

INSTYTUT FIZYKI MOLEKULARNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK
ZAKŁAD CIENKICH WARSTW

ROZPRAWA DOKTORSKA

***SYNTEZA, WODOROWANIE I WŁAŚCIWOŚCI CIENKICH
WARSTW METALICZNYCH NA BAZIE MAGNEZU***

Sebastian PACANOWSKI

Promotor:
dr hab. Lesław SMARDZ

Poznań 2021

Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi Panu doktorowi habilitowanemu Lesławowi Smardz, za życzliwość, nieustanną mobilizację, przekazaną wiedzę w trakcie studium doktoranckiego.

Dziękuję również koleżankom i kolegom z IFM PAN, w szczególności A. Marczyńskiej i M. Wachowiakowi za pomoc i przychylne nastawienie, które nieustannie towarzyszyły mi w trakcie realizacji pracy doktoranckiej.

Szczególnie dziękuję dr inż. Ł. Majchrzyckiemu za wykonane badania AFM w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanej Technologii oraz dr. B. Szymańskiemu za wykonanie pomiarów XRD w IFM PAN.

Na koniec, pragnę podziękować całej rodzinie, zwłaszcza rodzicom za wsparcie przez cały okres studiów. Ponadto, z osobna bardzo dziękuję mojemu tacie Markowi Pacanowskiemu, za pomoc w wykonaniu komory do wodorowania z fazy gazowej.

STRESZCZENIE

Rosnące zainteresowanie badaniami cienkich warstw odwracalnie absorbujących wodór wynika głównie z ich potencjalnego zastosowania jako czujniki wodoru w różnorodnych urządzeniach zasilanych wodorem lub przełączalne lustra (inteligentne okna) w elektronice. Z ekonomicznego punktu widzenia najbardziej odpowiednim materiałem do tego typu zastosowań byłby magnez. W przeciwieństwie do lekkiego magnezu, cienkie warstwy Mg pokryte warstwą palladu mogą absorbować wodór w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem do 1 bara. Jednym z istotnych problemów eksperymentalnych jaki należy jeszcze rozwiązać jest poprawa zbyt wolnej kinetyki absorpcji.

Niniejsza praca przedstawia wyniki badań prowadzących do znacznej poprawy kinetyki absorpcji wodoru poprzez naniesienie ultra – cienkiej warstwy Ni (Al lub C) między górną warstwę katalityczną Pd a zasadniczą warstwę Mg. Istotną poprawę kinetyki absorpcji uzyskano również poprzez zastąpienie czystego Mg stopem Mg_2Ni . Ponadto, w celu określenia mechanizmów odpowiedzialnych za poprawę kinetyki absorpcji, szczegółowo zbadano efekt mieszania atomów w obszarze interfejsów korzystając z rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. Uzyskane wyniki potwierdziły istotną rolę międzywarstwy Ni w poprawie kinetyki absorpcji wodoru w trójwarstwach Pd/Ni/Mg i dwuwarstwach Pd/ Mg_2Ni . W ostatnim przypadku międzywarstwa Ni tworzy się spontanicznie w wyniku segregacji atomów Mg do powierzchni. W przypadku międzywarstw Al i C poprawa kinetyki absorpcji zachodzi dzięki spontanicznemu utworzeniu w obszarze interfejsów małych wysepek zawierających odpowiednio Al i węgliki magnezu, które mogą tworzyć heterogeniczne centra nukleacji. Optymalne grubości warstw Ni, Al i C wynoszą odpowiednio 3, 0.5 i 1.4 nm.

Praca ma charakter poznawczy i jej głównym założeniem jest poszerzenie stanu wiedzy na temat mechanizmów wodorowania w materiałach metalicznych. Z drugiej strony, otrzymane wyniki mogą być wykorzystane do uzyskania nowych cienkowarstwowych nanomateriałów metalicznych o lepszych właściwościach funkcjonalnych w temperaturze pokojowej.

ABSTRACT

The growing interest in the study of thin films reversibly absorbing hydrogen is mainly due to their potential use as hydrogen sensors in a variety of hydrogen powered devices or switchable mirrors (smart windows) in electronics. From an economic point of view, magnesium would be the most suitable material for this type of application. Contrary to bulk magnesium, thin Mg layers coated with a palladium layer can absorb hydrogen at room temperature at pressures up to 1 bar. One of the important experimental problems still to be solved is the improvement of the too slow absorption kinetics.

This work presents the results of research leading to a significant improvement in the kinetics of hydrogen absorption by applying an ultra-thin Ni layer (Al or C) between the top Pd catalytic layer and the main Mg layer. A significant improvement in the absorption kinetics was also obtained by replacing pure Mg with Mg₂Ni alloy. In addition, the atomic mixing effect in the interface area was studied in detail using X-ray photoelectron spectroscopy to determine the mechanisms responsible for improving the absorption kinetics. The obtained results confirmed the significant role of the Ni interlayer in improving the kinetics of hydrogen absorption in Pd/Ni/Mg trilayers and Pd/Mg₂Ni bilayers. In the latter case, the Ni interlayer is formed spontaneously as a result of segregation of Mg atoms to the surface. In the case of Al and C interlayers, the absorption kinetics are improved due to the spontaneous formation of small islands at the interfaces containing Al and magnesium carbides, respectively. Such islands can form heterogeneous nucleation centers, which greatly improves the hydrogenation kinetics. The optimal thicknesses of the Ni, Al and C layers are 3, 0.5 and 1.4 nm, respectively.

The work is of a cognitive nature and its main assumption is to broaden the knowledge of the hydrogenation mechanisms in metallic materials. On the other hand, the obtained results can be used to obtain new thin-film metallic nanomaterials with better functional properties at room temperature.

Spis treści

1.	WSTĘP.....	7
1.1.	Cel i motywacja badań.....	7
2.	PRZEGLĄD LITERATUROWY.....	9
2.1.	Wodór.....	9
2.2.	Właściwości fizyczne i chemiczne wodoru.....	9
2.3.	Wodór jako nośnik energii odnawialnej.....	9
2.4.	Sposoby magazynowania wodoru.....	12
2.5.	Technologia detekcji wodoru.....	15
2.5.1.	Sensory elektrochemiczne.....	15
2.5.2.	Sensory rezystancyjne.....	17
2.5.3.	Sensory optyczne.....	19
2.6.	Wodorek magnezu.....	21
2.7.	Cienkie warstwy magnezowe i wielowarstwy.....	24
2.7.1.	Mg/Pd.....	24
2.7.2.	Mg/Al/Pd.....	27
2.7.3.	Mg/Ti/Pd.....	30
2.7.4.	Mg ₂ Ni.....	35
3.	METODY EKSPERYMENTALNE.....	36
3.1.	Magnetronowe rozpylanie katodowe – procedura nanoszenia cienkich warstw.....	36
3.2.	Metody charakteryzacji cienkich warstw odwracalnie absorbujących wodór 39	
3.2.1.	Spektroskopia fotoelektronów XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) 39	
3.2.1.1.	Interpretacja widm XPS.....	41
3.2.2.	Budowa aparatury ultra wysoko próżniowej do nanoszenia cienkich warstw i analizy powierzchniowej XPS.....	44
3.2.3.	Dyfrakcja rentgenowska XRD (X-Ray Diffraction).....	47
3.2.4.	Mikroskopia sił atomowych AFM (Atomic Force Microscopy).....	48
3.2.5.	Badania kinetyki absorpcji wodoru w cienkich warstwach.....	49
3.2.5.1.	Pomiar transmitancji optycznej.....	49
3.2.5.2.	Pomiar oporu elektrycznego metodą czteropunktową.....	50

4.	WYNIKI WŁASNE.....	52
4.1.	Budowa aparatury do absorpcji/desorpcji wodoru z fazy gazowej oraz metodą elektrochemiczną.....	52
4.2.	Badania morfologii powierzchni mikroskopem sił atomowych (AFM)	56
4.3.	Badania strukturalne.....	59
4.4.	Badania XPS.....	64
4.5.	Badania kinetyki absorpcji wodoru.....	81
5.	WNIOSKI	94
	BIBLIOGRAFIA.....	95
	SPIS RYSUNKÓW.....	104
	SPIS TABEL.....	111

1. WSTĘP

Metaliczne materiały odwracalnie absorbujące wodór stanowią klasę materiałów, która aktualnie jest przedmiotem intensywnych badań w wielu laboratoriach na całym świecie [1]. Związane jest to z rosnącym zastosowaniem wodoru jako nośnika energii [1–12]. W Europie od niedawna komercyjnie stosowanym magazynem wodoru są kontenery, w których materiałem czynnym jest metaliczny nanokompozyt na bazie magnezu. Tego typu materiały znajdują również zastosowanie jako elektrody ujemne w ekologicznych akumulatorach typu Ni–MH [4].

Z drugiej strony, równolegle prowadzone są intensywne badania właściwości fizycznych cienkich warstw metalicznych na bazie magnezu [2–9]. Dzieje się tak ze względu na stosunkowo dużą zawartość Mg w postaci minerałów w skorupie ziemskiej (około 2.72 %), niską cenę i powszechną dostępność. Czysty Mg jest metalem lekkim (1.74g/cm^3) i absorbuje 7.6 % wag. wodoru przy ciśnieniu 30 bar lub wyższym i temperaturze powyżej 300 °C. Natomiast, z doniesień literaturowych wynika, że cienkie warstwy na bazie Mg mogą absorbować wodór w temperaturze pokojowej przy ciśnieniu poniżej 1 bara [2–9]. Ponadto stanowią układ modelowy w badaniach mechanizmów absorpcji i desorpcji wodoru w materiałach litych [13–18]. Bariera ograniczającą zastosowania cienkich warstw na bazie magnezu jako:

- sterowalne lustra,
- szybkie okna,
- sensory wodoru,

jest zbyt wolna kinetyka absorpcji/desorpcji wodoru w temperaturze pokojowej.

1.1. Cel i motywacja badań

Celem pracy doktorskiej było zbadanie cienkich warstw wielokrotnych i stopowych na bazie Mg, charakteryzujących się zadawalającą kinetyką absorpcji wodoru w temperaturze pokojowej i ciśnieniu poniżej 1 bara. Szczególny nacisk został położony na określenie wpływu ultra – cienkiej warstwy pomocniczej Ni, C, Al oraz na poprawę kinetyki absorpcji wodoru w zasadniczej warstwie magnezu.

W pracach [2, 3, 5–9] wskazano na istotne czynniki prowadzące do poprawy kinetyki absorpcji wodoru w temperaturze pokojowej. Natomiast, zwykle nie przedstawiano przebiegu kinetyki absorpcji wodoru do pełnego nasycenia badanych próbek. Ponadto,

dotychczas nie wyjaśniono szczegółowej charakteryzacji efektów stopowych na interfejsie Pd-Mg w przypadku dwuwarstw Pd/Mg lub Pd-X i X-Mg w przypadku trójwarstw Pd/X/Mg (X oznacza ultra – cienką międzywarstwę pomocniczą). Dotychczas nie było prowadzonych w innych laboratoriach systematycznych badań *in-situ* XPS nanomateriałów cienkowarstwowych na bazie Mg o dobrze zdefiniowanej powierzchni. Badaniem wpływu efektów stopowych na interfejsie Mg/Pd na absorpcję wodoru zajmowały się grupy prof. B. Dama (Uniwersytet w Delft) i prof. B. Clemensa (Uniwersytet Stanforda). Dotychczas nie było prowadzonych tego typu badań w trójwarstwach np. Mg/d_{Ni}-Ni/Pd lub Mg/d_C-C/Pd.

Praca ma charakter poznawczy i jej głównym założeniem jest poszerzenie stanu wiedzy na temat mechanizmów wodorowania w materiałach metalicznych [14, 19]. Z drugiej strony, uzyskane wyniki mogą być wykorzystane do uzyskania nowych cienkowarstwowych nanomateriałów metalicznych o lepszych właściwościach funkcjonalnych w temperaturze pokojowej.

2. PRZEGLĄD LITERATUROWY

2.1. Wodór

Pod koniec 2019 roku Międzynarodowa Agencja Energii Odnawialnej (IRENA) opublikowała raport, z którego wynika, że wodór jako nośnik energii odnawialnej może odgrywać kluczową rolę w przyszłym zrównoważonym systemie energetycznym [20, 21]. W tym rozdziale opisano podstawowe właściwości fizyczne i chemiczne wodoru, następnie wymieniono najnowocześniejsze metody magazynowania wodoru w wybranych wodorkach metali i wodorku magnezu. Na koniec zostały przeanalizowane nowe perspektywy wykorzystania wodorków metali dla różnych zastosowań komercyjnych.

2.2. Właściwości fizyczne i chemiczne wodoru.

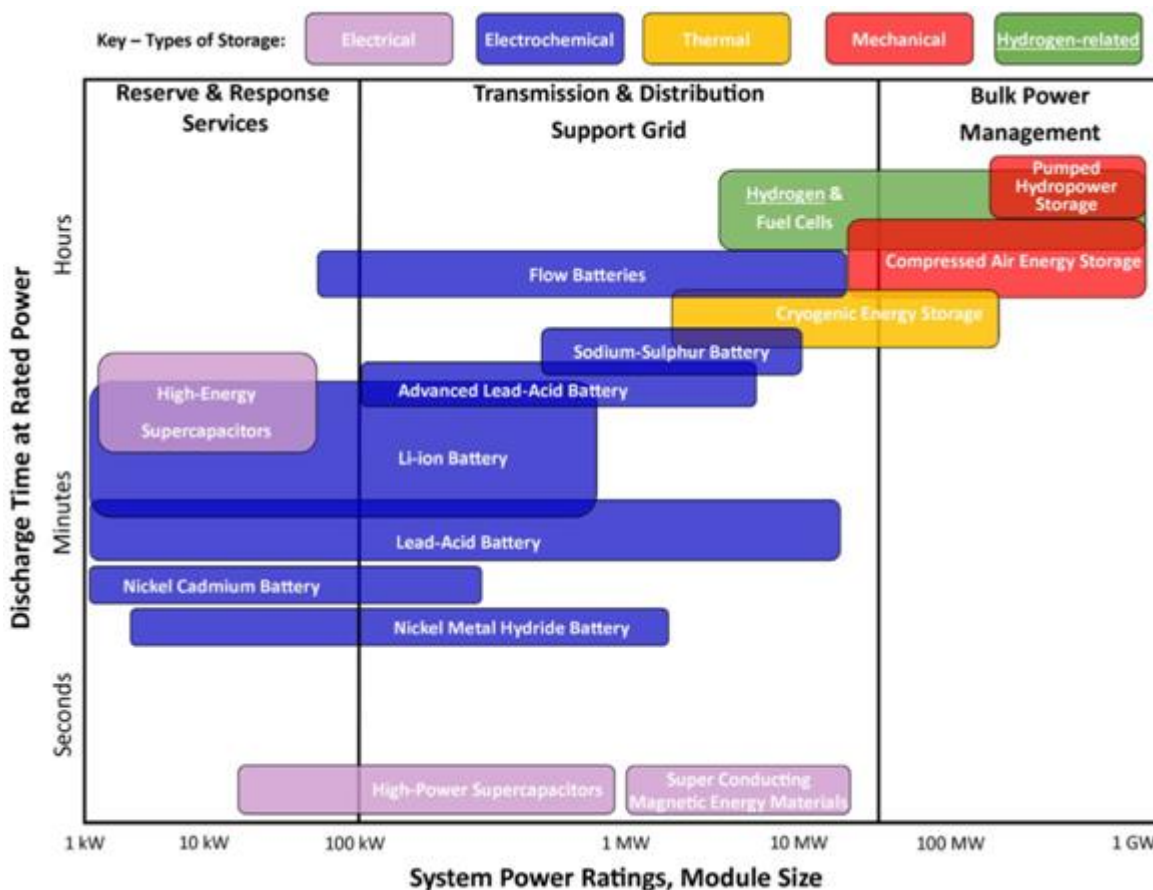
Wodór (H_2) jest pierwszym i najlżejszym pierwiastkiem w układzie okresowym. Jego gęstość w postaci gazowej wynosi około 90 g/m^3 , w postaci cieczy 70.8 kg/m^3 , natomiast w postaci ciała stałego 88 kg/m^3 . Ponadto stanowi najczęściej występujący pierwiastek we Wszechświecie jak i na Ziemi. Jest wysoce łatwopalny w bardzo szerokim zakresie stężeń (od 4 do 75 procent objętościowych) w powietrzu. Gęstość energii wodoru wynosi 120 MJ/kg , a powszechnie stosowanej benzyny 47 MJ/kg [22]. Przykładowo, samochód wyposażony w ogniwo paliwowe oraz 10 kg wodoru może pokonać dystans około 1000 km. Pokonanie tej samej drogi samochodem wymagałoby spalania co najmniej 50 l benzyny. Ogromną zaletą energii uzyskanej z wodoru jest brak produktów spalania w postaci dwutlenku węgla (CO_2).

2.3. Wodór jako nośnik energii odnawialnej

Odnawialne źródła energii, takie jak energia słoneczna czy wiatrowa zapewnia nam bardzo zróżnicowane wielkości dostaw. Uwarunkowane jest to chociażby położeniem geograficznym oraz występującymi porami roku. Ze względu na zmienny charakter źródeł odnawialnych, konieczne jest magazynowanie uzyskanej energii w celu zapewnienia stałości dystrybucji energii [21,23].

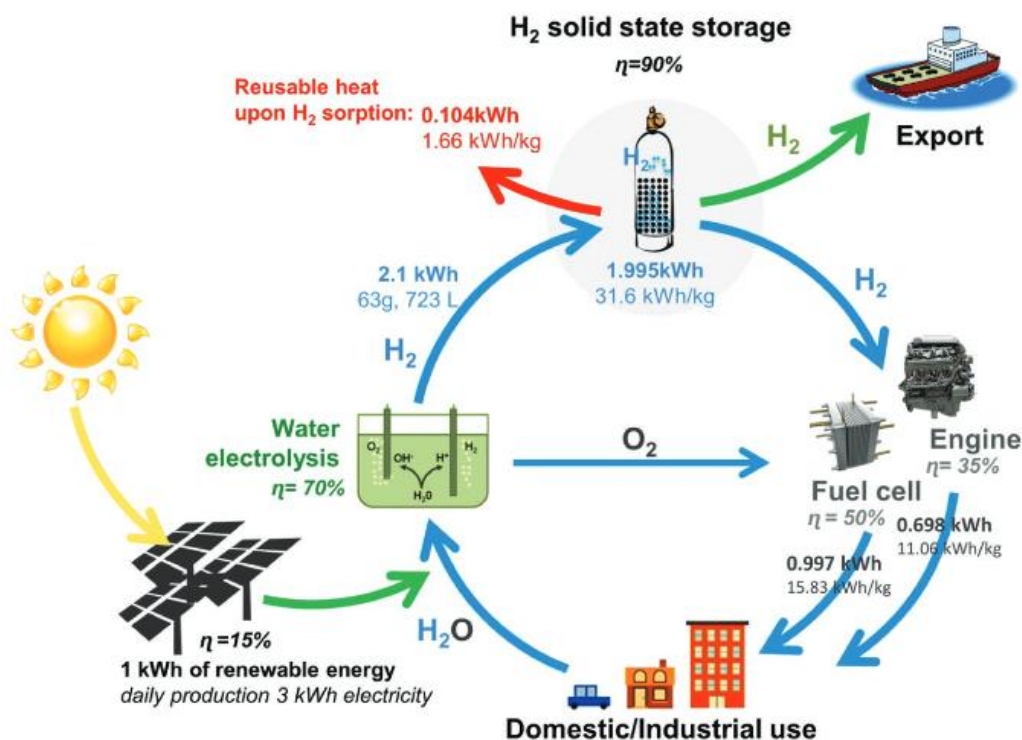
Zazwyczaj energia elektryczna jest przekształcana w energię elektrochemiczną, ale może być również magazynowana w sposób mechaniczny, termiczny lub w związkach wodoru. Każdy z wymienionych sposobów różni się przede wszystkim mocą

znamionową oraz czasem trwania cyklu rozładowania, jak przedstawiono na rys. 2.1. [23]. Analizując wykres można zauważyć, że moc znamionowa powszechnie stosowanych akumulatorów litowo – jonowych wynosi zwykle od 1 kW do ok. 1MW, podczas gdy dla związków wodoru jest ona w przedziale 5 MW do nawet 1 GW. Oznacza to, że z wodoru może być dostarczane w sposób ciągły więcej energii, jednocześnie zachowując pełną wydajność źródła oraz dopuszczalne standardy, dotyczące np. temperatury.



Rys. 2.1. Porównanie różnych technik magazynowania energii na podstawie mocy znamionowej i czasu trwania cyklu rozładowania [23].

Wodór głównie jest wytwarzany z gazu ziemnego. Jak donosi IEA (ang. *International Energy Agency* – Międzynarodowa Agencja Energii), każdego roku produkuje się około 120 milionów ton wodoru, z czego dwie trzecie to czysty wodór a jedna trzecia stanowi mieszaninę z innymi gazami. Stanowi to około 4 % udział wodoru w całkowitym zużyciu energii [20]. Rys. 2.2. przedstawia zamknięty cykl produkcji energii wodorowej w oparciu o odnawialne źródła [24].



Rys. 2.2. Zamknięty cykl gospodarki wodorowej w oparciu o odnawialne źródła energii. Obecny koszt wodoru wytwarzanego ze źródeł odnawialnych szacuje się na 100-270 USD za MWh [24].

Ekspertki sugerują, że można osiągnąć udział energii uzyskiwanej z wodoru rzędu 18 % do 2050 roku [20]. Jednakże aby wódór miał znaczący wkład do czystej energii należy go produkować ze źródeł niskoemisyjnych, które obecnie są kosztowne [20, 24]. Obiecujące jest to, że koszty wytwarzania wodoru z odnawialnych źródeł spadają. Przykładowo, wódór może być wytwarzany metodą elektrolizy wody. Mniej kosztowną i ciekawą opcją, analizowaną na całym świecie, jest bezpośredni rozkład wody za pomocą światła słonecznego dzięki urządzeniom foto-elektrochemicznym [22, 25]. Rozwój infrastruktury wodorowej stanowi kolejne wyzwanie i hamuje jego powszechną adaptację. Kolejnym kluczowym aspektem, który w wielu zastosowaniach ogranicza wykorzystanie wodoru jest jego magazynowanie. Materiały do przechowywania wodoru muszą spełniać wymagania dotyczące kosztu, temperatury i ciśnienia absorpcji/desorpcji, a także odpowiedniej pojemności zarówno objętościowej, jak i grawimetrycznej [24].

Powyższe czynniki bezpośrednio ograniczają wykorzystanie wodoru, jednak możliwa oraz obiecująca niedaleka perspektywa jego zastosowania na skalę globalną doprowadziła do znacznego wzrostu zainteresowania samym wodorem jak i prowadzonymi badaniami materiałów pozwalających jego zastosowanie komercyjne.

2.4. Sposoby magazynowania wodoru

Jedną z konwencjonalnych a zarazem najprostszych metod przechowywania wodoru, są butle z gazem pod wysokim ciśnieniem, dochodzącym nawet do 800 barów [26]. Z uwagi na wysokie ciśnienie zastosowania tego typu zbiorników są ograniczone. Z kolei ciekły wodór stanowi pewnego rodzaju wariant, który niestety wymaga dużej ilości energii potrzebnej do jego schłodzenia [26]. Ponadto zbiorniki kriogeniczne w temperaturze pokojowej tracą nawet kilka % wodoru dziennie co ze względów ekonomicznych jak i bezpieczeństwa jest trudno akceptowalne [22]. Straty wodoru powstające poprzez odparowanie wykluczają ten sposób magazynowania w środowiskach, gdzie wodór nie jest pobierany w sposób ciągły.

Tab. 2.1 Sposoby magazynowania wodoru z określonymi parametrami: ρ_v - gęstość objętościowa, ρ_m - gęstość grawimetryczna dla zadanych temperatur i ciśnień [26].

Metoda magazynowania	ρ_v [kg H ₂ ·m ⁻³]	ρ_m [masa %]	T [°C]	p [bar]	Uwagi
Butle z gazem pod wysokim ciśnieniem	<40	13	25	800	Wysokie ciśnienie, dlatego konieczne jest stosowanie wytrzymałych butli kompozytowych.
Zbiorniki kriogeniczne	≈71	≈100	-252	1	Wodór zmagazynowany w postaci ciekłej LH co wymaga dużej ilości energii potrzebnej do skroplenia. Ponadto w temperaturze pokojowej występuje nawet kilku % dzienna utrata wodoru.
Fizysorpcja	20	≈2	-80	100	Magazynowany np. w czystym węglu. Proces jest odwracalny, ale tylko w wysokich temperaturach ok. 800 °C.
Wodorki metali	150	≈2	25	1	Magazynowany w postaci wodorku MH. Proces absorpcji jest całkowicie odwracalny. Temperatura desorpcji ściśle zależy od pierwiastka, stopu lub układu warstw, wielowarstw. Zazwyczaj konieczne jest stosowanie katalizatora Pd.
Komponenty AlH ₄ lub BH ₄	<18	<18	>100	1	Absorpcja zachodzi pod wysokimi ciśnieniami natomiast desorpcja w wysokich temperaturach.
Metal alkaliczny + H ₂ O	>150	<40	25	1	Proces tylko częściowo odwracalny.

Magazynując wodór, przede wszystkim należy osiągnąć jak największą jego gęstość objętościową, ponieważ 1 kg wodoru w warunkach normalnych zajmuje objętość 11 m³. Z kolei drugie kryterium dotyczy odwracalności procesu „tankowania”.

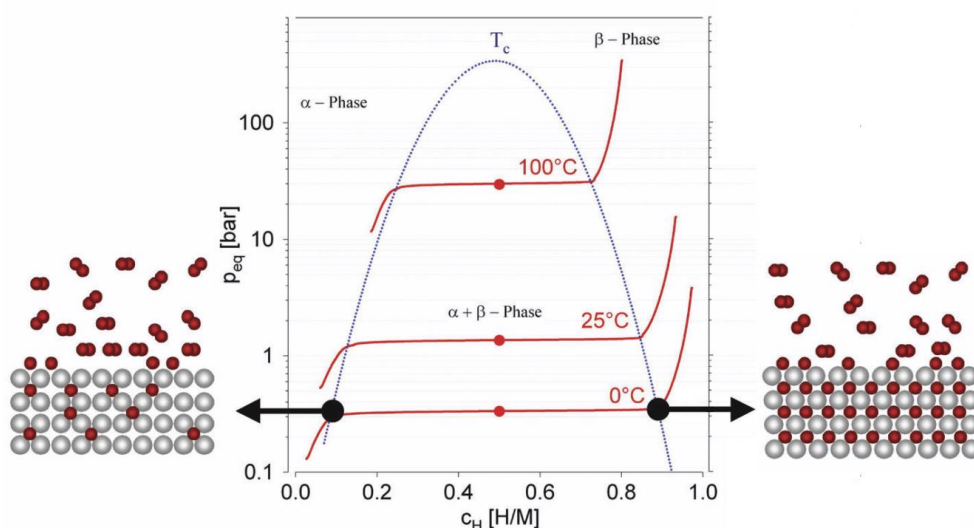
Ważnym jest, aby absorpcja zachodziła przy względnie niskim ciśnieniu do 1000 mbar i temperaturze pokojowej, natomiast proces desorpcji w temperaturze nieco wyższej, lecz nieprzekraczającej 100 °C. Aby zwiększyć gęstość wodoru, należy doprowadzić do oddziaływania materiału matrycy z wodorem. Dlatego też wodorki metali stanowią zarówno bezpieczną alternatywę w celu przechowywania wodoru o większej gęstości grawimetrycznej i objętościowej niż ma to miejsce w butlach oraz zbiornikach kriogenicznych. Zasadniczo na chwilę obecną występuje sześć metod magazynowania wodoru [26]. W tabeli 2.1. przedstawiono różne sposoby przechowywania wodoru oraz ich charakterystyczne parametry.

Jak już wspomniano, wodorki metali stanowią obiekt zainteresowań wielu naukowców, np. ze względu na odwracalność procesu absorpcji/desorpcji wodoru. Dodatkowo wodór reaguje z wieloma pierwiastkami grupy metalicznej. Na rys. 2.3. kolorem niebieskim przedstawiono stabilne wodorki metali. Ponadto kolorem czerwonym zaznaczano pallad i nikiel, które należą do pierwiastków, stanowiących wyjątkowo dobre katalizatory wodoru, pomimo faktu, że nie tworzą stabilnych wodorków. Niektóre pierwiastki takie jak Ru oraz Pt (kolor fioletowy) tworzą wodorki jedynie w obecności katalizatora Pd lub Ni.

1	2											13	14	15	16	17	18
1 H Wodór 1,01												5 B Bor 10,81	6 C Węgiel 12,01	7 N Azot 14,01	8 O Tlen 16,00	9 F Fluor 19,00	10 Ne Neon 20,18
3 Li Lit 6,94	4 Be Beryl 9,01											13 Al Glin 26,98	14 Si Krzem 28,08	15 P Fosfor 30,97	16 S Siarka 32,07	17 Cl Chlor 35,45	18 Ar Argon 39,95
11 Na Sód 23,00	12 Mg Magnez 24,31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
19 K Potas 39,10	20 Ca Wapń 40,08	21 Sc Skand 44,96	22 Ti Tytan 47,88	23 V Wanad 50,94	24 Cr Chrom 52,00	25 Mn Mangan 54,94	26 Fe Żelazo 55,85	27 Co Kobalt 58,93	28 Ni Nikiel 58,69	29 Cu Miedź 63,55	30 Zn Cynk 65,39	31 Ga Gal 69,72	32 Ge German 72,61	33 As Arsen 74,92	34 Se Selen 78,96	35 Br Brom 79,90	36 Kr Krypton 83,80
37 Rb Rubid 85,47	38 Sr Stront 87,62	39 Y Itr 88,91	40 Zr Cyrkon 91,22	41 Nb Niob 92,91	42 Mo Molibden 95,94	43 Tc Technet 97,91	44 Ru Ruten 101,07	45 Rh Rod 102,91	46 Pd Pallad 106,42	47 Ag Srebro 107,87	48 Cd Kadm 112,41	49 In Ind 114,82	50 Sn Cyna 118,71	51 Sb Antymon 121,76	52 Te Tellur 127,60	53 I Jod 126,90	54 Xe Ksenon 131,29
55 Cs Cez 132,91	56 Ba Bar 137,33	57 La Lantan 138,91	72 Hf Hafn 178,49	73 Ta Tantal 180,95	74 W Wolfram 183,84	75 Re Ren 186,21	76 Os Osm 190,23	77 Ir Iryd 192,22	78 Pt Platyna 195,08	79 Au Złoto 196,97	80 Hg Rtęć 200,59	81 Tl Tal 204,38	82 Pb Ołów 207,20	83 Bi Bizmut 208,98	84 Po Polon 208,98	85 At Astat 209,99	86 Rn Radon 222,02
87 Fr Frans 223,02	88 Ra Rad 226,03	89 Ac Aktyn 227,03	104 Rf Ruterford 261,11	105 Db Dubn 263,11	106 Sg Seaborg 265,12	107 Bh Bohr 264,10	108 Hs Has 269,10	109 Mt Meitner 268,10	110 Ds Darmstadt 281,10	111 Rg Roentgen 280	112 Cn Kopernik 285	113 Uut Ununtri 284	114 Fl Flerow 289	115 Uup Ununpent 289	116 Lv Liwermor 293	117 Uus Ununsept 294	118 Uuo Ununoct 294
LANTANOWCE		58 Ce Cer 140,12	59 Pr Praseodym 140,91	60 Nd Neodym 144,24	61 Pm Promet 144,91	62 Sm Samar 150,36	63 Eu Europ 151,96	64 Gd Gadolin 157,25	65 Tb Terb 158,93	66 Dy Dysproz 162,50	67 Ho Holm 164,93	68 Er Erb 167,26	69 Tm Tul 168,93	70 Yb Ierb 173,04	71 Lu Lutet 174,97		
AKTYNOWCE		90 Th Tor 232,04	91 Pa Protaktyn 231,04	92 U Uran 238,03	93 Np Neptun 237,05	94 Pu Pluton 244,06	95 Am Ameryk 243,06	96 Cm Kuri 247,07	97 Bk Berkel 247,07	98 Cf Kaliforn 251,08	99 Es Einstein 252,09	100 Fm Ferm 257,10	101 Md Mendelew 258,10	102 No Nobel 259,10	103 Lr Lawrans 262,11		

Rys. 2.3. Układ okresowy pierwiastków. Odpowiednio kolorem niebieskim pokazano stabilne wodorki metali, czerwonym wzorcowe katalizatory wodoru i fioletowym pierwiastki tworzące wodorek w obecności katalizatora.

Absorpcje i desorpcje wodoru w tych materiałach można opisać termodynamicznie za pomocą krzywych PCT (ang. *Pressure-Concentration-Temperature*, Ciśnienie-Koncentracja-Temperatura). Rysunek 2.4. pokazuje izotermy dla typowych wodorków metalu [26, 27]. Przy niskim ciśnieniu i fazie metalicznej (α -faza) stężenie wodoru jest małe. Płaski fragment przedstawia ciśnieniu równowagowe, czyli ciśnienie, w którym współistnieją dwie fazy $\alpha+\beta$. Dopiero po zwiększeniu ciśnienia wodoru występuje punkt krytyczny, w którym następuje przejście fazowe i powstanie β -fazy. Jak można zauważyć wraz ze wzrostem temperatury obserwujemy się wzrost ciśnienia równowagowego, a tym samym wzrost ciśnienia, przy którym powstaje wodorek metalu.



Rys. 2.4. Zależność koncentracji wodoru typowego związku międzymetalicznego w funkcji ciśnienia wodoru. Pokazano przejście od fazy α do β . Obszar współistnienia faz $\alpha+\beta$ rozpoczyna się i kończy w temperaturze krytycznej T_c [26].

W wyniku przejścia fazowego, wodorki metali mogą zaabsorbować duże ilości wodoru pod stałym ciśnieniem. Kinetyka absorpcji/desorpcji wodoru może być modyfikowana poprzez częściowe podstawienie głównego pierwiastka. Niektóre wodorki metali absorbują i desorbują wodór w temperaturze pokojowej i ciśnieniu zbliżonym do ciśnienia atmosferycznego [2–9, 26, 27]. W tabeli 2.2. przedstawiono pierwiastki oraz kilka rodzin interesujących związków międzymetalicznych absorbujących wodór. Wszystkie związki międzymetaliczne składają się z pierwiastka A, który tworzy stabilny wodorek i jednego pierwiastka B, który w ogóle nie reaguje z wodorem lub tworzy niestabilny wodorek. Bardzo często za ten drugi stosuje się Ni, ponieważ doprowadza on do dysocjacji wodoru cząsteczkowego (H_2) na wodór atomowy (H).

Tab. 2.2. Pierwiastki oraz najczęściej spotykane związki międzymetaliczne absorbujące wodór[27].

Typ	Metal	Utworzony wodorek	H ₂ [masa %]	T [°C]	p [bar]
Podstawowy	Pd	PdH _{0.6}	0.56	25	0.02
	Mg	MgH ₂	7.6	327	200
AB	TiFe	TiFeH ₂	1.8	30	2
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3.3	300	1
AB ₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5.5}	3.1	25	10 ⁻⁸
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	1.37	25	2

W związkach wieloskładnikowych reakcja dysocjacji wodoru najczęściej zachodzi w kilku etapach, co oznacza, że wodór jest absorbowany/desorbowany przy różnych ciśnieniach i/lub temperaturach. Również w niektórych przypadkach w trakcie desorpcji materiał ulega zniszczeniu co jest wysoce niepraktyczne. Dlatego lekkie wodorki binarne oferują praktyczne korzyści w stosunku do materiałów kompozytowych [22, 28]. Wodorek magnezu jest jednym z tych wodorków dwuskładnikowych.

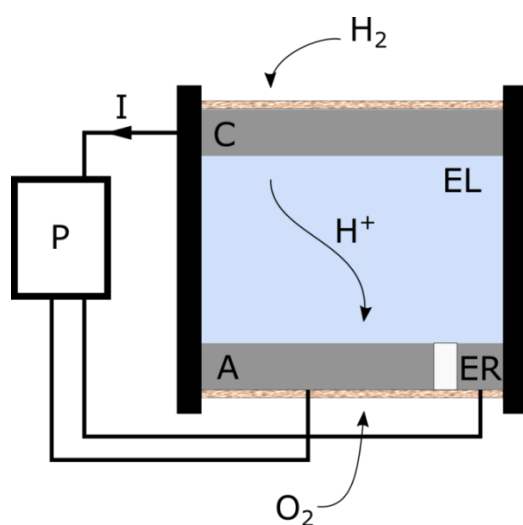
2.5. Technologia detekcji wodoru

Z roku na rok obserwuje się znaczny postęp technologii detekcji wodoru. Jak już wspomniano od 4 do 75 % wodoru w powietrzu tworzy mieszaninę gazu łatwopalnego. Z uwagi na ten fakt, przyszłościowa gospodarka oparta na energii wodorowej będzie musiała zawierać szereg odpowiednich zabezpieczeń przed niepowołanym zapłonem lub wybuchem. Dlatego już teraz ważne są badania prowadzone nad sensorami wodoru, aby w przyszłości wodór na skalę światową mógł być powszechnie wykorzystany jako nośnik energii, transportu i użytku publicznego. Rozdział ten zawiera opis obecnie znanych oraz stosowanych sensorów wodoru opartych o różne metody pomiarowe.

2.5.1. Sensory elektrochemiczne

Jednymi z powszechniej znanych i komercyjnie stosowanych czujników do wykrywania wodoru są czujniki elektrochemiczne. Dzieje się tak za sprawą ich prostoty obsługi, wysokiej czułości oraz ich niezawodności. Przykładowy schemat budowy czujnika elektrochemicznego pokazano na rys. 2.5. Sondy elektrochemiczne

składają się na ogół z konfiguracji dwóch lub trzech elektrod oraz membrany służącej do transportu gazu (H_2). Na powierzchni pierwszej elektrody – katodzie, pokrytej katalizatorem (najczęściej cienką warstwą platyny) wodór ulega utlenianiu. Na drugiej z nich – anodzie zachodzi reakcja redukcji atomów wodoru. W tego typu pomiarach bardzo często stosuje się również tzw. elektrodę referencyjną, której zadaniem jest utrzymanie stałego napięcia odniesienia. Katoda znajduje się w obszarze, w którym dokonuje się pomiaru koncentracji H_2 . Obszar ten oddzielony jest teflonową (PTFE) membraną stanowiącą barierę dyfuzyjną. Chroni ona przed wpływem innych gazów na wynik koncentracji wodoru. Ponadto membrana odgrywa rolę ochronną zarówno przed wysuszeniem jak i wylaniem się elektrolitu.



Rys. 2.5. Schemat elektrochemicznego sensora wodoru, odpowiednio zaznaczono: C – katodę, EL – elektrolit, A – anodę, ER – elektrodę referencyjną, P – potencjometr I – przepływ prądu.

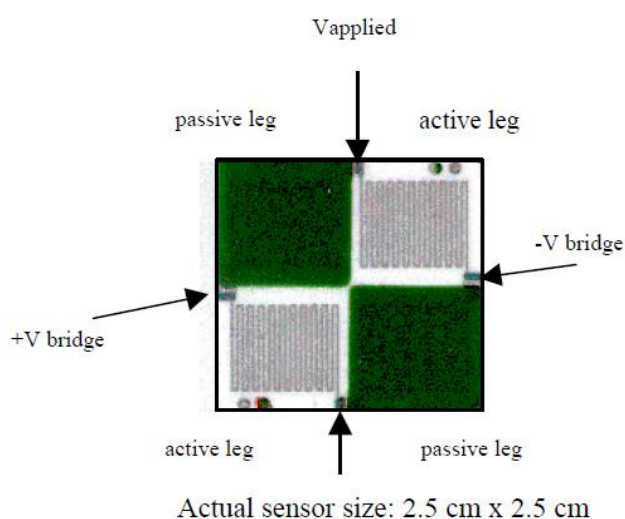
Obecna technologia umożliwia zastosowanie elektrolitu w fazie ciekłej bądź stałej. Jednym z częściej stosowanych elektrolitów jest kwas siarkowy (H_2SO_4) oraz wodorotlenek potasu (KOH). Podstawową rolą elektrolitu jest umożliwienie swobodnej wymiany protonów (zjonizowanego wodoru) pomiędzy katodą i anodą. W zewnętrznym układzie poprzez amperomierz rejestrowane są zmiany natężenia prądu, które są wprost proporcjonalne do koncentracji wodoru.

Oprócz czujników amperometrycznych na rynku dostępne są czujniki potencjometryczne. Działają one przy zerowym prądzie, dlatego określenie koncentracji wodoru odbywa się poprzez pomiary różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami. W tym przypadku koncentracja wodoru nie jest wprost proporcjonalna do mierzonej różnicy potencjałów co przy dużych wartościach stężenia H_2 sprawia, że uzyskana wartość zostaje obciążona dużym błędem pomiarowym. Z uwagi na ten fakt

czujniki amperometryczne, w których koncentracja wodoru zależy liniowo od rejestrowanego prądu są powszechniej stosowane.

2.5.2. Sensory rezystancyjne

Podstawowy mechanizm działania czujnika rezystancyjnego opiera się na absorpcji atomowego wodoru w warstwie palladu. Detekcja wodoru odbywa się poprzez rejestrację zmian oporu elektrycznego warstwy Pd pod wpływem wzrostu stężenia wodoru. Budowę przykładowego rezystancyjnego czujnika palladowego pokazano na rys. 2.6.



Rys. 2.6. Grubowarstwowy czujnik wodoru (TFHS) o wymiarach 2.5×2.5 cm. Widoczne charakterystyczne obszary z rezystorami Pd zawierające dwa obszary aktywne (active leg) oraz dwa obszary pasywne (passive leg) z borokrzemianem [29].

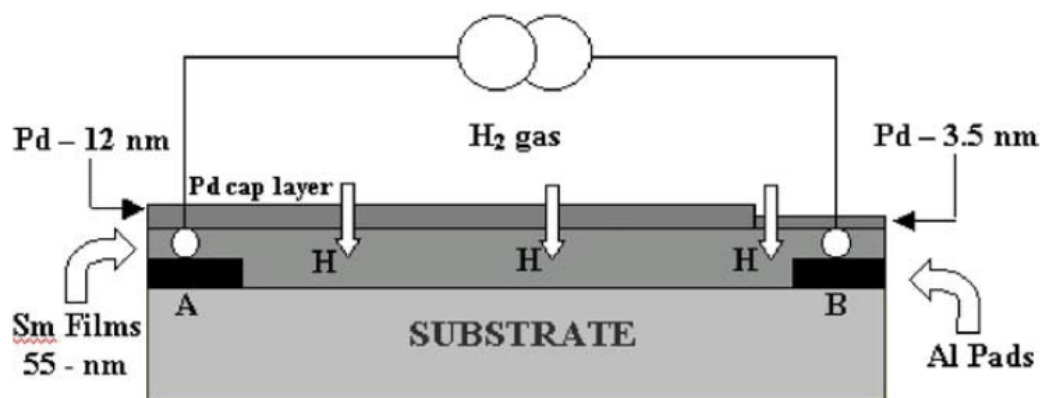
Konstrukcja oparta jest o obwód z mostkiem Wheatstone'a, w którym można wyróżnić trzy warstwy uzyskane na ceramicznym podłożu. Warstwa:

- (1) składa się z elementów przewodzących, niezbędnych do połączenia rezystorów palladowych. Ponadto punkty przewodzące umożliwiają podłączenie zasilania oraz rejestrację sygnału napięciowego,
- (2) cztery rezystory palladowe,
- (3) warstwy pasywne tworzących nieprzepuszczalną barierę dla wodoru do dwóch z czterech rezystorów palladowych. Tego typu rozwiązanie kompensuje wpływ zakłóceń powstających w skutek zmian temperatury [29].

Czujnik pokazany na rys. 2.6. został przetestowany w różnorodnych warunkach, między innymi w środowisku suchym jak i wilgotnym. Przeprowadzone badania potwierdziły zdolność wykrycia wodoru dla koncentracji w przedziale od 0.5 do 30 %

i temperaturze od 0 do 200 °C. Ponadto, jego zaletą jest mała podatność na zakłócenia wywołane obecnością węglowodorów. Znaczną poprawę właściwości czujników rezystancyjnych można uzyskać stosując dodatkową warstwę katalityczną lub stopy palladu. Na przykład warstwa stopowa Pd–Ni pozwala na zwiększenie zakresu pomiarowego dla większych koncentracji wodoru. Innym rozwiązaniem jest dodatkowa warstwa w postaci Mg lub Ni pokryta Pd co umożliwia pomiar stężeń wodoru na poziomie kilku ppm (ang. *parts per million* – liczba części na milion)[29].

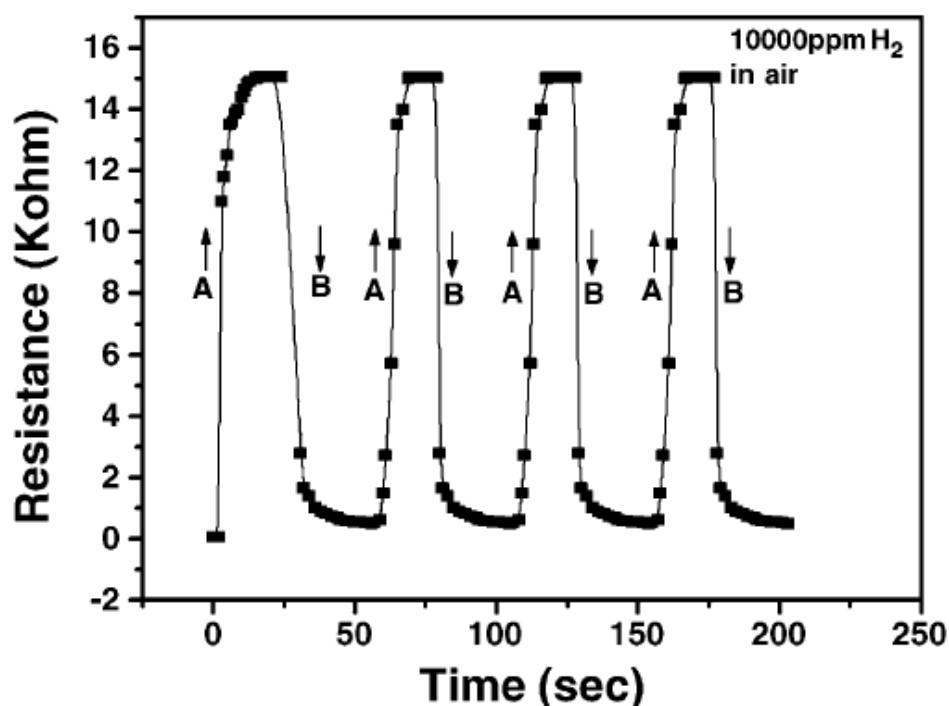
Odkrycie zmian właściwości optycznych i elektrycznych cienkowarstwowych metali ziem rzadkich pod wpływem absorpcji wodoru zapoczątkowały badania tych materiałów do potencjalnych zastosowań technologicznych. Między innymi znane są już sensory rezystancyjne oparte na itrze czy też samarze [30]. Rys. 2.7. przedstawia schemat czujnika, w którym zastosowano cienką warstwę 55 nm samaru zabezpieczoną przed utlenianiem warstwą 12 nm–Pd. Ponieważ pallad w czasie absorpcji pozostaje metaliczny to prąd głównie płynie przez tą warstwę. Dlatego w celu zaobserwowania wzrostu rezystancji w Sm podczas absorpcji wodoru na podłoże naniesiono warstwę aluminium z kontaktem miedzanym. Fragment z cienką warstwą 3.5 nm–Pd wpływa na dużą zmianę oporu warstwy przez co zaobserwowano zmiany rezystancji w Sm.



Rys. 2.7. Schemat czujnika wodoru opartego na warstwie Sm pokrytej warstwą Pd. Punkty A i B stanowią aluminiowe kontakty elektryczne. Dysocjacja wodoru w warstwie Pd powoduje przenikanie atomowego wodoru do wnętrza Sm [30].

Czas odpowiedzi tego typu sensora dla wodoru o stężeniu 10000 ppm to zaledwie 6 s, przy czym dla 200 ppm wynosi już 30 s. Proces desorpcji wodoru następuję w sposób dynamiczny w zaledwie 2 s.

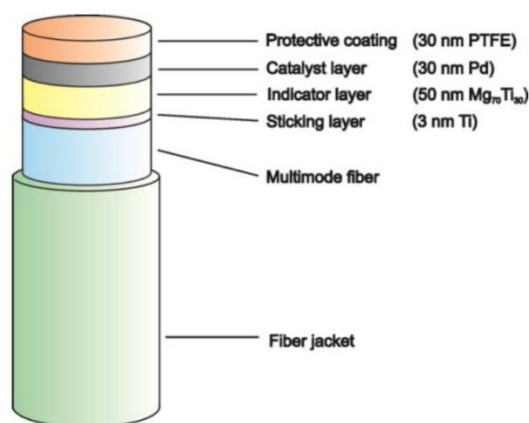
Na rys. 2.8. pokazano wykres cykliczności. Z przeprowadzonych procesów absorpcji/desorpcji wodoru wynika, że czujnik rezystancyjny oparty na Sm wykazuje odpowiednią do powszechnych zastosowań cykliczność. Autorzy pracy [30] potwierdzają, że czujnik może wykryć najmniejsze stężenia wodoru lecz jego podstawową wadą jest dłuższy czas odpowiedzi gdy jego powierzchnię aktywną pokrywa woda.



Rys. 2.8. Cykle absorpcji (A) oraz desorpcji (B) dla sensora opartego na cienkiej warstwie Sm [30].

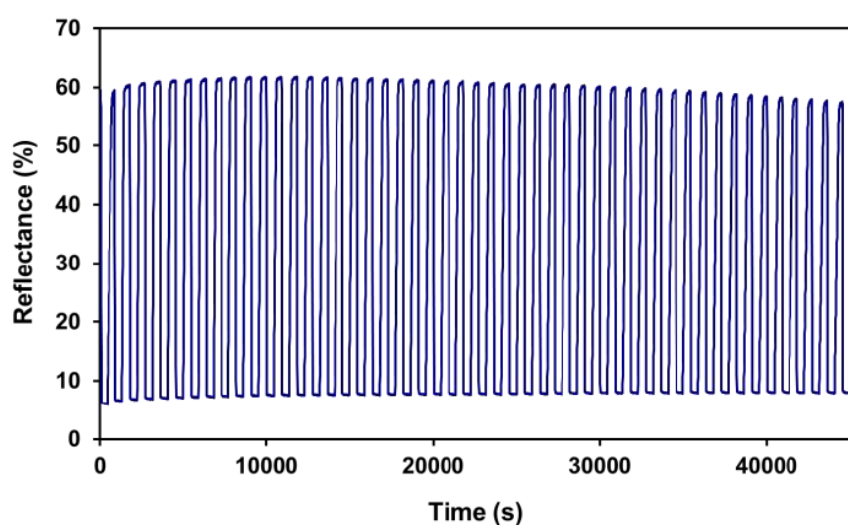
2.5.3. Sensory optyczne

Jako detektor wodoru można zastosować optyczny czujnik składający się z włókna szklanego z osadzoną cienką warstwą wskaźnika wodorowego Mg-Ti (rys. 2.9.) [31]. Detekcja opiera się na zjawisku odbicia od warstwy wskaźnikowej światła dostarczonego przez drugi koniec. Fotodetektor sprzężony z rozdzielaczem wiązki rejestruje zmiany odbicia. Oprócz spadku odbicia podczas wodorowania nieznacznie wzrasta przepuszczalność warstwy Mg-Ti. Efekt ten pozwala na optymalizację odbicia za pomocą interferencji przy użyciu palladowej metalicznej warstwy wierzchniej o określonej grubości. W takiej konfiguracji warstwa wierzchnia pozostaje metaliczna w trakcie absorpcji wodoru. Ponadto warstwa Pd działa jako katalizator, który dysocjuje wodór cząsteczkowy na wodór atomowy, umożliwiając dyfuzję wodoru do warstwy docelowej Mg-Ti.



Rys. 2.9. Układ światłowodowego czujnika wodoru typu mikro-lustra na bazie wodorków metali [31].

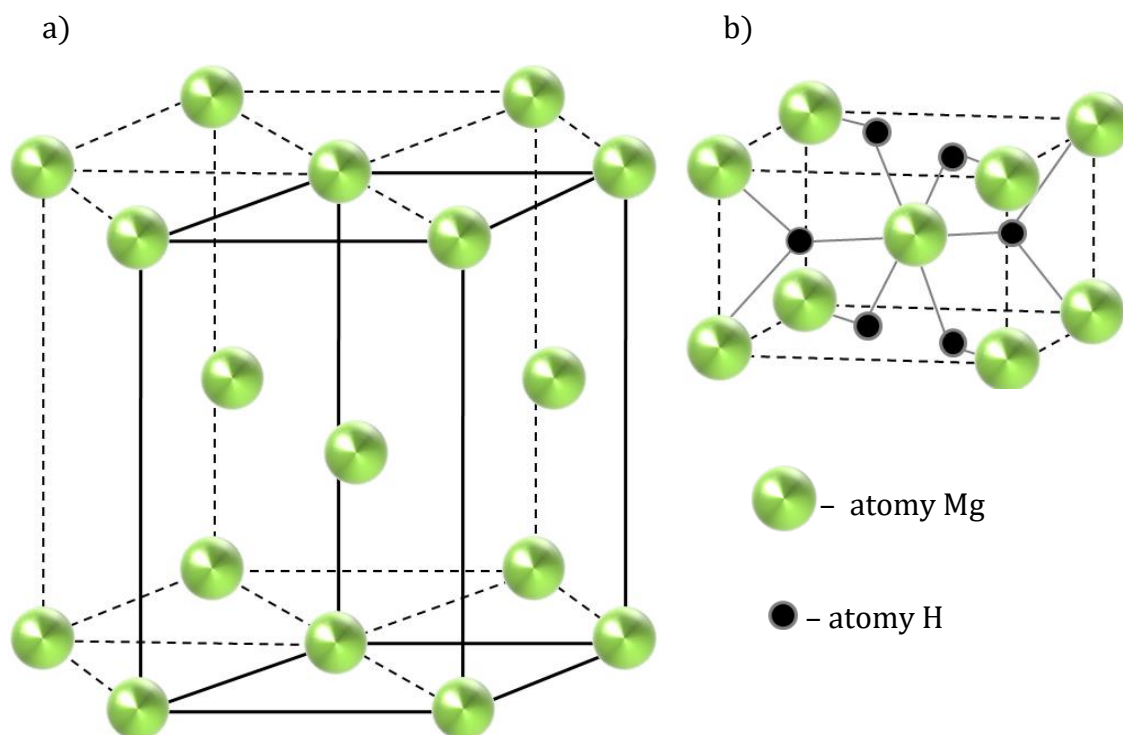
Na rys. 2.10. pokazano pierwsze 50 cykli absorpcji/desorpcji wodoru detektora składającego się z 50 nm warstwy stopowej $Mg_{70}Ti_{30}$. Do celów aplikacyjnych próg wykrywania wodoru wynosi około 10 % dolnego punktu palności w powietrzu (4 % H_2 w powietrzu) [22, 31]. Dlatego w trakcie pomiarów zastosowano stężenie wodoru na poziomie 0.4 %. Przedstawiona konstrukcja detektora światłowodowego pozwala na lokalny pomiar wodoru z dala od centrum sterowania i odczytu. Takie rozwiązanie zapewnia niewielki wpływ czujnika na środowisko pracy oraz zmniejsza ryzyko iskrzenia. Ponadto poprzez nałożenie powłoki na bazie PTFE na górną powierzchnię warstwy Pd, detektor staje się mniej wrażliwy na zanieczyszczenie powierzchni katalizatora. Powłoka ta chroni również warstwy przed degradacją wywołaną poprzez wilgoć, co znacznie wydłuża żywotność sensorów [31].



Rys. 2.10. Natężenie światła odbitego podczas pierwszych 50 cykli absorpcji/desorpcji wodoru przy użyciu sensora światłowodowego z wskaźnikową warstwą stopową 50 nm $Mg_{70}Ti_{30}$, zabezpieczoną warstwą 30 nm-Pd. Absorpcję prowadzono przy przepływie 450-250 ml/min mieszaniny gazu $Ar + 0,4 \% H_2$, natomiast desorpcję przy przepływie 450-250 ml/min $Ar + 20\% O_2$ [31].

2.6. Wodorek magnezu

Na rys. 2.11. przedstawiono heksagonalną strukturę Mg o bazie: $000\ (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ i wypełnieniu 74 %. Magnez zalicza się do grupy przestrzennej $P6_3/mmc$ [32]. Parametry komórki elementarnej przedstawione zostały w tabeli 2.3.

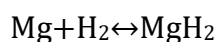


Rys. 2.11. (a) Struktura A3 magnezu oraz (b) fazy MgH_2 [33,34].

Tab. 2.3. Podstawowe parametry komórki elementarnej dla Mg (w nawiasie dla fazy MgH_2) [32,33].

Parametry komórki elementarnej Mg oraz fazy (MgH_2)					
a_0	$b_0 = a_0$	$c_0 \neq a_0$	α	β	γ
3.2093 Å	3.2093 Å	5.2103 Å	90°	90°	120°
(4.517 Å)	(4.517 Å)	(3.020 Å)	90°	90°	90°

Proces reakcji magnezu i wodoru, można opisać równaniem:



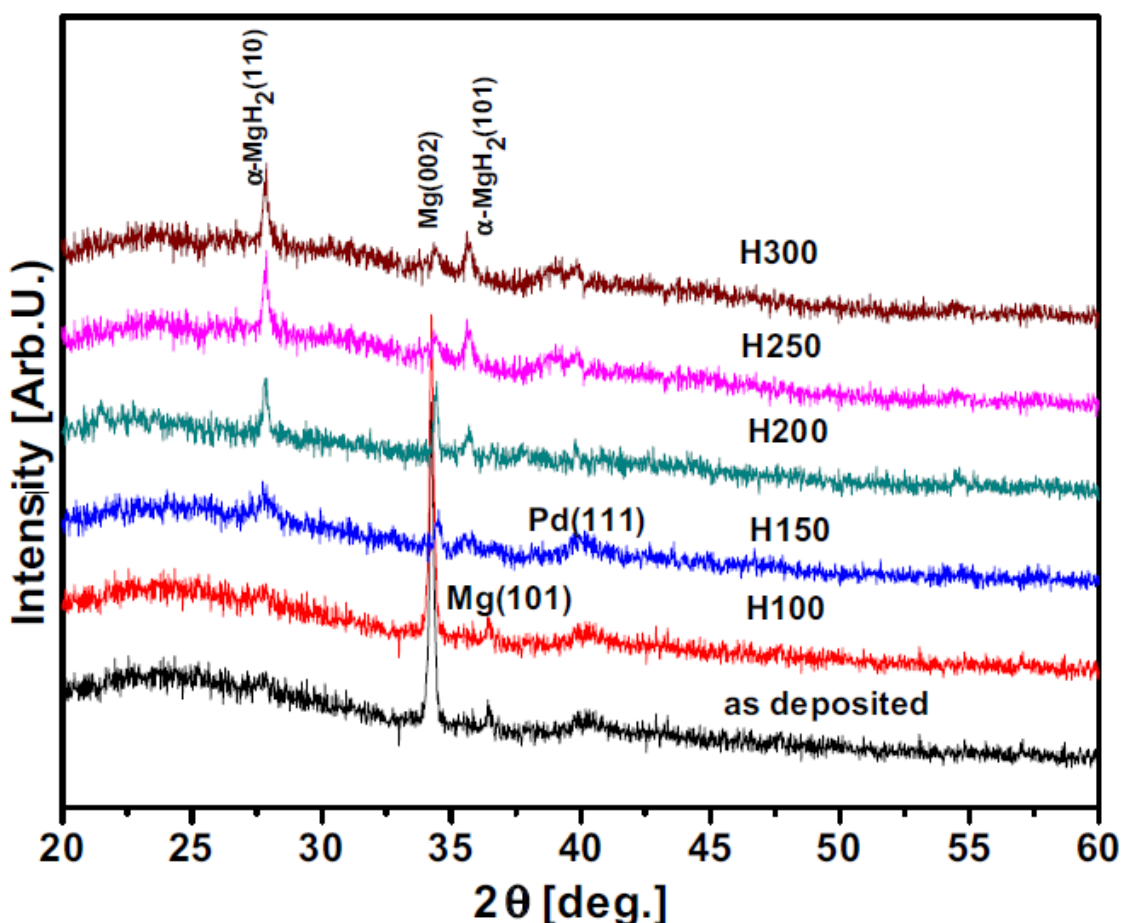
Standardowa entalpia tworzenia MgH_2 wynosi -76 kJ/mol a jego gęstość 1.45 g/cm³ [35]. W temperaturze pokojowej MgH_2 ma tetragonalną komórkę elementarną ze stałymi sieciowymi $a = 4.518$ Å i $c = 3.021$ Å, i grupę przestrzenną $P4_2/mnm$ [34]. Powoduje to, że powierzchnia (110) ma najniższą energię wiązania

wodoru, która z obliczeń DFT wynosi w przedziale od 1.2 do 1.5 eV/H₂ [36]. Zarówno eksperymentalnie [37], jak i teoretycznie [33] pokazano, że na stabilność MgH₂ może wpływać wielkość ziarna. Jednak w celu znacznego zmniejszenia entalpii tworzenia konieczne byłoby zmniejszenie rozmiaru ziarna poniżej 1.3 nm [33, 36].

Jak wspomniano wyżej, w temperaturze pokojowej MgH₂ posiada strukturę tetragonalną rutylu i entalpię tworzenia -76 kJ/mol (-0,79 eV). Jak wynika z obliczeń teoretycznych możliwe jest występowanie metastabilnej fazy MgH₂ o niższej entalpii tworzenia, na przykład w strukturze anatytu [36]. Obecnie, eksperymentalne metastabilne fazy tego typu nie zostały jeszcze zidentyfikowane. Dlatego większość badań eksperymentalnych w celu poprawy kinetyki absorpcji/desorpcji wodoru ukierunkowanych jest na domieszkowanie lub zastosowanie dodatkowych warstw katalitycznych.

Teoretyczna grawimetryczna pojemność magazynowania wodoru w czystym Mg wynosi 7.6 % wag. Wartość ta jest kilka razy większa niż w przypadku innych materiałów zdolnych do absorpcji wodoru. Jednak barierą ograniczającą potencjalne zastosowania jest zbyt wolna kinetyka absorpcji i desorpcji wodoru w magnezie.

Jednym ze sposobów poprawy kinetyki absorpcji wodoru jest zastosowanie warstwy katalitycznej np. Ni, Pd [38]. Praca [39] poświęcona została badaniom strukturalnym cienkich warstw Mg o grubości około 1000 nm pokrytych warstwą Pd o grubości 10 nm. Na podstawie pomiarów XRD (ang. *X-ray diffraction* – dyfrakcja rentgenowska) w temperaturze pokojowej potwierdzono teksturę hcp-Mg (002) (rys. 2.12.) dla cienkich warstw magnezu przed wodorowaniem (as deposited). Można również zauważyć mały pik od warstwy palladu fcc-Pd (111). Po wodorowaniu próbek w temperaturze od 100 °C (widmo H100) do 300 °C (widmo H300) pik (002) od metalicznego magnezu stopniowo zanika i pojawiają się refleksy (110) i (101) od fazy tetragonalnej α-MgH₂. Średnia wielkość ziarna dla wodorku magnezu (MgH₂) wynosiła 10, 26, 38 i 39 nm odpowiednio dla próbek H150, H200, H250 i H300 [39]. Pozycje pików pochodzących od wodorków MgH₂ (110) i (101) są o 0.29% i 0.12% niższe w porównaniu z danymi referencyjnymi co wskazuje na obecność odkształcenia [38,40]. Podobne rezultaty uzyskano w pracy [41].



Rys. 2.12. Widma XRD uzyskane dla warstw Mg o grubości około 1000 nm pokrytych warstwą Pd o grubości 10 nm przed absorpcją oraz po absorpcji wodoru [39].

Absorpcję wodoru w warstwie Pd/Mg można podzielić na cztery etapy:

- (1) Cząsteczki H_2 adsorbowane są najpierw na powierzchni Pd,
- (2) Na powierzchni Pd wodór cząsteczkowy ulega dysocjacji na wodór atomowy H,
- (3) Atomy H dyfundują z powierzchni Pd do Mg, obserwuje się wzrost objętości Mg,
- (4) Formowanie się fazy MgH_2 .

Głównymi przyczynami wpływającymi na wolną kinetykę absorpcji i desorpcji wodoru jest łatwo tworzący się tlenek na powierzchni Mg oraz powstające tzw. błony wodorotlenkowe co znacząco utrudnia proces absorpcji/desorpcji wodoru [42]. W celu poprawy kinetyki oraz zabezpieczeniu przed występującymi efektami powierzchniowymi stosuje się warstwę zabezpieczającą Pd, która ponadto pełni rolę katalizatora wodoru [38, 39].

2.7. Cienkie warstwy magnezowe i wielowarstwy

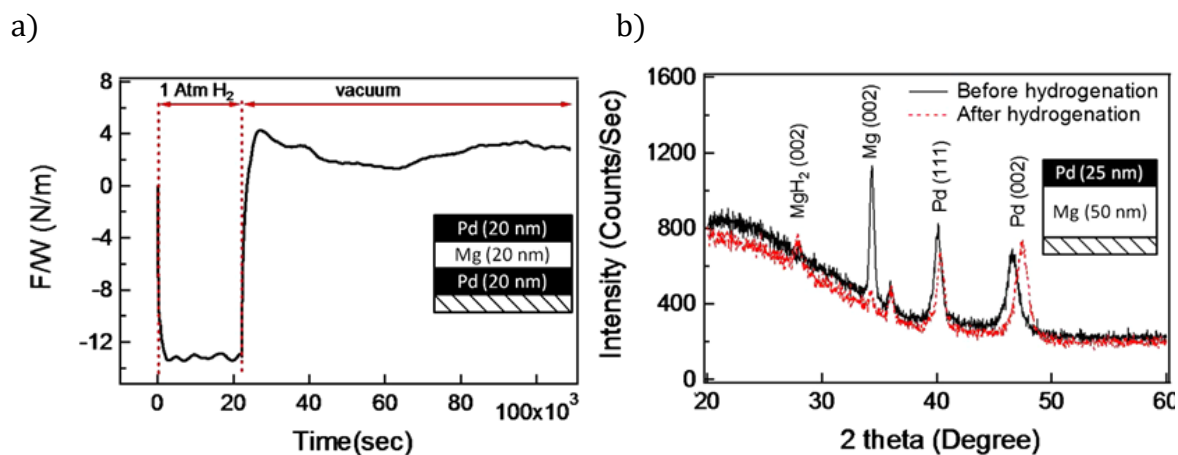
Możliwość modyfikacji i wpływ na procesy termodynamiczne materiałów zdolnych do magazynowania wodoru zwiększa potencjalną listę materiałów, które mogą sprostać wymogom aplikacyjnym. Wodorek magnezu stanowi jeden z atrakcyjniejszych pierwiastków zdolnych do magazynowania wodoru. Może on zaabsorbować nawet do 7.6 % wag. wodoru, ponadto proces ten jest w dużym stopniu odwracalny. Dodatkowo Mg jest jednym z częściej występujących pierwiastków w skorupie ziemskiej, stanowi on bowiem ok. 2.74 % jej składu. Barierą ograniczającą jego potencjalne zastosowanie np. jako szybkie okna, sterowane lustra lub sensory wodoru jest powolna kinetyka absorpcji/desorpcji wodoru w temperaturze pokojowej [2].

Zmianę struktury cienkich warstw Mg z pokryciem Pd pod wpływem absorpcji wodoru opisano w pracach [39] i [38]. Qu i inni [43] badali kinetykę wodorowania w cienkich warstwach Pd/Mg i Pd/Mg/Pd zarówno metodą elektrochemiczną jak i z fazy gazowej. Stwierdzono, że kinetyka wodorowania uległa poprawie w trójwarstwach Pd/Mg/Pd [43]. Rola morfologii w temperaturze desorpcji wodoru została opisana w pracy [44]. Wyniki pokazały, że cieńsze warstwy MgH_2 desorbowały wodór w niższej temperaturze niż warstwy grubsze [44]. Został również potwierdzony efekt stopowy na interfejsie Pd–Mg podczas absorpcji wodoru w temperaturze 200 °C. Fazy Mg_6Pd i Mg_5Pd_2 wykryto w pobliżu interfejsu Pd–Mg [45]. Poprawę właściwości cyklu wodorowania w wielowarstwach opartych na Mg poprzez naniesienie dodatkowej warstwy Cr lub V opisano w pracy [46]. Ponadto właściwości wodorowania trójwarstw Pd/Mg/Pd można poprawić poprzez naniesienie warstwy Al pomiędzy warstwami Mg i Pd [47].

2.7.1. Mg/Pd

Grupa naukowców z Holandii pod kierunkiem R. Griessena zaobserwowała znaczny wzrost ciśnienia równowagowego wodoru (około 200 razy) dla cienkich warstw Mg pokrytych warstwą Pd [6, 48–50]. Wzrost ten powiązano z naprężeniami występującymi w warstwie Mg wynikającymi ze zmian jej objętości podczas wodorowania. Bezpośredni wpływ na zmianę ciśnienia może mieć górna warstwa Pd, która blokuje powstające zmiany w płaszczyźnie. Z drugiej strony analiza wpływu energii odkształceń na ciśnienie równowagowe pokazuje, że energia odkształceń jest

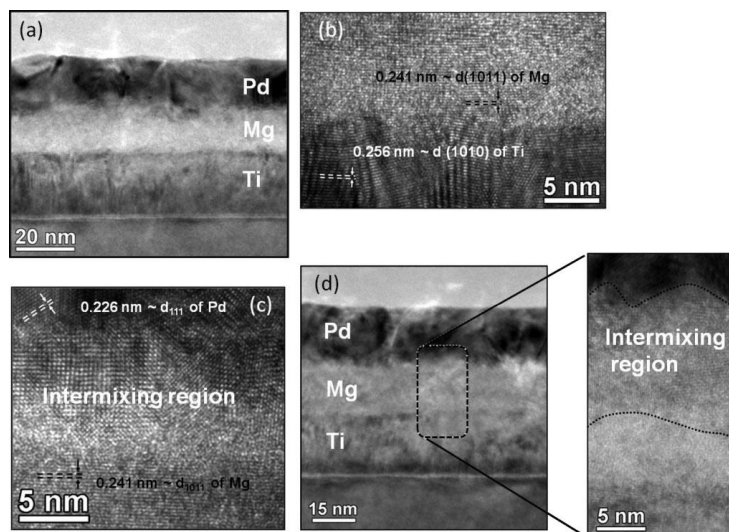
na tyle mała, że nie powinna diametralnie wpływać na wzrost ciśnienia równowagowego. W pracy [2] wykazano, że tego typu zmiany ciśnienia nie są fizycznie uzasadnione wpływem naprężeń w cienkiej warstwie MgH_2 .



Rys. 2.13. (a) Zależność siły powierzchniowej w funkcji czasu w atmosferze próżni oraz pod ciśnieniem 1 atmosfery H_2 . Pomiar wykonano dla cienkiej trójwarstwy 20 nm-Pd/20 nm-Mg/20 nm-Pd. (b) Widmo dyfrakcji rentgenowskiej dla cienkiej warstwy 50 nm Mg pokrytej 20 nm Pd, przed i po wodorowaniu w $T=363\text{ K}$ i ciśnieniu 1.6 atm H_2 [2].

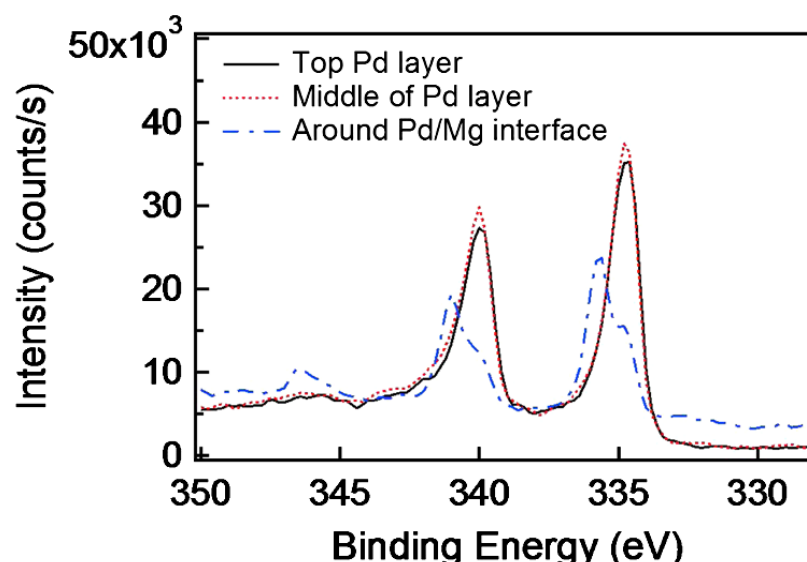
Trójwarstwy 20 nm-Pd/20 nm-Mg/20 nm-Pd i dwuwarstwy 25 nm-Pd/50 nm-Mg otrzymano metodą rozpylania magnetronowego w komorze UHV. Rys. 2.13. (a) pokazuje wykres siły w stosunku do szerokości (F/W) podczas wodorowania przy ciśnieniu 1 atm H_2 oraz podczas desorpcji w próżni. Pomiar wykonano dla cienkiej trójwarstwy Pd/Mg/Pd (grubość każdej z warstw wynosiła 20 nm). W trakcie absorpcji wodoru zaobserwowano po czasie około 1 min odkształcenie w warstwie MgH_2 dające naprężenie wynoszące około 700 MPa. Według autorów pracy [2] wartość naprężeń jest za mała aby miała związek ze zwiększeniem ciśnienia równowagowego. Prawdopodobnie, naprężenia pochodzą od warstwy Pd, która znacznie szybciej absorbuje wodór (1 min) niż ma to miejsce w warstwie Mg, w której zachodzi powolne (wielogodzinne) przejście Mg do fazy MgH_2 [2]. Na przykład czas wymagany do utworzenia wodorku przez 20 nm Mg zajmuje około 1 godzinę przy ciśnieniu wodoru 5.5 bara i temperaturze 120 °C. [51]. Co więcej, również i po tym czasie nie zaobserwowano dalszej zmiany występujących naprężeń. Wyniki badań XRD pokazane na rys. 2.13. (b) pokazują również, że parametry sieciowe w MgH_2 nie ulegają zmianie, podczas gdy dla Pd obserwuje się przesunięcie pików w kierunku wyższych wartości kątów, co świadczy o tworzeniu się fazy β -Pd. Oznacza to, że zmiana objętości związana z tworzeniem się wodorku nie ma wpływu na występowanie naprężeń

w docelowej fazie MgH_2 . Dlatego dotychczasowy mechanizm wskazujący na dużą rolę naprężeń w warstwie Mg w trakcie absorpcji wodoru staje się mało prawdopodobny [2]. W związku z powyższym wzrost ciśnienia równowagowego wodoru w cienkiej warstwie Mg wymaga innego wyjaśnienia fizycznego.



Rys. 2.14. (a) Obraz TEM przekroju poprzecznego dla próbki Pd/Mg/Ti. (b) Obraz HRTEM interfejsu Mg/Ti w (a). (c) Obraz HRTEM interfejsu Pd/Mg w (a). (d) Przekrój poprzeczny dla próbki Pd/Mg/Ti po procesie wygrzewania. Liniami przerywanymi zaznaczono obszar interfejsu [2].

Bardziej prawdopodobnym źródłem wzrostu ciśnienia równowagowego jest energia chemiczna związana z interfejsem Mg–Pd. Na rys. 2.14. pokazano obrazy uzyskane metodą HRTEM (ang. *High-resolution transmission electron microscopy* – wysoko rozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa). Obrazy te umożliwiają identyfikację interfejsu pomiędzy Pd i Mg. Grubość warstwy mieszanej przed wygrzewaniem wynosi około 5 nm, a po wygrzewaniu wartość ta wzrosła do około 10 nm, jak pokazano na rys. 2.14. (c) i (d). Uzyskane obrazy wskazują na ostry interfejs pomiędzy warstwami Ti a Mg. Przy pomocy rentgenowskiej spektroskopii fotoemisyjnej XPS dodatkowo potwierdzono efekt stopowy na interfejsie Pd–Mg (rys. 2.15.). Pomiary XPS natężenia pików Pd-3d w funkcji głębokości trawienia pokazały, że energia wiązania pików Pd-3d_{5/2} górnej warstwy Pd mierzona dla atomów leżących na powierzchni różni się od energii wiązania zmierzonej dla atomów Pd leżących w obszarze interfejsu. Powyższy wynik potwierdza tworzenie się w obszarze interfejsu warstwy stopowej Pd–Mg [2] w czasie procesu nanoszenia.



Rys. 2.15. Widmo XPS piku Pd-3d w trójwarstwie Ti/Mg/Pd dla różnych pozycji w warstwie palladu [2].

W ten sposób w czasie absorpcji powstaje obszar destabilizacji wodorku, który wpływa na reakcję termodynamiczną [52]. W konsekwencji wpływa to na podwyższenie ciśnienia równowagowego wodoru i kinetykę absorpcji. Z drugiej zaś strony warto wspomnieć, że w litym magnezie absorpcja wodoru zachodzi tylko w podwyższonej temperaturze i przy wysokim ciśnieniu. Zastosowanie warstwy palladu znacząco obniżyło zarówno temperaturę jak i ciśnienie potrzebne do utworzenia fazy MgH_2 .

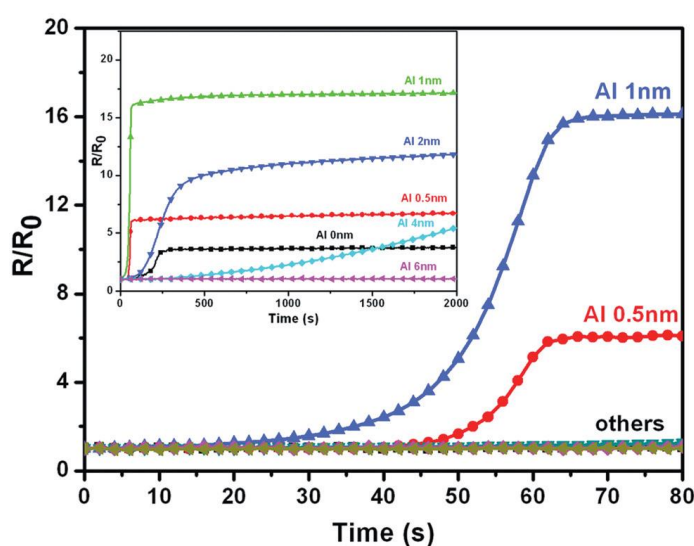
2.7.2. Mg/Al/Pd

Ze względu na niską cenę magnez stanowi bazę do tworzenia nowych materiałów wodorowych do zastosowań komercyjnych. Dlatego wielu naukowców stara się poprawić szybkość absorpcji wodoru poprzez zmniejszenie bariery dyfuzyjnej. Na przykład, stosuje się odpowiednie katalizatory lub nowe materiały nanokompozytowe [53, 54].

W porównaniu z materiałami litymi czy nanokompozytami cienkie warstwy mają wiele oczywistych zalet, między innymi takich jak możliwość modyfikacji struktury krystalicznej lub termodynamiki wodorowania [55]. Dlatego prowadzone są różne badania w celu poprawy absorpcji wodoru w cienkich warstwach na bazie Mg [56–58]. Badania wykazały, że możliwa jest poprawa kinetyką absorpcji i desorpcji wodoru w warstwach na bazie magnezu. [43, 59]. Wiadomo, że własności wodorowania cienkich warstw można znacznie modyfikować przez tworzenie stopu Mg z metalem

przejściowym 3d [53]. Z drugiej strony w literaturze rzadko spotyka się doniesienia odnośnie modyfikacji własności wodorowania przy pomocy pierwiastków lekkich. W porównaniu z metalami przejściowymi, są one znacznie tańsze a tym samym atrakcyjniejsze, jeżeli chodzi o potencjalne zastosowanie. Dotychczasowe eksperymenty na bazie Mg były prowadzone przeważnie w podwyższonych temperaturach, podczas gdy do celów aplikacyjnych cienkie warstwy powinny charakteryzować się szybką kinetyką absorpcji/desorpcji w temperaturze pokojowej lub nieco wyższej [60, 61]. Materiał charakteryzujący się tego typu własnościami z pewnością znalazłby zastosowanie jako „przełączalne lustro”. Dodatkowo, podczas absorpcji i desorpcji wodoru zachodzą znaczące zmiany oporu elektrycznego [62, 63], co jest istotne w zastosowaniach jako czujniki wodoru lub energooszczędne okna [64, 65].

Praca [8] poświęcona została eksperymentalnym badaniom dotyczącym procesu wodorowania w cienkich warstwach Pd/d_{Al}-Al/Mg dla różnych grubości międzywarstwy aluminium. Cienkie warstwy uzyskano na podłożach Si (110) oraz szklanych metodą stałoprądowego rozpylania magnetronowego. W pierwszym etapie uzyskano warstwę 100 nm-Mg, następnie odpowiednio warstwę Al (0.5 nm, 1 nm, 2 nm, 4 nm, 6 nm). Jako ostatnią, górną warstwę naniesiono Pd. Pełni ona zarówno rolę ochronną przed utlenianiem Mg jak i umożliwia dysocjację wodoru, czyli rozpad postaci cząsteczkowej (H₂) na atomową (H).



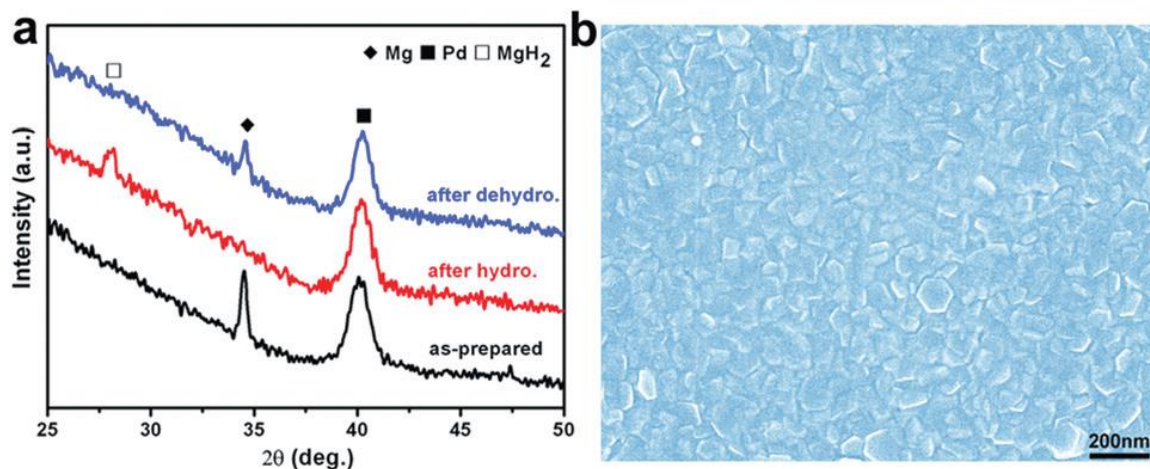
Rys. 2.16. Względne zmiany oporu elektrycznego (R/R_0) w funkcji czasu absorpcji H_2 dla cienkich warstw Pd/Al/Mg o zmiennej grubości międzywarstwy aluminium. Wewnętrzny wykres pokazuje pomiar w dłuższym okresie czasu. Badania prowadzone były pod ciśnieniem wodoru ok. 1000 mbar i temperaturze pokojowej [8].

Proces absorpcji/desorpcji rejestrowany został bezpośrednio poprzez pomiar zmian oporu elektrycznego metodą czteropunktową oraz pomiary transmitancji optycznej. Absorpcję wodoru przeprowadzono w temperaturze 298 K i ciśnieniu 1 bara, natomiast desorpcja odbywała się w powietrzu w zakresie temperatur 298–343 K.

Zmiany oporu w funkcji czasu absorpcji wodoru pozwalają określić kinetykę procesu [66]. Zmiany rezystancji R/R_0 , dla cienkich warstw Pd/d_{Al}-Al/Mg pokazano na rys. 2.16. przy czym wartość R_0 odpowiada początkowej rezystancji warstwy metalicznej. Wszystkie próbki za wyjątkiem warstwy z 6 nm-Al wykazywały znaczny wzrost względnej rezystancji w trakcie wodorowania. Trójwarstwy Pd/d_{Al}-Al/Mg w porównaniu z warstwą podwójną Pd/Mg, wykazywały znaczny wzrost kinetyki absorpcji w temperaturze pokojowej. Szczególną poprawę kinetyk absorpcji wodoru zaobserwowano dla próbki z 1 nm-Al. Zaledwie po ok. 65 s wodorowania opór wzrósł 16 krotnie. Nasycenie się próbki sugeruje, że powstała docelowa faza MgH₂ [8]. W przypadku próbki z 6 nm-Al wartość rezystancji nie uległa zmianie nawet po 30 minutach [8]. Wyjaśnienie tak znaczącej poprawy kinetyki wodorowania, szczególnie w temperaturze pokojowej, po wprowadzeniu ultracienkiej warstwy Al jest niejednoznaczne. Autorzy [8] sugerowali, że międzywarstwa Al ogranicza interdyfuzję na interfejsie Pd-Mg. Z drugiej strony w pracy [43] pokazano, że efekt stopowy na interfejsie Pd-Mg może prowadzić do poprawy kinetyki absorpcji wodoru. Dlatego ciekawym wyzwaniem byłoby oszacowanie rzeczywistego profilu interfejsów w cienkich warstwach Pd/Mg i Pd/Al/Mg.

W celu potwierdzenia absorpcji wodoru wykonano pomiary dyfrakcji rentgenowskiej XRD. Wyniki badań zostały przedstawione w podpunkcie (a) na rys. 2.17. Intensywne piki dyfrakcyjne dla kąta 40° odpowiadają refleksowi Pd (111). Dla próbki z międzywarstwą 1 nm-Al zarejestrowano intensywny pik około 34,6° co wskazuje na fakt, że warstwa Mg rośnie w strukturze hcp z teksturą (002). Po wodorowaniu w temperaturze 298 K po czasie 5 godzin, pik pochodzący od Mg w pozycji (002) zanika. Pojawił się nowy pik dla 28,4° co wskazuje na powstanie fazy MgH₂ (110). Po procesie desorpcji zanika pik pochodzący od diwodorku magnezu i ponownie pojawia się pik od Mg (002). Na podstawie badań dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) można wnioskować, że cykl absorpcji i desorpcji wodoru jest procesem

odwracalnym. Rys. 2.17. (b) przedstawia obraz z mikroskopu SEM (ang. *Scanning Electron Microscope* – skaningowy mikroskop elektronowy).



Rys. 2.17. (a) Widma XRD uzyskane dla próbki z 1 nm-Al przed wodorowaniem, po absorpcji oraz desorpcji wodoru, (b) Obraz SEM dla trójwarstwy Pd/Al/Mg [8]. Wyznaczony średni rozmiar ziarna wynosił 80 nm.

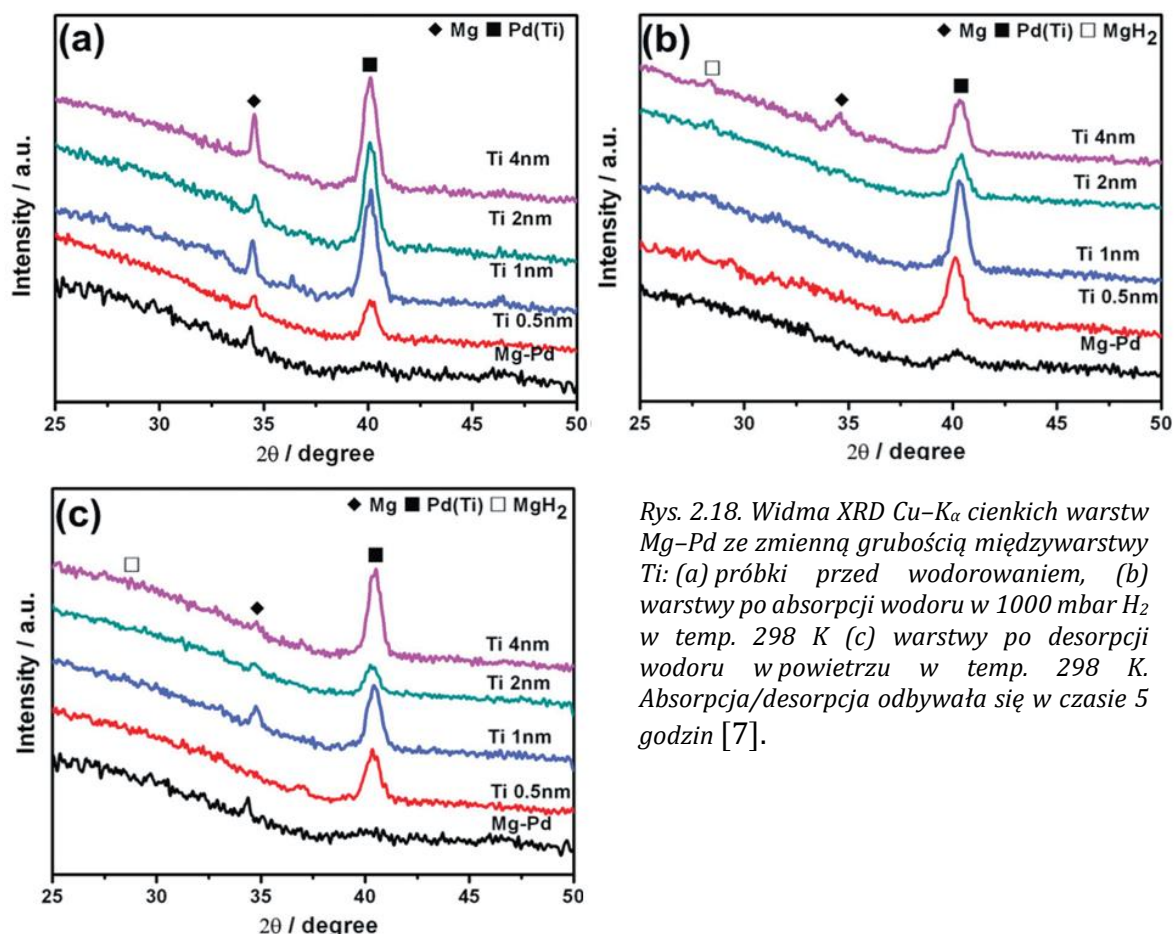
Próbki po preparatyce wykazywały charakter metaliczny, z wartością transmisji bliskiej zero. Po absorpcji wodoru pod ciśnieniem 1 bara w czasie 5 godzin, transmitancja wszystkich próbek wzrosła. Bezpośrednio powiązane jest to z tworzeniem się nowej fazy MgH_2 . Z powodu różnych wartości transmitancji warstw nie można jednoznacznie stwierdzić, że wodorek magnezu utworzył się w całej objętości próbek dla każdej grubości międzywarstwy aluminium, z wyjątkiem trójwarstwy z $d_{\text{Al}} = 1$ nm. Dlatego trójwarstwa 10 nm-Pd/1 nm-Al/100 nm-Mg, posiadająca najlepsze własności optyczne oraz elektryczne w temperaturze pokojowej może znaleźć potencjalnie zastosowanie jako czujnik wodoru lub przełączalne lustro [8].

2.7.3. Mg/Ti/Pd

Cienkie trójwarstwy Mg/ d_{Ti} -Ti/Pd ($d_{\text{Ti}} = 0.5; 1; 2; 4$ nm) zostały uzyskane metodą rozpylania magnetronego DC. Parametry nanoszenia warstw były zbliżone do tych omówionych dla trójwarstw Mg/ d_{Al} -Al/Pd. Dokładne szczegóły opisano w pracy [7].

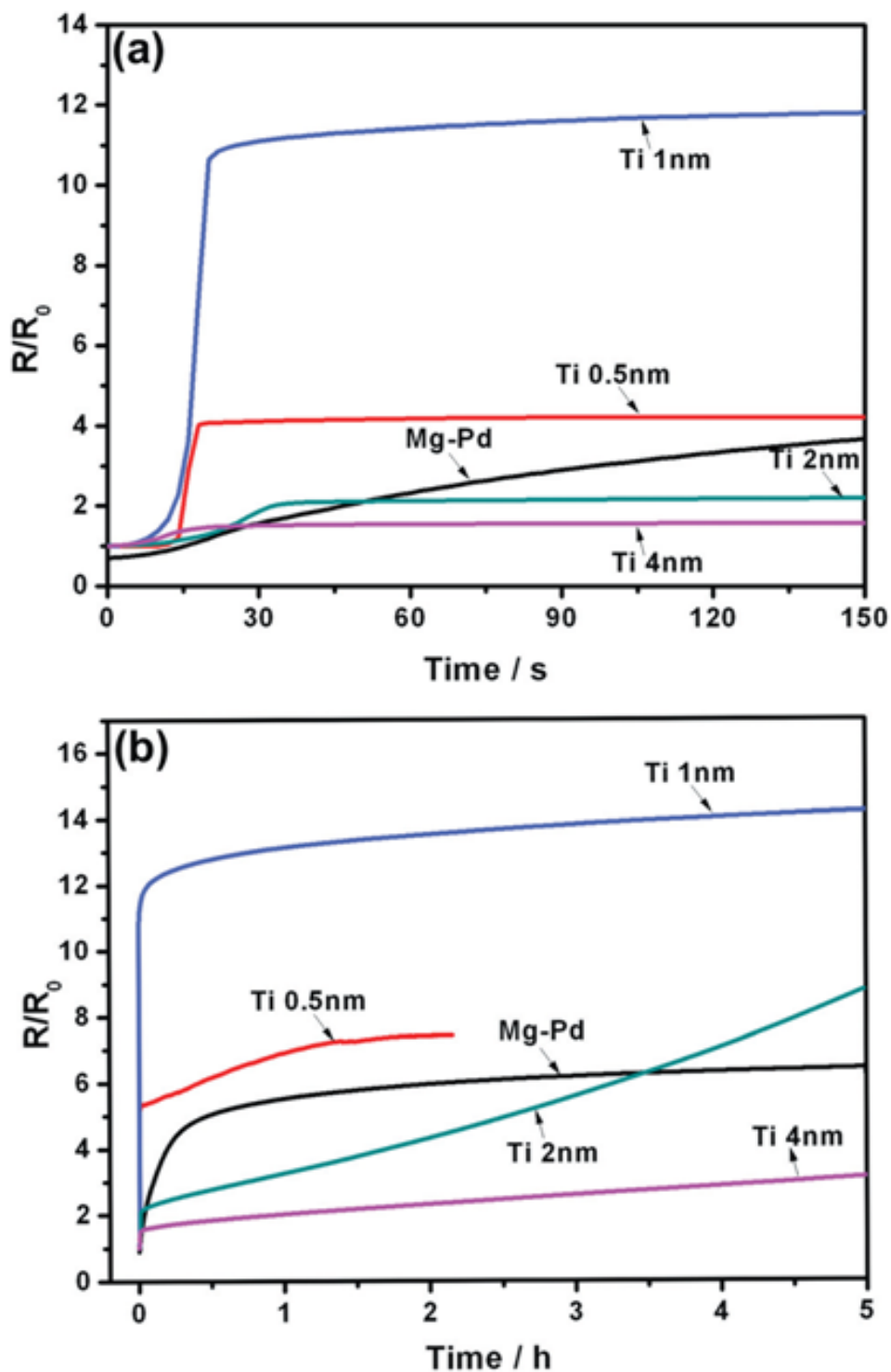
Na rys. 2.18. pokazano widma XRD dla trójwarstw Pd/ d_{Ti} -Ti/Mg uzyskane bezpośrednio po absorpcji jak i desorpcji wodoru. Dodatkowo, dla porównania pokazano widmo dla próbki Pd/Mg niezawierającej międzywarstwy Ti. Wszystkie próbki charakteryzowały się intensywnym pikiem dla kąta $34,6^\circ$, co bezpośrednio

wskazuje na wzrost warstw wzdłuż kierunku (002). Cienka warstwa Mg/Pd posiada szeroki pik dyfrakcyjny występujący około 40° , w tym przypadku odpowiada on Pd (111). Dla uzyskanych trójwarstw pik ten stał się znacznie intensywniejszy poprzez wkład Ti (101).



Rys. 2.18. Widma XRD Cu-K α cienkich warstw Mg-Pd ze zmienną grubością międzywarstwy Ti: (a) próbki przed wodorowaniem, (b) warstwy po absorpcji wodoru w 1000 mbar H₂ w temp. 298 K (c) warstwy po desorpcji wodoru w powietrzu w temp. 298 K. Absorpcja/desorpcja odbywała się w czasie 5 godzin [7].

Wszystkie próbki poddano absorpcji wodoru przy ciśnieniu 1 atm w czasie 5 godzin w temperaturze pokojowej. Po absorpcji wodoru dla większości próbek zniknęły piki pochodzące od Mg (002), natomiast pojawiły się piki (przy ok. $28,4^\circ$) od fazy MgH₂ (110). Jedynie dla próbki zawierającej 4 nm-Ti po czasie 5 godzin nadal występował pik Mg (002), co wskazuje na wolniejszą kinetykę absorpcji oraz częściowe przejście Mg w fazę β -MgH₂. Następnie, po 5 godzinach desorpcji wodoru w powietrzu ponownie zaobserwowano piki od Mg (002), wskazując tym razem na przejście od fazy β -MgH₂ do fazy Mg (002).

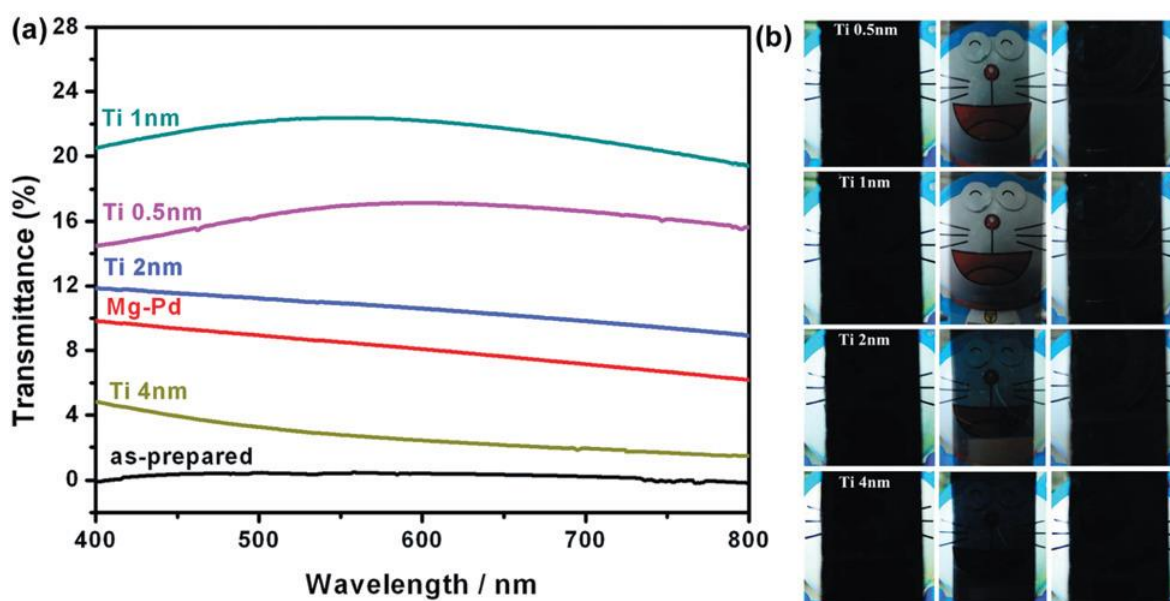


Rys. 2.19. Względne zmiany oporu elektrycznego (R/R_0) w funkcji czasu absorpcji H_2 dla cienkich warstw Pd/Ti/Mg o zmiennej grubości międzywarstwy Ti. W podpunkcie: (a) początkowa absorpcja wodoru, (b) po wodorowaniu przez 5 godzin [7].

Zmiany rezystancji elektrycznej lub zmiany transmitancji optycznej w funkcji czasu absorpcji wodoru dostarczają informacji o kinetyce procesu. [66]. Przed absorpcją wodoru, wszystkie próbki wykazywały charakter metaliczny z niskimi wartościami oporu. Bezpośrednio po wpuszczeniu wodoru zaobserwowano natychmiastowy

wzrost rezystancji, wskazując tym samym na przejście fazowe. Rys. 2.19. pokazuje względną zmianę oporu R/R_0 w czasie absorpcji wodoru pod ciśnieniem 1 atm i temperaturze 298 K. Wszystkie trójwarstwy Pd/d_{Ti}-Ti/Mg (rys. 2.19. (a)) wykazywały znaczny wzrost oporu względnego w porównaniu z cienką warstwą Pd/Mg.

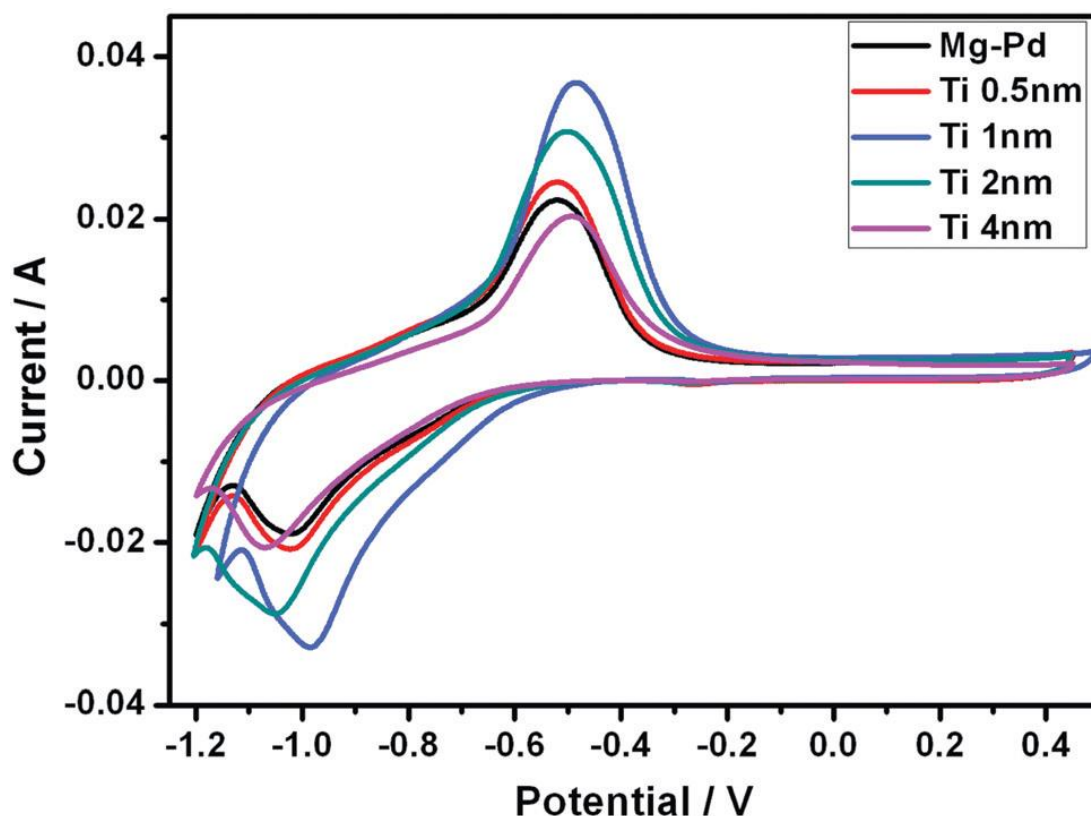
Największą a zarazem najszybszą zmianą oporu względnego wykazywała warstwa z 1 nm-Ti. Wartość oporu elektrycznego wzrosła około 12 razy a próbka nasyciła się po zaledwie 15 sekundach wodorowania co sugeruje, że dodatkowa międzywarstwa Ti o grubości 1 nm znacznie poprawiła kinetykę absorpcji wodoru w cienkich warstwach na bazie Mg. Po 5 godzinach wodorowania, rys. 2.18. (b) we wszystkich próbkach opór uległ nasyceniu, przy czym zmiany R/R_0 miały różną wartość [7].



Rys. 2.20. Transmitancja optyczna trójwarstw Pd/Ti/Mg. W zależności od długości fali promieniowania. W podpunkcie: (a) widma uzyskane po czasie 5 godzin wodorowania pod ciśnieniem 1000 mbar i w temp. 298 K. (b) zdjęcia pokazujące różnicę przepuszczalności światła w zależności od grubości międzywarstwy Ti. (lewa kolumna odpowiada warstwom przed wodorowaniem, środkowa po absorpcji wodoru, zaś prawa po desorpcji) [7].

Oprócz pomiaru własności elektrycznych prowadzono badania transmitancji optycznej. Pomiary odbywały się w takich samych warunkach jak pomiary zmian oporu elektrycznego. Wyniki uzyskane po 5 godzinach wodorowania pokazano w podpunkcie (a) na rys. 2.20. Przed wpuszczeniem wodoru wartość transmitancji wszystkich próbek była bliska zero. Wykres wskazuje, że wszystkie próbki absorbują wodór w temperaturze pokojowej. Jednak, zmiany transmitancji zależą od grubości

międzywarstwy tytanu. Przepuszczalność próbki zawierającej 1 nm-Ti była największa i wynosiła ok. 20 %, przy czym dla warstwy z 4 nm była zaledwie 4 %. Dodatkowo na rys. 2.20 (b) pokazano zdjęcia odpowiednio: w kolumnie pierwszej po preparatyce warstw, w drugiej po pięciogodzinnej absorpcji wodoru oraz trzeciej po procesie desorpcji wodoru [7]. Również i w tym przypadku zarówno wyniki transmitancji optycznej jak i wykonane zdjęcia pokrywają się z wynikami względnych zmian oporu elektrycznego.



Rys. 2.21 Cykle woltamperometryczne w zależności od grubości międzywarstwy Ti dla trójwarstw Pd/Ti/Mg. Pomiary prowadzono w 6 molowym roztworze KOH z krokiem pomiarowym 50 mV/s [7].

Dodatkowo autorzy pracy [7] na rys. 2.21. pokazują krzywe CV (ang. Cyclic voltammetry – woltamperometria cykliczna) omawianych trójwarstw. Badania prowadzono w 6 molowym roztworze KOH przy potencjale pomiędzy -1.2 V a 0.45 V względem elektrody referencyjnej Hg/HgO. W przedziale od -0.4 V do -0.6 V znajduje się intensywny pik anodowy, który związany jest z procesem desorpcji wcześniej zaabsorbowanego wodoru przy potencjale ok. -1.2 V. Próbka z 1 nm Ti miała największy pik desorpcji oraz gęstość prądu anodowego, podczas gdy próbka z 4 nm Ti najmniejszy. Powszechnie wiadomo, że wartość gęstości prądu można wykorzystać

do oceny aktywności elektrochemicznej. Duża wartość gęstości prądu oznacza wyższą aktywność elektrochemiczną [67], czyli zwiększoną dyfuzję wodoru.

2.7.4. Mg₂Ni

Odkrycie przez Huiberts'a i współpracowników zjawiska polegającego na zmianie właściwości optycznych warstw itrowych i lantanowych podczas absorpcji wodoru [62], doprowadziło do poszukiwań przełączalnych luster, które nie zawierają metali ziem rzadkich. W pracach [68, 69] autorzy stwierdzili, że tego typu materiałem może zostać stop Mg₂Ni, który stawał się przezroczysty po absorpcji wodoru. Następnie zauważono, że oprócz stanów metalicznego dla warstwy Mg₂Ni i transparentnego po przejściu do fazy Mg₂NiH₄, warstwa wykazywała również niezwykle stan czarny [70]. Czarny stan powstawał przy określonych stężeniach wodoru i charakteryzował się niskim odbiciem w całym zakresie widzialnym, zasadniczo zerową transmisją i niskim oporem elektrycznym [71]. Takiego czarnego stanu nie da się wytłumaczyć dla jednorodnej warstwy, ponieważ duży współczynnik absorpcji zawsze daje znaczące odbicie. W pracy [71] pokazano, że stan czarny wynika z samoorganizującej się i odwracalnej podwójnej warstwy metalicznego Mg₂NiH_{0.3} (powstającego od strony palladu znajdującego się na powierzchni próbki) i półprzewodnikowego Mg₂NiH₄ (powstającego od strony podłoża).

3. METODY EKSPERYMENTALNE

3.1. Magnetronowe rozpylanie katodowe – procedura nanoszenia cienkich warstw

Rozpylanie katodowe w układzie magnetronowym (MS – ang. *Magnetron Sputtering*) stanowi jedną z częściej stosowanych metod do nanoszenia materiałów w postaci cienkich warstw. Materiał osadzony może zostać na podłożach takich jak krzem, szkło, mika, czy też Al_2O_3 (tritylenek glinu – szafir). Preparatyka warstw odbywa się w układzie DC/RF (ang. *Direct Current* – stałoprądowym, *Radio Frequency* – zmiennoprądowym) i polega na bombardowaniu jonowym nanoszonego materiału (targetu), który najczęściej jest w postaci płaskiego krążka. Proces odbywa się w komorze UHV, w której utrzymywana jest kontrolowana próżnia. Zaletą metody MS jest możliwość uzyskania pojedynczych warstw, wielowarstw lub warstw stopowych o pożądanej strukturze, (poli, nano– krystalicznej lub amorficznej) oraz stechiometrii (np. związek międzymetaliczny). Kolejnym atutem wybranej techniki jest uzyskiwanie jednorodnych powtarzalnych warstw o bardzo dobrej jakości, w stosunku do warstw uzyskanych innymi metodami [72, 73].

Cienkie warstwy (podwójne, trójwarstwy, warstwy stopowe) naniesiono w komorze UHV na podłoża szklane metodą magnetronowego rozpylania katodowego DC/RF (stało/zmiennie prądowego). Bezpośredni wpływ na jakość uzyskiwanych próbek ma szorstkość, czystość zastosowanego podłoża oraz poziom próżni panującej w komorze preparacyjnej. W celu ograniczenia występowania potencjalnych niedoskonałości (defektów) w próbce, wybrano płaskie, szklane podłoża. Ponadto przed wprowadzeniem podłoża do komory load – lock zastosowano procedurę jego oczyszczania. Proces czyszczenia odbywał się w myjce ultradźwiękowej i obejmował trzy następujące po sobie kąpiele w: acetonie, wodzie destylowanej oraz na końcu w alkoholu etylowym. Generowana fala ultradźwiękowa wprawia podłoża w ruch co prowadzi do usuwania zanieczyszczeń z ich powierzchni. Wstępna kąpiel w acetonie pozwala na dokładne i równomierne odtłuszczenie podłoża. W drugim etapie przepłukują się je wodą destylowaną powodując usunięcie resztek acetonu. Końcową czystość podłoży szklanych uzyskują się po umyciu w alkoholu etylowym oraz osuszeniu ich podmuchem czystego azotu. Tak przeprowadzona procedura pozwala na usunięcie kurzu, pyłów i tłuszczu, co ważne bez pozostawiania smug na szkłe. Następnie nośnik z oczyszczoną płytką szklaną umieszcza się w komorze załadowniczej,

którą odpompowuje się do pożądanej próżni (ok. 2×10^{-6} mbar). Dopiero wtedy podłoże zostaje wprowadzone do komory głównej. W ten sposób utrzymuje się maksymalnie wysoką czystość w komorze preparacyjnej, co ma bezpośredni wpływ na jakość uzyskiwanych próbek.

Tab. 3.1. Typowe parametry rozpylania użyte podczas procesu otrzymywania cienkich warstw.

<i>Parametr</i>	<i>Mg</i>	<i>Ni, Al, C, Pd,</i>	<i>Jednostka</i>
Ciśnienie gazów resztkowych	$10^{-9} - 5 \times 10^{-10}$		mbar
Ciśnienie parcjale argonu	10^{-3}		mbar
Czystość Ar	99.9998		%
Czystość rozpylanego targetu	99.99	99,99+	%
Średnica targetu	51		mm
Odległość między targetem a podłożem	220		mm
Tryb rozpylania	RF	DC	–
Moc rozpylania	55	20 – 50	W
Szybkość nanoszenia warstw	≈ 0.045	0.03 – 0.1	nm/s
Temperatura podłoża w trakcie nanoszenia	295		K

Wszystkie cienkie warstwy naniesiono w temperaturze 295 K metodą MS w atmosferze argonu. Aparatura wyposażona jest w dwa źródła magnetronowe DC oraz jedno RF, dlatego też targety Ni, Al, C, oraz Pd były rozpylane w trybie stałoprądowym, a Mg w trybie zmiennoprądowym. Ciśnienie gazów resztkowych przed procesem rozpylania wynosiło ok. 10^{-9} mbar. Procedura nanoszenia warstw zaczyna się od umieszczenia nośnika z podłożem w centrum komory preparacyjnej, gdzie odległość między podłożem a targetem wynosi 220 mm. Następnie otwarty zostaje zawór pozwalający na płynny przepływ gazu roboczego (argonu). Kolejny krok polega na odpowiednim ustawieniu grupy zaworów próżniowych. Poprawne ich ustawienie minimalizuje nadmierne obciążenie pomp turbomolekularnych wskutek przepływu gazu oraz zapewnia stałe stabilne ciśnienie parcjale argonu. Bezpośrednio przed „zapaleniem” targetów podłoże zostaje zasłonięte. Wówczas przystępowano do

rozpylania wstępnego, które trwało zazwyczaj ok. 25 min. W tym czasie usunięte zostają potencjalne zanieczyszczenia z powierzchni targetów oraz następuje stabilizacja parametrów (tab. 3.1.). Dopiero po tak przeprowadzonej procedurze można odsłonić podłoże i przystąpić do nanoszenia cienkiej warstwy o żądanej grubości.

Warto wspomnieć, że dla każdego pierwiastka w celu wyznaczenia szybkości nanoszenia, wykonane zostały warstwy wzorcowe przy określonych stałych parametrach (mocy rozpylania, ciśnienia parcjalego argonu, czasu nanoszenia i temperatury). Następnie indywidualnie określono ich grubości za pomocą profilometru DektakXT firmy Bruker (rys. 3.1.). Na podstawie tych informacji obliczono szybkości nanoszenia poszczególnych warstw. Wyznaczone parametry rozpylania oraz kluczowe informacje, dotyczące nanoszonych cienkich warstw zamieszczone zostały w tabeli 3.1.



Rys. 3.1. Profilometr DektakXT firmy Bruker znajdujący się w IFM PAN.

3.2. Metody charakteryzacji cienkich warstw odwracalnie absorbujących wodór

Informacje o właściwościach fizycznych materiałów absorbujących wodór można uzyskać przy pomocy wielu różnorodnych metod. Rozdział ten zawiera szczegółowo omówione metody, które wybrano w celu charakteryzacji naniesionych warstw. Ponadto, opisano w nim budowę aparatury UHV służącej do nanoszenia analizy powierzchniowej XPS, a także wykonanych stanowisk pomiarowych do absorpcji/desorpcji wodoru z fazy gazowej i metodą elektrochemiczną.

3.2.1. Spektroskopia fotoelektronów XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

Spektroskopia fotoelektronów odnosi się do wszystkich tych technik, które oparte są na zastosowaniu zjawiska fotoelektrycznego zaobserwowanego pierwotnie przez Hertza, a następnie wyjaśnionego przez Einsteina [74, 76]. Einstein zauważył, że pod wpływem padającego promieniowania na próbkę, może dojść do jego pochłonięcia przez elektron, wskutek czego zostaje on wybity z materiału próbki. Maksymalna energia kinetyczna wynosi:

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi_{SP} \quad (3.1)$$

gdzie:

ν – częstotliwość padającego fotonu,

E_B – energia wiązania elektronu,

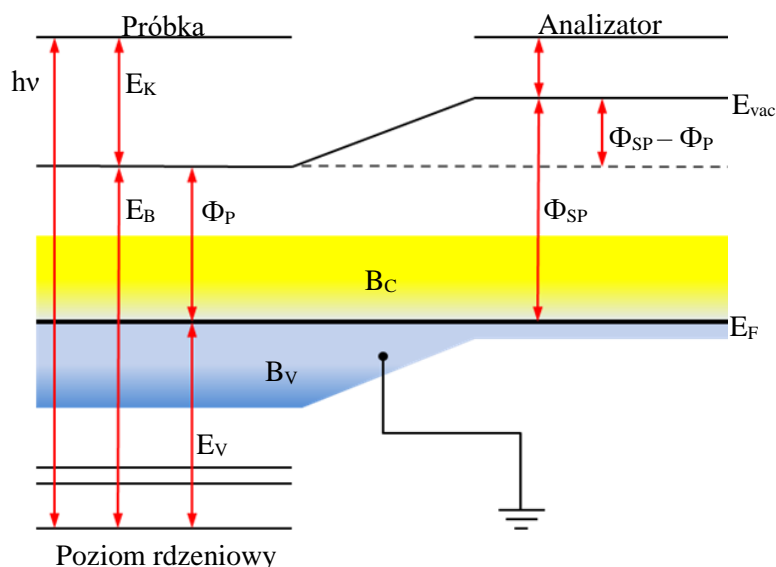
Φ – praca wyjścia, czyli minimalna energia wymagana do wybicia elektronu z powierzchni próbki.

Technika ta dostarcza informacji o ilościowej analizie powierzchniowej, dlatego też często nazywa się ją inaczej spektroskopią elektronów do analizy chemicznej (ESCA – ang. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) [75]. Wiadomo, że powierzchnia ciała stałego może mieć inny skład chemiczny i właściwości fizyczne niż jego wnętrze. Powierzchniowa analiza chemiczna materiału, odbywa się po wybiciu elektronów przy pomocy intensywnej wysokoenergetycznej wiązki światła ultrafioletowego lub promieni X. Widma XPS można uzyskać praktycznie dla wszystkich pierwiastków o liczbie atomowej $Z \geq 3$. Warunek ten sprawia, że analiza XPS nie pozwala na bezpośrednie wykrycie H i He [76]. Obecnie, powszechnie stosowane źródła promieniowania rentgenowskiego (tab. 3.2.) wykorzystują najczęściej promieniowanie linii Mg- $K\alpha$ lub Al- $K\alpha$ [76, 77].

Tab. 3.2. Zestawienie powszechnie stosowanych anod w źródłach rentgenowskich i ich charakterystycznych parametrów [77].

Materiał	Linie emisyjne	Energia [eV]	Szerokość połówkowa [eV]
Ti	K_{α}	4510	2.0
Ag	L_{α}	2984	2.6
Zr	L_{α}	2042.4	1.7
Al	K_{α}	1486.6	0.85
Mg	K_{α}	1253.6	0.7

Zastosowane źródło musi emitować promieniowanie o energii wystarczającej do wybicia elektronów, co najmniej z powłoki walencyjnej. Jest to główny warunek, który należy spełnić, aby poprzez oddziaływanie foton – atom zostały wyemitowane fotoelektrony. Jak już wspomniano proces zajścia zjawiska fotoelektrycznego opisuje równanie Einsteina (3.1). Poniżej przedstawiono schemat poziomów energetycznych pokazujący idee pomiaru XPS za pomocą spektrometru.



Rys. 3.2. Schemat poziomów energetycznych w próbce i spektrometrze [77].

Jak widać ze schematu poziomów energetycznych (rys. 3.2.) praca wyjścia elektronu z próbki Φ_P oraz materiału, z którego wykonano analizator spektrometru Φ_{SP} różni się od siebie. Metoda XPS polega na pomiarze energii wiązania elektronów w próbce, względem poziomu Fermiego materiału analizatora (spektrometru). Wyrównanie poziomu Fermiego próbki i spektrometru następuje na skutek kontaktu elektrycznego

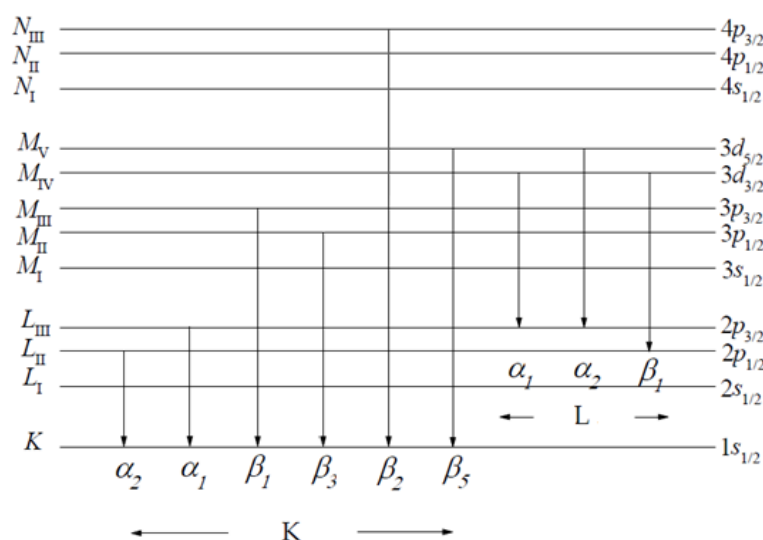
między badanym materiałem i analizatorem. W efekcie równanie (3.1) opisuje finalny bilans energetyczny zachodzący w XPS [76, 77].

Metoda XPS pozwala uzyskać informację nawet do 10 nm w głąb próbki. Zakres pomiarowy został opisany poprzez tzw. „głębokość ucieczki”. Odpowiada ona głębokości próbki, z której mogą wydostawać się elektrony wtórne, charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie lub elektrony Augera [76].

3.2.1.1. Interpretacja widm XPS

a) Pasma walencyjne i linie rdzeniowe

Fotoelektrony emitowane przez próbkę powstają w wyniku przejść elektronowych, które pozwalają na prostszą interpretację niż ma to miejsce w przypadku widm Augera. Selekcja reguł wyboru pozwala wyróżnić szereg promieni rentgenowskich, które w widmie XPS nazywane są „liniami charakterystycznymi” [78]. Linie te odpowiadają podstawowym przejściom elektronowym jak pokazano na rys.3.3.



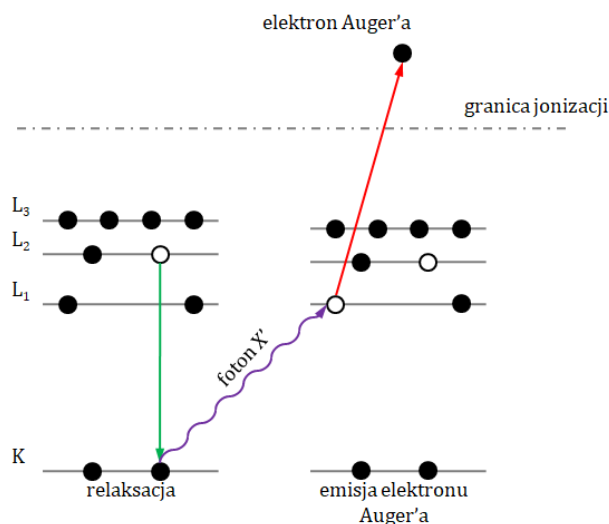
Rys. 3.3. Schemat podstawowych przejść elektronowych [78].

Najczęściej wskutek oddziaływania z promieniowaniem rentgenowskiego z próbką dochodzi do wybicia elektronu z powłoki K i w konsekwencji powstania wakansu. Wolne miejsce może zostać obsadzone p elektronem z powłoki L, M lub N. W przypadku gdy przejście nastąpi ze stanu $2p_{1/2}$ lub $2p_{3/2}$ powstanie charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie $K\alpha$. Z drugiej strony, jeśli przejście nastąpi z powłoki elektronowej M lub N, wystąpi emisja pomianowana $K\beta$. Fotoelektrony wybite z określonych poziomów dają wkład do najbardziej

intensywnych linii w widmach XPS. Pozycje tych linii są ściśle określone dla każdego pierwiastka, dzięki czemu po dość prostej analizie można je zidentyfikować [78].

Spośród sygnału XPS można wyróżnić linie pochodzące z orbitali molekularnych, które znajdują się w obszarach niskich energii wiązania. Pojawiają się one od około 30 eV do poziomu Fermiego i wchodzi w skład pasma walencyjnego [77]. Z powodu małego przekroju czynnego na fotoemisję, pasmo walencyjne charakteryzuje się dużo mniejszym natężeniem niż ma to miejsce w przypadku linii rdzeniowych. Na podstawie analizy pasma walencyjnego, które reprezentuje gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego, można rozróżniać struktury materiałów, określić wielkość przerwy energetycznej, czyli ich charakter przewodnictwa.

a) Linie elektronów Auger'a



Rys. 3.4. Mechanizm emisji elektronów Auger'a [79].

W widmach XPS obserwowane są również linie elektronów Auger. Promieniowanie nadfioletowe posiada energię wystarczającą do wybicia elektronu z zewnętrznej powłoki walencyjnej. Natomiast, foton promieniowania rentgenowskiego może wybić elektron z najgłębszej powłoki K lub L [80]. W trakcie relaksacji powstaje luka elektronowa w powłoce K, która zostaje obsadzona przez elektron z wyższej powłoki L wskutek czego następuje wtórna emisja fotonu rentgenowskiego, który z kolei wybija elektron z podpowłoki L. Zjawisko to odkrył w 1923 roku Pierre Auger. Obecnie stanowi ono podstawę metody AES (ang. *Auger electron spectroscopy* – spektroskopii elektronów Augera)[79]. Rysunek 3.4. przedstawia mechanizm powstawania widma AES, który obejmuje przejścia pomiędzy powłokami KLL.

Jak już wspomniano linie Augera powstają również w trakcie eksperymentu XPS. Jednak pasma obu widm można rozróżnić, ponieważ energia kinetyczna fotoelektronów zależy od długości promieniowania wzbudzającego, natomiast energia kinetyczna elektronów Auger'a od niej nie zależy.

b) Linie satelitarne

Oprócz fotoelektronów i elektronów Auger'a, w widmach mogą wystąpić tak zwane piki satelitarne. Najczęściej powstają one z powodu zastosowania niemonochromatycznego źródła promieniowania rentgenowskiego. Emisji elektronu z powłoki atomowej towarzyszy przejście jednego z elektronów do wyższego stanu wzbudzonego [80]. Przejście pomiędzy dwoma poziomami wymaga pobrania pewnej porcji energii, wskutek czego wyemitowany foton traci część swojej energii kinetycznej. W rezultacie ulega on rejestracji po stronie większych energii wiązania i prowadzi do powstania piku satelitarnego o mniejszej intensywności od linii głównej [81].

c) Przesunięcie chemiczne

Przesunięcie poziomów energetycznych najczęściej występuje w związkach organicznych [80]. W molekułach wartości energii wiązania, ulegają zmianom, ponieważ gęstość elektronowa nawet na najdalszych powłokach ściśle zależy od oddziaływań z otoczeniem, czyli od rozkładu innych atomów w molekuale i ich elektroujemności, a w fazach skondensowanych również od oddziaływań między molekularnych [78, 81]. Przesunięcie chemiczne występuje, gdy w paśmie zachodzi zmiana od około 1 do 10 eV. W widmie XPS powoduje to powstanie charakterystycznych układów, położeń pasm atomów tego samego pierwiastka w różnych konfiguracjach strukturalnych [79].

d) Rozszczepienie spin-orbita

Rozszczepienie spin-orbita jest wynikiem sprzężenia orbitalnego i spinowego momentu pędu. Dlatego w widmie można zaobserwować dwie linie, odpowiadające dwóm stanom całkowitego momentu, który może przybierać wartości $j=l+1/2$ lub $j=l-1/2$ [80].

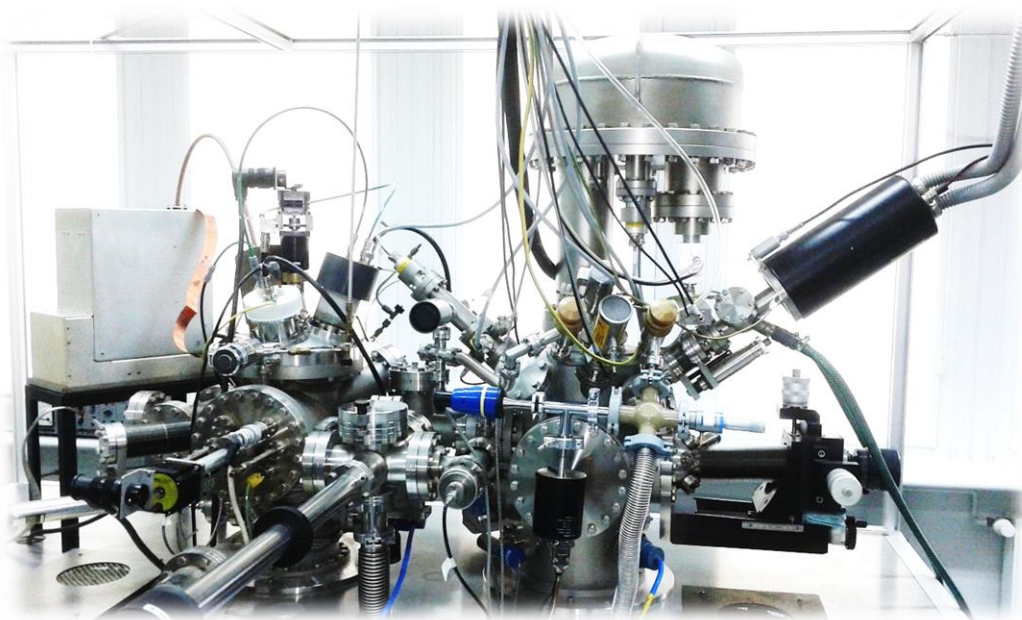
e) Rozszczepienie multipletowe

Rozczepienie multipletowe pojawia się w widmach cząsteczek zawierających niesparowany elektron. Gdy badany związek zawiera pierwiastki z niezapełnionymi

powłokami d lub f, wówczas w skutek emisji elektronu rdzeniowego powstają jony o różnych końcowych stanach energetycznych [80]. W widmie skutkuje to pojawieniem się większej liczby sygnałów, z których każdy odpowiada innemu stanowi końcowemu [81].

3.2.2. Budowa aparatury ultra wysoko próżniowej do nanoszenia cienkich warstw i analizy powierzchniowej XPS

Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego jest jedną z najczęściej stosowanych technik analizy powierzchni. Przede wszystkim wynika to z możliwości zastosowania jej do szerokiej gamy materiałów. Ponadto, badania XPS dostarczają cennych informacji, między innymi o składzie chemicznym oraz strukturze elektronowej. Instytut Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu posiada tego typu aparaturę firmy „Bestec”. Umożliwia ona zarówno na preparatykę cienkich warstw i ich analizę powierzchniową *in-situ*. Aby uzyskane próbki charakteryzowały się wysoką czystością powierzchni, podczas nanoszenia warstw oraz w trakcie późniejszych pomiarów, aparatura utrzymywana jest w warunkach UHV (ang. *Ultra High Vacuum* – ultra wysoka próżnia).



Rys. 3.5. Zdjęcie aparatury firmy „Bestec” przeznaczonej do otrzymywania i analizy powierzchniowej *in-situ* cienkich warstw.

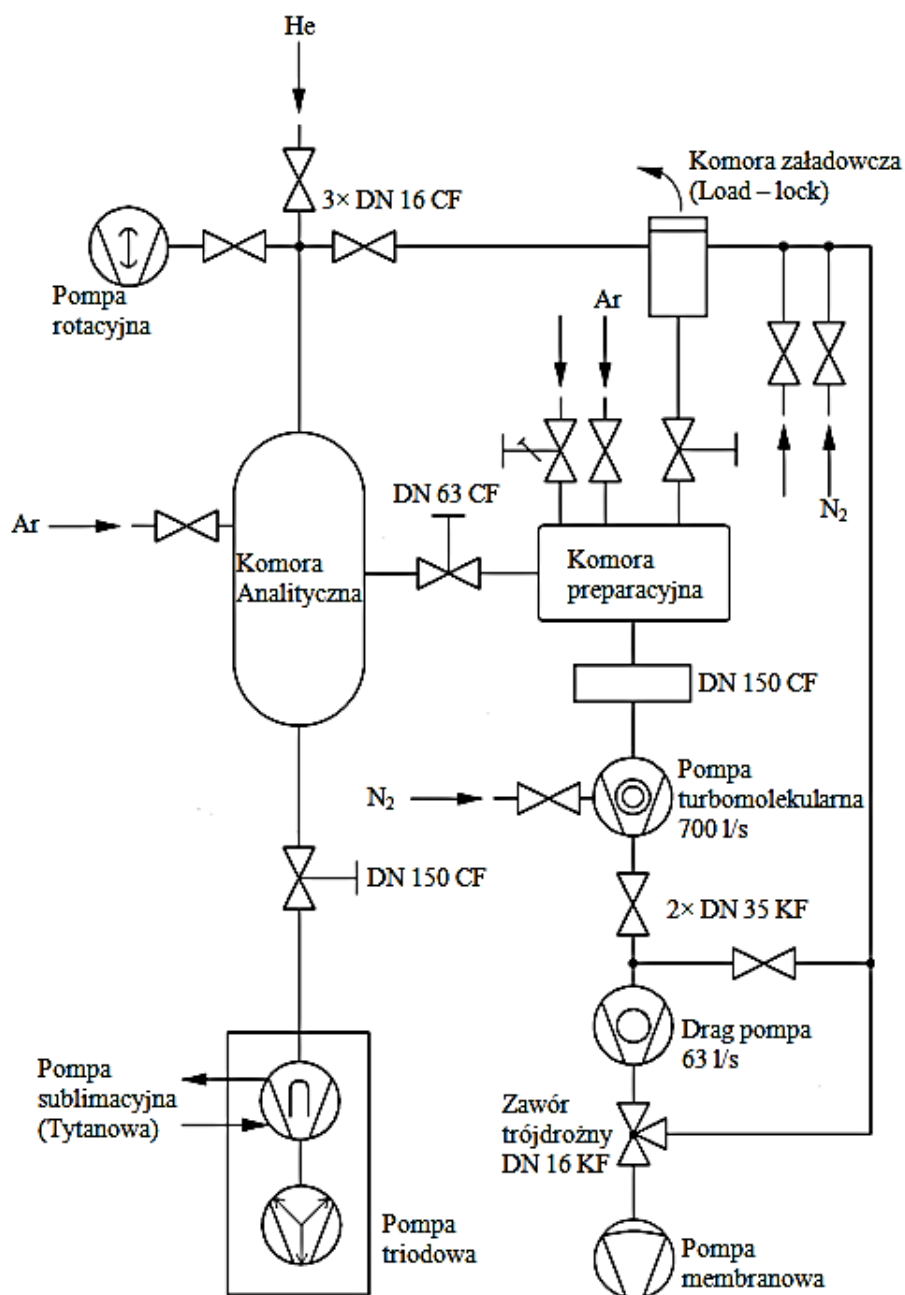
Aparaturę wykorzystaną do nanoszenia cienkich warstw i analizy powierzchniowej *in-situ* pokazano na rys. 3.5. Składa się ona głównie z:

a) Wysokopróżniowej komory load-lock, umożliwiającej proste i szybkie wprowadzenie czystego podłoża lub wyciągnięcie gotowej próbki. System kaskadowo połączonej pompy membranowej (Vacuubrand MV2 NT) i turbomolekularnej (Pfeiffer HiPace 60P) pozwala uzyskać próżnię rzędu ok. 2×10^{-6} mbar. Dzięki małej objętości komory proces odpompowania przebiega stosunkowo szybko. Ciśnienie panujące w komorze load-lock monitorowane jest za pomocą sondy konwektronowej niskiej próżni do 10^{-4} mbar oraz sondy wysokiej próżni od 10^{-3} do 10^{-6} mbar. Komorę załadowniczą i preparacyjną oddziela zawór klapowy, który zostaje otwarty dopiero po osiągnięciu oczekiwanej próżni. Wówczas nośnik z podłożem/próbką wsuwa się do wnętrza aparatury za pośrednictwem sprzężonego magnetycznie transportera o długim skoku (Huntington VF-169). W konsekwencji tak kontrolowane warunki transferu umożliwiają utrzymanie w wysokiej czystości komory preparacyjnej. Jest to niezwykle ważne, ponieważ wszelkie zanieczyszczenia lub para wodna mogą znacząco pogorszyć klasę próżni, a w konsekwencji jakość uzyskiwanych warstw.

b) Ultra-wysokopróżniowa komora preparacyjna, wyposażona została w trzy źródła magnetronowe, dwa DC (stałoprądowe) oraz jedno RF (zmiennoprądowe). Aby uzyskać wysoką czystość powierzchni podczas przygotowania próbek i późniejszych analiz, w komorze utrzymywana jest próżnia nawet do 5×10^{-10} mbar. Osiągnięcie takiej klasy próżni jest możliwe tylko poprzez zastosowanie odpowiedniego systemu pompowania pokazanego na rys. 3.6. Precyzyjna regulacja ciśnienia parcyjnego gazów roboczych odbywa się poprzez zawór dozujący, co pozwala na prawidłowe przeprowadzanie procesów nanoszenia warstw. Dodatkowo przed procesem nanoszenia w celu usunięcia adsorbatów, podłoże można poddać wygrzewaniu w temperaturze do 700 K w warunkach UHV.

c) Komora analityczna, posiada zamontowane źródła promieniowania rentgenowskiego ($\text{Al-K}\alpha$ lub $\text{Mg-K}\alpha$) oraz lampę do analizy UPS (ang. *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* – spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania ultrafioletowego). Promieniowanie rentgenowskie lub ultrafioletowe o określonej energii oddziałuje z atomami leżącymi na powierzchni próbki powodując wybite elektronów. Pomiar energii kinetycznej wyemitowanych elektronów odbywa się przy użyciu analizatora HEA (ang. *Hemispherical Energy Analyzer* – hemisferyczny analizator energii). Dodatkowo w komorze analitycznej zamontowane zostało działo

elektronowe wykorzystywane w metodzie AES (ang. *Auger Electron Spectroscopy* – spektroskopia elektronów Augera).



Rys. 3.6. Schemat blokowy aparatury przeznaczonej do otrzymywania i analizy powierzchniowej cienkich warstw.

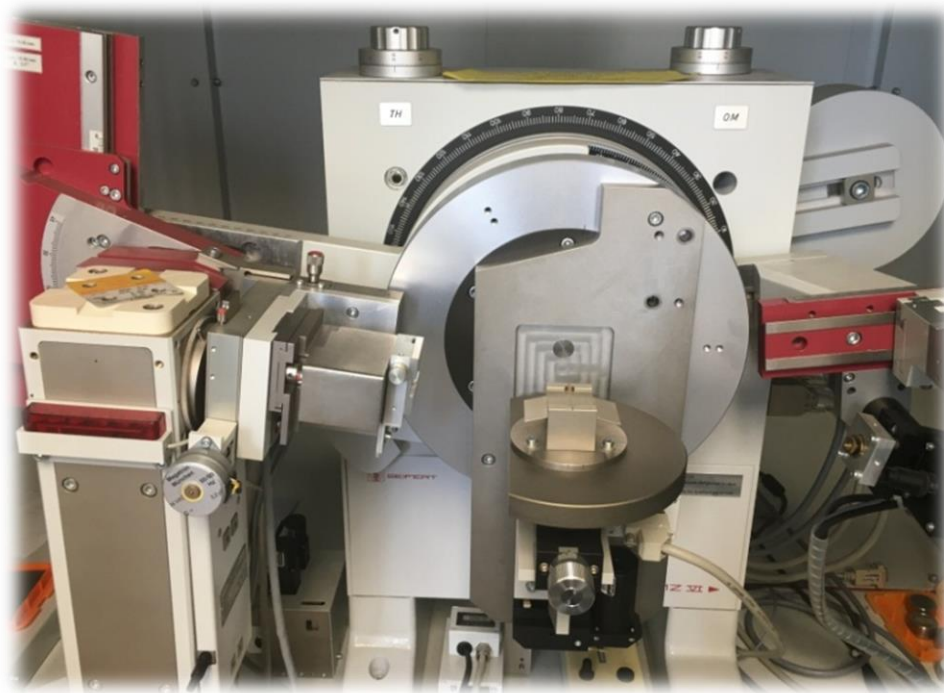
Dodatkowo w komorze analitycznej umieszczone jest działło jonowe, które daje możliwość oczyszczania (tzw. trawienia) materiałów dostarczonych *ex-situ*. Pozwala również na badanie głębiej położonych warstw oraz oszacowanie grubości międzywarstwowych interfejsów. Aby uzyskać jak najlepszą analizę badanych materiałów komora utrzymywana jest w warunkach UHV na poziomie 6×10^{-11} mbar. Próżnia

podtrzymywana jest poprzez triodową pompę jonową z TSP (ang. *Titanium Sublimation Pump* – tytanowa pompa sublimacyjna). Zastosowanie tego rodzaju pompy było niezbędne ze względu na konieczność odpompowania gazów szlachetnych wykorzystywanych do pomiarów UPS (dla He sprawność pompowania wynosi 50%).

d) Inne niezbędne elementy wchodzące w skład aparatury UHV „Bestec” to np. układ transferowy, manipulatory, zawory UHV, głowice pomiarowe, kontrolery, zasilacze wysokonapięciowe, układ chłodzenia oraz butle zawierające gazy robocze, argon, azot, hel oraz wodór. Aparatura zamontowana została na antywibracyjnym stole pneumatycznym, redukującym występujące zakłócenia podczas wykonywania pomiarów.

3.2.3. Dyfrakcja rentgenowska XRD (*X-Ray Diffraction*)

Badania strukturalne cienkich warstw zostały wykonane w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN. Strukturę próbek przed i po absorpcji wodoru zbadano dyfraktometrem Seifert, model XRD 3003 TT (rys. 3.7.). Dyfraktometr ten wyposażony jest w lampę rentgenowską, która generuje wiązkę promieniowania Cu-K α o długość fali $\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$.



Rys. 3.7. Dyfraktometr rentgenowski Seifert, model XRD 3003 TT, znajdujący się w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu.

Na podstawie uzyskanych widm XRD dla próbek przed i po procesie wodorowania możliwe było potwierdzenie przejścia strukturalnego po procesie absorpcji lub desorpcji wodoru. Ponadto, średnią wielkość ziarna badanych próbek określono z równania Sherrera (3.2):

$$d_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda_{X-ray}}{(A - B) \cdot \cos\theta} \quad (3.2)$$

gdzie:

d_{hkl} - średnia wielkość ziarna w [nm]

k - stała zależna od kształtu ziarna

λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego (zależna od rodzaju lampy) [nm]

A - poszerzenie refleksu w skali 2θ [deg]

B - poprawka aparaturowa podana w skali 2θ [deg]

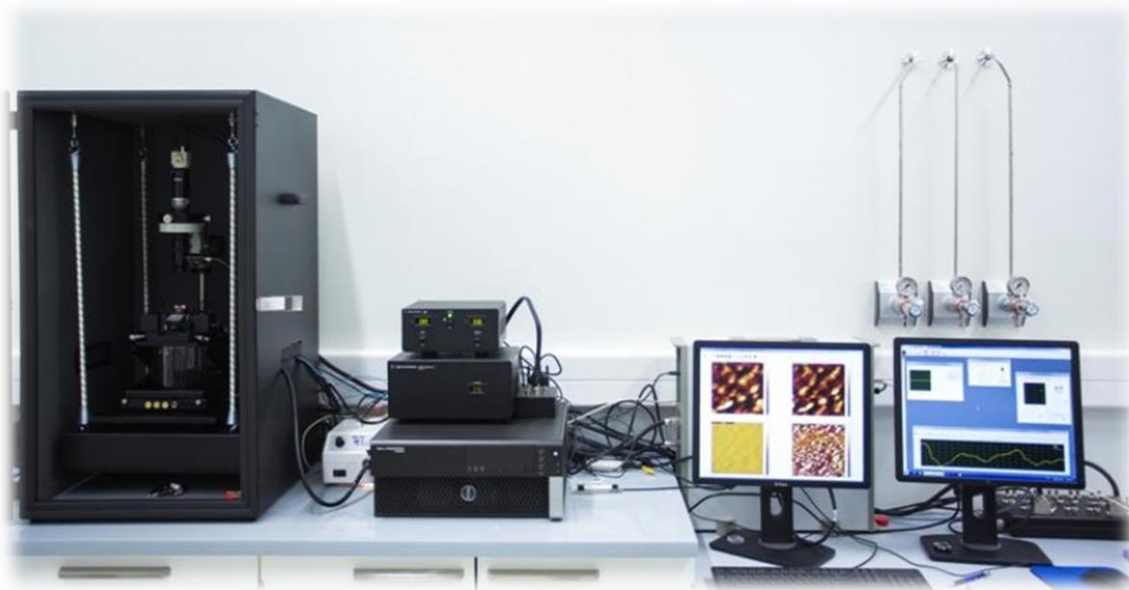
θ - położenie refleksu [deg]

3.2.4. *Mikroskopia sił atomowych AFM (Atomic Force Microscopy)*

Mikroskopia AFM jest jedną z powszechniej znanych i stosowanych metod w dziedzinie materiałoznawstwa, fizyki, biofizyki oraz nanotechnologii. W skrócie, obrazowanie mikroskopem AFM opiera się na analizie ugięcia belki (dźwigni z ostrzem pomiarowym) występującego na skutek oddziaływań pomiędzy atomami próbki, a ostrzem. Monitorująca belkę wiązka laserowa rejestrowana jest przez fotodetektor, którego przetworzony sygnał wykorzystywany jest w procesie tworzenia obrazu badanego materiału. Pomiar AFM mogą odbywać się w trzech podstawowych trybach: kontaktowym, bezkontaktowym oraz przerywanego kontaktu (ang. *tapping mode*).

Mikroskop AFM jako wielofunkcyjne narzędzie zdolne do wysoko rozdzielczego obrazowania, okazał się cennym przyrządem do badań cienkich warstw. W celu analizy morfologii uzyskanych próbek zastosowano mikroskop sił atomowych Agilent 5500 pokazany na rys. 3.8. Badania wykonano w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanej Technologii we współpracy z dr inż. Łukaszem Majchrzyckim. Bezpośrednio przed przystąpieniem do badań AFM, próbka została dokładnie przymocowana w taki sposób, aby ostrze (sonda) w trakcie pomiarów nie mogło jej poruszyć. Obrazy AFM zostały zarejestrowane w trybie przerywanego kontaktu w temperaturze pokojowej. Do pomiarów zastosowano ogólnodostępne sondy (All-In-One, C-Soft Tapping) o stałej sprężystości 7.4 N/m i częstotliwości rezonansowej około 70–230 kHz. Powodzenie eksperymentu zależy nie tylko od prawidłowo wybranej sondy, ale

w dużej mierze od optymalizacji parametrów obrazowania. Z tego względu, starannie dostosowano sprzężenie zwrotne wraz z szybkością skanowania, co pozwoliło na lepsze zobrazowanie powierzchni warstw.



Rys. 3.8. Aparatura przeznaczona do pomiarów AFM/STM znajdująca się w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanej Technologii w Poznaniu. Zdjęcie: http://www.wczt.pl/sites/default/files/2020-04/wczt_PL%20druk.pdf

3.2.5. *Badania kinetyki absorpcji wodoru w cienkich warstwach*

W rozdziale można znaleźć szczegółowy opis dotyczący pomiarom kinetyki absorpcji wodoru w cienkich warstwach. W szczególności omówiono pomiary z wykorzystaniem transmitancji optycznej oraz pomiaru oporu elektrycznego metodą czteropunktową.

3.2.5.1. *Pomiar transmitancji optycznej*

Zgodnie z prawem Lamberta–Beera, $\ln(T/T_0)$ zmienia się liniowo wraz ze stężeniem wodoru w cienkiej warstwie metalicznej. Zależność tą wykorzystano do pomiarów kinetyki absorpcji wodoru w cienkich warstwach. Pomiary transmisji optycznej w temperaturze pokojowej (295 K) przeprowadzono przy użyciu zaprojektowanej aparatury opisanej w punkcie 4.1. Aparatura umożliwia jednoczesny pomiar transmitancji optycznej dla długości fali 660 nm oraz oporu elektrycznego metodą czteropunktową. W tym celu próbkę przecina się uzyskując dwie części. Pierwsza z nich o wymiarach ok. 5×15 mm służy do pomiaru zmian oporu elektrycznego. Drugą część próbki o wymiarach 15×15 mm wykorzystuje się do pomiaru transmitancji

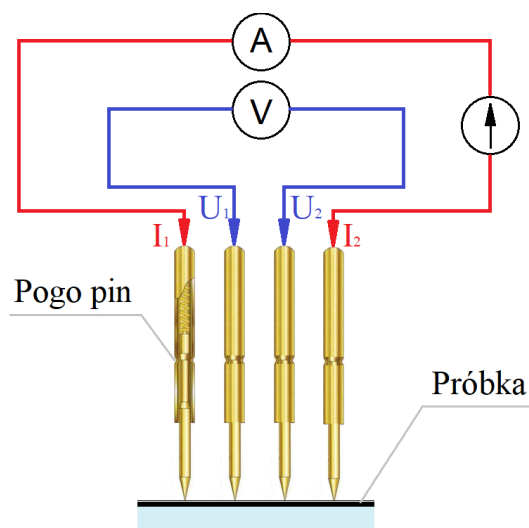
optycznej. Warstwy umieszcza się w specjalnie przygotowanym paku załadowniczym. Po jego wprowadzeniu do komory próbkę pozycjonuje się tak aby wiązka laserowa trafiała idealnie w jej środek. Pozwala to zachować stabilność pomiarów oraz eliminację ewentualnych sygnałów pochodzących od odbicia wiązki. W trakcie załadunku warstwy, przez otwartą komorę przepuszczany jest azot celem zminimalizowania kontaminacji komory, co ma bezpośredni wpływ na proces jej odpompowania. Docelowo w komorze uzyskuje się próżnię 2×10^{-6} mbar. Do pomiaru przystępuje się dopiero w momencie uzyskania pożądanego ciśnienia. Bezpośrednio przed pomiarem komorę pomiarową odcina się od układu pompującego. Następnie poprzez zawór dozujący wpuszcza się wodór do ciśnienia około 1000 mbar. Jednocześnie sygnał napięciowy z detektorów pomiarowych jest rejestrowany przez kartę A/C. Następnie sygnał ten zostaje przekształcony w programie LabVIEW, co pozwala zarejestrować zmianę $\ln(T/T_0)$ w funkcji czasu wodorowania.

3.2.5.2. Pomiar oporu elektrycznego metodą czteropunktową

Pomiar oporu elektrycznego jest jednym z łatwiejszych sposobów badania kinetyki absorpcji/desorpcji wodoru w cienkich warstwach na bazie magnezu. W wyniku absorpcji wodoru metaliczny (przewodzący) Mg wykazuje wzrost oporu spowodowany powstawaniem wodoru magnezu. W pracach [82, 83] szczegółowo wyjaśniono obserwowaną zależność oporu w czasie wodorowania. Przewodnictwo w czasie wodorowania determinowane jest przez udział powstającego wodoru w stosunku do atomów czystego Mg. Ponieważ rozpuszczalność wodoru w magnezie w temperaturze pokojowej jest dość mała ($c_H = 3 \times 10^{-7}$ H/Mg) początkowa zmiana oporu (R/R_0) również jest niewielka. Dlatego, gdy następuje tworzenie się wodoru obserwujemy intensywny wzrost R/R_0 . W momencie nasycenia się wartości oporu, przyjmujemy, że proces uległ zakończeniu, czyli powstała faza MgH_2 [22].

Opór elektryczny badanych próbek został zmierzony przy pomocy metody czteropunktowej w temperaturze pokojowej i ciśnieniu do 1000 mbar. Podstawą techniki pomiarowej jest doprowadzenie czterech równo rozstawionych kontaktów elektrycznych do badanego materiału. Układ elektrod pokazano na rysunku 3.9. Przepływ prądu stałego odbywa się między dwiema zewnętrznymi elektrodami. Dwa wewnętrzne kontakty służą do pomiaru spadku napięcia na powierzchni próbki. W ten

sposób eliminuje się wpływ oporu wewnętrznego amperomierza i przewodów połączeniowych. W rezultacie uzyskuje się dużo lepszą dokładność pomiaru zwłaszcza w zakresie małych rezystancji.



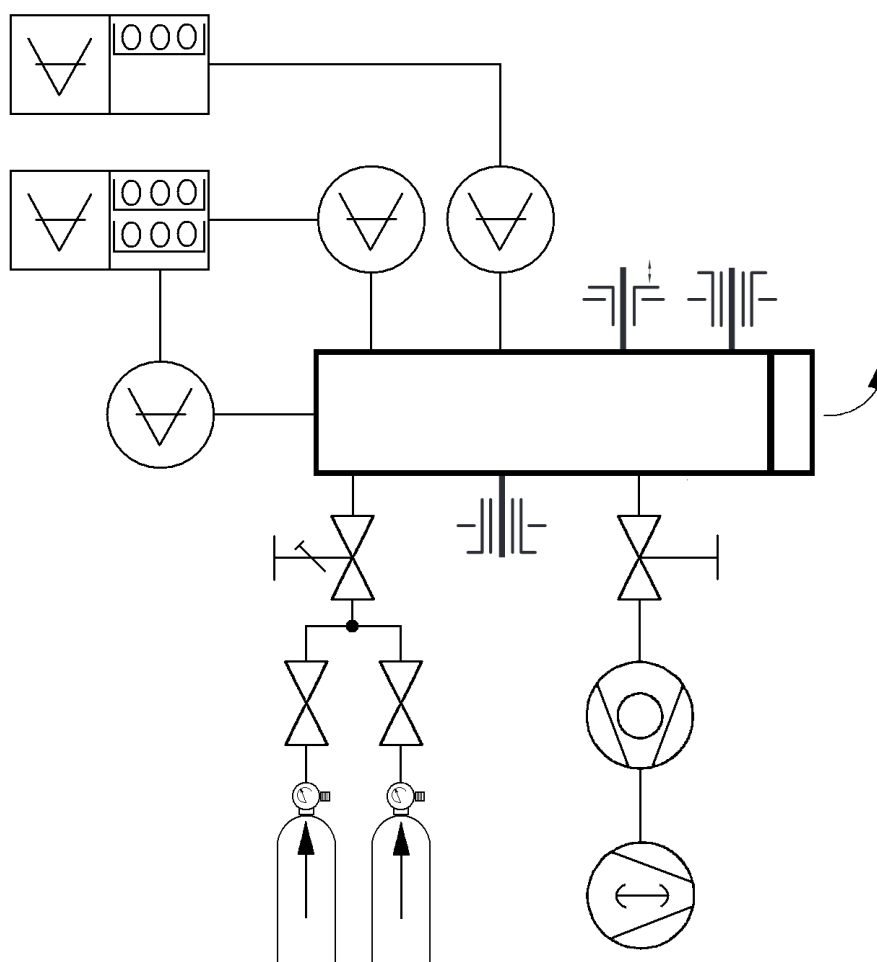
Rys. 3.9 Schemat układu pomiarowego oporu elektrycznego metodą czteropunktową z wykorzystaniem pogo-pinów.

Pomiary oporności elektrycznej cienkich warstw podczas procesu absorpcji wodoru przeprowadzono w komorze HV wyposażonej w czteropunktowy system pomiaru oporu elektrycznego. Przed wykonaniem pomiaru komorę odpompowano do próżni rzędu 2×10^{-6} mbar. Następnie do komory wpuszczono wodór o czystości 99.99 %. Dane dotyczące między innymi temperatury, ciśnienia oraz zmian oporu elektrycznego w funkcji czasu zarejestrowano za pomocą oprogramowania komputerowego.

4. WYNIKI WŁASNE

4.1. Budowa aparatury do absorpcji/desorpcji wodoru z fazy gazowej oraz metodą elektrochemiczną

Jak już wspomniano, badania kinetyki absorpcji/desorpcji wodoru w cienkich warstwach na bazie magnezu odbywały się korzystając z fazy gazowej lub metodą elektrochemiczną. W tym celu zaprojektowano i wykonano dwa układy pomiarowe z możliwością monitorowania procesu absorpcji wodoru w cienkich warstwach osadzonych na przezroczystych podłożach. Do konstrukcji próżniowej aparatury (rys. 4.1. oraz 4.2.) wykorzystano wysokogatunkową stal nierdzewną. Mała objętość komory oraz układ pompujący w skład, którego wchodzi pompa rotacyjna i turbomolekularna, pozwala na szybkie uzyskanie próżni rzędu 5×10^{-7} mbar. Pomiar ciśnienia w komorze monitorowany jest przez sondę niskiej próżni oraz sondę przeznaczoną do wyższych zakresów próżni (Bayard-Alphert).



Rys. 4.1. Schemat blokowy aparatury przeznaczonej do pomiarów kinetyki absorpcji wodoru z fazy gazowej z pomiarem transmitancji optycznej oraz oporu elektrycznego.

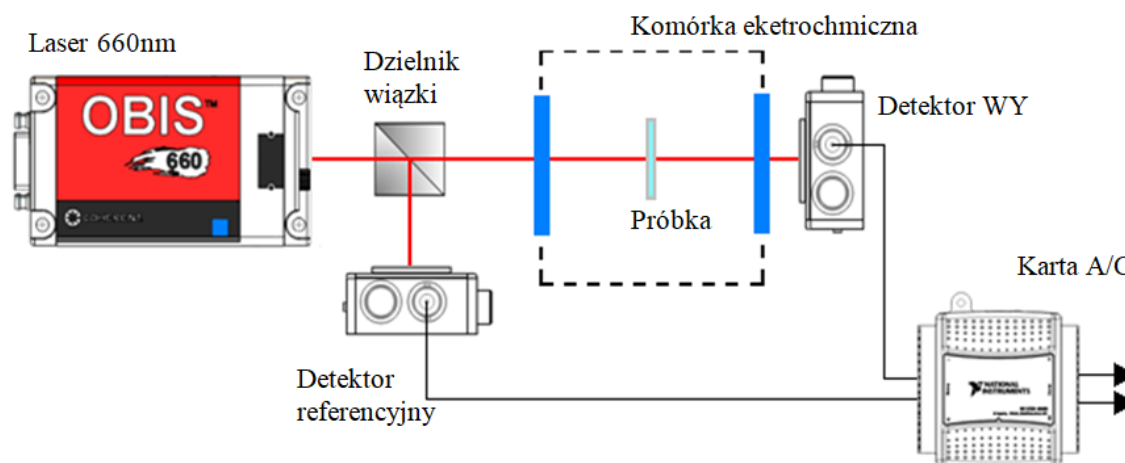


Rys. 4.2. Zdjęcie zbudowanej aparatury do pomiarów kinetyki absorpcji wodoru z fazy gazowej.

Układ posiada trzy przepusty prądowe. Pierwszy z nich wykorzystany został do podłączenia pogo-pinów (sprężynujących szpilek). Systemem pomiaru oporu z wykorzystaniem połączonych pogo-pinów oraz manipulatora (góra/dół) zapewnia optymalny kontakt elektryczny z badaną warstwą. Pozwala to na łatwą i szybką, a zarazem precyzyjną wymianę badanych warstw. Pozostałe dwa przepusty prądowe służą między innymi do podłączenia bloku grzewczego oraz czujnika temperatury (PT100). Po osiągnięciu pożądanego ciśnienia ok. 2×10^{-6} mbar kątowny zawór UHV odcina układ pompujący od komory pomiarowej. Precyzyjny zawór dozujący pozwala wpuścić określoną ilość wodoru. Pomiar ciśnienia w zakresie 1×10^{-1} – 1100 mbar kontrolowany jest za pośrednictwem baratronu (Pfeiffer CMR 361). Badanie kinetyki

absorpcji wodoru odbywa się nie tylko poprzez pomiar oporu elektrycznego, lecz także jednocześnie pomiar transmitancji optycznej.

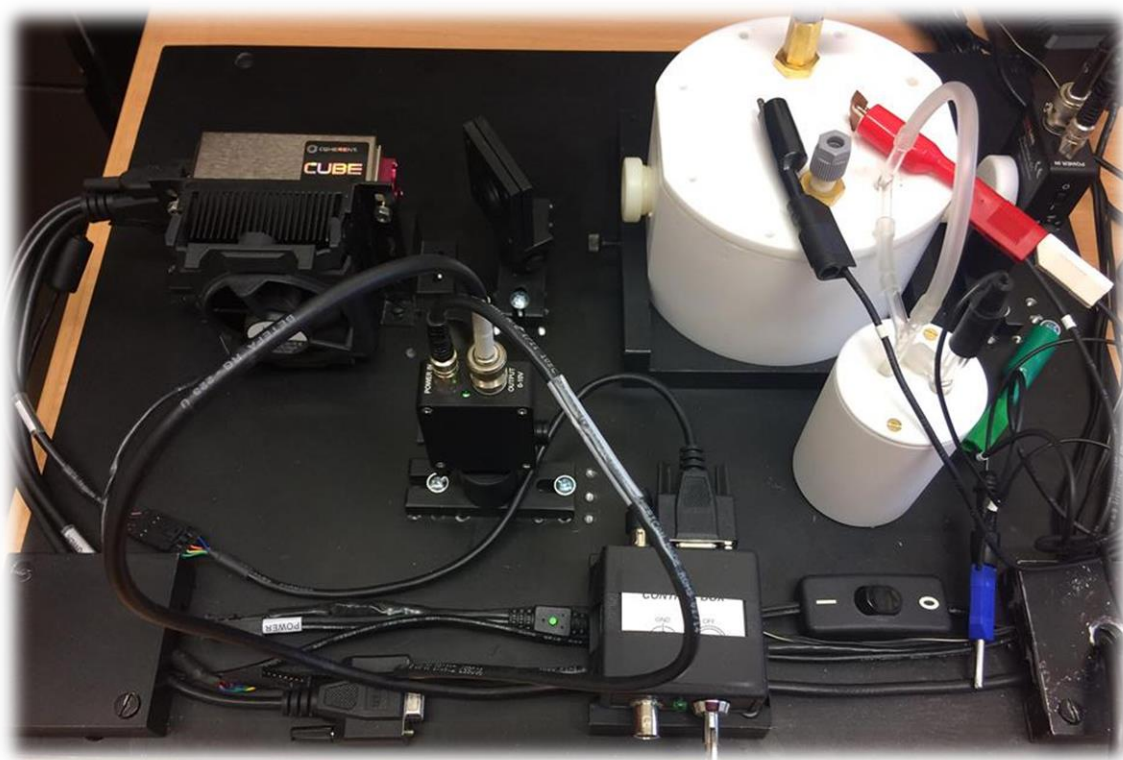
Układ optyczny przedstawiono na rys. 4.3. Głównym jego elementem jest laser półprzewodnikowy o długości fali 660 nm i maksymalnej mocy 100 mW.



Rys. 4.3. Układ optyczny do pomiaru transmitancji optycznej w czasie wodorowania.

W trybie pracy sygnał laserowy rejestrowany jest przez dwa fotodetektory charakteryzujące się zwiększoną czułością oraz małym współczynnikiem szumów. Zamontowany dzielnik wiązki (ang. *Beamsplitters*) powoduje, że 20 % mocy wiązki laserowej trafia do detektora referencyjnego, natomiast 80 % do głównego detektora pomiarowego. Takie rozwiązanie dodatkowo wpływa na minimalizację szumów pomiarowych. Wynikają one z niestabilności lasera spowodowanej np. zmianami temperatury. Całość sterowana jest za pośrednictwem karty analogowo/cyfrowej oraz programu napisanego w systemie LabVIEW (ang. *Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench* – graficzne środowisko do programowania firmy National Instruments).

Badania kinetyki absorpcji wodoru metodą elektrochemiczną w cienkich warstwach odbywają się również poprzez pomiar transmitancji optycznej. Stanowisko do pomiaru kinetyki absorpcji/desorpcji wodoru metodą elektrochemiczną (rys. 4.4.) składa się z komórki elektrolitycznej wykonanej z politetrafluoroetyleny, czyli znanego pod nazwą handlową teflonu (PTFE). Pozostałe elementy będące w kontakcie z elektrolitem, między innymi uchwyt na próbkę oraz komórkę referencyjną wykonano również z PTFE. Zastosowano ten typ materiału, ze względu na jego wysoką odporność chemiczną w trakcie prowadzenia procesów elektrochemicznych.



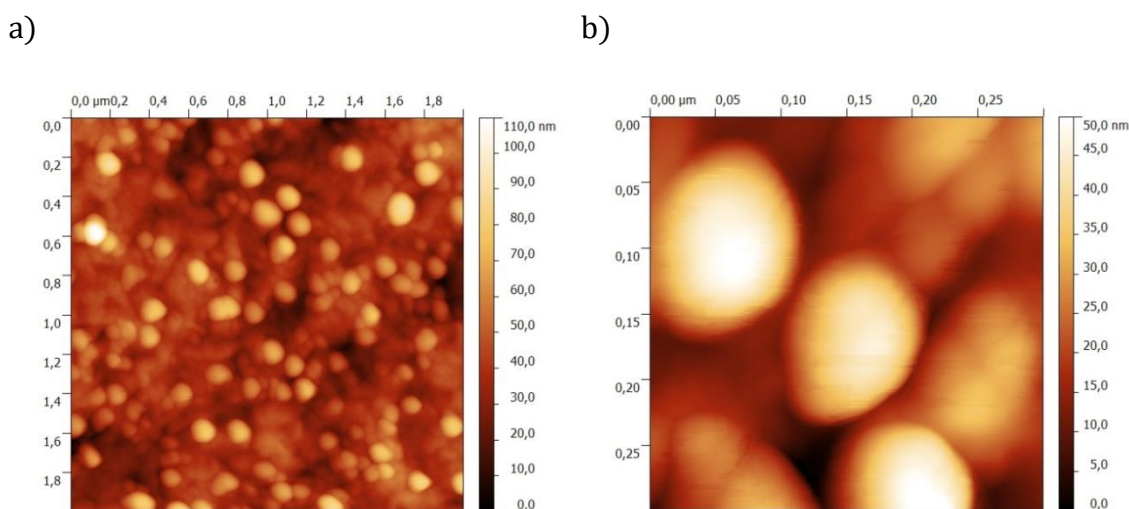
Rys. 4.4. Układ do pomiaru transmitancji optycznej w czasie elektrolitycznego wodorowania cienkich warstw.

W niezależnej komórce referencyjnej (mniejsza komórka) umieszczono elektrodę odniesienia Hg/HgO . Całość została połączona z komórką pomiarową (większa komórka) tak zwanym kluczem elektrochemicznym. Niezależna komórka referencyjna z kluczem pozwala na przeprowadzenie cyklu wodorownia w odniesieniu do stałych parametrów. Względem elektrody referencyjnej mierzony jest potencjał elektrody pracującej, którą stanowi badana próbka. Tego typu rozwiązanie wyklucza wpływ zmian zachodzących w elektrolicie komórki pomiarowej. Jako elektrodę pomocniczą (przeciwelektrodę) wykorzystano platynową siatkę o łącznej powierzchni zbliżonej do powierzchni badanej próbki, zapewniając tym samym stałą wartość potencjału względem elektrody referencyjnej. Podsumowując, w takim układzie prąd przepływa pomiędzy elektrodą pracującą i elektrodą przeciwną, natomiast potencjał elektrody pracującej mierzony jest względem elektrody referencyjnej z wykorzystaniem potencjostatu. Układ optyczny do pomiaru transmitancji w trakcie elektrolitycznego wodorownia jest dokładnie taki sam jak zostało to już przedstawione wyżej dla stanowiska do monitorowania procesu absorpcji wodoru z fazy gazowej (rys. 4.3).

4.2. Badania morfologii powierzchni mikroskopem sił atomowych (AFM)

Niezwykle ważną zaletą AFM jest zdolność do ilościowej analizy topografii powierzchni warstw. Badania morfologii powierzchni metodą mikroskopii AFM pozwoliły określić średnią wielkość ziarna (D) oraz wyznaczyć parametry szorstkości (R_a i R_{RMS}). Pomiary zostały wykonane w trybie TM AFM (ang. *Tapping Mode Atomic Force Microscopy*). Obróbkę oraz interpretację uzyskanych obrazów AFM przeprowadzano za pomocą oprogramowania „Gwyddion”.

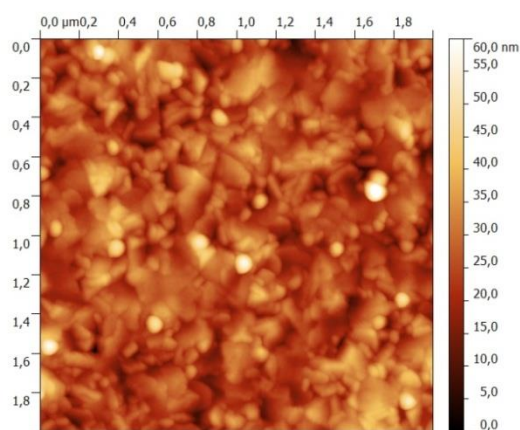
W pierwszej kolejności wyliczono średnią wartość parametru szorstkości dla warstwy podwójnej 10 nm-Pd/100 nm-Mg. Parametry szorstkości wyznaczono z obszaru skanowania $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ pokazanego na rys. 4.5. (a). Analiza wykazała, że parametr szorstkości (R_a) badanej warstwy wynosi około 9,41 nm, natomiast wartość parametru szorstkości (R_{RMS}) równa się 12,6 nm. Średnia wielkość ziarna wynosiła około 75 nm.



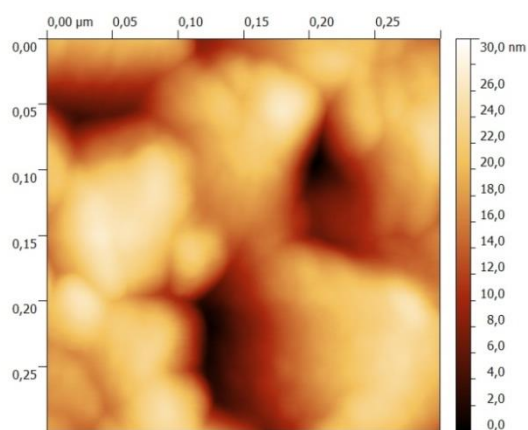
Rys. 4.5. Obrazy uzyskane przy pomocy mikroskopu AFM dla warstwy 100 nm-Mg pokrytej 10 nm-Pd. Parametr szorstkości $R_a = 9,41\ \text{nm}$ a średni rozmiar ziarna wynosi około 75 nm.

Dla trójwarstw Pd/ d_x /Mg ($x = \text{Al}, \text{Ni}, \text{C}$) najmniejszą wartością parametru szorstkości ($R_{a\text{Ni}} = 5,03\ \text{nm}$ oraz $R_{RMS} = 6,52$) charakteryzuje się próbka z warstwą 3 nm niklu (rys. 4.6.). W przypadku zastosowania warstwy aluminium (rys. 4.7.) i węgla (rys. 4.8.) parametry szorstkości wynoszą odpowiednio $R_{a\text{Al}} = 16,21\ \text{nm}$ i $R_{a\text{C}} = 12,92\ \text{nm}$. Średni rozmiar ziarna zestawiono w tabeli 4.1. znajdującej się na końcu podrozdziału.

a)

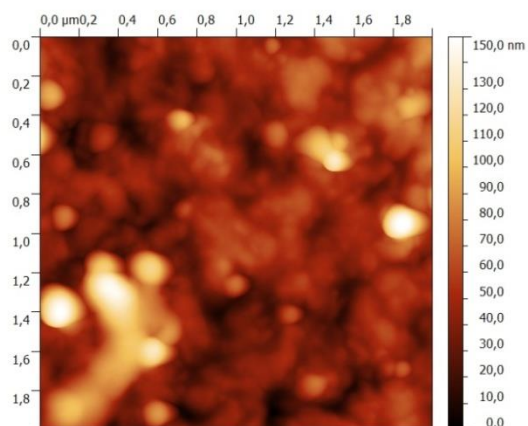


b)

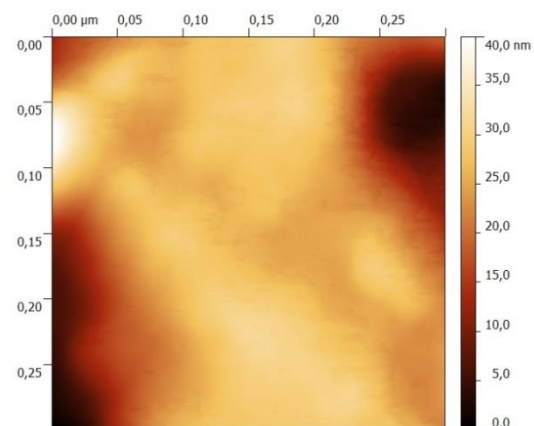


Rys. 4.6. Obrazy uzyskane przy pomocy mikroskopu AFM dla trójwarstwy 100 nm-Mg/3 nm-Ni/10 nm-Pd. Parametr szorstkości $R_a = 5,03$ nm i wielkość ziarna $D \approx 51,2$ nm.

a)

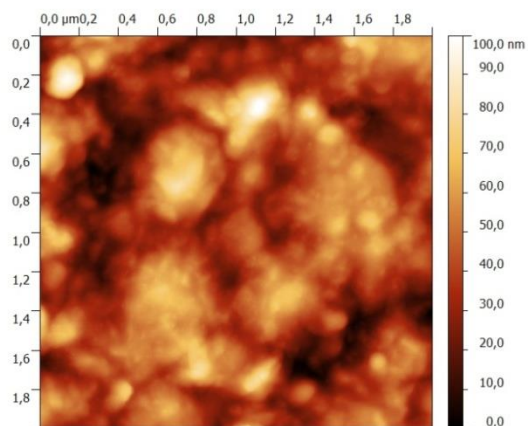


b)

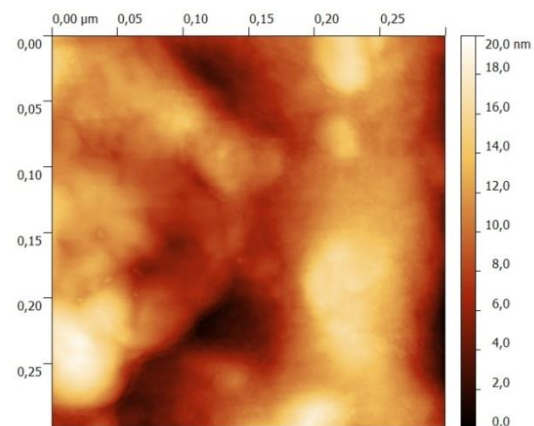


Rys. 4.7. Obrazy uzyskane przy pomocy mikroskopu AFM dla trójwarstwy 100 nm-Mg/0,5 nm-Al/10 nm-Pd. Parametr szorstkości $R_a = 16,21$ nm i wielkość ziarna $D \approx 63$ nm.

a)

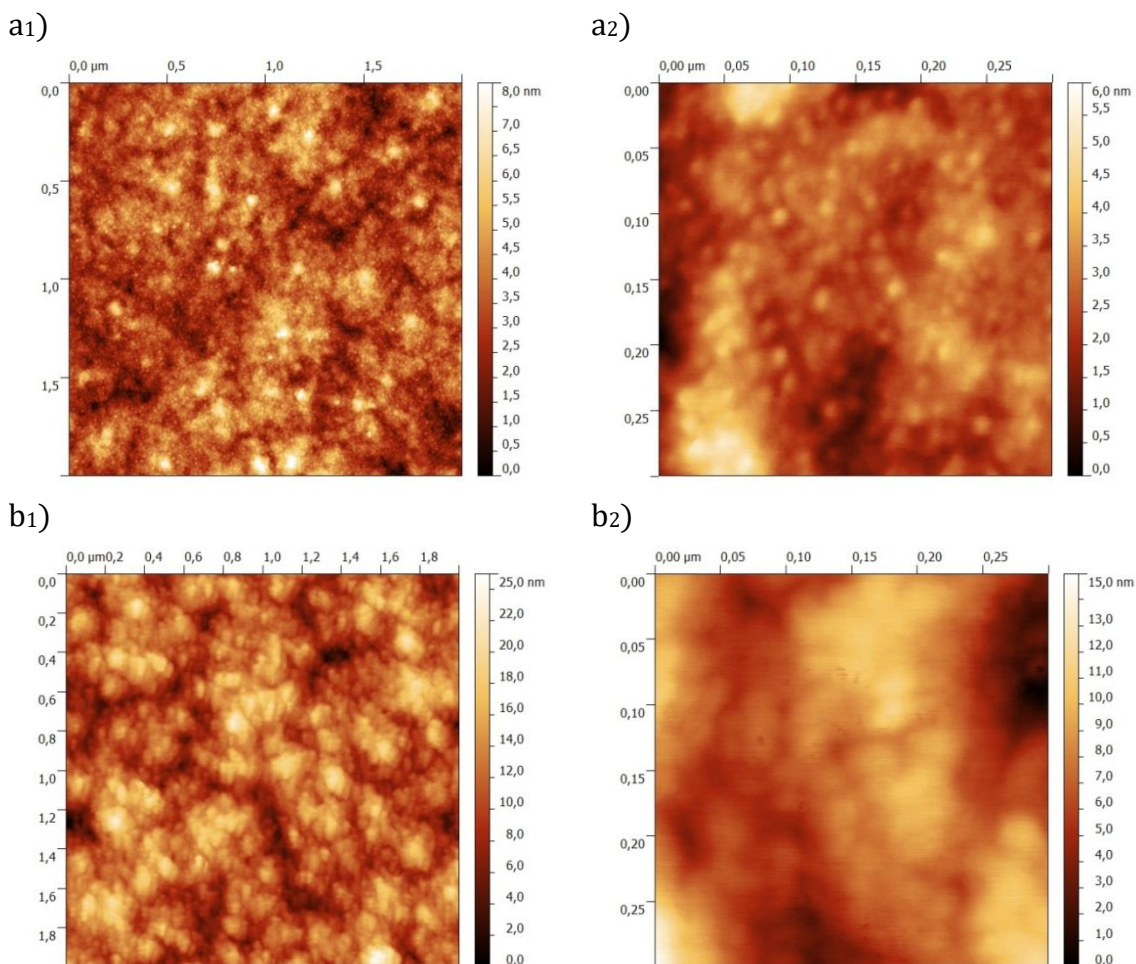


b)



Rys. 4.8. Obrazy uzyskane przy pomocy mikroskopu AFM dla trójwarstwy 100 nm-Mg/1,4 nm-C/10 nm-Pd. Parametr szorstkości $R_a = 12,92$ nm i wielkość ziarna $D \approx 52,5$ nm.

Na rysunku 4.9. przedstawione są obrazy uzyskane dla nanokrystalicznych cienkich warstw stopowych (a_{1,2}) 200 nm–Mg₂Ni oraz (b_{1,2}) 500 nm–Mg₂Ni zabezpieczonych warstwą 10 nm–Pd. Parametr szorstkości Ra wynosi odpowiednio około 0.81 i 2.59 nm. Średni rozmiar ziarna wynosi D≈ 12.7 nm (dla 200 nm stopu) w przypadku grubszej warstwy (500 nm) D≈ 36.5 nm.



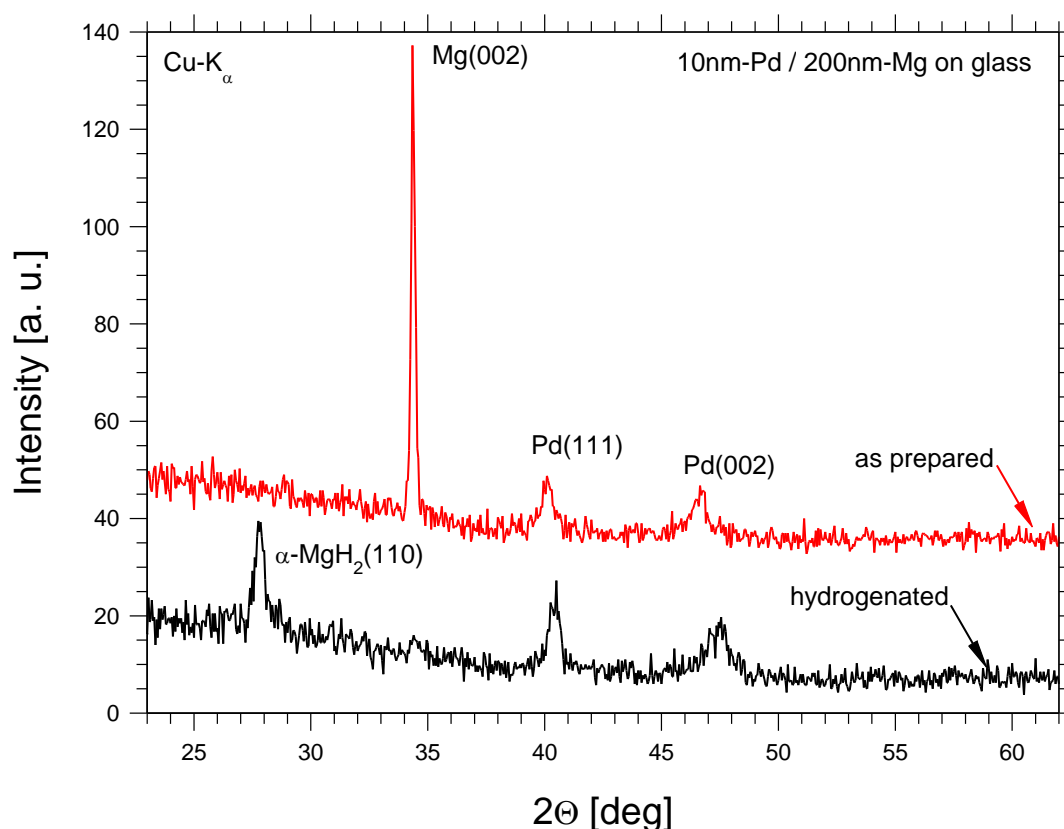
Rys. 4.9. Obrazy uzyskane przy pomocy mikroskopu AFM dla cienkiej warstwy nanokrystalicznego stopu (a_{1,2}) 200 nm–Mg₂Ni/10 nm–Pd oraz (b_{1,2}) dla 500 nm–Mg₂Ni/10 nm–Pd. Parametr szorstkości dla (a_{1,2}) Ra= 0,81 nm i wielkość ziarna D≈ 12,7 nm. W przypadku warstwy (b_{1,2}) Ra= 2,59 nm i D≈ 36,5 nm.

Tab. 4.1. Zestawienie średniej wielkości ziarna wyznaczonego na podstawie obrazów AFM

Próbka	Średnia wielkość ziarna D [nm]
10 nm – Pd / 0.5 nm –Al / 100 nm – Mg	63.0
10 nm – Pd / 3 nm – Ni / 200 nm – Mg	51.2
10 nm – Pd / 1.8 nm – C / 200 nm – Mg	52.5
10 nm – Pd / 200 nm – Mg ₂ Ni	12.7
10 nm – Pd / 500 nm – Mg ₂ Ni	36.5

4.3. Badania strukturalne

Strukturę wybranych próbek zbadano *ex-situ* za pomocą standardowej dyfrakcji rentgenowskiej θ - 2θ (XRD). Badania strukturalne przeprowadzono przed absorpcją oraz niezwłocznie po absorpcji wodoru. Celem tych badań było potwierdzenie powstawania nowych faz związanych z zaabsorbowanym wodorem. Dodatkowo, korzystając z równania Sherrera (3.2) możliwe było obliczenie średniej wielkości ziarna badanych warstw.



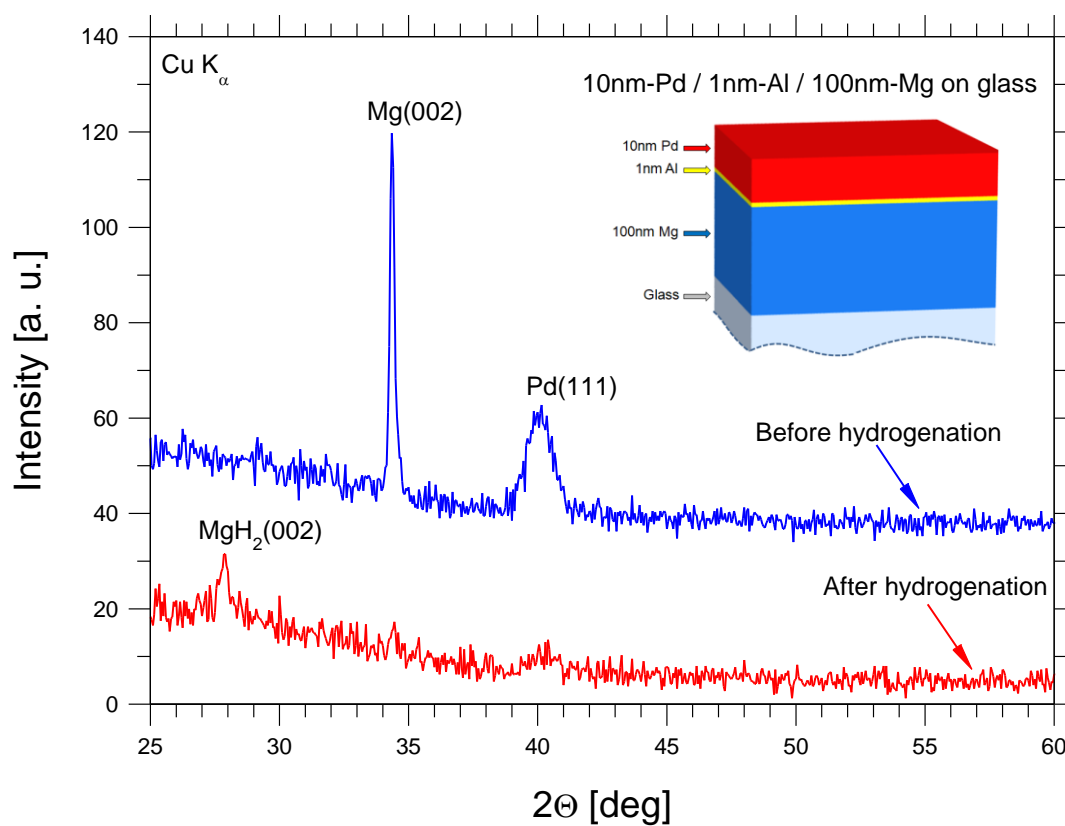
Rys. 4.10. Widmo XRD (Cu-K α) przed oraz po absorpcji wodoru dla 200 nm Mg pokrytej 10 nm-Pd.

Powyżej przedstawiono wyniki XRD przed i po absorpcji wodoru dla warstwy 200 nm Mg pokrytej 10 nm Pd (rys. 4.10.). Przed wodorowaniem, uzyskane wyniki potwierdzają teksturę hcp (002) cienkiej warstwy polikrystalicznego magnezu, zgodnie z wynikami wcześniejszych badań strukturalnych [39,38]. Górna warstwa Pd rośnie w fazie fcc i wykazuje dwa piki odpowiadające orientacji (111) oraz (002) (rys. 4.10.). Po absorpcji wodoru praktycznie cała metaliczna warstwa Mg przechodzi w tetragonalną fazę MgH₂ o teksturze (110). Bardzo podobne zachowanie zaobserwowano wcześniej w pracy [2] dla trójwarstwy Pd/Mg/Pd. W przypadku pików pochodzących od Pd obserwuje się ich przesunięcie w kierunku wyższych kątów

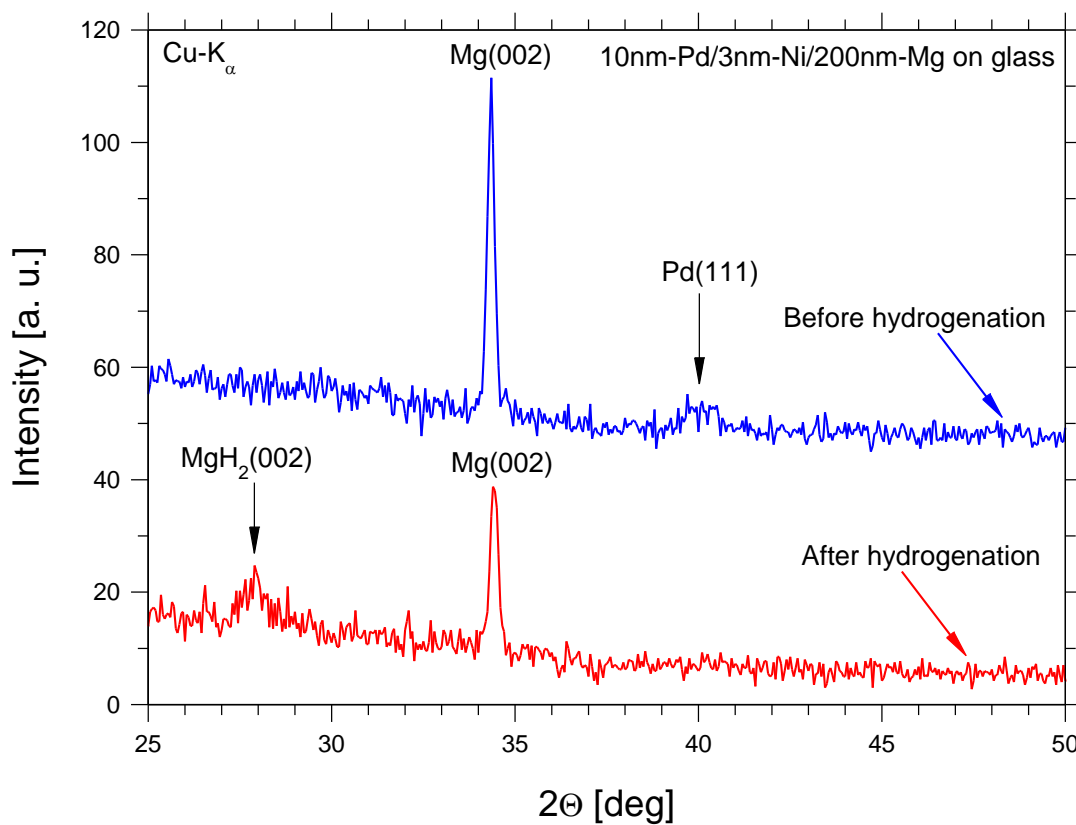
co wskazuje na utworzenie się fazy β -PdH_x. Średnia wielkość ziarna D dla próbki Pd/Mg wynosi około 54 nm.

Przejście metalicznego Mg do fazy MgH₂ zostało również potwierdzone w przypadku trójwarstwy Pd/d_x/Mg, gdzie d_x oznacza zmienną grubość międzywarstwy aluminium (d_{Al}), niklu (d_{Ni}) lub węgla (d_C). Rys. 4.11. przedstawia widmo dyfrakcyjne XRD zmierzone przed i po absorpcji wodoru dla trójwarstwowo 10 nm-Pd/1 nm-Al/100 nm-Mg. W przeciwieństwie do dwuwarstwy Pd/Mg (rys. 4.10.), górna warstwa Pd po naniesieniu wykazuje wyłącznie teksturę (111). Po wodorowaniu pik Pd praktycznie zanika z powodu zmniejszenia średniego rozmiaru ziarna. Zgodnie z badaniami mikroskopowymi niedawno opisanymi w pracy [84], przejście od struktury warstwy Mg z ziarnami kolumnowymi do ziarnistej struktury równoosiowej wskazuje na tworzenie się wodorków. W związku z tym, natężenie pików MgH₂ obserwowanych na rys. 4.10. oraz 4.11. jest znacznie mniejsza w porównaniu z natężeniami obserwowanymi dla metalicznych warstw Mg. W przypadku warstwy Mg z międzywarstwą Ni w czasie pomiaru nastąpiła już częściowa desorpcja wodoru, dlatego można było zaobserwować również pik od metalicznego Mg (rys. 4.12.).

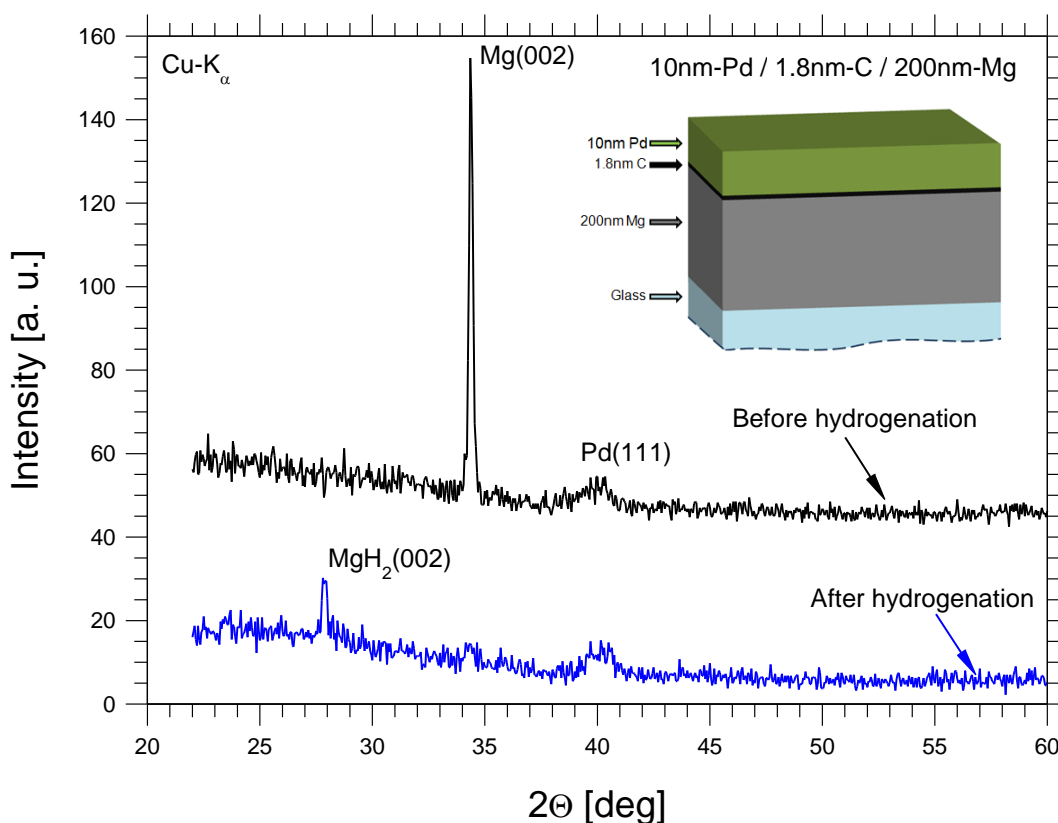
Na rys. 4.12. oraz 4.13. pokazano odpowiednio widmo XRD dla warstw 200 nm-Mg z międzywarstwą 3 nm-Ni oraz 1.8 nm-C. Przedstawione widma dyfrakcyjne przed i po wodorowaniu potwierdzają odpowiednio, dobrą teksturę hcp Mg (002) i tetragonalną MgH₂ (002). Po absorpcji wodoru praktycznie zanika pik od metalicznego magnezu i pojawia się wyłącznie sygnał od fazy MgH₂. Dla próbki z Al zanika pik (111) od czystego palladu, natomiast dla warstwy z ultra cienką warstwą węgla przesuwają się w kierunku wyższych kątów, podobnie jak dla czystej warstwy magnezu pokrytej palladem (rys. 4.10.). Świadczy to o powstaniu fazy β -PdH_x. Średni rozmiar ziarna D dla warstw magnezu z ultra cienkimi warstwami Al, Ni i C wynosi odpowiednio około ~49, ~45 i ~50 nm.



Rys. 4.11. Widmo XRD (Cu-K_{α}) przed oraz po procesie absorpcji wodoru dla trójwarstwy 10 nm-Pd/1 nm-Al/100 nm-Mg.

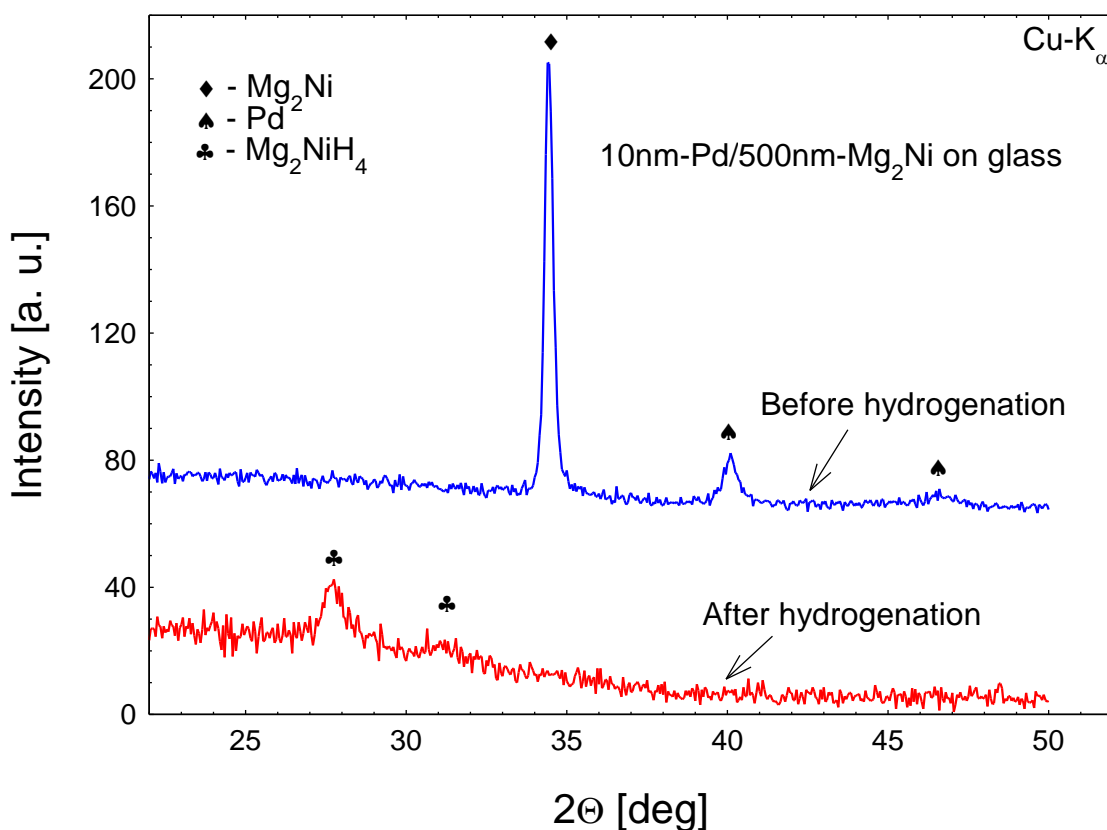


Rys. 4.12. Widmo XRD (Cu-K_{α}) przed oraz po procesie absorpcji wodoru dla trójwarstwy 10 nm-Pd/3 nm-Ni/200 nm-Mg.



Rys. 4.13. Widmo XRD ($\text{Cu-K}\alpha$) przed oraz po procesie absorpcji wodoru dla trójwarstwy 10 nm-Pd/1.8 nm-C/100 nm-Mg.

Z przeprowadzonej analizy wynika, że otrzymane cienkie warstwy stopowe Mg_2Ni były nanokrystaliczne, a ich średnia wielkość ziarna D dla warstwy o grubości 500 nm wynosiła około 33 nm. Rysunek 4.14. przedstawia widmo XRD ($\text{Cu-K}\alpha$) warstwy 500 nm- Mg_2Ni , pokrytej warstwą katalityczną 10 nm-Pd, przed i po procesie absorpcji wodoru. Po absorpcji wodoru praktycznie zanika pik od metalicznego stopu Mg_2Ni i pojawiają się dwa małe piki od wodorunku Mg_2NiH_4 . Podobnie zanika pik (111) od czystego palladu, natomiast ze względu na zbyt małą grubość warstwy Pd (10 nm) nie obserwowano piku od fazy $\beta\text{-PdH}_x$, która prawdopodobnie również rośnie w fazie nanokrystalicznej. W tabeli 4.2. przedstawiono zestawienie wielkości ziarna dla wszystkich próbek badanych metodą XRD. Można stwierdzić, że przedstawione wyniki badań strukturalnych XRD (rys. 4.10. – 4.14.) są zgodne z wynikami analizy obrazów AFM opisanych w podrozdziale 4.2. Należy przy tym zaznaczyć, że wyznaczony z szerokości połówkowej piku średni rozmiar ziarna Mg (Mg_2Ni) dotyczy kierunku prostopadłego do warstwy. Natomiast, średni rozmiar ziarna wyznaczony z obrazów AFM dotyczy górnej warstwy Pd i mierzony jest w płaszczyźnie równoległej do płaszczyzny podłoża.

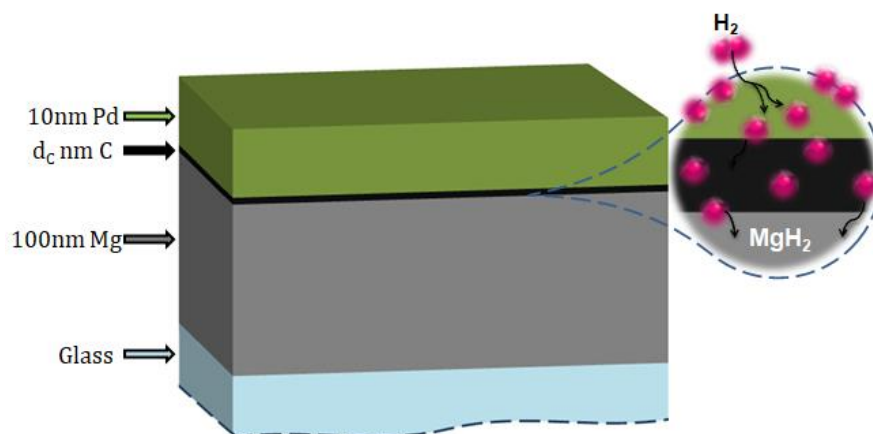


Rys. 4.14. Widmo XRD (Cu- K_{α}) przed i po absorpcji wodoru dla 500 nm warstwy stopowej Mg_2Ni pokrytej warstwą katalityczną 10 nm-Pd.

Tab. 4.2. Zestawienie średnich wielkości ziarna obliczonych na podstawie widm XRD.

Próbka	Wielkość ziarna D
	[nm]
10 nm – Pd / 1 nm – Al / 100 nm – Mg	54
10 nm – Pd / 3 nm – Ni / 200 nm – Mg	49
10 nm – Pd / 1.8 nm – C / 200 nm – Mg	50
10 nm – Pd / 500 nm – Mg_2Ni	33

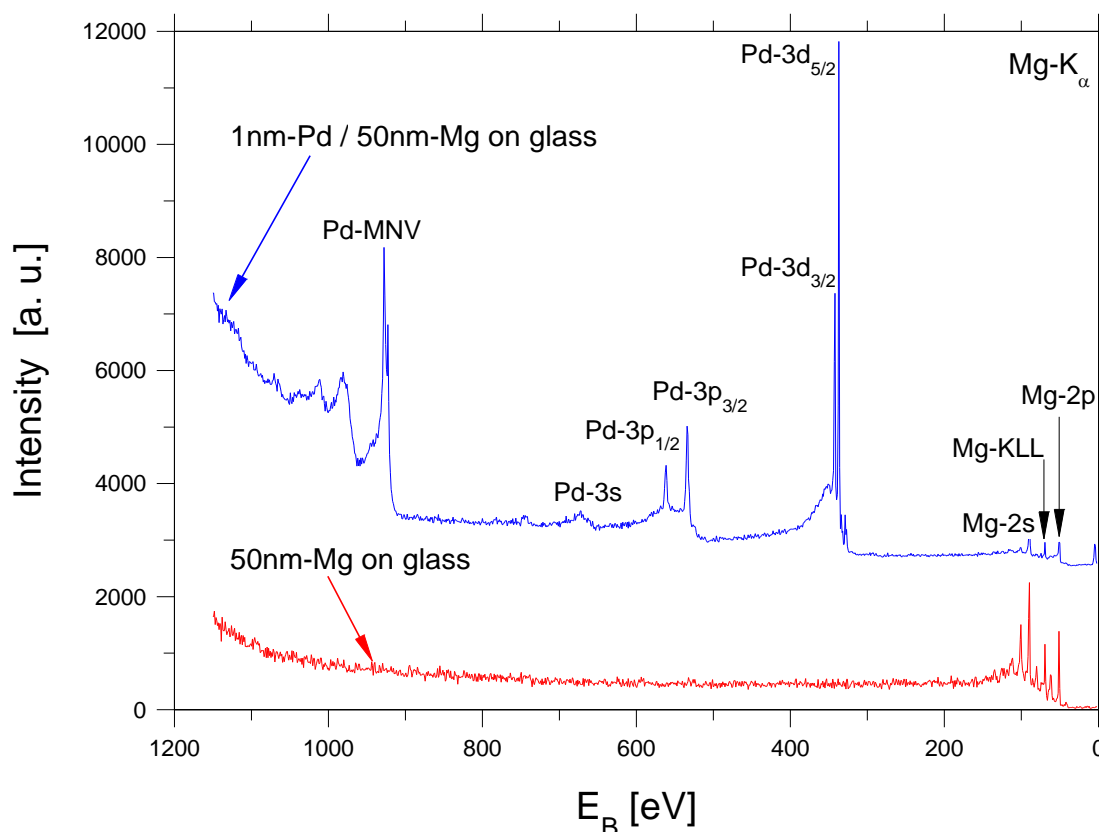
Na rys. 4.15. pokazano proponowany mechanizm procesu wodorowania trójwarstwy Mg/C/Pd. Molekuły H_2 po adsorpcji na warstwie Pd ulegają dysocjacji na wodór atomowy, który następnie dyfunduje poprzez Pd i C do warstwy Mg tworząc w pierwszym kroku związek międzymetaliczny MgH , a następnie transparentny MgH_2 . Problemem jest blokada dyfuzji atomów wodoru do czystego Mg poprzez fazę MgH_2 . Jak pokazały badania, najprawdopodobniej podobny mechanizm zachodzi dla warstw z ultra – cienką warstwą Al lub Ni, znacząco przyspieszając tworzenie się diwodoru magnezu (MgH_2).



Rys. 4.15. Proponowany mechanizm wodorowania dla trójwarstw Mg/C/Pd.

4.4. Badania XPS

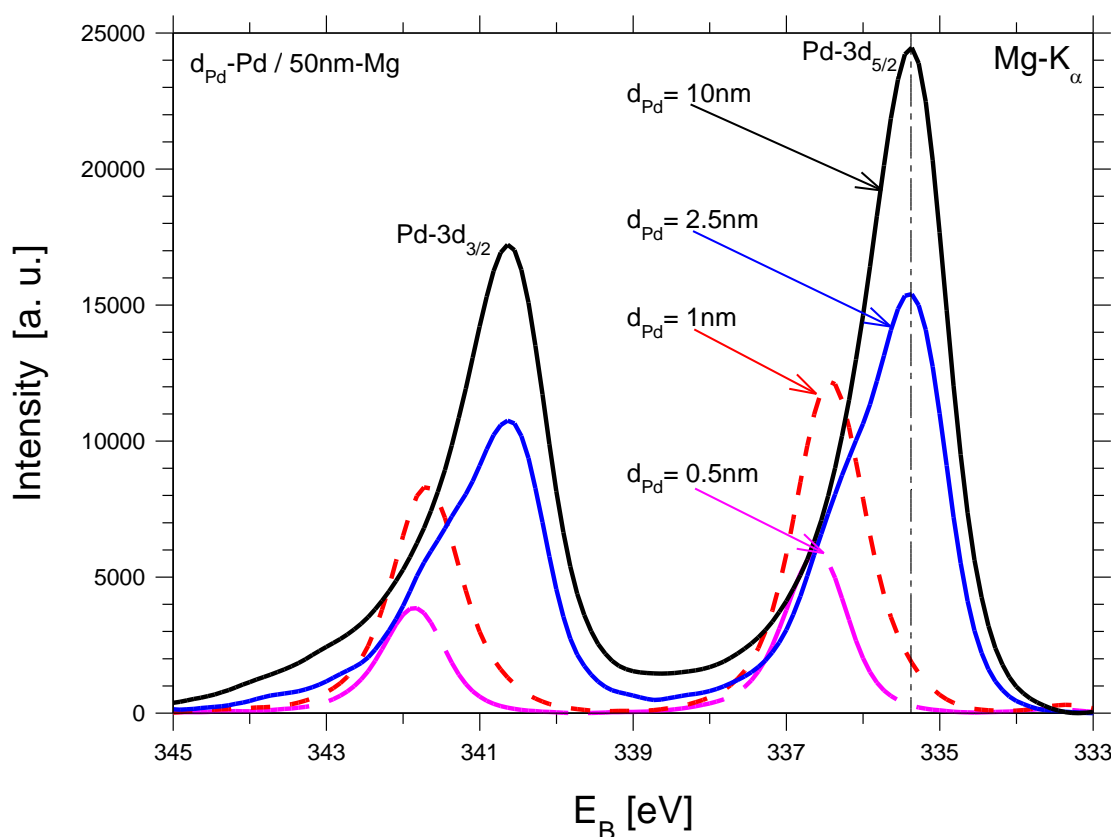
Rysunek 4.16. przedstawia widmo XPS świeżo naniesionej cienkiej warstwy 50 nm-Mg pokrytej ultra cienką warstwą palladu o grubości 1 nm (widmo koloru niebieskiego). Dla porównania pokazano widmo pochodzące od czystej warstwy magnezu o grubości 50 nm (kolor czerwony). W obydwu przypadkach warstwy były naniesione na podłoża szklane.



Rys. 4.16. Widma XPS (Mg-K_{α}) cienkiej warstwy 50 nm-Mg pokrytej 1 nm-Pd. Dla porównania pokazane zostało widmo czystej warstwy Mg.

Ze względu na reaktywność magnezu z tlenem, badania XPS przeprowadzono niezwłocznie po otrzymaniu próbek. Jak można zauważyć na rys. 4.16. nie obserwuje się sygnału XPS pochodzącego od potencjalnych zanieczyszczeń w postaci tlenu (O-1s) lub węgla (C-1s). Było to możliwe, ponieważ przed procesem rozpylania magnetronowego, w komorze preparacyjnej panowała próżnia rzędu 5×10^{-10} . Ponadto, pomiar XPS został wykonany bezpośrednio po naniesieniu warstw, w próżni około 8×10^{-11} mbar. Bez wątpienia uzyskany rezultat świadczy o dużej czystości powierzchni otrzymanej warstwy. Jest to istotne, ponieważ wszelkie zanieczyszczenia powierzchni warstw mogą mieć bezpośredni wpływ na proces absorpcji wodoru, a w szczególności na jego kinetykę.

Na proces absorpcji wodoru znaczny wpływ mają efekty mieszania atomów na interfejsie (tzw. „interface mixing”) w czasie procesu nanoszenia. Dlatego, w kolejnym etapie przeprowadzono szczegółowe pomiary piku Pd-3d (rys. 4.17.) w zależności od grubości Pd, nanoszonego na warstwę Mg o grubości 50 nm.

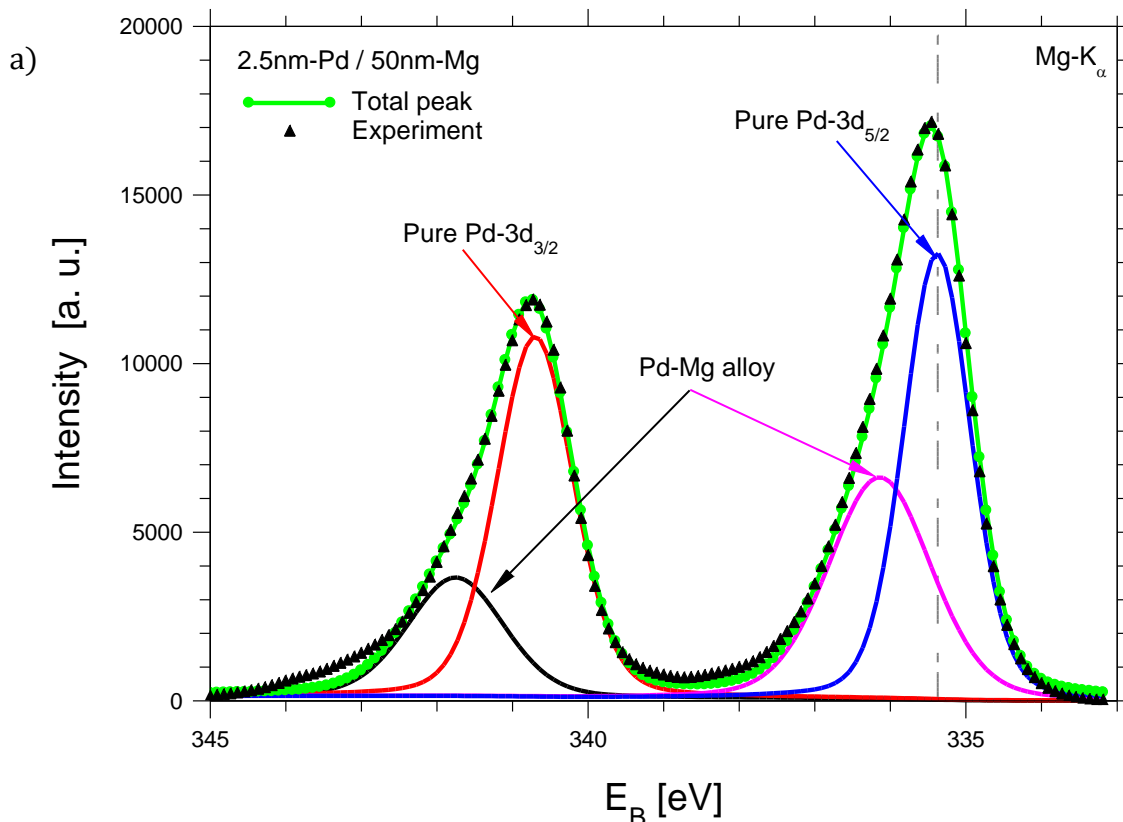


Rys. 4.17. Widma XPS ($Mg-K_{\alpha}$) piku Pd-3d dla różnych grubości Pd nanoszonych na warstwę 50 nm-Mg.

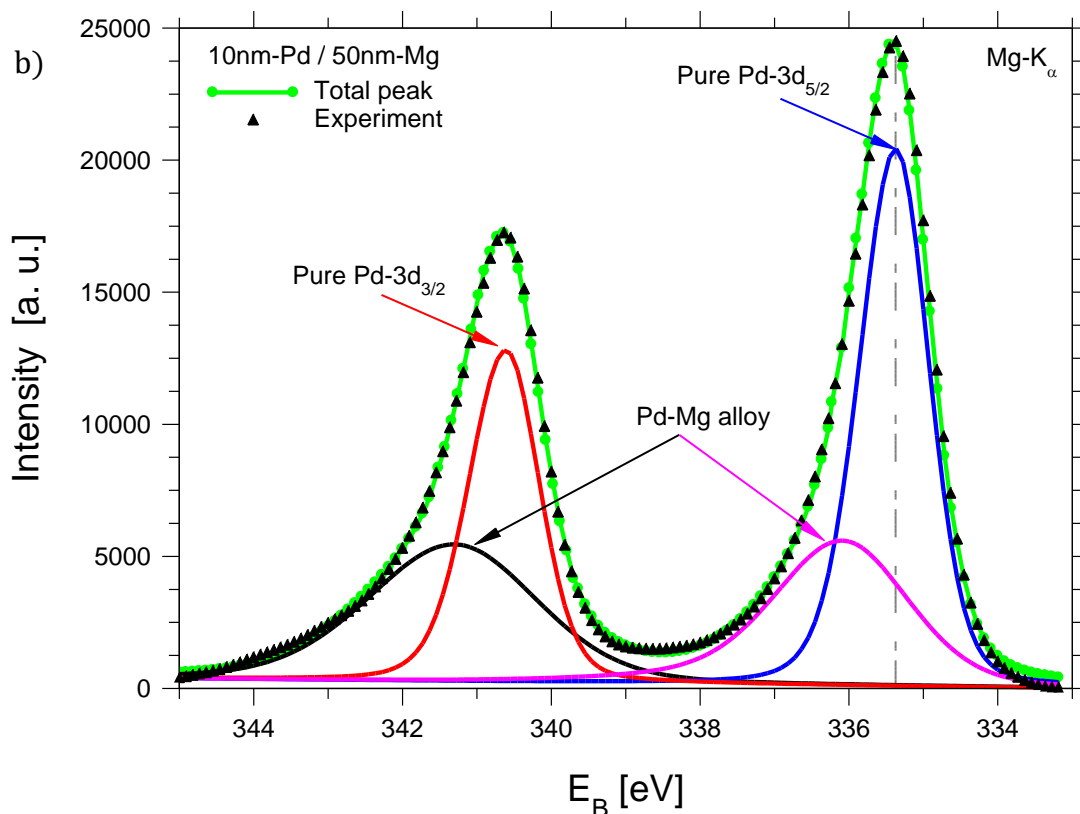
W przypadku warstw palladu o grubości poniżej 2.5 nm występują duże przesunięcie pików Pd-3d_{5/2} i Pd-3d_{3/2} w kierunku wyższych energii wiązania. Tego

typu zależność jest typowa dla warstw o „szerokim” interfejsie, dla których występuje znaczne mieszanie atomów w czasie procesu nanoszenia w komorze preparacyjnej. Z rys. 4.17. wynika, że nanosząc 1 nm-Pd na warstwę Mg w rzeczywistości uzyskamy warstwę stopu Mg-Pd ($\text{Mg}_x\text{Pd}_{1-x}$) o zmiennej koncentracji x w kierunku prostopadłym do podłoża. Położenie maksimum pików Pd-3d_{5/2} jest takie samo jak dla czystego Pd dla grubości warstwy Pd większej niż 2.5 nm.

Rysunek 4.18. przedstawia zestawienie eksperymentalnych widm XPS dla pików Pd-3d oraz ich rozkładów na sygnał pochodzący od interfejsu (krzywa różowa, czarna) oraz czystego palladu (krzywa niebieska, czerwona). Z pokazanej dekompozycji na rys. 4.18. (a) dla 2.5 nm-Pd/50 nm-Mg wynika, że udział sygnału od warstwy stopowej Pd-Mg jest porównywalny z udziałem sygnału pochodzącego od czystego palladu i wynosi około 50 % całkowitego natężenia zmierzonego dla pików Pd-3d_{5/2}. Na rysunku 4.18. (b) dla próbki z warstwą Pd o grubości 10 nm udział sygnału od warstwy stopowej Pd-Mg wynosi około 30 %. W tym przypadku nie odnotowujemy przesunięcia pików, ponieważ warstwa Pd jest na tyle „gruba”, że uzyskiwany sygnał XPS pochodzi w głównej mierze od czystego palladu.



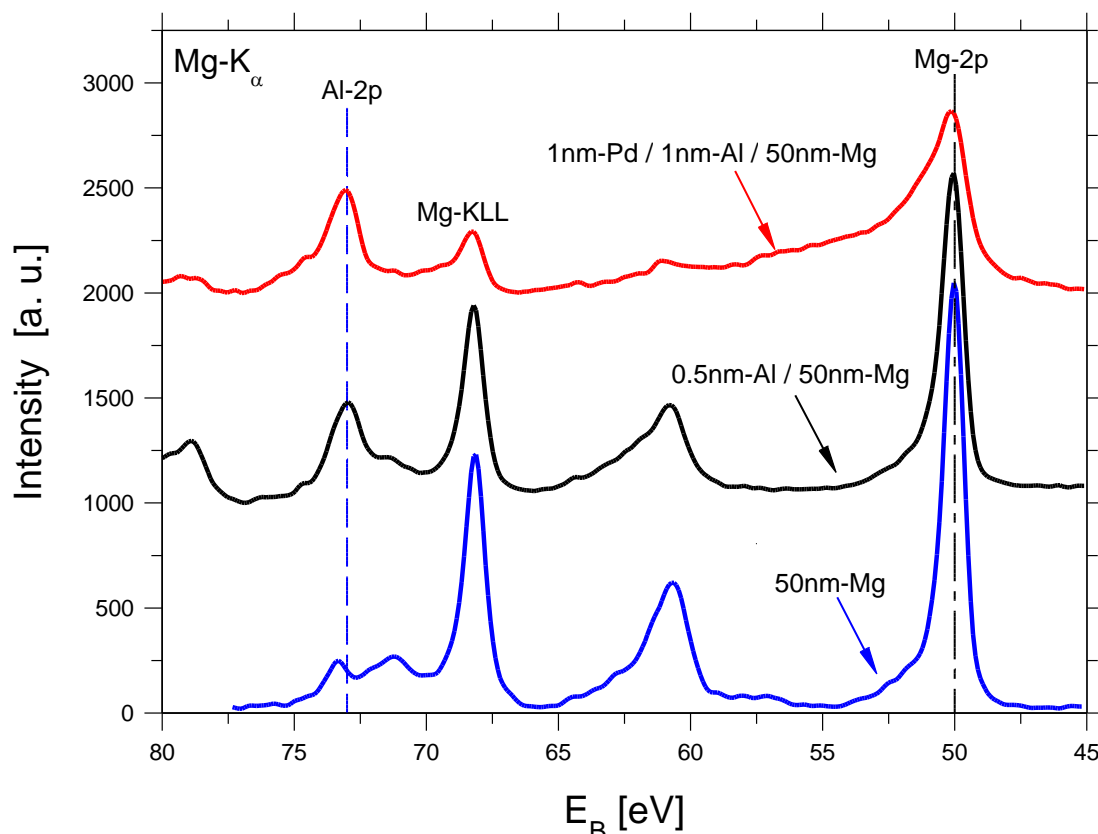
Rys. 4.18. Eksperymentalne (pełne trójkąty) oraz rozłożone na sygnał od czystego Pd (kolor niebieski i czerwony) i stopu Pd-Mg (kolor różowy oraz czarny) widmo XPS (Mg-K_α) pików Pd-3d dla (a) warstwy 2.5 nm-Pd/50 nm-Mg.



Rys. 4.18. Eksperymentalne (pełne trójkąty) oraz rozłożone na sygnał od czystego Pd (kolor niebieski i czerwony) i stopu Pd-Mg (kolor różowy oraz czarny) widmo XPS ($Mg-K_{\alpha}$) piku Pd-3d dla (a) warstwy 2.5 nm-Pd/50 nm-Mg. (b) 10 nm-Pd/50 nm-Mg.

Rzeczywisty udział atomów Pd w obszarze interfejsu (Mg_xPd_{1-x}) jest większy, ponieważ czysta warstwa palladu stanowi warstwę powierzchniową, natomiast stop Pd-Mg warstwę podpowierzchniową. Biorąc pod uwagę wyniki badań XPS cienkich warstw palladu o różnych grubościach nanoszonych na warstwę Mg, można oszacować grubość warstwy stopowej Mg_xPd_{1-x} („szerokość interfejsu”). W tym celu piki zaznaczone liniami przerywanymi na rys. 4.17. pochodzące od warstwy stopowej na granicy faz Pd-Mg porównano z referencyjnym sygnałem XPS pochodzącym próbek 2.5 nm-Pd/50 nm-Ti i 5.5 nm-Pd/50 nm-Ti. Na podstawie dostępnej literatury można założyć, że interfejs Pd-Ti jest raczej ostry ze względu na ograniczoną wzajemną dyfuzję między warstwami Pd i Ti [2,3,6,7]. Na podstawie przeprowadzonych badań XPS oszacowano, że około 1–1.5 nm dolnej części osadzonej warstwy Pd tworzy stop z Mg o zmiennej koncentracji. Zakładając, że w tworzeniu stopu Pd-Mg bierze również udział około 1–1.5 nm Mg, całkowita grubość interfejsu Pd-Mg będzie wynosić około 2–3 nm. Powyższy wynik jest zgodny z wynikami uzyskanymi przez innych autorów za pomocą wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej [2].

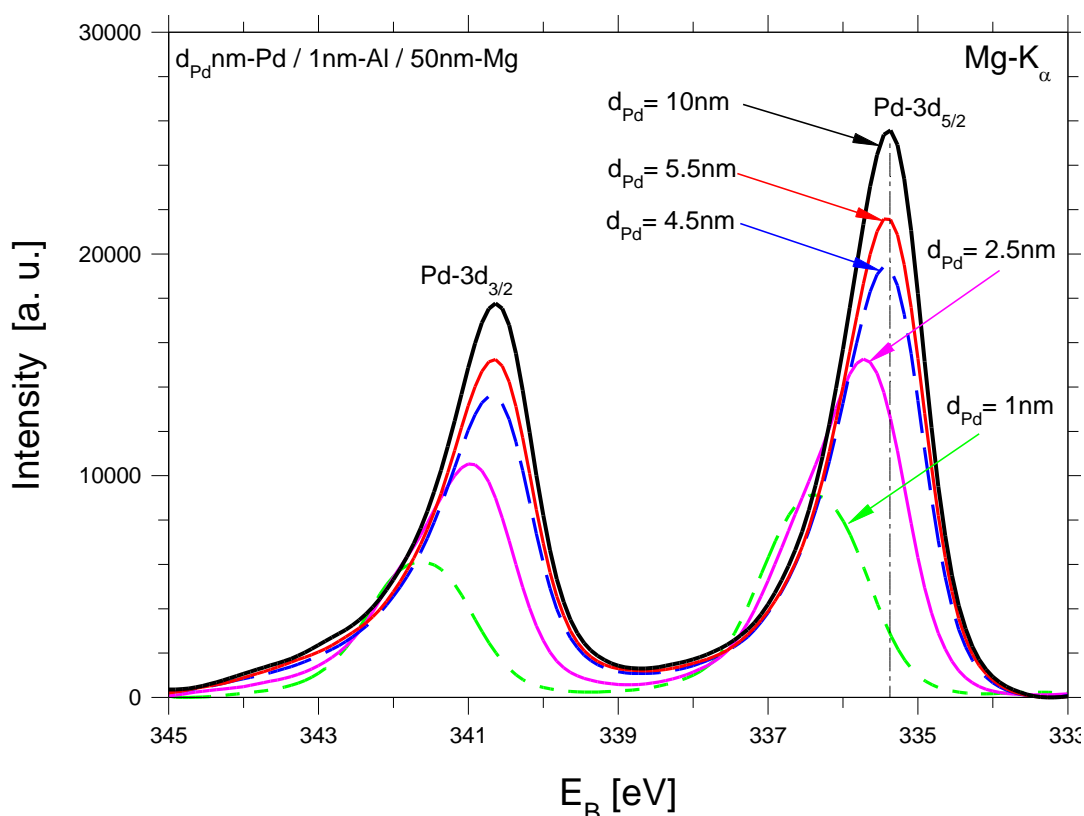
Pallad jest znakomitym katalizatorem wodoru, w odróżnieniu do czystej warstwy Mg, dla której absorpcja wodoru zachodzi tylko pod wysokim ciśnieniem. Dla układów na bazie Mg charakter interfejsu pomiędzy warstwą Pd a Mg może mieć znaczenie zarówno w procesie absorpcji jak i desorpcji wodoru w temperaturze pokojowej.



Rys. 4.19. Widma XPS ($Mg-K\alpha$) $Mg-2p$ i $Al-2p$ dla trójwarstwy 1 nm-Pd/1 nm-Al/50 nm-Mg i dwuwarstwy 0.5 nm-Al/50 nm-Mg. Dla porównania pokazano również pik $2p-Mg$ zmierzony *in-situ* dla pojedynczej warstwy 50 nm-Mg.

Rysunek 4.19. przedstawia widma XPS $Mg-2p$ i $Al-2p$ zmierzone *in-situ* dla trójwarstwy 10 nm-Pd/1 nm-Al/50 nm-Mg oraz próbki dwuwarstwowej 0.5 nm-Al/50 nm-Mg. Dla porównania pokazano również widmo XPS $Mg-2p$ zmierzone dla pojedynczej warstwy 50 nm-Mg. w pobliżu pików $Al-2p$ i $Mg-2p$. W przypadku dwuwarstwy Al/Pd położenia pików $Mg-2p$ i $Al-2p$ są podobne do tych oczekiwanych dla czystego magnezu i aluminium (przerzywane pionowe linie na rys. 4.19.). Powyższy wynik wskazuje na dość ostrą granicę między warstwami Al i Mg. Po osadzeniu warstwy 1 nm-Pd na dwuwarstwie Al/Mg pozycja pików $Al-2p$ nie ulega zmianie, natomiast pozycja pików $Mg-2p$ przesuwają się nieznacznie w kierunku wyższej energii wiązania. Z drugiej strony, przesunięcie pików $Al-2p$ w warstwie mieszanej Pd-Al jest

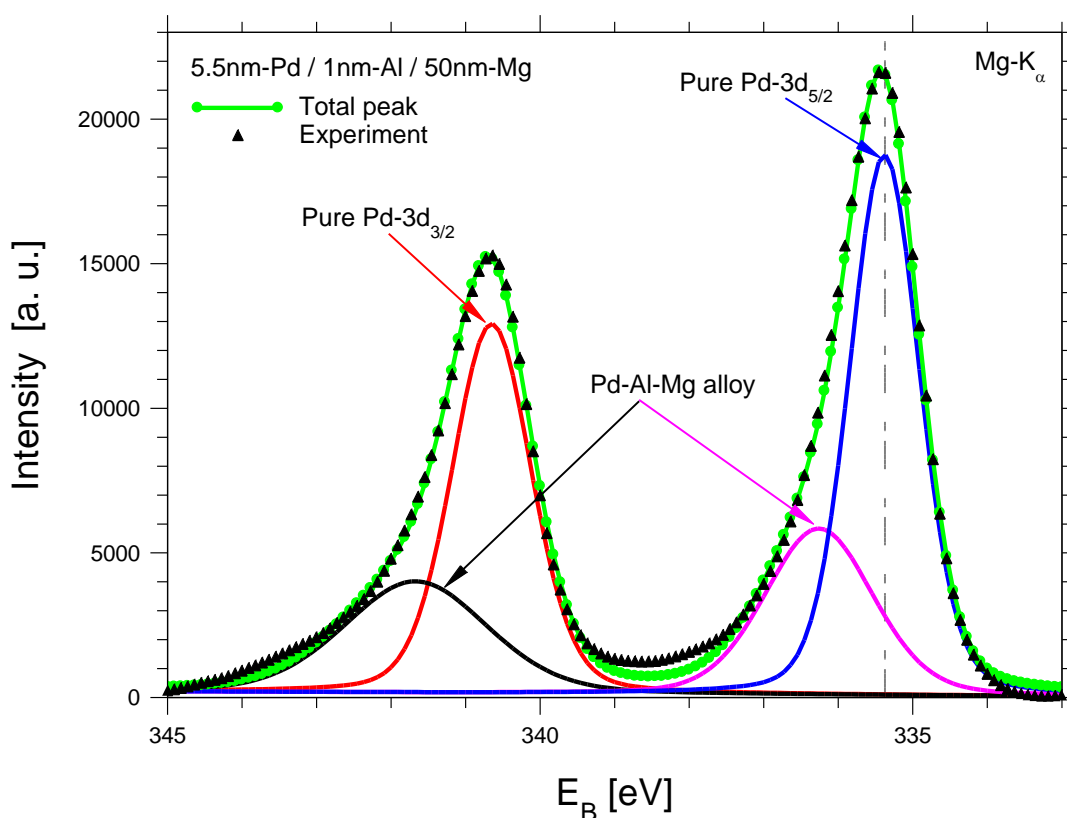
raczej niewielkie, jak pokazano w pracy [85]. Zatem pik Al-2p nie jest dostatecznie czuły, aby określić grubość interfejsu Pd/Al. Według pracy [8], 1 nm międzywarstwy Al na Mg rośnie w sposób nieciągły, a zatem górna warstwa Pd może tworzyć mieszaną powierzchniową warstwę graniczną z Mg. Ponadto wypowy wzrost Al wpływa na mniejsze prawdopodobieństwo tworzenia stopu z Mg, a tym samym na dużą liczbę powstających centrów zarodkowania [8]. Atomy wodoru mogą się gromadzić wokół heterogenicznych centrów nukleacji na granicy faz Al-Mg.



Rys. 4.20. Widma XPS ($Mg-K_{\alpha}$) Pd-3d zmierzone dla trójwarstwy $d_{Pd}/1\text{ nm-Al}/50\text{ nm-Mg}$. Poszczególne kolory oznaczają widma zmierzone dla różnych grubości Pd.

Na rys. 4.20. pokazano widma XPS pików Pd-3d zmierzone dla podwójnej warstwy 1 nm-Al/50 nm-Mg pokrytej warstwą Pd o różnej grubości d_{Pd} . Położenie głównego pików Pd-3d_{5/2} zostało zaznaczone przerywaną linią pionową. Podobnie jak w przypadku wyników XPS uzyskanych dla dwuwarstw Pd/Mg (rys. 4.17.), intensywność i położenie pików Pd-3d_{5/2} i Pd-3d_{3/2} również zależą od grubości warstwy Pd. Zależność ta jest jeszcze silniejsza w porównaniu z obserwowaną dla dwuwarstw Pd/Mg (rys. 4.17.), z powodu mieszania się atomów Pd zarówno z atomami Al, jak i Mg. W efekcie grubość warstwy mieszanej określona dla trójwarstwy Pd-Al-Mg jest większa w porównaniu z grubością otrzymaną dla

dwuwarstwy Pd-Mg. Jak można zaobserwować (rys. 4.20.) przesunięcie pików Pd-3d_{5/2} i Pd-3d_{3/2} zanika dla grubości Pd około 5.5 nm. Sygnał Pd-3d pochodzący od tej warstwy może być rozłożony na dwa wkłady pochodzące od mieszanej warstwy granicznej i czystej górnej warstwy palladu, jak pokazano na rys. 4.21. Symbole (otwarte trójkąty) przedstawiają eksperymentalny sygnał XPS, a najlepsze dopasowanie oznaczono zieloną linią ciągłą. Sygnały XPS pików Pd-3d nasycają się przy grubości Pd około 10 nm (rys. 4.20.).

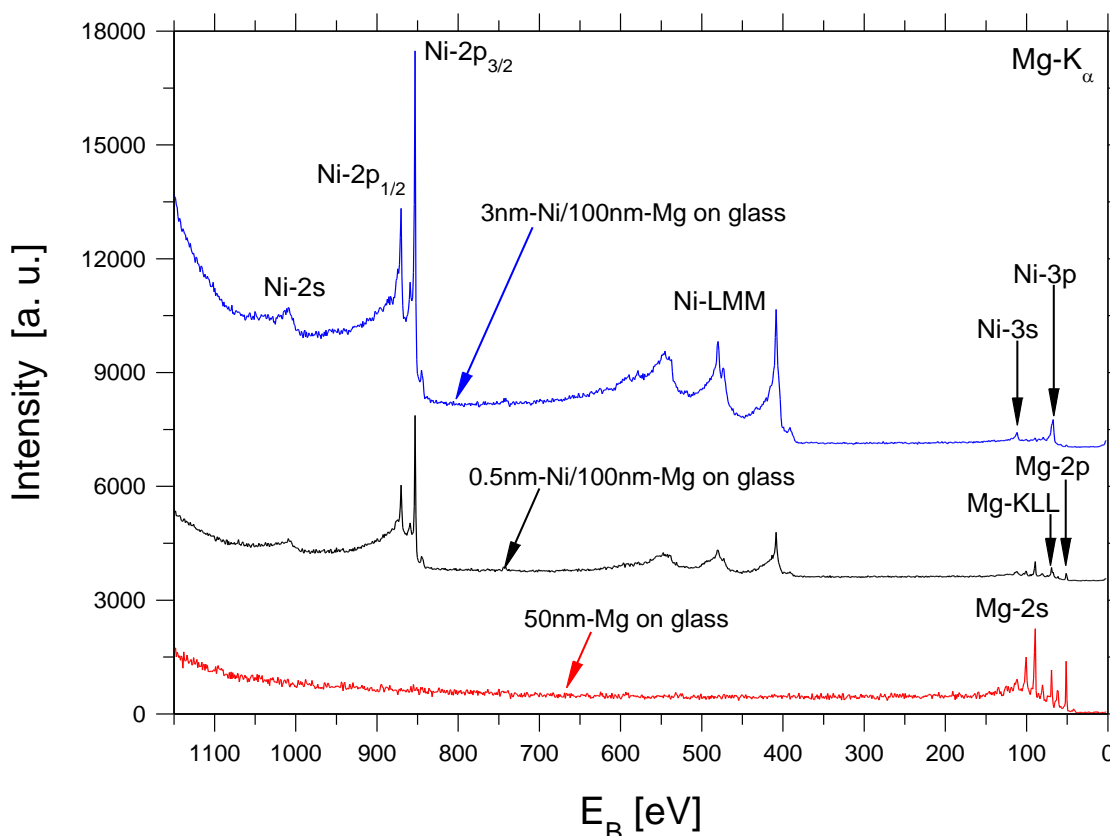


Rys. 4.21. Eksperymentalne (pełne trójkąty) oraz rozłożone na sygnał od czystego Pd (kolor niebieski i czerwony) i stopu Pd-Al (kolor różowy i czarny) widmo XPS (Mg-K_α) piku Pd-3d zmierzone dla trójwarstwy 5.5 nm-Pd/1 nm-Al/50 nm-Mg.

Biorąc pod uwagę wyniki XPS pokazane na rys. 4.20 i 4.21, oraz sygnał referencyjny zmierzony dla warstwy 5.5 nm-Pd/50nm-Ti oszacowano grubość warstwy mieszanej Pd-Al-Mg wynoszącej około 7–8 nm. Jak już wspomniano, granica faz Pd-Ti jest raczej ostra ze względu na ograniczoną interdyfuzję między warstwami Pd i Ti [2,3,6,7]. Na podstawie zmierzonych widm XPS wynika, że około 3.5–4 nm dolnej części osadzonej warstwy Pd tworzy mieszany interfejs z atomami Al i Mg. Dlatego całkowita grubość zmieszanej warstwy Pd-Al-Mg jest około dwa razy większa (około 7–8 nm). Powyższy wynik jest zgodny z wcześniejszymi wynikami badań [85, 86] i raczej nie potwierdza

ostrych interfejsów Pd–Al–Mg postulowanych w pracy [8]. Tworzenie się stopu Pd–Al dla dwuwarstwy Pd/Al nanoszonej w temperaturze pokojowej opisano w pracach [85, 86]. Z drugiej strony, wzrost nieciągłej warstwy Al poniżej 0.5–1 nm omówiony w pracy [8] jest również możliwy, ponieważ sygnał XPS jest uśredniony i dlatego trudno jest odróżnić jednorodny stop Pd–Al od małych wysepek Al jednorodnie rozłożonych w matrycy Pd. W związku z powyższym pomiary XPS dla $d_{Al} = 0.5$ nm nie zostały przeprowadzone ze względu na zbyt mały sygnał Al-2p.

Kolejnym etapem pracy było wykonanie analizy XPS warstw Mg pokrytych warstwą Ni. Uzyskane widma XPS (rys. 4.22.) potwierdzają wysoką czystość wszystkich próbek. Świadczy o tym brak pików pochodzących od tlenu (1s) dla energii wiązania około 531 eV oraz węgla (1s) dla energii wiązania 284.5 eV. Można również zauważyć wzrost intensywności pików pochodzących od Ni oraz zanik intensywności pików od Mg, co związane jest bezpośrednio ze zmianą grubości górnej warstwy (Ni).

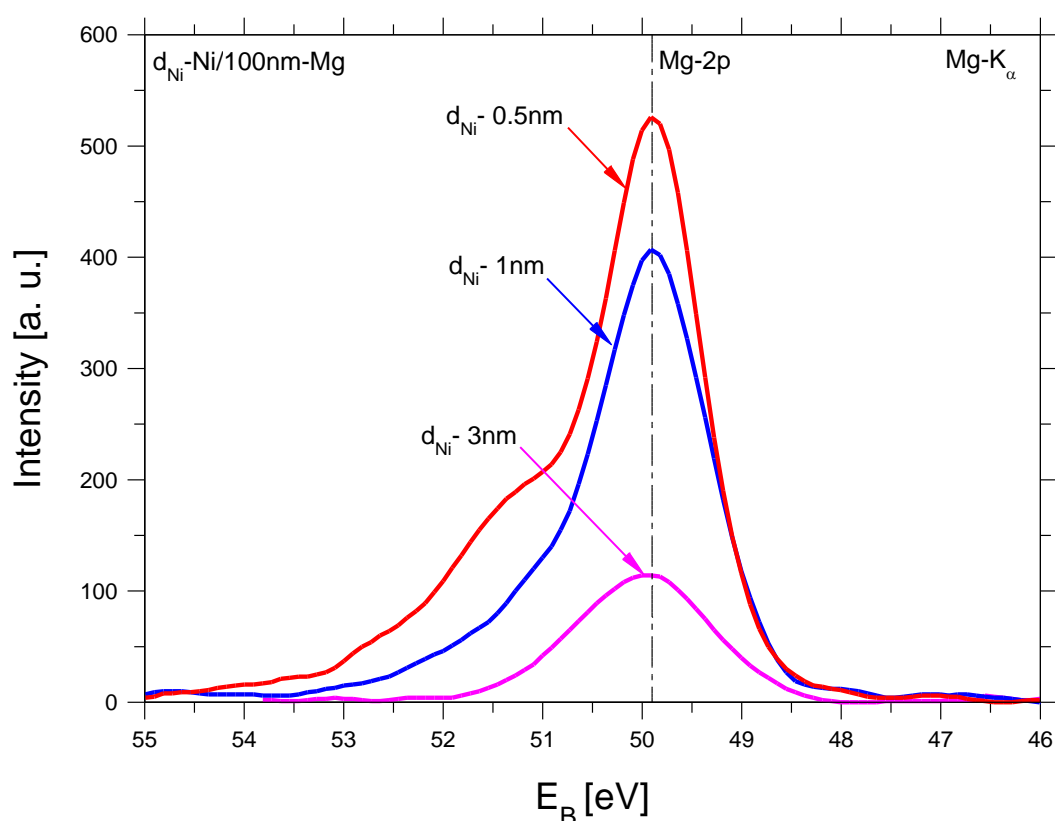


Rys. 4.22. Widma XPS ($Mg-K\alpha$) dla cienkich warstw podwójnych Ni/100 nm–Pd o grubości warstwy Ni 0.5 i 3 nm. Dla porównania pokazane zostało widmo pojedynczej warstwy Mg o grubości 50 nm.

W celu szczegółowej analizy interfejsu Mg–Ni w funkcji grubości niklu przeprowadzono dokładne badania XPS widm Mg-2p i Ni-2p. Wyniki przedstawiono

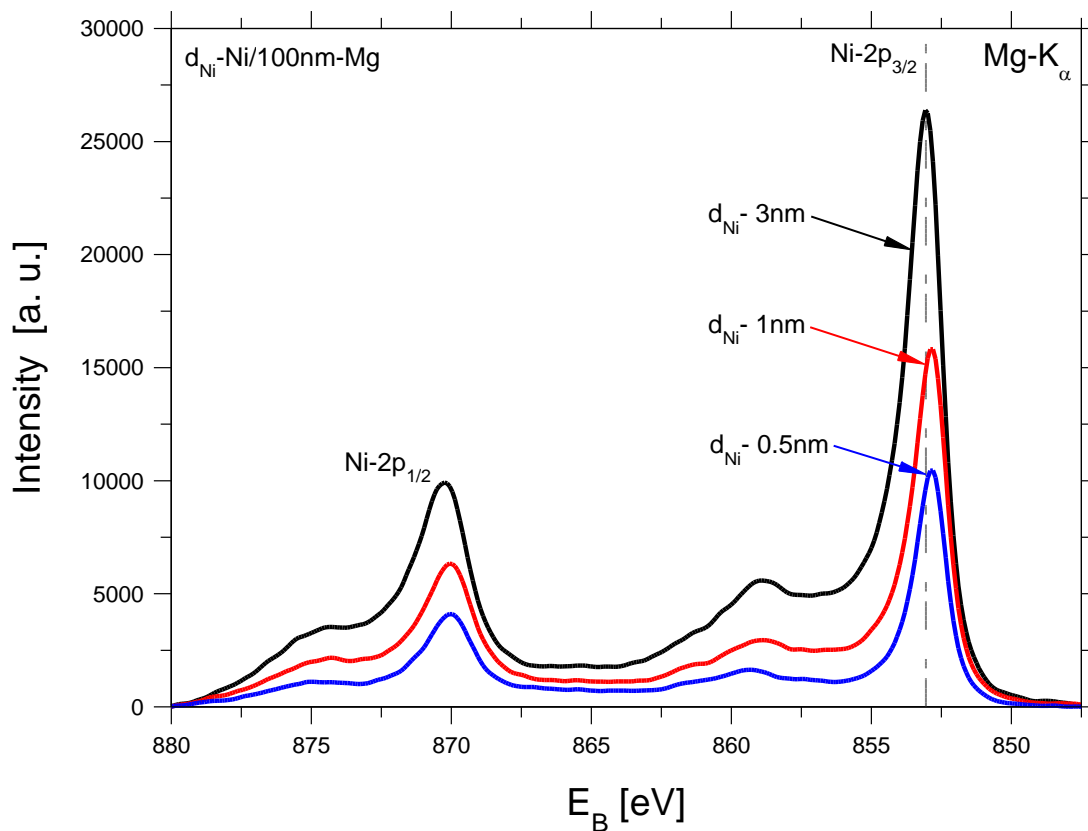
na rys. 4.23. (a). Początkowo położenie pików Mg-2p z warstwą 0.5 nm i 1 nm-Ni odpowiada danym katalogowym dla czystego Mg (linia przerywana). Przy grubszej warstwie 3 nm-Ni następuje małe przesunięcie pików Mg-2p (ok. 0.1 eV) w stronę wyższej energii wiązania. Odwrotna zależność zachodzi dla pików Ni-2p, ponieważ wstępnie (dla 0.5 i 1 nm-Ni) nie uzyskuje się zgodności położenia maksimum pików Ni-2p zaznaczonych kolorem niebieskim i czerwonym (rys. 4.23 (b)) z położeniem przewidywanym dla czystego magnezu (czarna linia przerywana). Zgodność położenia pików Ni-2p z danymi literaturowymi występuje dla próbki 3 nm-Ni/100 nm-Mg.

a)

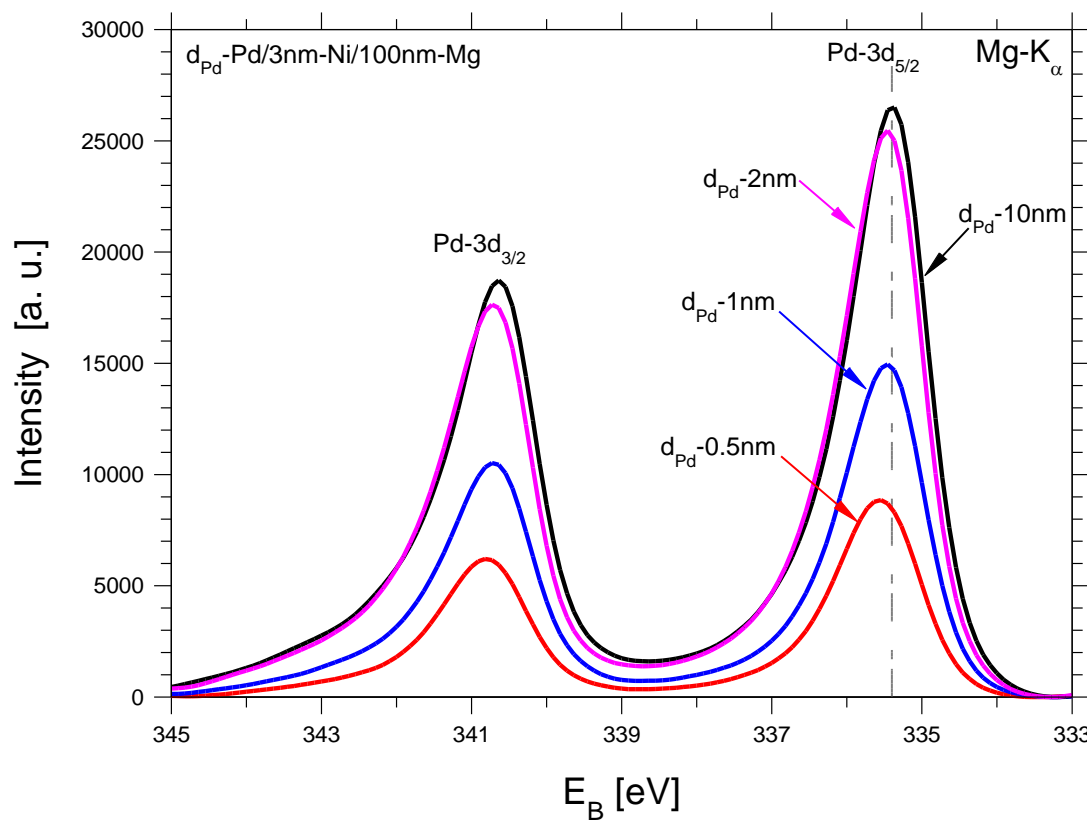


Rys. 4.23. Eksperymentalne widma XPS (Mg-K α) dla warstwy 100 nm-Mg w zależności od grubości warstwy Ni: (a) widma dla Mg-2p, (b) widma dla Ni-2p Rys. (c) przedstawia widma XPS Pd-3d dla trójwarstw $d_{Pd}/3\text{nm-Ni}/100\text{ nm-Mg}$, gdzie $d_{Pd} = 10, 2, 1$ oraz 0.5 nm.

b)



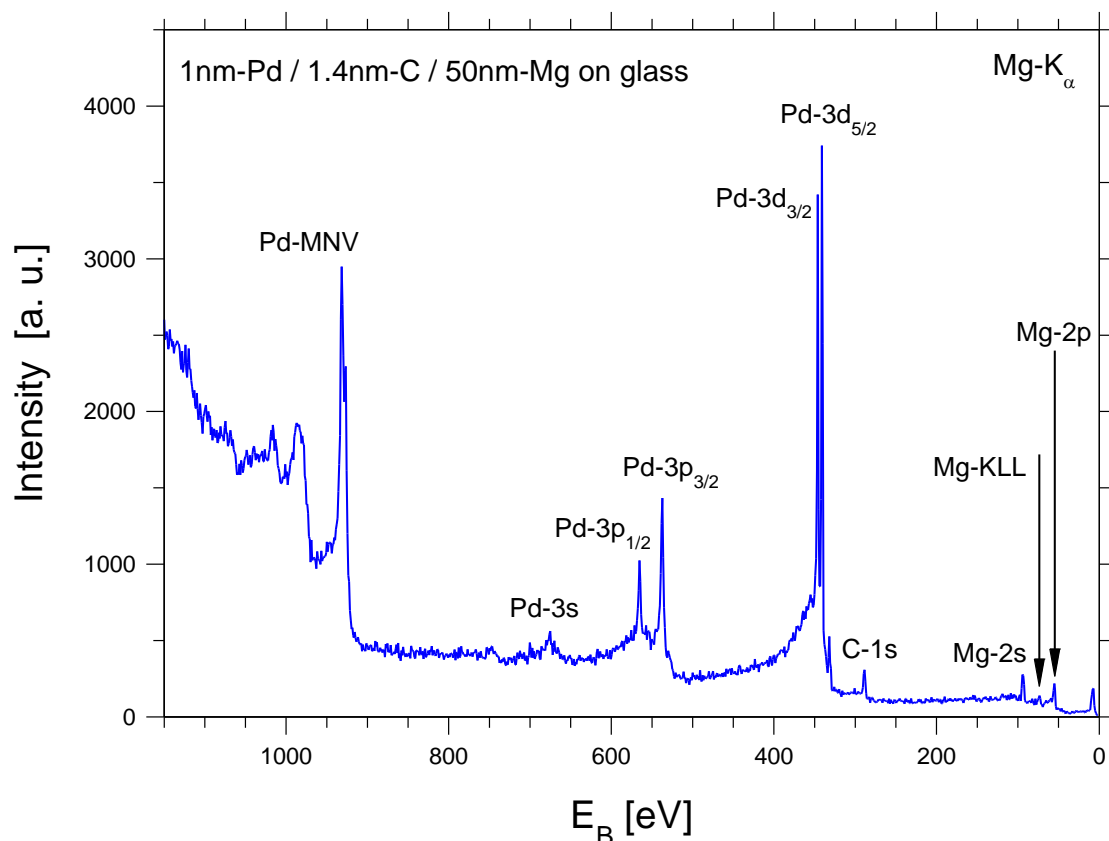
c)



Rys. 4.23. Eksperymentalne widma XPS ($\text{Mg-K}\alpha$) dla warstwy 100 nm Mg w zależności od grubości warstwy Ni: (a) widma dla Mg-2p, (b) widma dla Ni-2p Rys. (c) przedstawia widma XPS Pd-3d dla trójwarstw $d_{\text{Pd}}/3\text{nm-Ni}/100\text{ nm-Mg}$, gdzie $d_{\text{Pd}} = 10, 2, 1$ oraz 0.5 nm .

Reasumując, widma XPS przedstawione na rys.4.23 (a) i (b) wskazują na raczej ostry interfejs pomiędzy warstwami Ni i Mg. Na rys.4.23 (c) pokazano widma XPS Pd-3d zmierzone dla trójwarstw Pd/3 nm-Ni/100 nm-Mg z różnymi grubościami górnej warstwy Pd. Niewielkie przesunięcia maksimum pików Pd-3d_{5/2} świadczą o względnie małej szerokości interfejsu Pd-Ni, wynoszącej poniżej ~0.5 nm.

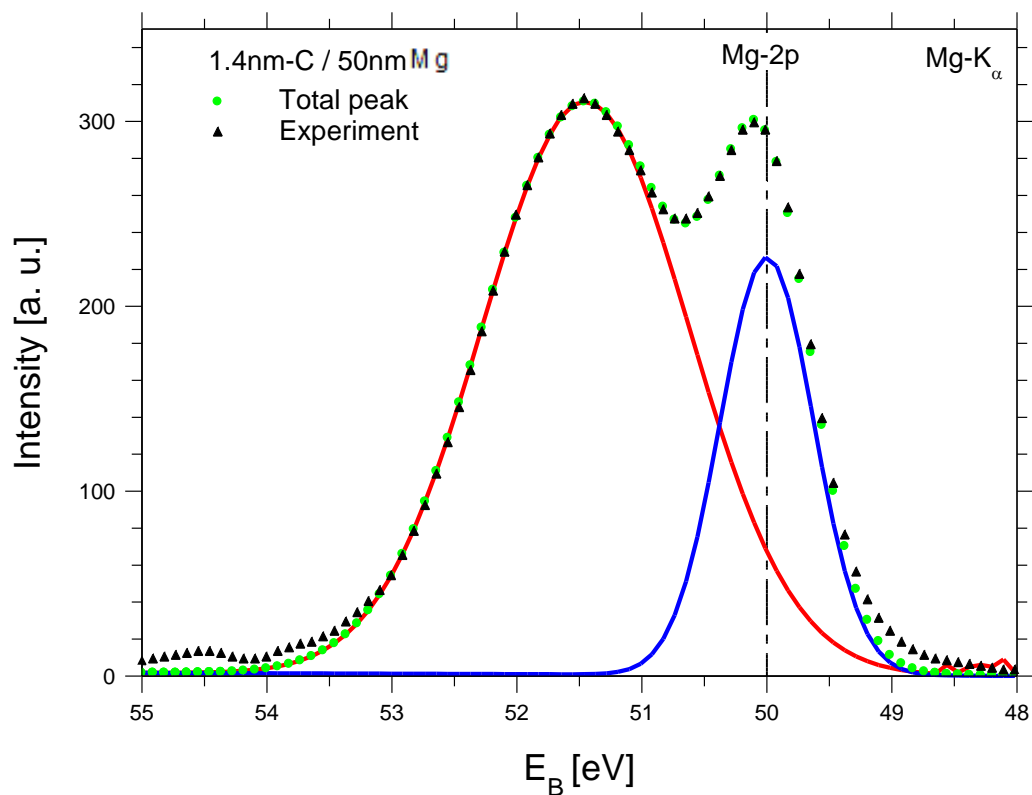
Skład chemiczny powierzchni trójwarstw Pd/C/Mg został zbadany *in-situ* niezwłocznie po ich preparatyce. Na podstawie bazy danych opisano poszczególne piki w widmie. Poniżej przedstawiono przykładowe widmo XPS dla próbki trójwarstwowej 1 nm-Pd/1.4 nm-C/50 nm-Mg (rys. 4.24.). Dla wszystkich badanych próbek nie odnotowano sygnałów pochodzących od niepożądanych pierwiastków (np. tlenu O-1s dla 531 eV). W naszym przypadku pik C-1s pochodzi wyłącznie od międzywarstwy węglowej o grubości 1.4 nm.



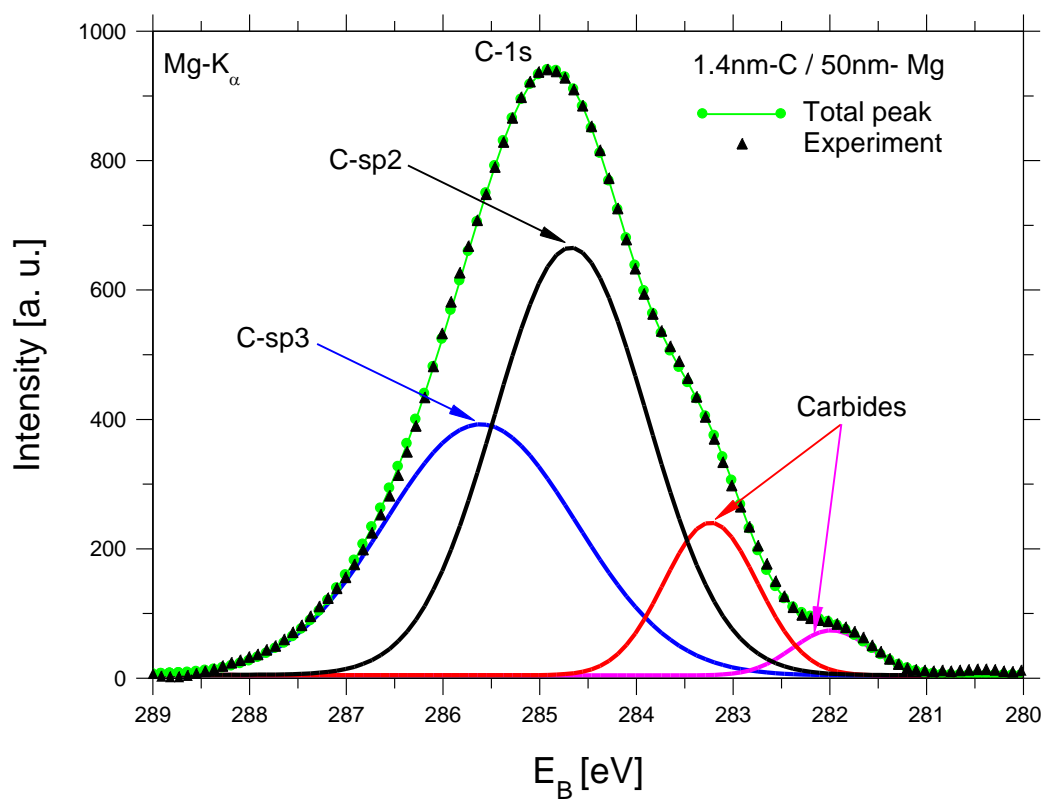
Rys. 4.24. Widma XPS (Mg-K_α) dla cienkiej trój warstwy 10 nm-Pd/1.4 nm-C/50 nm-Mg

Na rys. 4.25. pokazano widma XPS pików (a) Mg-2p i (b) C-1s (pełne trójkąty) zmierzone *in-situ* dla warstwy 1.4 nm-C/50 nm-Mg. Dodatkowo w podpunkcie (a) zamieszczono wynik rozkładu na sygnał od Mg (kolor niebieski) oraz stopu z węglem (kolor czerwony).

a)

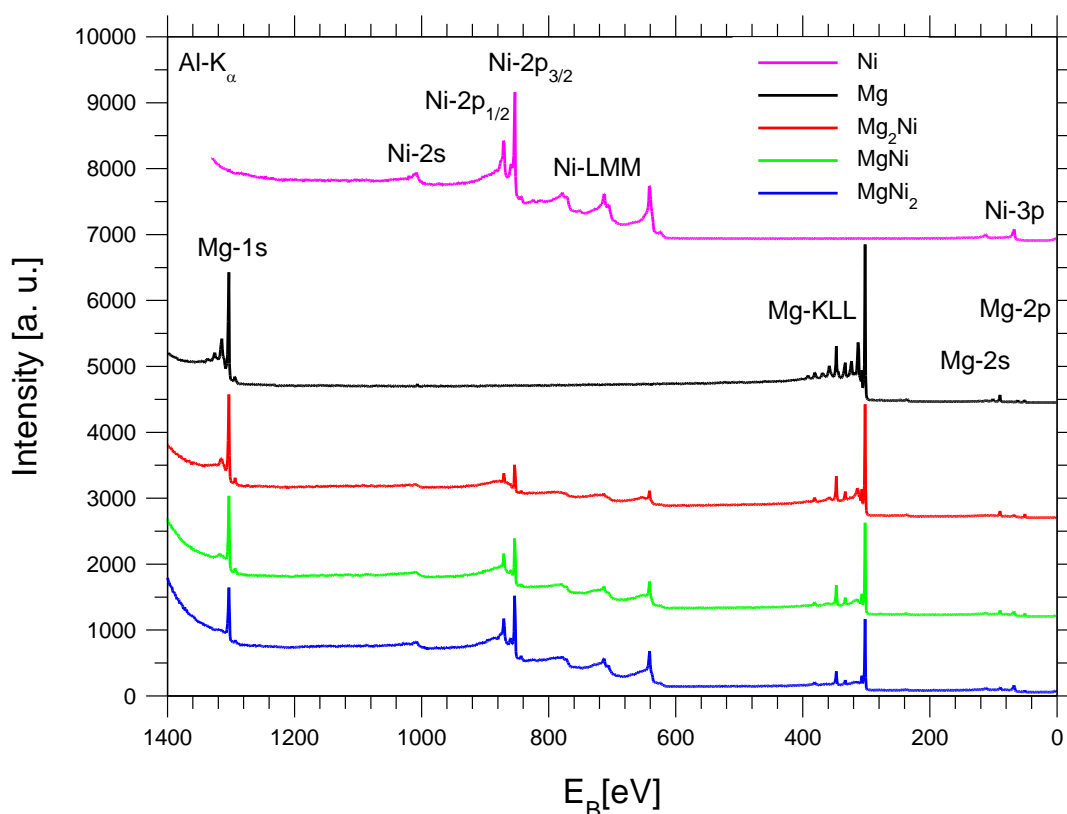


b)



Rys. 4.25. Eksperymentalne widma XPS (Mg-K $_{\alpha}$) otrzymanych in-situ cienkiej warstwy 50 nm-Mg/1.4 nm-C (pełne trójkąty) W podpunkcie: (a) widmo Mg-2p po dekonwolucji na czysty Mg (kolor niebieski) i węglík magnezu (kolor czerwony), (b) widmo C-1s po dekonwolucji na czysty węgiel C-sp3 (kolor niebieski) i C-sp2 (kolor czarny) i węgliki magnezu (kolor czerwony i różowy).

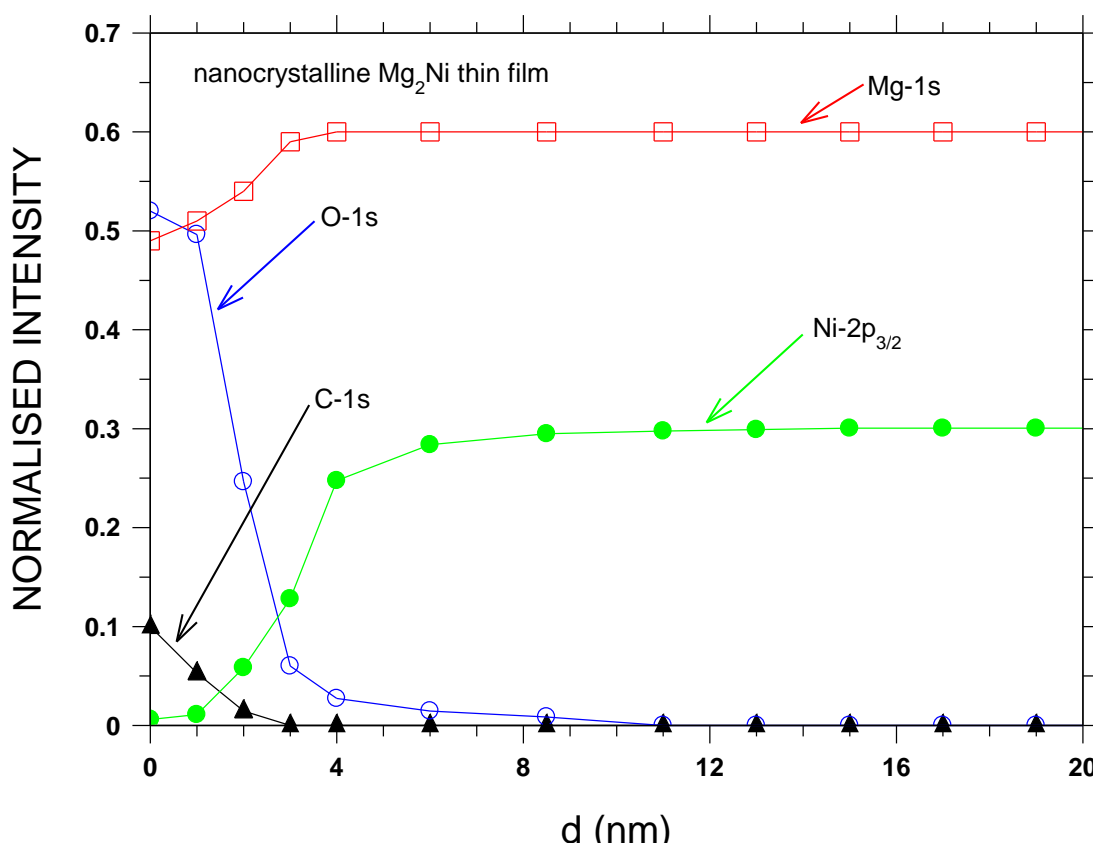
Dla rysunku 4.25. (b) wykreślono rozkład piku C-1s (285 eV) na węgiel o hybrydyzacji sp² i sp³, ponadto można zaobserwować dwa mniejsze piki pochodzące od stopu magnez – węgiel. Linie w widmach XPS z reguły posiadają kształt rozkładu Lorentza z dodatkowym wkładem od rozkładu Gaussa. Prezentowany wynik dopasowania linii XPS składa się w 80 % z kształtu lorenzowskiego oraz w 20 % gaussowskiego. Cienkie warstwy węgla miały strukturę amorficzną a dekonwolucja piku C-1s na wkład od C-sp² i C-sp³ jest bardzo podobna do wyniku prezentowanego niedawno w pracach [87,88]. Otrzymane z dekonwolucji dwa mniejsze piki w położeniu około 283.2 eV i 282 eV prawdopodobnie pochodzą odpowiednio od ultra cienkich warstw węglików magnezu Mg₂C₃ i MgC₂. Zakładając, że warstwy węglików leżą poniżej górnej warstwy czystego węgla i biorąc pod uwagę natężenia całkowite tych pików dla nominalnej grubości międzywarstwy C wynoszącej około 1.4 nm efektywna grubość każdej z warstw węglika magnezu wynosi około ~0.3–0.6 nm dla Mg₂C₃ oraz ~0.2–0.4 nm dla MgC₂. Biorąc pod uwagę parametr szorstkości warstwy magnezu o grubości 100 nm wyznaczony w rozdziale 4.1 (R_a ~ 10 nm), warstwy węglików raczej nie są ciągłe i prawdopodobnie składają się z wysepek, które mogą tworzyć heterogeniczne centra nukleacji w czasie procesu absorpcji wodoru.



Rys. 4.26. Widma XPS (Al-K_α) cienkich warstw stopowych MgNi, Mg₂Ni oraz MgNi₂. Dla porównania pokazane zostało widma dla czystego Ni, a także Mg. Grubość próbek wynosiła ok. 20 nm.

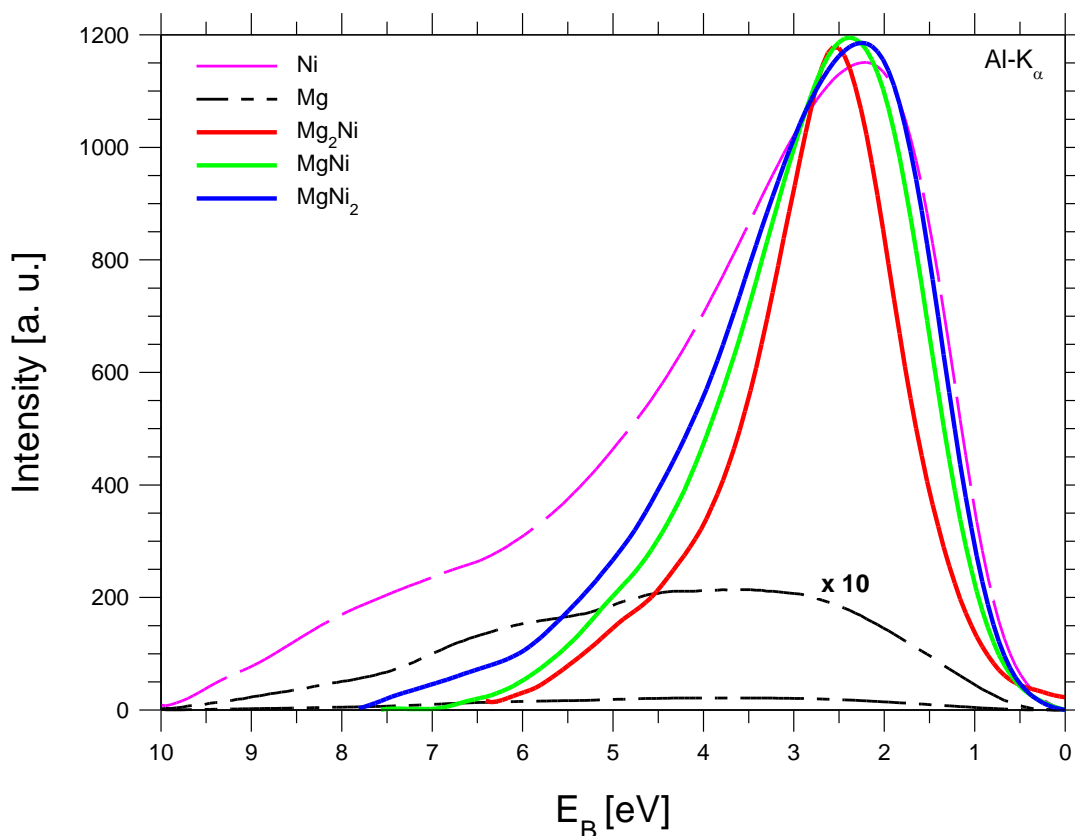
Rys. 4.26. przedstawia widma XPS cienkich warstw Ni, Mg i nanokrystalicznych stopów Mg_2Ni , $MgNi_2$ i $MgNi$. Pomiary wykonano *in-situ*, niezwłocznie po naniesieniu próbek. Prezentowane wyniki potwierdzają wzorcową czystość ich powierzchni.

Z pomiarów widm XPS wynika, że nie obserwowano efektu segregacji powierzchniowej dla cienkich warstw stopowych naniesionych *in-situ*. Z drugiej strony cienkie warstwy po utlenianiu w powietrzu w temperaturze pokojowej przez kilka dni i ponownym pomiarze XPS wykazywały efekt segregacji do powierzchni atomów pierwiastka bardziej reaktywnego w stosunku do tlenu. Rys. 4.27. przedstawia profil koncentracji w funkcji czasu trawienia nanokrystalicznej cienkiej warstwy Mg_2Ni po utlenieniu w warunkach otoczenia (powietrze) w temperaturze pokojowej.



Rys. 4.27. Profil koncentracji w funkcji czasu trawienia nanokrystalicznej cienkiej warstwy Mg_2Ni po utlenieniu warunkach otoczenia (powietrze) w temperaturze pokojowej. Pokazano znormalizowane natężenia całkowite pików XPS ($Al-K\alpha$) dla Mg, O, Ni i C w funkcji odległości od powierzchni (głębokości trawienia). Piki XPS Mg-1s, Ni-2p_{3/2} i C-1s znormalizowano odpowiednio do natężeń całkowitych otrzymanych *in-situ* cienkich warstw Mg, Ni i C. Pik tlenu 1s znormalizowano do pików O-1s w monokrystalicznym MgO.

Analiza profilu koncentracji w funkcji czasu trawienia (znormalizowane całki intensywności pików XPS, Mg, O, Ni i C na rys. 4.27.) pokazała, że atomy Ni są praktycznie nieobecne na powierzchni, podczas gdy atomy Mg silnie segregują w warunkach otoczenia do powierzchni tworząc ochronną warstwę tlenku magnezu. Proces utleniania jest ograniczony w taki sposób, że powstaje warstwa tlenku o ściśle określonej grubości, przez co zapobiega się dalszemu utlenianiu leżącego niżej niklu. W ten sposób można uzyskać samo stabilizującą się strukturę tlenek – metal. Niżej leżący Ni tworzy metaliczną warstwę podpowierzchniową i jest odpowiedzialny za obserwowaną stosunkowo wysoką szybkość wodorowania obserwowaną w litych stopach nanokrystalicznych Mg_2Ni . Efekt segregacji powierzchniowej może mieć istotne znaczenie w litych nanomateriałach typu Mg_2Ni , które nie są pokryte warstwą zabezpieczającą (np. Pd) przed utlenianiem w warunkach otoczenia.



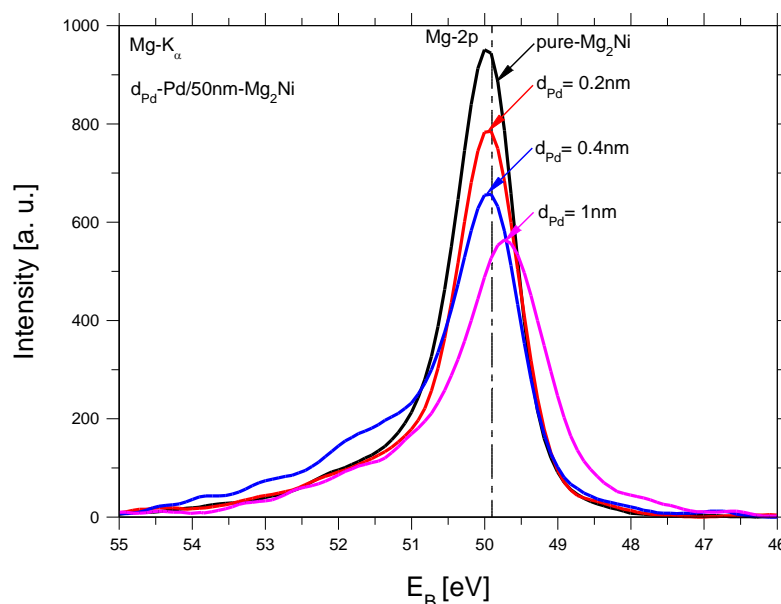
Rys. 4.28. Widma XPS ($Al-K_{\alpha}$) pasm walencyjnych nanokrystalicznych cienkich warstw stopowych $MgNi$, $MgNi_2$ i Mg_2Ni . Dla porównania pokazane zostały również pasma walencyjne odpowiadające czystemu Ni oraz Mg. Grubość próbek wynosiła ok. 20 nm.

Na rys. 4.28. pokazano widma pasm walencyjnych XPS cienkich warstw Mg_2Ni , $MgNi_2$ i $MgNi$. Najwyższe pasmo walencyjne zmierzono dla cienkich warstw Mg_2Ni .

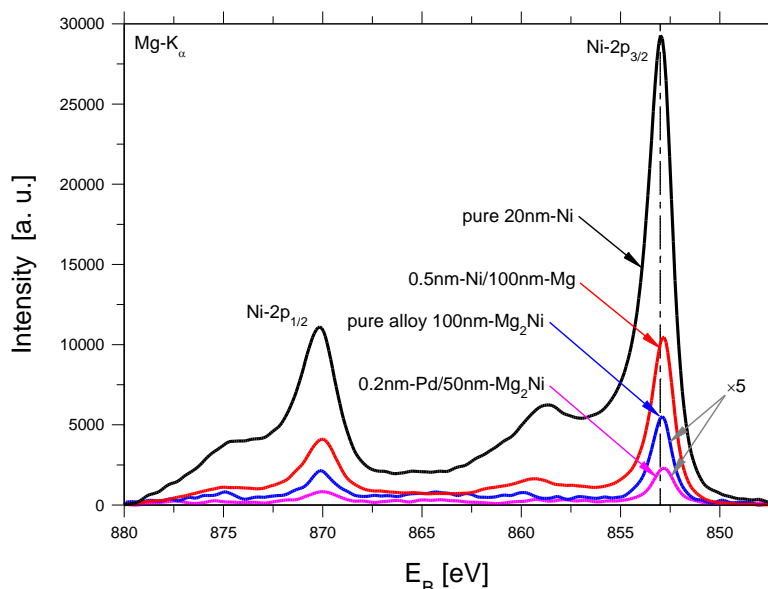
Z drugiej strony, tylko warstwy stopowe Mg_2Ni absorbowały wodór w temperaturze pokojowej. Jest to nieliczny wyjątek, który nie potwierdza półempirycznego modelu wodorowania Miedemy–Griessena [15, 87]. Zgodnie z tym modelem, absorpcja wodoru zależy między innymi od szerokości pasma walencyjnego matrycy metalicznej.

Dlatego, w przypadku litych materiałów nanokrystalicznych poszerzenie pasma walencyjnego w wyniku nanostrukturacji w ramach tej samej klasy materiałów prowadzi zwykle do zwiększonej absorpcji wodoru [13, 90–92].

a)

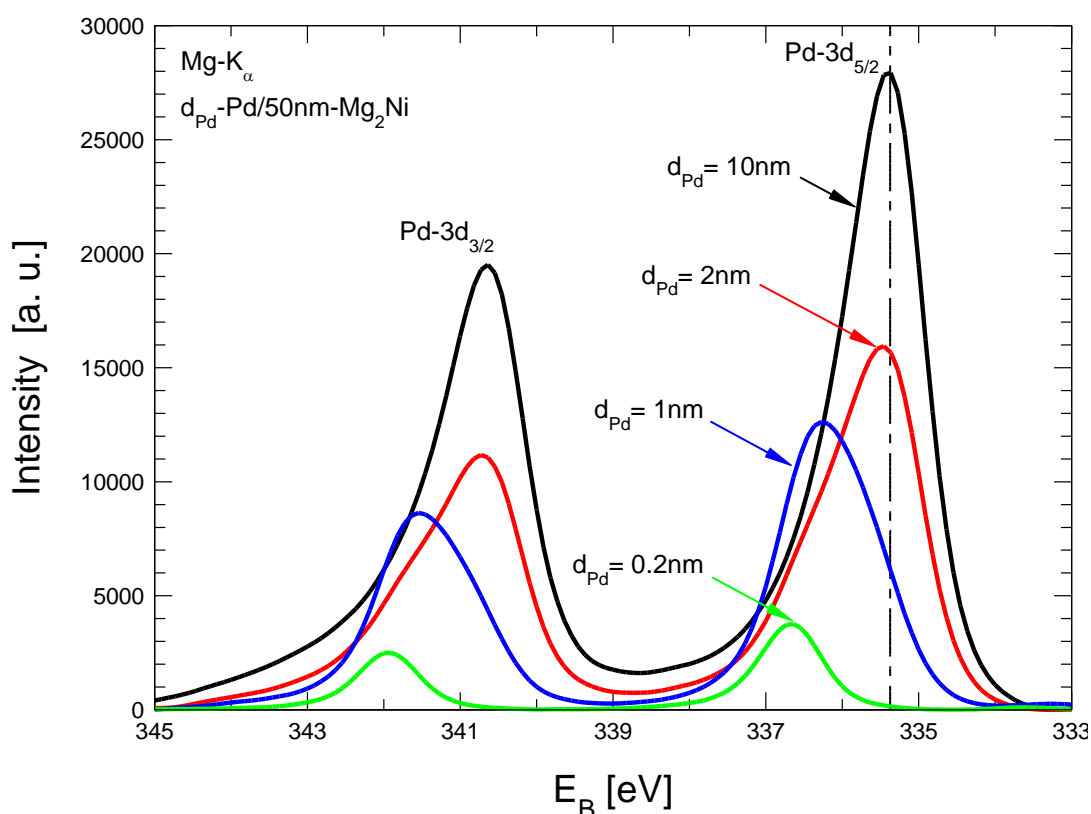


b)



Rys. 4.29. Eksperymentalne widma XPS (Mg-K_α) Ni-2p dla warstwy Mg_2Ni w zależności od grubości warstwy katalitycznej Pd: (a) widma Mg-2p , b) widma Ni-2p . Dla porównania na rys. (b) pokazano również widmo XPS Ni-2p dla czystej warstwy Ni o grubości 20 nm oraz dla warstwy 100 nm-Mg pokrytej warstwą 0.5 nm-Ni.

Z analizy eksperymentalnych widm XPS ($\text{Mg-K}\alpha$) dla próbek $\text{Pd/Mg}_2\text{Ni}$ (rys. 4.29.), wynika, że już przy grubości 0.2 nm-Pd, atomy Ni są praktycznie nieobecne na powierzchni próbki (rys. 4.29. (b)), natomiast natężenie pików Mg-2p jest niewiele mniejsze w porównaniu z natężeniem obserwowanym dla warstwy nie pokrytej Pd (rys. 4.29. (a)). Podobnie, sygnał XPS Ni-2p od pojedynczej warstwy Mg_2Ni jest mniejszy w stosunku do przewidywanego (rys. 29. (b)). A zatem, można potwierdzić tendencję do segregacji powierzchniowej atomów Mg również w warunkach UHV.



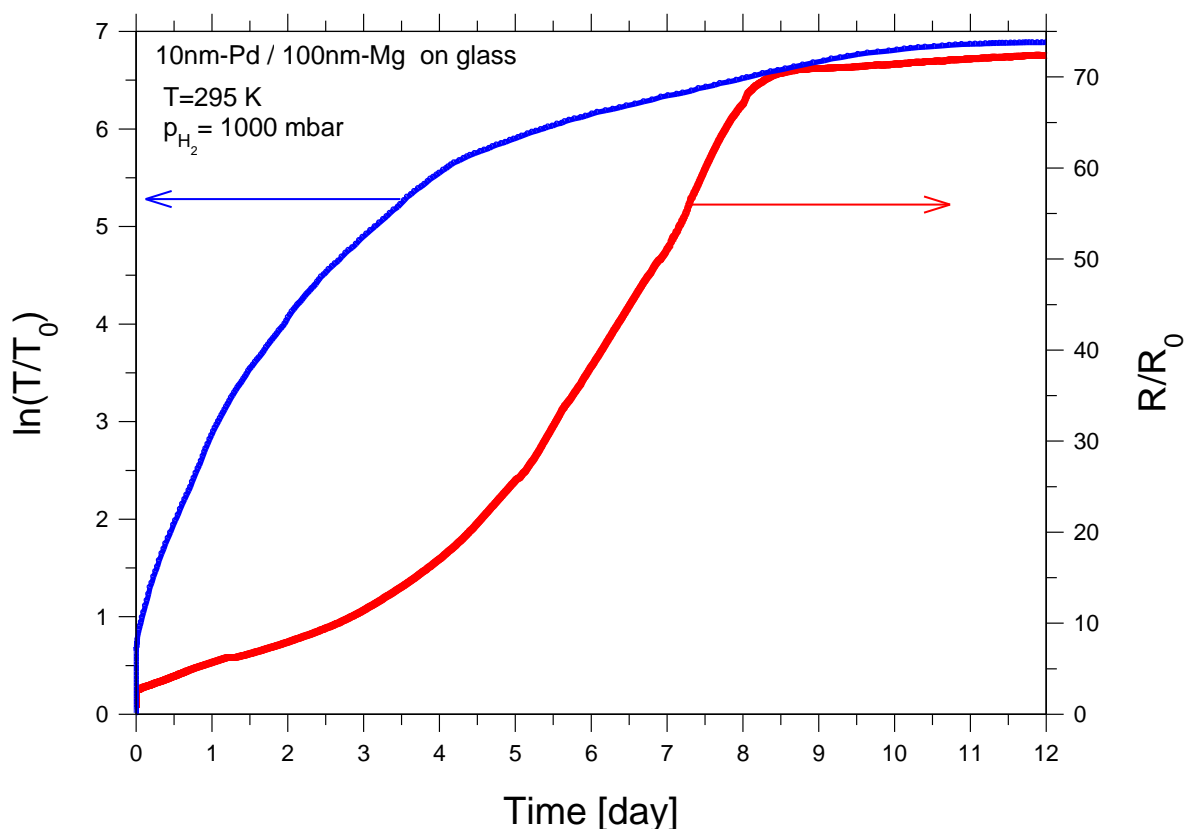
Rys. 4.30. Eksperymentalne widma XPS ($\text{Mg-K}\alpha$) Pd-3d dla warstwy Mg_2Ni pokrytej warstwą katalityczną Pd o różnych grubościach.

Widma XPS ($\text{Mg-K}\alpha$) Pd-3d dla warstwy Mg_2Ni pokrytej warstwą katalityczną Pd o różnych grubościach pokazano na rys. 4.30. Duże przesunięcia położenia pików Pd-3d potwierdza tworzenie się warstwy stopowej o niejednorodnej koncentracji w obszarze interfejsu $\text{Pd-Mg}_2\text{Ni}$. Przesunięcie położenia pików Pd-3d zanika dla grubości warstwy Pd większej niż 2 nm. Z rys. 4.30. wynika również, że w tworzeniu niejednorodnej warstwy stopowej Pd-Mg-Ni bierze udział warstwa Pd o grubości około 1 nm. Grubość warstwy stopowej Pd-Mg-Ni można oszacować na około 2–3 nm. Tendencja do segregacji powierzchniowej atomów Mg i tworzenie się niejednorodnej

warstwy stopowej Pd-Mg-Ni może mieć istotne znaczenie w procesie absorpcji wodoru w warstwie stopowej Mg₂Ni w temperaturze pokojowej. Nanosząc nominalną dwuwarstwę 10 nm-Pd/50 nm-Mg₂Ni w rzeczywistości otrzymano trójwarstwę ok. 8-9 nm-Pd/2-3 nm-(Pd-Mg-Ni)/48-49 nm-Mg₂Ni.

4.5. *Badania kinetyki absorpcji wodoru*

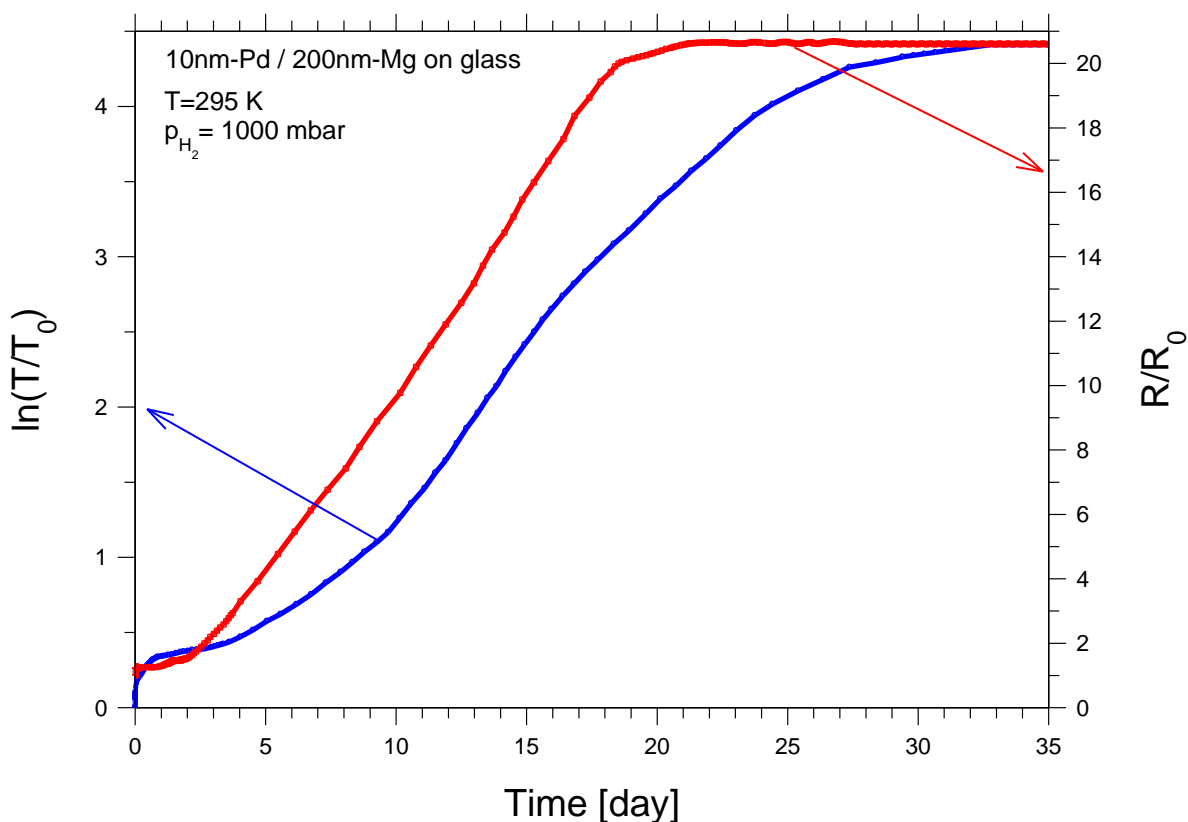
Duże zainteresowanie wodorkami na bazie Mg wynika z faktu, że czysty Mg jest lekki, niedrogi i może absorbować dużą ilość wodoru (7.6% wag.). Materiały cienkowarstwowe na bazie magnezu są również przedmiotem intensywnych badań ze względu na ich potencjalne zastosowanie jako przełączalne lustra lub czujniki wodoru. Jednakże barierą ograniczającą potencjalne zastosowania jest zbyt wolna kinetyka absorpcji wodoru przy ciśnieniu do 1000 mbar w temperaturze pokojowej.



Rys. 4.31. Zmiany transmitancji ($\ln(T/T_0)$ kolor niebieski) i względnej rezystancji (R/R_0 kolor czerwony) w trakcie wodorowania pod ciśnieniem 1000 mbar w temp. 295 K dla dwuwarstwy 10 nm-Pd/100 nm-Mg.

Rys. 4.31. pokazuje zmiany transmitancji optycznej i oporu elektrycznego w rzeczywistym czasie wodorowania warstwy 10 nm-Pd/100 nm-Mg. Wodorowanie warstwy Mg do nasycenia w temperaturze pokojowej wymagało co najmniej 12 dni dla

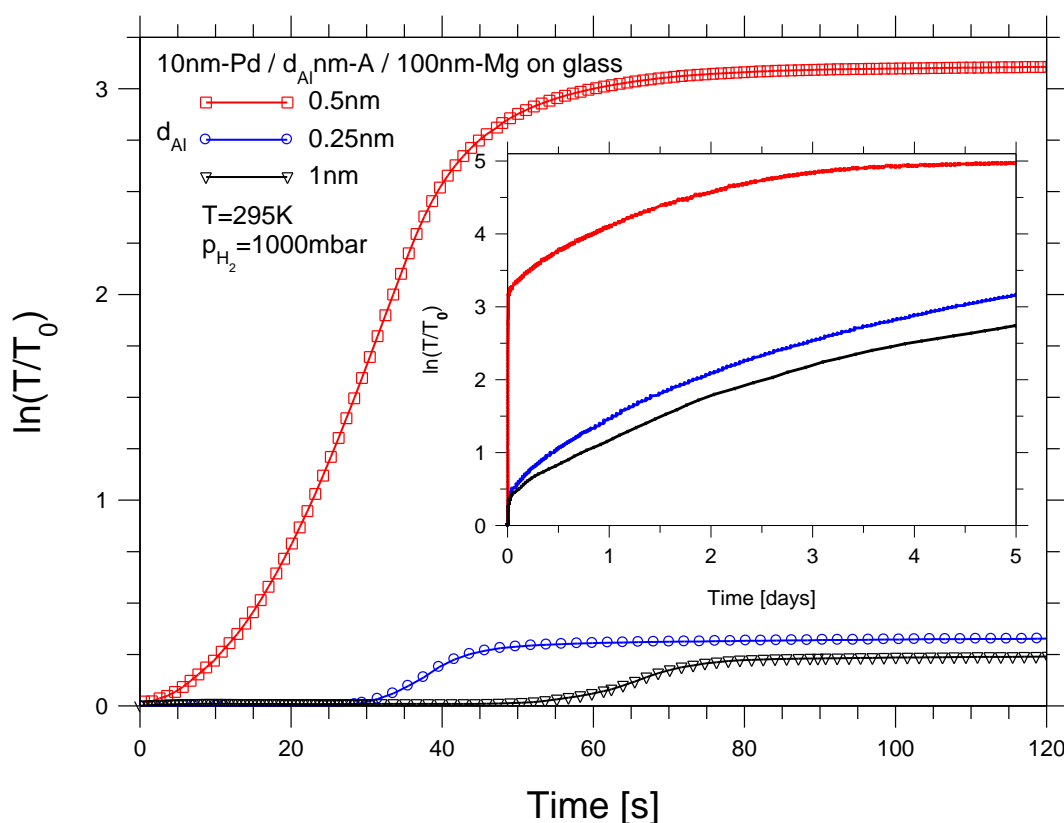
warstwy 100 nm-Mg pokrytej warstwą 10 nm Pd. (rys. 4.31.). Dla grubszej warstwy magnezu proces wodorowania przebiega jeszcze wolniej i wymaga ponad 30 dniowych pomiarów (rys. 4.32.). Dla dwuwarstwy 10 nm Pd/200 nm-Mg transmitancja nasycy się po około 32 dniach. Z drugiej strony opór nasycy się już po około 20 dniach. Takie zachowanie można wytłumaczyć istnieniem metalicznej warstwy Mg od strony podłoża [93], która jest odseparowana od górnej warstwy Pd warstwą MgH_2 . Współczynnik dyfuzji atomów wodoru w MgH_2 jest znacznie mniejszy niż w metalicznym Mg. Dlatego utworzona warstwa MgH_2 stanowi barierę dla atomów wodoru i proces uwodornienia warstwy metalicznego Mg (zwłaszcza o grubości powyżej 100 nm) jest niezwykle długi.



Rys. 4.32. Zmiany transmitancji ($\ln(T/T_0)$ kolor niebieski) i względnej rezystancji (R/R_0 kolor czerwony) w trakcie wodorowania pod ciśnieniem 1000 mbar w temp. 295 K, dla 10 nm-Pd/200 nm-Mg.

Jak już wspomniano, cienkie warstwy czystego magnezu pokryte warstwą katalityczną palladu absorbują wodór w temperaturze pokojowej, ale niestety proces absorpcji trwa bardzo długo do uzyskania stanu nasycenia. Gwałtowny wzrost transmitancji na początku procesu wodorowania związany jest z absorpcją wodoru w górnej warstwie Pd. Powolne przejście do fazy MgH_2 powiązane jest bezpośrednio

z współczynnikiem dyfuzji wodoru w MgH_2 , który jest znacznie mniejszy niż w metalicznym magnezie. Dlatego dyfuzja atomów wodoru przez warstwę MgH_2 zostaje silnie ograniczona, a w konsekwencji przemiana pozostałego metalicznego Mg została znacznie opóźniona [93]. Wiadomo, że transmitancja optyczna jest proporcjonalna do stężenia wodoru c_H w warstwie. Z drugiej strony, zależność oporu elektrycznego od c_H jest bardziej skomplikowana. Według pracy [94] na zmianę oporu po absorpcji wodoru w próbce przyczyniają się dwa efekty. Po pierwsze, zmiany właściwości elektronowych, a w szczególności gęstości stanów elektronowych magnezu na poziomie Fermiego. Tę część można w przybliżeniu opisać funkcją liniową. Druga część jest związana z zaburzeniem wprowadzanym przez wodór i jest zwykle opisywana funkcją paraboliczną [94]. Dlatego też zmierzone jednocześnie w tym samym czasie i tych samych warunkach (ciśnienie wodoru i temperatura) transmitancja optyczna oraz opór elektryczny (rys. 4.31. i 4.32.) przedstawiają różne trendy ze względu na ich różną zależność od koncentracji wodoru.



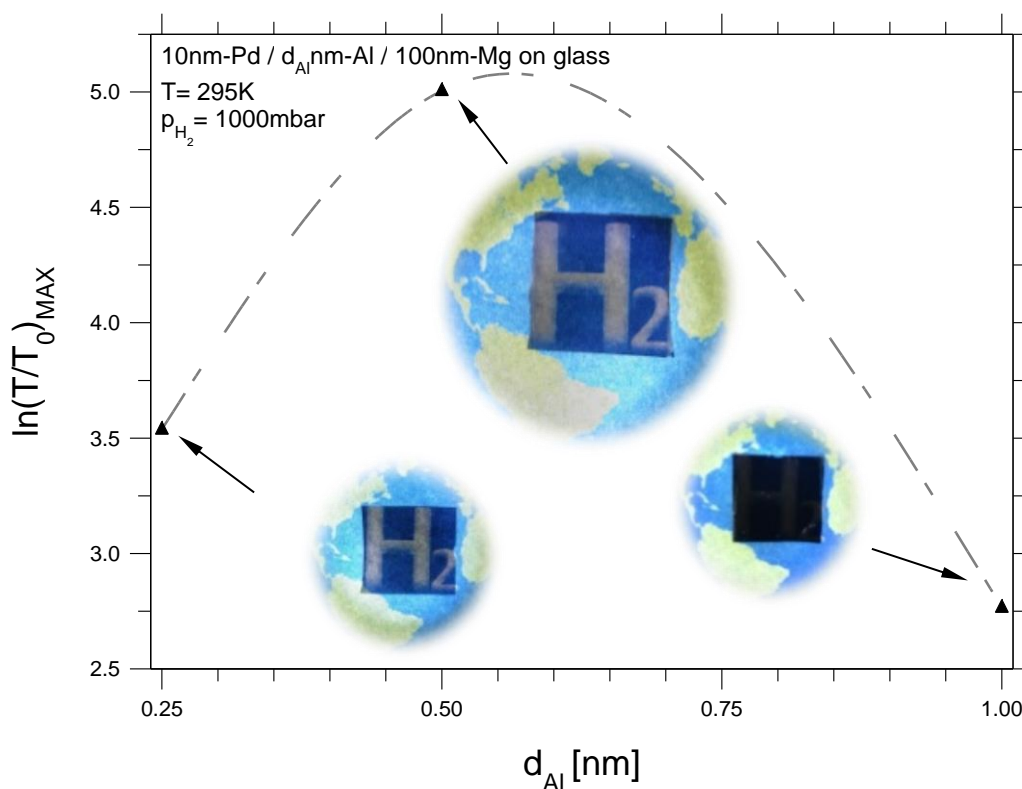
Rys.4.33. Transmitancja optyczna $\ln(T/T_0)$ cienkich warstw 10 nm Pd/ d_{Al} -Al/100 nm-Mg podczas wodorowania pod ciśnieniem 1000 mbar w temperaturze 295 K. Wewnętrzny wykres pokazuje transmitancję po 5 dniach wodorowania.

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi istotne poprawienie kinetyki absorpcji wodoru można osiągnąć poprzez naniesienie ultra – cienkiej warstwy aluminium [8], tytanu [7] lub innych pierwiastków [95] między warstwę Mg a Pd. Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że naniesienie 0.5 nm–Al znacznie poprawiło kinetykę absorpcji wodoru w temperaturze pokojowej. Na poniższym wykresie (rys. 4.33.) przedstawiono zmiany $\ln(T/T_0)$ dla cienkich warstw Mg/Al/Pd o różnej grubości międzywarstwy aluminium. Po około 40 sekundach wodorowania trójwarstwy uzyskano około 67 % wartości nasycenia transmitancji. Próbki z warstwą Al o grubości 0.25 i 1 nm wykazują znacznie mniejszy wzrost początkowej transmitancji w trakcie procesu absorpcji i znacznie wolniejszą kinetykę co pokazano na wewnętrznym wykresie. Pomiar transmitancji w rzeczywistym czasie wodorowania pod ciśnieniem 1000 mbar wykonano w temperaturze 295 K [95].

Dla grubości warstwy Al większej niż 1 nm kinetyka absorpcji wodoru jest znacznie wolniejsza a dla $d_{Al} = 2$ nm nawet po jednym dniu nie zaobserwowano żadnej zmiany transmitancji. Powyższy efekt można wyjaśnić utworzeniem quasi–ciągłej i ciągłej międzywarstwy dla grubości warstwy Al równej odpowiednio 2 i 3 nm. Ciągła warstwa Al na Mg może skutecznie blokować dyfuzję atomów wodoru do metalicznej warstwy Mg w temperaturze pokojowej, blokując powstanie fazy MgH_2 . Należy zauważyć, że wszystkie próbki uzyskano w ściśle określonych warunkach nanoszenia (mała szybkość osadzania i duża odległość podłoża od targetu), dla których energia atomów docierających do podłoża była raczej niska [96]. W związku z tym, optymalna (1 nm) i blokująca (6 nm) grubość międzywarstwy Al, określona w pracy [8], jest dostatecznie zgodna z naszymi wynikami badań.

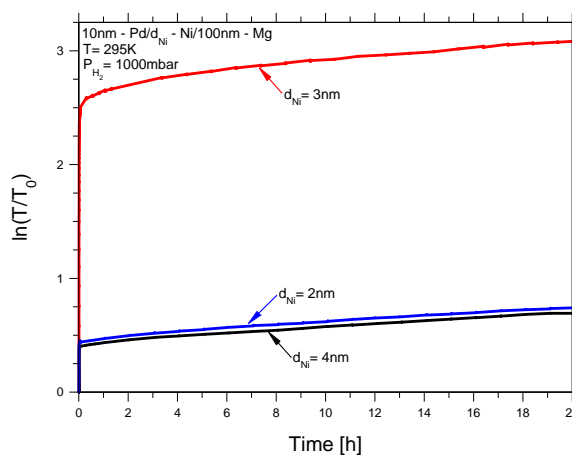
Biorąc pod uwagę szczegółowe badania XPS przedstawione w podrozdziale 4.4, naniesiona międzywarstwa 1 nm–Al spowodowała wzrost grubości interfejsu z 2–3 nm dla dwuwarstwy Pd/Mg do 7–8 nm dla trójwarstwy Pd/1 nm–Al/Mg. Opierając się na przedstawionych wynikach eksperymentalnych, spodziewany obszar mieszania dla trójwarstwy 10 nm–Pd/0.5 nm–Al/100 nm–Mg został oszacowany na 3–7 nm [95]. Ponadto, powstająca nieciągła międzywarstwa Al może indukować gradient stężenia atomów Al. Zgodnie z mechanizmem wodorowania warstwy Mg zaproponowanym w pracach [7, 8], w obszarze interfejsu Pd–Al–Mg mogą powstawać małe, odizolowane obszary zawierające atomy Al. Obszary te tworzą niejednorodne centra zarodkowania,

które mogą odpowiadać za znaczną poprawę kinetyki absorpcji wodoru w warstwie Mg [8]. Zgodnie z przeprowadzonymi badaniami XPS warstwa katalityczna 10 nm-Pd składa się z dwóch części: górnej, zawierającej tylko atomy Pd i dolnej, zawierającej warstwę mieszaną. Wodór cząsteczkowy dysocjuje na czystej powierzchni Pd i może być następnie gromadzony wokół heterogenicznych centrów nukleacji zawierających atomy aluminium. W kolejnym etapie atomy wodoru mogą dyfundować do warstwy Mg tworząc najpierw związek międzymetaliczny, a następnie fazę MgH_2 . Z przeprowadzonych eksperymentów wynika, że optymalna grubość międzywarstwy Al była równa 0.5 nm. Dla $d_{\text{Al}} = 1$ nm międzywarstwa prawdopodobnie tworzyła warstwę quasi-ciągłą, a dyfuzja atomów wodoru do warstwy Mg została przez to znacznie ograniczona. Dla grubości warstwy Al równej 2 nm prawdopodobnie utworzyła się ciągła międzywarstwa, a dyfuzja atomów wodoru do metalicznej warstwy Mg w temperaturze pokojowej została całkowicie zablokowana. Dlatego dla $d_{\text{Al}} = 2$ nm nie zaobserwowano absorpcji wodoru w trójwarstwie Pd/Al/Mg. Z drugiej strony dla $d_{\text{Al}} = 0.25$ nm warstwa pośrednia Al była nieciągła, natomiast gęstość małych obszarów (wysepek) zawierających atomy Al była zbyt mała, aby istotnie poprawić kinetykę absorpcji wodoru [95].

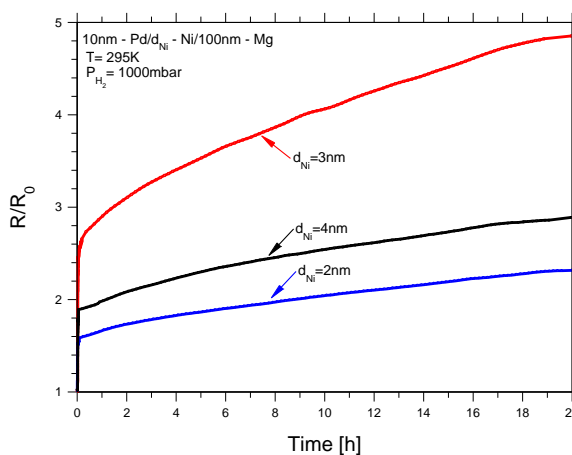


Rys. 4.34. Zależności maksymalnej transmitancji optycznej od grubości międzywarstwy aluminium dla trójwarstw Pd/Al/Mg. Dodatkowo pokazano zdjęcia badanych próbek po pięciodniowym procesie absorpcji wodoru.

Na rys. 4.34. wykreślona została zależność maksymalnej transmitancji optycznej w zależności od grubości międzywarstwy aluminium. Należy zaznaczyć, że wszystkie trójwarstwy Pd/Al/Mg naniesione na przezroczyste podłoża szklane, przed absorpcją wodoru wykazywały charakter metaliczny i całkowicie odbijały światło. Na rys. 4.34. pokazano również zdjęcia warstw umieszczonych pod napisem „H₂” po pięciodniowym procesie wodorowania. Powstanie fazy MgH₂ po absorpcji wodoru wiąże się z przejściem ze stanu metalicznego w stan przezroczysty. Napis „H₂” pod cienką warstwą metaliczną jest niewidoczny przed wodorowaniem, ponieważ próbka nie jest przezroczysta dla całkowitej grubości wynoszącej 111 nm. Po absorpcji wodoru napis staje się widoczny, szczególnie dla $d_{Al} = 0.5$ nm, dzięki przejściu do przezroczystej fazy MgH₂.



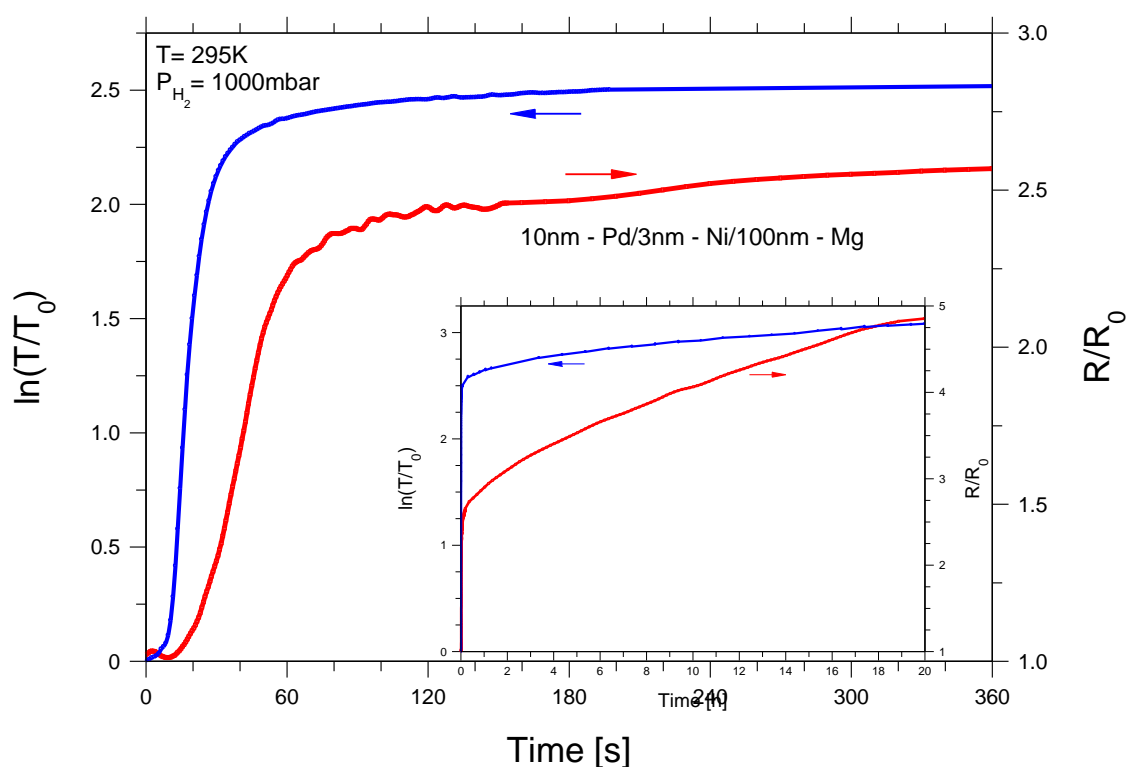
Rys. 4.35. Transmitancja optyczna $\ln(T/T_0)$ w zależności od czasu wodorowania dla trójwarstw Mg/Ni/Pd o różnych grubościach międzywarstwy Ni.



Rys. 4.36. Względny opór elektryczny (R/R_0) w zależności od czasu wodorowania dla trójwarstw Mg/Ni/Pd o różnych grubościach międzywarstwy Ni.

Na rys. 4.35. pokazano zmianę transmitancji optycznej, a na rys. 4.36. względne zmiany oporu elektrycznego zmierzone w rzeczywistym czasie wodorowania dla trójwarstw Mg/Ni/Pd o zmiennej grubości międzywarstwy Ni. Najkorzystniejszą kinetykę absorpcji wodoru uzyskano dla grubości międzywarstwy Ni wynoszącej około 3 nm. Rys. 4.37. pokazuje zmianę transmitancji optycznej i oporu w początkowej fazie wodorowania. Wartość transmitancji osiąga 73 % swojej maksymalnej wartości po około 20 s wodorowania. Bardzo podobną zależność początkowej transmitancji od czasu absorpcji wodoru wykazywała trójwarstwa Pd/0.5 nm-Al/Mg (rys. 4.33.). Po bardzo szybkim wzroście koncentracji wodoru w części warstwy magnezu od strony Pd w początkowej fazie wodorowania, następuje wolny w czasie proces absorpcji

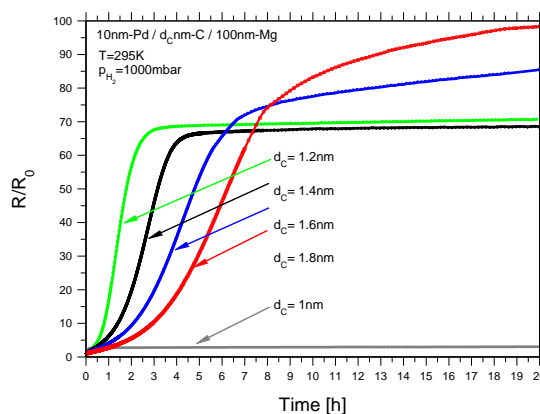
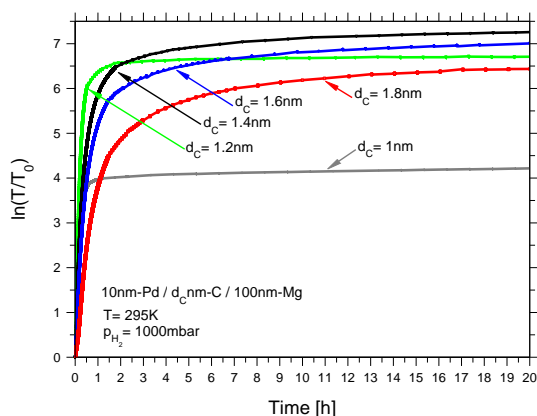
wodoru z powodu blokady atomów wodoru poprzez powstałą warstwę MgH_2 . Faza szybkiej absorpcji wodoru prawdopodobnie związana jest z efektem katalitycznym międzywarstwy Ni o optymalnej grubości wynoszącej około 3 nm. Zgodnie z badaniami XPS przedstawionymi w poprzednim podrozdziale, w przypadku trójwarstw Pd-Ni-Mg efekt stopowy na interfejsach Pd-Ni i Ni-Mg jest znikomy. Ze względu na ograniczenie dyfuzji atomów wodoru poprzez utworzoną warstwę MgH_2 od strony międzywarstwy Ni, proces wodorownia metalicznego Mg od strony podłoża trwa znacznie dłużej.



Rys. 4.37. Zmiany transmitancji ($\ln(T/T_0)$) kolor niebieski i względnej rezystancji (R/R_0) - kolor czerwony dla trójwarstwy 10 nm-Pd/3 nm-Ni/100 nm-Mg. Wewnętrzny wykres pokazuje zależność transmitancji i oporu trójwarstwy w czasie wodorownia do czasu uzyskania nasycenia (po około 20 h).

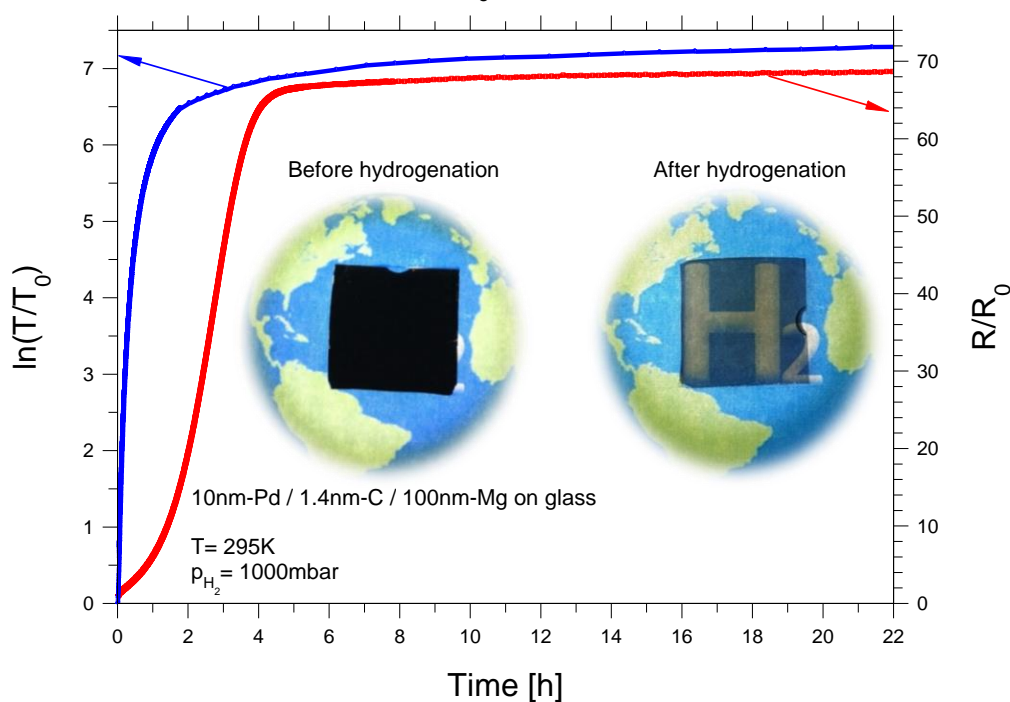
Oprócz wyżej omawianych trójwarstw z międzywarstwą Ni i Al, zbadano również wpływ międzywarstwy węgla na kinetykę absorpcji wodoru. Szczególny wzrost szybkości absorpcji wodoru w temperaturze pokojowej zaobserwowano dla ultracienkiej warstwy węgla o grubości od około 1.2 nm do 1.8 nm, przy czym wartość ta uzależniona jest od grubości warstwy magnezu. Absorpcję wodoru w trójwarstwach 10 nm-Pd/dc-C/100 nm-Mg w funkcji grubości warstwy węgla zbadano w temperaturze 295 K korzystając z jednoczesnego pomiaru transmitancji optycznej i względnej zmiany oporu w rzeczywistym czasie wodorowania. W przypadku trójwarstw z warstwą 100 nm-Mg najlepszą kinetykę wodorowania zaobserwowano

dla grubości warstwy węgla wynoszącej około 1.2 nm (rys. 4.38. i rys. 4.39.). Na rys. 4.40. pokazano zmiany transmitancji i oporu dla grubości międzywarstwy C wynoszącej 1.4 nm. Dla tej grubości międzywarstwy proces absorpcji wodoru zakończył się po upływie około dziesięciu godzin, przy czym około 70 % nasycenia uzyskano już po kilku minutach wodorownia. Po tym czasie tworzy się transparentna dla światła faza MgH_2 , tak że możliwym było zaobserwowanie napisu „H₂” umieszczonego pod warstwą (rys. 4.40.).



Rys. 4.38. Transmitancja optyczna $\ln(T/T_0)$ w trakcie absorpcji wodoru w czasie rzeczywistym dla trójwarstwy Mg/C/Pd o różnych grubościach międzywarstwy C.

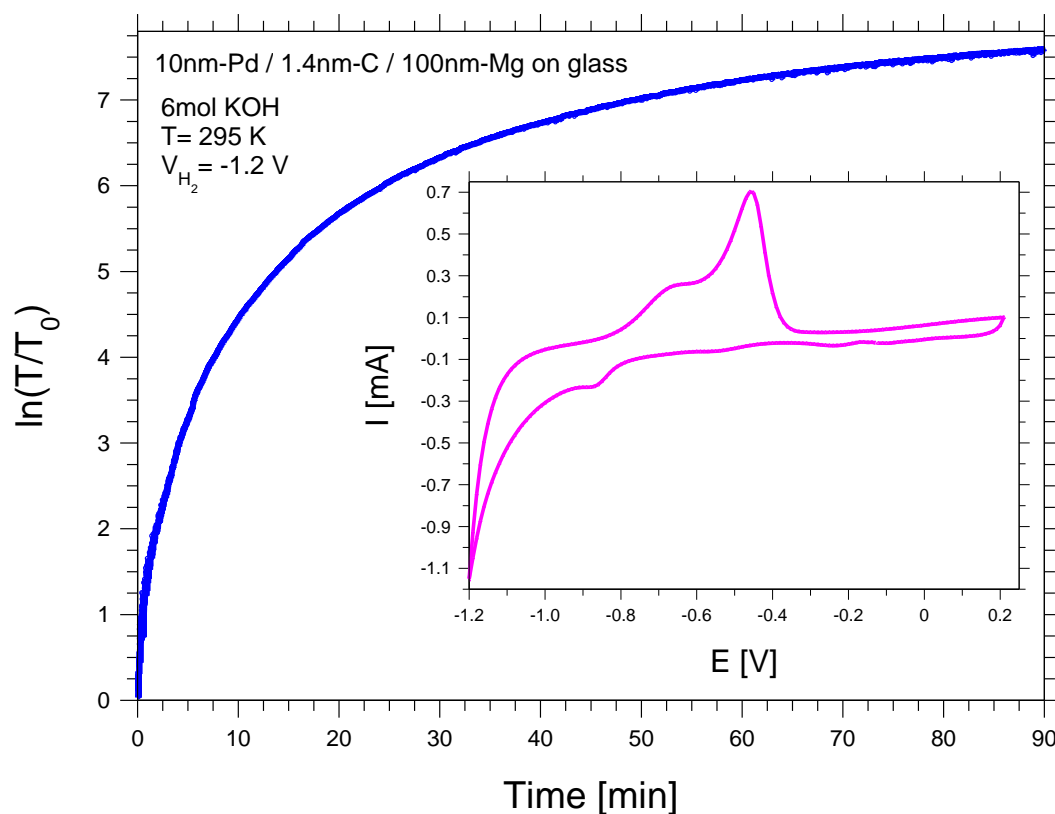
Rys. 4.39. Względny opór (R/R_0) w trakcie absorpcji wodoru w czasie rzeczywistym dla trójwarstwy Mg/C/Pd o różnych grubościach międzywarstwy C.



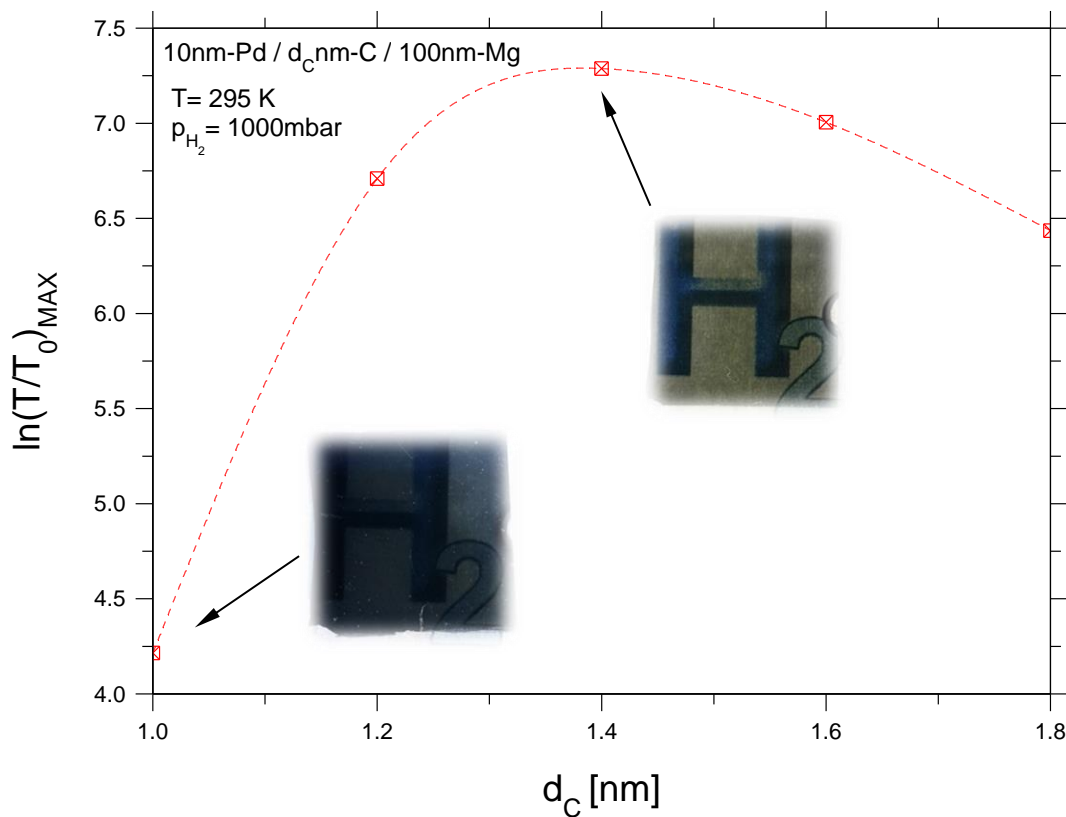
Rys. 4.40. Zmiany transmitancji ($\ln(T/T_0)$ kolor niebieski) i względnej rezystancji (R/R_0 kolor czerwony) dla trójwarstwy 10 nm-Pd/1.4 nm-C/100 nm-Mg podczas wodorowania pod ciśnieniem 1000 mbar w temperaturze 295 K. Wewnątrz pokazane zostały odpowiadające zdjęcie próbki przed (lewa strona) i po wodorowaniu (prawa strona).

Pokazane na rys. 4.40. krzywe transmitancji i oporu wykazują różne trendy wzrostu wartości w czasie procesu wodorowania. Transmitancja jest proporcjonalna do koncentracji wodoru w próbce, natomiast jak wspomniano wyżej na zmianę oporu po absorpcji wodoru w próbce przyczyniają się zmiany właściwości elektronowych (wkład liniowy) i zmiany związane z zaburzeniami wprowadzanymi przez wodór (zależność paraboliczna) [94]. A zatem transmitancja i opór zmierzone jednocześnie w tym samym czasie i tych samych warunkach przedstawiają różne trendy ze względu na ich różną zależność od koncentracji wodoru.

Podobne zależności transmitancji od czasu wodorowania uzyskano korzystając z elektrochemicznej metody wodorowania trójwarstw Pd/C/Mg w 6 M KOH. Kinetykę absorpcji wodoru badano poprzez pomiar transmitancji optycznej (proporcjonalnej do koncentracji wodoru) w rzeczywistym czasie wodorowania przy potencjale -1.2 V względem elektrody referencyjnej Hg/HgO (wewnętrzny rys. 4.41.). Na rys. 4.41. pokazano zmianę transmitancji optycznej w rzeczywistym czasie wodorowania dla trójwarstwy 10 nm-Pd/1.4 nm-C/100 nm-Mg. Nasycenie uzyskano po około 1.5 h wodorowania, a zatem w czasie krótszym niż w procesie wodorowania z fazy gazowej (rys. 4.40.). Zarówno podczas wodorowania z fazy gazowej (rys. 4.38.), jak i metodą elektrochemiczną (rys. 4.41.) najlepszy rezultat zaobserwowano dla próbek z międzywarstwą węgla o grubości około 1.2–1.4 nm. Z drugiej strony obserwowano znaczące pogorszenie kinetyki absorpcji wodoru dla trójwarstw z międzywarstwą węgla poniżej 1.2 nm i powyżej 1.8 nm. Związane jest to prawdopodobnie z efektem stopowym na interfejsie Mg-C. Zgodnie z wynikami badań XPS przedstawionymi w poprzednim podrozdziale, nieciągłe warstwy węglików magnezu mogą tworzyć heterogeniczne centra nukleacji poprawiające znacznie kinetykę absorpcji wodoru. Zbyt mała grubość warstwy węgla daje zbyt prawdopodobnie za małą gęstość centrów nukleacji. Z kolei dla grubości warstwy węgla powyżej 1.8 nm prawdopodobnie powstaje już ciągła międzywarstwa na bazie węgla, która nie tworzy heterogenicznych centrów nukleacji.



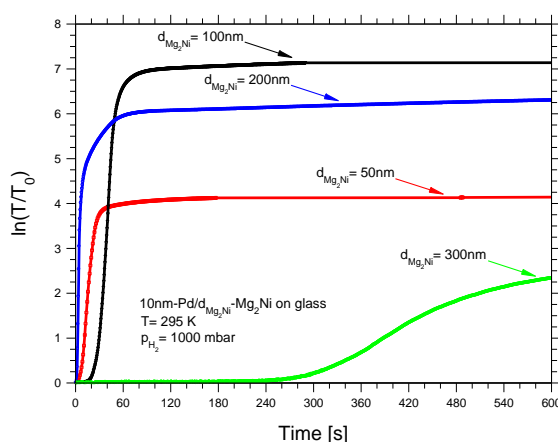
Rys. 4.41. Transmitancja $\ln(T/T_0)$ podczas absorpcji wodoru w trójwarstwie 100 nm-Mg/1.4 nm-C/10 nm-Pd metodą elektrochemiczną w 6 M roztworze KOH. Wewnętrzny wykres pokazuje pierwszy cykl wodorowania.



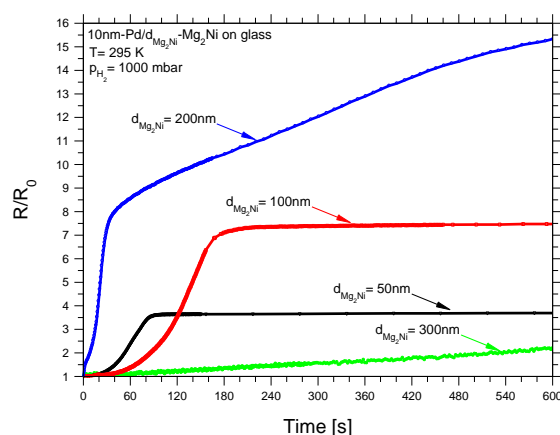
Rys. 4.42. Wykres zależności maksymalnej transmitancji optycznej od grubości międzywarstwy węgla. Dodatkowo pokazano zdjęcia badanych próbek dla dwóch różnych grubości C po procesie absorpcji wodoru.

Na rys. 4.42. wykreślona została zależność maksymalnej transmitancji optycznej po procesie wodorowania z fazy gazowej w zależności od grubości międzywarstwy węgla. Należy zaznaczyć, że wszystkie próbki naniesione na podłożu szklanym przed absorpcją wodoru wykazywały charakter metaliczny i całkowicie odbijały światło. Zamieszczone zdjęcia na rys. 4.42. wykonane niezwłocznie po procesie wodorowania dla trójwarstw z międzywarstwą węgla równą 1 nm i 1.4 nm dotyczą odpowiednio najniższej i najwyższej wartości transmitancji. Napis „H₂” znajdujący się pod warstwami jest zdecydowanie najwyraźniej widoczny dla $d_c = 1.4$ nm.

Cienkie warstwy stopu MgNi i MgNi₂ nie wykazały absorpcji wodoru w temperaturze pokojowej. Wzrost transmitancji w czasie wodorowania zaobserwowano jedynie dla cienkich warstw Mg₂Ni pokrytych warstwą 10 nm–Pd.



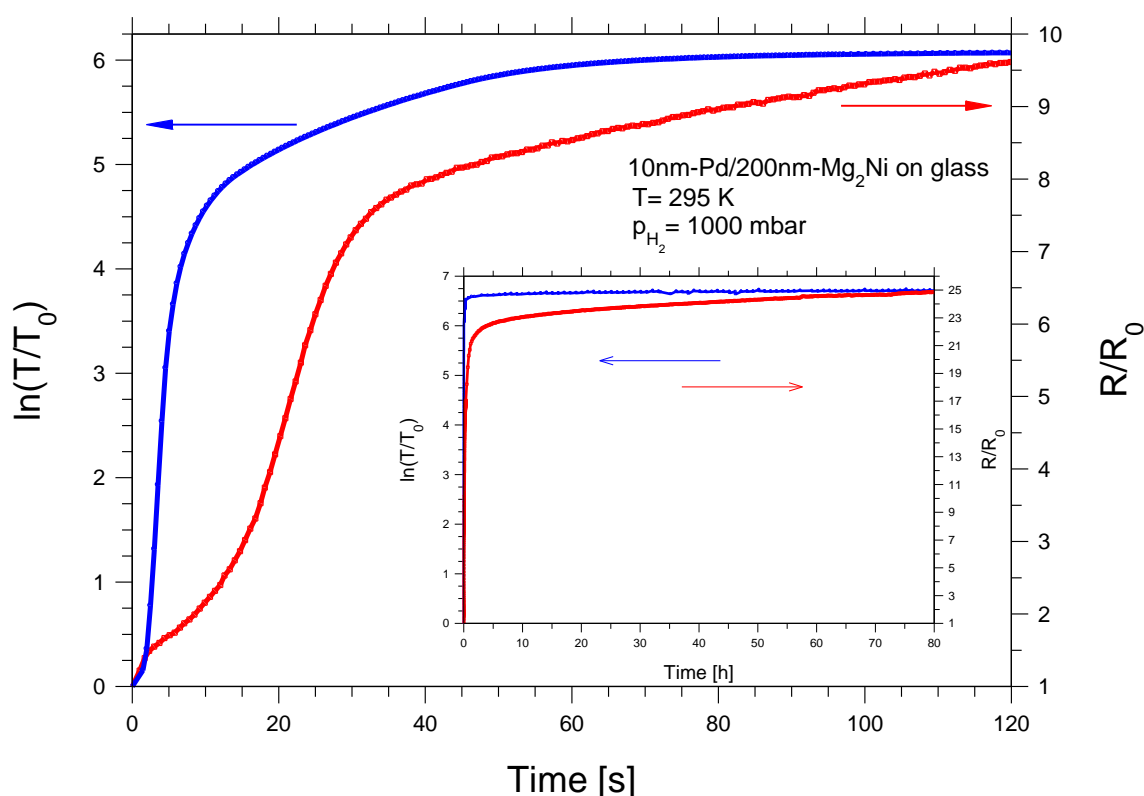
Rys. 4.43. Transmitancja optyczna $\ln(T/T_0)$ w zależności od czasu wodorowania dla różnych grubości warstwy stopowej Mg₂Ni pokrytej warstwą Pd o grubości 10 nm. Pomiary odbywały się w temperaturze 295 K i przy ciśnieniu wodoru 1000 mbar.



Rys. 4.44. Względny opór elektryczny (R/R_0) w zależności od czasu wodorowania dla różnych grubości warstwy stopowej Mg₂Ni pokrytej warstwą Pd o grubości 10 nm. Pomiary odbywały się w temperaturze 295 K i przy ciśnieniu wodoru 1000 mbar.

Na rys. 4.43. pokazano zmianę transmitancji optycznej (koncentracji wodoru) w rzeczywistym czasie wodorowania dla cienkich warstw Pd/Mg₂Ni o różnych grubościach warstwy stopowej. Wszystkie warstwy Mg₂Ni były pokryte warstwą katalityczną Pd o grubości 10 nm. Rys. 4.44. pokazuje zmiany oporu elektrycznego zmierzone równolegle z pomiarem transmitancji w tej samej komorze przy zachowaniu identycznych warunków (temperatura próbki, ciśnienie wodoru). Jak można zaobserwować na rys. 4.43. dwuwarstwa 10 nm–Pd/200 nm–Mg₂Ni wykazuje najszybszy wzrost transmitancji w początkowej fazie wodorowania. Podobnie, warstwa ta wykazuje najszybszy wzrost oporu w stosunku do oporu (R_0) przed

absorpcją wodoru (rys. 4.44.). Bardziej szczegółowa zależność transmitancji i oporu w początkowej fazie wodorowania przedstawiona jest na rys. 4.45. Warstwa 200 nm Mg_2Ni absorbuje około 70 % maksymalnej zawartości wodoru w zaledwie 10 s. Jednakże do uzyskania pełnego nasycenia próbki wodorem potrzeba zgodnie z wewnętrznym rys. 4.45. około 5 h. Z drugiej strony, względny opór badanej próbki nasycia się dopiero po około 80 h. Związane to jest prawdopodobnie z mieszaną warstwą w obszarze interfejsu Pd- Mg_2Ni o grubości około 2–3 nm (podrozdział 4.4.), która wymaga znacznie dłuższego czasu na utworzenie wodorku. W przeciwieństwie do zmian oporu elektrycznego, tworzenie wodorków na interfejsie wnosi pomijalny wkład do całkowitej transmitancji. Absorpcja wodoru w cienkich warstwach stopowych Mg_2Ni została również potwierdzona w badaniach XRD (podrozdział 4.3).



Rys. 4.45. Transmitancja optyczna ($\ln(T/T_0)$ kolor niebieski) oraz względne zmiany oporu (R/R_0 – kolor czerwony) dla dwuwarstwy 10 nm-Pd/200 nm- Mg_2Ni w rzeczywistym czasie wodorowania pod ciśnieniem 1000 mbar i w temperaturze 295 K. Wewnętrzny wykres pokazuje zmianę transmitancji i oporu w czasie wodorowania do nasycenia.

W początkowej fazie wodorowania (pierwsze 5 s) przedstawionej na rys. 4.45 można zauważyć bardzo silny wzrost transmitancji optycznej przy niewielkim wzroście oporu elektrycznego. Dzieje się tak dlatego, ponieważ zgodnie z modelem wodorowania dwuwarstwy Pd/ Mg_2Ni przedstawionym w części literaturowej

niniejszej pracy (rozdz. 2, p. 2.7.4) w początkowej fazie wodorowania od strony górnej warstwy Pd tworzy się warstwa przewodząca $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$, natomiast transparentna warstwa półprzewodnikowa Mg_2NiH_4 tworzy się od strony podłoża i wzrasta w czasie wodorowania kosztem warstwy przewodzącej. Dopóki grubość warstwy przewodzącej jest większa od średniej drogi swobodnej elektronów opór rośnie powoli. Kiedy grubość warstwy $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$ staje się porównywalna ze średnią drogą swobodną elektronów i zaczyna się zmniejszać opór zaczyna gwałtownie rosnać.

Druga faza wodorowania (od 5 sekundy na rys. 4.45.) prawdopodobnie zachodzi w całej objętości próbki, dlatego powstający od strony palladu wodorek Mg_2NiH_4 ogranicza istotnie dyfuzję atomów wodoru do metalicznych obszarów warstwy. W związku z tym, druga faza wodorowania trwa znacznie dłużej. Szczególnie wolno proces wodorowania przebiega dla dwuwarstwy 10 nm-Pd/300 nm- Mg_2Ni (rys. 4.43 i rys. 4.44).

Generalnie, wszystkie badane dwuwarstwy Pd/ Mg_2Ni z warstwą stopową o grubości poniżej 300 nm wykazywały bardzo dobrą kinetykę absorpcji wodoru (rys. 4.43). Badania XPS przedstawione w poprzednim rozdziale potwierdziły efekt segregacji atomów magnezu do powierzchni w warstwach Mg_2Ni . W rezultacie procesu segregacji powierzchniowej Mg powstaje ultra-cienka warstwa Ni (położona niżej), która prawdopodobnie ma bardzo dobre właściwości katalityczne procesu wodorowania warstw Mg_2Ni . Podobnie, bardzo dobre właściwości katalityczne wykazywała międzywarstwa Ni o grubości około 3 nm w wodorowania trójwarstw Pd/Ni/Mg.

5. WNIOSKI

Szczegółowe badania *in-situ* XPS efektów stopowych na poszczególnych interfejsach pozwoliły na oszacowanie grubości warstwy mieszanej (utworzonej spontanicznie w czasie procesu nanoszenia wielowarstw) na około: 2–3 nm dla Pd/Mg, 0.5 nm dla Ni/Mg, 2–3 nm dla Pd/Mg₂Ni, 7–8 nm dla Pd/Al (1 nm)/Mg i 0.5–1 nm dla C/Mg.

Uzyskane wyniki badań transmitancji optycznej i oporu elektrycznego w rzeczywistym czasie wodorownia potwierdziły istotną rolę międzywarstwy Ni w poprawie kinetyki absorpcji wodoru w trójwarstwach Pd/Ni/Mg i dwuwarstwach Pd/Mg₂Ni. W ostatnim przypadku międzywarstwa Ni tworzy się spontanicznie w czasie procesu nanoszenia w wyniku segregacji atomów Mg do powierzchni. W przypadku międzywarstw Al i C poprawa kinetyki absorpcji wodoru zachodzi prawdopodobnie dzięki spontanicznemu tworzeniu w obszarze interfejsów małych wysepek zawierających odpowiednio Al i węgliki magnezu. Utworzenie małych wysepek na interfejsach może prowadzić do powstania heterogenicznych centrów nukleacji w czasie wodorowania. Optymalne grubości międzywarstw Ni, Al i C wynoszą odpowiednio 3, 0.5 i 1.4 nm.

Ze względu na możliwość absorpcji wodoru pod ciśnieniem do 1000 mbar w temperaturze pokojowej i związane z tym potencjalne zastosowania, najbardziej obiecujące właściwości wodorowania wykazywały:

- dwuwarstwa 10 nm–Pd/200 nm–Mg₂Ni,
- trójwarstwy 10 nm–Pd/3 nm–Ni/100 nm–Mg, 10 nm–Pd/0.5 nm–Al/100 nm–Mg oraz 10 nm–Pd/1.4 nm–C/100 nm–Mg.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Andersson, S. Grönkvist. *Large-scale storage of hydrogen*. Int. J. Hydrogen Energy 44, 11901 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>
- [2] C.-J. Chung, S.-C. Lee, J. R. Groves, E. N. Brower, R. Sinclair, B. M. Clemens. *Interfacial Alloy Hydride Destabilization in Mg/Pd Thin Films*. Phys. Rev. Lett. 108, 106102 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.106102>
- [3] A. Baldi, L. Mooij, V. Palmisano, H. Schreudersset, G. Krishnan, B. J. Kooi, B. Dam, R. Griessen. *Elastic versus Alloying Effects in Mg-Based Hydride Films*. Phys. Rev. Lett. 121, 255503 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.255503>
- [4] K. Fu, J. Chen, R. Xiao, J. Zheng, W. Tian, X. Li. *Synergism induced exceptional capacity and complete reversibility in Mg-Y thin films: enabling next generation metal hydride electrodes*. Energy Environ. Sci. 11, 1563 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1039/C7EE03628K>
- [5] Q. Zaho, T. Li, Y. Song, X. Cui, D. Sun, F. Fang. *Fast hydrogen-induced optical and electrical transitions of Mg and Mg-Ni films with amorphous structure*. Appl. Phys. Lett. 102, 161901 (2013). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4802895>
- [6] A. Baldi, M. Gonzalez-Silveira, V. Palmisano, B. Dam, R. Griessen. *Destabilization of the Mg-H system through elastic constraints*. Phys. Rev. Lett. 102, 226102 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226102>
- [7] G. Xin, J. Yang, Ch. Wang, J. Zheng, X. Li. *Superior (de)hydrogenation properties of Mg-Ti-Pd trilayer films at room temperature*. Dalton Trans. 41, 6783 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1039/C2DT30253E>
- [8] G. Xin, J. Yang, G. Zahang, J. Zheng, X. Li. *Promising hydrogen storage properties and potential applications of Mg-Al-Pd trilayer films under mild conditions*. Dalton Trans. 41, 11555 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1039/C2DT30946G>
- [9] H. Jung, S. Cho, W. Lee. *Enhanced hydrogen storage properties of Pd/Ti/Mg/Ti multilayer films using the catalytic effects of Pd*. Appl. Phys. Lett. 106, 193902 (2015). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4921274>
- [10] L. Schlapbach, A. Züttel. *Hydrogen-storage materials for mobile applications*. Nature 414, 353 (2001). DOI: <https://doi.org/10.1038/35104634>
- [11] A. Cho. *Fire and ICE: Revving Up for H₂*. Science 305, 964 (2004). DOI: <https://doi.org/10.1126/science.305.5686.964>

- [12] L. Schlapbach. *Hydrogen-fuelled vehicles*. Nature 460, 809 (2009).
DOI: <https://doi.org/10.1038/460809a>
- [13] S. K. Sengar, R. R. Mehta, P. K. Kulriya, S. A. Khan. *Enhanced hydrogenation and reduced lattice distortion in size selected Pd-Ag and Pd-Cu alloy nanoparticles*. Appl. Phys. Lett. 103, 173107 (2013). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4826580>
- [14] L. Schlapbach, *Surface properties and activation. in Hydrogen in Intermetallic Compounds II*, Springer, Berlin, Heidelberg 1992
- [15] R. Griessen. *Heats of solution and lattice-expansion and trapping energies of hydrogen in transition metals*. Phys. Rev. B 38, 3690 (1988).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.3690>
- [16] L. Smardz, M. Nowak, M. Jurczyk. *XPS valence band studies of hydrogen storage nanocomposites*. Int. J. Hydrog. Energy 37, 3659 (2012).
DOI: <https://doi.org/10.1002/pssc.201000965>
- [17] A. Pundt, C. Sachs, M. Winter, M. T. Reetz, D. Fritsch, R. Kirchheim. *Hydrogen sorption in elastically soft stabilized Pd-clusters*. J. Alloys Compd. 293, 480 (1999).
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00469-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00469-7)
- [18] H. Shao, G. Xin, J. Zheng, X. Li, E. Akiba. *Nanotechnology in Mg-based materials for hydrogen storage*. Nano Energy 1, 590 (2012).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.05.005>
- [19] D. Laberge, C. Sutter, H. Zabel, B. Hjörvarsson. *Hydrogen induced changes of the interlayer coupling in Fe(3)/V(x) superlattices (x=11–16)*. J. Magn. Mater. 192, 238 (1999). DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00546-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00546-0)
- [20] D. Gielen, E. Taibi, R. Miranda, *Hydrogen: A renewable energy perspective*. (raport) International Renewable Energy Agency, Tokyo, Japan 2019,
- [21] A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, *Hydrogen as a future energy carrier*, Wiley, Weinheim 2011
- [22] L. P. A. Mooij, *Destabilization of magnesium hydride through interface engineering*, University of Technology Delft, Amsterdam 2013
- [23] K. T. Møller, T. R. Jensen, E. Akiba, H. Li. *Hydrogen - A sustainable energy carrier*. Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 27, 34 (2017).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.014>
- [24] Q. Lai, Y. Sun, T. Wang, P. Modi, C. Cazorla, U. B. Demirci, J. R. A. Fernandez, F. Leadini, K-F. Aguey-Zinsou. *How to Design Hydrogen Storage Materials? Fundamentals, Synthesis, and Storage Tanks*. Adv. Sustain. Syst. 3, 1900043 (2019).
DOI: <https://doi.org/10.1002/adsu.201900043>

- [25] R. van de Krol, M. Grätzel,: *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, Springer US, Boston 2012,
- [26] A. Züttel. *Materials for hydrogen storage*. Mater. Today 6, 24 (2003). DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00922-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00922-2)
- [27] L. Schlapbach, A. Züttel. *Hydrogen-storage materials for mobile applications*. Nature 414, 353 (2001). DOI: <https://doi.org/10.1038/35104634>
- [28] G. Xin,: *Gaseous and Electrochemical Hydrogen Storage Properties of Mg-Based Thin Films*, Springer, Berlin, Heidelberg 2016
- [29] B. S. Hoffheins, L. C. Maxey, W. Holmes, J. Lauf, C. Salter, D. Walker,: DEVELOPMENT OF LOW COST SENSORS FOR HYDROGEN SAFETY APPLICATIONS, Paper prepared for Proceedings of the 10th Annual National Hydrogen Association Meeting, Vienna (1999)
- [30] P. Kumar, L. K. Malhotra,: *Palladium capped samarium thin films as potential hydrogen sensors*. Mater. Chem. Phys. 88, 106 (2004). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.06.038>
- [31] M. Slaman, R. Westerwaal, H. Schreuders, B. Dam,: *Optical hydrogen sensors based on metal-hydrides*. Photonic Applications for Aerospace, Transportation, and Harsh Environment III, 836805 (2012). DOI: [doi:10.1117/12.921404](https://doi.org/10.1117/12.921404).
- [32] W. H. Zachariasen, C. E. Holley, J. F. Stamper. *Neutron diffraction study of magnesium deuteride*. Acta Crystallogr. 16, 352 (1963). DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X63000967>
- [33] R. W. P. Wagemans, J. H. van Lenthe, P. E. de Jongh, A. J. van Dillen, K. P. de Jong. *Hydrogen Storage in Magnesium Clusters: Quantum Chemical Study*. J. Am. Chem. Soc. 127, 16675 (2005). DOI: <https://doi.org/10.1021/ja054569h>
- [34] M. Pozzo, D. Alfè. *Structural properties and enthalpy of formation of magnesium hydride from quantum Monte Carlo calculations*. Phys. Rev. B 77, 104103 (2008). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.104103>
- [35] T. Noritake, S. Towata, M. Aoki, Y. Seno, Y. Hirose, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata. *Charge density measurement in MgH₂ by synchrotron X-ray diffraction*. J. Alloys Compd. 356, 84 (2003). DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00104-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00104-X)
- [36] S. A. Shevlin, Z. X. Guo. *Density functional theory simulations of complex hydride and carbon-based hydrogen storage materials*. Chem. Soc. Rev. 38, 211 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1039/B815553B>

- [37] Z. X. Guo, C. Shang, K. F. Aguey-Zinsou. *Materials challenges for hydrogen storage*. J. Eur. Ceram. Soc. 28, 1467 (2008).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.019>
- [38] G. Siviero, V. Bello G. Mattei, P. Mazzoldi, G. Battaglin, N. Bazzanella, R. Checchetto, A Miotello. *Structural evolution of Pd-capped Mg thin films under H₂ absorption and desorption cycles*. Int. J. Hydrog. Energy 34, 4817 (2009).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.03.059>
- [39] Y. K. Gautam, A. K. Chawla, S. A. Khan, R. D. Agrawal, R. Chandra, *Hydrogen absorption and optical properties of Pd/Mg thin films prepared by DC magnetron sputtering*. Int. J. Hydrog. Energy 37, 3772 (2012).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.041>
- [40] P. Vajeeston, P. Ravindran, B. C. Hauback, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, S. Furuseth, M. Hanfland, *Structural stability and pressure-induced phase transitions in MgH₂*. Phys. Rev. B 73, 224102 (2006). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.224102>
- [41] A. Léon, E. J Knystautas, J. Huot, R. Schulz. *Influence of the evaporation rate and the evaporation mode on the hydrogen sorption kinetics of air-exposed magnesium films*. Thin Solid Films 496, 683 (2006).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.227>
- [42] B. Bogdanović, S. Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky, B. Spliethoff. *Catalytic Synthesis of Magnesium Hydride under Mild Conditions*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 818 (1980). DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.198008181>
- [43] J. Qu, B. Sun, Y. Liu, R. Yang, Y. Li, X. Li. *Improved hydrogen storage properties in Mg-based thin films by tailoring structures*. Int. J. Hydrog. Energy 35, 8331 (2010).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.007>
- [44] B. Ham, A. Jankaew, R. Arróyave, J. Park, H. C. Zhou, D. Foley, S. Rios, H. Wang, X. Zhang, *Size and stress dependent hydrogen desorption in metastable Mg hydride films*. Int. J. Hydrog. Energy 39, 2597 (2014).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.017>
- [45] E. Hadjixenophontos, K. Zhang, A. Weigel, P. Stender, G. Schmitz, *Hydrogenation of Pd/Mg films: A quantitative assessment of transport coefficients*. Int. J. Hydrog. Energy 44, 27862 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.017>
- [46] C. M. P. Fry, D. M. Grant, G. S. Walker, *Catalysis and evolution on cycling of nano-structured magnesium multilayer thin films*. Int. J. Hydrog. Energy 39, 1173 (2014).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.136>

- [47] P. Jain, A. Jain, D. Vyas, D. Kabiraj, S. A. Khan, I. P. Jain, *Comparative study on hydrogenation properties of Pd capped Mg and Mg/Al films*. Int. J. Hydrog. Energy 37, 3779 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.144>
- [48] A. Baldi, V. Palmisano, M. Gonzalez-Silveira, Y. Pivak, M. Slaman, H. Schreuders, B. Dam, R. Griessen. *Quasifree Mg-H thin films*. Appl. Phys. Lett. 95, 071903 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3210791>
- [49] A. Baldi, B. Dam. *Thin film metal hydrides for hydrogen storage applications*. J. Mater. Chem. 21, 4021 (2011). DOI: <https://doi.org/10.1039/C0JM03249B>
- [50] A. Baldi, G. K. Pálsson, M. Gonzalez-Silveira, H. Schreuders, M. Slaman, J. H. Rector, G. Krishnan, B. J. Kooi, G. S. Walker, M. W. Fay, B. Hjörvarsson, R. J. Wijngaarden, B. Dam, and R. Griessen. *Mg/Ti multilayers: Structural and hydrogen absorption properties*. Phys. Rev. B 81, 224203 (2010). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.224203>
- [51] S. T. Kelly, B. M. Clemens. *Moving interface hydride formation in multilayered metal thin films*. J. Appl. Phys. 108, 013521 (2010). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3447868>
- [52] C. Milanese, A. Girella, G. Bruni, V. Berbenni, P. Cofrancesco, A. Marini, M. Villa, P. Matteazzi. *Hydrogen storage in magnesium-metal mixtures: Reversibility, kinetic aspects and phase analysis*. J. Alloys Compd. 465, 396 (2008). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.091>
- [53] M. Dornheim, S. Doppiu, G. Barkhordarian, U. Boesenberg, T. Klassen, O. Gutfleisch, R. Bormann. *Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites*. Scr. Mater. 56, 841 (2007). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.01.003>
- [54] A. D. Rud, A. M. Lakhniuk, V. G. Ivanchenko, V. N. Uvarov, A. A. Shkola, V. A. Dekhtyarenko, L. I. Ivaschuk, N. I. Kuskova. *Hydrogen storage of the Mg-C composites*. Int. J. Hydrog. Energy 33, 1310 (2008). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.032>
- [55] B. Dam, R. Gremaud, C. Broedersz, R. Griessen. *Combinatorial thin film methods for the search of new lightweight metal hydrides*. Scr. Mater. 56, 853 (2007). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.01.011>
- [56] L. Z. Ouyang, S. Y. Ye, H. W. Dong, M. Zhu. *Effect of interfacial free energy on hydriding reaction of Mg-Ni thin films*. Appl. Phys. Lett. 90, 021917 (2007). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2428877>
- [57] H. Akyildiz, M. Ozenbas, T. Ozturk. *Hydrogen absorption in magnesium based crystalline thin films*. Int. J. Hydrog. Energy 31, 1379 (2006). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.11.003>

- [58] K. Yoshimura, Y. Yamada, M. Okada. *Hydrogenation of Pd capped Mg thin films at room temperature*. Surf. Sci. 566, 751 (2004).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.06.115>
- [59] Y. K. Gautam, A. K Chawla, R. Walia, R. D. Agrawal, R. Chandra. *Hydrogenation of Pd-capped Mg thin films prepared by DC magnetron sputtering*. Appl. Surf. Sci. 257, 6291 (2011). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.063>
- [60] J. Qu, Y. Wang, L. Xie, J. Zheng, Y. Liu, X. Li. *Hydrogen absorption-desorption, optical transmission properties and annealing effect of Mg thin films prepared by magnetron sputtering*. Int. J. Hydrog. Energy 34, 1910 (2009).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.039>
- [61] K. Higuchi, K. Yamamoto, H. Kajioka, K. Toiyama, M. Honda, S. Orimo, H. Fujii. *Remarkable hydrogen storage properties in three-layered Pd/Mg/Pd thin films*. J. Alloys Compd. 330, 526 (2002).
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01542-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01542-0)
- [62] J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot, N. J. Koeman. *Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties*. Nature 380, 231 (1996). DOI: <https://doi.org/10.1038/380231a0>
- [63] S. Bao, K. Tajima, Y. Yamada, M. Okada, K. Yoshimura. *Color-neutral switchable mirrors based on magnesium-titanium thin films*. Appl. Phys. A 87, 621(2007).
DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-007-3991-z>
- [64] A. Baldi, D.M. Borsa, H. Schreuders, J.H. Rector, T. Atmakidis, M. Bakker, H.A. Zondag, W.G.J. Helden, van, B. Dam, R. Griessen. *Mg-Ti-H thin films as switchable solar absorbers*. Int. J. Hydrog. Energy 33, 3188 (2008).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.01.026>
- [65] S. Bao, K. Tajima, Y. Yamada, M. Okada, K. Yoshimura. *Magnesium-titanium alloy thin-film switchable mirrors*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 92, 224 (2008).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.02.024>
- [66] P. Hjort, A. Krozer, B. Kasemo. *Resistivity and hydrogen uptake measurements in evaporated Mg films at 350 K*. J. Alloys Compd. 234, L11 (1996).
DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02153-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02153-1)
- [67] Y. Wang, X. Wang, *Ce₅Mg_{41-x}Ni nanocomposites for electrochemical hydrogen storage*. Dalton Trans. 40, 5495 (2008). DOI: <https://doi.org/10.1039/B801213J>
- [68] T. J. Richardson, J. L. Slack, R. D. Armitage, R. Kostecki, B. Farangis, M. D. Rubin. *Switchable mirrors based on nickel-magnesium films*. Appl. Phys. Lett. 78, 3047 (2001). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1371959>

- [69] T. J. Richardson, J. L. Slack, B. Farangis, M. D. Rubin. *Mixed metal films with switchable optical properties*. Appl. Phys. Lett. 80, 1349 (2002).
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1454218>
- [70] J. Isidorsson, I. A. M. E. Giebels, R. Griessen, M. Di Vece. *Tunable reflectance Mg-Ni-H films*. Appl. Phys. Lett. 80, 2305 (2002).
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1463205>
- [71] W. Lohstroh, R. J. Westerwaal, B. Noheda, S. Enache, I. A. M. E. Giebels, B. Dam, and R. Griessen. *Self-Organized Layered Hydrogenation in Black Mg₂NiH_x Switchable Mirrors*. Phys. Rev. Lett. 93, 197404 (2004).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.197404>
- [72] P. J. Kelly, R. D. Arnell. *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Vacuum 56, 159 (2000).
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
- [73] G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl, R. Bandorf. *Magnetron sputtering – Milestones of 30 years*. Vacuum 84, 1354 (2010).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.12.014>
- [74] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. Ann. Phys. 322, 132 (1905).
- [75] H. R. Verma, *Atomic and Nuclear Analytical Methods - XRF, Mössbauer, XPS, NAA and B63Ion-Beam Spectroscopic Techniques*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006.
DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-30279-7>
- [76] D. Briggs, *Handbook of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy*, Heyden&Son Ltd., London, Philadelphia, Rheine 1977.
- [77] J. Ryczkowski, *Rentgenowska Spektroskopia Fotoelektronów. in Adsorbenty i katalizatory: wybrane technologie a środowisko. 2*, 205, Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego (2012).
- [78] S. K. Sharma, *X-ray Spectroscopy*, InTech, Rijeka, Chorwacja 2012.
DOI: 10.5772/1422
- [79] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992
- [80] J. F. Moulder, W. F. Stickel, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, Minnessota 1992

- [81] S. Hofmann,: *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*. Springer, Berlin, Heidelberg 2013
- [82] Y. Bouhadda, A. Rabehi, S. Bezzari-Tahar-Chaouche. *First-principle calculation of MgH_2 and LiH for hydrogen storage*. Revue des Energies Renouvelables 10, 545 (2007)
- [83] A. San-Martin, F. D. Manchester. *The $H-Mg$ (Hydrogen-Magnesium) system*. J. Phase Equilibria 8, 431(1987). DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02893152>
- [84] E. Hadjixenophontos, M. Roussel, T. Sato, A. Weigel, P. Stender, S. Orimo, G. Schmitz,: *Imaging the hydrogenation of Mg thin films*. Int. J. Hydrog. Energy 42, 22411 (2017).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.010>
- [85] I. Matolínová, V. Johánek, T. Skála, K. Veltruská, V. Matolín,: *XPS, TDS and static SIMS studies of binary Pd/Al system properties: correlation between $Pd-Al$ bimetallic interaction and CO adsorption*. Appl. Surf. Sci. 245, 87 (2005).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.09.115>
- [86] L. Q. Jiang, M. W. Ruckman, M. Strongin, *Experimental evidence for room-temperature intermetallic compound formation at the Pd/Al interface*. Phys. Rev. B 39, 1564 (1989).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.1564>
- [87] M. Sandulov, M. Berova, T. Tsvetkova, J. Zuk. *Ion Beam Induced Darkening in Tetrahedral Amorphous Carbon Thin Films*. Acta Phys. Pol. A 128, 953 (2015).
DOI: [10.12693/APhysPolA.128.953](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.128.953)
- [88] P. Kumar, M. Gupta, U. P. Deshpande, D. M. Phase, V. Ganesan, J. Stahn. *Density and microstructure of $a-C$ thin films*. Diam. Relat. Mater. 84, 71 (2018).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.03.008>
- [89] P. C. P. Bouten, A. R. Miedema,: *On the heats of formation of the binary hydrides of transition metals*. J. Common Met. 71, 147 (1980).
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90110-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90110-1)
- [90] S. K. Sengar, B. R. Mehta, G. Gupta,: *Charge transfer, lattice distortion, and quantum confinement effects in Pd , Cu , and $Pd-Cu$ nanoparticles; size and alloying induced modifications in binding energy*. Appl. Phys. Lett. 98, 193115 (2011).
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3590272>
- [91] I. Aruna, B. R. Mehta, L. K. Malhotra, S. M. Shivaprasad,: *Size dependence of core and valence binding energies in Pd nanoparticles: Interplay of quantum confinement and coordination reduction*. J. Appl. Phys. 104, 064308 (2008).
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2973682>

- [92] S. K. Sengar, B. R. Mehta, Govind,: *Size and alloying induced shift in core and valence bands of Pd-Ag and Pd-Cu nanoparticles*. J. Appl. Phys. 115, 124301 (2014). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4869437>
- [93] R.J. Westerwaal, C.P. Broedersz, R.F.A. Gremaud, M.J. Slaman, A. Borgschulte, W. Lohstroh, K. G. Tschersich, H. P. Fleischhauer, B. Dam, R.P. Griessen,: *Study of the hydride forming process of in-situ grown MgH₂ thin films by activated reactive evaporation*. Thin Solid Films 516, 4351 (2008). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.12.163>
- [94] G. Song, A. Remhof, D. Labergerie, H. Zabel,: *Kinetics of hydrogen absorption and desorption in epitaxial thin niobium films*. Phys. Rev. B 66, 045407 (2002). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.045407>
- [95] S. Pacanowski, M. Wachowiak, B. Jabłoński, B. Szymański, L. Smardz,: *Interface mixing and hydrogen absorption in Pd/Mg and Pd/Al/Mg thin films*. Int. J. Hydrog. Energy 46, 806 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.175>
- [96] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films. 794, (2002) DOI: <https://doi.org/10.2016/B978-012-524975-1.X5000-9>

SPIS RYSUNKÓW

Nr.	Tytuł	str.
2.1.	Porównanie różnych technik magazynowania energii na podstawie mocy znamionowej i czasu trwania cyklu rozładowania.	10
2.2.	Zamknięty cykl gospodarki wodorowej w oparciu o odnawialne źródła energii. Obecny koszt wodoru wytwarzanego ze źródeł odnawialnych szacuje się na 100-270 USD za MWh.	11
2.3.	Układ okresowy pierwiastków. Odpowiednio kolorem niebieskim pokazano stabilne wodorki metali, czerwonym wzorcowe kanalizatory wodoru i fioletowym pierwiastki tworzące wodorek w obecności katalizatora.	13
2.4.	Zależność koncentracji wodoru typowego związku międzymetalicznego w funkcji ciśnienia wodoru. Pokazano przejście od fazy α do β . Obszar współistnienia faz $\alpha+\beta$ rozpoczyna się i kończy w temperaturze krytycznej T_c .	14
2.5.	Schemat elektrochemicznego sensora wodoru, odpowiednio zaznaczono: C – katodę, EL – elektrolit, A – anodę, ER – elektrodę referencyjną, P – potencjometr I – przepływ prądu.	16
2.6.	Grubowarstwowy czujnik wodoru (TFHS) o wymiarach $2,5 \times 2,5$ cm. Widoczne charakterystyczne obszary z rezystorami Pd zawierające dwa obszary aktywne (active leg) oraz dwa obszary pasywne (passive leg) z borokrzemianem.	17
2.7.	Schemat czujnika wodoru opartego na warstwie Sm pokrytej warstwą Pd. Punkty A i B stanowią aluminiowe kontakty elektryczne. Dysocjacja wodoru w warstwie Pd powoduje przenikanie atomowego wodoru do wnętrza Sm.	18
2.8.	Cykle absorpcji (A) oraz desorpcji (B) dla sensora opartego na cienkiej warstwie Sm	19
2.9.	Układ światłowodowego czujnika wodoru typu mikro-lustra na bazie wodorków metali	20
2.10.	Natężenie światła odbitego podczas pierwszych 50 cykli absorpcji/desorpcji wodoru przy użyciu sensora światłowodowego z wskaźnikową warstwą stopową 50 nm $Mg_{70}Ti_{30}$, zabezpieczoną warstwą 30 nm-Pd. Absorpcję prowadzono przy przepływie 450–250 ml/min mieszaniny gazu Ar + 0,4 % H_2 , natomiast desorpcję przy przepływie 450–250 ml/min Ar + 20% O_2 .	20
2.11.	(a) Struktura A3 magnezu oraz (b) fazy MgH_2 .	21

Nr.	Tytuł	str.
2.12.	Widma XRD uzyskane dla warstw Mg o grubości około 1000 nm pokrytych warstwą Pd o grubości 10 nm przed absorpcją oraz po absorpcji wodoru .	23
2.13.	(a) Zależność siły powierzchniowej w funkcji czasu w atmosferze próżni oraz pod ciśnieniem 1 atmosfery H ₂ . Pomiary wykonano dla cienkiej trójwarstwy 20 nm–Pd/20 nm–Mg/20 nm–Pd. (b) Widmo dyfrakcji rentgenowskiej dla cienkiej warstwy 50 nm Mg pokrytej 20 nm Pd, przed i po wodorowaniu w T= 363 K i ciśnieniu 1.6 atm H ₂ .	25
2.14.	(a) Obraz TEM przekroju poprzecznego dla próbki Pd/Mg/Ti. (b) Obraz HRTEM interfejsu Mg/Ti w (a). (c) Obraz HRTEM interfejsu Pd/Mg w (a). (d) Przekrój poprzeczny dla próbki Pd/Mg/Ti po procesie wygrzewania. Liniami przerywanymi zaznaczono obszar interfejsu.	26
2.15.	Widmo XPS pików Pd-3d w trójwarstwie Ti/Mg/Pd dla różnych pozycji w warstwie palladu.	27
2.16.	Względne zmiany oporu elektrycznego (R/R ₀) w funkcji czasu absorpcji H ₂ dla cienkich warstw Pd/Al/Mg o zmiennej grubości międzywarstwy aluminium. Wewnętrzny wykres pokazujący pomiar w dłuższym okresie czasu. Badania prowadzone były pod ciśnieniem wodoru ok. 1000 mbar i temperaturze pokojowej.	28
2.17.	(a) Widma XRD uzyskane dla próbki z 1 nm–Al przed wodorowaniem, po absorpcji oraz desorpcji wodoru, (b) Obraz SEM dla trójwarstwy Pd/Al/Mg [8]. Wyznaczony średni rozmiar ziarna wynosił 80 nm.	30
2.18.	Widma XRD Cu–K _α cienkich warstw Mg–Pd ze zmienną grubością międzywarstwy Ti: (a) próbki przed wodorowaniem, (b) warstwy po absorpcji wodoru w 1000 mbar H ₂ w temp. 298 K (c) warstwy po desorpcji wodoru w powietrzu w temp. 298 K. Absorpcja/desorpcja odbywała się w czasie 5 godzin.	31
2.19.	Względne zmiany oporu elektrycznego (R/R ₀) w funkcji czasu absorpcji H ₂ dla cienkich warstw Pd/Ti/Mg o zmiennej grubości międzywarstwy Ti. W podpunkcie: (a) początkowa absorpcja wodoru, (b) po wodorowaniu przez 5 godzin.	32
2.20.	Transmitancja optyczna trójwarstw Pd/Ti/Mg. W zależności od długości fali promieniowania. W podpunkcie: (a) widma uzyskane po czasie 5 godzin wodorowania pod ciśnieniem 1000 mbar i w temp. 298 K. (b) zdjęcia pokazujące różnicę przepuszczalności światła w zależności od grubości międzywarstwy Ti. (lewa kolumna odpowiada warstwom przed wodorowaniem, środkowa po absorpcji wodoru, prawa po desorpcji).	33
2.21.	Cykle woltamperometryczne w zależności od grubości międzywarstwy Ti dla trójwarstw Pd/Ti/Mg. Pomiary prowadzono w 6 molowym roztworze KOH z krokiem pomiarowym 50 mV/s.	34

Nr.	Tytuł	str.
3.1.	Profilometr DektakXT firmy Bruker znajdujący się w IFM PAN.	38
3.2.	Schemat poziomów energetycznych w próbce i spektrometrze.	40
3.3.	Schemat podstawowych przejść elektronowych.	41
3.4.	Mechanizm emisji elektronów Auger'a.	42
3.5.	Zdjęcie aparatury firmy „Bestec” przeznaczonej do otrzymywania i analizy powierzchniowej in-situ cienkich warstw.	44
3.6.	Schemat blokowy aparatury przeznaczonej do otrzymywania i analizy powierzchniowej cienkich warstw.	46
3.7.	Dyfraktometr rentgenowski Seifert, model XRD 3003 TT, znajdujący się w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu.	47
3.8.	Aparatura przeznaczona do pomiarów AFM/STM znajdująca się w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanej Technologii w Poznaniu.	49
3.9.	Schemat układu pomiarowego oporu elektrycznego metodą czteropunktową z wykorzystaniem pogo-pinów.	51
4.1.	Schemat blokowy aparatury przeznaczonej do pomiarów kinetyki absorpcji wodoru z fazy gazowej z pomiarem transmitancji optycznej oraz oporu elektrycznego.	52
4.2.	Zdjęcie zbudowanej aparatury do pomiarów kinetyki absorpcji wodoru z fazy gazowej.	53
4.3.	Układ optyczny do pomiaru transmitancji optycznej w czasie wodorowania.	54
4.4.	Układ do pomiaru transmitancji optycznej w czasie elektrolitycznego wodorowania cienkich warstw.	55
4.5.	Obrazy uzyskane przy pomocy mikroskopu AFM dla warstwy 100 nm–Mg pokrytej 10 nm–Pd. Parametr szorstkości $R_a = 9,41$ nm a średni rozmiar ziarna wynosi około 75 nm.	56
4.6.	Obrazy uzyskane przy pomocy mikroskopu AFM dla trójwarstwy 100 nm–Mg/3 nm–Ni/10 nm–Pd. Parametr szorstkości $R_a = 5,03$ nm i wielkość ziarna $D \sim 51,2$ nm.	57
4.7.	Obrazy uzyskane przy pomocy mikroskopu AFM dla trójwarstwy 100 nm–Mg/0,5 nm–Al/10 nm–Pd. Parametr szorstkości $R_a = 16,21$ nm i wielkość ziarna $D \sim 63$ nm.	57
4.8.	Obrazy uzyskane przy pomocy mikroskopu AFM dla trójwarstwy 100 nm–Mg/1,4 nm–C/10 nm–Pd. Parametr szorstkości $R_a = 12,92$ nm i wielkość ziarna $D \sim 52,5$ nm.	57

Nr.	Tytuł	str.
4.9.	Obrazy uzyskane przy pomocy mikroskopu AFM dla cienkiej warstwy nanokrystalicznego stopu ($a_{1,2}$) 200 nm-Mg ₂ Ni/10 nm-Pd oraz ($b_{1,2}$) dla 500 nm-Mg ₂ Ni/10 nm-Pd. Parametr szorstkości dla ($a_{1,2}$) $R_a = 0,81$ nm i wielkość ziarna $D \sim 12,7$ nm. W przypadku warstwy ($b_{1,2}$) $R_a = 2,59$ nm i $D \sim 36,5$ nm.	58
4.10.	Widmo XRD (Cu-K α) przed oraz po absorpcji wodoru dla 200 nm-Mg pokrytego 10 nm-Pd.	59
4.11.	Widmo XRD (Cu-K α) przed oraz po procesie absorpcji wodoru dla trójwarstwy 10 nm-Pd/1 nm-Al/100 nm-Mg.	61
4.12.	Widmo XRD (Cu-K α) przed oraz po procesie absorpcji wodoru dla trójwarstwy 10 nm-Pd/3 nm-Ni/200 nm-Mg.	61
4.13.	Widmo XRD (Cu-K α) przed oraz po procesie absorpcji wodoru dla trójwarstwy 10 nm-Pd/1.8 nm-C/100 nm-Mg.	62
4.14.	Widmo XRD (Cu-K α) przed i po absorpcji wodoru dla 500 nm warstwy stopowej Mg ₂ Ni pokrytej warstwą katalityczną 10 nm-Pd.	63
4.15.	Proponowany mechanizm wodorowania dla trójwarstw Mg/C/Pd.	64
4.16.	Widma XPS (Mg-K α) cienkiej warstwy 50 nm Mg pokrytej 1 nm-Pd. Dla porównania pokazane zostało widmo czystej warstwy Mg.	64
4.17.	Widma XPS (Mg-K α) pików Pd-3d dla różnych grubości Pd nanoszonych na warstwę 50 nm-Mg.	65
4.18.	Eksperymentalne (pełne trójkąty) oraz rozłożone na sygnał od czystego Pd (kolor niebieski i czerwony) i stopu Pd-Mg (kolor różowy oraz czarny) widmo XPS (Mg-K α) pików Pd-3d dla (a) warstwy 2,5 nm-Pd/50 nm-Mg. (b) 10 nm-Pd/50 nm-Mg.	66/67
4.19.	Widma XPS (Mg-K α) Mg-2p i Al-2p dla trójwarstwy 1 nm-Pd/1 nm-Al/50 nm-Mg i dwuwarstwy 0.5 nm-Al/50 nm-Mg. Dla porównania pokazano również pik 2p-Mg zmierzony in-situ dla pojedynczej warstwy 50 nm-Mg.	68
4.20.	Widma XPS (Mg-K α) Pd-3d zmierzone dla trójwarstwy dPd/1 nm-Al/50 nm-Mg. Poszczególne kolory oznaczają widma zmierzone dla różnych grubości Pd.	69
4.21.	Eksperymentalne (pełne trójkąty) oraz rozłożone na sygnał od czystego Pd (kolor niebieski i czerwony) i stopu Pd-Al (kolor różowy i czarny) widmo XPS (Mg-K α) pików Pd-3d zmierzone dla trójwarstwy 5.5 nm-Pd/1 nm-Al/50 nm-Mg.	70

Nr.	Tytuł	str.
4.22.	Widma XPS (Mg-K α) dla cienkich warstw podwójnych Ni/100 nm-Pd o grubości warstwy Ni 0.5 i 3 nm. Dla porównania pokazane zostało widmo pojedynczej warstwy Mg o grubości 50 nm.	71
4.23.	Eksperymentalne widma XPS (Mg-K α) dla warstwy 100 nm-Mg w zależności od grubości warstwy Ni: (a) widma dla Mg-2p, (b) widma dla Ni-2p Rys. (c) przedstawia widma XPS Pd-3d dla trójwarstw d _{Pd} /3nm-Ni/100 nm Mg, gdzie d _{Pd} = 10, 2, 1 oraz 0.5 nm.	73
4.24.	Widma XPS (Mg-K α) dla cienkiej trój warstwy 10 nm-Pd/1.4 nm-C/50 nm-Mg.	74
4.25.	Eksperymentalne widma XPS (Mg-K α) otrzymanych <i>in-situ</i> cienkiej warstwy 50 nm-Mg/1.4 nm-C (pełne trójkąty) W podpunkcie: (a) widmo Mg-2p po dekonwolucji na czysty Mg (kolor niebieski) i węglík magnezu (kolor czerwony), (b) widmo C-1s po dekonwolucji na czysty węgiel C-sp ³ (kolor niebieski) i C-sp ² (kolor czarny) i węgliki magnezu (kolor czerwony i różowy).	75
4.26.	Widma XPS (Al-K α) cienkich warstw stopowych MgNi, Mg ₂ Ni oraz MgNi ₂ . Dla porównania pokazane zostało widma dla czystego Ni, a także Mg. Grubość próbek wynosiła ok. 20nm.	76
4.27.	Profil koncentracji w funkcji czasu trawienia nanokrystalicznej cienkiej warstwy Mg ₂ Ni po utlenieniu warunkach otoczenia (powietrze) w temperaturze pokojowej. Pokazano znormalizowane natężenia całkowite pików XPS (Al-K α) dla Mg, O, Ni i C w funkcji odległości od powierzchni (głębokości trawienia). Piki XPS Mg-1s, Ni-2p _{3/2} i C-1s znormalizowano odpowiednio do natężeń całkowitych otrzymanych <i>in-situ</i> cienkich warstw Mg, Ni i C. Pik tlenu 1s znormalizowano do piku O-1s w monokryształe MgO.	77
4.28.	Widma XPS (Al-K α) pasm walencyjnych nanokrystalicznych cienkich warstw stopowych MgNi, MgNi ₂ i Mg ₂ Ni. Dla porównania pokazane zostały również pasma walencyjne odpowiadające czystemu Ni oraz Mg. Grubość próbek wynosiła ok. 20nm.	78
4.29.	Eksperymentalne widma XPS (Mg-K α) Ni-2p dla warstwy Mg ₂ Ni w zależności od grubości warstwy katalitycznej Pd: (a) widma Mg-2p, (b) widma Ni-2p. Dla porównania na rys. (b) pokazano również widmo XPS Ni-2p dla czystej warstwy Ni o grubości 20 nm oraz dla warstwy 100 nm-Mg pokrytej warstwą 0.5 nm-Ni.	79
4.30.	Eksperymentalne widma XPS (Mg-K α) Pd-3d dla warstwy Mg ₂ Ni pokrytej warstwą katalityczną Pd o różnych grubościach.	80
4.31.	Zmiany transmitancji (ln(T/T ₀) kolor niebieski) i względnej rezystancji (R/R ₀ kolor czerwony) w trakcie wodorowania pod ciśnieniem 1000 mbar w temp. 295 K dla dwuwarstwy 10 nm-Pd/100 nm-Mg.	81

Nr.	Tytuł	str.
4.32.	Zmiany transmitancji ($\ln(T/T_0)$ kolor niebieski) i względnej rezystancji (R/R_0 kolor czerwony) w trakcie wodorowania pod ciśnieniem 1000 mbar w temp. 295 K, dla 10 nm-Pd/200 nm-Mg.	82
4.33.	Transmitancja optyczna $\ln(T/T_0)$ cienkich warstw 10 nm Pd/dAl-Al/100 nm-Mg podczas wodorowania pod ciśnieniem 1000 mbar w temperaturze 295 K. Wewnętrzny wykres pokazuje transmitancję po 5 dniach wodorowania.	83
4.34.	Zależności maksymalnej transmitancji optycznej od grubości międzywarstwy aluminium dla trójwarstw Pd/Al/Mg. Dodatkowo pokazano zdjęcia badanych próbek po pięciodniowym procesie absorpcji wodoru.	85
4.35.	Transmitancja optyczna $\ln(T/T_0)$ w zależności od czasu wodorowania dla trójwarstw Mg/Ni/Pd o różnych grubościach międzywarstwy Ni.	86
4.36.	Względny opór elektryczny (R/R_0) w zależności od czasu wodorowania dla trójwarstw Mg/Ni/Pd o różnych grubościach międzywarstwy Ni.	86
4.37.	Zmiany transmitancji ($\ln(T/T_0)$ kolor niebieski) i względnej rezystancji (R/R_0 - kolor czerwony) dla trójwarstwy 10 nm-Pd/3 nm-Ni/100 nm-Mg. Wewnętrzny wykres pokazuje zależność transmitancji i oporu trójwarstwy w czasie wodorowania do czasu uzyskania nasycenia (po około 20 h).	87
4.38.	Transmitancja optyczna $\ln(T/T_0)$ w trakcie absorpcji wodoru w czasie rzeczywistym dla trójwarstwy Mg/C/Pd o różnych grubościach międzywarstwy C.	88
	Względny opór (R/R_0) w trakcie absorpcji wodoru w czasie rzeczywistym dla trójwarstwy Mg/C/Pd o różnych grubościach międzywarstwy C.	88
4.40.	Zmiany transmitancji ($\ln(T/T_0)$ kolor niebieski) i względnej rezystancji (R/R_0 kolor czerwony) dla trójwarstw y 10 nm-Pd/1.4 nm C/100 nm-Mg podczas wodorowania pod ciśnieniem 1000 mbar w temperaturze 295 K. Wewnątrz pokazane zostały odpowiadające zdjęcie próbki przed (lewa strona) i po wodorowaniu (prawa strona).	88
4.41.	Transmitancja $\ln(T/T_0)$ podczas absorpcji wodoru w trójwarstwie 100 nm-Mg/1.4 nm-C/10 nm-Pd metodą elektrochemiczną w 6 M roztworze KOH. Wewnętrzny wykres pokazuje pierwszy cykl wodorowania.	90

Nr.	Tytuł	str.
4.42.	Wykres zależności maksymalnej transmitancji optycznej od grubości międzywarstwy węgla. Dodatkowo pokazano zdjęcia badanych próbek dla dwóch różnych grubości C po procesie absorpcji wodoru.	90
4.43.	Transmitancja optyczna $\ln(T/T_0)$ w zależności od czasu wodorowania dla różnych grubości warstwy stopowej Mg_2Ni pokrytej warstwą Pd o grubości 10 nm. Pomiary odbywały się w temperaturze 295 K i przy ciśnieniu wodoru 1000 mbar.	91
4.44.	Względny opór elektryczny (R/R_0) w zależności od czasu wodorowania dla różnych grubości warstwy stopowej Mg_2Ni pokrytej warstwą Pd o grubości 10 nm. Pomiary odbywały się w temperaturze 295 K i przy ciśnieniu wodoru 1000 mbar.	91
4.45.	Transmitancja optyczna ($\ln(T/T_0)$ kolor niebieski) oraz względne zmiany oporu (R/R_0 – kolor czerwony) dla dwuwarstwy 10 nm–Pd/200 nm– Mg_2Ni w rzeczywistym czasie wodorowania pod ciśnieniem 1000 mbar i w temperaturze 295 K. Wewnętrzny wykres pokazuje zmiany transmitancji i oporu w czasie wodorowania do nasycenia.	92

SPIS TABEL

Nr.	Tytuł	str.
2.1.	Sposoby magazynowania wodoru z określonymi parametrami: ρ_v - gęstość objętościowa, ρ_m - gęstość grawimetryczna dla zadanych temperatur i ciśnień.	12
2.2.	Pierwiastki oraz najczęściej spotykane związki międzymetaliczne absorbujące wodór.	15
2.3.	Podstawowe parametry komórki elementarnej dla Mg (w nawiasie dla fazy MgH_2).	21
3.1.	Typowe parametry rozpylania użyte podczas procesu otrzymywania cienkich warstw stopowych.	37
3.2.	Zestawienie powszechnie stosowanych anod w źródłach rentgenowskich i ich charakterystycznych parametrów	40
4.1.	Zestawienie średniej wielkości ziarna wyznaczonego na podstawie obrazów AFM	58
4.2.	Zestawienie średnich wielkości ziarna obliczonych na podstawie widm XRD	63