

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Juliusza Skoryny zatytułowana:

Physical properties of thin film nanomaterials reversibly absorbing hydrogen

Rozprawa doktorska mgr inż. Juliusza Skoryny dotyczy badań metalicznych nanomateriałów odwracalnie absorbujących wodór. Badania takich materiałów są bardzo aktualne i cieszą się w świecie dużym zainteresowaniem ze względu na ich możliwe zastosowania, między innymi, jako nośniki energii. Prezentowana praca eksperymentalna, o charakterze poznawczym, ma w swoim głównym założeniu poszerzenie stanu wiedzy na temat mechanizmów wodorowania w nanomateriałach metalicznych. Realizując temat, autor przywołuje półempiryczny model wodorowania Miedmy – Griessena, zgodnie z którym koncentracja wodoru i stabilność wodorku zależy między innymi od szerokości pasma walencyjnego matrycy metalicznej. W konsekwencji doktorant przeprowadza badania struktury elektronowej wytworzonych materiałów przy użyciu rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), a uzyskane widma w zakresie pasma walencyjnego porównuje z wynikami obliczeń teoretycznych *ab initio*. Poza wybranymi nanokrystalicznymi cienkimi warstwami stopowymi na bazie lantanu doktorant bada również związki $ZrPd_2$ oraz cienkie warstwy potrójne Fe/V/Fe pod kątem wpływu wodorowania na siłę magnetycznego sprzężenia wymiennego poprzez wanad.

Praca doktorska mgr inż. Skoryny wykonana została w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu pod kierunkiem dra hab. Lesława Smardza, promotorem pomocniczym był dr Mirosław Werwiński. Rozprawa bazuje na sześciu pracach opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, w których doktorant jest pierwszym autorem, ponadto w jego dorobku, są jeszcze trzy prace opublikowane w *Acta Physica Polonica*, prace te, których jest współautorem, nie zostały włączone do rozprawy doktorskiej, tematycznie dotyczą jednak również układów cienkowarstwowych. Praca doktorska napisana w języku angielskim składa się z 8 rozdziałów poprzedzonych przedmową oraz streszczeniem po polsku, na końcu znajduje się spis literatury zawierający 191 pozycji, całość pracy prezentowana jest na 124 stronach. Rozdział pierwszy to wprowadzenie do tematu,

motywacja badań dotyczących magazynowania wodoru w matrycach metalicznych. Rozdział drugi to opis właściwości wodoru oraz różnych metod jego przechowywania wśród których wymieniona jest adsorpcja fizyczna (fizysorpcja) oraz chemisorpcja, magazynowanie wodoru w wodorkach metali jako metoda wykorzystana w pracy. W oddzielnym podrozdziale doktorant scharakteryzował trzy klasy wodorków metalicznych, wskazując na przykładach PdZr_2 oraz ZrPd_2 , że możliwość tworzenia się wodorków tych związków ma ścisły związek z ich strukturą elektronową, natomiast w trzecim rozdziale omówione zostały zastosowania metalicznych nanomateriałów absorbujących wodór w sposób odwracalny. Własności fizyczne tych materiałów omawiane są przez autora w kolejnym, czwartym rozdziale. W części 4.1 zawarte jest odniesienie do empirycznych modeli pozwalających oszacować stabilność metalicznych wodorków, w szczególności doktorant omawia półempiryczny model wodorowania Miedemy – Griessena, w którym szerokość pasma walencyjnego jest proporcjonalna do ciepła rozpuszczania wodoru w metalicznej matrycy. Część 4.2 pracy dotyczy warstw magnetycznych, w szczególności sposobu określania wielkości międzywarstwowego sprzężenia wymiany oraz wpływu wodorowania na siłę magnetycznego sprzężenia wymiennego. Warstwy stopowe, które były przedmiotem badań rozprawy doktorskiej otrzymane zostały przez doktoranta metodą magnetronowego rozpylania katodowego DC/RF, sposób przebiegu preparatyki próbek opisany jest w rozdziale piątym. Do charakteryzacji otrzymanych warstw magnetycznych mgr inż. Skoryna posłużył się kilkoma metodami pomiarowymi:

- pomiary XPS *in situ*, wykonane niezwłocznie po naniesieniu warstw, do badania czystości powierzchni warstw oraz struktury elektronowej,
- dyfraktometria rentgenowska (XRD), badania strukturalne
- mikroskopia sił atomowych (AFM), analiza morfologii badanych materiałów,
- magnetometr wibracyjny (VSM), do badania własności magnetycznych,

Wszystkie wymienione metody znalazły swój opis w rozdziale szóstym rozprawy. Rozdział siódmy to wyniki uzyskanych badań, a ósmy to krótkie posumowanie i wnioski.

Rozprawę doktorską mgr inż. Skoryny czyta się dość dobrze, ma ona logiczny układ rozdziałów i podrozdziałów. Przedstawiony w pierwszej części pracy przegląd dotychczasowej wiedzy w zakresie podejmowanej w pracy tematyki porusza najbardziej istotne problemy, z odniesieniem do właściwej literatury, podobnie jest z

opisem technologii otrzymywania materiałów do badań oraz technik pomiarowych. Najbardziej interesujące dla czytelnika są oczywiście wyniki badań oraz ich dyskusja. W pierwszej kolejności chcę zwrócić uwagę na cienkie warstwy na bazie lantanu, gdzie w zależności od temperatury wygrzewania doktorant otrzymał warstwy nanokrystaliczne o rozmiarach krystalitów $D \sim 5-10$ nm w temperaturze $T = 295$ K lub polikrystaliczne z $D \sim 100$ nm w $T = 700$ K, odnotować należy dobrą zgodność uzyskanych rozmiarów metodami XRD oraz AFM. Badania powierzchni otrzymanych warstw metodą XPS *in situ* dowodzą, iż miały one oczekiwany skład oraz pozbawione były zanieczyszczeń. Świadczą o tym widma przeglądowe XPS na których nieobecne są linie pochodzące od węgla lub tlenków. Fakt ten jest niezwykle istotny dla dalszej interpretacji wyników. Pasma walencyjne (VB) dla warstw nanokrystalicznych są znacznie poszerzone w stosunku do pasm walencyjnych ich odpowiedników w formie polikrystalicznej. Efekt ten widoczny jest dla wszystkich warstw na bazie lantanu, ponadto kształt eksperymentalnie wyznaczonych widm w zakresie VB jest dobrze odzwierciedlony w obliczeniach teoretycznych *ab initio*. Poszerzenie pasm walencyjnych dla stopów nanokrystalicznych może mieć znaczenie dla większej absorpcji wodoru w tych materiałach zgodnie z teorią przewidzianą przez Miedema-Griessena. Z obowiązku recenzenta muszę wymienić pewne zastrzeżenia dotyczące tej części pracy. Eksperymentalnie wyznaczone pasma walencyjne przedstawione są w postaci linii ciągłych. Nie znalazłam w opisie eksperymentu z jaką rozdzielczością przeprowadzane było badanie, w jaki sposób dokonano odcięcia tła, jak długo trwał pomiar widma w tym zakresie, co jest ważne ze względu na dużą skłonność badanych materiałów do utleniania.

Ciekawym eksperymentem było porównanie pasm walencyjnych dla warstw LaNi_4Al w postaci nano oraz polikrystalicznej z pasmem walencyjnym nanokrystalicznego związku objętościowego o podobnym składzie, dla którego segregacja atomów lantanu wraz z utlenianiem okazuje się mieć znaczenie w odniesieniu do procesu uwodornienia. Wyniki tych badań oraz ich dyskusja przedstawione były w opublikowanej w 2015 roku przez doktoranta pracy w J. All. Comp. i do tej publikacji autor, zupełnie zresztą słusznie, się odwołuje, brakuje mi jednak w tej części rozprawy pewnych szczegółów związanych z eksperymentem, które moim zdaniem dla porządku powinny się w rozprawie doktorskiej znaleźć.

Kolejną grupą materiałów otrzymanych oraz badanych przez doktoranta były warstwy Fe-Ni-Ti oraz ZrPd_2 . W przypadku tego drugiego związku utworzenie

wodoru możliwe jest jedynie dla jego formy nanokrystalicznej lub poprzez częściowe podstawienie za pallad innych atomów. Motywacją dla tych badań była możliwość zastosowania związków typu ZrPd_2 jako membran do separacji wodoru, które charakteryzują się jego dużą przenikalnością. Doktorant przeprowadził badania dla warstw nanokrystalicznych, otrzymując interesujący wynik, który wyraźnie wskazuje na znaczne poszerzenie pasma walencyjnego nanokrystalicznego ZrPd_2 w stosunku do jego odpowiednika w postaci polikrystalicznej. Przeprowadzone obliczenia teoretyczne *ab initio* ten fakt potwierdzają.

Kolejna grupa materiałów otrzymana przez doktoranta metodą magnetronowego rozpylania katodowego oraz poddana badaniom to układy trójwarstwowe Fe/V/Fe. Literaturowe doniesienia w ostatnich latach wskazywały na modyfikację magnetycznego międzywarstwowego sprzężenia wymiennego w układach typu supersieci V/Fe poprzez wanad. W ramach pracy doktorskiej mgr inż. Skoryna przebadał uzyskane przez siebie potrójne warstwy Fe/V/Fe pod względem magnetycznym, a wyznaczone przy użyciu magnetometru pętle histerezy wykorzystał do scharakteryzowania typu międzywarstwowego sprzężenia wymiany. Badania magnetyczne wykonał również dla warstw uwodornionych co umożliwia dyskusję na temat wpływu wodorowania na siłę magnetycznego sprzężenia poprzez wanad.

Podsumowując, rozprawa doktorska mgr inż. Juliusza Skoryny jest moim zdaniem bardzo wartościowa, uzyskane w niej wyniki mogą zostać wykorzystane przy otrzymywaniu nowych materiałów metalicznych o lepszych parametrach wodorowania. Podczas redakcji pracy doktorant nie ustrzegł się drobnych błędów redakcyjnych, tzw. literówek, wymienię jedynie dla przykładu zupełnie nieczytelny wzór 15 na stronie 44 czy odwołanie się do niewłaściwego rysunku w tekście (str 95). Te drobne uwagi, jak również te wcześniej wspomniane w tekście recenzji, nie umniejszają jednak wartości pracy. Doktorant uzyskał dobrej jakości materiały warstwowe w postaci polikrystalicznej oraz nanokrystalicznej, przebadał je właściwymi metodami, uzyskane przez niego wyniki poszerzają stan wiedzy na temat metalicznych nanomateriałów stopowych mających zastosowanie jako magazyny wodoru.

Biorąc pod uwagę wszystkie powyższe argumenty, uważam iż przedstawiona mi do recenzji praca spełnia warunki stawiane przez Ustawę o tytułach i stopniach naukowych i wnioskuję o dopuszczenie doktoranta do publicznej obrony rozprawy.

