

prof. dr hab. Grażyna Chełkowska
Instytut Fizyki *im. Augusta Chełkowskiego*
ul. 75 Pułku Piechoty 1
41-500 Chorzów
Uniwersytet Śląski
w Katowicach

Katowice 21.06. 2021 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Sebastiana Pacanowskiego zatytułowana:

Synteza, wodorowanie i właściwości cienkich warstw metalicznych na bazie magnezu.

Praca doktorska mgr inż. Sebastiana Pacanowskiego wykonana została w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu pod kierunkiem dra hab. Lesława Smardza i dotyczy badań cienkich warstw metalicznych odwracalnie absorbujących wodoru. Podjęta w pracy tematyka jest bardzo aktualna i cieszy się w świecie dużym zainteresowaniem ze względu na możliwe zastosowania tych materiałów, między innymi, jako nośniki energii. Szczególnym zainteresowaniem badaczy cieszą się cienkie warstwy metaliczne na bazie magnezu. Jak wynika z doniesień literaturowych, niektóre z tych warstw mogą absorbować wodoru w temperaturze pokojowej, przy ciśnieniu poniżej 1 bara, co pod tym względem znacznie odróżnia je od czystego magnezu, który absorbuje 7,6% wag. wodoru przy ciśnieniu 30 bar i temperaturze powyżej 300°C. Zastosowanie cienkich warstw na bazie magnezu jest jednakże utrudnione ze względu na zbyt wolną kinetykę absorpcji/desorpcji wodoru w temperaturze pokojowej. Problem ten badany jest intensywnie w ostatnim dziesięcioleciu, stał się też motywacją dla Doktoranta, który postawił sobie za cel pracy doktorskiej zbadanie cienkich warstw wielokrotnych i stopowych na bazie Mg, charakteryzujących się zadowalającą kinetyką absorpcji wodoru w temperaturze pokojowej i ciśnieniu poniżej 1 bara. W rozprawie doktorskiej szczególny nacisk został położony na określenie wpływu ultra-cienkiej warstwy pomocniczej Ni, C, Al, naniesionej między górną warstwę katalityczną Pd a zasadniczą warstwę Mg, na poprawę kinetyki absorpcji wodoru w warstwie magnezu. Wybór Pd, jako pierwiastka nanoszonego na warstwę Mg nie jest przypadkowy, Pd jest znakomitym katalizatorem wodoru, w odróżnieniu od warstwy czystego Mg, dla której absorpcja wodoru zachodzi tylko od wysokim ciśnieniem. Dla układów na bazie Mg charakter interfejsu między warstwą Pd a Mg może mieć znaczenie zarówno w procesie absorpcji jak i desorpcji wodoru w temperaturze pokojowej.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska składa się z pięciu rozdziałów

poprzedzonych streszczeniem, na końcu znajduje się bibliografia zawierająca 96 pozycji, spis rysunków oraz spis tabel. Całość pracy prezentowana jest na 111 stronach. Rozdział pierwszy to wstęp oraz określenie celu i motywacji badań. Autor zaznacza tutaj, że choć w wielu pracach dotyczących cienkich warstw na bazie magnezu wskazano na istotne czynniki prowadzące do poprawy kinetyki absorpcji wodoru w temperaturze pokojowej, zwykle nie przedstawiano kinetyki absorpcji wodoru do pełnego nasycenia badanych próbek. Dotychczas nie wyjaśniono również szczegółowej charakterystyki 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 warstwę pomocniczą). Nie prowadzono też, jak dotąd, systematycznych badań *in-situ* XPS nanomateriałów cienkowarstwowych na bazie Mg o dobrze zdefiniowanej powierzchni w trójwarstwach. Rozdział drugi, zawierający siedem podrozdziałów, to przegląd literatury. Znajdujemy tutaj opisane podstawowe właściwości fizyczne i chemiczne wodoru, wymienione nowoczesne metody magazynowania wodoru w wybranych wodorkach metali i wodoru magnezu. Przeanalizowano też nowe perspektywy wykorzystania wodorków metali dla różnych zastosowań. W rozdziale trzecim Doktorant opisuje zastosowane w swoich badaniach metody eksperymentalne. Konstrukcja tego rozdziału, a w szczególności przyjęta sekwencja zawartych w nim podrozdziałów trochę dezorientuje czytelnika. W podrozdziale 3.1 znajdujemy opisaną procedurę nanoszenia cienkich warstw poprzez magnetronowe rozpylanie katodowe. Podrozdział 3.2, zawiera opis metod charakterystyki cienkich warstw odwracalnie absorbujących wodor, takich jak spektroskopia fotoelektronów XPS (3.2.1), dyfrakcja rentgenowska XRD (3.2.3), mikroskopia sił atomowych AFM (3.2.4), metody badania kinetyki absorpcji wodoru w cienkich warstwach poprzez pomiar transmitancji optycznej i pomiar oporu elektrycznego metodą czteropunktową (3.2.5). Wśród podrozdziałów opisujących te metody charakterystyki znajduje się podrozdział 3.2.2, w którym Doktorant powraca do opisywania metody otrzymywania cienkich warstw. Co więcej, zapowiadany w rozdziale 3.2 opis wykonanych stanowiących pomiarowych do absorpcji/desorpcji wodoru z fazy gazowej i metodą elektrochemiczną znajdujemy dopiero w rozdziale czwartym. Rozdział ten (czwarty), po wspomnianym już opisie budowy aparatury do absorpcji/desorpcji wodoru, zawiera własne wyniki Doktoranta. W następujących kolejno po sobie podrozdziałach 4.2, 4.3, 4.4 oraz 4.5

przedstawione są wyniki z badań morfologii powierzchni mikroskopem sił atomowych, badania strukturalne, XPS oraz badanie kinetyki absorpcji wodoru. Rozdział piąty zawiera wnioski.

Wszystkie otrzymane do badań próbki, pod względem ich morfologii, badane były przy użyciu mikroskopu sił atomowych, w trybie przerywanego kontaktu, w temperaturze pokojowej. Uzyskane tą metodą wyniki, dla wszystkich badanych dwu i trójwarstw, przedstawione są w rozdziale 4.2. Doktorant zamieszcza tutaj wyznaczone parametry szorstkości oraz średnie wartości rozmiarów ziaren. W prezentowanym na ten temat rozdziale nie dowiadujemy się jednak w jaki sposób wielkości te były wyznaczane, jak też co oznaczają parametry R_a oraz R_{RMS} . W Tabeli 4.1 zestawione są średnie wielkości ziaren wyznaczone na podstawie obrazów AFM, nie jest jednak podana dokładność z jaką zostało to zrobione. Wyniki badań strukturalnych przedstawione są w rozdziale 4.3. Znajdujemy tutaj dyfraktogramy, dla wszystkich badanych warstw, przez i po wodorowaniu. Ze wzoru Scherrera wyznaczone zostały średnie wielkości ziaren. Podobnie jak przy wyznaczeniu tych wielkości metodą AFM, nie podano niepewności pomiarowych. Zasadniczo jednak, średnie wielkości ziaren wyznaczone tymi dwoma metodami (AFM i XRD) pozostają ze sobą w dobrej zgodności. Rozdział 4.4 zawiera wyniki badań z rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej uzyskane bezpośrednio po naniesieniu warstw w warunkach wysokiej próżni, rzędu 10^{-11} mbar. Przedstawione w pracy widma świadczą o dużej czystości powierzchni wszystkich badanych warstw, nie obserwuje się sygnału XPS pochodzącego od potencjalnych zanieczyszczeń w postaci tlenu (O-1s) lub węgla (C-1s). Jest to bardzo ważne, gdyż wszelkie zanieczyszczenia powierzchni warstw mogłyby mieć bezpośredni wpływ na proces absorpcji wodoru, a w szczególności na jego kinetykę. Analiza widm XPS w dużej mierze przeprowadzona została pod kątem badania warstwy, w której dochodzi do mieszania atomów na interfejsie w procesie nanoszenia. W tym celu Doktorant zbadał widma rdzeniowe *Pd 3d* dla różnych grubości Pd nanoszonego na 50 nm warstwę magnezu. Dla warstw Pd o grubości poniżej 2,5 nm wystąpiły przesunięcia pików Pd3d w kierunku wyższych energii wiązania, co świadczyło o szerokim obszarze, w którym następuje mieszanie atomów w procesie nanoszenia warstw. Dla warstwy 1nm warstwa była *de facto* stopem Mg-Pd. Dokonując dekonwolucji pików Pd 3d dla różnej grubości warstw Pd na 50nm warstwie Mg Doktorant oszacował grubość interfejsu w tych warstwach uzyskując wyniki zgodne z tymi uzyskanymi przez innych autorów za pomocą wysokorozdzielczej mikroskopii

elektronowej. Kolejną grupę badanych materiałów stanowiły trójwarstwy Pd/Al/Mg. Podobnie jak w przypadku dwuwarstw Pd/Mg intensywność i położenie pików Pd 3d zależały od grubości warstwy Pd, zależność ta była jeszcze silniejsza niż w przypadku dwuwarstw Pd/Mg z powodu mieszania się atomów Pd zarówno z atomami Mg jak i Al. W efekcie grubość warstwy mieszanej dla trójwarstwy Pd-Al-Mg była większa niż dla dwuwarstwy Pd-Mg i wynosiła 7-8 nm (dla dwuwarstwy było to 2-3 nm). Pokrycie warstwy Mg niklem w warstwach podwójnych, w badaniach XPS wykazało ostry interfejs pomiędzy warstwami Ni i Mg. W przypadku trójwarstw zawierających nikiel szerokość interfejsu również okazała się mała, poniżej 0.5 nm. Wśród badanych warstw, przy użyciu XPS, były również trójwarstwy Pd/C/Mg. Dokładna analiza pików Mg 2p oraz C 1s oraz ich dekonwolucja pokazała obecność nieciągłych warstw węglików magnezu o grubościach 0.3 – 0.6 nm oraz 0.2 – 0.4 nm (Mg_2C_3 i MgC_2), które mogą tworzyć heterogeniczne centra nukleacji w czasie procesu absorpcji wodoru. W dalszej kolejności przedstawione są w pracy wyniki badań XPS dla nanokrystalicznych cienkich warstw stopowych $MgNi$, Mg_2Ni , $MgNi_2$ oraz dla warstw Mg_2Ni pokrytych Pd o różnej grubości warstwy. Analizując profil koncentracji atomowej w funkcji czasu trawienia, Doktorant zbadał efekt segregacji powierzchniowej dla nanokrystalicznej cienkiej warstwy Mg_2Ni po jej utlenieniu w warunkach otoczenia. Uzyskane wyniki pokazały, że atomy Mg, w tych warunkach, silnie segregują do powierzchni tworząc warstwę tlenku magnezu, zapobiegając tym samym utlenianiu niższych warstw niklu, które odpowiedzialne są za stosunkowo dużą szybkość wodorowania obserwowaną w nanokrystalicznych stopach Mg_2Ni . Zdaniem Doktoranta efekt segregacji powierzchniowej może mieć istotne znaczenie w litych nanomateriałach typu Mg_2Ni , które nie są pokryte warstwą zabezpieczającą przed utlenieniem w warunkach otoczenia. Efekt segregacji do powierzchni atomów magnezu wystąpił również w przypadku warstw Pd/ Mg_2Ni . Analizując piki Pd 3d dla różnej grubości warstw Pd na Mg_2Ni , Doktorant określa grubości warstw stopowych Pd-Mg-Ni. Autor zauważa, że 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 Mg_2Ni w temperaturze pokojowej. Nanosząc nominalną dwuwarstwę 10 nm-Pd/50 nm- Mg_2Ni , w rzeczywistości otrzymano trójwarstwę ok. 8-9 nm-Pd/2-3 nm-(Pd-Mg-Ni)/48-49 nm- Mg_2Ni . Stwierdzenie to nie jest poparte wyjaśnieniem, w jaki sposób dokonano tego wyliczenia.

Interesujące jest przedstawienie na rys. 4.28 pasma walencyjnego nanokrystalicznych cienkich warstw stopowych MgNi , Mg_2Ni oraz MgNi_2 . Dla warstw Mg_2Ni uzyskano tutaj największe pasmo walencyjne wbrew temu co przewiduje pół-empiryczny model Miedemy-Griessena. Szkoda, że Doktorant nie pokazał (nie zbadał) jak wyglądają pasma walencyjne dla pozostałych badanych dwu oraz trójwarstw. Wyniki badań kinetyki absorpcji wodoru zamieszczone są w rozdziale 4.5. Kinetyka absorpcji wodoru badana był poprzez zmianę transmitancji optycznej oraz oporu elektrycznego w rzeczywistym czasie wodorowania warstw. Wodorowanie warstwy Mg do nasycenia, w temperaturze pokojowej, wymagało 12 oraz 32 dni dla dwu-warstwy 10 nm Pd/100 nm-Mg oraz 10 nm Pd/200 nm-Mg. Nasycenie oporu obserwowane było już po 20 dniach. Gwałtowny wzrost transmitancji na początku wodorowania przypisano absorpcji wodoru w górnej warstwie Pd, a następujące po tym znaczne jej spowolnienie powiązano z utworzeniem się warstwy MgH_2 , w której współczynnik dyfuzji wodoru jest znacznie mniejszy niż w metalicznym magnezie.

W celu poprawienia kinetyki absorpcji wodoru Doktorant wykonał trójwarstwy Mg/Al/Pd o różnej grubości międzywarstwy aluminiowej. Pomiar transmitancji optycznej wykazał najlepszą kinetykę uwodornienia, dla międzywarstwy Al o grubości 0,5 nm. Wyniki dla dwu i trójwarstw Pd/Mg oraz Pd/Al/Mg zostały opublikowane w 2001 roku w *International Journal of Hydrogen Energy*, w artykule, w którym mgr inż. Sebastian Pacanowski jest pierwszym autorem. Wśród trójwarstw, dla których Doktorant badał kinetykę uwodornienia były również Mg/Ni/Pd oraz Mg/C/Pd. Uzyskane wyniki potwierdziły istotną rolę międzywarstwy Ni w poprawie kinetyki absorpcji wodoru w trójwarstwach Pd/Ni/Mg i dwuwarstwach Pd/Mg₂Ni, gdzie międzywarstwa niklu tworzy się spontanicznie w wyniku segregacji atomów Mg do powierzchni. Dla międzywarstw Al oraz C poprawa kinetyki absorpcji zachodzi wskutek tworzenia się w obszarze interfejsów małych wysepek zawierających Al i węgliki magnezu, które mogą tworzyć heterogeniczne centra nukleacji.

Rozprawa doktorska mgra Pacanowskiego zawiera bardzo interesujące wyniki, które poszerzają stan wiedzy na temat mechanizmów wodorowania w warstwach metalicznych na bazie magnezu. Od strony redakcyjnej jednak mam do recenzowanej rozprawy wiele zastrzeżeń. Niektóre uwagi poczyniłam już wcześniej. Wymienię również kolejne:

- W rozdziale 3.2.5.1, opisując metodę pomiaru transmitancji optycznej Doktorant powołuje się na prawo Lamberta – Beera, nie przytacza jednak wzoru, nie wyjaśnia też co T oraz T_0 oznaczają. Podobna sytuacja występuje przy opisie metody pomiaru oporu elektrycznego,

gdzie nie znajdujemy wyrażenia wskazującego w jaki sposób zmiana oporu wiąże się z koncentracją wodoru, znajdujemy jedynie powołanie się na referencje 82 i 83. Uważam, że w rozprawie doktorskiej takie wyrażenia powinny się znaleźć.

- Prezentując w rozdziale czwartym wyniki własne Doktorant przedstawia na rys. 4.1 *Schemat blokowy aparatury do pomiarów kinetyki absorpcji wodoru z fazy gazowej z pomiarem transmitancji optycznej oraz oporu elektrycznego*, z którego to rysunku, nie posiadającego żadnych opisów, trudno zorientować się w jaki sposób te pomiary przebiegały.

- Wszystkie dyfraktogramy podpisane są jako *widma*, co jest błędne.

- W wielu miejscach Doktorant posługuje się skrótami myślowymi lub żargonem, na przykład na str. 69 w drugiej linii: *Według pracy [8], 1nm międzywarstwy Al na Mg rośnie w sposób nieciągły.....* lub na stronie 70, nad rys. 4.21: *Sygnały XPS pików Pd-3d nasycają się przy grubości Pd ok. 10nm.*

- Wyjaśnienia wymaga stwierdzenie na str. 81, w ostatnim akapicie rozdziału 4.4: *Nanosząc nominalną dwu-warstwę 10nm-Pd/50 nm-Mg₂Ni w rzeczywistości otrzymano trójwarstwiwe ok. 8-9 nm Pd/2-3 nm-(Pd-Mg-Ni)/48-49 nm –Mg₂Ni.* Jeśli te wartości istotnie są takie, to z jakiego eksperymentu to wynika?

- Na str. 86 linia 7-9: *Napis „H₂” pod cienką warstwą metaliczną.....dla grubości wynoszącej 111 nm*, czy istotnie taka była grubość warstwy?

Ponadto, w rozprawie doktorskiej mgr inż. Sebastiana Pacanowskiego brakuje mi, w podsumowaniu lub wnioskach, odniesienia uzyskanych przez niego wyników do tych opublikowanych wcześniej, przez innych badaczy, na podobnych układach warstwowych. Nie wyraża też jasno na czym polegało jego osiągnięcie i co nowego wniosła ta praca.

Wymieniając powyższe uwagi krytyczne, równocześnie nie mam wątpliwości, że praca zawiera oryginalne i ciekawe wyniki z badań dotyczących aktualnej tematyki. Na uznanie zasługują uzyskane przez Doktoranta bardzo dobrej jakości, czyste wielowarstwy. Doktorant zastosował właściwe techniki eksperymentalne do ich charakteryzacji, w szczególności, przeprowadził badania *in-situ* XPS nanomateriałów cienkowarstwowych na bazie Mg o dobrze zdefiniowanej powierzchni. Zbadał linie rdzeniowe (XPS) pierwiastków tworzących badane warstwy, dokonał wnikliwej i poprawnej ich analizy, co pozwoliło na charakteryzację efektów stopowych na interfejsach w dwu oraz trójwarstwach. Uzyskane przez Doktoranta wyniki badań transmitancji optycznej oraz oporu elektrycznego w

rzeczywistym czasie wodorowania potwierdziły istotną rolę ultra-cienkich międzywarstw Ni, Al oraz C. Pozwoliły też wskazać które z otrzymanych warstw są najbardziej atrakcyjne ze względu na możliwość absorpcji wodoru pod ciśnieniem do 1000mbar w temperaturze pokojowej. W konsekwencji praca doktorska mgra Pacanowskiego poszerza stan wiedzy na temat mechanizmów wodorowania w wielo-warstwach metalicznych.

Wobec powyższych argumentów, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska pana mgr inż. Sebastiana Pacanowskiego spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim, określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 4 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. Ustaw nr 65 poz. 595 z późn. zm.) i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

