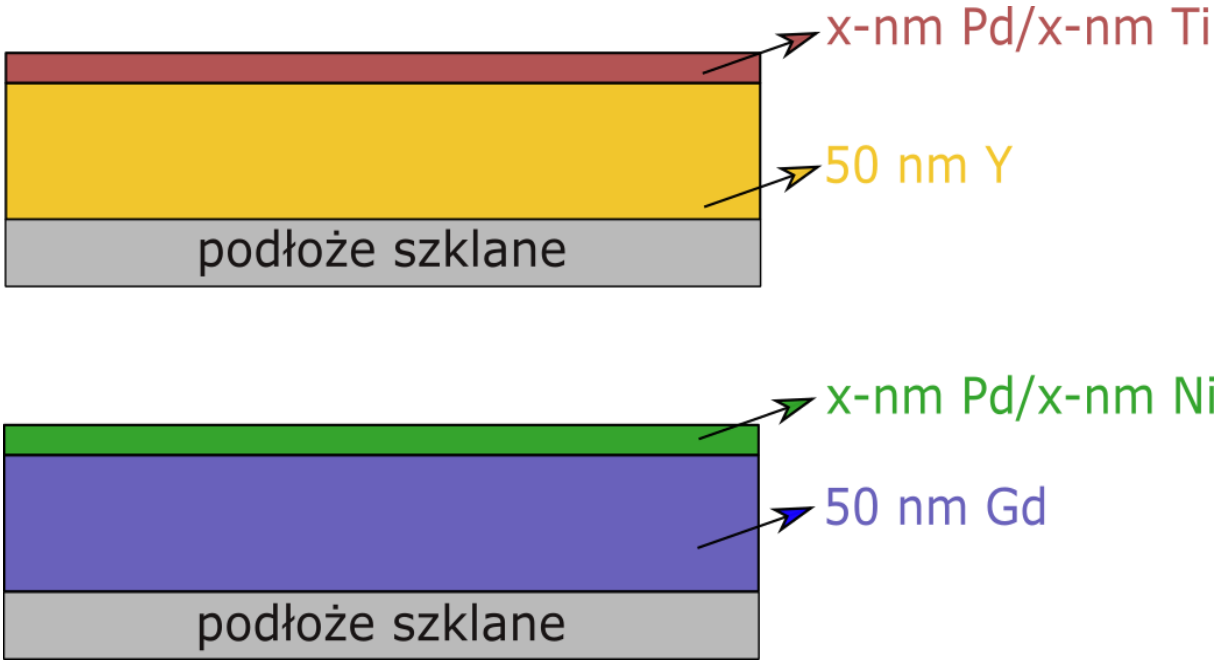
Badania wykonane na potrzeby niniejszej rozprawy doktorskiej przeprowadzono w laboratoriach Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu. Proces osadzania cienkich warstw realizowano metodą rozpylania magnetronowego, wykorzystując źródła zasilane prądem stałym (DC, ang. Direct Current) lub zmiennym o częstotliwości radiowej (RF, ang. Radio Frequency). Nanoszenie warstw odbywało się w komorze preparacyjnej w aparaturze ultra-wysoko próżniowej (UHV) firmy BESTEC, opisanej w rozdziale 5.3. Komora preparacyjna była bezpośrednio połączona z komorą analityczną wyposażoną w źródło promieniowania rentgenowskiego oraz ultrafioletowego, co umożliwia przeprowadzenie badań *in-situ* (bez kontaktu z atmosferą) przy użyciu takich metod jak: rentgenowska spektroskopia fotoelektronów oraz spektroskopia fotoelektronów w zakresie ultrafioletu (UPS). Strukturę otrzymanych warstw zbadano *ex-situ* metodą nisko- i wysokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej.

Ogólne zasady wodorowania z fazy gazowej oraz elektrochemicznie zostały przedstawione w rozdziałach 2.5.1 oraz 2.5.2, z tego względu w tym rozdziale zostaną omówione tylko układy eksperymentalne, które były używane w celu wodorowania cienkich warstw Y i Gd. Układy te zostały zaprojektowane i zbudowane od podstaw we współpracy z dr inż. Sebastianem Pacanowskim.

6.1 Proces wytwarzania oraz analiza powierzchniowa metodą XPS cienkich warstw Y oraz Gd

Niezwykle ważnym aspektem w badaniach cienkich warstw różnych materiałów jest dokładne określenie ich jakości (czystości), typu wzrostu, struktury elektronowej oraz profilu chemicznego interfejsów w układach warstwowych. Odpowiedzi na te pytania dostarczają badania metodą *in-situ* XPS w warunkach UHV.

Wszystkie cienkie warstwy zostały uzyskane metodą magnetronowego rozpylania katodowego. Przed procesem nanoszenia ciśnienie gazów resztkowych w komorze preparacyjnej wynosiło około 5×10^{-10} mbar (zakres UHV). Jako gaz roboczy stosowano argon wysokiej czystości (99.9998%), którego ciśnienie parcjalne podczas nanoszenia warstw wynosiło około 10^{-3} mbar. Schematy przedstawiające warstwy podwójne: 50 nm Y/x-nm Pd, 50 nm Gd/x-nm Pd, 50 nm Y/x-nm Ti, 50 nm Gd/x-nm Ni, gdzie x oznacza zmienną grubość górnej warstwy Pd, Ti lub Ni, zostały przedstawione na rysunku 6.1. Warstwy te zostały użyte przy badaniach *in-situ* XPS.

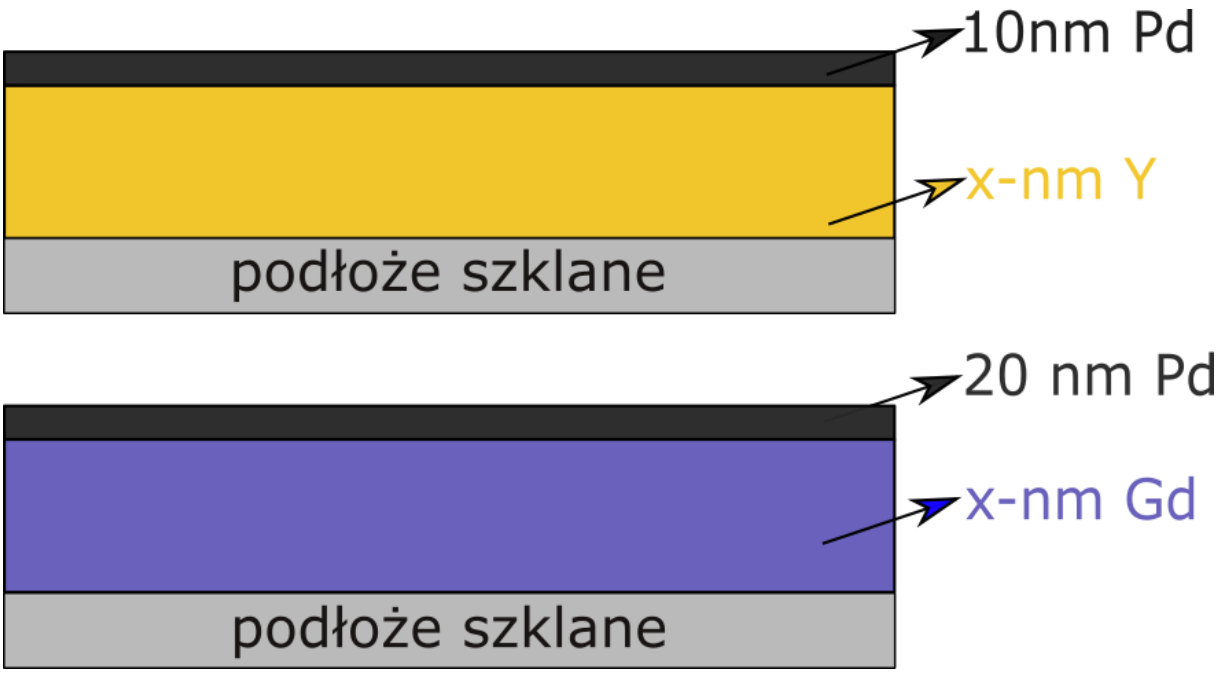


Rysunek 6.1 Schematy układu wytworzonych warstw podwójnych 50 -nm Y/x-nm Pd, 50-nm Gd/x-nm Pd, 50 -nm Y/x-nm Ti, 50-nm Gd/x-nm Ni, gdzie x oznacza zmienną grubość warstwy Pd, Ti lub Ni

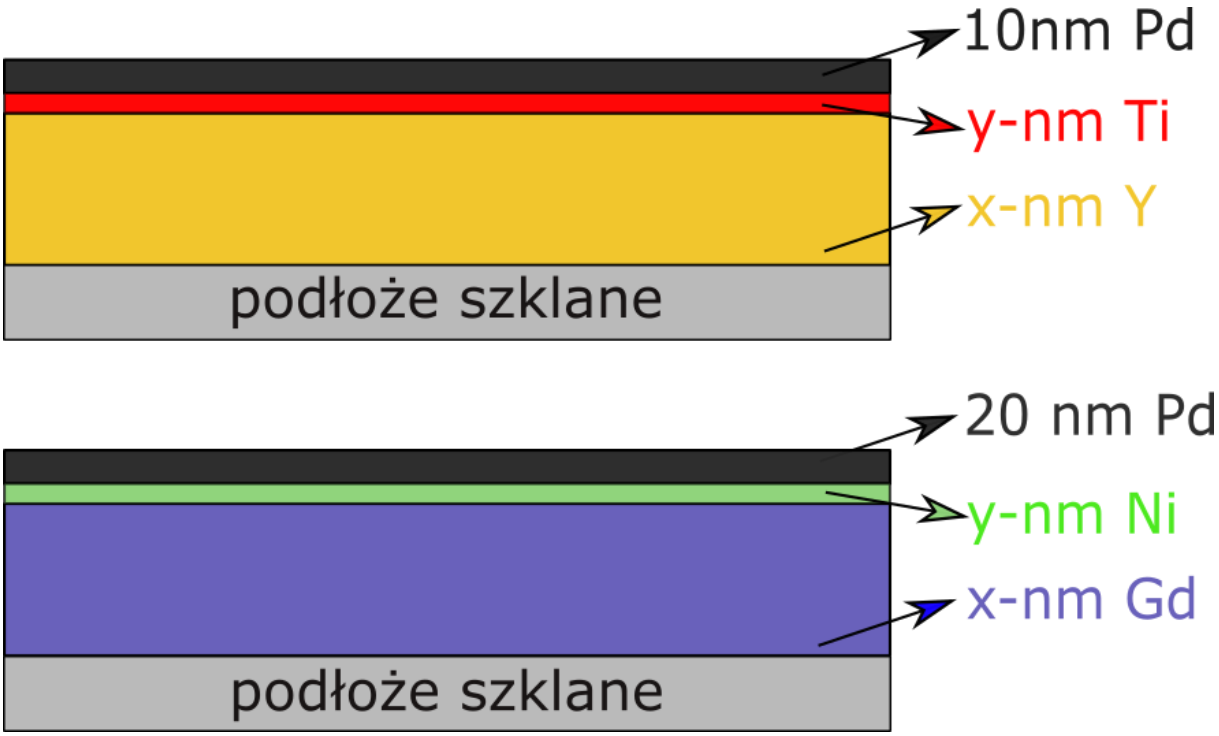
Następnie wytworzone zostały następujące zestawy próbek:

- Warstwy podwójne: x-nm Y/10nm Pd, x-nm Gd/20 nm Pd, gdzie x oznacza zmienną grubość warstwy Y lub Gd. W przypadku Y grubości warstwy wynosiły 100 nm albo 200 nm. W przypadku Gd grubości warstwy wynosiły od 25 nm do 200 nm. Grubość warstwy Pd nie była zmieniana.
- Warstwy potrójne (z dodatkową warstwą katalityczną): x-nm Y/y- nm Ti/10nm Pd, x-nm Gd/y-nm Ni/20nm Pd, gdzie x oznacza zmienną grubość warstwy metalu RE, a y oznacza zmienną grubość dodatkowej warstwy katalitycznej (Ti lub Ni). Grubości warstw Ti i Ni były zmieniane od 1 nm do 5 nm.

Przedstawione powyżej układy warstw były używane do badania kinetyki absorpcji wodoru z fazy gazowej oraz przy użyciu metody elektrochemicznej. Schematy, przedstawiające naniesione układy cienkich warstw zostały przedstawione na rysunkach 6.2 oraz 6.3. Warstwa Pd o stałej grubości (10 nm w przypadku warstw z Y oraz 20 nm w przypadku warstw z Gd) służy jako katalizator i umożliwia absorpcję wodoru do warstwy metalu. Warstwa ta pełni także rolę ochronną, zabezpieczając powierzchnię układu przed utlenianiem. Właściwości fizyczne cienkich warstw silnie zależą od rodzaju podłoży, na których są nanoszone. Podłoża dla warstw do badania kinetyki absorpcji wodoru poprzez pomiar transmitancji i oporu powinno charakteryzować się wysoką przepuszczalnością światła, oraz odpowiednią odpornością na stosowany elektrolit (KOH). Stosowane podłoża powinny być także odporne na odczynniki chemiczne stosowane przy obróbce warstw oraz wytrzymywać temperatury do 900 K. Z tego względu jako podłoża zostały wybrane płytki wykonane ze szkła borowo-krzemowego, które następnie zostały przycięte do wymaganych wymiarów 15 x 20 mm. Każde podłoże zostało poddane procesowi oczyszczania przed umieszczeniem go w komorze próżniowej. Proces ten obejmował czyszczenie w pierwszej kolejności przy pomocy acetonu, a następnie czystego alkoholu etylowego w myjce ultradźwiękowej, każdorazowo przez 15 min. W trakcie procesu czyszczenia usuwane były wszelkie zanieczyszczenia na powierzchni podłoży powstałe w trakcie przygotowywania i obróbki podłoży. Następnie, oczyszczone podłoża były wprowadzane do komory UHV. Na tak przygotowane podłoże nanoszono warstwy w temperaturze pokojowej (295 K). Przy rozpylaniu magnetronowym adhezja osadzanych warstw silnie zależy od czystości podłoży, dlatego należy starannie je oczyścić przed procesem nanoszenia.



Rysunek 6.2 Schematy układu wytworzonych warstw podwójnych x-nm Y/10nm Pd, x-nm Gd/20 nm Pd, gdzie x oznacza zmienną grubość warstwy Y lub Gd



Rysunek 6.3 Schematy układu wytworzonych warstw potrójnych (zawierających dodatkową warstwę katalityczną) x-nm Y/y- nm Ti/10nm Pd, x-nm Gd/y-nm Ni/20nm Pd, gdzie x oznacza zmienną grubość warstwy Y lub Gd, a y oznacza zmienną grubość dodatkowej warstwy katalitycznej (Ti lub Ni)

Nanoszono pięć rodzajów materiałów: Y, Gd, Ti, Ni i Pd. Źródłem tych pierwiastków były targety, czyli metalowe krążki o średnicy 51.5 mm i czystości minimum 99.99%. Odległość między targetem a podłożem wynosiła 220 mm i miała ona wpływ na szybkość nanoszenia cienkich warstw. Przy nanoszeniu warstw Gd oraz Ti zastosowano rozpylanie zmiennoprądowe, natomiast warstwy Pd, Ni oraz Y rozpylane były w trybie stałoprądowym. Typowe parametry stosowane podczas nanoszenia warstw przedstawiono w tabeli 6.1. W celu wyznaczenia szybkości nanoszenia poszczególnych warstw, wykonane zostały warstwy wzorcowe przy określonych stałych parametrach (mocy rozpylania, ciśnienia parcjalnego argonu oraz czasu nanoszenia). Następnie indywidualnie wyznaczono grubości tych warstw, przy pomocy profilometru DektakXT firmy Bruker. Kalibracja szybkości osadzania warstw dla poszczególnych materiałów (targetów) przy określonej mocy zasilania źródła była realizowana przy użyciu niskokątowej dyfrakcji rentgenowskiej. Na postawie tych informacji obliczono szybkości nanoszenia warstw.

Tabela 6.1 Typowe parametry dla poszczególnych materiałów podczas nanoszenia warstw

Parametr	**Y (Gd)**	**Ti (Ni)**	**Pd**	**Jednostka**
Ciśnienie gazów resztkowych	$5x10^{-10}$			mbar
Ciśnienie parcjalne argonu	10^{-3}			mbar
Czystość Ar	99.9998			%
Średnica targetu	51.5			mm
Czystość rozpylonego targetu	99.9	99.99	99.99	%
Odległość między targetem a podłożem	220			mm
Metoda rozpylania	Magnetron-DC (Magnetron-RF)	Magnetron- RF (Magnetron-DC)	Magnetron-DC	----------
Moc rozpylania	35 (35)	55 (15)	20	W
Szybkość nanoszenia warstw	0.6 (0.23)	0.1 (0.14)	0.6	Å/s
Temperatura podłoża podczas nanoszenia warstw	295			K

6.2. Badania XPS cienkich warstw Y oraz Gd

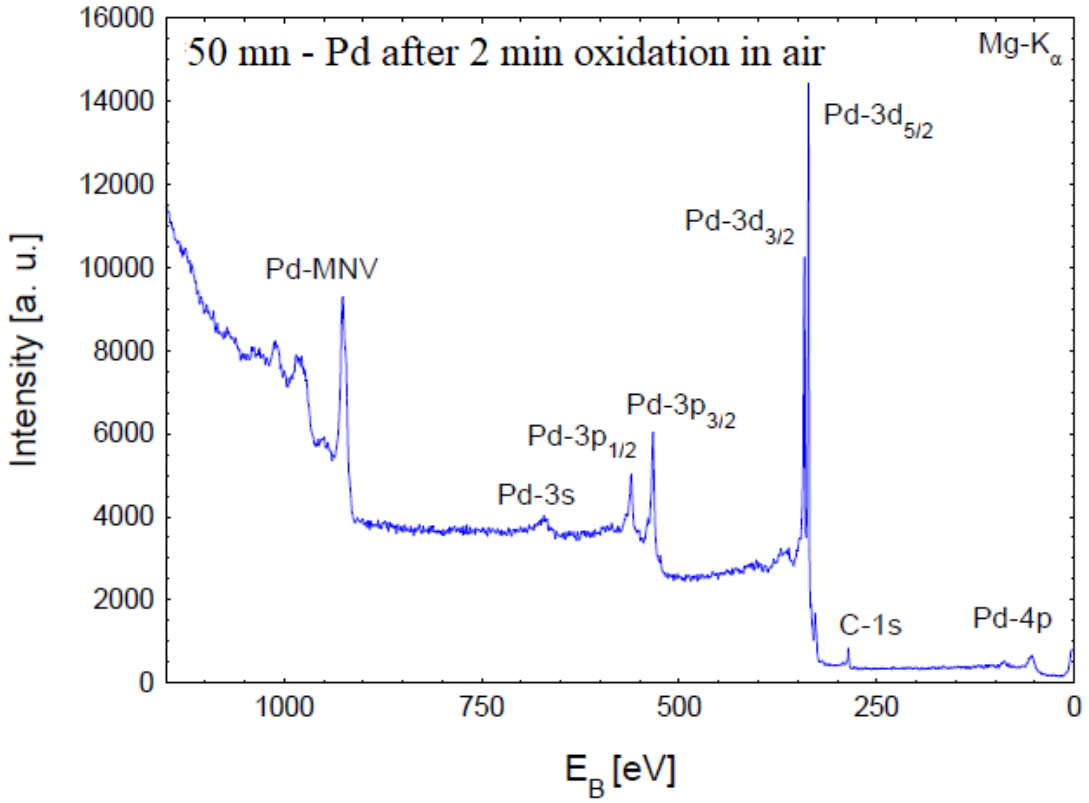
Widma XPS zmierzone na potrzeby niniejszej pracy były wykonywane w temperaturze pokojowej, niezwłocznie po naniesieniu warstw i bez kontaktu próbki z atmosferą, co było możliwe dzięki transferowi próbki *in-situ* z komory preparacyjnej do komory analitycznej. Ciśnienie w komorze analitycznej w trakcie pomiarów wynosiło około 10^{-10} mbar. Źródłem promieniowania rentgenowskiego była lampa rentgenowska z anodą magnezową o najsilniejszej linii Kα i energii wynoszącej 1253.6 eV. Napięcie w lampie rentgenowskiej wynosiło 12 kV, a prąd żarzenia katody 14 mA. Do analizy spektrum energii elektronów, użyty został analizator hemisferyczny (FWHM, Mg- K_α = 0.8 eV dla Ag $3d_{5/2}$). Typowe parametry stosowane w trakcie pomiarów XPS zebrano w tabeli 6.2.

Tabela 6.2 Parametry w trakcie pomiarów XPS

Parametr	Wartość	Jednostka
Rodzaj anody	Mg	----------
Energia wzbudzania	1253.6	eV
Prąd emisji	14	mA
Napięcie lampy rentgenowskiej	12	kV
Ciśnienie gazów resztkowych	8×10^{-11}	mbar

6.2.1. Badania XPS cienkich warstw Y/Pd oraz Y/Ti/Pd - pomiary czystości oraz struktury elektronowej

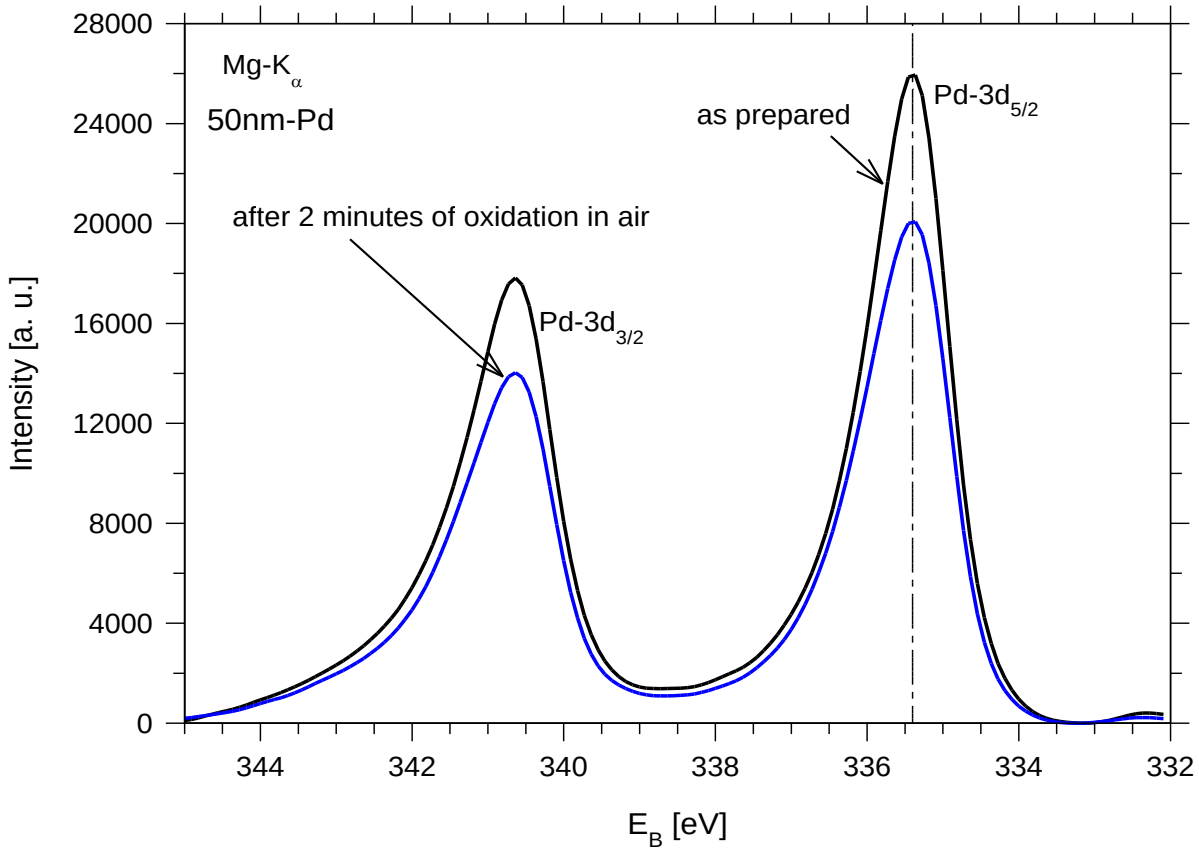
Pierwszy etap badań obejmował uzyskanie widma XPS cienkiej warstwy czystego Pd i sprawdzenie jej czystości poprzez analizę składu chemicznego. Przeprowadzone zostały pomiary próbki Pd o grubości 50 nm niezwłocznie po wytworzeniu oraz po 2 min utleniania w warunkach atmosferycznych (po wyjęciu z komory próżniowej). W ten sposób można było sprawdzić poziom utlenienia warstwy Pd oraz ocenić stopień zanieczyszczeń powierzchni po kontakcie z atmosferą. Całościowe widmo XPS wykonane dla 50 nm warstwy Pd po utlenianiu przez 2 min w powietrzu przedstawione jest na rys. 6.4. Natomiast na rys. 6.5 przedstawione jest widmo charakterystycznych pików 3d-Pd (najbardziej intensywne), zmierzone dla warstwy niezwłocznie po naniesieniu oraz po utlenianiu przez 2 min w powietrzu. Pionowa przerywana



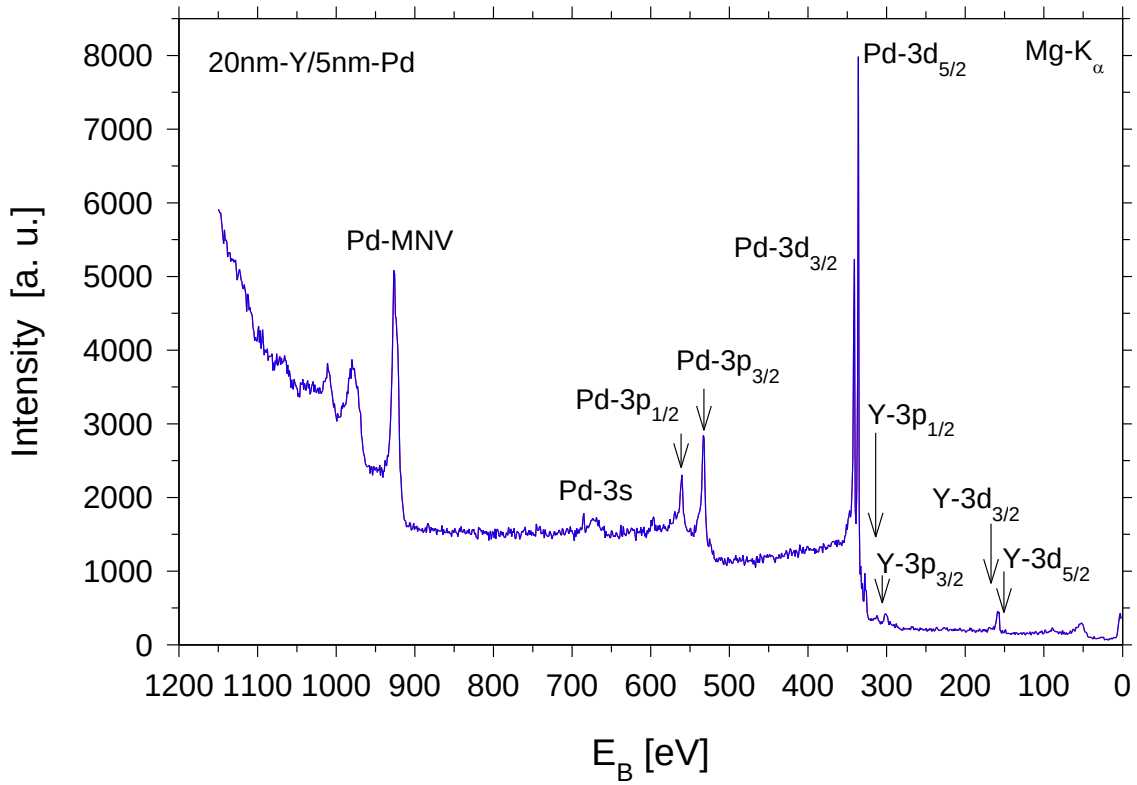
Rysunek 6.4 Całościowe widmo XPS wykonane dla warstwy 50 nm Pd po utlenianiu przez 2 min w powietrzu

linia oznacza położenie referencyjne dla piku Pd-3d$_{5/2}$ 335.38 eV zmierzonego dla czystej warstwy Pd (bez kontaktu z atmosferą). Występowanie dwóch pików dla elektronów pochodzących z poziomu 3d (3d$_{3/2}$ oraz 3d$_{5/2}$) związane jest ze sprzężeniem spin-orbita. Czystość otrzymanej warstwy Pd jest bardzo wysoka. Dla warstwy, która była wystawiona na działanie atmosfery, w pobliżu energii 531 eV nie zauważono piku pochodzącego od tlenu O-1s, natomiast widoczny jest niewielki pik pochodzący od węgla (C-1s) przy 285 eV. Wynik powyższych badań XPS wskazuje że po tak krótkim czasie obecności warstwy w powietrzu, na jej powierzchni nie został zaadsorbowany tlen.

Kolejnym etapem było zbadanie widma XPS warstwy 20 nm Y, na którą została naniesiona warstwa 5 nm Pd. Całościowe widmo dla tej warstwy, zmierzone niezwłocznie po naniesieniu, przedstawione jest na rys. 6.6. Pomiary XPS potwierdzały wysoką czystość otrzymanych warstw. W widmie widoczne są tylko sygnały od fotoelektronów i elektronów Augera pochodzących od warstwy Y oraz Pd, nie obserwuje się żadnych zanieczyszczeń na powierzchni, takich jak tlen czy węgiel.



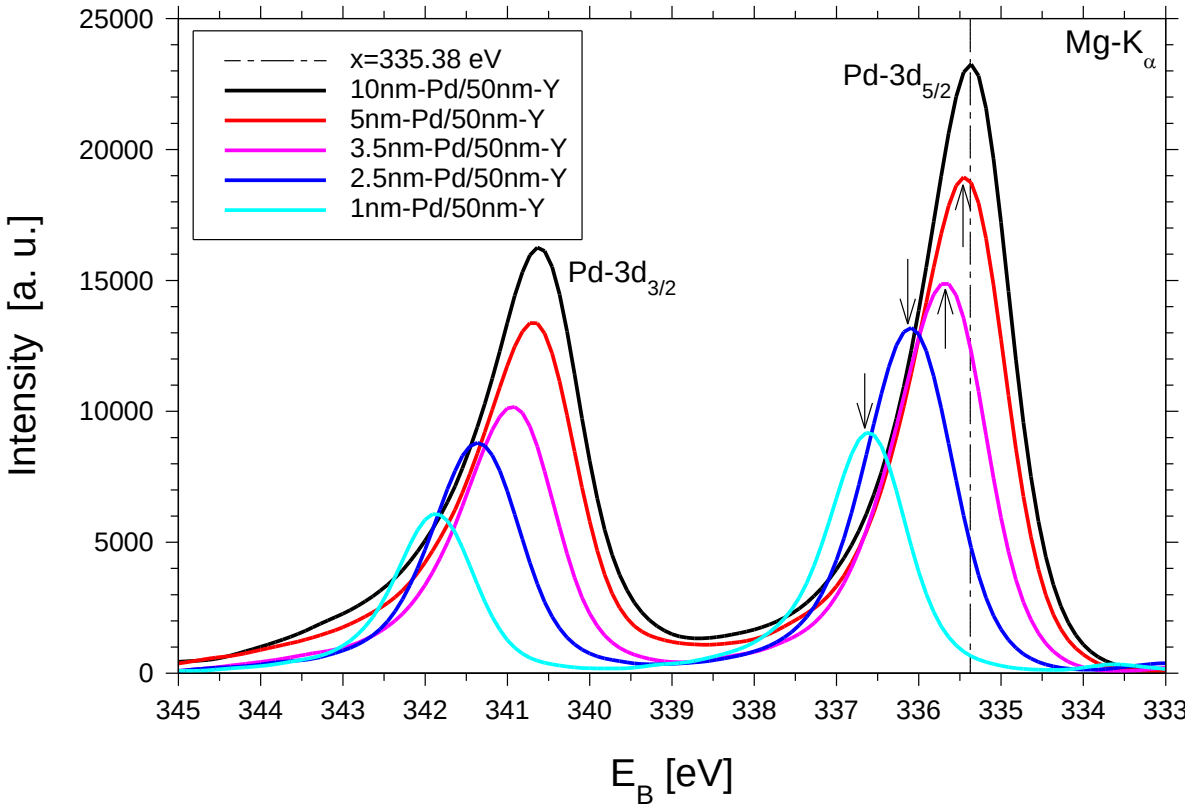
Rysunek 6.5 Widma XPS charakterystycznych pików 3d Pd wykonane dla warstwy 50 mn Pd niezwłocznie po naniesieniu oraz po utlenianiu przez 2 min w powietrzu



Rysunek 6.6 Całościowe widmo XPS warstwy 20 nm Y/5nm Pd

6.2.2. Badania XPS interfejsu Y/Pd oraz Y/Ti

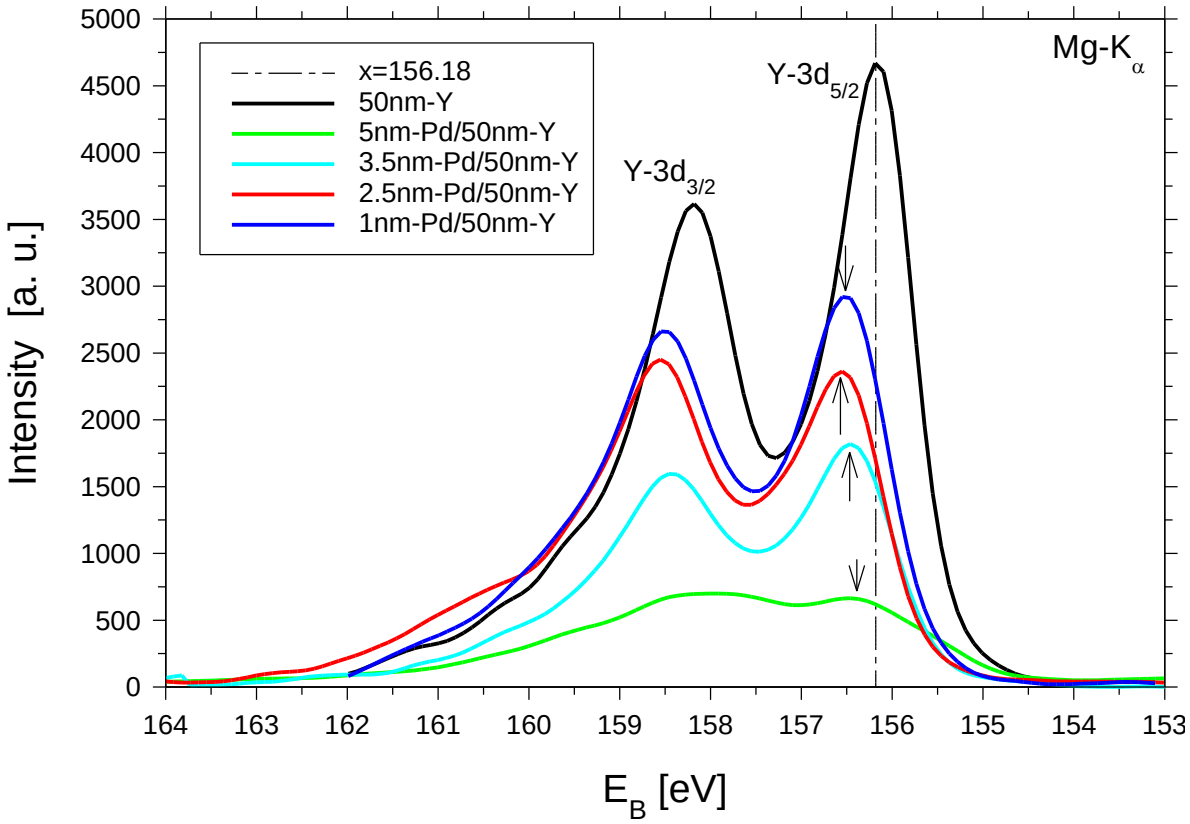
Możliwość wykonania analizy XPS na dowolnym etapie nanoszenia układów warstwowych wykorzystano do badania interfejsu. Eksperyment ten polegał na nanoszeniu kolejnych warstw i badaniu położenia oraz intensywności charakterystycznych pików. W przypadku badania interfejsu Y/Pd najpierw naniesiono i zbadano widmo warstwy Y o grubości 50 nm [133]. Następnie naniesiono nową warstwę Y o grubości 50 nm, którą pokryto warstwą Pd o grubości 1 nm i niezwłocznie zbadano widmo XPS Pd-3d. Kolejno zostały wytwarzane nowe warstwy podwójne Pd/Y o większych grubościach górnej warstwy Pd a następnie niezwłocznie po naniesieniu warstw wykonywano widma XPS Pd-3d. Pomiary wykonywane były do momentu osiągnięcia nasycenia intensywności pików oraz zgodności położenia w porównaniu z danymi referencyjnymi (dla warstwy czystego Pd o grubości 50 nm). Wykonywane zostały także pomiary pików Y-3d, jednakże w tym przypadku z racji osadzania coraz to większych grubości Pd na warstwę Y, intensywność pików Y-3d wraz z kolejnymi pomiarami maleje. Z tego względu do badania interfejsu uwzględniane były tylko dane



Rysunek 6.7 Widma XPS pików Pd-3d otrzymanych dla różnych grubości warstwy Pd nanoszonych na warstwę Y o grubości 50 nm. Pionowa przerywana linia oznacza położenie referencyjne dla piku Pd-3d$_{5/2}$ (335.38 eV) pochodzącego od czystej warstwy (bez kontaktu z atmosferą). Strzałkami oznaczone są położenia maksimów dla poszczególnych grubości warstw Pd

pochodzące od górnej warstwy (w tym przypadku Pd i Ti). Natomiast, informacje z warstwy dolnej traktowane były jako dane kontrolne. Przesunięcie pików w tym przypadku oznacza utworzenie stopu na interfejsie. Jednakże oczywistym jest, że pierwsza monowarsatwa atomowa górnej warstwy Pd od strony interfejsu będzie znajdowała się w kontakcie z atomami z pierwszej monowarstwy atomowej dolnej warstwy Y. Stąd też w takim przypadku zawsze będziemy obserwowali przesunięcie pików pochodzących od atomów znajdujących się przy interfejsie, jednakże nie zawsze oznacza to utworzenie się stopu na interfejsie.

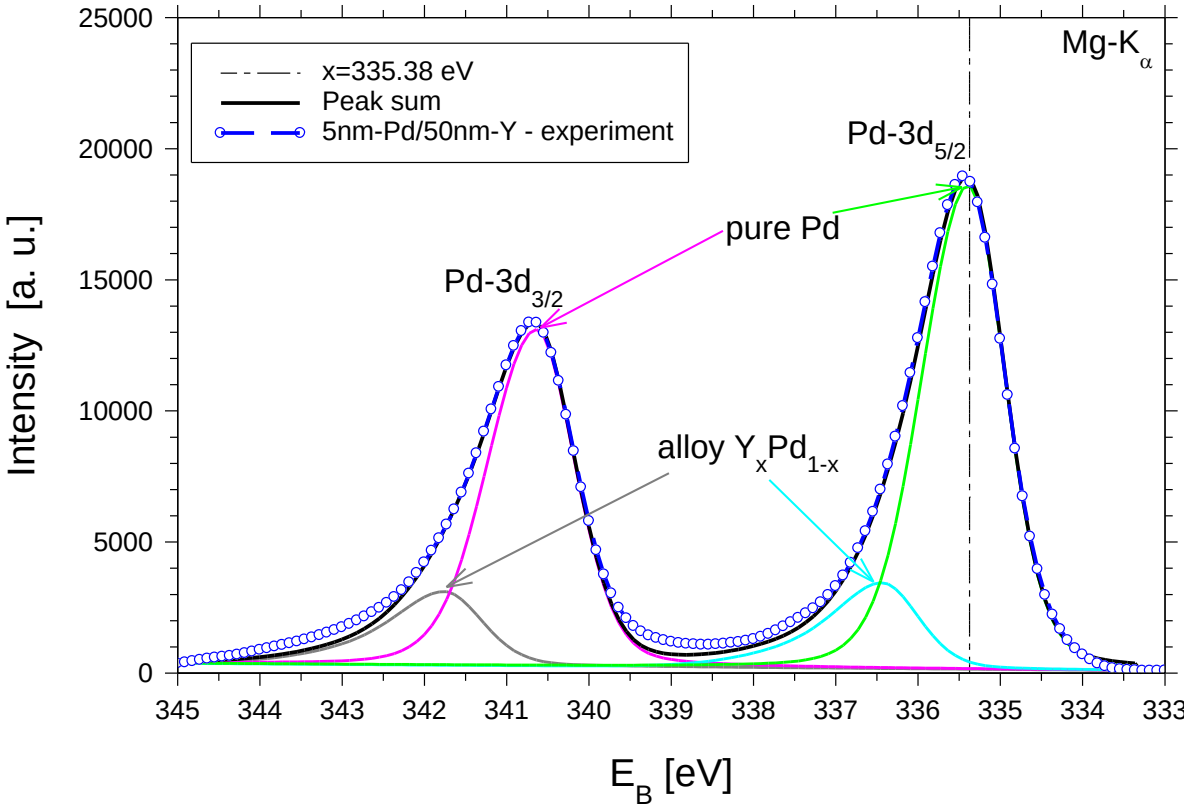
Na rys. 6.7 przedstawione są widma XPS pików Pd-3d otrzymane dla różnych grubości warstw Pd nanoszonych na warstwę Y o grubości 50 nm. Pionowa przerywana linia oznacza położenie referencyjne dla piku Pd-3d$_{5/2}$ (335.38 eV), wyznaczone dla czystej warstwy Pd o grubości 50 nm. Strzałkami oznaczone są położenia maksimów dla poszczególnych grubości warstw Pd. Natomiast na rys. 6.8 przedstawione zostały widma pików Y-3d otrzymanych dla różnych grubości warstwy Pd nanoszonych na warstwę Y o grubości 50 nm. Pionowa przerywana linia oznacza położenie referencyjne dla piku Y-3d$_{5/2}$ (156.18 eV) pochodzącego



Rysunek 6.8 Widma XPS dla pików Y-3d zmierzone dla różnych grubości warstw Pd nanoszonych na warstwę Y o grubości 50 nm. Pionowa przerywana linia oznacza położenie referencyjne dla piku Y-3d$_{5/2}$ (156.18 eV) pochodzącego od czystej warstwy. Strzałkami oznaczone są położenia maksimów piku Y-3d$_{5/2}$ dla poszczególnych grubości warstw Pd

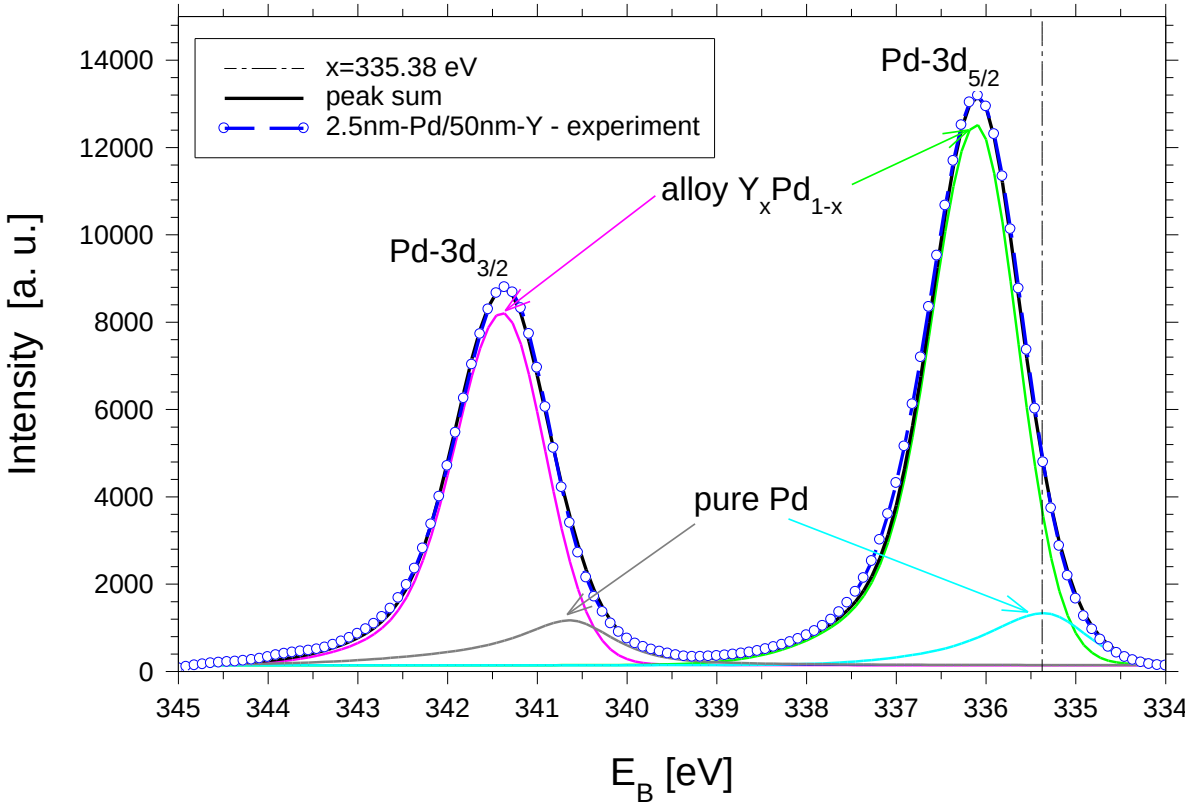
od czystej warstwy Y. Strzałkami oznaczone są położenia maksimów piku Y-3d$_{5/2}$ dla poszczególnych grubości warstw Pd.

Piki Pd-3d dla poszczególnych grubości zastały następnie rozłożone na składowe korzystając z programu XPSPEAK. Umożliwiło to oszacowanie procentowej zawartości stopu na interfejsie Y/Pd oraz ilości czystego Pd. Tło odejmowano metodą Shirley. Przykładowa dekonwolucja pików Pd-3d dla grubości Pd równej 5 nm przedstawiona jest na rys. 6.9. Można zaobserwować, że w przypadku warstwy Pd o grubości 5 nm naniesionej na warstwę Y większość sygnału XPS pochodzi od czystego Pd, jednakże część sygnału pochodzi od warstwy mieszanej na interfejsie Y/Pd. W przypadku cieńszej warstwy Pd o grubości 2.5 nm większość sygnału XPS pochodzi od warstwy mieszanej Pd-Y, natomiast tylko niewielka część pochodzi od czystego Pd. Oznacza to, że warstwa Pd o grubości 2.5 nm naniesiona na warstwę Y głównie składa się z warstwy mieszanej (stopu Y-Pd o zmiennej koncentracji), a tylko niewielką część stanowi czysty Pd. Przedstawione jest to na rys. 6.10, gdzie pokazana jest dekonwolucja pików Pd-3d dla grubości Pd równej 2.5 nm. W celu oszacowania szerokości interfejsu Pd-Y (grubości warstwy mieszanej) należy wziąć pod uwagę głębokość detekcji fotoelektronów z każdego



Rysunek 6.9 Widmo XPS (kółka) dla pików Pd-3d warstwy Pd o grubości 5 nm naniesionej na warstwie Y. Dopasowane na podstawie programu XPSPEAK składowe widma (linie ciągłe) odpowiadające czystemu Pd (różowa i zielona linia) oraz warstwie stopowej Y_xPd_{1-x} (linia szara i niebieska)

badanego materiału. Głębokość informacji, z której uzyskujemy sygnał w badaniach XPS przyjmuje się jako $d_I = 3L$, gdzie L oznacza głębokość ucieczki, i jest proporcjonalna do $\sqrt{E_K}$ (E_K – energia kinetyczna elektronów dla badanego piku) [116].



Rysunek 6.10 Widmo XPS (kółka) dla pików Pd-3d warstwy Pd o grubości 2.5 nm naniesionej na warstwie Y. Dopasowane na podstawie programu XPSPEAK składowe widma (linie ciągłe) odpowiadające czystemu Pd (linia szara i niebieska) oraz warstwie stopowej YxPd1-x (linia różowa i zielona)

Zgodnie z teorią XPS [116] natężenie całkowe piku (I) Pd-3d$_{5/2}$ czystej warstwy Pd można opisać wzorem (6.1):

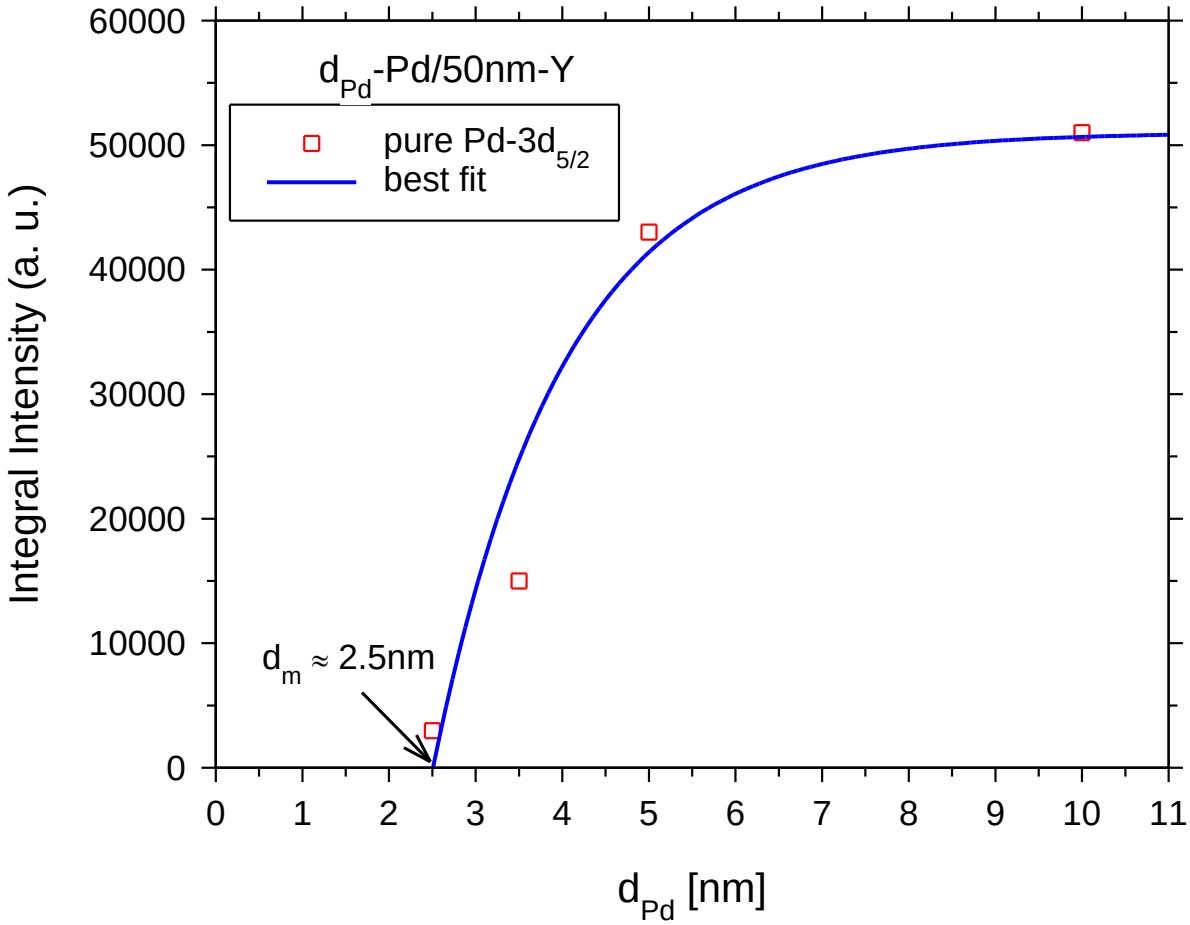
$$I = I_0\left(1 - e^{-\frac{d}{L}}\right) \tag{6.1}$$

- d to grubość warstwy czystego palladu, którą opisać można jako d = d_{Pd} – dm (dm oznacza grubość naniesionej warstwy palladu, która tworzy warstwę mieszaną na interfejsie Pd-Y),

- L oznacza głębokość ucieczki wzbudzonych fotoelektronów (L = 1.49 nm dla Pd-3$_d$ [116]),

- I_0 oznacza intensywność całkową piku uzyskanego dla warstwy w nasyceniu (to jest wówczas gdy sygnał nie zmienia się w funkcji d).

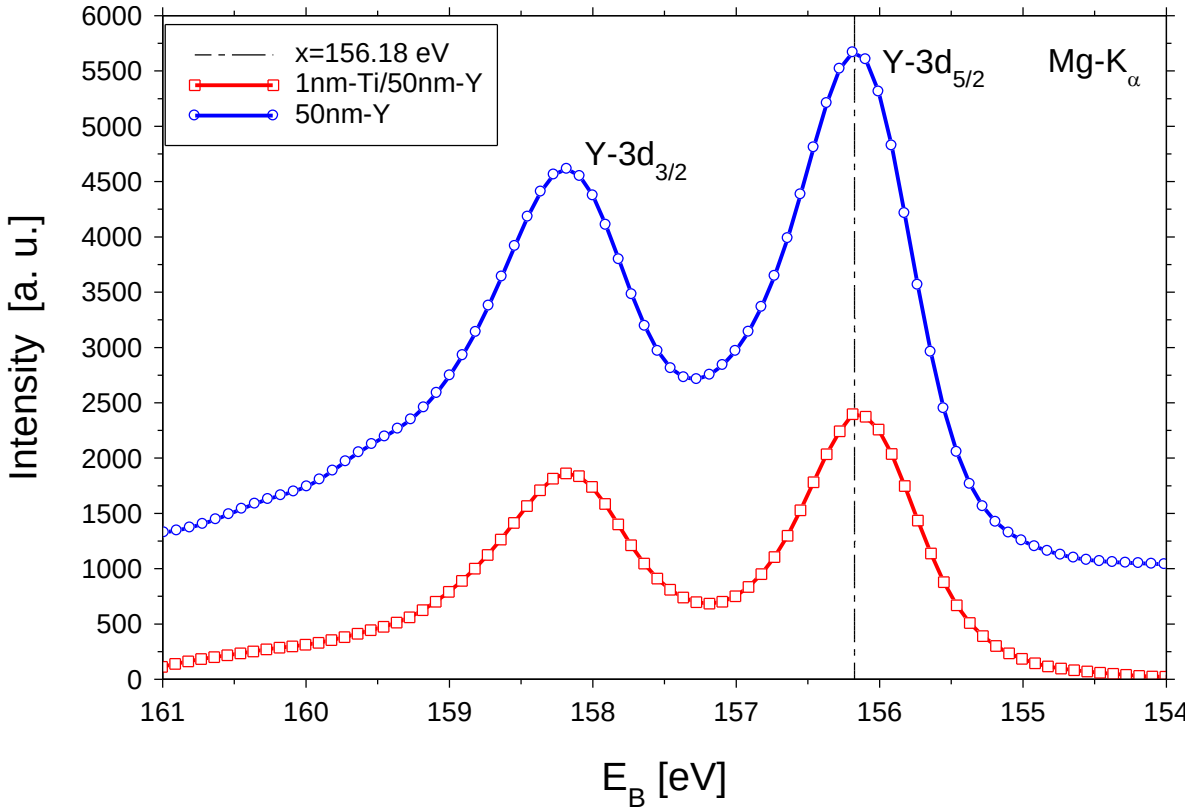
Na rys. 6.11 przedstawione są natężenia całkowe pików Pd-3d pochodzących od czystego palladu w funkcji grubości naniesionej stopniowo warstwy Pd na warstwę Y. Powyższą zależność dopasowano do teoretycznych natężeń całkowych zgodnie z równaniem (6.1). Najlepsze dopasowanie (niebieska linia ciągła na rys. 6.11) uzyskano dla: I_0 = 51000 a.u. Grubość naniesionej warstwy Pd, która tworzy mieszaną warstwę na interfejsie Pd–Y, oszacowano na 2.5 nm. Zakładając, że warstwa itru o podobnej grubości bierze udział w tworzeniu warstwy mieszanej, całkowitą grubość mieszanej warstwy na interfejsie Pd–Y można oszacować na około 5 nm.



Rysunek 6.11 Natężenia całkowe dopasowanych pików Pd-3d$_{5/2}$ dla czystej warstwy w funkcji grubości Pd dla dwuwarstw d_{Pd} – Pd/50 nm – Y. Grubość naniesionej warstwy palladu tworzącej mieszaną warstwę na interfejsie Pd-Y oszacowano na d_m ≈2.5 nm [133]

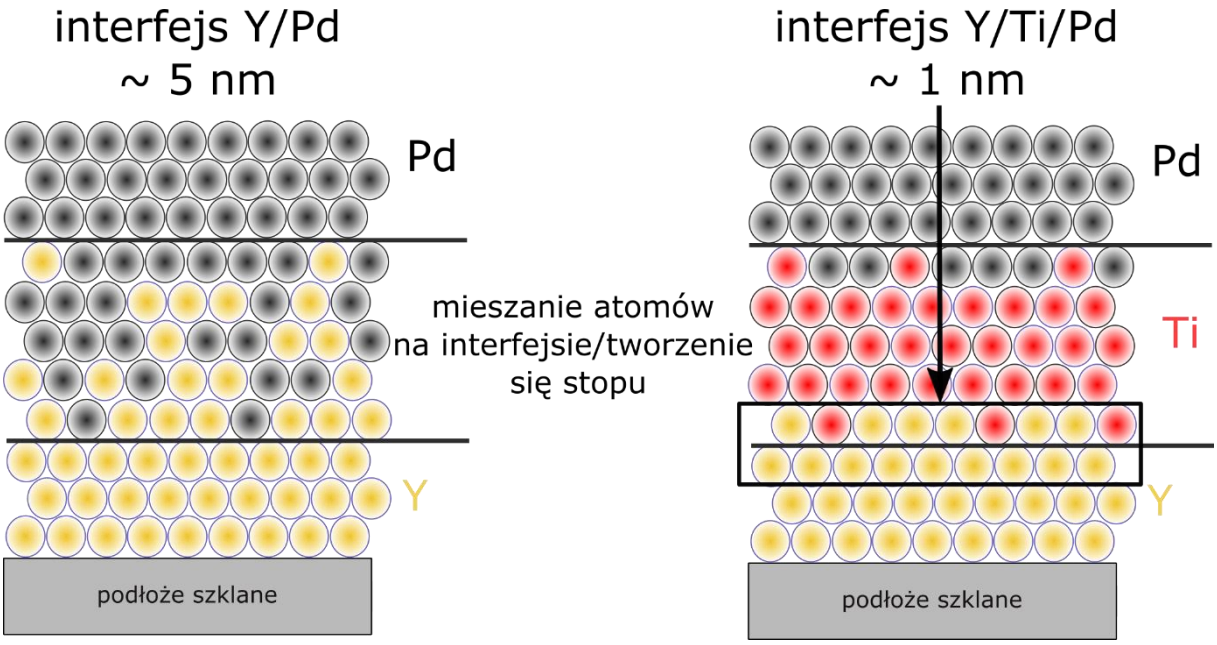
Kolejnym etapem badań XPS było przeprowadzenie pomiarów pozwalających na określenie interfejsu w układzie Y/Ti/Pd. W tym wypadku kluczowy jest interfejs Y/Ti ponieważ warstwa Y jest warstwą czynną optycznie i to głównie jej otoczenie wpływa na termodynamikę układu Y-H, a to prowadzi do zmian parametrów kinetyki absorpcji wodoru.

Na rys. 6.12 przedstawione są wyniki pomiarów XPS pików Y-3d dla warstwy 50 nm Y, na którą została naniesiona warstwa Ti o grubości 1 nm. Dla porównania pokazano widmo Pd-3d zmierzone in-situ dla cienkiej warstwy 50 nm Y. Pionowa przerywana linia oznacza położenie referencyjne dla piku Y-3d$_{5/2}$ 156.18 eV, wyznaczone dla czystej warstwy Y. W przypadku naniesienia na warstwę Y warstwy Ti o grubości zaledwie 1 nm nie obserwuje się przesunięcia pików Y-3d oraz Ti-2p, co świadczy o nie występowaniu stopu na interfejsie Y/Ti. Natomiast sama szerokość interfejsu Y/Ti została oszacowana na < 1 nm, co oznacza bardzo wąski interfejs, oraz wskazuje na brak tworzenia się stopu Y–Ti. Równocześnie warstwa Ti o niewielkiej grubości (1 nm) zapobiega tworzeniu się stopu Y-Pd.



Rysunek 6.12 Widmo XPS pików Y-3d zmierzonych dla warstwy Ti o grubości 1nm naniesionej na warstwę Y o grubości 50 nm. Pionowa przerywana linia oznacza położenie referencyjne dla piku Y 3d$_{5/2}$ 156.18 eV, pochodzącego od czystej warstwy [133]

Interfejs pomiędzy dwoma cienkimi warstwami oznacza obszar mieszania się atomów z obydwu przyległych warstw i świadczy o utworzeniu się stopu. Zostało to schematycznie przedstawione na rys. 6.13, gdzie pokazano interfejs układu Y/Pd oraz Y/Ti/Pd.

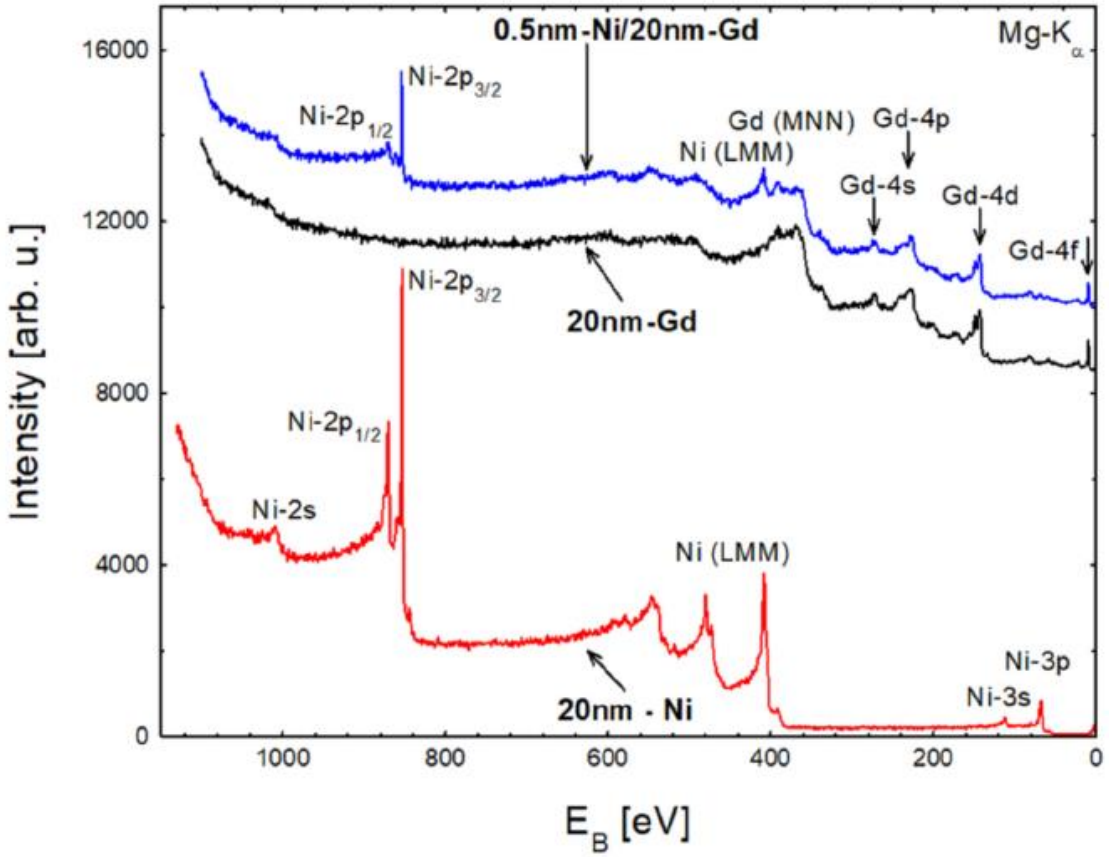


Rysunek 6.13 Schematyczna reprezentacja interfejsu układów cienkowarstwowych Y/Pd oraz Y/Ti/Pd

6.2.3. Badania XPS cienkich warstw Gd/Pd oraz Gd/Ni/Pd - pomiary czystości oraz struktury elektronowej

Przebieg badań układów Gd/Pd oraz Gd/Ni/Pd metodami XPS jest podobny do tego jak w przypadku badań układów z warstwą Y. Pierwszy etap badań obejmował uzyskanie widma XPS cienkiej warstwy czystego Gd i sprawdzenie jej czystości, poprzez analizę składu chemicznego. Przeprowadzone zostały pomiary warstwy Gd o grubości 200 nm niezwłocznie po wytworzeniu, transferując próbkę *in-situ*, w warunkach UHV do komory analitycznej. Całościowe widma XPS wykonane dla czystej warstwy 20 nm Gd, czystej warstwy 20 nm Ni oraz warstwy 0.5 nm Ni/20 nm Gd przedstawione są na rys. 6.14. Jakość (czystość) otrzymanej warstwy Gd oraz Ni jest bardzo wysoka. W widmie obserwujemy tylko sygnały od fotoelektronów i elektronów Augera pochodzących od warstwy Gd. Nie zanotowano żadnych zanieczyszczeń na powierzchni takich jak tlen O-1s (531 eV) czy węgiel C-1s (285 eV). W przypadku warstw Gd kluczowe jest uzyskanie bardzo czystej powierzchni, ze względu na wysoką reaktywność Gd. W powietrzu, w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 1 bar na jego niezabezpieczonej powierzchni natychmiast utworzona zostałaby warstwa tlenku, która

skutecznie uniemożliwiłaby przeprowadzenie procesu absorpcji wodoru. Z tego właśnie względu warstwy Gd zostały pokryte zabezpieczającą warstwą Pd o grubości 20 nm.

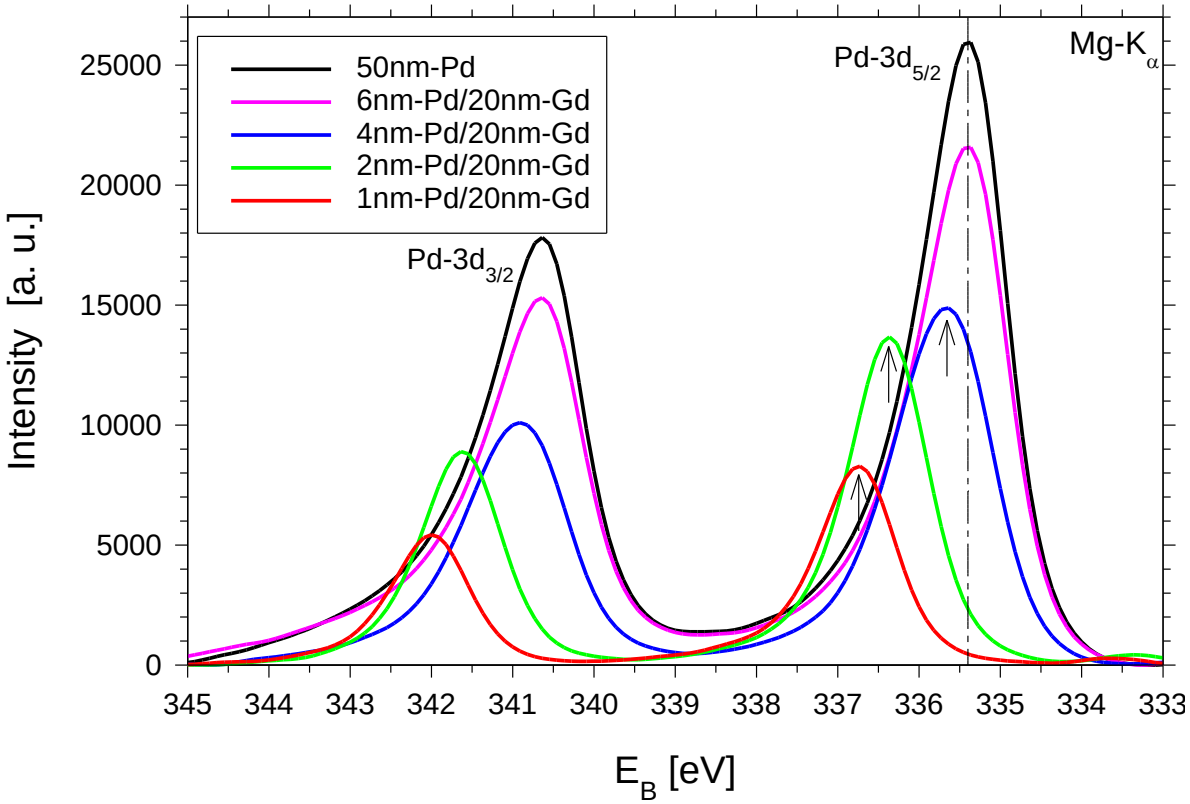


Rysunek 6.14 Całościowe widma XPS zmierzone bezpośrednio po naniesieniu warstw i przetransferowaniu próbki (w warunkach UHV) z komory preparatyki do komory analitycznej. Widma oznaczone kolorem czerwonym, czarnym i granatowym odnoszą się odpowiednio do warstwy 20 nm Ni, warstwy 20 nm Gd oraz dwuwarstwy 0.5 nm Ni/20 nm Gd [134]

6.2.4. Badania XPS interfejsu Gd/Pd oraz Gd/Ni

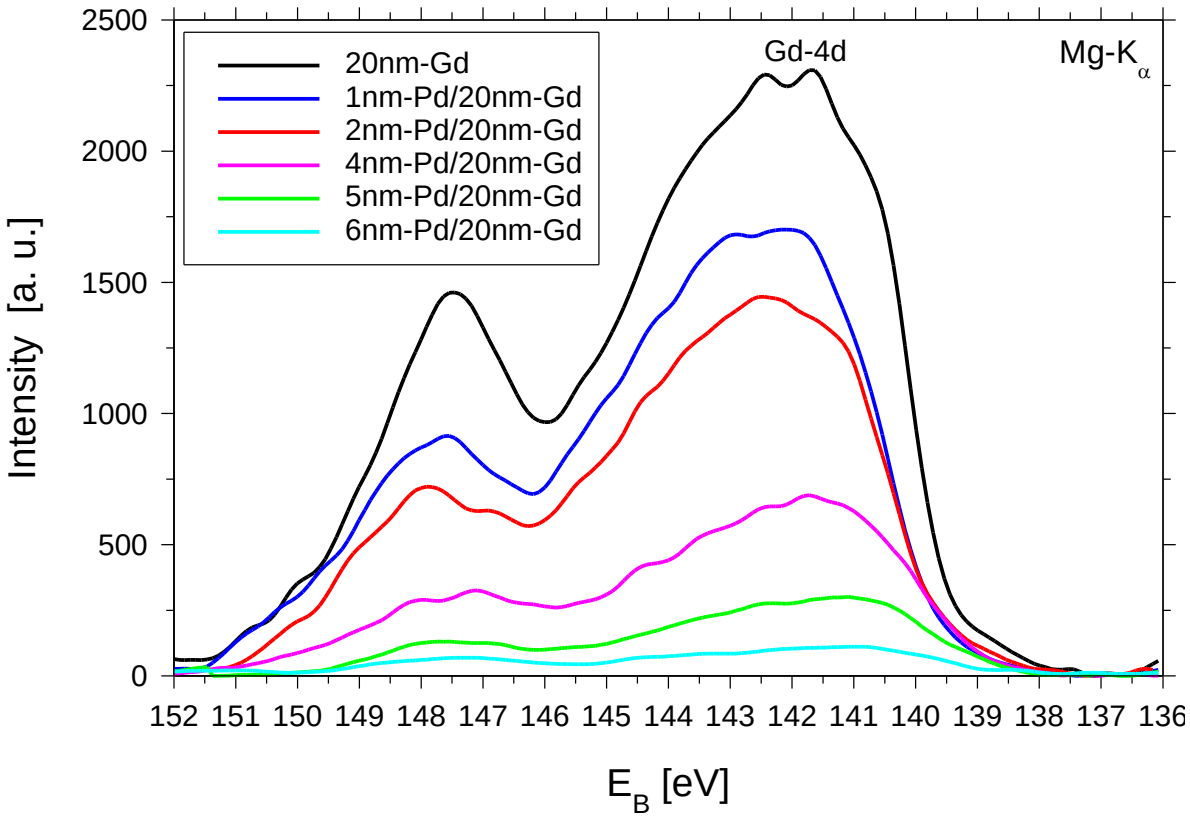
Badania interfejsów Gd/Pd i Gd/Ni przebiegały podobnie jak w przypadku interfejsu Y/Pd (rozdz. 6.2.2.). W przypadku badania interfejsu Gd/Pd najpierw naniesiono i zbadano widmo warstwy Gd o grubości 20 nm. Takie widmo dla czystej warstwy Gd służyło jako dane referencyjne. Następnie naniesiono nową warstwę 20 nm Gd pokrytą warstwą Pd o grubości 1 nm i niezwłocznie wykonano pomiar widma XPS Pd-3d. W kolejnym kroku osadzono nową warstwę Pd/Gd o takiej samej grubości Gd (20 nm) i większej grubości Pd (2 nm). Kolejne cykle osadzania nowych warstw Pd/Gd o zwiększonej grubości Pd i pomiaru XPS prowadzono do momentu osiągnięcia nasycenia intensywności pików oraz zgodności położeń z danymi referencyjnymi. Wykonywane były także pomiary pików Gd-4d, jednakże w tym przypadku

z racji nanoszenia coraz to większych grubości Pd na warstwę Gd, intensywność pików Gd-4d wraz z kolejnymi pomiarami maleje. Z tego względu w trakcie badania interfejsu uwzględniane były tylko dane pochodzące od górnej warstwy (w tym przypadku Pd lub Ni). Widma XPS dla dolnych warstw rejestrowano wyłącznie w celach kontrolnych.



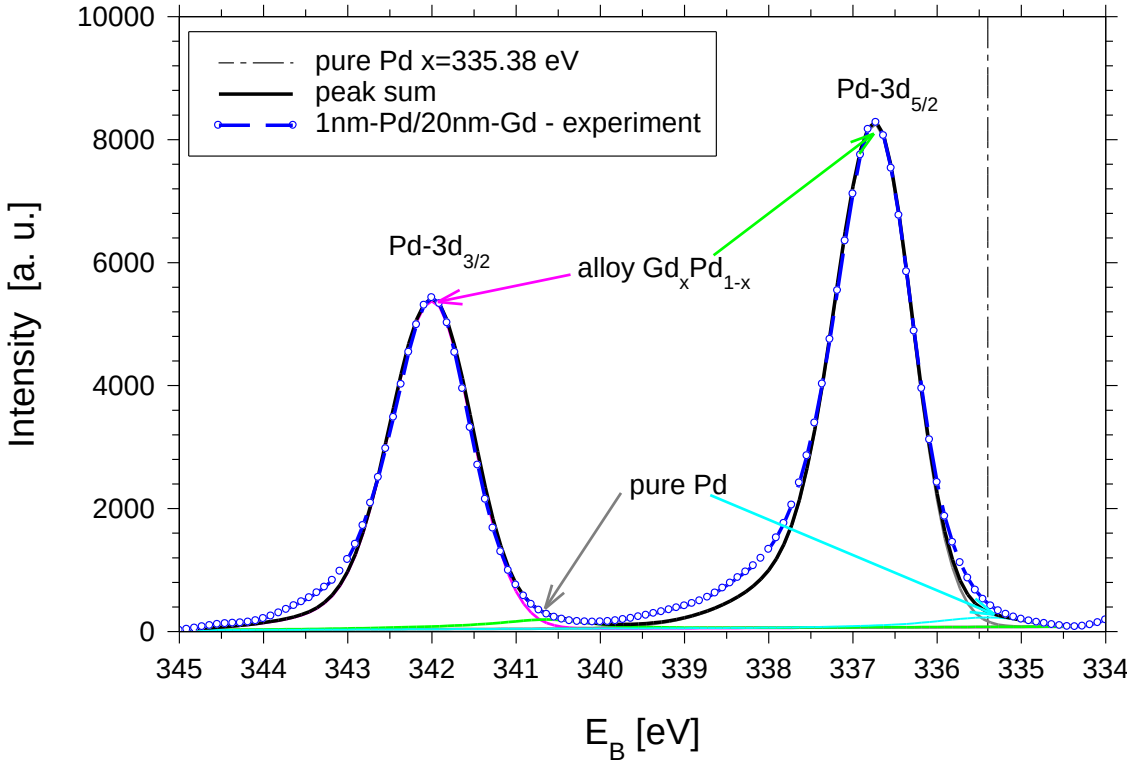
Rysunek 6.15 Widma XPS Pd 3d otrzymane dla różnych grubości warstw Pd nanoszonych stopniowo na warstwę Gd o grubości 20 nm. Pionowa przerywana linia oznacza położenie referencyjne dla piku Pd $3d_{5/2}$ (335.38 eV), pochodzącego od czystej warstwy (bez kontaktu z atmosferą). Strzałkami oznaczone są położenia maksimów dla poszczególnych grubości warstw Pd

Na rys. 6.15 przedstawione są wyniki pomiarów pików Pd-3d otrzymanych dla różnych grubości warstw Pd nanoszonych na warstwę Gd o grubości 20 nm. Pionowa przerywana linia oznacza położenie referencyjne dla piku Pd-$3d_{5/2}$ (335.38 eV), pochodzącego od czystej warstwy Pd (bez kontaktu z atmosferą). Strzałkami oznaczone są położenia maksimów dla poszczególnych grubości warstw Pd. Dla grubości Pd równej 1 nm, 2 nm i 4 nm obserwuje się przesunięcie pików Pd-3d świadczące o obecności stopu na interfejsie. W przypadku warstwy Pd o grubości 6 nm położenie pików Pd-3d pokrywa się położeniem referencyjnym (dla czystego Pd). Rysunek 6.16 przedstawia wyniki pomiarów XPS Gd-4d otrzymane dla różnych grubości warstwy Pd nanoszonych na warstwę Gd o grubości 20 nm.

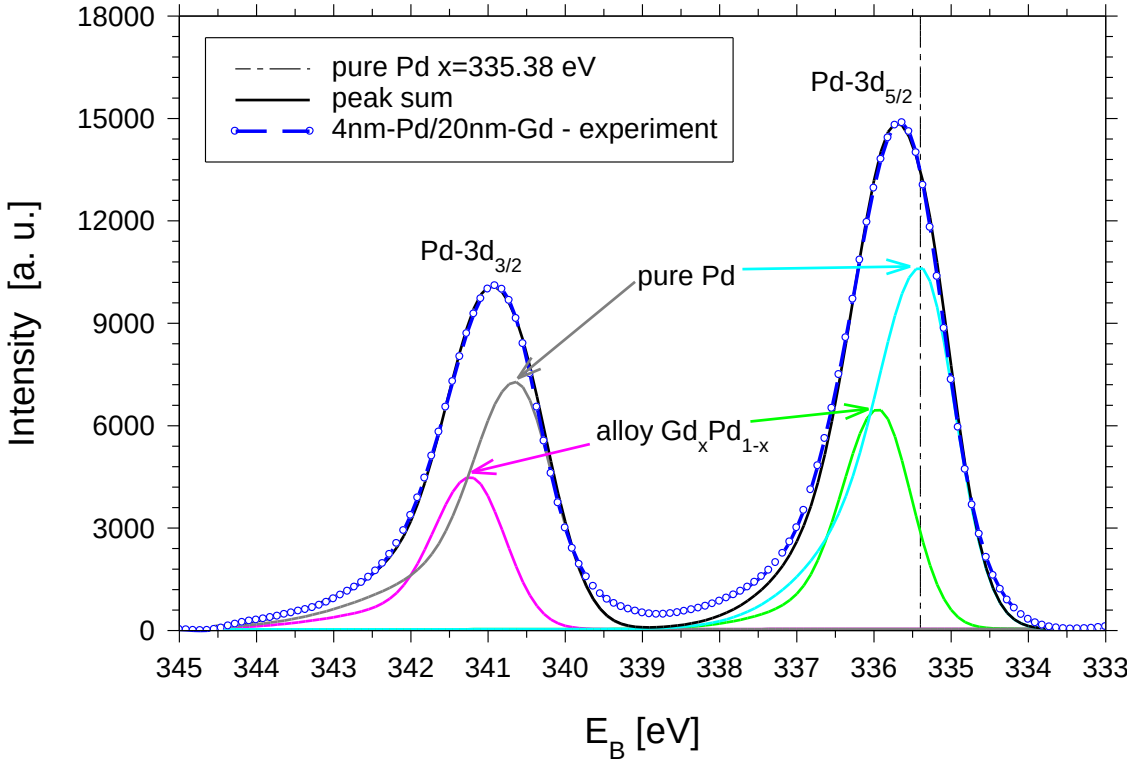


Rysunek 6.16 Widma XPS pików Gd-4d otrzymane dla różnych grubości warstw Pd nanoszonych na warstwę Gd o grubości 20 nm

Piki Pd-3d dla poszczególnych grubości zastały następnie rozłożone na składowe korzystając z programu XPSPEAK. Umożliwiło to oszacowanie grubości warstwy mieszanej (stopowej) na interfejsie Pd-Gd [134]. Dekonwolucja pików Pd-3d dla grubości Pd równej 1 nm przedstawiona jest na rys. 6.17. Wyraźne przesunięcie w kierunku większych wartości energii wiązania świadczy o obecności stopu na interfejsie Gd-Pd. Warstwa Pd o grubości 1 nm praktycznie cała składa się ze stopu Gd_x-Pd_{1-x} i obserwuje się tylko niewielki sygnał pochodzący od czystego Pd. Oznacza to, że statystycznie tylko niewielka część atomów Pd jest niezwiązana z atomami Gd. Przy grubości Pd równej 4 nm zawartość procentowa czystego Pd w warstwie jest znacznie większa. Zostało to przedstawione na rys. 6.18, gdzie pokazano dekonwolucje pików Pd-3d dla grubości Pd równej 4 nm.

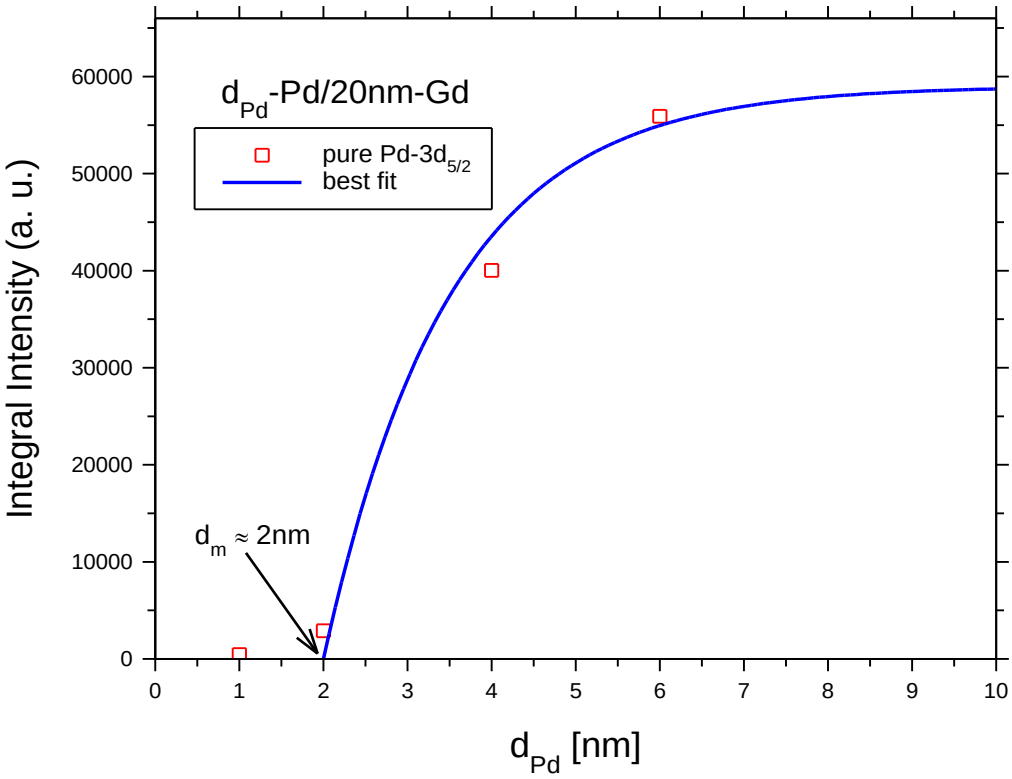


Rysunek 6.17 Widmo XPS (granatowe kółka) dla pików Pd-3d warstwy Pd o grubości 1 nm naniesionej na warstwę 20 nm Gd. Dopasowane składowe widma (linie ciągłe) odpowiadające czystemu Pd (linia szara i niebieska) oraz warstwie stopowej Gd_xPd_{1-x} (linia różowa i zielona)



Rysunek 6.18 Widmo XPS (granatowe kółka) dla pików Pd-3d warstwy Pd o grubości 4 nm naniesionej na warstwę 20 nm Gd. Dopasowane składowe widma (linie ciągłe) odpowiadające czystemu Pd (linia szara i niebieska) oraz warstwie stopowej Gd_xPd_{1-x} (linia różowa i zielona)

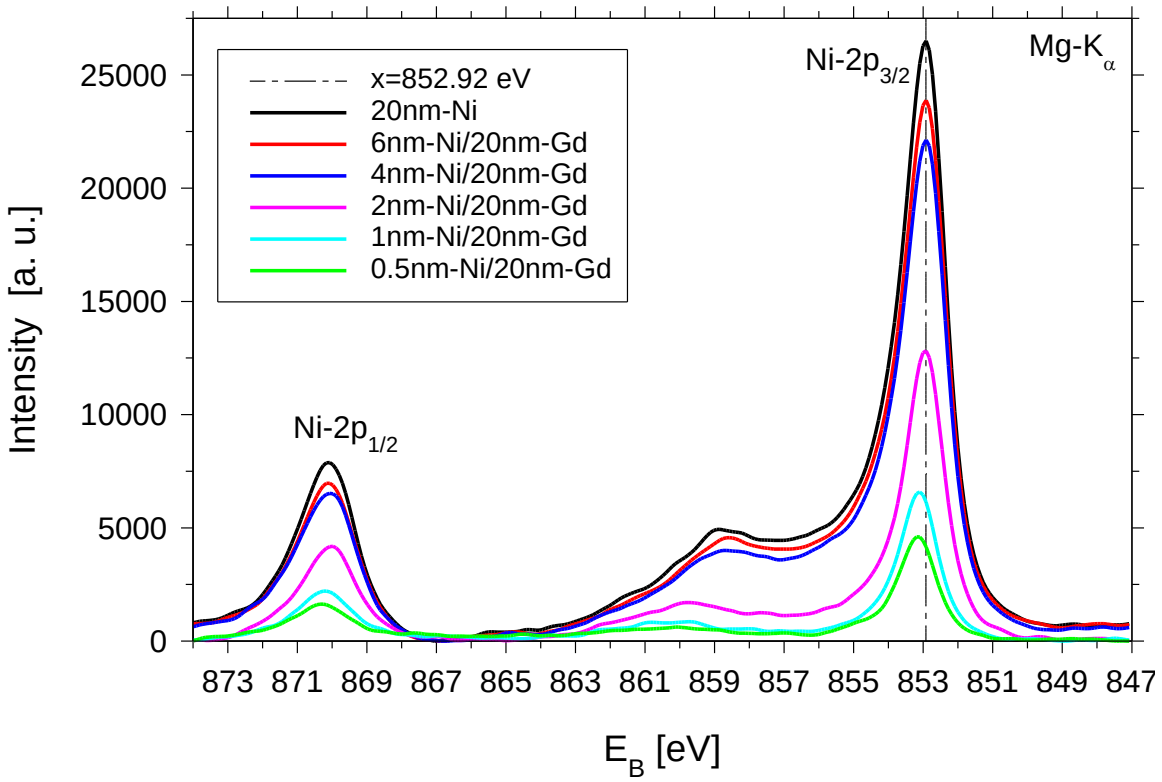
Przeprowadzone pomiary XPS pozwoliły na oszacowanie grubości warstwy mieszanej na interfejsie Gd/Pd. Rys. 6.19 przedstawia natężenia całkowe pików Pd-3d pochodzące od czystego palladu (wyznaczone po dekonwolucji) w funkcji grubości osadzonej warstwy Pd naniesionej na warstwę Gd. Powyższą zależność dopasowano do teoretycznych natężeń całkowych zgodnie z równaniem (6.1). Najlepsze dopasowanie (niebieska linia ciągła na rys. 6.19) uzyskano dla I_0 = 59000 a.u. Grubość naniesionej warstwy Pd, która tworzy mieszaną warstwę na interfejsie Pd-Gd oszacowano na 2 nm. Zakładając, że warstwa gadolinu o podobnej grubości bierze udział w tworzeniu warstwy mieszanej, całkowitą grubość mieszanej warstwy na interfejsie Pd-Gd można oszacować na około 4 nm. Dla grubości 1 nm Pd, sygnał XPS (rys. 6.17) pochodzi praktycznie tylko od atomów Pd tworzących stop, a sygnał pochodzący od czystego Pd jest zaniedbywalny. Z tego powodu wartości dla tej grubości Pd nie zostały uwzględnione w dopasowaniu.



Rysunek 6.19 Natężenia całkowe dopasowanych pików Pd-3d$_{5/2}$ dla czystej warstwy w funkcji naniesionej grubości Pd dla dwuwarstw d_{Pd} – Pd/20 nm – Gd. Grubość naniesionej warstwy palladu tworzącej mieszaną warstwę na interfejsie Pd-Gd oszacowano na d_m≈2 nm [134]

Kolejnym etapem badań XPS było przeprowadzenie pomiarów pozwalających określenie interfejsu w układzie Gd/Ni/Pd. W tym wypadku kluczowy jest interfejs Gd/Ni ponieważ, warstwa Gd jest warstwą czynną i otoczenie tej warstwy wpływa na termodynamikę układu Gd-H przyczyniając się do zmiany kinetyki absorpcji wodoru. Na rys. 6.20 przedstawione są

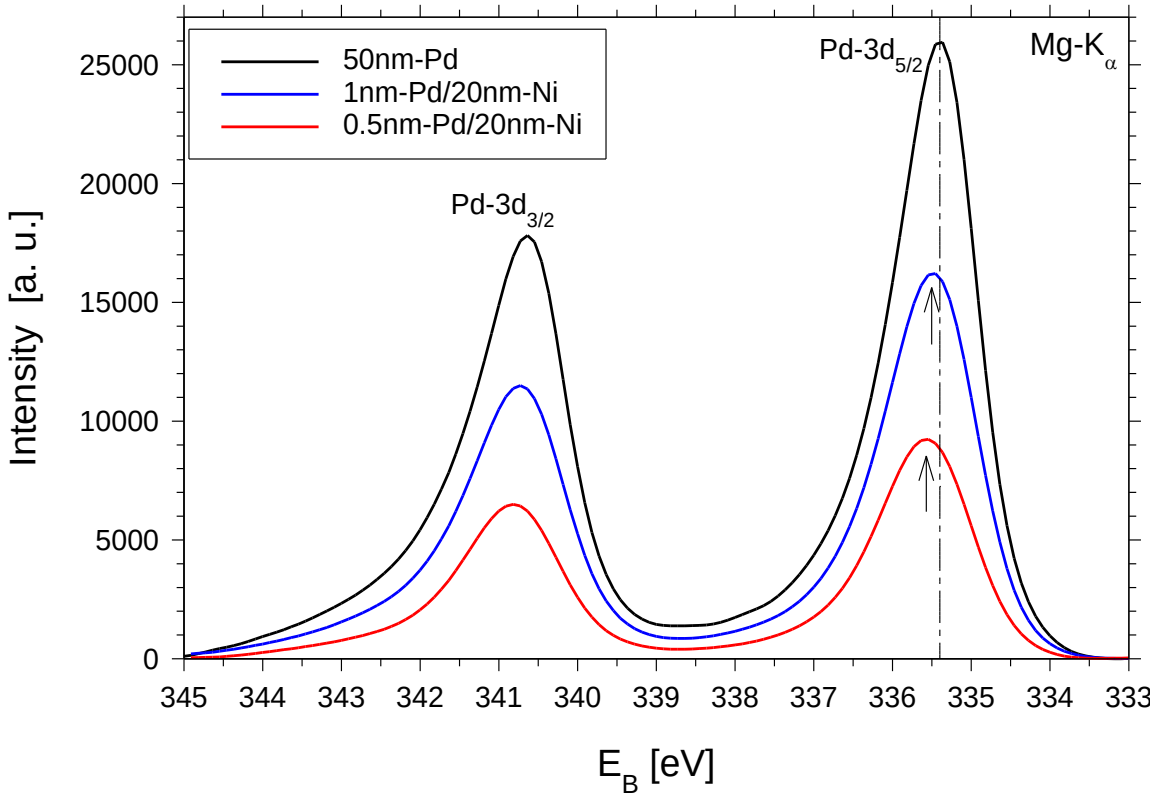
widma pików Ni-2p dla różnych grubości warstwy Ni naniesionej na warstwę 20 nm Gd. Dla porównania przedstawiono również widmo XPS dla czystej warstwy 20 nm Ni. Pionowa przerywana linia oznacza położenie referencyjne dla piku Ni-2p$_{3/2}$ (852.92 eV), pochodzącego od czystej warstwy Ni. Obserwujemy przesunięcie o około 0.4 eV pików Ni-2p w kierunku większych energii wiązania dla grubości warstwy Ni równych 0.5 nm oraz 1 nm. W przypadku grubości Ni równej 2 nm, przesunięcie pików jest bardzo małe i wynosi około 0.1 eV. Dla grubości Ni 4 nm oraz 6 nm, przesunięcia pików się nie obserwuje. Przesunięcie pików świadczy o utworzeniu stopu na interfejsie Gd/Ni. Natomiast sama grubość warstwy mieszanej (stopowej) na interfejsie Ni/Gd została oszacowana na ~1.5 nm, co potwierdza raczej wąski interfejs Gd-Ni i ograniczony efekt stopowy. Stwierdzono także tworzenie się stopu na interfejsie Ni/Pd, na co wskazuje małe przesunięcie pików Pd-3d dla warstwy Pd o grubości 1 nm naniesionej na warstwę 20 nm Ni. Wyniki pomiarów XPS pików Pd-3d otrzymanych dla



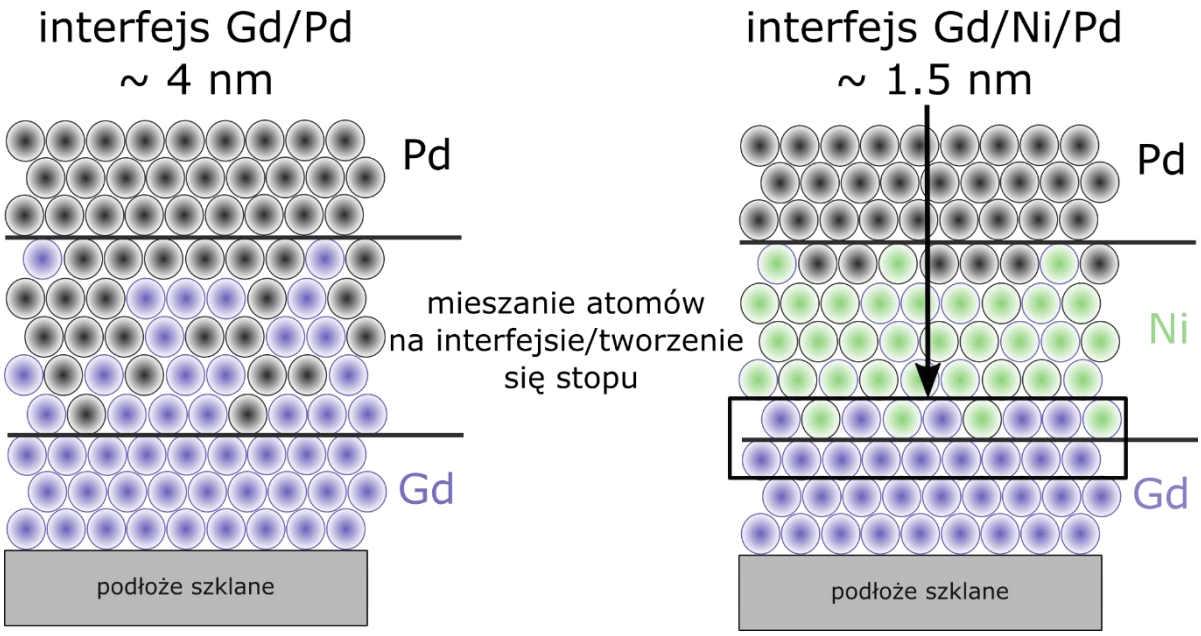
Rysunek 6.20 Widma XPS pików Ni-2p otrzymanych dla różnych grubości warstwy Ni nanoszonych na warstwę Gd o grubości 20 nm [134]

różnych grubości warstwy Pd (0.5 nm oraz 1 nm) nanoszonych na warstwę Ni o grubości 20 nm przedstawiono na rys. 6.21. W warstwie Ni o grubości 0.5 nm obserwuje się występowanie stopu Gd_x-Ni_{1-x}, a jego procentowa zawartość jest większa niż zawartość czystego Ni. W przypadku ultracienkiej warstwy (~2 monowarstwy atomowe) sygnał pochodzący od Pd to

w większości atomy czystego Pd, które nie są związane z atomami Ni. Schematycznie interfejsy Gd/Pd oraz Gd/Ni/Pd przedstawiono na rys. 6.22.



Rysunek 6.21 Widma XPS pików Pd 3d otrzymanych dla różnych grubości warstwy Pd nanoszonych stopniowo na warstwę Ni o grubości 20 nm. Pionowa przerywana linia oznacza położenie referencyjne dla piku Pd $3d_{5/2}$ (335.38 eV), pochodzącego od czystej warstwy. Strzałkami oznaczone są położenia maksimów dla poszczególnych grubości warstw Pd [134]



Rysunek 6.22 Schematyczna reprezentacja interfejsu układów cienkowarstwowych Gd/Pd oraz Gd/Ni/Pd

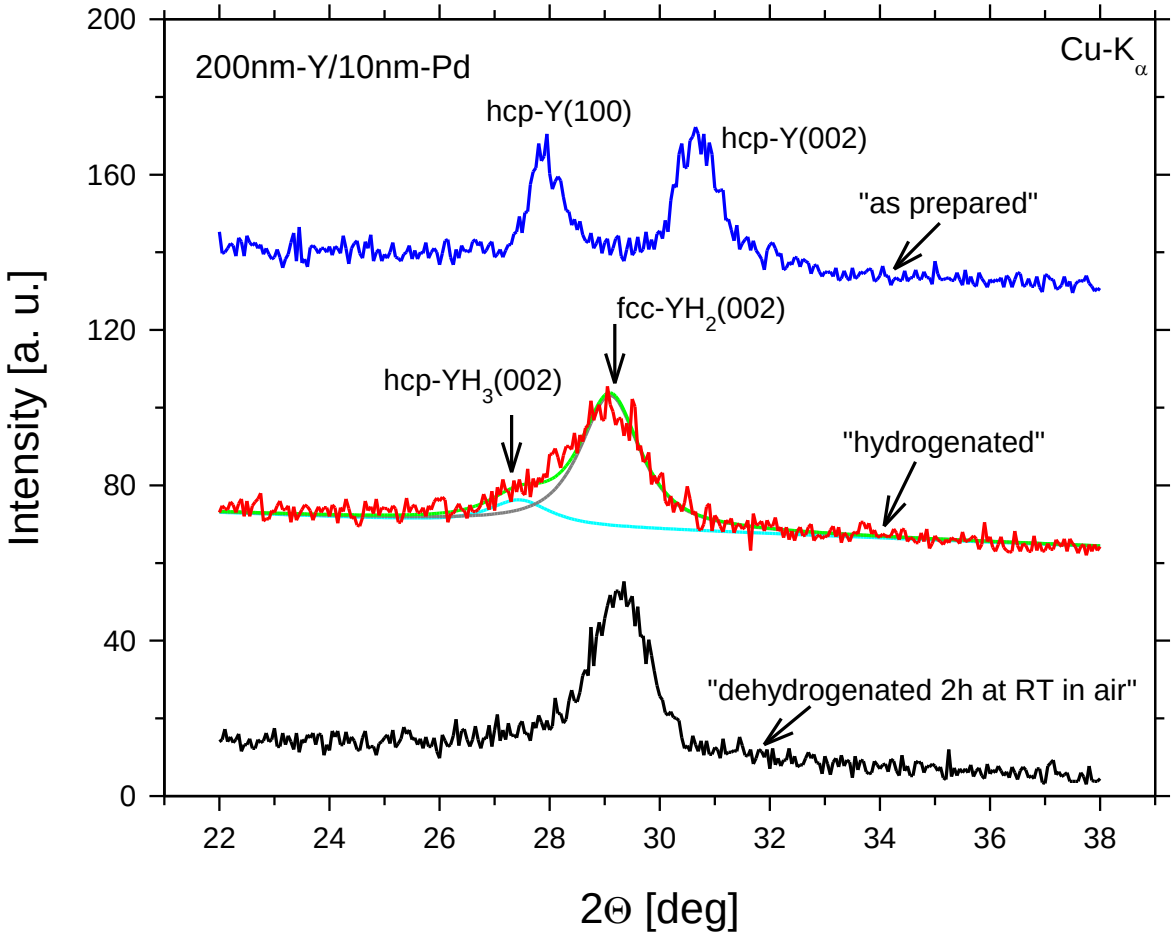
6.3. Badania strukturalne metodą XRD cienkich warstw Y oraz Gd

Badania strukturalne przeprowadzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej omówionej w podrozdziale 5.2. Strukturę próbek przed oraz po absorpcji wodoru, a także po desorpcji zbadano dyfraktometrem Seifert, model XRD 3003 TT. Dyfraktometr ten, znajdujący się w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN wyposażony był w źródło promieni rentgenowskich, które generuje wiązkę promieniowania Cu–Kα o długość fali $\lambda = 1.5419$ Å.

6.3.1. Badania XRD układów Y/Pd oraz Y/Ti/Pd

Na rys. 6.23 przedstawiono dyfraktogramy warstwy Y o grubości 200 nm przykrytej 10 nm Pd, przed i po wodorowaniu, a także po naturalnej desorpcji przeprowadzonej w powietrzu przez 2 godziny. Wyniki wodorowania tej warstwy zostaną omówione w dalszej części tego rozdziału. Wytworzona warstwa 200 nm Y krystalizuje w strukturze hcp oraz wykazuje wzrost w dwóch kierunkach: (100) oraz (002) (niebieska krzywa na rys. 6.23). Czerwona krzywa prezentuje 200 nm warstwę Y po absorpcji wodoru z fazy gazowej przy ciśnieniu 1000 mbar. Struktura warstwy Y ulega zmianie w trakcie absorpcji wodoru (czerwona krzywa na rys. 6.23), ponieważ następuje przemiana strukturalna od struktury hcp, do struktury fcc a następnie znowu do struktury hcp, przy wysokich stężeniach wodoru, gdy zaczyna się wytrącać w warstwie faza γ-YH_3. Krzywa czerwona został rozłożona na składowe pochodzące odpowiednio od fazy hcp-YH_3 (002) (turkusowa krzywa) oraz od fazy fcc-YH_2 (002) (szara krzywa). Występowanie piku (002) pochodzącego od fazy hcp-YH_3 świadczy o otrzymaniu w próbce fazy-γ, jednakże intensywność tego piku jest niewielka, co z kolei wskazuje na częściową desorpcję wodoru w próbce podczas pomiaru. Potwierdza to także obecność piku (002) pochodzącego od fazy β-YH_2. Jest to spowodowane tym, że pomiary XRD wykonywane były po uprzednim wyjęciu próbki z komory i wystawieniu jej na działanie atmosfery w trakcie samego pomiaru XRD. W takim przypadku zachodzi naturalna desorpcja wodoru z próbki w warunkach otoczenia (temp. 295 K). Naturalna desorpcja wodoru była kontynuowana przez 2 godziny, a następnie został przeprowadzony kolejny pomiar XRD (czarna krzywa na rys. 6.23). Po 2 godzinach w próbce nie obserwuje się pozostałości po fazie γ-YH_3, gdyż obserwowany jest tylko pik (002) pochodzącego od fazy β-YH_2. Oznacza to całkowitą desorpcję do fazy β-YH_2 w próbce znajdującej się 2 godziny w powietrzu. Przesunięcie pików

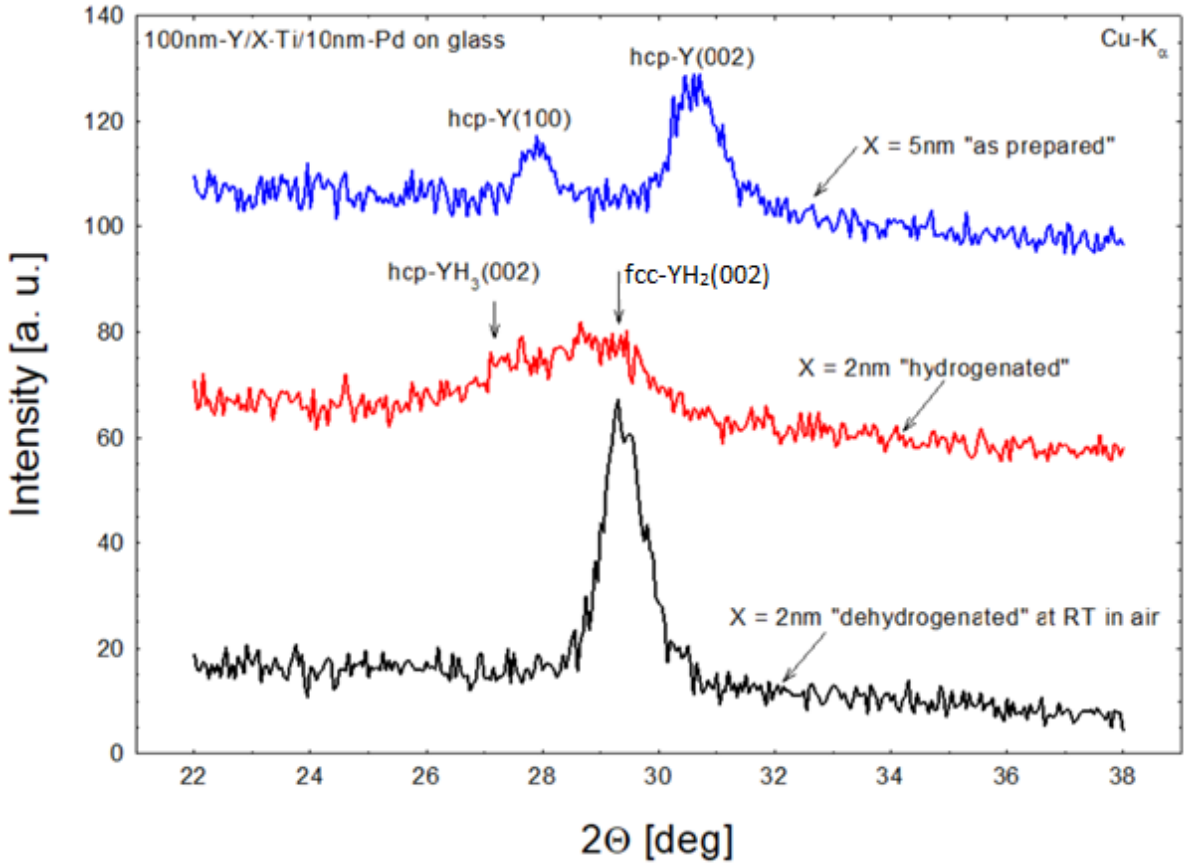
(002) w kierunku mniejszych wartości kątów świadczy o wzroście stałej sieciowej warstwy Y po absorpcji wodoru.



Rysunek 6.23 Dyfraktogram XRD dla warstwy 200 nm Y/10nm Pd przed wodorowaniem (niebieska krzywa), po wodorowaniu (czerwona krzywa rozłożona na poszczególne składowe), oraz pod desorpcji przez 2 godziny w powietrzu (czarna krzywa)[133]

Na rys. 6.24 przedstawione są widma XRD dla układu warstw 100nm-Y/x-Ti/ 10nm-Pd, gdzie x oznacza zmienną grubość warstwy Ti. Grubość dodatkowej warstwy Ti wynosiła 2 nm (czerwona i czarna krzywa) lub 5 nm (niebieska krzywa). Zastosowanie dodatkowej warstwy katalitycznej Ti nie zmienia warunków krystalizacji warstwy Y, więc w tym wypadku także zaobserwować można wzrost warstwy Y w dwóch kierunkach: (100) oraz (002). Po wodorowaniu (czerwona krzywa) struktura nie jest aż tak dobrze definiowana jak w przypadku grubszej 200 nm warstwy Y, ale nadal można zaobserwować obecność fazy hcp-YH_3. Natomiast po desorpcji (czarna krzywa), czyli uzyskaniu fazy fcc-YH_2, struktura warstwy jest dobrze określona w kierunku (002). Absorpcja wodoru prowadzi do wzrostu

stałych sieciowych, co jest wynikiem wprowadzenia dodatkowych atomów wodoru do struktury krystalicznej itru.

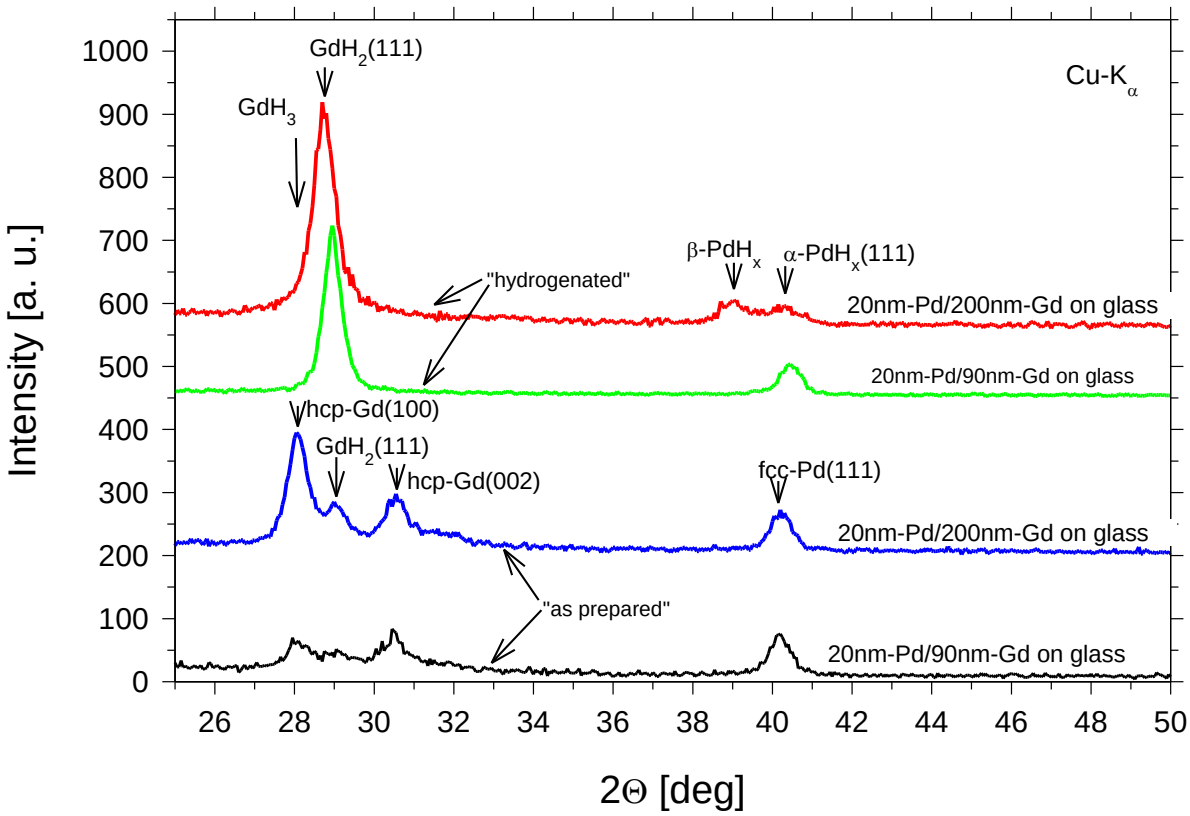


Rysunek 6.24 Dyfraktogram XRD układu warstwowego 100 nm Y/x-Ti/10nm Pd, gdzie x oznacza różną grubość warstwy Ti, przed wodorowaniem (niebieska krzywa), po wodorowaniu (czerwona krzywa) oraz po desorpcji w powietrzu (czarna krzywa)

6.3.2. Badania XRD układów Gd/Pd oraz Gd/Ni/Pd

Pomiary strukturalne metodą XRD przed i po wodorowaniu zostały wykonane dla układów: 90 nm Gd/20 nm Pd oraz 200 nm Gd/20 nm Pd. Dyfraktogramy XRD uzyskane dla układu warstw 90 nm Gd/20 nm Pd oraz 200 nm Gd/20 nm Pd przed wodorowaniem (czarna krzywa oraz niebieska) oraz po wodorowaniu (czerwona oraz zielona krzywa) przedstawione są na rys. 6.25. W przypadku warstw 90 nm Gd/20 nm Pd można wywnioskować iż otrzymana warstwa krystalizuje w strukturze hcp i wykazuje wzrost w kierunkach (100), oraz (002). Warstwa zabezpieczająca Pd posiada strukturę fcc i teksturę w kierunku (111). Po wodorowaniu tej warstwy uzyskujemy wyraźnie zdefiniowaną strukturę fcc z teksturą (111), co jest spowodowane przejściem warstwy do fazy β-GdH_2. W wyniku wodorowania następuje

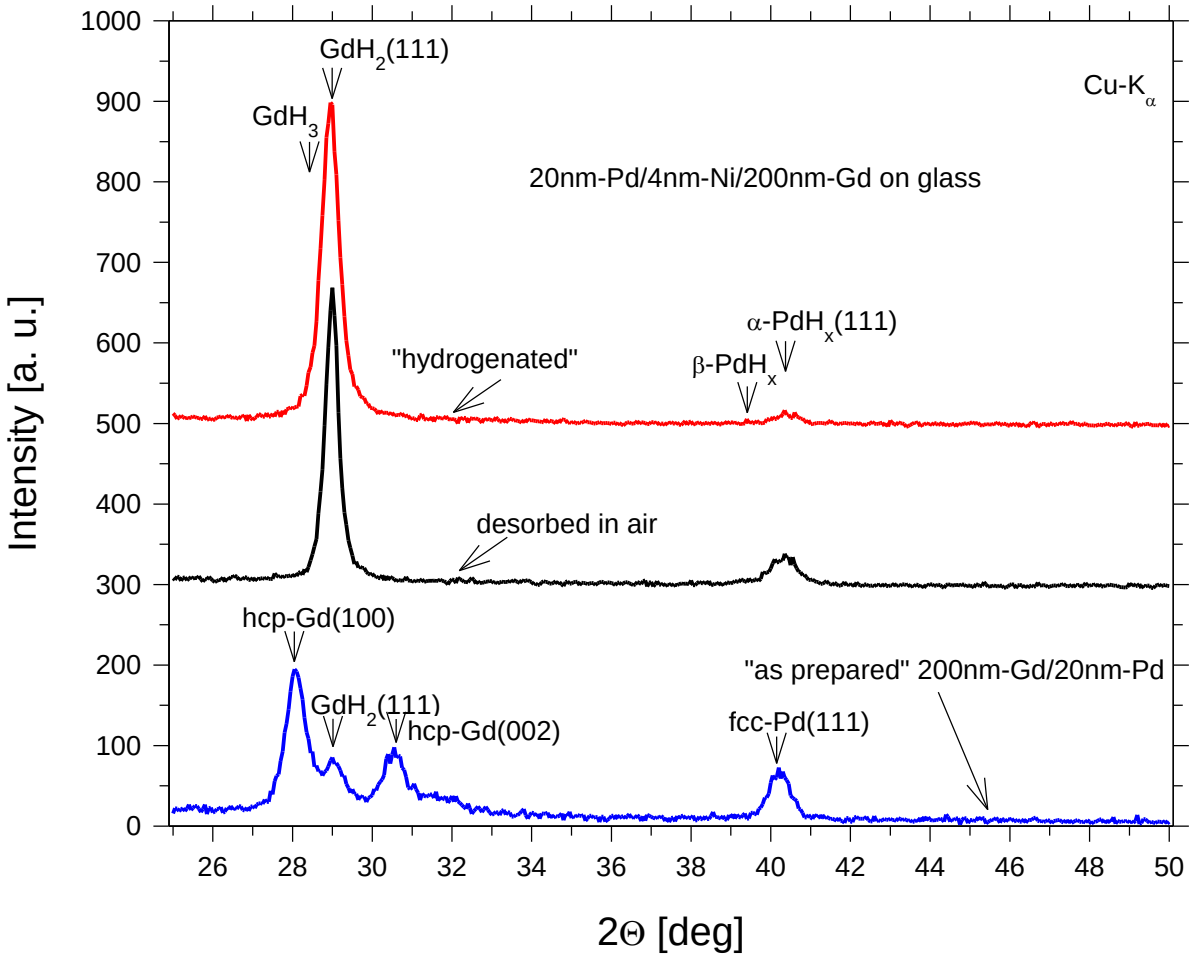
przemiana strukturalna od struktury hcp do fcc. Dla tej warstwy nie udało się zauważyć piku pochodzącego od fazy γ-GdH_3, co było najprawdopodobniej spowodowane faktem, iż warstwa zdążyła przed pomiarem częściowo zdesorbować wodór w powietrzu przechodząc do fazy β. Warstwa 200 nm Gd/20 nm Pd przed wodorowaniem (niebieska krzywa) posiada lepiej zdefiniowaną strukturę hcp i wykazuje wzrost w kierunkach (100) oraz (002). Dodatkowo na



Rysunek 6.25 Dyfraktogram XRD warstwy 90 nm Gd/20 nm Pd przed wodorowaniem (czarna krzywa), po wodorowaniu (zielona krzywa) oraz dla warstwy 200 nm Gd/20nm Pd przed wodorowaniem (niebieska krzywa), po wodorowaniu (czerwona krzywa)

dyfraktogramie widać niewielki pik pochodzący od fazy β-GdH_2 (111) co oznacza, że warstwa zaabsorbowała wodór z powietrza (zawartość wodoru w powietrzu wynosi mniej niż 0.5 ppm), wytworzyła się faza α-GdH i zaczęła się tworzyć faza β-GdH_2. Po wodorowaniu (czerwona krzywa) natomiast tworzy się dobrze zdefiniowana struktura fcc, co spowodowane jest wytworzeniem się fazy β-GdH_2. Dla tej warstwy widoczny jest także niewielki pik pochodzący od fazy γ-GdH_3, co dowodzi uzyskaniu fazy γ-GdH_3 po wodorowaniu i częściowej desorpcji w momencie pomiaru widma. Absorpcja wodoru spowodowała także wytworzenie się fazy β-PdH_X, przez co w widmie widać dwa piki od warstwy Pd pochodzące odpowiednio od fazy β-PdH_X oraz fazy α-PdH_X.

Dyfraktogramy XRD uzyskane dla układu 200 nm Gd/4 nm Ni/20 nm Pd przedstawiono na rys. 6.26. Dla porównania przedstawiony został dyfraktogram dla warstwy 200 nm Gd/20 nm Pd przed wodorowaniem (niebieska krzywa). Dodatkowa warstwa Ni nie zmienia warunków wzrostu warstwy Gd w strukturze hcp, więc w tym wypadku także zaobserwować można wzrost w dwóch kierunkach: (100) oraz (002). Po absorpcji wodoru (czerwona krzywa) tworzy się faza fcc o teksturze (111). W trakcie pomiaru nadal w części warstwy występuje faza γ-GdH_3 o strukturze hcp, jednakże desorpcja następuje szybko, więc ilość tej fazy jest niewielka. Po dłuższej desorpcji wodoru w powietrzu (czarna krzywa) obserwuje się występowanie tylko fazy β-GdH_2.



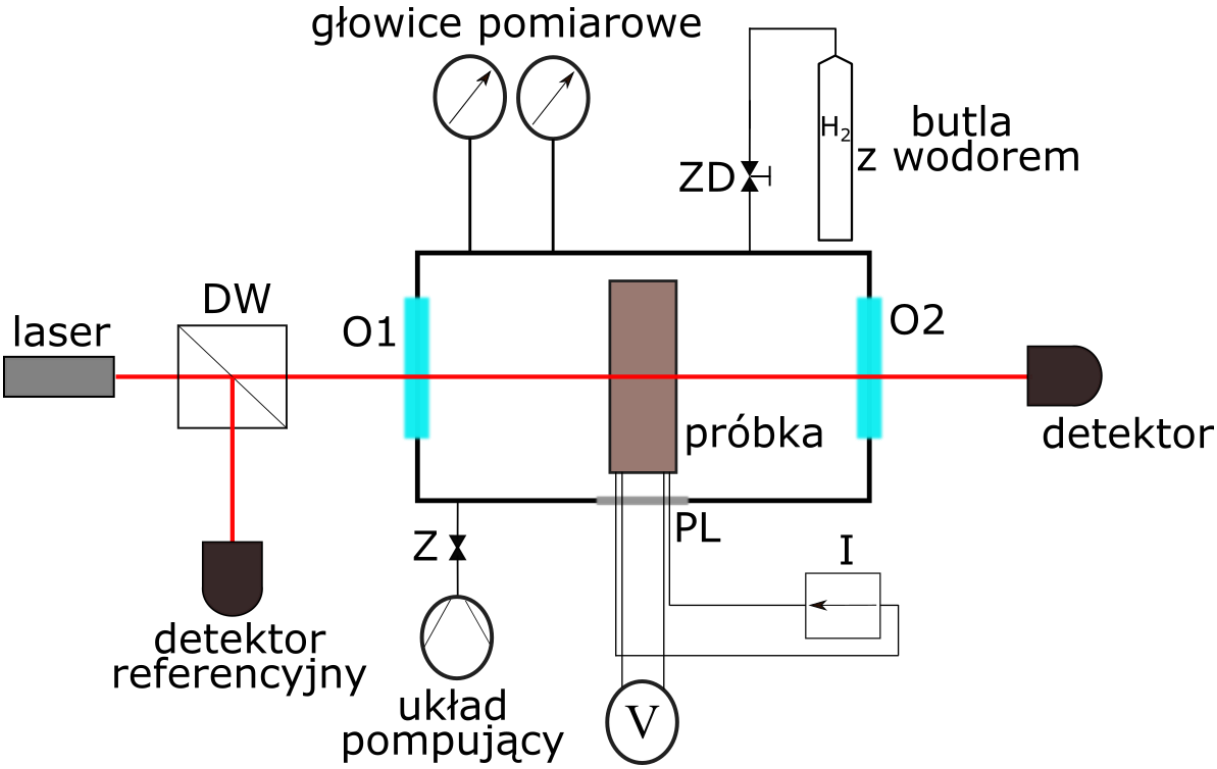
Rysunek 6.26 Dyfraktogram XRD warstwy 200 nm Gd/4 nm Ni/20 nm Pd po wodorowaniu (czerwona krzywa) oraz po desorpcji w powietrzu (czarna krzywa). Dla porównania przedstawiony został dyfraktogram uzyskany dla warstwy 200 nm Gd/20 nm Pd przed wodorowaniem (niebieska krzywa) [134]

6.4 Wodorowanie cienkich warstw metali ziem rzadkich z fazy gazowej

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono absorpcję wodoru w cienkich warstwach Y i Gd przy pomocy dwóch metod wodorowania: z fazy gazowej oraz wykorzystując metodę elektrochemiczną. W tym podrozdziale zostanie omówiony układ eksperymentalny znajdujący się w IFM PAN, przy pomocy którego wykonywane były zarówno procesy wodorowania jak i przeprowadzone były jednocześnie pomiary zmian oporu oraz transmitancji próbki. Przedstawione zostaną także wyniki wodorowania z fazy gazowej układów Y/Pd, Y/Ti/Pd, Gd/Pd oraz Gd/Ni/Pd.

6.4.1 Układ do pomiaru kinetyki absorpcji i desorpcji wodoru z fazy gazowej

Ogólne zasady wodorowania z fazy gazowej zostały przedstawione w rozdziale 2.5.1. Schematyczny układ aparatury służącej do wodorowania gazowego znajdujący się w IFM PAN przedstawiono na rys 6.27. Układ umożliwia jednoczesny pomiar zmian transmisji i oporu



Rysunek 6.27 Schemat aparatury do wodorowania cienkich warstw z fazy gazowej pozwalający na monitorowanie w czasie rzeczywistym procesu absorpcji/desorpcji wodoru w próbce poprzez jednoczesny pomiar transmitancji światła oraz oporu elektrycznego metodą czteropunktową. DW - dzielnik wiązki, O1, O2 - okienka kwarcowe, ZD - zawór dozujący, Z - zawór odcinający, PL - próżniowy przepust elektryczny, V - miernik napięcia, I - źródło prądowe

wodorowanej próbki w czasie rzeczywistym. Jednakże, w celu rejestrowania zmian transmisji próbki niezbędne jest zastosowanie przezroczystego podłoża (np. szkło lub szafir). Próbka najpierw mocowana jest na specjalnym nośniku, który jest później umieszczany w komorze próżniowej. Układ pompujący składający się z rotacyjnej pompy próżni wstępnej i pompy turbomolekularnej umożliwia uzyskanie warunków UHV w komorze próżniowej. Po uzyskaniu odpowiedniego ciśnienia, zamykany jest zawór odcinający układ pompujący od komory i możliwe jest dozowanie wodoru ze zbiornika przy zastosowaniu precyzyjnego zaworu dozującego (ZD). Przed wpuszczeniem wodoru do komory uruchamiany jest układ optyczny i elektryczny służący do pomiaru zmian transmitancji i oporu próbki. Układ optyczny składa się z:

- lasera emitującego światło o długości fali $\lambda = 660\ nm$,
- dwóch detektorów firmy Thorlabs. Jeden z detektorów umieszczony jest za próbką poza komorą próżniową w celu mierzenia ilości transmitowanego przez próbkę światła. Drugi z detektorów, umieszczony jest w pierwotnym układzie wiązki laserowej w celu pomiaru natężenia referencyjnego wiązki światła emitowanego przez laser,
- dzielnika wiązki (DW), który rozdziela wiązkę na dwie części. Wiązka lasera następnie trafia na próbkę i dalej na detektor. Część wiązki pierwotnej jest odbijana od DW i trafia na detektor referencyjny.

Natomiast podstawowe elementy układu elektrycznego to:

- uniwersalne źródło prądowe i miernik umożliwiające pomiar oporu próbki metodą czteropunktową. Metoda ta umożliwia dokładne pomiary małych rezystancji,
- przepust elektryczny umożliwiający wprowadzenie przewodów prądowych i napięciowych do komory próżniowej,
- cztery pozłacane elektrody umożliwiające doprowadzenie połączeń prądowych i napięciowych do próbki.

Termodynamikę i kinetykę absorpcji wodoru w cienkich warstwach można mierzyć za pomocą metody nazywanej hydrogenografią [135, 136]. Metoda ta opiera się na fakcie, że po absorpcji wodoru przez metal następuje przejście metal-izolator, co skutkuje znacznym

wzrostem transmisji optycznej warstwy i osiągnięciu maksymalnej przepuszczalności przy równowagowym ciśnieniu charakteryzującym się występowaniem plateau na zależności skład-ciśnienie (patrz rozdział 3). Pozwala to na pomiar izoterm ciśnienia-transmisji optycznej (PTI ang. pressure-optical transmission isotherm), które dostarczają takich samych informacji termodynamicznych, jak typowe izotermy PCI mierzone dla litych wodorków metali. W tej metodzie, natężenie światła transmitowanego (T) przez cienką warstwę jest mierzona w funkcji ciśnienia wodoru w stałej temperaturze. Znormalizowana transmitancja warstwy $\frac{T}{T_0}$ (gdzie T_0 oznacza natężenie światła transmitowanego przez warstwę przed absorpcją wodoru) jest powiązana ze stężeniem wodoru C_H i grubością warstwy d zgodnie z prawem Lamberta-Beera (równanie 6.2):

$$ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \propto C_H d \tag{6.2}$$

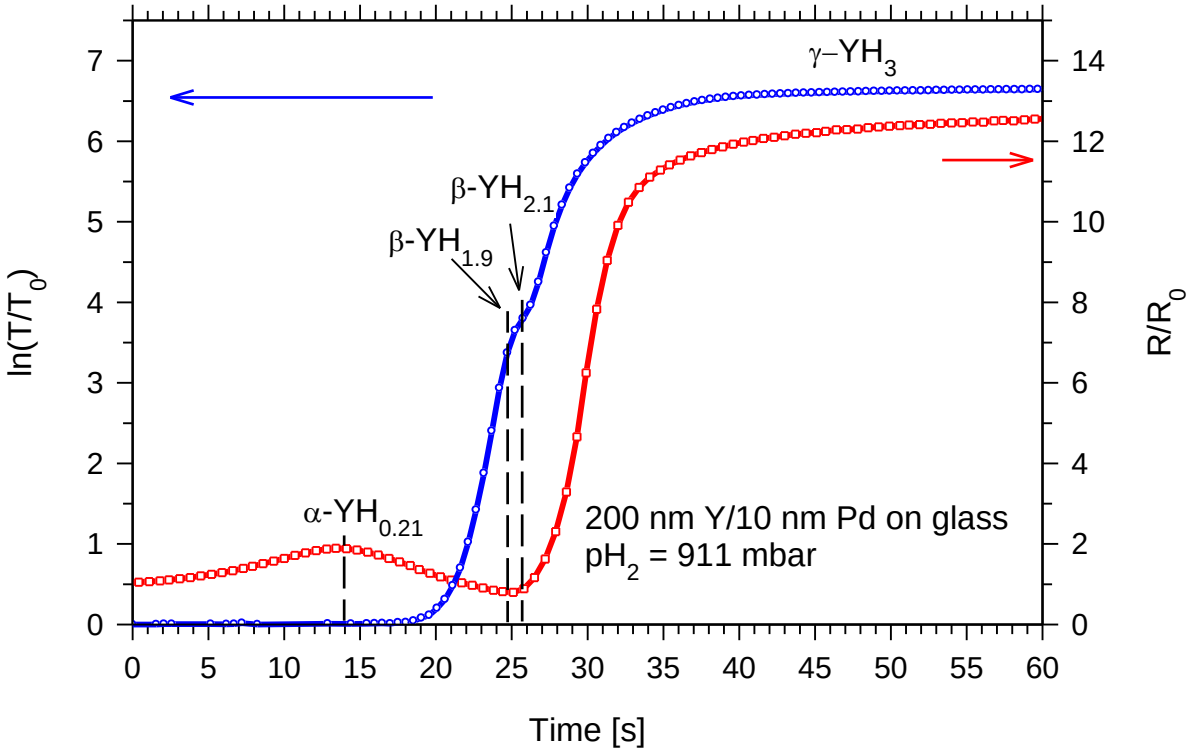
Sygnał z detektorów oraz z miernika elektrycznego zbierany jest przez kartę pomiarową National Instruments. Następnie dane przekazywane są do komputera i monitorowane przez program w systemie LabVIEW. Program LabVIEW umożliwia wykreślenie danych na wykresie zależności zmian $\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ i oporu elektrycznego w funkcji czasu wodorowania.

Komora próżniowa posiada dwa okna (O1 i O2), co umożliwia wprowadzenie i wyprowadzenie wiązki laserowej do i z komory. Wyposażenie komory obejmuje także głowice pomiarowe służące do pomiaru ciśnienia w komorze. Ciśnienie wodoru monitorowane jest przez niezależną głowicę pomiarową jaką stanowi baratron firmy Pfeifer Vaccum (zakres pomiarowy $1.33 \cdot 10^5 - 1.33 \cdot 10^{-1}\ mbar$).

6.4.2 Pomiary kinetyki absorpcji wodoru w trakcie wodorowania z fazy gazowej układów Y/Pd oraz Y/Ti/Pd – jednoczesny pomiar zmian transmitancji i oporu warstwy

Pomiary kinetyki absorpcji wodoru obejmowały jednoczesny pomiar zmian transmitancji i oporu warstwy w trakcie procesu absorpcji wodoru z fazy gazowej [133]. Na wszystkich wykresach prezentujących zmiany transmitancji oraz oporu wodorowanej warstwy niebieska krzywa reprezentuje zmianę transmitancji $ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$, natomiast czerwona reprezentuje zmianę

znormalizowanego oporu $\frac{R}{R_0}$ (gdzie R_0 oznacza opór warstwy przez absorpcją wodoru). Punkt 0 s na wykresie oznacza moment rozpoczęcia wpuszczania wodoru do komory. Procesy wodorowania przeprowadzane były w temperaturze pokojowej (295 K). Prezentowana na wykresach zmiana transmitancji $ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ oznacza zmianę wywołaną tylko absorpcją wodoru w poszczególnych próbkach.



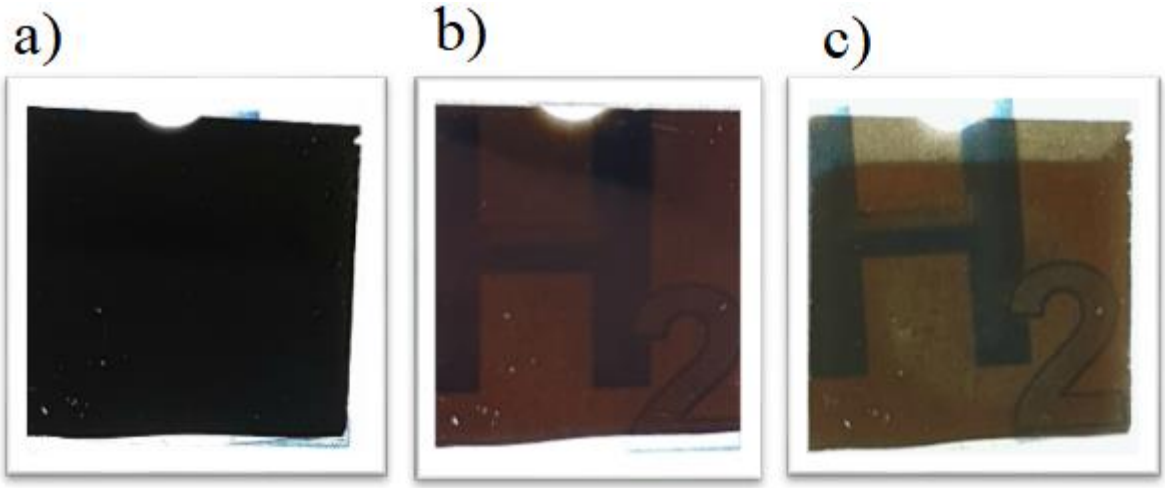
Rysunek 6.28 Zmiany transmitancji i oporu warstwy 200 nm Y/10 nm Pd podczas wodorowania. Na wykresie oznaczone są charakterystyczne momenty przejść fazowych [133]

Na rys. 6.28 przedstawiono zmiany transmitancji i oporu warstwy 200 nm Y/10 nm Pd podczas wodorowania. Ciśnienie wodoru wynosiło 911 mbar. Absorpcja wodoru następuje już po kilku sekundach, co powoduje wytrącanie się fazy α-YH i jest z tym związany wzrost oporu elektrycznego warstwy. Osiągając pierwsze maksimum po 14 sekundach wodorowania. W tym czasie nie następuje wzrost transmitancji warstwy (wartość $ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ nadal pozostaje zerowa). Po 14 sekundach następuje wytrącanie się fazy β-YH_2, co skorelowane jest ze zmniejszaniem oporu i jednoczesnym wzrostem transmitancji. Po całkowitym przejściu próbki do fazy β-YH_2, co następuje po około 25 sekundach warstwa wykazuje mniejszy opór niż przed wodorowaniem. Oznacza to, że diwodorek itru YH_2 jest lepszym przewodnikiem niż czysty metaliczny itr. Główną przyczyną zwiększonej przewodności elektrycznej jest zmniejszone

sprzężenie elektron-fonon (opis znajduje się w podrozdziale 3.2). Od chwili rozpoczęcia wytrącania się fazy β-YH_2 następuje gwałtowny wzrost transmitancji warstwy i nasycenie osiągane jest po transformacji warstwy do fazy γ-YH_3. Następuje to po około 40 sekundach od mementu wpuszczenia wodoru. Otrzymanie fazy-γ zostało potwierdzone także badaniami XRD (patrz podrozdział 6.3.1). Po około 25 sekundach obserwuje się nieznaczny spadek transmitancji warstwy, co powiązane jest z przejściem wewnątrz-fazowym w fazie β. Proces ten jest niezwykle szybki i występuje przy zmianie stężenia wodoru $x = od\ 1.9\ do\ 2.1$. Redukacja transmitancji w tym zakresie stężenia związany jest ze zmianą przepuszczalności optycznej w wąskim zakresie światła widzialnego (620 nm – 770 nm). Warstwy Y stają się częściowo przezroczyste w czerwonej części widma widzialnego dla fotonów w zakresie energii od 1.6 eV do 2 eV (patrz podrozdział 3.2.4).

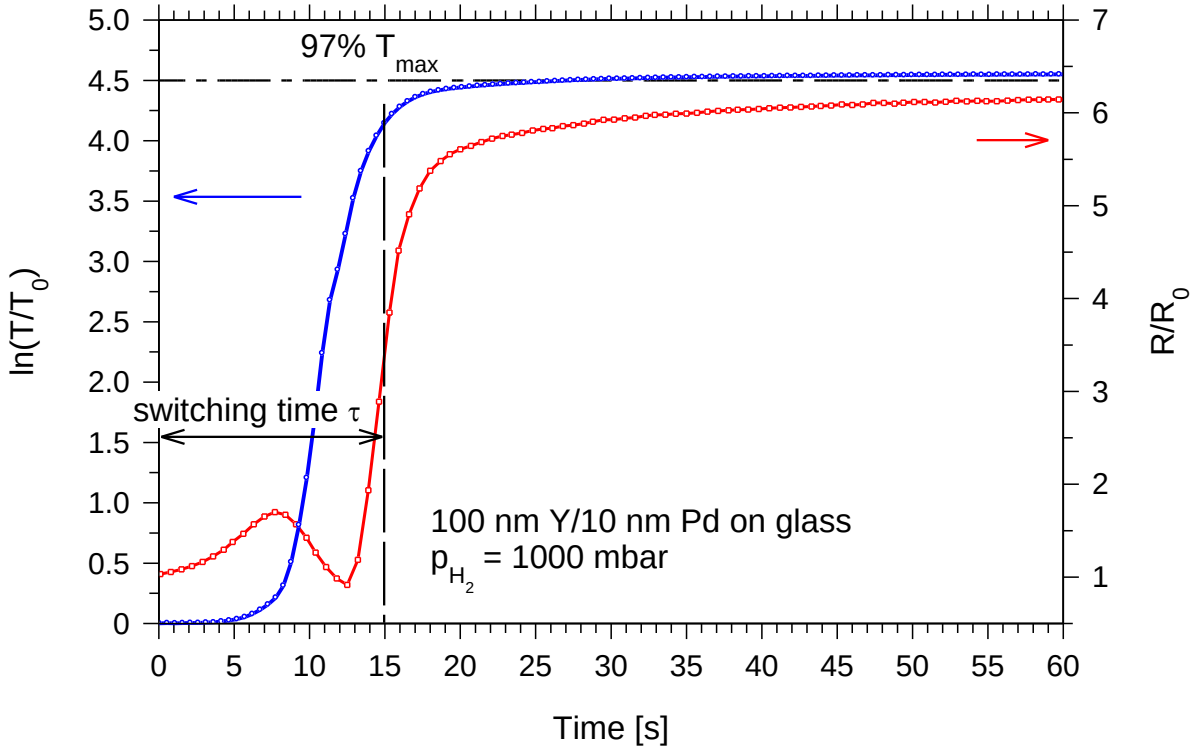
W trakcie wodorowania zachodzi także absorpcja wodoru w warstwie Pd. Wodór wnika w luki oktaedryczne, w regularnej płaskocentrowanej sieci palladu. Proces absorpcji wodoru w palladzie i tworzenie się faz α oraz β jest dokładnie opisany w pracy [37].

W trakcie absorpcji wodoru w warstwie Y zachodzi przejście metal-izolator, z którym związana jest zmiana przepuszczalności światła przez warstwę. Na rys. 6.29 przedstawiono zdjęcia warstwy 200 nm Y/10 nm Pd prezentujące zmianę transmitancji w trakcie procesu wodorowania. Warstwa przed procesem wodorowania jest całkowicie



Rysunek 6.29 Zdjęcia prezentujące zmianę przepuszczalności światła na różnych etapach procesu wodorowania warstwy 200 nm Y/10 nm Pd. a) przed wodorowaniem, b) po desorpcji w powietrzu, c) niezwłocznie po wyjęciu próbki z komory wodorowania

metaliczna i nie przepuszcza światła, ze względu na całkowitą grubość warstwy wynoszącą 210 nm (rys. 6.29 a). Widać natomiast znaczny wzrost przepuszczalności światła po absorpcji wodoru (rys. 6.29 c) i zauważalny staje się znak H_2 umieszczony na kartce papieru pod próbką, co potwierdza uzyskanie fazy γ. Rys. 6.29 b) prezentuje wygląd próbki po naturalnej desorpcji wodoru w powietrzu. Warstwa Y desorbuje do fazy β-$YH_{1.9}$, dlatego warstwa pozostaje słabo przezroczysta. Warto zauważyć, że warstwa Y po absorpcji wodoru zmienia zabarwienie na charakterystyczny żółtawy kolor.

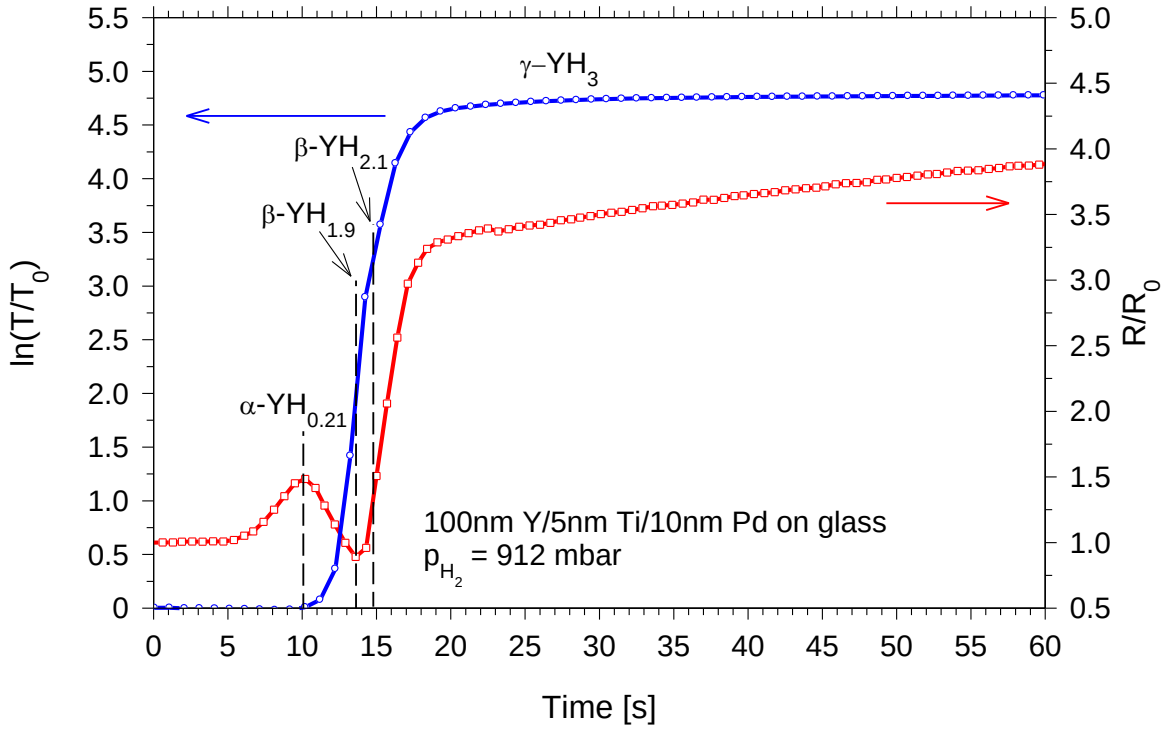


Rysunek 6.30 Zmiany transmitancji i oporu warstwy 100 nm Y/10 nm Pd podczas wodorowania [133]

W kontekście potencjalnych zastosowań warstwy metalu REE (itr lub gadolin), które obejmują w szczególności sensory wodoru i przełączalne lustra, istotnym parametrem jest czas przełączania warstwy τ (ang. switching time). Jest on definiowany jako czas potrzebny na przejście warstwy ze stanu metalicznego odbijającego światło do stanu przepuszczającego światło. Moment przejścia do stanu transparentnego określany jest przy uzyskaniu co najmniej 90% maksymalnej transmitancji (T_{max}). Ważnym parametrem jest także szybkość zmiany transmitancji od 0 do 97% T_{max} (osiąganej przy nasyceniu warstwy wodorem). W praktyce oznacza to szybkość tworzenia się fazy β a następnie fazy γ. Parametry te zostały przedstawione na rys. 6.30, na którym zaprezentowano je na przykładzie zmian transmitancji i oporu warstwy 100 nm Y/10 nm Pd w trakcie wodorowania. W przypadku cieńszej warstwy

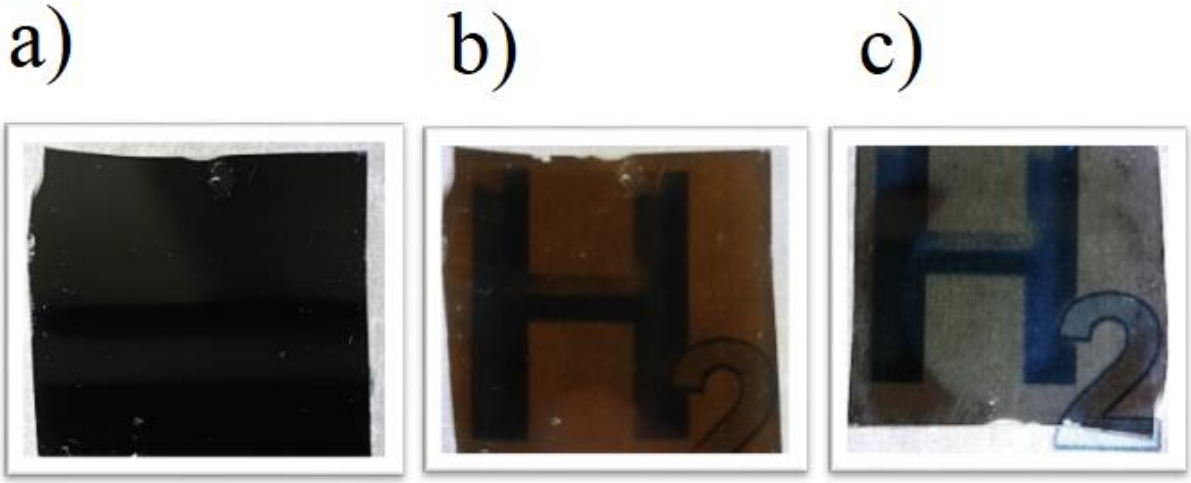
Y (100 nm), proces absorpcji przebiega szybciej niż w przypadku warstwy 200 nm Y/10 nm Pd, jednakże maksymalna osiągnięta transmitancja jest znacznie niższa (4.65 w porównaniu z 6.68 dla warstwy 200 nm Y/10 nm Pd).

Aby wpłynąć na parametry kinetyki absorpcji wodoru w warstwie Y poprzez zmianę termodynamiki interakcji metal-wodór, zostały wytworzone układy warstwowe Y/Ti/Pd, gdzie warstwa Ti pełniła rolę dodatkowego katalizatora. Warstwa Ti zapobiega tworzeniu się stopu pomiędzy Y a Pd, co zostało potwierdzone badaniami XPS (patrz podrozdział 6.22). Ponadto, istotnym elementem badań jest znalezienie optymalnej grubości warstwy Ti, dla której można uzyskać odpowiednią kinetykę absorpcji wodoru. Zbyt duże grubości warstwy Ti mogą skutecznie spowalniać, bądź blokować absorpcję wodoru w warstwie Y. Przykładowy pomiar zmian transmitancji i oporu warstwy 100 nm Y/5 nm Ti/10 nm Pd podczas wodorowania został przedstawiony na rys. 6.31.



Rysunek 6.31 Zmiany transmitancji i oporu warstwy 100 nm Y/5 nm Ti/10 nm Pd podczas wodorowania. Na wykresie oznaczone są charakterystyczne momenty przejść fazowych [133]

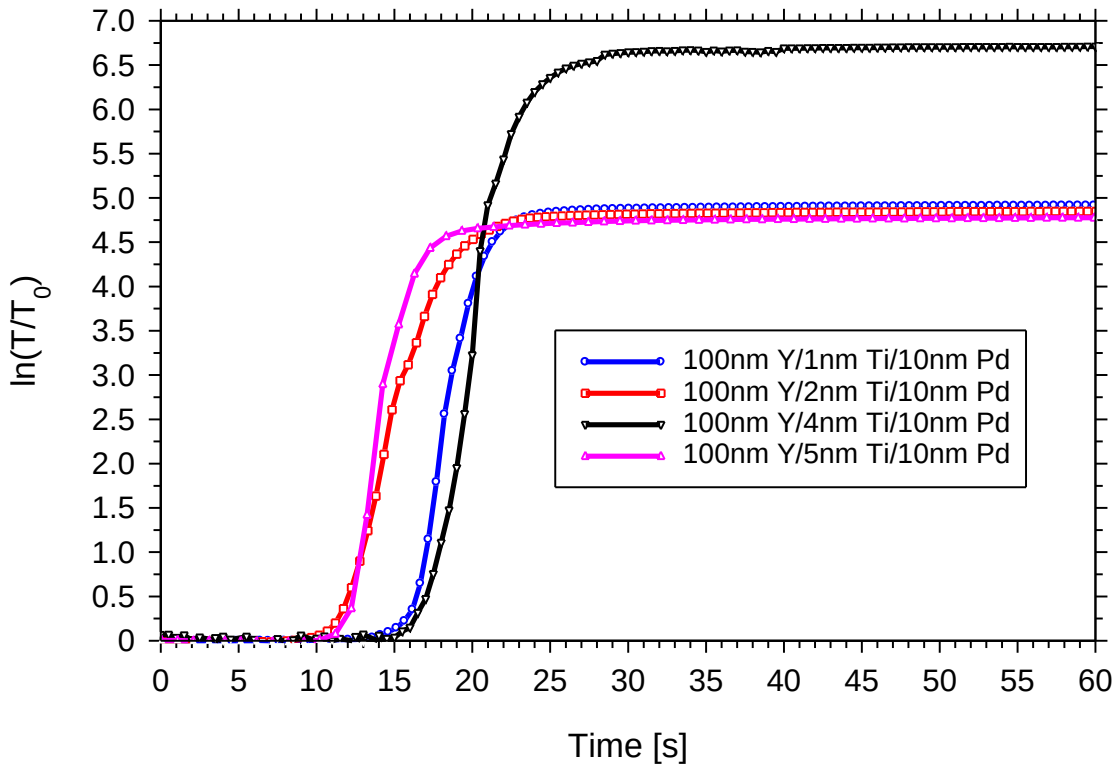
Rysunek 6.32 przedstawia zdjęcia próbki 100 nm Y/5 nm Ti/10 nm Pd wykonane przed wodorowaniem (a), po desorpcji w powietrzu (b), niezwłocznie po wyjęciu próbki z komory wodorowania (c). W przypadku zastosowania warstwy Ti o grubości 5 nm widać, że proces



Rysunek 6.32 Zdjęcia prezentujące zmianę transmitancji w trakcie procesu wodorowania warstwy 100 nm Y/5 nm Ti/10 nm Pd. a) przed wodorowaniem, b) po desorpcji w powietrzu, c) niezwłocznie po wyjęciu próbki z komory wodorowania

absorpcji przebiega bardzo podobnie jak w przypadku warstwy 100 nm Y/10 nm Pd. Z tą różnicą, że w tym przypadku osiągnięcie nasycenia oporu warstwy zachodzi w znacznie dłuższym czasie (po około 1000 s), co jest spowodowane występowaniem w układzie dodatkowych interfejsów Ti/Pd oraz Y/Ti. W wyniku wolniejszej absorpcji wodoru na interfejsach pojawiają się dodatkowe centra rozpraszania elektronów, co z kolei prowadzi do wzrost oporu całej warstwy, natomiast nie wpływa to na zmiany transmitancji optycznie aktywnej warstwy Y. Z tego względu nasycenie transmitancji (całkowita transformacja do fazy γ) dla tej warstwy obserwujemy już po około 25 sekundach od momentu wpuszczenia wodoru do komory. Warstwa po wytworzeniu jest metaliczna i całkowicie nieprzezroczysta (rys. 6.32 a). Po absorpcji wodoru (rys 6.32 c) i wytworzeniu się fazy γ warstwa staje się przezroczysta. Warto zauważyć, iż warstwa w tym stanie posiada bardziej naturalne zabarwienie, zwiększony jest widmowy obszar neutralności kolorów (oznacza to w przybliżeniu stałą wartość transmitancji w zakresie widzialnym). W tym przypadku desorpcja wodoru po wyjęciu próbki z komory następuje bardzo szybko, przez co na zdjęciu widoczne są ciemniejsze miejsca oznaczające zachodzący proces desorpcji. Po kilku minutach desorpcji do fazy β (rys. 6.32 b) w powietrzu warstwa pozostaje nieznacznie przezroczysta, jednakże w tym stanie posiada charakterystyczne żółtawe zabarwienie.

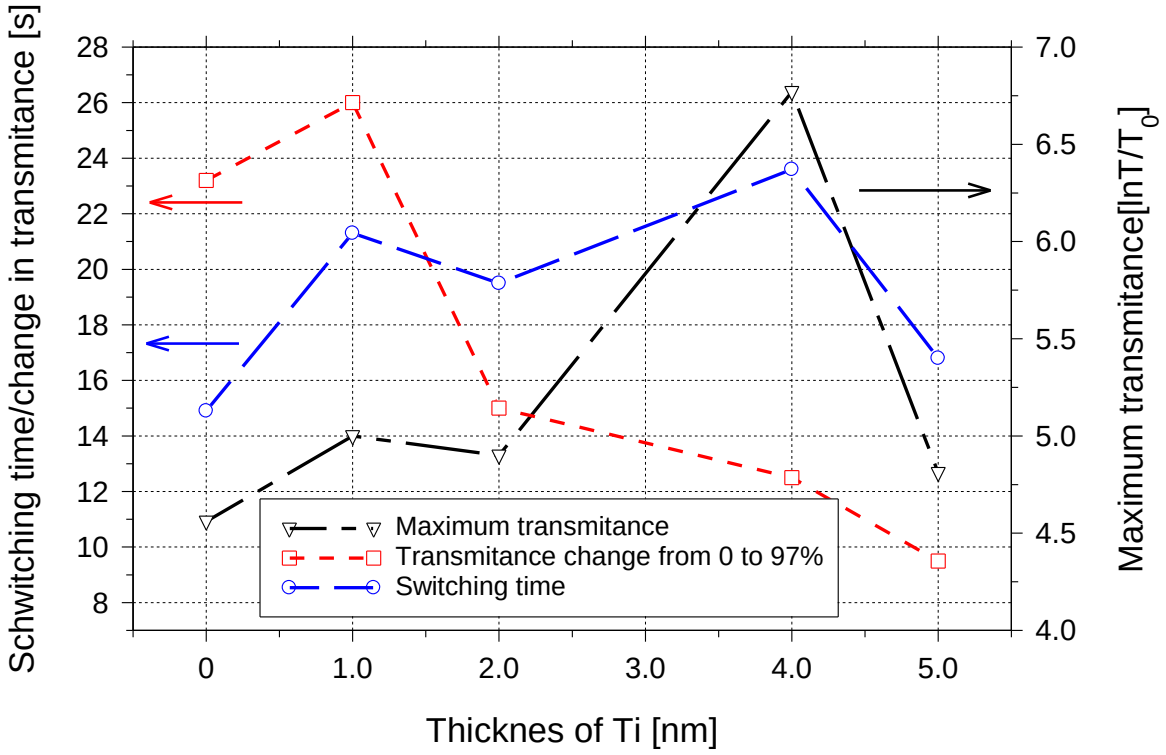
Zestawienie zmian transmitancji dla układu warstwowego 100 nm Y/y-Ti/10 nm Pd, gdzie y oznacza różną grubość warstwy Ti, przedstawione jest na rys. 6.33. Dla wszystkich przebadanych układów z różnymi grubościami warstwy Ti (1 nm, 2 nm, 4 nm oraz 5 nm)



Rysunek 6.33 Zestawienie zmian transmitancji dla układu warstwowego 100 nm Y/y-Ti/10 nm Pd, gdzie y oznacza zmienną grubość warstwy Ti

otrzymuje się podobne szybkości absorpcji wodoru oraz podobne wartości maksymalnej transmitancji. Jedynie dla układu z 4 nm Ti zarejestrowana była większa maksymalna transmitancja (wzrost o około 28% w porównaniu z innymi grubościami warstwy Ti). Zestawienie czasu przełączania warstwy Y, zmiany transmitancji od 0 do 97%, oraz wartości maksymalnej zmiany $ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ w zależności od grubości warstwy Ti przedstawiono na rys. 6.34. Wartości dla 0 nm Ti oznaczają dane dla warstwy 100 nm Y/10 nm Pd i służą jako porównanie. Dane te zostały także przedstawione w tabeli 6.3. Dla grubości Ti równych 1 nm, 2 nm oraz 4 nm obserwujemy wzrost czasu przełączania o około 25%. Natomiast dla 5 nm Ti czas przełączania jest porównywalny z wartością referencyjną dla układu bez dodatkowej warstwy Ti. Zastosowanie warstwy Ti o grubości 2 nm, 4 nm lub 5 nm znacząco obniża czas zmiany transmitancji od 0 do 97%, co bezpośrednio wpływa na szybkość transformacji warstwy Y z fazy β do fazy γ. Czas ten wynosi poniżej 10 sekund w przypadku grubości Ti równej 5 nm. Z tego względu właśnie ta grubość dodatkowej warstwy katalitycznej Ti jest optymalna przy 100 nm warstwy Y, powodując znaczne zmniejszenie czasu transformacji optycznej, przy zachowaniu wysokiej wartości osiąganej maksymalnej transmitancji po wodorowaniu

i niskiego czasu przełączania. Należy wziąć także pod uwagę, że przy zastosowaniu grubszej warstwy Pd nastąpiłaby większa absorpcja wodoru przez Pd, co przełożyłoby się na dłuższy czas przełączania oraz zmniejszenie całkowitej przepuszczalności w stanie uwodornionym (zmniejszona neutralność koloru).



Rysunek 6.34 Zestawienie czasu przełączania warstwy czynnej optycznie, zmiany transmitancji od 0 do 97%, oraz wartości maksymalnej zmiany $ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ *w zależności od grubości warstwy Ti*

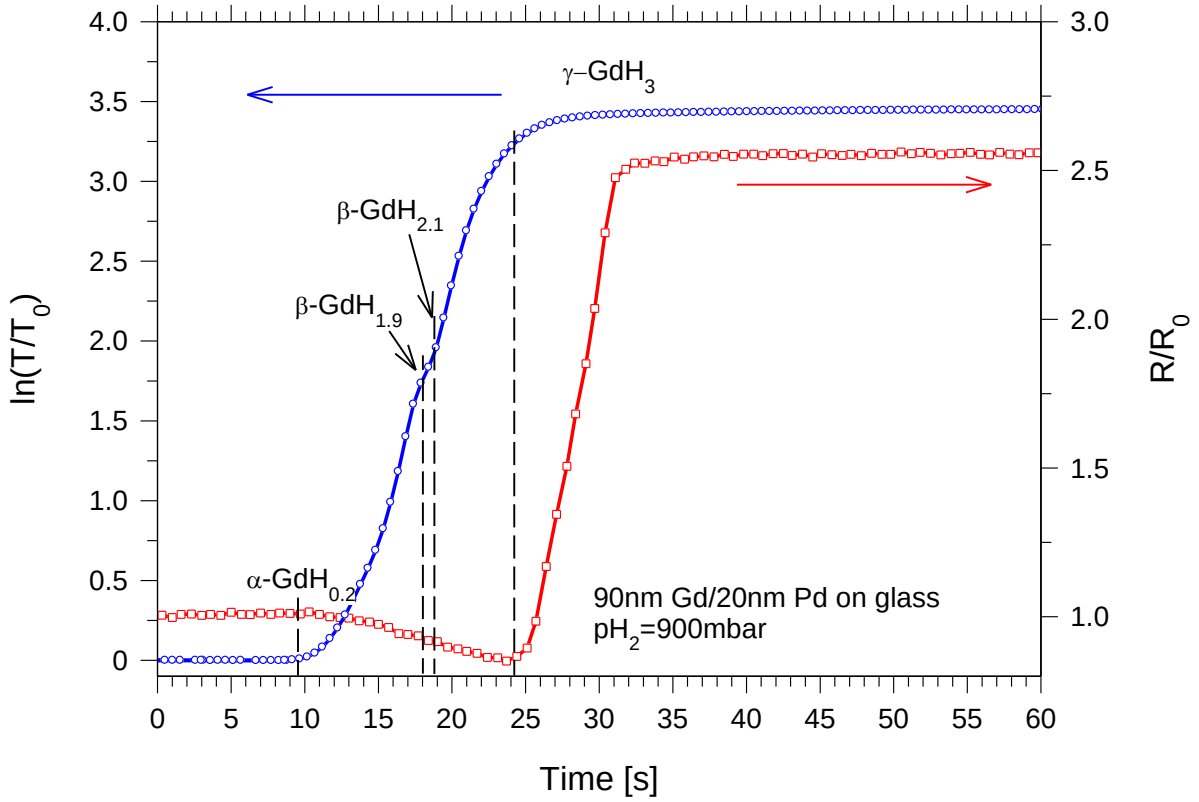
Tabela 6.3 Zestawienie czasu przełączania warstwy Y, zmiany transmitancji od 0 do 97%, oraz wartości maksymalnej zmiany $ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ *w zależności od grubości warstwy Ti*

Grubość Ti [nm]	**Zmiana transmitancji od 0 do 97 % [s]**	**Czas przełączania [s]**	**Maksymalna transmitancja [$ln(\frac{T}{T_0})$]**
0 (referencja)	23.2 ± 0.5	14.9 ± 0.5	4.65 ± 0.01
1	26 ± 0.5	21.3 ± 0.5	5 ± 0.01
2	15 ± 0.5	19.5 ± 0.5	4.9 ± 0.01
4	12.5 ± 0.5	23.6 ± 0.5	6.77 ± 0.01
5	9.5 ± 0.5	16.8 ± 0.5	4.81 ± 0.01

6.4.3 Pomiary kinetyki absorpcji wodoru w trakcie wodorowania z fazy gazowej układów Gd/Pd oraz Gd/Ni/Pd – jednoczesny pomiar zmian transmitancji i oporu warstwy

Pomiary kinetyki absorpcji wodoru w trakcie wodorowania z fazy gazowej obejmowały jednoczesny pomiar zmian transmitancji i oporu warstwy w trakcie procesu absorpcji wodoru. Na wszystkich wykresach prezentujących zmiany transmitancji oraz oporu wodorowanej warstwy niebieska krzywa reprezentuje zmianę transmitancji $ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$, natomiast czerwona zmianę znormalizowanego oporu $\frac{R}{R_0}$. Punkt 0 s na wykresie oznacza moment rozpoczęcia wpuszczania wodoru do komory. Procesy wodorowania przeprowadzane były w temperaturze pokojowej (295 K). Wszystkie wodorowane warstwy Gd były zabezpieczone przed utlenianiem warstwą Pd o grubości 20 nm.

Pierwszym etapem badań było określenie optymalnej grubości warstwy Gd w celu osiągnięcia najszybszej kinetyki absorpcji wodoru przy zachowaniu możliwie najwyższej maksymalnej transmitancji warstwy. Na rys. 6.35 przedstawiono wyniki pomiarów zmian

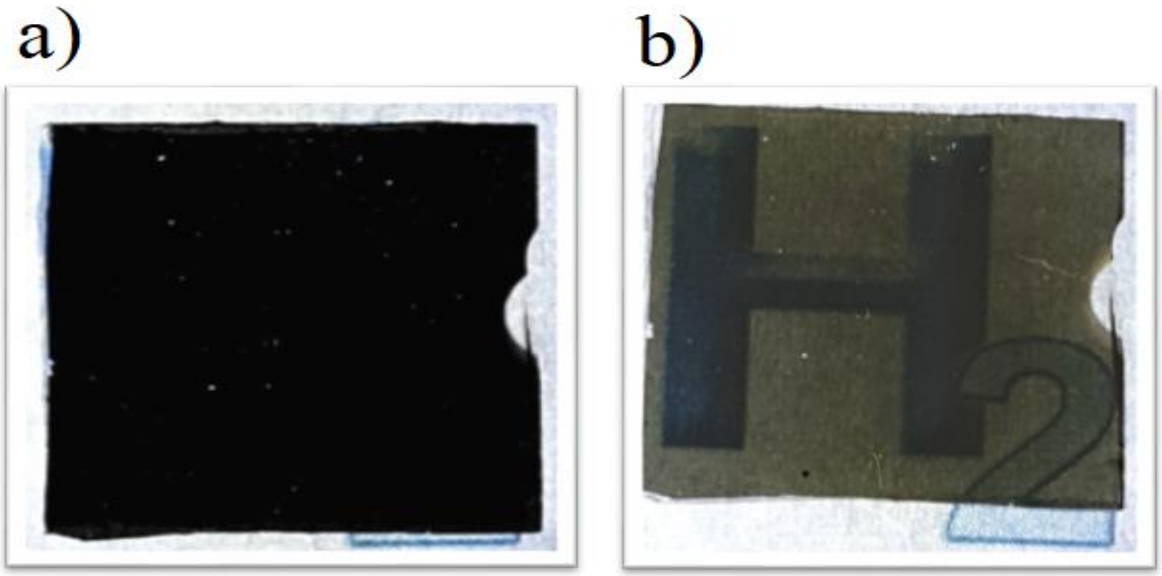


Rysunek 6.35 Zmiany transmitancji i oporu warstwy 90 nm Gd/20 nm Pd podczas wodorowania. Na wykresie oznaczone są charakterystyczne momenty przejść fazowych [134]

transmitancji i oporu warstwy 90 nm Gd/20 nm Pd podczas wodorowania. Ciśnienie wodoru wynosiło 900 mbar. Absorpcja wodoru następuje już po kilku sekundach przy niewielkich wartościach ciśnienia wodoru równych 20 mbar. Powoduje to wytrącanie się fazy α-GdH, natomiast nie obserwuje się wtedy wzrostu oporu ani transmitancji warstwy. Najprawdopodobniej wynika to z faktu, iż warstwa przed wodorowaniem zdążyła zaabsorbować wodór z powietrza w wyniku czego wytworzyła się w warstwie faza α-GdH. Rezystancja warstwy zaczyna maleć dopiero w momencie wytrącania się fazy β-GdH_2, co następuje po około 10 sekundach od momentu wpuszczenia wodoru do komory. W tym czasie następuje gwałtowny wzrost transmitancji warstwy. Warstwa osiąga minimum oporu po 24 sekundach. Oznacza to, że diwodorek gadolinu GdH_2 jest lepszym przewodnikiem niż czysty metaliczny gadolin. Spadek oporu wynosi około 15% względem warstwy niewodorowanej. Po tym czasie następuje gwałtowny wzrost oporu warstwy, co skorelowane jest z wytrącaniem się fazy γ-GdH_3. Nasycenie oporu następuje po około 32 sekundach, przy całkowitej transformacji warstwy do fazy γ-GdH_3. Mniej więcej w tym samym czasie następuje także osiągnięcie maksymalnej transmitancji przez warstwę. Otrzymanie fazy γ zostało potwierdzone także badaniami XRD (patrz podrozdział 6.3.2). Na krzywej transmitancji obserwuje się nieznaczne załamanie. Jest to związane ze szybkim i lekkim spadkiem transmitancji w trakcie przejścia wewnątrz-fazowego w fazie β. Taka sytuacja występuje przy zmianie stężenia wodoru $x = \ od\ 1.9\ do\ 2.1$.

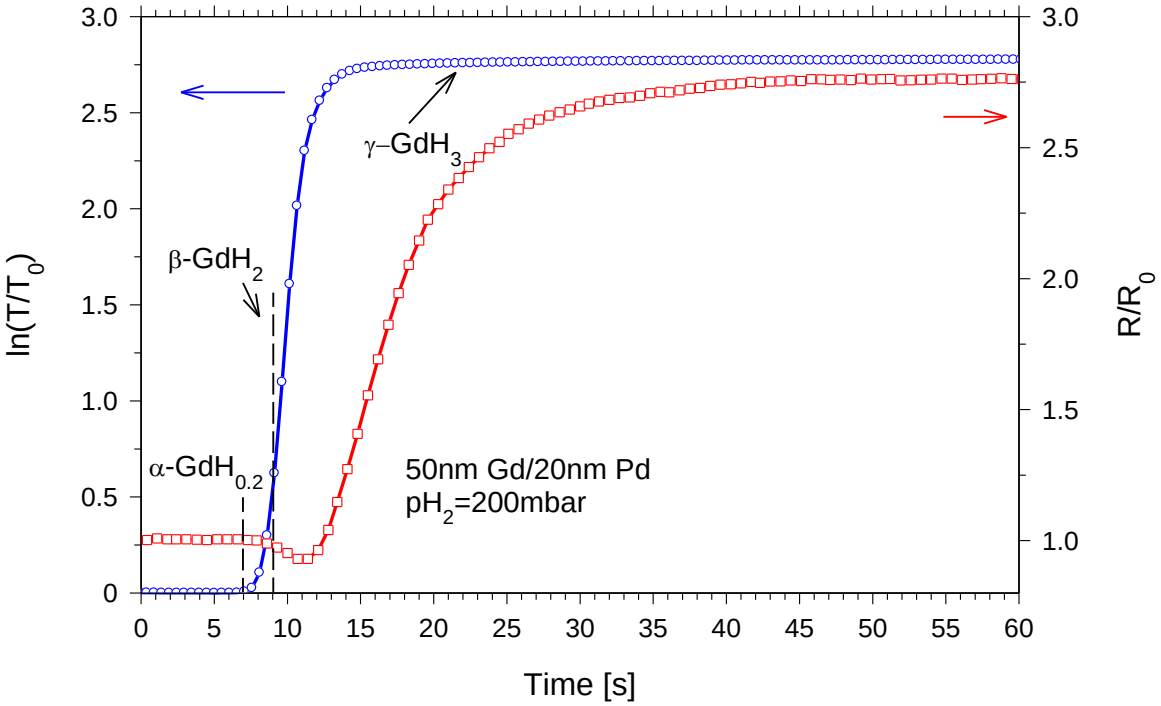
W trakcie absorpcji wodoru w warstwie Gd zachodzi przejście metal-izolator, z którym związana jest zmiana przepuszczalności światła w całym zakresie widzialnym widma (380 nm - 750 nm). Rysunek 6.36 przedstawia zdjęcia warstwy 90 nm Gd/20 nm Pd prezentujące zmianę transmitancji w trakcie procesu wodorowania. Warstwa przed procesem wodorowania jest całkowicie metaliczna i nie przepuszcza światła, ze względu na całkowitą grubość warstwy wynoszącą 110 nm (rys. 6.36 a). Widać natomiast znaczny wzrost przepuszczalności światła po absorpcji wodoru (rys. 6.36 b), co potwierdza uzyskanie w próbce fazy γ. Zauważalny wtedy staje się znak H_2 umieszczony na kartce papieru pod próbką. Warstwa Gd desorbuje do fazy β-$GdH_{1.9}$, dlatego też warstwa pozostaje nieznacznie przezroczysta po desorpcji w warunkach naturalnych. Kolejny proces absorpcji zachodziłby wtedy od fazy β-$GdH_{1.9}$. Warstwa Gd po absorpcji wodoru ze względu na szeroki stały zakres

transmitancji w części widzialnej widma (szeroki zakres neutralności kolorów) posiada naturalne zabarwienie.



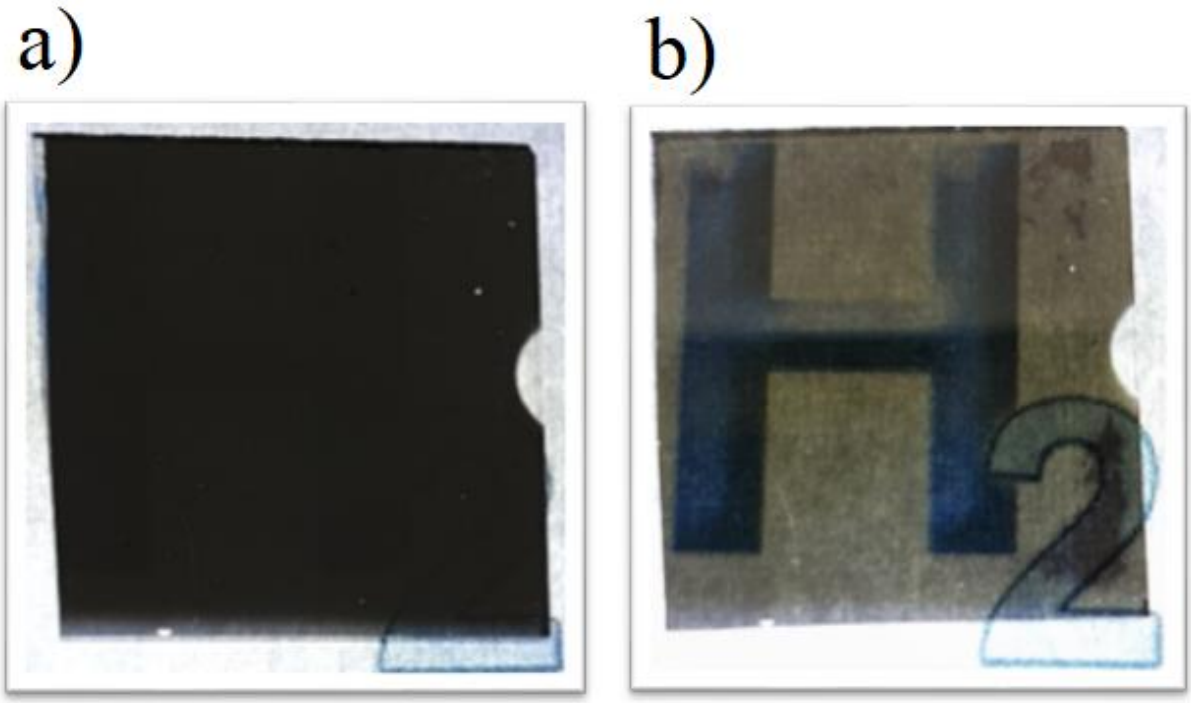
Rysunek 6.36 Zdjęcia prezentujące zmianę transmitancji w trakcie procesu wodorowania warstwy 90 nm Gd/20 nm Pd, a) przed wodorowaniem, b) wykonane niezwłocznie po wyjęciu próbki z komory wodorowania

Zmiany transmitancji i oporu warstwy 50 nm Gd/20 nm Pd podczas wodorowania pokazane są na rys. 6.37. Wodorowanie przeprowadzono przy ciśnieniu 200 mbar.



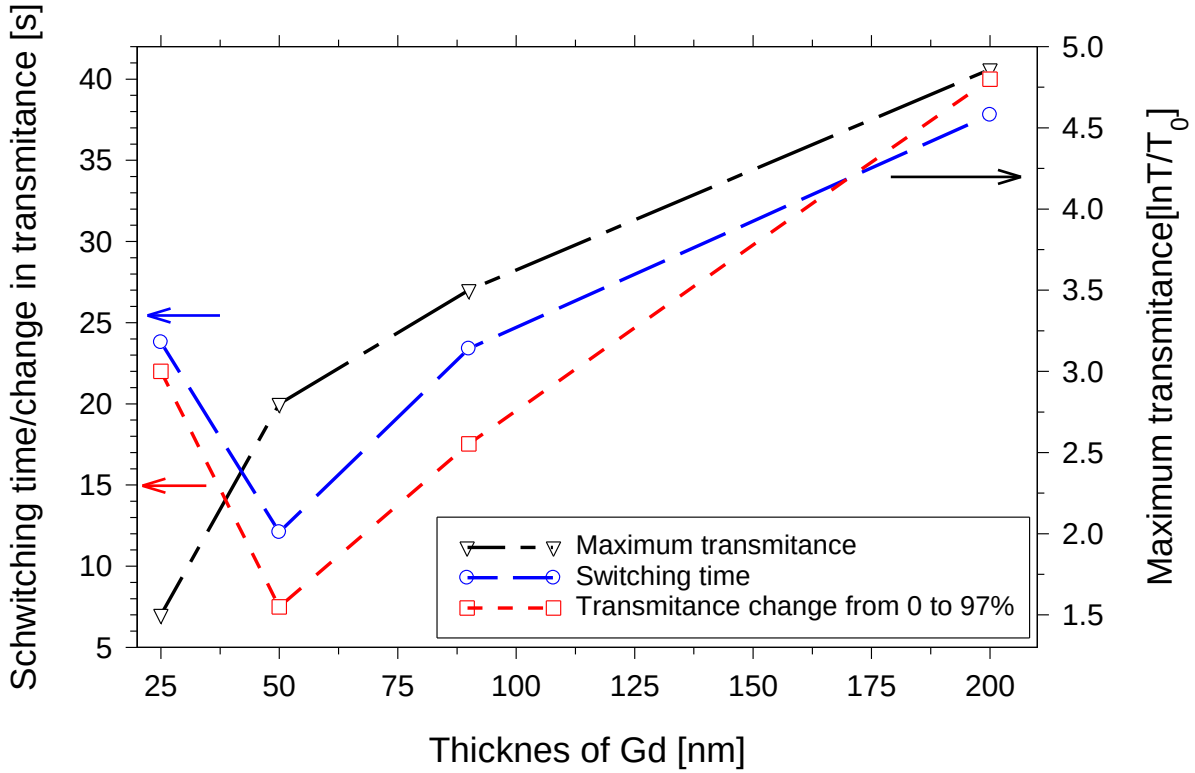
Rysunek 6.37 Zmiany transmitancji i oporu warstwy 50 nm Gd/20 nm Pd podczas wodorowania. Na wykresie oznaczone są charakterystyczne momenty przejść fazowych [134]

W przypadku cieńszej warstwy Gd proces absorpcji wodoru zachodzi szybciej. Uzyskano znacznie któtszy czas przełączania oraz warstwa potrzebuje znacznie mniej czasu na zmianę transmitancji od 0% do 97%. Zmiana ta jest tak szybka, że nie jest widoczne załamanie krzywej transmitancji w momencie przejścia wewnątrz-fazowego w fazie β od stężenia wodoru $x = 1.9$ do $x = 2.1$. Warstwa przed procesem wodorowania jest metaliczna i nieznacznie przepuszcza światło, co spowodowane jest małą całkowitą grubość warstwy wynoszącą 70 nm (rys. 6.38 a). Po absorpcji wodoru (rys. 6.38 b) widać znaczny wzrost przepuszczalności światła, co potwierdza także uzyskanie w próbce fazy γ. Warstwa ta zaczyna też bardzo szybko desorbować wodór w warunkach normalnych, stąd też widoczne są niewielkie ciemniejsze plamy wskazujące miejsca w których zachodzi desorpcja. Warstwa posiada naturalne zabarwienie po absorbcji wodoru.



Rysunek 6.38 Zdjęcia prezentujące zmianę transmitancji w trakcie procesu wodorowania warstwy 50 nm Gd/20 nm Pd, a) przed wodorowaniem, b) wykonane niezwłocznie po wyjęciu próbki z komory wodorowania

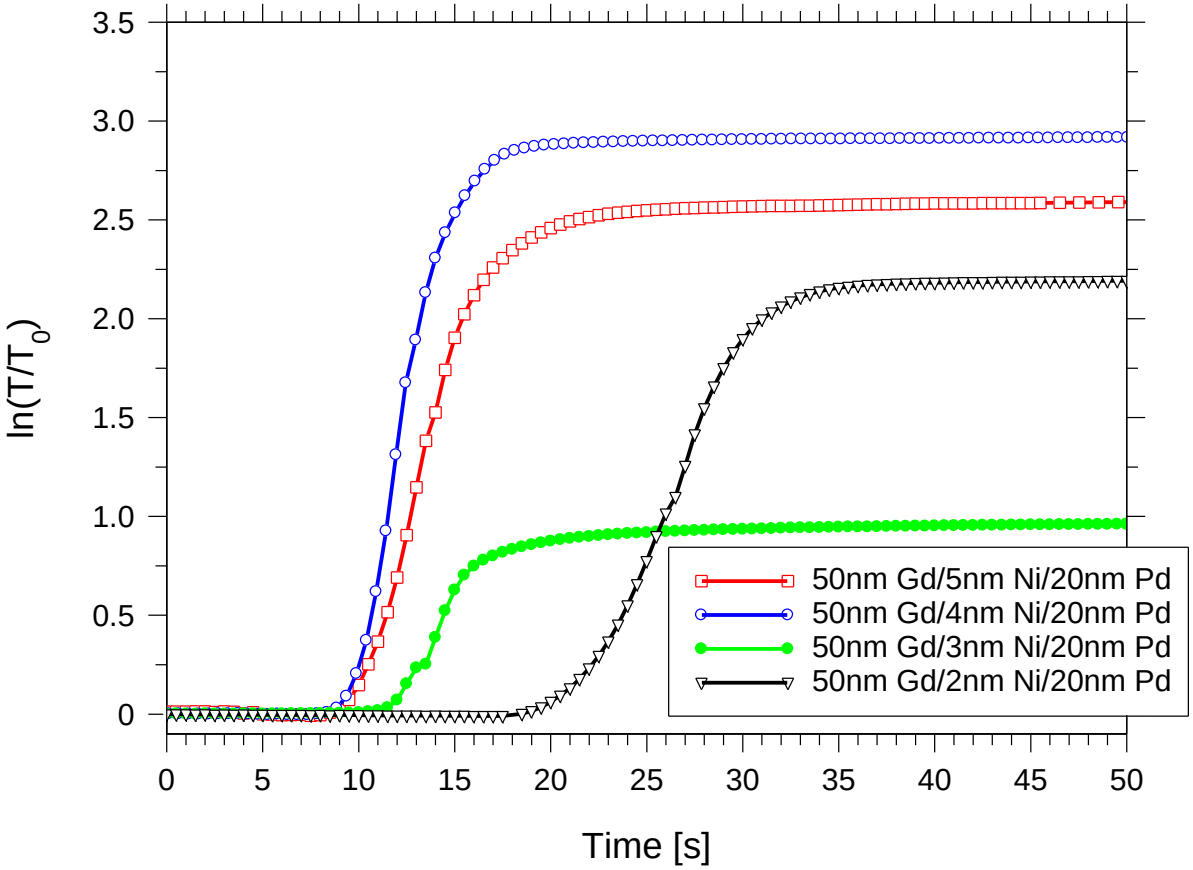
Rysunek 6.39 przedstawia zestawienie czasu przełączania warstwy Gd (czynnej optycznie), zmiany transmitancji od 0 do 97 %, oraz wartości maksymalnej zmiany $ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ w zależności od grubości warstwy Gd. Najkrótszy czas przełączania (12.1 s) i najkrótszy czas zmiany transmitancji od 0% do 97% warstwy Gd (7.5 s) osiąga się przy jej grubości równej 50 nm. W przypadku grubszych warstw Gd (90 nm oraz 200 nm), jak i cieńszych (25 nm) uzyskano



Rysunek 6.39 Zestawienie czasu przełączania warstwy Gd (czynnej optycznie), zmiany transmitancji od 0 do 97%, oraz wartości maksymalnej zmiany $ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ *w zależności od grubości warstwy Gd*

większe wartości czasu przełączania oraz zmian transmitancji od 0% do 97%. Maksymalna osiągalna zmiana transmitancji przez warstwę Gd rośnie wraz ze wzrostem grubości i osiąga wartości równe 4.86 dla grubości 200 nm. Najmniejszą zmianę transmitancji (1.7) obserwuje się dla grubości warstwy 25 nm. Warto zauważyć, że dla układu 50 nm-Gd/ 20 nm-Pd całkowita grubość wynosi 70 nm, więc warstwa przed wodorowaniem przepuszcza część światła ze względu na niewielką całkowitą grubość. Z tego powodu, zmiana transmitancji wywołana absorpcją wodoru jest mniejsza niż w przypadku grubszej warstwy. Optymalną grubością warstwy Gd jest 50 nm, dla której można uzyskać najszybszą kinetykę absorpcji wodoru, przy zachowaniu zadowalającego poziomu maksymalnej zmiany transmitancji.

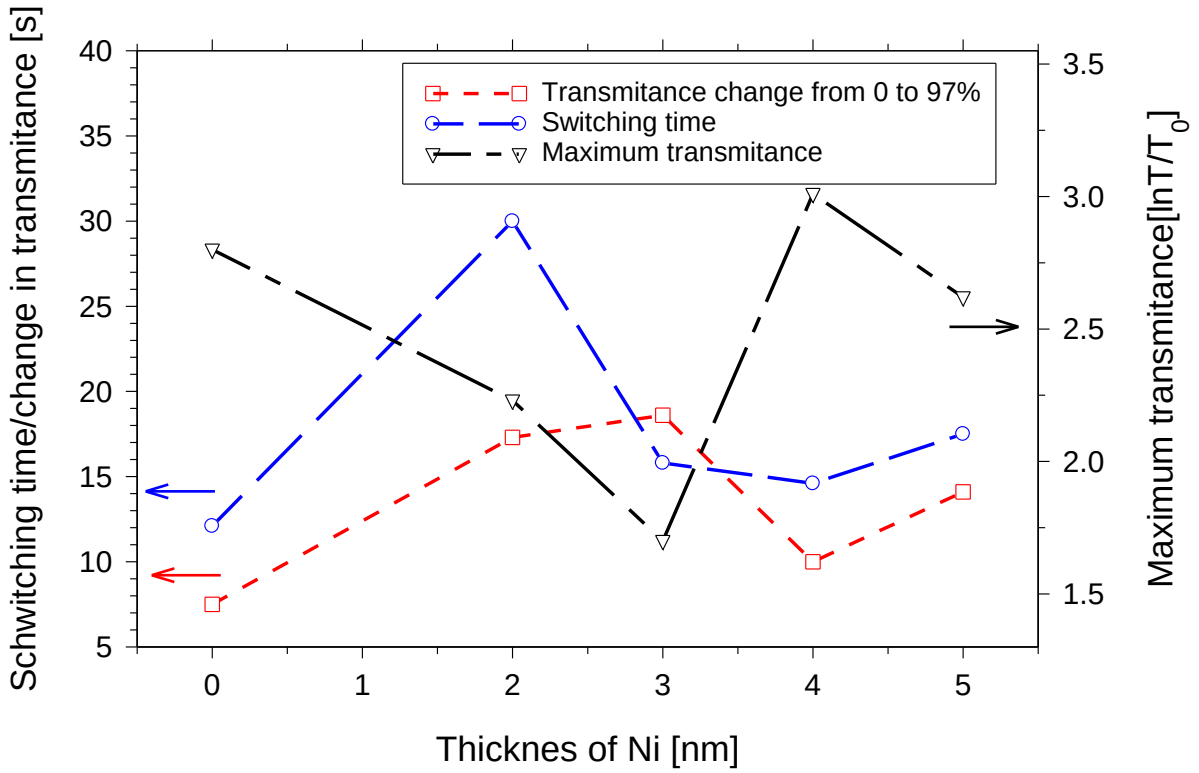
Zastosowanie dodatkowej warstwy katalitycznej Ni w układzie Gd/Pd znacząco wpływa na kinetykę absorpcji wodoru. Biorąc pod uwagę optymalną grubość warstw gadolinu wytworzono układy warstwowe 50 nm-Gd/y nm-Ni/20 nm-Pd, gdzie y oznacza zmienną grubość warstwy Ni. Ponadto, wytworzono również układy warstwowe ze zmiennymi grubościami zarówno Gd jak i Ni. Zestawienie pomiarów transmitancji podczas wodorowania



Rysunek 6.40 Zestawienie pomiarów transmitancji podczas wodorowania układów warstwowych 50 nm-Gd/y nm-Ni/20 nm Pd, gdzie y oznacza zmienną grubość warstwy Ni

układów warstwowych 50 nm-Gd/y nm-Ni/20 nm-Pd przedstawiono na rys. 6.40. Trójwarstwa z dodatkową warstwą Ni o grubości 4nm wykazała najszybszą kinetykę absorpcji wodoru, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej zmiany transmitancji całej warstwy. Najprawdopodobniej w wyniku tworzenia się stopu na interfejsie Gd/Ni oraz Ni/Pd, małe grubości warstwy Ni (2 nm oraz 3 nm) nie pozwoliły osiągnąć zadowalających efektów. Wynika to z niewystarczającej grubości czystego Ni w trójwarstwie, aby spowodować korzystną zmianę kinetyki absorpcji wodoru w układzie. Warstwa Ni jest w takim przypadku nieciągła, powodując dodatkowo mieszanie się atomów Gd i Pd. Ponadto, utworzone dodatkowe interfejsy w układzie pogarszają właściwości sorpcyjne warstwy. W przypadku grubości Ni wynoszącej 5 nm obserwuje się nieznaczne pogorszenie kinetyki absorpcji wodoru. Dlatego stosowanie jeszcze większych grubości Ni powodowałoby jeszcze większe pogorszenie tych właściwości. Grubsze warstwy Ni powodują także obniżenie maksymalnych zmian transmitancji osiąganych przez układ. Zestawienie czasu przełączania warstwy Gd (czynnej optycznie), zmiany transmitancji od 0 do 97%, oraz wartości maksymalnej zmiany $ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ w zależności od grubości warstwy Ni

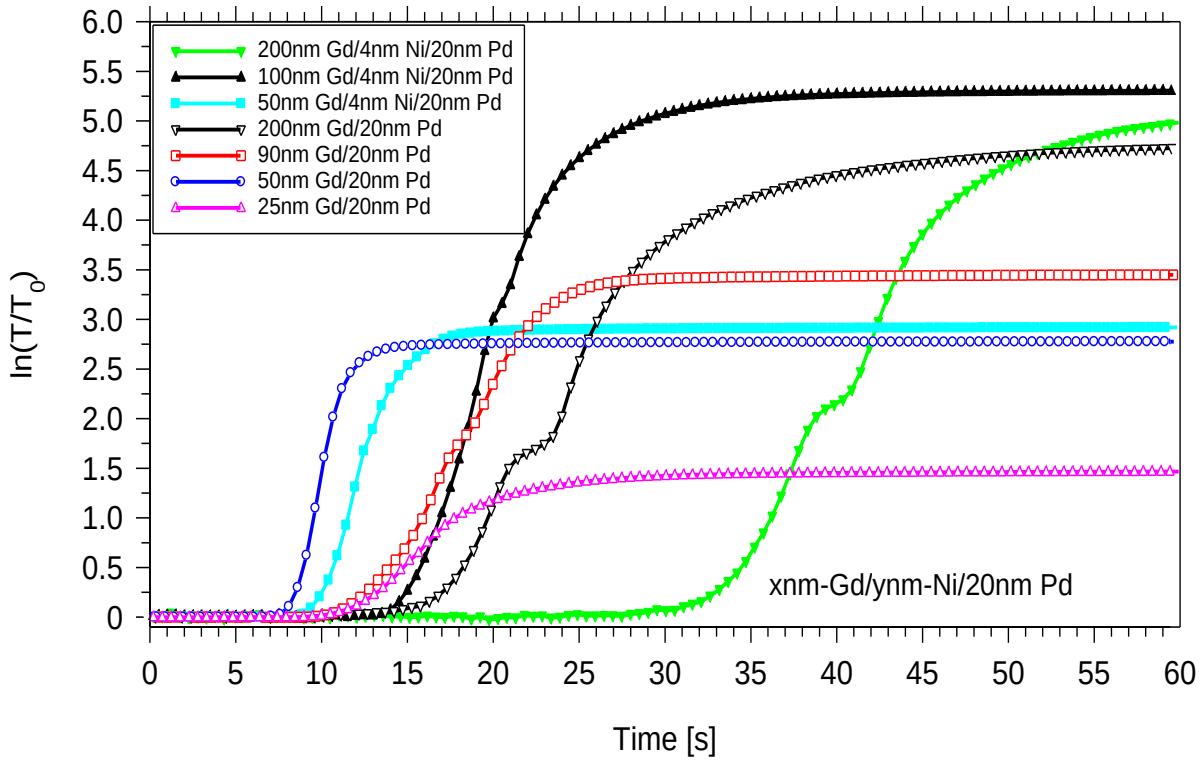
w układzie 50 nm-Gd/y nm-Ni/20 nm-Pd przedstawiono na rys. 6.41. Wartości dla grubości Ni równej 0 nm oznaczają dane referencyjne dla układu bez warstwy katalitycznej Ni (50 mn Gd/20 nm Pd).



Rysunek 6.41 Zestawienie czasu przełączania warstwy Gd, zmiany transmitancji od 0 do 97%, oraz wartości maksymalnej zmiany $ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ *w zależności od grubości warstwy Ni w układzie 50 nm-Gd/y nm-Ni/20 nm Pd*

Dwuwarstwa 50 nm – Gd/20 nm - Pd wykazuje bardzo dobrą kinetykę absorpcji wodoru i zastosowanie dodatkowej warstwy katalitycznej Ni nie zawsze prowadzi do jej poprawy. Naniesienie dodatkowej warstwy Ni o grubości 4 nm powoduje uzyskanie podobnych właściwości sorpcyjnych wodoru przy trochę zwiększonej, maksymalnie osiąganej zmiany transmitancji. Nanoszenie większych grubości warstwy Ni jest nieopłacalne z punktu widzenia właściwości absorpcyjnych. Zestawienie zmian transmitancji najlepszych układów warstwowych x nm-Gd/y nm-Ni/20 nm-Pd przedstawiono na rys. 6.42. Stosowanie dodatkowej warstwy katalitycznej Ni o grubości 4 nm przy grubościach warstwy Gd innych niż 50 nm nie daje optymalnych efektów. Dodanie warstwy 4 nm Ni do warstwy 100 nm Gd spowodowało większą zmianę transmitancji (wzrost o około 35 %) podczas wodorowania, w porównaniu do próbki bez warstwy katalitycznej Ni, jednakże nie poprawiło kinetyki sorpcji wodoru.

Zastosowanie warstwy 4 nm Ni z warstwą 200 nm Gd powoduje znaczące pogorszenie kinetyki absorpcji wodoru.



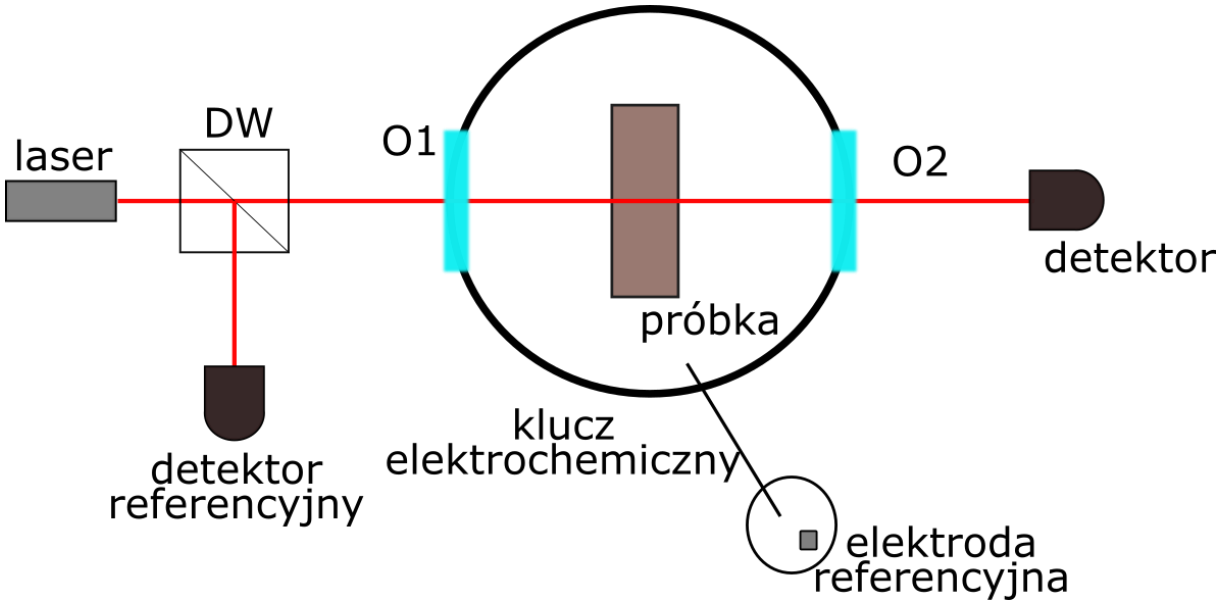
Rysunek 6.42 Zestawienie zmian transmitancji najlepszych układów warstwowych x nm-Gd/y nm-Ni/20 nm Pd, gdzie x oznacza zmienną grubość warstwy Gd. Grubość dodatkowej warstwy katalitycznej wynosiła y=4 nm

6.5. Wodorowanie cienkich warstw metali ziem rzadkich metodą elektrochemiczną

W niniejszym podrozdziale zostanie omówiony układ eksperymentalny znajdujący się w IFM PAN, który został wykorzystany do wykonania absorpcji/desorpcji wodoru metodą elektrochemiczną z jednoczesnym pomiarem zmian transmitancji optycznej. Przedstawione zostaną otrzymane wyniki badań procesu wodorowania metodą elektrochemiczną układów Y/Pd , Y/Ti/Pd, Gd/Pd oraz Gd/Ni/Pd.

6.5.1. Układ do pomiaru kinetyki absorpcji i desorpcji wodoru metodą elektrochemiczną

Metoda elektrochemiczna jest drugą metodą używaną do wodorowania cienkich warstw metali. Ogólne zasady wodorowania przy wykorzystaniu tej metody zostały opisane w rozdziale 2.5.2. Schematyczny układ aparatury służącej do wodorowania metodą elektrochemiczną znajdujący się w IFM PAN przedstawiono na rys 6.43.



Rysunek 6.43 Schemat aparatury do wodorowania cienkich warstw metodą elektrochemiczną

W układzie do wodorowania metodą elektrochemiczną znajduje się bliźniaczy układ optyczny do tego, który występuje również w układzie do wodorowania z fazy gazowej. W tym przypadku zamiast komory próżniowej używa się komórki elektrochemicznej wypełnionej elektrolitem. W przypadku wodorowania elektrolitycznego, badany materiał pełni rolę

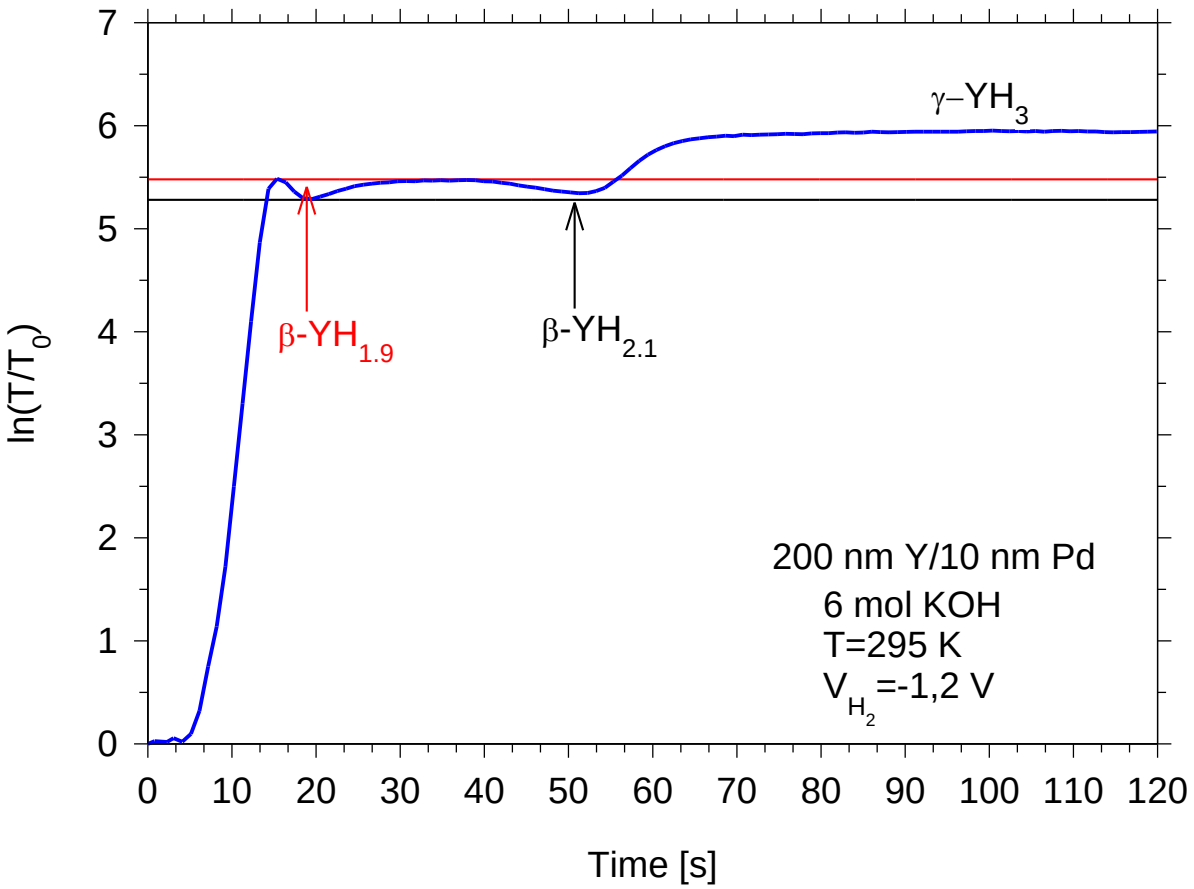
elektrody w standardowym procesie elektrolizy wody. Jako elektrolit stosowany jest 6 mol roztwór wodorotlenku potasu KOH. Komórka elektrochemiczna połączona jest kluczem elektrochemicznym z mniejszą komorą wypełnioną tym samym elektrolitem i zawierającą elektrodę referencyjną Hg/HgO.

Proces wodorowania realizowany jest przez potencjostat *CompactStat 30mA/10V/3MHz*. Wartość i znak przyłożonego potencjału zmieniają się cyklicznie, przez co można obserwować naprzemiennie cykle absorpcji i desorpcji wodoru. Ilościową informację na temat koncentracji wodoru w próbce umożliwia pomiar prądu przepływającego przez elektrolit w funkcji przyłożonego napięcia. Proces wodorowania metodą elektrochemiczną sterowany jest komputerowo przy pomocy programu LabVIEW i programu obsługującego potencjostat.

6.5.2. Pomiary kinetyki absorpcji wodoru układów Y/Pd oraz Y/Ti/Pd w trakcie wodorowania metodą elektrochemiczną

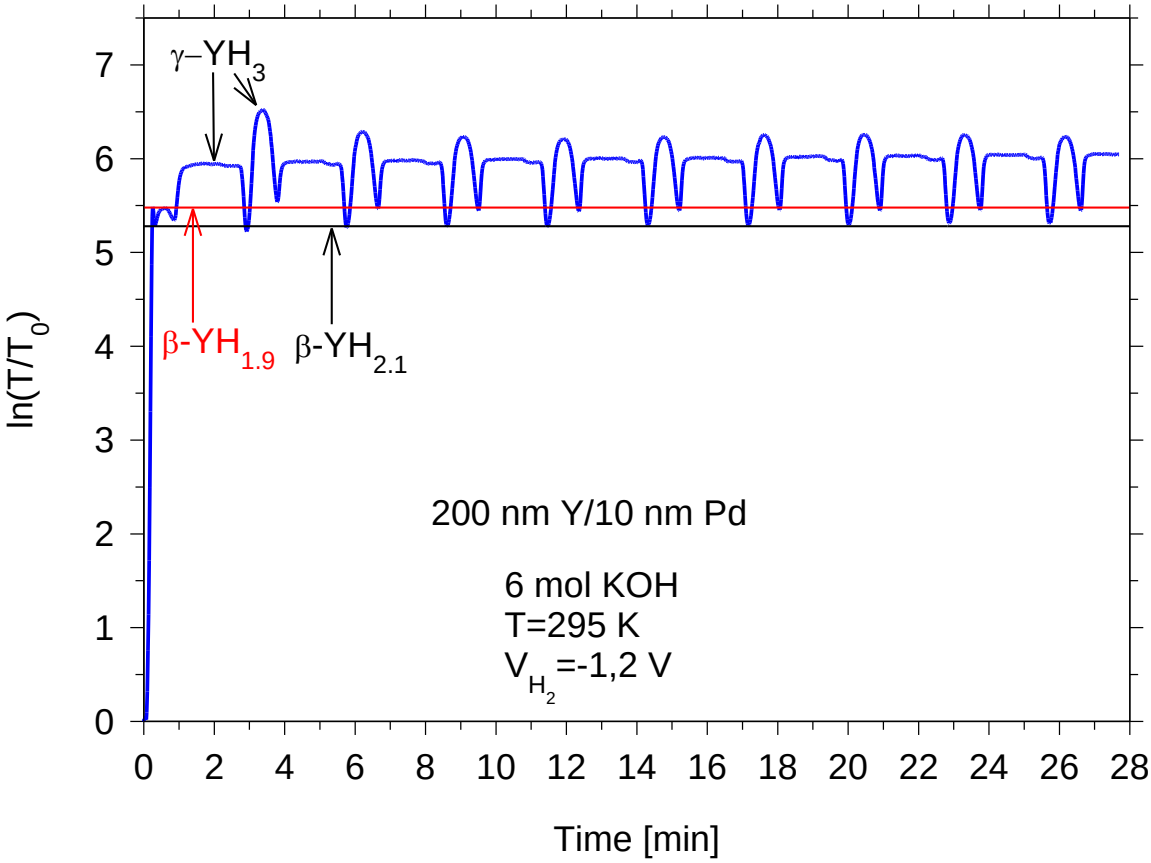
Proces absorpcji wodoru metodą elektrochemiczną został przeprowadzony dla wybranej warstwy 200 nm Y/10 nm Pd. Wodorowanie cienkich warstw wykonano w 6 molowym roztworze KOH przy jednoczesnym pomiarze zmian transmitancji.

Na rys. 6.44 pokazano zmianę transmitancji w pierwszym cyklu absorpcji wodoru z elektrolitu dla warstwy 200 nm Y/10 nm Pd. Absorpcja wodoru była przeprowadzona przy przyłożonym potencjale -1.2 V, aż do momentu uzyskania nasycenia transmitancji, co wskazywało na utworzenie się fazy γ-YH_3. Po około 16 sekundach od rozpoczęcia procesu wodorowania transmitancja próbki nieznacznie się obniża, co związane jest z przejściem wewnątrz-fazowym w fazie β-YH_2. Przejście to występuje w niewielkim przedziale stężenia wodoru od $x = 1.9$ do $x = 2.1$. Po uzyskaniu fazy γ-YH_3, z czym związane jest osiągnięcie maksymalnej transmitancji przez próbkę, pomiar wznowiono i zmiana potencjału następowała z krokiem 0.01 V. Desorpcja wodoru następowała przy potencjale około -0.37 V. Następnie wykonano kolejne 9 jednakowych cykli absorpcji i desorpcji wodoru przy stałej zmianie potencjału 0.01 V. Pomiar zakończono po 10 cyklu. Zmiana transmitancji warstwy 200 nm Y/10 nm Pd podczas wszystkich 10 cykli absorpcji/desorpcji wodoru przedstawiona jest na rys. 6.45.



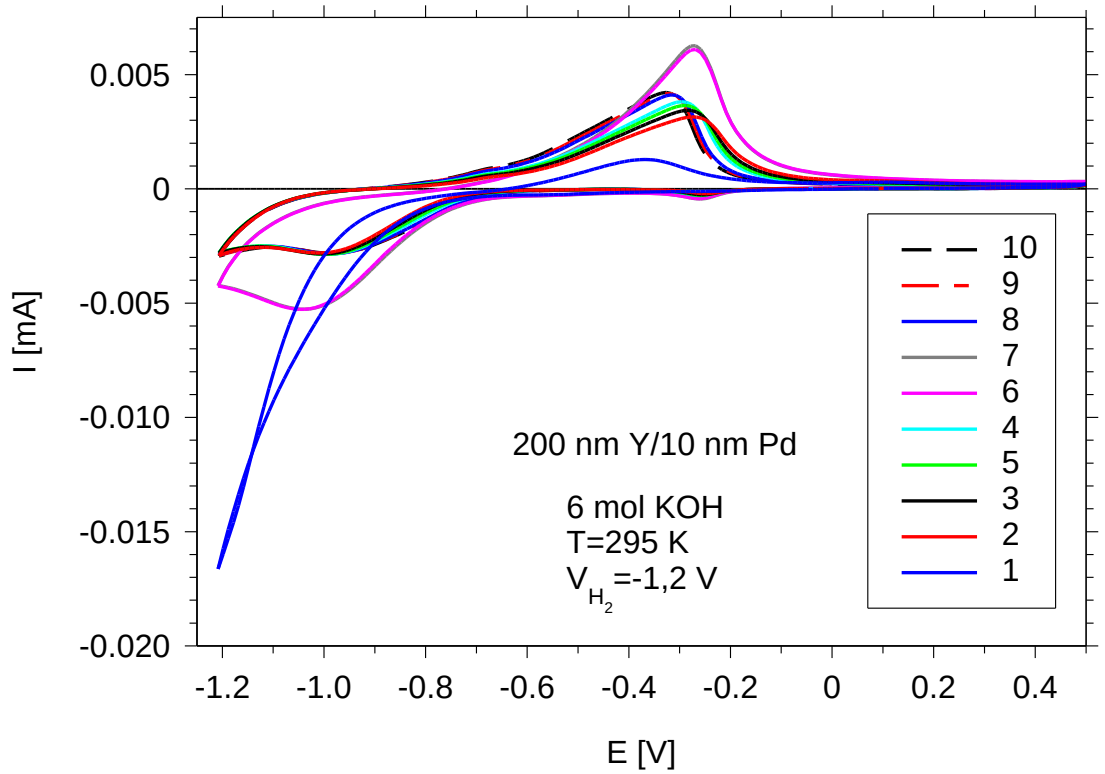
Rysunek 6.44 Zmiana transmitancji warstwy 200 nm Y/10 nm Pd podczas absorpcji wodoru z elektrolitu (6 mol KOH). Na wykresie oznaczone jest przejście wewnątrz-fazowe w fazie β-YH_2

Po zakończeniu pierwszej absorpcji przeprowadzana jest desorpcja wodoru, a to powoduje obniżenie transmitancji warstwy. Wartość transmitancji spada do poziomu uzyskanego przy stężeniu wodoru x = 1.9. W takich warunkach nie jest możliwa całkowita desorpcja wodoru, dlatego z każdym kolejnym cyklem absorpcji/desorpcji warstwa Y będzie desorbowała do fazy $YH_{1.9}$ (czerwona pozioma linia). Dlatego, również każda kolejna absorpcja wodoru zaczyna się od fazy $YH_{1.9}$ i przejścia do fazy $YH_{2.1}$ (czarna pozioma linia), co wiąże się z lokalnym zmniejszeniem transmitancji warstwy. Kolejno, gwałtowny wzrost transmitancji spowodowany jest przejściem do fazy γ-YH_3. Proces ten jest identyczny dla każdego kolejnego cyklu absorpcji/desorpcji. Natomiast przy każdym kolejnym cyklu następuje nieznaczne obniżenie maksymalnej wartości transmitancji. Po 10 cyklach spadek transmitancji jest rzędu 5%. Świadczy to o spadku możliwości absorpcji wodoru przez warstwę Y z każdym kolejnym cyklem. Krzywe volto-amperometryczne dla wszystkich 10 cykli wykonanych dla warstwy 200 nm Y/10 nm Pd przedstawione są na rys. 6.46.

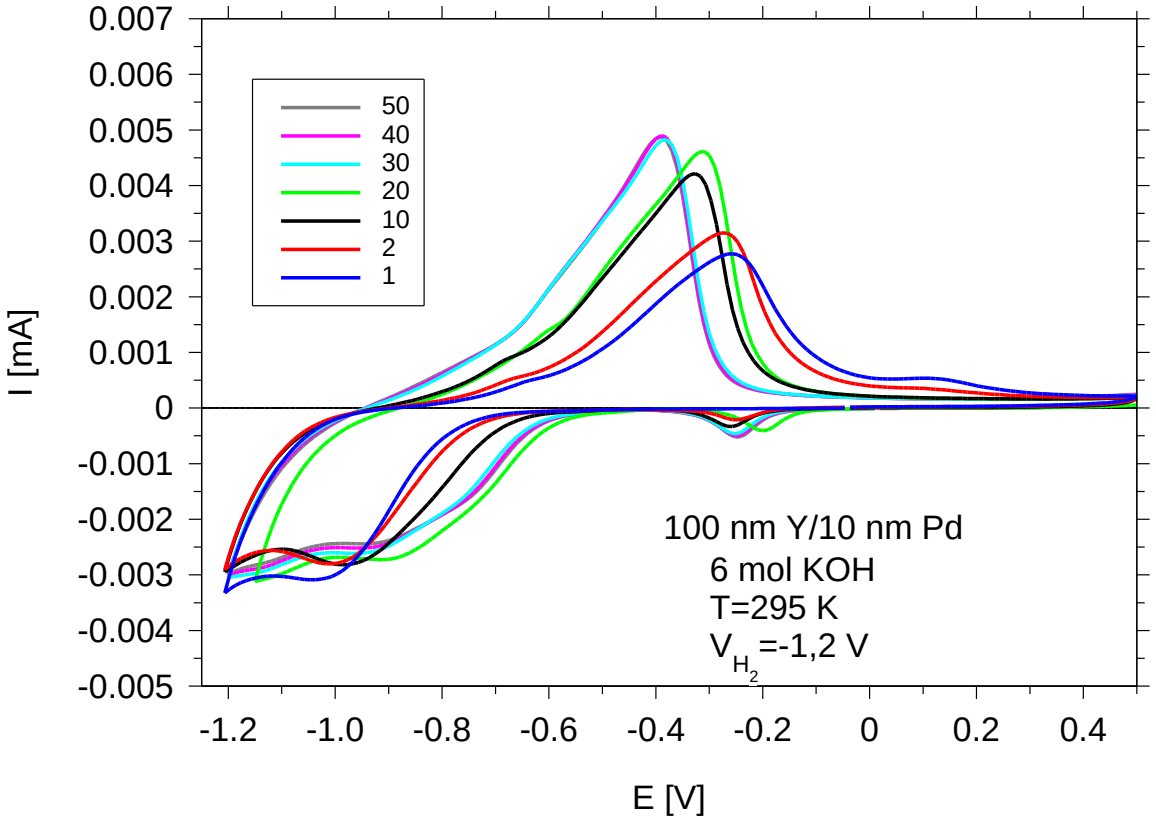


Rysunek 6.45 Zmiany transmitancji próbki 200 nm Y/10 nm Pd w ciągu wszystkich 10 cykli absorpcji/desorpcji wodoru w 6 mol roztworze KOH. Poziomą czerwoną i czarną linią oznaczony jest poziam transmitancji osiągany odpowiednio przy stężeniu wodoru $x = 1.9$ *oraz* $x = 2.1$

Warstwa 200 nm Y/10 nm Pd nie została zniszczona w wyniku złuszczania spowodowanego naprężeniami wywołanymi ciągłymi cyklami absorpcji/desorpcji. Jest ona także stabilna w 6 mol roztworze KOH. Potwierdzają to przeprowadzone badania dla warstwy 100 nm Y/10 nm Pd. Wykonanie 50 cykli absorpcji/desorpcji wodoru nie spowodowało zniszczenia warstwy. Krzywe volto-amperometryczne dla wszystkich 50 cykli absorpcji desorpcji wodoru przeprowadzone dla warstwy 100 nm Y/10 nm Pd przedstawione są na rys. 6.47. Można więc wnioskować, że warstwy Y wodorowane metodą elektrochemiczną dobrze znoszą wielokrotne cykle absorpcji/desorpcji, a uzyskanie wysokiej transmitancji warstwy po wielu cyklach jest możliwe. Niemniej jednak należy zauważyć, iż dla części cykli krzywa volto-amperometryczna nie jest powtarzalna, co świadczy o nieznacznie zmienionej charakterystyce procesu absorpcji oraz desorpcji wodoru.



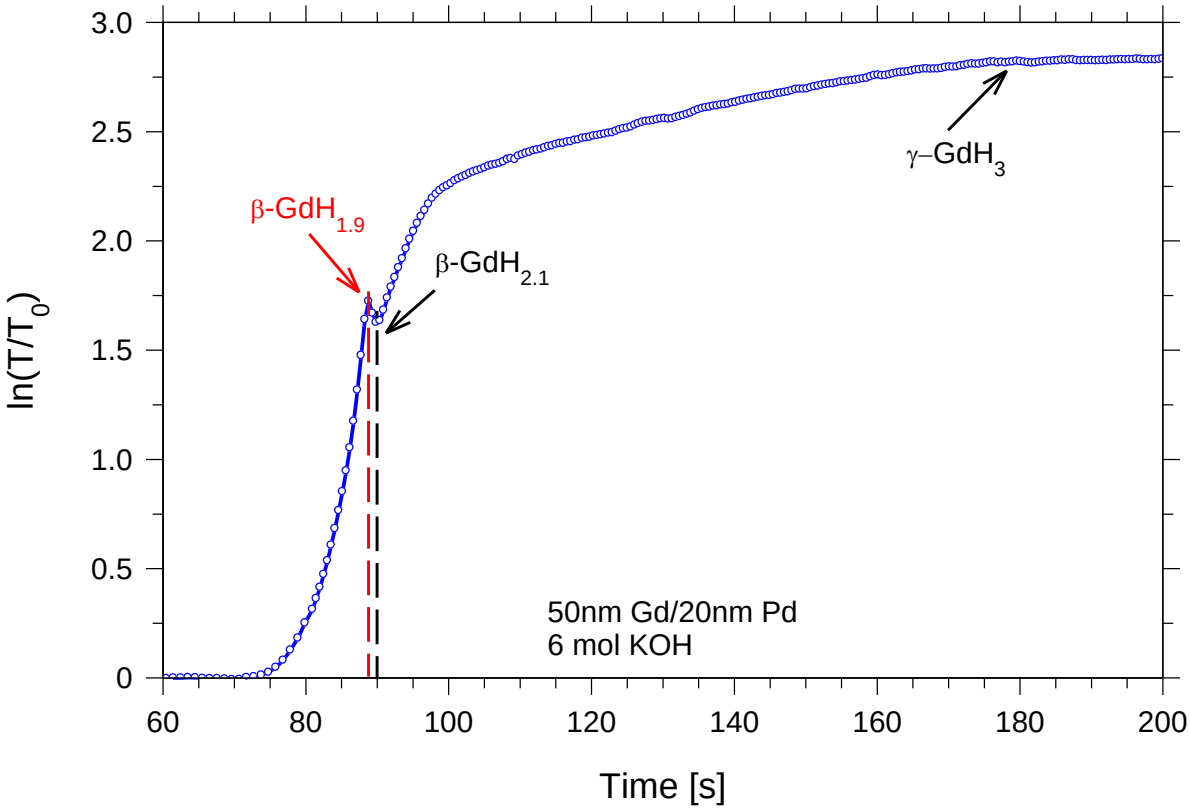
Rysunek 6.46 Krzywe volto-amperometryczne przedstawiające wszystkie 10 cykli wodorowania wykonanych dla warstwy 200 nm Y/10 nm Pd



Rysunek 6.47 Krzywe volto-amperometryczne przedstawiające 50 cykli wodorowania wykonanych dla warstwy 100 nm Y/10 nm Pd

6.5.3. Pomiary kinetyki absorpcji wodoru układów Gd/Pd oraz Gd/Ni/Pd metodą elektrochemiczną

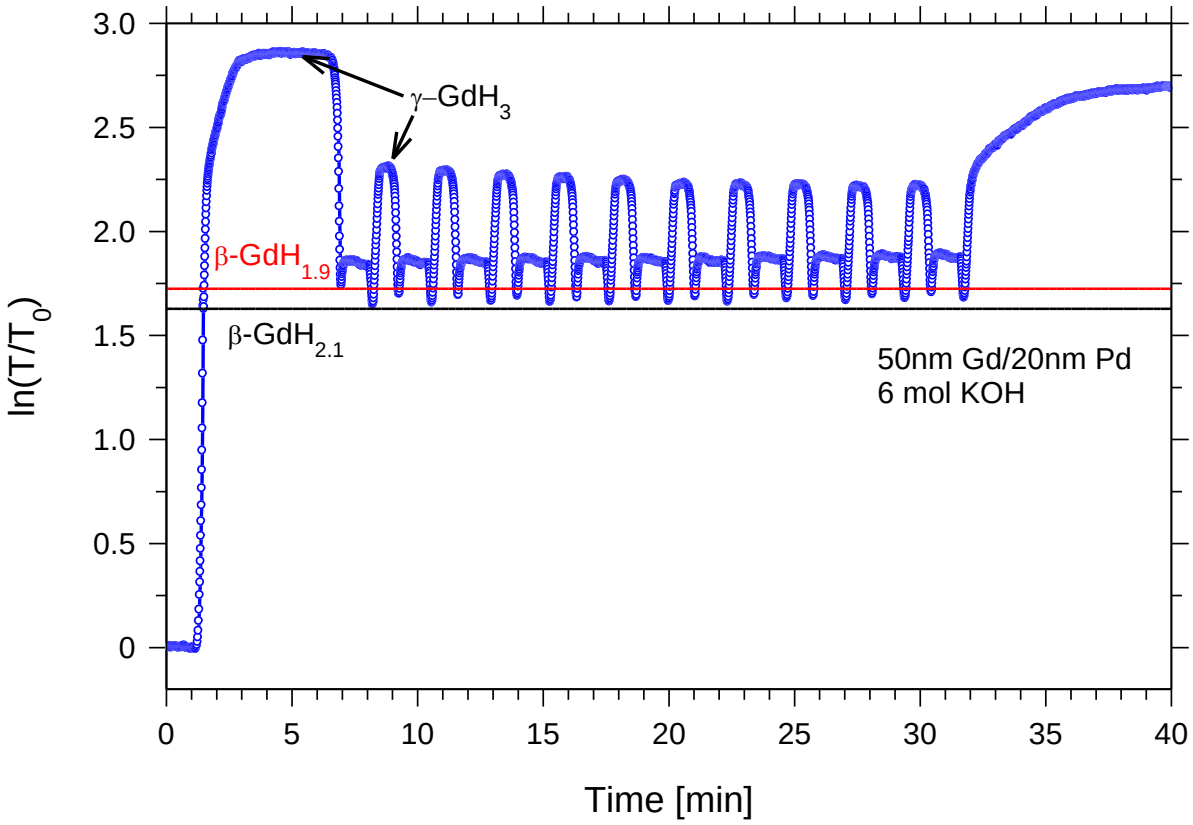
Warstwa 50 nm Gd/4 nm Ni/20 nm Pd, jako najlepsza pod względem kinetyki absorpcji wodoru z fazy gazowej, została wybrana do przeprowadzenia wodorowania metodą elektrochemiczną. Wyniki zostały porównane z wynikami uzyskanymi dla warstwy 50 nm Gd/20 nm Pd (bez dodatkowej warstwy katalitycznej Ni). Proces absorpcji wodoru przeprowadzony był w 6 molowym roztworze KOH.



Rysunek 6.48 Zmiana transmitancji warstwy 50 nm Gd/20 nm Pd podczas absorpcji wodoru z elektrolitu (6 mol KOH). Na wykresie oznaczone jest przejście wewnątrz-fazowe w fazie β-GdH_2 [134]

Początkowy proces wodorowania warstwy 50 nm Gd/20 nm Pd przedstawiono na rys. 6.48. Na wykresie przedstawiona jest zmiana transmitancji warstwy w trakcie absorpcji wodoru z elektrolitu podczas pierwszego cyklu wodorowania. Absorpcja była przeprowadzona przy przyłożonym potencjale -1.2 V, aż do momentu uzyskania nasycenia transmitancji. Następnie pomiar był wznowiony i następowała zmiana potencjału z krokiem 0.01 V. Desorpcja wodoru następowała przy potencjale około -0.25 V. Tak przebiegał pierwszy cykl wodorowania próbki. Na wykresie zmian transmitancji widoczne jest niewielkie obniżenie transmitancji w trakcie przejścia wewnątrz-fazowego w fazie β-GdH_2. Występuje ono w niewielkim przedziale

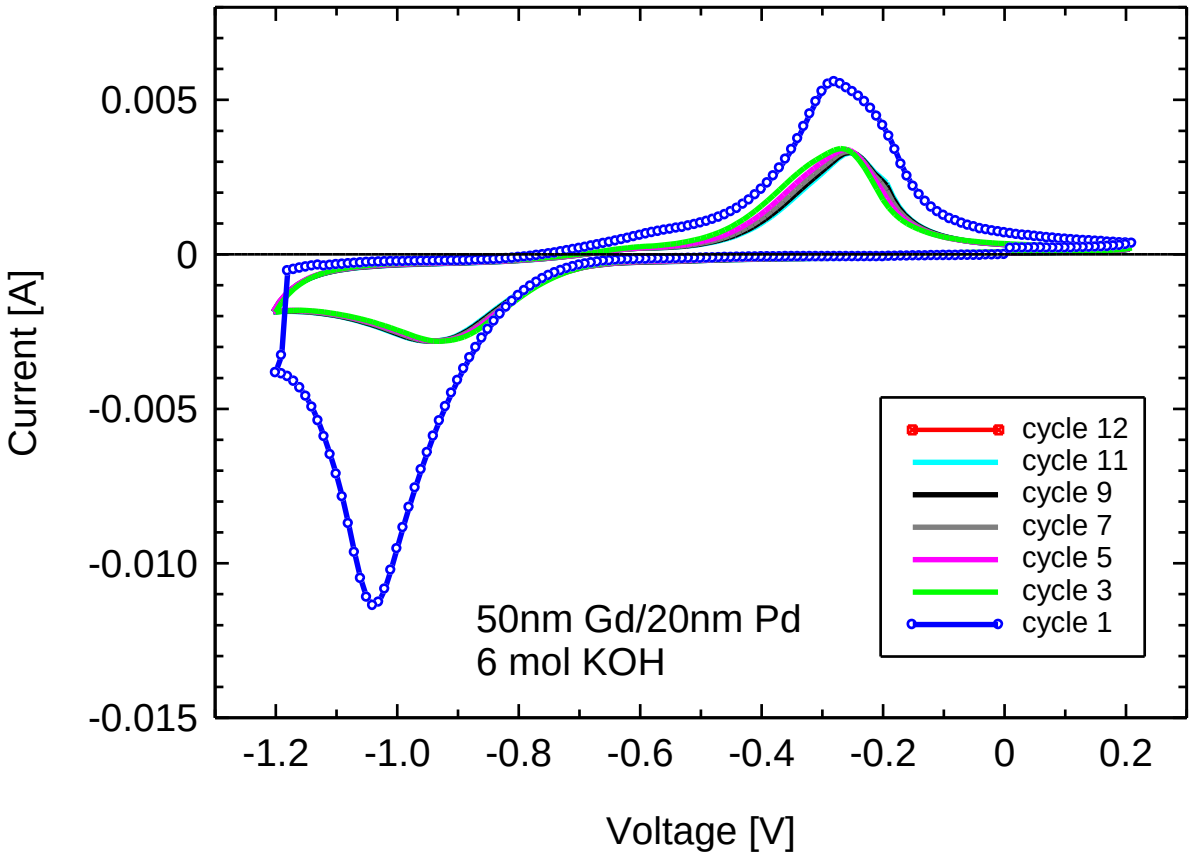
stężenia wodoru od $x = 1.9$ do $x = 2.1$. Następnie przeprowadzono 10 cykli absorpcji i desorpcji wodoru przy stałej zmianie potencjału 0.01 V. Przy kolejnych cyklach, absorpcja wodoru nie jest aż tak wysoka ze względu na brak procesu „ładowania próbki wodorem do nasycenia", który wykonywany był przy pierwszym cyklu przy potencjale -1.2 V.



Rysunek 6.49 Zmiany transmitancji warstwy 50 nm Gd/20 nm Pd w ciągu wszystkich 12 cykli absorpcji/desorpcji wodoru w 6 mol roztworze KOH. Poziomą czerwoną i czarną linią oznaczony jest poziom transmitancji osiągany odpowiednio przy stężeniu wodoru $x = 1.9$ *oraz* $x = 2.1$

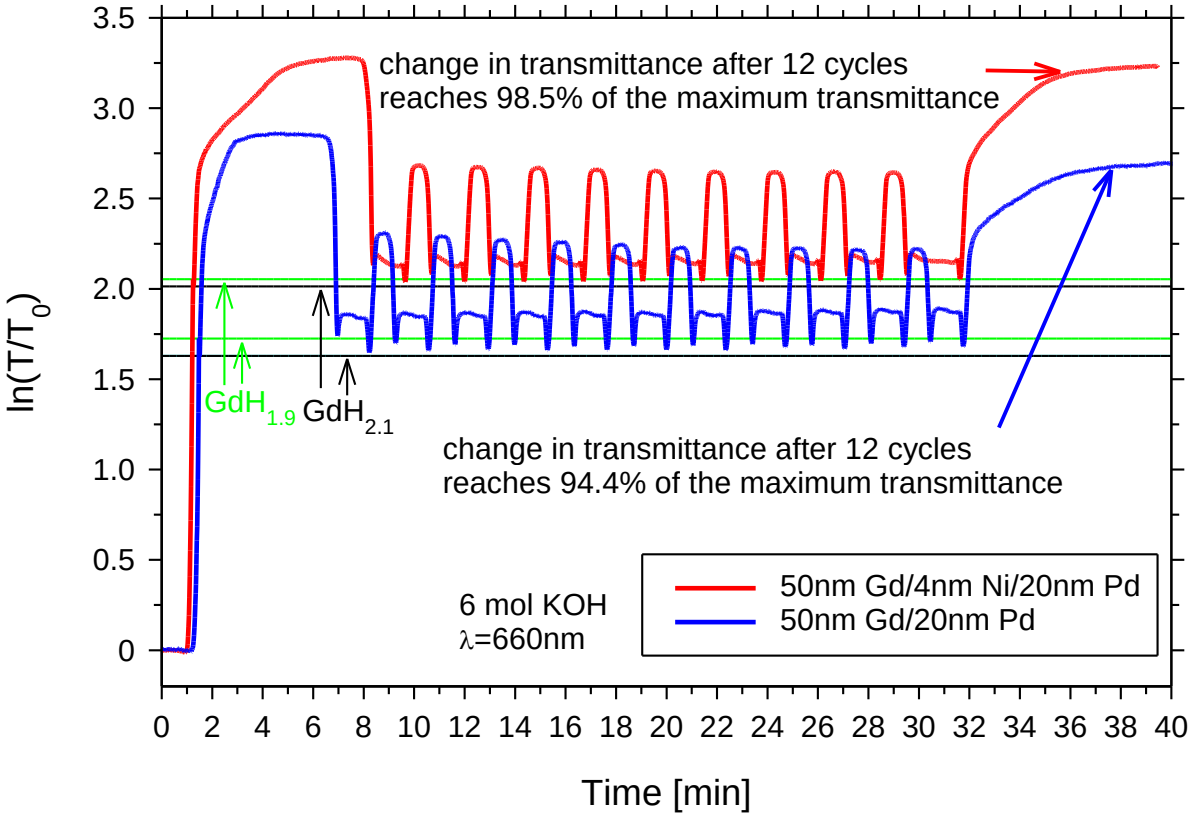
Po 11 cyklach przeprowadzono kolejny, ostatni cykl absorpcji z „ładowaniem wodoru" przy potencjale -1.2 V. W ten sposób możliwe było sprawdzenie parametrów kinetyki absorpcji po 11 ciągłych cyklach absorpcji/desorpcji wodoru w próbce. Wyniki przedstawione są na rys. 6.49, gdzie zaprezentowana jest zmiana transmitancji próbki w czasie wszystkich 12 cykli absorpcji/desorpcji wodoru. Pod koniec pierwszego cyklu następuje desorpcja wodoru z próbki, co wiążę się ze spadkiem transmitancji do poziomu osiąganego przy stężeniu wodoru $x = 1.9$ (faza β-$GdH_{1.9}$ oznaczona czerwoną poziomą linią). W tych warunkach desorpcja wodoru w warstwie Gd osiągana jest zawsze do tego poziomu, to znaczy do fazy β-$GdH_{1.9}$. Oznacza to, że kolejne cykle absorpcji będą zachodziły od tego poziomu/stężenia wodoru. Początkowy lokalny wzrost transmitancji spowodowany jest prawdopodobnie absorpcją wodoru w warstwie

Pd. Przy osiągnięciu potencjału -1.2 V następuje kolejna absorpcja wodoru w warstwie Gd. Najpierw obserwowany jest spadek transmitancji, spowodowany przejściem wewnątrz-fazowym od stężenia wodoru $x = 1.9$ do $x = 2.1$. Po spadku do lokalnego minimum następuje gwałtowny wzrost transmitancji spowodowany przejściem warstwy Gd do fazy γ-GdH_3, osiągając lokalne maksimum. Proces ten jest identyczny dla każdego kolejnego z 10 cykli absorpcji/desorpcji. Natomiast przy każdym kolejnym cyklu następuje nieznaczne obniżenie maksymalnej wartości zmian transmitancji. Po 10 cyklach jest to obniżenie rzędu 5%. Natomiast, przy przeprowadzeniu ostatniego, 12-tego cyklu, maksymalna osiągnięta zmiana transmitancji była niższa o około 6% w porównaniu do tej uzyskanej przy pierwszym cyklu. Prawdopodobnie przy wykonywaniu większej ilości cykli obserwowany trend utrzymałaby się, powodując jeszcze większe obniżenie maksymalnego poziomu transmitancji. Krzywe volto-amperometryczne dla wszystkich 12 cykli wykonanych dla warstwy 50 nm Gd/20 nm Pd przedstawione są na rys. 6.50.



Rysunek 6.50 Krzywe volto-amperometryczne dla wszystkich 12 cykli wodorowania wykonanych dla warstwy 50 nm Gd/20 nm Pd

Należy podkreślić, że warstwa 50 nm Gd/20 nm Pd nie została zniszczona w wyniku naprężeń wywołanych ciągłymi cyklami absorpcji/desorpcji. Ta warstwa jest stabilna w 6 mol roztworze KOH. Można więc wnioskować, iż warstwy Gd wodorowane metodą chemiczną dobrze znoszą wielokrotne cykle absorpcji/desorpcji. Cykliczność ta może zostać poprawiona przez zastosowanie dodatkowej warstwy Ni. Zestawienie zmian transmitancji próbki 50 nm Gd/20 nm Pd oraz 50 nm Gd/4 nm Ni/20 nm Pd w czasie 12 cykli absorpcji/desorpcji wodoru przedstawiono na rys. 6.51. W przypadku układu 50 nm Gd/4 nm Ni/20 nm Pd przy wodorowaniu stosowano taką samą procedurę jak dla dwuwarstw 50 nm Gd/20 nm Pd. Przy zastosowaniu dodatkowej warstwy Ni możliwe było uzyskanie większej zmiany transmitancji przy pierwszym cyklu. Wzrost wynosił około 14% w stosunku do transmitancji zmierzonej dla dwuwarstwy 50 nm Gd/20 nm Pd, bez dodatkowej warstwy katalitycznej Ni. Ponadto, poprawiła się cykliczność układu, co oznacza mniejszy spadek transmitancji przy każdym kolejnym cyklu absorcpji/desorpcji. Ostatecznie po 12 cyklach absorcpji/desorpcji warstwa uzyskała zmianę transmitancji na poziomie 98.5% maksymalnej transmitancji osiągniętej przy pierwszym cyklu. Dla układu bez warstwy Ni wartość ta po 12 cyklach wynosiła 94.4%.



Rysunek 6.51 Zmiany transmitancji warstw 50 nm Gd/20 nm Pd (niebieska krzywa) oraz 50 nm Gd/4 nm Ni/20 nm Pd (czerwona krzywa) w czasie wszystkich 12 cykli absorpcji/desorpcji wodoru w 6 mol roztworze KOH [134]

Znacząco poprawiła się także stabilność układu w trakcie wodorowania metodą elektrochemiczną. Okazuje się także, że spadek transmitancji przy przejściu wewnątrz-fazowym od stężenia wodoru $x = 1.9$ do $x = 2.1$ jest znacznie mniejszy.

6.6 Porównanie układów cienkowarstwowych Y/Pd oraz Gd/Pd

Zestawienie prezentujące otrzymane wartości czasu przełączania dla 100 nm warstwy Y oraz 50 nm warstwy Gd w zależności od grubości dodatkowej warstwy katalitycznej (odpowiednio Ti lub Ni) przedstawiono w tabeli 6.4. Wartości 0 odnoszą się do danych referencyjnych uzyskanych dla dwuwarstw bez dodatkowej warstwy katalitycznej.

Tabela 6.4 Zestawienie otrzymanych wartości czasu przełączania dla 100 nm warstwy Y oraz 50 nm warstwy Gd w zależności od grubości dodatkowej warstwy katalitycznej (odpowiednio Ti lub Ni)

Grubość Ti [nm]	Czas przełączania [s]	Grubość Ni [nm]	Czas przełączania [s]
0	$\mathbf{14.9 \pm 0.5}$	**0**	$\mathbf{12.1 \pm 0.5}$
1	$\mathbf{21.3 \pm 0.5}$	**2**	$\mathbf{30 \pm 0.5}$
2	$\mathbf{19.5 \pm 0.5}$	**3**	$\mathbf{15.8 \pm 0.5}$
4	$\mathbf{23.6 \pm 0.5}$	**4**	$\mathbf{15.6 \pm 0.5}$
5	$\mathbf{16.8 \pm 0.5}$	**5**	$\mathbf{17.5 \pm 0.5}$

Zestawienie maksymalnych transmitancji uzyskanych dla 100 nm warstwy Y oraz 50 nm warstwy Gd w zależności od grubości dodatkowej warstwy katalitycznej (odpowiednio Ti lub Ni) przedstawiono w tabeli 6.5. Natomiast, zestawienie czasu potrzebnego do zmiany transmitancji od 0 do 97 % dla 100 nm warstwy Y oraz 50 nm warstwy Gd w zależności od grubości dodatkowej warstwy katalitycznej (odpowiednio Ti lub Ni) przedstawiono w tabeli 6.6.

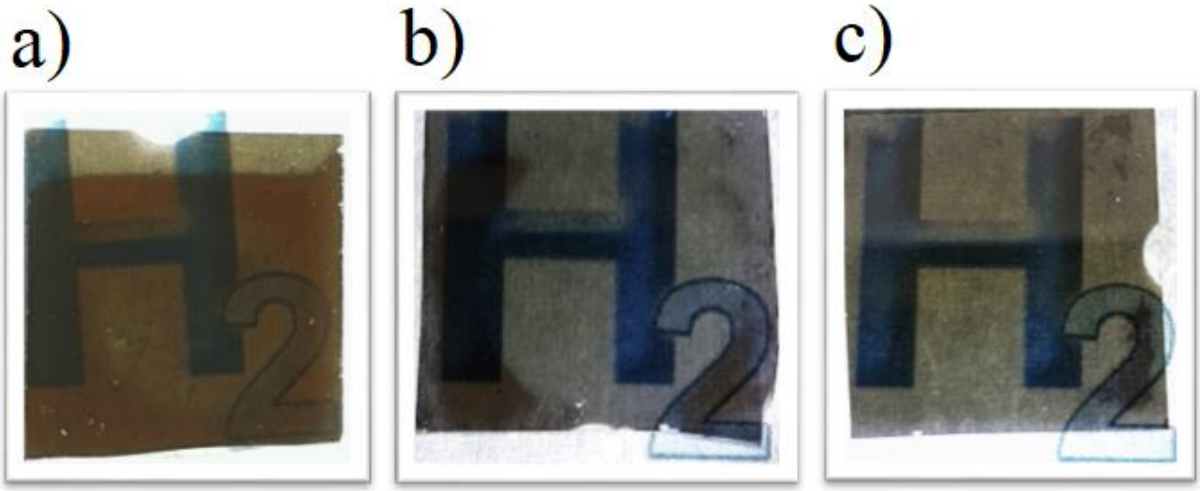
Tabela 6.5 Zestawienie maksymalnych transmitancji uzyskanych dla 100 nm warstwy Y oraz 50 nm warstwy Gd w zależności od grubości dodatkowej warstwy katalitycznej (odpowiednio Ti lub Ni)

Grubość Ti [nm]	Maksymalna transmitancja [$\ln(\frac{T}{T_0})$]	Grubość Ni [nm]	Maksymalna transmitancja [$\ln(\frac{T}{T_0})$]
0	$\mathbf{4.65 \pm 0.01}$	**0**	$\mathbf{2.80 \pm 0.01}$
1	$\mathbf{5 \pm 0.01}$	**2**	$\mathbf{2.23 \pm 0.01}$
2	$\mathbf{4.9 \pm 0.01}$	**3**	$\mathbf{1.70 \pm 0.01}$
4	$\mathbf{6.77 \pm 0.01}$	**4**	$\mathbf{3.01 \pm 0.01}$
5	$\mathbf{4.81 \pm 0.01}$	**5**	$\mathbf{2.62 \pm 0.01}$

Tabela 6.6 Zestawienie czasu potrzebnego do zmiany transmitancji od 0 do 97% dla 100 nm warstwy Y oraz 50 nm warstwy Gd w zależności od grubości dodatkowej warstwy katalitycznej (odpowiednio Ti lub Ni)

Grubość Ti [nm]	Czas zmiany transmitancji od 0 do 97% [s]	Grubość Ni [nm]	Czas zmiany transmitancji od 0 do 97% [s]
0	23.2 ± 0.5	0	7.5 ± 0.5
1	26 ± 0.5	2	17.3 ± 0.5
2	15 ± 0.5	3	18.6 ± 0.5
4	12.5 ± 0.5	4	10 ± 0.5
5	9.5 ± 0.5	5	14 ± 0.5

Porównanie fotografii prezentujących zmiany optyczne warstw: 200 nm Y/10 nm Pd (a), 100 nm Y/5 nm Ti/10 nm Pd (b) oraz 50 nm Gd/20 nm Gd (c) przedstawiono na rys. 6.52. W przypadku warstwy 200 nm Y prawie cała próbka przeszła już do fazy β (ciemniejszy kolor na rys. 6.52 a). Natomiast, w przypadku trójwarstw Y/Ti/Pd (rys. 6.52 b) i dwuwarstw Gd/Pd (rys. 6.52 c), prawie całe próbki występują w fazie γ po absorpcji wodoru. Widoczne ciemniejsze obszary potwierdzają początek przejścia do stabilnej w warunkach otoczenia (w powietrzu) fazy β. Warstwy Y/Ti/Pd oraz Gd/Pd po absorpcji wodoru mają neutralne zabarwienie.



Rysunek 6.52 Porównanie zdjęć prezentujących zmiany optyczne warstw: 200 nm Y/10 nm Pd (a), 100 nm Y/5 nm Ti/10 nm Pd (b) oraz 50 nm Gd/20 nm Pd (c)

7. Podsumowanie oraz wnioski

Cienkie warstwy Y oraz Gd wykazują podobny charakter zmian podczas absorpcji wodoru. W obydwu przypadkach zachodzi przejście metal-izolator, co związane jest z drastyczną zmianą właściwości optycznych oraz elektrycznych. Wzrost transmitancji skorelowany jest z przejściem od fazy β do fazy γ. Podczas przejść fazowych następują zmiany strukturalne warstw w wyniku reorganizacji atomów sieci krystalicznych, co spowodowane jest wprowadzeniem do układu dodatkowych atomów wodoru. Początkowo następuje zmiana od struktury hcp do fcc, aby ostatecznie przy przejściu do fazy γ znowu nastąpiła zmiana od struktury fcc do hcp. Zmiany właściwości optycznych warstw można kontrolować poprzez zmianę koncentracji wodoru w warstwie optycznie czynnej. W warunkach otoczenia można uzyskać odwracalną zmianę transmitancji przy przejściu od fazy β do fazy γ oraz odwrotnie. W temperaturze pokojowej desorpcja w powietrzu zachodzi tylko do fazy β, bez przejścia do fazy α. W układach cienkowarstwowych Y i Gd powstałe naprężenia są kompensowane poprzez wzrost odległości międzypłaszczyznowych w kierunku prostopadłym do podłoża. To z kolei umożliwia przeprowadzenie wielu cykli absorpcji/desorpcji wodoru bez mechanicznego niszczenia warstw. Warto także zauważyć, że absorpcja wodoru z fazy gazowej w warstwie Gd zachodzi już przy bardzo niewielkich jego ilościach (przy ciśnieniu około 20 mbar), gdzie w przypadku warstwy Y absorpcja następuje przy wyższych ciśnieniach (zazwyczaj około 50 mbar). Dodatkowo zauważono, że w przypadku warstw Y wymagane jest wyższe ciśnienie równowagowe wodoru dla przejścia z fazy β do fazy γ w porównaniu z warstwami Gd. Zarówno kinetyka absorpcji wodoru jak i maksymalna zmiana transmitancji zależą od grubości warstwy czynnej optycznie oraz dodatkowych warstw katalitycznych. W przeprowadzonych badaniach wykazano, iż występowanie stopu na interfejsie może negatywnie wpływać na kinetykę absorpcji wodoru, powodując zwiększenie czasu przełączania warstwy. Taką zależność zaobserwowano w przypadku układu Gd/Ni/Pd. Natomiast w przypadku zastosowania odpowiedniej warstwy pomocniczej można zredukować bądź całkowicie wyeliminować efekt stopowy na interfejsie powodując poprawę parametrów kinetyki absorpcji wodoru. Taką sytuację zaobserwowano dla układu Y/Ti/Pd. Zastosowanie cienkiej warstwy Ti w układzie Y/Pd powoduje znaczące zwiększenie kinetyki absorpcji wodoru. Natomiast zastosowanie cienkiej warstwy Ni w układzie Gd/Pd wpływa głównie na właściwości absorpcyjne wodoru z elektrolitu, poprawiając cykliczność układu, a także zwiększając maksymalną zmianę

transmitancji. Warstwa Gd po absorpcji wodoru posiada neutralne zabarwienie (rys. 6.52 c), natomiast warstwa Y wykazuje charakterystyczne zabarwienie na żółto (rys. 6.52 a) po utworzeniu się fazy γ. Można to wykorzystać przy opracowywaniu czujników wodoru opartych na zmianie koloru warstwy Y przy różnych koncentracjach wodoru. Natomiast, zastosowanie dodatkowej warstwy pomocniczej Ti prowadzi do bardziej neutralnego zabarwienia warstwy Y po absorpcji wodoru (rys. 6.52 b). Bardzo dobra wytrzymałość warstwy Gd podczas wielu cykli absorpcji/desorpcji wodoru metodą elektrochemiczną daje możliwość potencjalnego zastosowania takiego układu jako elementu optycznie czynnego w przełączalnych lustrach.

Wnioski:

- Zastosowanie warstwy pomocniczej Ti powoduje obniżenie czasu (< 10s) w trakcie którego zachodzi istotna zmiana transmitancji (0-97%) oraz uzyskanie bardzo krótkiego czasu przełączania (< 17s) w cienkich warstwach Y. Zmniejszenie szerokości interfejsu pomiędzy warstwą czynną optycznie a warstwą Pd może prowadzić do zwiększenia kinetyki absorpcji wodoru.
- Przy zastosowanych warunkach nanoszenia nie stwierdzono tworzenia się warstwy mieszanej na interfejsie Y-Ti. Natomiast grubość warstwy mieszanej na interfejsie Pd-Y została oszacowana na około 5 nm.
- Optymalna grubość warstwy Y i Gd charakteryzującej się niskim czasem przełączania oraz wysoką transmitancją wynosi odpowiednio 100 nm i 50 nm.
- Ekspozycja gadolinu pokrytego warstwą Pd na działanie atmosfery skutkuje natychmiastowym utworzeniem się fazy α w wyniku absorpcji wodoru z powietrza i prowadzi do początkowego tworzenia się fazy β.
- Grubość warstwy mieszanej na interfejsach Pd-Gd i Ni-Gd została oszacowana odpowiednio na około 4 nm i 1.5 nm.
- Kinetyka absorpcji wodoru w warstwach Gd silnie zależy od grubości tych warstw. Grubsze (200 nm) warstwy Gd wykazywały wolniejszą absorpcję/desorpcję wodoru.
- Cienka warstwa Gd wykazuje bardzo dobrą cykliczność podczas absorpcji/desorpcji wodoru z elektrolitu (KOH), którą można jeszcze poprawić stosując dodatkową warstwę pomocniczą Ni. Dodatkowa warstwa Ni o odpowiedniej grubości poprawia także kinetykę absorpcji wodoru w warstwie Gd.

8. Bibliografia

[1] Jain, I. P. Hydrogen the fuel for 21st century. Int. J. Hydrogen Energy 34: 7368–7378. (2009)

[2] Hodes, G., ed. Electrochemistry of Nanomaterials. WILEY-VC, (2001)

[3] Grégoire Padró, C. E., and Lau, F., eds. Advances in Hydrogen Energy, Kluwer Academic Publ (2002)

[4] Jones, R. H., and Thomas, G. J., eds. Materials for the Hydrogen Economy, CRC Press, (2008)

[5] Bououdina, M., Grant, D., and Walker, G.: *Review on hydrogen absorbing materials-structure, microstructure, and thermodynamic properties*, Int. J. Hydrogen Energy (2006), 31: 177–182.

[6] Feldzensztajn A., Pacuła L., Pusz J.; *Wodór paliwem przyszłości*, IWT Intech, Gdańsk 2003

[7] Andersson J., Gronkvist S.; *Large-scale storage of hydrogen*, Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019) 11901-11919

[8] Surygała, J.: *Wodór jako paliwo*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2008

[9] Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage, Edited by R. B. Gupta, (2009) Taylor & Francis Group LLC

[10] Jain, I. P., Jain, P., Jain, *A.: Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides*, Journal of Alloys and Compounds, (2010). 503: 303–339

[11] Yartys V.A.; i inni: *Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: past, present and future*, Int. J. Hydrogen Energy (2019), 44(15):7809e59

[12] Graetz J., Hauback B.C.: *Recent developments in aluminumbased hydrides for hydrogen storage*. MRS Bull (2013), 38(6):473e9

[13] Peng X., Wang H., Hu R., Ouyang L., Liu J., Zhu M.; *Electrochemical performances of MgH_2 and MgH_2-C films for lithium ion battery anode*, Journal of Alloys and Compounds 711 473e479, (2017)

[14] Yartys, V. A., Riabov, A. B., Denys, R. V., Sato, M., Delaplane, R. G. *Novel intermetallic hydrides,* Journal of Alloys and Compounds, 408: 273–279, (2006)

[15] Zhao, X. G., Ma, L. Q. *Recent progress in hydrogen storage alloys for nickel/metal hydride secondary batteries – review*, Int. J. Hydrogen Energy, , 34: 4788–4796 (2009)

[16] Miceli P. F., Zabel H.: *Hydrogen in Nb/Ta superlatticesA model system for a modulated lattice gas*, Phys. B - Condensed Matter 74, 457-473, (1989)

[17] Remhof A.; *Hydrogen in Yttrium Films Structure and Phase Formation,* praca doktorska, Wydział Fizyki i Astronomii na Uniwersytecie Ruhr w Bochum, Bochum 1999

[18] Skoryna J., Wachowiak M., Marczyńska A., Rogowska A., Majchrzycki Ł., Koczorowski W., Czajka R., Smardz L.: *Correlation Between Interlayer Exchange Coupling and Hydrogen Absorption in V-Fe Layered Structures***,** Surf. & Coat. Techn. 303 119, (2016)

[19] Wachowiak M., Marczyńska A. , Dawczak-Dębicki H., Pugaczowa-Michalska M., Pacanowski S. , Majchrzycki Ł., Smardz L.: *Modification of Exchange Coupling in Fe/Nb/Fe/Pd Layered Structures using Hydrogen,* Acta Phys. Pol. A 133 609, (2018)

[20] Hjorvarsson B.,. Anderson J. A, Isberg P., Watanabe T., Udovic T. J., Andeson G., Majkrzak C. F.: *Reversible Tuning of the Magnetic Exchange Coupling in Fe/V (001) Superlattices Using Hydrogen***,** Phys. Rev. Lett. **79**, 901 (1997)

[21] Klose F, Rehm Ch., Nagengast D., Maletta H., Weidinger A.: *Continuous and Reversible Change of the Magnetic Coupling in an Fe/Nb Multilayer Induced by Hydrogen Charging*, Phys. Rev. Lett. **78**, 1150 (1997)

[22] Huiberts J. N., Griessen R., Rector J. H., Wijngaarden R. J., Dekker J.P., de Groot D. G., Koeman N. J.: *Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties,* Nature vol 380, (1996)

[23] Shalaan E., Schmitt H., Ehses K. H.: *On the optical properties of gadolinium hydride systems,* Thin Solid Films, 489 330 – 335, (2005)

[24] Chen K., Yuan D., Zhao Y; *Review of optical hydrogen sensors based on metal hydrides: Recent developments and challenges*, Optics & Laser Technology 137 106808, (2021)

[25] Shalaan E. , Al-Ghamdi A.A.: Ag enhances optical and switching properties of gadolinium hydride films, Journal of Alloys and Compounds 504 233–236, (2010)

[26] Ngene P., Longo A.,. Mooij L., Bras W., Dam B.: *Metal-hydrogen systems with a exceptionally large and tunable thermodynamic destabilization*, Nature Communications 8: 1846 (2017)

[27] Maiorov V. A.: *Metal Hydride Switchable Mirrors (Review)*, Optics and Spectroscopy, Vol. 128, No. 1, 148–165 (2020)

[28] Pundt A.: *Hydrogen in Nano-sized Metals*, Adv. Eng. Mater. 6 (2004) 11

[29] Züttel A., Borgschulte A., Schlapbach L.: *Hydrogen as a future energy carrier*, Viley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim (2008)

[30] Verne J.: *Mysterious Island*, Signet Classics (1986)

[31] Jurczyk M.: *Handbook of Nanomaterials for Hydrogen Storage*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. (2018)

[32] Woodtli J., Kieselbach .,*: Damage due to hydrogen embrittlement and stresscorrosion cracking*, Engineering Failure Analysis 7 (2000) 427

[33] Bertolino G., Meyer G.,. Lipiña J.P.: *Degradation of the mechanical properties of Zircaloy-4 due to hydrogen embrittlement*, J. All. Comp. 330-332 (2002) 408

[34] Pietkun-Greber I., JANKA R.M.: *Oddziaływanie wodoru na metale i stopy*, Proceedings of ECOpole (2010) Vol. 4, No. 2

[35] Skoryna J.; *Physical properties of thin film nanomaterials reversibly absorbing hydrogen*, praca doktrorska IFM PAN, poznań 2016

[36] Broom D. P.; *Hydrogen Storage Materials The Characterisation of Their Storage Properties*, Green Energy and Technology, Springer 2011, ISBN 978-0-85729-220-9

[37] Dekura S., KobayashiH., Kusada K., Kitagawa H: *Hydrogen in Palladium and Storage Properties of Related Nanomaterials: Size, Shape, Alloying, and Metal-Organic Framework Coating Effects*, ChemPhysChem (2019), 20, 1158– 1176

[38] Yartys V.A et al.: *Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future*, International Journal of Hydrogen Energy Volume 44, Issue 15, (2019), Pages 7809-7859

[39] Li X., Ma X., Zhang J., Akiyama E., Wang Y., Song X.: *Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlemen Mechanism and Prevention*, Acta Metallurgica Sinica (English Letters) (2020) 33:759–773

[40] Lai Q., Sun Y., Wang T., Modi P., Cazorla C.,. Demirci U. B, Ramon J., Fernandez A., Leardini F., Aguey-Zinsou K.: *How to Design Hydrogen Storage Materials? Fundamentals, Synthesis, and Storage Tanks*, Adv. Sustainable Syst. (2019), 1900043

[41] Skoryna J., Marczyńska A., Lewandowski M., Smardz L.: *Modification of interlayer exchange coupling in Fe/V/Fe trilayers using hydrogen*, Journal of Alloys and Compounds, 645 (2015) S280

[42] Wachowiak M., Marczyńska A., Dawczak-Dębicki H., Pugaczowa-Michalska M., Pacanowski S., Majchrzycki Ł., Smardz L.: *Modification of Exchange Coupling in Fe/Nb/Fe/Pd Layered Structures using Hydrogen*, Acta Phys. Pol. A 133 (2018) 609

[43] Chzhan V.B., Tereshina I.S., Tereshina-Chitrova E.A.,. Burkhanov G.S ,. Politova G.A , Drulis H.: *Magnetocaloric properties of hydrogenated Gd, Tb and Dy*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 470 (2019) 41–45

[44] Maiorov V. A.: *Electrochemically Switchable Glasses-Mirrors (Review), Russian Journal of Electrochemistry, Vol. 55, No. 9, pp. 813–82, (*2019)

[45] Maiorov V. A.: *Metal Hydride Switchable Mirrors (Review),* Optics and Spectroscopy, Vol. 128, No. 1, pp. 148–165, (2020)

[46] Orimo S., Nakamori Y., . Eliseo J. R., Züttel A., Jensen C. M.: *Complex hydrides for hydrogen storage*, Chem Rev; 107(10): 4111 e32, (2007)

[47] Aguey-Zinsou K.-F., Ares-Fernandez J.-R.: *Hydrogen in magnesium: new perspectives toward functional stores*, Energy & Environmental Science, issue 5 (2010), 3, 526

[48] Nishimura C., Komaki M., Amano M.: *Hydrogen permeation through magnesium*, J. Alloys Compd. (1999), 293–295, 329

[49] Manchester F. D.: *Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys*, ASM International Cleveland, 2000

[50] Alefeld G., Volkl J.: *Hydrogen in Metals*, edytowane Springer-Verlag, Berlin (1978), Vols. I and II.

[51] Schwarz R. B., Khachaturyan A. K., Caro A., Baskes M. I., Martinez E.: *Coherent phase decomposition in the Pd–H system*, Metals & corrosion, J Mater Sci (2020) 55:4864–4882

[52] Manchester F.D, San-Martin A., Pitre J.M.: *The H–Pd (Hydrogen–Palladium) system*, J Phase Equilibria (1994) 15:62–83

[53] Behm R. J, Penka V., Cattania M. G., Christmann K, Ertl G.: *Evidence for ''subsurface'' hydrogen on Pd(110): An intermediate between chemisorbed and dissolved species*, J. Chem. Phys. (1983), 78, 7486

[54] Ross D. K., Stefanopoulos K. L.: *Small Angle Neutron Scattering Studies of H(D) Trapping on Dislocations in Metals* , Z. Phys. Chem., (1994), 183, 29

[55] Heuser B. J., King J. S.: *SANS measurements of deuterium-dislocation trapping in deformed single crystal Pd*, J. Alloys Comp. (1997), 261, 255

[56] Muschiol U., Schmidt P. K, Christmann K.: *Adsorption and absorption of hydrogen on a palladium (210) surface: a combined LEED, TDS, ΔΦ and HREELS study*, Surf. Sci. (1998), 395, 182

[57] Song G, Geitz M., Abromeit A., Zabel H.: *Solubility isotherms of hydrogen in epitaxial Nb(110) films*, Phys. Rev. B 1996, 54, 14093–14101

[58] Remhof A., Borgschulte A.: *Thin-Film Metal Hydrides*, Chem. Phys. Chem. (2008), 9, 2440 – 2455

[59] Zabel H, Weidinger A.: *Hydrogen in thin metal films and superlattices*, Comm. Condens. Mater. Phys. (1995), 17:239–62

[60] Laudahn U., Pundt A., Bicker M., von Hulsen U., Kirchheim R.: *Hydrogen-induced stress in Nb singlelayers*, J. Alloys Comp. (1999) 293:490–94

[61] Dornheim M., Pundt A., Kirchheim R., van der Molen S.J., Geyer U.: *Stress development in thin yttrium films on hard substrates during hydrogen loading*, J. Appl. Phys. (2003) 93:8958–64

[62] Pundt A. *Nanoskalige Metall- Wasserstoff-Systeme*, Gottingen Universit atsverlag. 2005, http://www.univerlag.unigoettingen.de/univerlag-Dateien/titel.htm

[63] Pedersen T.P.L., Salinga C., Weis H., Wuttig M. 2003. *J. Appl. Phys*. 93:6034–38

[64] Pedersen T.P.L., Liesch C., Salinga C., Eleftheradis T., Wuttig M., *Thin Solid Films (*2004) 458:299–303

[65] Reimer P.M., Zabel H., Flynn C.P., Matheny A., Weidinger A.: *Elastic properties of hydrogen-loaded epitaxial films, Z. Phys. Chem*, (1993), 181:367–73

[66] Pundt A., Laudahn U., von Hulsen U., Geyer U., Kirchheim R.: *Hydrogen induced plastic deformation of thin films, Mater. Res. Soc. Symp. Proc*. (2000) 594:75–87

[67] Pundt A., Kirchheim R.: *Hydrogen in metals: Microstructural aspects*, Annual Review of Materials Research, (2006), Vol. 36:555-608

[68] Broom D.P.*: Hydrogen Storage Materials*, Springer (2011), ISBN 978-0-85729-220-9

[69] Varin R. A., Czuko T., Wronski Z. S.: *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, Springer Science + Business Media, (2009), rozdział 1.4, strony 56–74

[70] Balcerzak M., Jakubowicz J., Kachlicki T., Jurczyk M.: *Hydrogenation properties of nanostuctured Ti2Ni-based alloys and nanocomposites*, J. Power Sources (2015), **280**: 435–445

[71] Jerkiewicz G.: *Electrochemical Hydrogen Adsorption and Absorption. Part 1: Under-potential Deposition of Hydrogen*, Elektrocatalysis (2010), 1:179–199

[72]https://uknow.uky.edu/research/uk-caer-receives-more-rare-earth-element-research-funding

[73] Vadja P.: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, edytowane przez. Gschneidner K. A i. Eyring L., (Elsevier, Amsterdam, 1995), Vol.20.

[74] Wyckoff R. W. G.: *Crystal Structures*, Interscience, New York, (1966), Volume 1

[75] Khatamian D., Manchester F.D., Bull. Alloy Phase Diagr. (1988), Volume 9, 252‑260

[76] Mascaro A., Toffolon-Masclet C., Raepsaet C., Joubert J.M.: *Experimental study and thermodynamic assessment of the erbium–hydrogen binary system*, Calphad, (2013), volume 41, 50-59

[77] Fu K., Li G., Li J., Liu Y., Tian W., Zheng J., Li X.: *Study on the thermodynamics of the gadolinium-hydrogen binary system (H/Gd = 0.0–2.0) and implications to metallic gadolinium purification,* J. Alloy. Compd; (2016), Volume 673, 131‑137

[78] Fu K., Jiang X., Guo Y., Li S., Zheng J., Tian W., Li X.: *Experimental investigation and thermodynamic assessment of the yttrium-hydrogen binary system*, Progress in Natural Science: Materials International 28, (2018), 332–336

[79] Khatamian D., Stassis C., Beaudry B. J.: *Location of deuterium in α-yttrium,* Phys. Rev. B 23, 624 (1981)

[80] C. K. Saw, B. J. B. Beaudry, and C. Stassis, *Location of deuterium in α-scandium***,** Phys. Rev. B bf 27, 7013 (1983)

[81] Anderson I. S.,. Ross D. K,. Bonnet J. E.: *Diffusivity and solubility of hydrogen and deuterium in yttrium*, Z. Phys. Chem. NF **164** 923 (1989)

[82] Vuorimakia A.H., Ylinena E.E., Nowakb B., Zogał O.J.: *From metallic to insulating regime in Y–H(D) system: ^{89}Y NMR study*, Solid State Communications 122, 469–472, (2002)

[83] Remhof A., Borgschulte A.: *Thin-Film Metal Hydrides*, ChemPhysChem, , 9, 2440 – 2455, (2008)

[84] Peterman D. J.,. Harmon B. N, Marchiando J., Weaver J. H.: *Electronic structure of metal hydrides. II. Band theory of ScH_2 and YH_2,* Phys. Rev. B **19** 4867, (1979)

[85] Curzon A. E., Singh O.: *Thin film studies of yttrium, yttrium hydrides and yttrium oxide, J. Phys. F: Met. Phys.* **8** 1619, (1978)

[86] Huiberts J. N., Griessen R., Wijngaarden R. J., Kremers M., van Haesendonk C.: *Logarithmic Divergence of the Electrical Resistivity in the Metal Hydride $YH3-\delta$*, Phys. Rev. Lett. 79 3724, (1997)

[87] Kremers M., Koeman N. J, Griessen R., Lotten P. H. L., Tolboom R., Kelly P. J., Duine P.A.: *Optical transmission spectroscopy of switchable yttrium hydride films,* Phys. Rev. B **57** 4943, (1998)

[88] Borgschulte A., Lohstroh W., Westerwaal R.J., Schreuders H., Rector J. H., Dam B., Griessen R.: *Combinatorial method for the development of a catalyst promoting hydrogen uptake*, Journal of Alloys and Compounds 404–406 699–705, (2005)

[89] Borsa D. M., Baldi A., Pasturel M., Schreuders H., Dam B., Griessen R., Vermeulen P., Notten P. H. L.: *Mg–Ti–H thin films for smart solar collectors*, Appl. Phys. Lett., 88, 241910, (2006)

[90] Fu K., Li G., Li J., Liu Y., Tian W., Zheng J., Li X.: *Study on the thermodynamics of the gadolinium-hydrogen binary system (H/Gd L' 0.0e2.0) and implications to metallic gadolinium purification*, Journal of Alloys and Compounds, 673 131-137, (2016)

[91] Hruška P. , Cizek J. , Dobron P., Anwand W., Mucklich A., Gemmae R., Wagner S., Uchida H., Pundt A.; *Investigation of nanocrystalline Gd films loaded with hydrogen*, Journal of Alloys and Compounds 645 S308–S311, (2015)

[92] Ellner M., Reule H., Mittemeijer E.J.: *The structure of the trihydride GdH_3*, J. Alloys Comp. 309 127e131, (2000)

[93] Ellner M., Reule H., Mittemeijer E.J., *Unit cell parameters and densities of the gadolinium dihydride GdH_{2+x}*, J. Alloys Comp. 279 179e183, (1998)

[94] Manassen Y., Realpe H., Schweke D.: *Dynamics of H in a Thin Gd Film: Evidence of Spinodal Decomposition*, J. Phys. Chem. C, 123, 11933−11938, (2019)

[95] Shalaana E., Schmitta H., Ehsesb K.-H.; *On the optical properties of gadolinium hydride systems,* Thin Solid Films, 489 330 – 335, (2005)

[96] Griessen R.: Switchable Mirrors, Europhys. News 32, 42, (2001)

[97] Di Vece M., Zevenhuizen S.J.M.,. Kelly J.J.: *Optical switching properties from isotherms of Gd and GdMg hydride mirrors,* Appl. Phys. Lett. 81, 1213, (2002)

[98] Tessier P., Fruchart D., Givord D.: *Magnetic properties of epitaxial gadolinium hydride films,* J. Alloys Compd. 330–332, 369, (2002)

[99] Nowicka E., Nowakowski R., Duś R.: *Surface and bulk phenomena in the process of GdHx (0.01<x<3) formation in thin Gd films: Transition from metal to transparent semiconductor,* Applied Surface Science 254, 4346–4351, (2008)

[100] Van der Sluis P., Ouwerkerk M.,. Duine P.A.: *Optical switches based on magnesium lanthanide alloy hydrides,* Appl. Phys. Lett. 70, 3356, (1997).

[101] Shalaan E., Al-Ghamdi A.A.: *Ag enhances optical and switching properties of gadolinium hydride films,* Journal of Alloys and Compounds 504, 233–236, (2010)

[102] Klebanoff L.E.,. Ott K. C, Simpson L. J., O'Malley K., Stetson N. T.: *Accelerating the understanding and development of hydrogen storage materials: a review of the five-year efforts of the three DOE hydrogen storage materials centers of excellence*, Metall Mater Trans ;1(2):81e117 (2014)

[103] Pohlmann C., Röntzsch L., Heubner F., Weißgärber T., Kieback B.: *Solid-state hydrogen storage in Hydralloy-graphite composites*, J Power Sources; 231:97e105, (2013

[104] Maiorov, V.A.: *Commercial glazings with smart glasses*. Part 1, *Svetoprozrachnye Konstr.*, no. 1, p. 21, (2016)

[105] Maiorov, V.A.: *Commercial glazings with smart glasses*. Part 2, *Svetoprozrachnye Konstr.*,, no. 2, p. 8, (2016)

[106] Notten P. H. L., Kremers M.,. Griessen R.: Optical Switching of Y-Hydride Thin Film Electrodes: A Remarkable Electrochromic Phenomenon, J. Electrochem. Soc. 143, 3348, (1996)

[107] Armitage R., Rubin M., Richardson T., Brien N. O, Chen Y.: Solid-state gadolinium magnesium hydride optical switch, Appl. Phys. Lett. **75**, 1863, (1999)

[108] Hubert T., Boon-Brett L., Black G., Banach U.: *Hydrogen sensors – A review*, Sensors and Actuators B, 157 329– 352, (2011)

[109] Jones E., Moseley P., Hilger A.: *The pellistor catalytic gas detection*, In: Solid State Gas Sensors 17-31, (1987)

[110] Yousef SH N., Mashareh S.: *Hydrogen Leakage Sensing and Control: (Review)*, Biomed J Sci & Tech Res 21(5)- 2019. BJSTR. MS.ID.003670

[111] Dai L., Wang L., Sha G.., Li Y.: *A novel ampere-metric hydrogen sensor based on nano-structured ZnO sensing electrode and CaZr0.9In0.1O3− electrolyte.* Sensors and Actuators B 173: 85-92, (2012)

[112] Kumar P., Malhotra L.*: Palladium capped samarium thin films as potential hydrogen sensors*, Materials Chemistry and Physics 88(1): 106-109, (2004)

[113] Iannuzzi D., Slaman M. Rector J.H., Schreuders H. Deladi S.,Elwenspoek M.C.: *A fiber-top cantilever for hydrogen detection*, Sens. Actuators B: Chem. 121 706‑708, (2007)

[114] King W.H. *Piezoelectric sorption detector*, Anal. Chem. 36, 1735‑1739, (1964)

[115] Brundle C. R.: *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Encyclopedia Of Materials Characterization,* Academic Press, (1978)

[116] Briggs D.: *Handbook of X – ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy*, Heyden & Son Ltd., London – Philadelphia – Rheine, (1977)

[117] Brundle C. R.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Encyclopedia Of Materials Characterization, Academic Press, (1978)

[118] Kelsall R. W., Hamley I.W., Geoghegan M.: Nanotechnologie, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, (2008)

[119] Ohring M.: *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, (1992)

[120] Holliday D., Resnick R., Walker J.: *Podstawy Fizyki tom 5*, Wydawnictwo naukowe PWN rozdział 39, Warszawa, (2006)

[121] Wachowiak M.: *Międzywarstwowe sprzężenie wymienne w trójwarstwach Fe/Nb/Fe*, magisterska praca dyplomowa, Politechnika Poznańska, Poznań (2017)

[122] Turczyniak S.: *Rentgenowska Spektroskopia Fotoelektronów,* Uniwersytet Rzeszowski str. 205 – 218, (2012)

[123] Bojorek A.: *Struktura elektronowa niektórych wybranych układów f-elektronowych*, praca doktorska, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Katowice, (2006)

[124] Sharma S. K.: X-ray Spectroscopy, InTech, Rijeka, Chorwacja 2012. DOI: 10.5772/1422

[125] Ryczkowski J.: *Rentgenowska Spektroskopia Fotoelektronów*. *in Adsorbenty i katalizatory: wybrane technologie a środowisko*, 2, 205, Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego (2012)

[126] Moulder J. F., Stickel W. F.,. Sobol P. E,. Bomben K. D.: *Handbook of X–ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin–Elmer Corporation Physical Electronics Division, Minessota, (1992), 102

[127] Kęcki Z.: *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, (1992)

[128] Siegbahn K., i inni.: Nova Acta R. Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, 20 (1967) 5

[129] Niemantsverdriet J.W.: *Spectroscopy in Catalysis. An Introduction*, Wiley, Weinheim, (1993)

[130] Als-Nielsen J., McMorrow D.: *Elements of Modern X-ray Physics*, John Wiley and Sons, Chichester, (2001)

[131] Oleś A.: *Metody eksperymentalne fizyki ciała stałego*, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, (1993)

[132] Smardz L.: *Własności magnetyczne warstw modulowanych Cu/Ni i Cu/Fe*, praca doktorska, IFM PAN, Poznań (1987)

[133] Wachowiak M., Smardz L.: *Effect of interfacial mixed layer on hydrogen absorption in yttrium thin films*, Journal of Alloys and Compounds, 941, 168974, (2023) https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168974

[134] Wachowiak M., Smardz L.: *Influence of Ni interlayer on hydrogen absorption and cyclicity in Gd thin films,* International Journal of Hydrogen Energy, 48, 69: 26840-26852 (2023), https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.282

[135] Gremaud, R. Broedersz C. P., Borsa D. M., Borgschulte A., Mauron P. Schreuders H. Rector J. H.,. Dam B., Griessen R.: *Hydrogenography: an optical combinatorial method to find new light-weight hydrogen-storage materials*, Adv. Mater. 19, 2813‑2817 (2007)

[136] Gremaud R., Slaman M., Schreuders H., Dam B., Griessen R., *An optical method to determine the thermodynamics of hydrogen absorption and desorption in metals*, Appl. Phys. Lett. 91, 231916 (2007)

Spis rysunków

Numer	Tytuł	Strona
2.1	*Schematyczna ilustracja procesu tworzenia różnych typów wodorków metali, które wykazują wiązania: metaliczne, jonowe i kowalencyjne*	18
2.2	*Jednowymiarowe krzywe energii aktywowanej i nieaktywowanej chemisorpcji wodoru na powierzchni metalu oraz egzotermiczny i endotermiczny roztwór wodoru w jego objętości*	21
2.3	*Schematycznie przedstawiony proces fizysorpcji i chemisorpcji zachodzący w trakcie absorpcji wodoru w metalu.*	22
2.4	*Struktura Pd – H. Duże czarne (małe szare) sfery reprezentują atomy Pd (H)*	23
2.5	*Diagram fazowy układu Pd – H. Krzywe ciągłe to dane PCT zmierzone podczas ciągłych procesów desorpcji H. Nie pokazano krzywych PCT mierzonych podczas ciągłych testów absorpcji*	24
2.6	*Schematyczna reprezentacja defektów w nanometrycznej warstwie wraz z różną rozpuszczalnością wodoru w zakresie niskiej koncentracji. Oprócz tradycyjnej rozpuszczalności wodoru w matrycy metalicznej (a), sama powierzchnia (b) i miejsca podpowierzchniowe (c) stanowią pułapkę na wodór. Na granicy dyslokacji (e) ze względu na niedopasowanie sieci pomiędzy warstwą a podłożem, często spodziewany jest cylindrycznie ukształtowany obszar segregacji wodoru. W obszarze granic ziaren (d) wodór jest absorbowany w inny sposób niż w matrycy metalicznej*	26
2.7	*Izotermy rozpuszczalności wodoru w cienkich warstwach Nb.* P_{H2} *to zewnętrzne ciśnienie wodoru, a* ε_H *to względna zmiana parametru sieci. Przerywane linie są dopasowane do punktów danych pomiarowych. W przypadku warstwy o grubości 520 nm izoterma przy 423 K przecina region współistnienia faz a – β*	27
2.8	*Zmiana naprężenia ściskającego w zależności od koncentracji wodoru w cienkich warstwach Pd, Nb i Y. Dla małych stężeń wodoru naprężenie ściskające wzrasta liniowo, potwierdzając liniowe zachowanie sprężyste*	29
2.9	*Schematyczny wykres ciśnienie – stężenie – temperatura (PCT): (I) obszar fazy α, (II) obszar mieszaniny faz α + β, (III) obszar fazy β*	31
2.10	*Typowa krzywa polaryzacji dla dowolnej elektrody z metalu szlachetnego w wodnym kwaśnym roztworze elektrolitu o aktywności protonu* $a_{H^+}=1.00$.	33

	Potencjał elektrody pracującej jest przyjęty względem standardowej elektrody wodorowej. Krzywa polaryzacji przedstawia regiony powstawania H_2 i O_2	
3.1	*Układ okresowy pierwiastków z zaznaczonymi na niebiesko metalami ziem rzadkich*	35
3.2	*Obliczony binarny diagram fazowy Y-H przy 101325 Pa w porównaniu z niektórymi pomiarami eksperymentalnymi*	36
3.3	*Izotermy skład- ciśnienie mierzone od 650 ° C do 900 ° C podczas absorpcji wodoru w Y dla H/Y = 0.0-2.0 (od α-Y do β-$YH_{2\pm x}$)*	38
3.4	*Wzrost stałej sieci krystalicznej Y. Wzdłuż osi-c płaszczyzny itru i płaszczyzny wodoru tworzą układ warstwowy*	40
3.5	*Izotermy skład-ciśnienie mierzone od 250 °C do 325 °C dla H/Y = 2.0-3.0 (od β-$YH_{2\pm x}$ do γ-YH_{3-y})*	40
3.6	*Zmiana oporu elektrycznego warstwy Y o grubości 450 Å w trakcie absorpcji wodoru*	41
3.7	*Widma transmisji optycznej warstwy 100 nm Y pokrytej 10 nm Pd. Mały wykres pokazuje zmianę transmisji w czasie, w całkowanym zakresie widmowym od 1 do 3.5 eV*	43
3.8	*Zmiana oporności i transmisji optycznej podczas absorpcji wodoru (p_{H2}, = 900 mbar) w temperaturze pokojowej dla warstwy Y o grubości 500 nm. Warstwa Y została pokryta warstwą Pd o grubości 20 nm. Zdjęcia pokazują zachowanie warstwy Y. Warstwa i przezroczysty wzór szachownicy za nim są oświetlone od tyłu (aby monitorować zależność częstotliwości światła) i od przodu (aby zobaczyć lustrzane odbicie białej figury szachowej, która jest umieszczona przed warstwą)*	44
3.9	*Obliczony diagram fazowy binarnego układu Gd-H w porównaniu z niektórymi pomiarami eksperymentalnymi*	46
3.10	*Izotermy skład-ciśnienie mierzone od 650 °C do 900 °C w H/Gd= 0.0-2.0 (α-Gd i β-GdH_2)*	47
3.11	*Schematyczna wizualizacja zmian struktury powierzchniowej naprężonej warstwy Gd naniesionej na podłoże W(110) przed wodorowaniem (obraz z lewej), chwilę po wodorowaniu (środkowy obraz) i kilka godzin po wodorowaniu (prawy obraz)*	49
3.12	*Zależność oporu elektrycznego R cienkiej warstwy GdH_x $(0 < x < 3)$ oraz jej transmisji optycznej T od stosunku atomowego H/Gd*	50

3.13	*Typowe krzywe przełączania optycznego od metalicznej warstwy odblaskowej Gd do warstwy przezroczystej GdH_3 w funkcji czasu wodorowania, dla dwóch różnych grubości Gd. Warstwy Gd były przykryte warstwą Pd o grubości około 10-15 nm*	51
3.14	*Transmisja w temperaturze pokojowej przy normalnym ciśnieniu w funkcji długości fali dla warstw GdH_3 o różnej grubości pokrytych 10 nm Pd*	52
4.1	*Klasyfikacja metod magazynowania wodoru*	55
4.2	*Krzywe PCI absorpcji/desorpcji wodoru dla $LaNi_5$ w 60˚C, wskazujące na zdolność odwracalnej absorpcji, wyrażoną jako stosunek atomów wodoru do atomów metalu. Pionowe linie przerywane odpowiadają odpowiednio zawartości wodoru na izotermie absorpcji wodoru przy 2 MPa i na izotermie desorpcji przy 0,3 MPa*	58
4.3	*Zasada działania przełączalnych luster. W stanie metalicznym światło jest odbijane, natomiast w stanie transparentnym część światła jest przepuszczane*	60
4.4	*Struktura przełączanego lustra gazowo-chromatycznego z powłoką antyrefleksyjną*	61
4.5	*Schemat przełączalnego lustra elektrochromatycznego z elektrolitem stałym. Wszystkie warstwy są przezroczyste przy ujemnym napięciu –3 V na warstwie roboczej Mg – Gd, z wyjątkiem warstwy wodorku palladu PdH0.6*	63
5.1	*a) Proces emisji fotoelektronu. b) Proces relaksacji, w którym następuje emisja elektronu Augera*	68
5.2	*Schemat typowego spektrometru fotoelektronów*	70
5.3	*Diagram emisji linii promieniowania atomu. Linie K oraz L*	71
5.4	*Przykład rozszczepienia spin-orbita w widmie Zr 3d*	72
5.5	*Schemat obrazujący prawo Bragga, czyli zależność wiążącą geometrię kryształu z długością fali padającego promieniowania i kątem, pod którym obserwowane jest interferencyjne odbicie promieniowania rentgenowskiego od płaszczyzny kryształu. Interferencje zachodzą zgodnie z prawem Bragga*	75
5.6	*Schemat aparatury UHV firmy Bestec do nanoszenia i analizy powierzchniowej in-situ cienkich warstw, znajdującej się w IFM PAN*	77
6.1	*Schematy układu wytworzonych warstw podwójnych 50 -nm Y/x-nm Pd, 50-nm Gd/x-nm Pd, 50 -nm Y/x-nm Ti, 50-nm Gd/x-nm Ni, gdzie x oznacza zmienną grubość warstwy Pd, Ti lub Ni*	79

6.2	*Schematy układu wytworzonych warstw podwójnych x-nm Y/10nm Pd, x-nm Gd/20 nm Pd, gdzie x oznacza zmienną grubość warstwy Y lub Gd)*	81
6.3	*Schematy układu wytworzonych warstw potrójnych (zawierających dodatkową warstwę katalityczną) x-nm Y/y- nm Ti/10nm Pd, x-nm Gd/y-nm Ni/20nm Pd, gdzie x oznacza zmienną grubość warstwy Y lub Gd, a y oznacza zmienną grubość dodatkowej warstwy katalitycznej (Ti lub Ni)*	81
6.4	*Całościowe widmo XPS wykonane dla warstwy 50 nm Pd po utlenianiu przez 2 min w powietrzu*	84
6.5	*Widma XPS charakterystycznych pików 3d Pd wykonane dla warstwy 50 mn Pd niezwłocznie po naniesieniu oraz po utlenianiu przez 2 min w powietrzu*	85
6.6	*Całościowe widmo XPS warstwy 20 nm Y/5nm Pd*	85
6.7	*Widma XPS pików Pd-3d otrzymanych dla różnych grubości warstwy Pd nanoszonych na warstwę Y o grubości 50 nm. Pionowa przerywana linia oznacza położenie referencyjne dla piku Pd-3d$_{5/2}$ (335.38 eV) pochodzącego od czystej warstwy (bez kontaktu z atmosferą). Strzałkami oznaczone są położenia maksimów dla poszczególnych grubości warstw Pd*	86
6.8	*Widma XPS dla pików Y-3d zmierzone dla różnych grubości warstw Pd nanoszonych na warstwę Y o grubości 50 nm. Pionowa przerywana linia oznacza położenie referencyjne dla piku Y-3d$_{5/2}$ (156.18 eV) pochodzącego od czystej warstwy. Strzałkami oznaczone są położenia maksimów piku Y-3d$_{5/2}$ dla poszczególnych grubości warstw Pd*	87
6.9	*Widmo XPS (kółka) dla pików Pd-3d warstwy Pd o grubości 5 nm naniesionej na warstwie Y. Dopasowane na podstawie programu XPSPEAK składowe widma (linie ciągłe) odpowiadające czystemu Pd (różowa i zielona linia) oraz warstwie stopowej Y_xPd_{1-x} (linia szara i niebieska)*	88
6.10	*Widmo XPS (kółka) dla pików Pd-3d warstwy Pd o grubości 2.5 nm naniesionej na warstwie Y. Dopasowane na podstawie programu XPSPEAK składowe widma (linie ciągłe) odpowiadające czystemu Pd (linia szara i niebieska) oraz warstwie stopowej YxPd1-x (linia różowa i zielona)*	89
6.11	*Natężenia całkowe dopasowanych pików Pd-3d$_{5/2}$ dla czystej warstwy w funkcji grubości Pd dla dwuwarstw d_{Pd} – Pd/50 nm – Y. Grubość naniesionej warstwy palladu tworzącej mieszaną warstwę na interfejsie Pd-Y oszacowano na d_m ≈2.5 nm*	90

6.12	*Widmo XPS pików Y-3d zmierzonych dla warstwy Ti o grubości 1nm naniesionej na warstwę Y o grubości 50 nm. Pionowa przerywana linia oznacza położenie referencyjne dla piku Y 3d$_{5/2}$ 156.18 eV, pochodzącego od czystej warstwy*	91
6.13	*Schematyczna reprezentacja interfejsu układów cienkowarstwowych Y/Pd oraz Y/Ti/Pd*	92
6.14	*Całościowe widma XPS zmierzone bezpośrednio po naniesieniu warstw i przetransferowaniu próbki (w warunkach UHV) z komory preparatyki do komory analitycznej. Widma oznaczone kolorem czerwonym, czarnym i granatowym odnoszą się odpowiednio do warstwy 20 nm Ni, warstwy 20 nm Gd oraz dwuwarstwy 0.5 nm Ni/20 nm Gd*	93
6.15	*Widma XPS Pd 3d otrzymane dla różnych grubości warstw Pd nanoszonych stopniowo na warstwę Gd o grubości 20 nm. Pionowa przerywana linia oznacza położenie referencyjne dla piku Pd 3d$_{5/2}$ (335.38 eV), pochodzącego od czystej warstwy (bez kontaktu z atmosferą). Strzałkami oznaczone są położenia maksimów dla poszczególnych grubości warstw Pd*	94
6.16	*Widma XPS pików Gd-4d otrzymane dla różnych grubości warstw Pd nanoszonych na warstwę Gd o grubości 20 nm*	95
6.17	*Widmo XPS (granatowe kółka) dla pików Pd-3d warstwy Pd o grubości 1 nm naniesionej na warstwę 20 nm Gd. Dopasowane składowe widma (linie ciągłe) odpowiadające czystemu Pd (linia szara i niebieska) oraz warstwie stopowej Gd_xPd_{1-x} (linia różowa i zielona)*	96
6.18	*Widmo XPS (granatowe kółka) dla pików Pd-3d warstwy Pd o grubości 4 nm naniesionej na warstwę 20 nm Gd. Dopasowane składowe widma (linie ciągłe) odpowiadające czystemu Pd (linia szara i niebieska) oraz warstwie stopowej Gd_xPd_{1-x} (linia różowa i zielona)*	96
6.19	*Natężenia całkowe dopasowanych pików Pd-3d$_{5/2}$ dla czystej warstwy w funkcji naniesionej grubości Pd dla dwuwarstw d_{Pd} – Pd/20 nm – Gd. Grubość naniesionej warstwy palladu tworzącej mieszaną warstwę na interfejsie Pd-Gd oszacowano na $d_m \approx 2$ nm*	97
6.20	*Widma XPS pików Ni-2p otrzymanych dla różnych grubości warstwy Ni nanoszonych na warstwę Gd o grubości 20 nm*	98
6.21	*Widma XPS pików Pd 3d otrzymanych dla różnych grubości warstwy Pd nanoszonych stopniowo na warstwę Ni o grubości 20 nm. Pionowa przerywana linia oznacza położenie referencyjne dla piku Pd 3d$_{5/2}$ (335.38 eV),*	99

	pochodzącego od czystej warstwy. Strzałkami oznaczone są położenia maksimów dla poszczególnych grubości warstw Pd	
6.22	*Schematyczna reprezentacja interfejsu układów cienkowarstwowych Gd/Pd oraz Gd/Ni/Pd*	99
6.23	*Dyfraktogram XRD dla warstwy 200 nm Y/10nm Pd przed wodorowaniem (niebieska krzywa), po wodorowaniu (czerwona krzywa rozłożona na poszczególne składowe), oraz pod desorpcji przez 2 godziny w powietrzu (czarna krzywa)*	101
6.24	*Dyfraktogram XRD układu warstwowego 100 nm Y/x-Ti/10nm Pd, gdzie x oznacza różną grubość warstwy Ti, przed wodorowaniem (niebieska krzywa), po wodorowaniu (czerwona krzywa) oraz po desorpcji w powietrzu (czarna krzywa)*	102
6.25	*Dyfraktogram XRD warstwy 90 nm Gd/20 nm Pd przed wodorowaniem (czarna krzywa), po wodorowaniu (zielona krzywa) oraz dla warstwy 200 nm Gd/20nm Pd przed wodorowaniem (niebieska krzywa), po wodorowaniu (czerwona krzywa)*	103
6.26	*Dyfraktogram XRD warstwy 200 nm Gd/4 nm Ni/20 nm Pd po wodorowaniu (czerwona krzywa) oraz po desorpcji w powietrzu (czarna krzywa). Dla porównania przedstawiony został dyfraktogram uzyskany dla warstwy 200 nm Gd/20 nm Pd przed wodorowaniem (niebieska krzywa)*	104
6.27	*Schemat aparatury do wodorowania cienkich warstw z fazy gazowej pozwalający na monitorowanie w czasie rzeczywistym procesu absorpcji/desorpcji wodoru w próbce poprzez jednoczesny pomiar transmitancji światła oraz oporu elektrycznego metodą czteropunktową. DW - dzielnik wiązki, O1, O2 - okienka kwarcowe, ZD - zawór dozujący, Z - zawór odcinający, PL - próżniowy przepust elektryczny, V - miernik napięcia, I - źródło prądowe*	105
6.28	*Zmiany transmitancji i oporu warstwy 200 nm Y/10 nm Pd podczas wodorowania. Na wykresie oznaczone są charakterystyczne momenty przejść fazowych*	108
6.29	*Zdjęcia prezentujące zmianę przepuszczalności światła na różnych etapach procesu wodorowania warstwy 200 nm Y/10 nm Pd. a) przed wodorowaniem, b) po desorpcji w powietrzu, c) niezwłocznie po wyjęciu próbki z komory wodorowania*	109

6.30	*Zmiany transmitancji i oporu warstwy 100 nm Y/10 nm Pd podczas wodorowania*	110
6.31	*Zmiany transmitancji i oporu warstwy 100 nm Y/5 nm Ti/10 nm Pd podczas wodorowania. Na wykresie oznaczone są charakterystyczne momenty przejść fazowych*	111
6.32	*Zdjęcia prezentujące zmianę transmitancji w trakcie procesu wodorowania warstwy 100 nm Y/5 nm Ti/10 nm Pd. a) przed wodorowaniem, b) po desorpcji w powietrzu, c) niezwłocznie po wyjęciu próbki z komory wodorowania*	112
6.33	*Zestawienie zmian transmitancji dla układu warstwowego 100 nm Y/y-Ti/10 nm Pd, gdzie y oznacza zmienną grubość warstwy Ti*	113
6.34	*Zestawienie czasu przełączania warstwy czynnej optycznie, zmiany transmitancji od 0 do 97%, oraz wartości maksymalnej zmiany* $ln\left({}^{T}/_{T_0}\right)$ *w zależności od grubości warstwy Ti*	114
6.35	*Zmiany transmitancji i oporu warstwy 90 nm Gd/20 nm Pd podczas wodorowania. Na wykresie oznaczone są charakterystyczne momenty przejść fazowych*	115
6.36	*Zdjęcia prezentujące zmianę transmitancji w trakcie procesu wodorowania warstwy 90 nm Gd/20 nm Pd, a) przed wodorowaniem, b) wykonane niezwłocznie po wyjęciu próbki z komory wodorowania*	117
6.37	*Zmiany transmitancji i oporu warstwy 50 nm Gd/20 nm Pd podczas wodorowania. Na wykresie oznaczone są charakterystyczne momenty przejść fazowych*	117
6.38	*Zdjęcia prezentujące zmianę transmitancji w trakcie procesu wodorowania warstwy 50 nm Gd/20 nm Pd, a) przed wodorowaniem, b) wykonane niezwłocznie po wyjęciu próbki z komory wodorowania*	120
6.39	*Zestawienie czasu przełączania warstwy Gd (czynnej optycznie), zmiany transmitancji od 0 do 97%, oraz wartości maksymalnej zmiany* $ln\left({}^{T}/_{T_0}\right)$ *w zależności od grubości warstwy Gd*	119
6.40	*Zestawienie pomiarów transmitancji podczas wodorowania układów warstwowych 50 nm-Gd/y nm-Ni/20 nm Pd, gdzie y oznacza zmienną grubość warstwy Ni*	120

6.41	*Zestawienie czasu przełączania warstwy Gd czynnej optycznie, zmiany transmitancji od 0 do 97%, oraz wartości maksymalnej zmiany* $ln\left({}^{T}/_{T_0}\right)$ *w zależności od grubości warstwy Ni w układzie 50 nm-Gd/y nm-Ni/20 nm Pd*	121
6.42	*Zestawienie zmian transmitancji najlepszych układów warstwowych x nm-Gd/y nm-Ni/20 nm Pd, gdzie x oznacza zmienną grubość warstwy Gd. Grubość dodatkowej warstwy katalitycznej wynosiła y=4 nm*	122
6.43	*Schemat aparatury do wodorowania cienkich warstw metodą elektrochemiczną*	123
6.44	*Zmiana transmitancji warstwy 200 nm Y/10 nm Pd podczas absorpcji wodoru z elektrolitu (6 mol KOH). Na wykresie oznaczone jest przejście wewnątrz-fazowe w fazie β-*YH_2	125
6.45	*Zmiany transmitancji próbki 200 nm Y/10 nm Pd w ciągu wszystkich 10 cykli absorpcji/desorpcji wodoru w 6 mol roztworze KOH. Poziomą czerwoną i czarną linią oznaczony jest poziam transmitancji osiągany odpowiednio przy stężeniu wodoru* $x = 1.9$ *oraz* $x = 2.1$	126
6.46	*Krzywe volto-amperometryczne przedstawiające wszystkie 10 cykli wodorowania wykonanych dla warstwy 200 nm Y/10 nm Pd*	127
6.47	*Krzywe volto-amperometryczne przedstawiające 50 cykli wodorowania wykonanych dla warstwy 100 nm Y/10 nm Pd*	127
6.48	*Zmiana transmitancji warstwy 50 nm Gd/20 nm Pd podczas absorpcji wodoru z elektrolitu (6 mol KOH). Na wykresie oznaczone jest przejście wewnątrz-fazowe w fazie β-*GdH_2	128
6.49	*Zmiany transmitancji warstwy 50 nm Gd/20 nm Pd w ciągu wszystkich 12 cykli absorpcji/desorpcji wodoru w 6 mol roztworze KOH. Poziomą czerwoną i czarną linią oznaczony jest poziom transmitancji osiągany odpowiednio przy stężeniu wodoru* $x = 1.9$ *oraz* $x = 2.1$	129
6.50	*Krzywe volto-amperometryczne dla wszystkich 12 cykli wodorowania wykonanych dla warstwy 50 nm Gd/20 nm Pd*	130
6.51	*Zmiany transmitancji warstw 50 nm Gd/20 nm Pd (niebieska krzywa) oraz 50 nm Gd/4 nm Ni/20 nm Pd (czerwona krzywa) w czasie wszystkich 12 cykli absorpcji/desorpcji wodoru w 6 mol roztworze KOH*	131
6.52	*Porównanie zdjęć prezentujących zmiany optyczne warstw: 200 nm Y/10 nm Pd (a), 100 nm Y/5 nm Ti/10 nm Pd (b) oraz 50 nm Gd/20 nm Pd (c)*	133

Spis Tabel

Numer	Tytuł	Strona
2.1	Właściwości wodoru	17
6.1	Typowe parametry dla poszczególnych materiałów podczas nanoszenia warstw	82
6.2	Parametry w trakcie pomiarów XPS	83
6.3	Zestawienie czasu przełączania warstwy Y, zmiany transmitancji od 0 do 97%, oraz wartości maksymalnej zmiany $ln\left({}^{T}/_{T_0}\right)$ w zależności od grubości warstwy Ti	114
6.4	Zestawienie prezentujące otrzymane wartości czasu przełączania dla 100 nm warstwy Y oraz 50 nm warstwy Gd w zależności od grubości odpowiedniej warstwy katalitycznej (odpowiednio Ti lub Ni)	132
6.5	Zestawienie uzyskanych maksymalnych transmitancji dla 100 nm warstwy Y oraz 50 nm warstwy Gd w zależności od grubości dodatkowej warstwy katalitycznej (odpowiednio Ti lub Ni)	132
6.6	Zestawienie czasu potrzebnego do zmian transmitancji od 0 do 97% dla 100 nm warstwy Y oraz 50 nm warstwy Gd w zależności od grubości dodatkowej warstwy katalitycznej (odpowiednio Ti lub Ni)	133