

Prof. dr hab. Tomasz Story
Instytut Fizyki PAN w Warszawie

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Juliusza Skoriny

pod tytułem

„Physical properties of thin film nanomaterials reversibly absorbing hydrogen”.

Praca doktorska mgr. Juliusza Skoriny poświęcona jest technologicznym i doświadczalnym badaniom właściwości strukturalnych, elektronowych i magnetycznych cienkich warstw nanomateriałów odwracalnie absorbujących wodór. Ta ważna klasa materiałów od szeregu lat wzbudza duże zainteresowanie ze względu na ich unikatowe właściwości fizyczne, pozwalające na magazynowanie wodoru w sieci krystalicznej z gęstością energii przekraczającą w wodorowanych materiałach nawet wartości dla ciekłego wodoru czy węglowodorowych paliw kopalnych. Zastosowanie wodorków metali jako magazynów energii chemicznej, membran w wodorowych ogniwach paliwowych oraz jako materiałów anodowych w nowoczesnych ogniwach elektrycznych czyni je materiałami o bardzo dużym znaczeniu praktycznym.

Zasadniczym celem badawczym pracy doktorskiej mgr. J. Skoriny było określenie korelacji pomiędzy właściwościami strukturalnymi (wprowadzenie i rozmieszczenie wodoru w matrycy metalicznej) i elektronowymi (szerokość pasma walencyjnego) wodorków szeregu metalicznych stopów cienkowarstwowych w układzie pierwiastków La-Co-Ni-Al, Fe-Ni-Ti oraz ZrPd₂. Dodatkowo, autor podjął także zadanie pokrewne dotyczące wpływu procesu wodorowania na mechanizm międzywarstwowego sprzężenia wymiennego w trójwarstwach Fe/V/Fe.

Podjęcie tej tematyki przy wykorzystaniu nowoczesnych technologii cienkowarstwowych oraz zastosowaniu doświadczalnych metod fotoemisyjnych, dyfrakcyjnych i magnetycznych, a także wykonaniu obliczeń teoretycznych stanowi wartościowy projekt badawczy w dziedzinie nowoczesnych materiałów metalicznych absorbujących wodór w sposób odwracalny.

Realizacja tego zamierzenia wymagała:

- skutecznych działań technologicznych w celu otrzymania dobrej jakości warstw metalicznych stopów La-Co, La-Ni, LaNi₄Al, LaNi₄Co, Fe-Ni-Ti, ZrPd₂ oraz metalicznych trójwarstw magnetycznych Fe/V/Fe, a także opracowania procedury i wykonania wodorowania tych warstw oraz wykonania ich pełnej charakteryzacji strukturalnej;
- doświadczalnego zbadania struktury elektronowej warstw metodami spektroskopii fotoelektronowej (XPS);
- zbadania metodami magnetometrycznymi międzywarstwowymi sprzężeń wymiennych w trójwarstwach Fe/V/Fe przed i po procesie wodorowania.

W celu wykonania metodą funkcjonału gęstości (DFT) obliczeń struktury elektronowej modelowych wodorków metali autor podjął współpracę dr. Andrzejem Szajkiem i dr. Mirosławem Werwińskim.

Badane przez doktoranta cienkie warstwy La-Co, La-Ni, LaNi₄Al, LaNi₄Co, Fe-Ni-Ti, ZrPd₂ oraz trójwarstwy Fe/V/Fe zostały wytworzone metodą rozpylania magnetronowego w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu. Doktorant zrealizował tu także procesy wodorowania warstw i wykonał kluczowe pomiary spektroskopii fotoemisyjnej (XPS) w obszarze stanów rdzeniowych i stanów walencyjnych oraz pomiary magnetometryczne (VSM), a także określił strukturę krystaliczną i morfologię badanych warstw. Praca doktorska była realizowana pod kierownictwem promotora dr. hab. Lesława Smardza przy udziale promotora pomocniczego dr. Mirosława Werwińskiego.

Rozprawa zawiera: wstęp (rozdział 1), w którym przedstawiono cel i zakres pracy doktorskiej; wprowadzające rozdziały 2-4, w których podano ogólną charakterystykę badanych materiałów i zjawisk fizycznych; rozdziały 5-6, w których omówiono stosowane przez doktoranta metody technologiczne i doświadczalne oraz kluczowy rozdział 7, zawierający oryginalne doświadczalne wyniki badawcze doktoranta. Podsumowanie rozprawy podano w rozdziale 8.

W rozdziale 2 przedstawione są podstawowe informacje na temat właściwości fizycznych wodoru kluczowych dla jego zastosowań jako nośnika i odwracalnego magazynu energii. Omówiono także strukturę krystaliczną i elektronową różnych wodorków metali. Na przykładzie intermetalicznego związku PbZr₂ wskazano ważne cechy struktury elektronowej materiałów efektywnie absorbujących wodór (szerokość pasm elektronowych powstałych z orbitali atomowych 4d Pd i Zr). Omówiono również metody wodorowania (ciśnieniową i elektrochemiczną), które stosuje się przy wprowadzaniu wodoru do krystalicznej matrycy związków intermetalicznych.

Rozdział 3 poświęcony jest krótkiemu omówieniu zastosowań materiałów odwracalnie absorbujących wodór w wodorowych ogniwach paliwowych oraz w ogniwach elektrycznych typu Ni—wodorek metalu.

W rozdziale 4.1 omówiono termodynamiczne aspekty procesu wodorowania oraz wprowadzono półempiryczny model Miedemy-Griessena procesu wodorowania. Model ten wiąże termodynamiczne (entalpia tworzenia) i elektronowe (szerokość pasma walencyjnego) parametry wodorków metali. Autor wykorzystuje ten model w rozdziale 7.1 i 7.2 w swojej analizie procesu wodorowania badanych nowych materiałów warstwowych.

Rozdział 4.2 poświęcony jest omówieniu magnetycznych właściwości cienkich warstw, a w szczególności metody wyznaczania energii sprzężeń międzywarstwowych poprzez analizę pętli histerezy magnetycznej w zakresie pól magnetycznych odpowiadających przełączaniu kierunku namagnesowania obu sprzężonych warstw albo tylko jednej z warstw w trójwarstwie ferromagnetyk/niemagnetyk/ferromagnetyk. W rozdziale 7.3 autor stosuje ten model do analizy wpływu wodorowania na sprzężenia międzywarstwowe w trójwarstwach Fe/V/Fe.

Rozdział 5 zawiera krótki opis stanowiska technologicznego oraz szczegółowych reżimów technologicznych stosowanych do wytwarzania metodą magnetronowego rozpylania jonowego badanych warstw metalicznych z wodorem. Stanowisko to było wielokrotnie, z sukcesami, stosowane w grupie profesora F. Stobieckiego w IFM PAN do wytwarzania metalicznych warstw magnetycznych.

W rozdziale 6 autor omawia wykorzystywane przez siebie doświadczalne metody badania struktury elektronowej (spektroskopia fotoemisyjna – XPS), struktury krystalicznej (dyfrakcja rentgenowska – XRD) i morfologii powierzchni warstw (mikroskopia sił atomowych - AFM) a także pomiarów namagnesowania (magnetometr z drgającą próbką - VSM). Techniki te są w macierzystej grupie badawczej doktoranta w IFM PAN dostępne i dobrze znane.

Stanowiące wstęp do rozprawy rozdziały 1-6 obejmują w sumie ponad połowę objętości rozprawy stanowiąc użyteczne i ciekawe (nawet z odnośnikami do literatury pięknej [65]) wprowadzenie do tematyki pracy doktorskiej. Ułatwia to umiejscowienie zamierzeń i wyników badawczych autora w tej dziedzinie badań nowoczesnych nanomateriałów.

Oryginalne wyniki doświadczalnych badań przeprowadzonych przez autora przedstawione są w rozdziale 7.

W rozdziale 7.1 przedstawiono wyniki badań warstw La-Co, La-Ni, LaNi_4Co i LaNi_4Al osadzonych na podłożu Si(001) w postaci polikrystalicznej (wzrost w temperaturze 700 K, ziarna o rozmiarach 100 nm) lub nanokrystalicznej (wzrost w temperaturze 295 K, rozmiary ziaren 5-10 nm). Warstwy LaNi_5 są znanym materiałem odwracalnie absorbującym wodór i stanowią układ referencyjny dla badań fotoemisyjnych nowych materiałów stopowych. Widma XPS poziomów rdzeniowych zmierzone *in-situ* bezpośrednio po osadzeniu warstw wskazują na bardzo wysoką czystość materiałów. Przedstawienie także widm dla warstw o różnym stopniu zanieczyszczenia O lub C mogłoby być użyteczne także dla innych badaczy.

Kluczowe znaczenie mają wyniki pomiarów XPS w obszarze energii pasma walencyjnego dla polikrystalicznych i nanokrystalicznych warstw LaNi_5 , LaNi_4Co i LaNi_4Al . Bardzo dobra zgodność widm wyznaczonych teoretycznie dla warstw LaNi_5 (nieco gorsza dla pozostałych materiałów) pozwoliła na identyfikację stanów elektronowych Ni (umieszczonego w pozycji krystalograficznej 3g) jako dających dominujący wkład do widm XPS tych materiałów w obszarze walencyjnym.

W podsumowaniu rozdziału 7.1 autor formułuje podstawowy wniosek ze swoich badań. Obserwowane poszerzenie pasma walencyjnego w warstwach nanokrystalicznych LaNi_5 , LaNi_4Co i LaNi_4Al powinno, zgodnie z modelem Miedemy-Griessena, prowadzić do polepszenia parametrów wodorowania tych materiałów. Autor nie podaje jednak czy hipoteza ta została już technologicznie zweryfikowana.

W dyskusji widm XPS w obszarze walencyjnym autor często ogranicza się tylko do jakościowych stwierdzeń (np. „szersze pasmo”). Choć ilościowy opis widm fotoemisyjnych dla tak szerokiej spektralnie struktury jak XPS pasma walencyjnego jest trudny to daje się zauważyć brak precyzyjnego opisu sposobu wyznaczania parametrów elektronowych wymaganych w modelu Miedemy-Griessena.

W celu weryfikacji możliwości separacji atomów La ku powierzchni warstw na bazie LaNi_5 autor przeprowadził także badania XPS specjalnie przygotowanego (synteza mechaniczna w młynach kulowych i wygrzewanie w atmosferze argonu) masywnego nanomateriału $\text{LaNi}_{4.2}\text{Al}_{0.8}$. Zaobserwowano mechanizm samoblokowania procesu utleniania wnętrza warstwy przez powstanie na powierzchni tlenków lantanu i metalicznego niklu.

Rozdział 7.2 poświęcony jest badaniom właściwości warstw Fe-Ni-Ti i ZrPd₂ osadzonych na podłożu Si (001) w różnych temperaturach w postaci zarówno polikrystalicznej jak i nanokrystalicznej. Autor zrealizował program badań metodą XPS podobny do omawianego w p. 7.1. Ponownie zaobserwowano poszerzenie pasma walencyjnego w warstwach nanokrystalicznych Ni-Ti, Fe_{0.25}Ni_{0.75}Ti oraz ZrPd₂ zwracając uwagę na ich potencjalne wykorzystanie jako materiałów magazynujących wodór. Dla nanokrystalicznych warstw ZrPd₂ autor wspólnie z dr. M. Werwińskim podjął ciekawą próbę teoretycznego opisu widm XPS w obszarze pasma walencyjnego metodami *ab initio* z uwzględnieniem oddziaływań kulombowskich w węzłach sieci. Rozważono różne uporządkowania krystalograficzne, rodzime defekty strukturalne i modelowe nanoziarna uzyskując dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi dla warstw polikrystalicznych i nieco gorszą dla układów nanoziaren.

W rozdziale 7.3 przedstawiono wyniki badań ferromagnetycznych trójwarstw Fe/V/Fe, które przed i po wodorowaniu wykazywały międzywarstwowe oddziaływania wymienne. Wytworzono trójwarstwy w zakresie grubości warstw Fe ($d_{Fe}=0.2 - 20$ nm) i warstwy V ($d_V=0-10$ nm). Zastosowano także warstwę pokrywającą z Pd (5nm) w celu poprawienia wydajność procesu wprowadzania i usuwania wodoru z trójwarstwy. Oczekuje się, że w tym układzie materiałowym wodór jest absorbowany głównie przez niemagnetyczną przekładkę z wanadu. Pozwala to na odwracalne kontrolowanie oddziaływań pomiędzy ferromagnetycznymi warstwami Fe. Na podstawie pomiarów pętli histerezy magnetycznej wyznaczono oscylacyjną zależność pól koercji H_{c1} , H_{c2} i pola przesunięcia H_s pętli histerezy obu warstw oraz wyznaczono energię i znak sprzężenia międzywarstwowego. Autor przeprowadził także dyskusję takich efektów jak zmiany struktury krystalicznej (parametr sieci, morfologia międzywierzchni), zmiany struktury elektronowej (wektor falowy Fermiego) i indukowanie polaryzacji spinowej w niemagnetycznej przekładce. Uzyskane wyniki doświadczalne pokazały wyraźny ale niezbyt silny wpływ procesu wodorowania na oddziaływana międzywarstwowe i nie pozwoliły na identyfikację dominujących mechanizmów.

Syntetyczne podsumowanie rozprawy podane jest w rozdziale 8.

Rozprawa czyta się dobrze ale zawiera kilka drobnych potknięć edytorsko-językowych, w szczególności:

- 1) str. 32: w zdaniu: "Oxygen from the cathode reacts with electrons and forms water molecules" – chodzi, jak sądzę, o protony a nie elektrony;
- 2) str. 36, równania (8-9): użycie „H” do oznaczenia zarówno pierwiastka wodoru jak i entalpii tworzenia nie jest dobrym pomysłem;
- 3) str. 44: błędy edytorskie we wzorze (15);
- 4) str. 56, tabela 1: wymienne stosowanie zapisu dziesiętnego z kropką albo przecinkiem;
- 5) str. 62: w zdaniu „The length of individual spectral lines,” - "length" powinno być zastąpione przez "amplitude" albo "intensity";
- 6) str. 92: zamienne używanie skrótu „arb.u.” i „a.u.” dla „arbitrary units”;
- 7) str. 103, wzór (24) jest zapisany niejednoznacznie – poprawny zapis podany jest na osi Y rysunku 7.35.

W swojej pracy doktorskiej mgr J. Skoryna podjął i skutecznie zrealizował wartościowe prace technologiczne i doświadczalne, których celem było zbadanie zależności pomiędzy procesem wodorowania a strukturalnymi, elektronowymi i magnetycznymi właściwościami cienkich warstw stopów intermetalicznych La-Co, La-Ni, LaNi₄Al, LaNi₄Co, Fe-Ni-Ti, ZrPd₂ oraz trójwarstw Fe/V/Fe.

Wyniki badawcze uzyskane przez doktoranta zostały już przedstawione w 9 publikacjach. W 5 z tych prac doktorant jest na pierwszym miejscu listy autorów.

Najważniejsze osiągnięcia badawcze pracy doktorskiej Juliusza Skoryny można krótko podsumować następująco.

- Wytworzenie metodą jonowego rozpylania magnetronowego wysokiej jakości nanokrystalicznych i polikrystalicznych warstw intermetalicznych stopów La-Co, La-Ni, LaNi₄Al, LaNi₄Co, Fe-Ni-Ti, ZrPd₂ oraz ferromagnetycznych trójwarstw Fe/V/Fe, a także wykonanie wodorowania tych warstw oraz ich pełnej charakteryzacji strukturalnej i chemicznej.
- Doświadczalne zbadanie metodami spektroskopii fotoemisyjnej struktury elektronowej szeregu cienkich warstw tych stopów w obszarze energii elektronów walencyjnych. Zaobserwowanie poszerzenia pasma walencyjnego w stopach nanokrystalicznych i określenie wpływu tego efektu na efektywność procesu wodorowania w ramach modelu Miedemy-Griessena.
- Zbadanie metodą pomiarów pętli histerezy magnetycznej i wykonanie analizy kluczowych mechanizmów fizycznych wpływu wodorowania na energię międzywarstwowych oddziaływań wymiennych w trójwarstwach Fe/V/Fe.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Juliusza Skoryny pt. „*Physical properties of thin film nanomaterials reversibly absorbing hydrogen*” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim z fizyki i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.



Tomasz Story