

dr hab. Anna Bajorek, prof. UŚ
Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego
u. 75 Pułku Piechoty 1A
41-500 Chorzów
e-mail: anna.bajorek@us.edu.pl

Chorzów, 15.01.2025 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Mateusza Wachowiaka zatytułowanej:
Absorpcja wodoru w cienkich warstwach itru i gadolinu

Rozprawa doktorska mgr inż. Mateusza Wachowiaka poświęcona jest cienkim warstwom odwracalnie absorbującym wodór, które Doktorant wytworzył na bazie itru oraz gadolinu. Zjawisko odwracalnej absorpcji wodoru związane z możliwością magazynowania wodoru jako nowoczesnej i ekologicznej technologii produkcji energii ze względu na aktualne warunkowania ekonomiczne, geopolityczne i zmiany klimatyczne cieszy się w ostatnich latach sporym zainteresowaniem wielu grup badawczych na świecie. Materiały odwracalnie absorbujące wodór są m.in. wykorzystywane nie tylko w energetyce jako magazyny wodoru czy akumulatory wodorowe, ale również jako tzw. inteligentne (przełączalne) lustra czy czujniki wodoru mające potencjał aplikacyjny w elektronice. W przypadku tej klasy materiałów niezmiernie istotna jest optymalizacja parametrów takich jak lepsza kinetyka absorpcji wodoru czy wyższe współczynniki transmitancji światła. *Zatem rozprawa doktorska mgr inż. Mateusza Wachowiaka podejmująca tematykę absorpcji wodoru w wybranych cienkich warstwach dobrze wpisuje się w nowoczesne trendy naukowe związane z praktycznym wykorzystaniem materiałów opartych na wodorze.*

Rozprawa ma charakter eksperymentalny i poznawczy, a jej głównym założeniem jest poszerzenie stanu wiedzy na temat mechanizmów wodorowania oraz wykorzystania tego procesu w systemach na bazie metali ziem rzadkich. Celem Autora była analiza korelacji zmian transmisji optycznej oraz oporu elektrycznego w trakcie procesów absorpcji wodoru, które są istotne z punktu widzenia zastosowań badanych materiałów. Doktorant skupił się na analizie czasu przełączania warstw w powiązaniu z transmitancją i cyklicznością absorpcji/desorpcji wodoru. Kluczowym elementem pracy było zbadanie wybranych właściwości fizycznych cienkich warstw poddanych procesom wodorowania dwoma metodami: z fazy gazowej oraz elektrochemiczną. Aby zrealizować cel pracy Doktorant wytworzył i zbadał cienkowarstwowe układy Y/Pd oraz Gd/Pd o różnych grubościach warstwy itru i gadolinu. Następnie w celu poprawy i optymalizacji kinetyki absorpcji wodoru wykorzystał wprowadzenie dodatkowej warstwy katalitycznej Ti oraz Ni o różnej grubości tworząc układy Y/Ti/Pd oraz Gd/Ni/Pd. Wszystkie wytworzone układy cienkowarstwowe zostały zbadane za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), jako głównej techniki badawczej, co miało na celu określenie efektu stopowego w obszarze interfejsów poszczególnych wpływającego na mechanizmy absorpcji. Doktorant przeprowadził również analizę struktury krystalicznej wykorzystując dyfrakcję rentgenowską (XRD). Następnie wykonał pomiary kinetyki absorpcji/desorpcji wodoru z fazy gazowej oraz przy zastosowaniu metody elektrochemicznej. Jednym z głównych punktów w pracy była analiza właściwości optycznych i elektrycznych wytworzonych przez Doktoranta cienkich warstw po absorpcji wodoru. *Niewątpliwie do najważniejszych wyników należy zaliczyć zdefiniowanie wpływu dodatkowej warstwy katalitycznej Ti oraz Ni na kinetykę procesu absorpcji/desorpcji wodoru w potrójnych układach warstwowych a także wyznaczenie optymalnej grubości takiej warstwy.*

Warto dodać, iż zgodnie z wyjaśnieniem do oświadczenia złożonym przez Doktoranta rozprawa doktorska była wcześniej przedmiotem postępowania w sprawie nadania mgr. inż. Mateuszowi Wachowiakowi stopnia doktora w dziedzinie „nauki ścisłe i przyrodnicze” w dyscyplinie „nauki fizyczne” w IFM PAN w Poznaniu. Jednakże cała dokumentacja została wycofana na wniosek Doktoranta z dnia 27 lipca 2023 r., a Rada Naukowa IFM PAN umorzyła postępowanie uchwałą nr 83/2023 z dnia 23 września 2023r.

Rozprawa doktorska, która składa się z 155 stron jest napisana w miarę starannie i ma przejrzysty układ. Składa się z 6 rozdziałów poprzedzonych streszczeniem w języku polskim i angielskim oraz podsumowania i wypunktowania najważniejszych wniosków. Na końcu znajduje się spis literatury zawierający 136 pozycji oraz spis rysunków i tabel. *Niewątpliwie Doktorant powinien zwrócić uwagę na numerację stron. Jeżeli rozprawa ma formę dwustronną to numeracja stron powinna być dostosowana do takiej formy.* Badania prezentowane w rozprawie zostały wykonane w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu pod kierunkiem dr hab. Lesława Smardza.

Rozdział 1, który stanowi **Wprowadzenie** do tematyki badań zawiera zdefiniowany przez Doktoranta cel naukowy rozprawy na tle poprzedzających informacji o podstawowych właściwości wodoru oraz dotychczasowych badaniach materiałów absorbujących wodór. Z punktu widzenia realizacji celu pracy Autor krótko przedstawił przydatne informacje dotyczące obecnego w wielu metalach ziem rzadkich przejścia metal – izolator lub półprzewodnik które związane jest ze zmianą właściwości optycznych metalu. To zjawisko zapoczątkowało badanie tzw. „przełączalnych” czy „inteligentnych” luster, których parametry można dość łatwo optymalizować m.in. przez odpowiednią kontrolę procesu wodorowania. Autor krótko omówił zastosowanie nanostruktur, w tym szczególnie cienkich warstw oraz optymalizację procesów ich syntezy do poprawy parametrów transmitancji i obniżenia czasu przełączania luster przez domieszkowanie i zmianę grubości warstw.

Rozdział 2 zatytułowany **Wodór w metalach** dotyczy podstawowych właściwości wodoru oraz trzech rodzajów wodorków metali tj. o trzech typach wiązania wodorowego (kowalencyjne, jonowe i metaliczne). Doktorant przedstawił proces tworzenia się tych trzech typów wodorków metali poparty odpowiednimi schematami i uwzględniający m.in. zjawiska fizysorpcji i chemisorpcji. W kolejnym podrozdziale Autor omówił przejścia fazowe występujące w wodorkach wraz z analizą przykładowych układów Pd-H w tym diagramu fazowego i krzywych PCT (ang. pressure-composition-temperature), które umożliwiają określenie plateau współistnienia faz α i β . W kolejnym podrozdziale Doktorant przedstawił ogólne zmiany zachodzące w materiałach cienkowarstwowych w trakcie procesu absorpcji i desorpcji wodoru poparte przykładami literaturowymi. W ostatnim podrozdziale Autor opisał wykorzystane w rozprawie metody wodorowania z podziałem na wodorowanie z fazy gazowej oraz metodą elektrochemiczną. Tu oprócz opisu samych metod skupił się głównie na analizie typowych krzywych PCT (wodorowanie z fazy gazowej) oraz krzywych polaryzacji (wodorowanie metodą elektrochemiczną).

Rozdział 3 stanowi opis właściwości **Wodorków metali ziem rzadkich**. Najpierw krótko zostały przedstawione typy metali ziem rzadkich, a następnie szczegółowo dwa wybrane rodzaje układów wodór-metal ziemi rzadkiej będące przedmiotem badań zmieszczonych w rozprawie doktorskiej, czyli Y-H oraz Gd-H. Dla pierwszej grupy Autor opisał dokładnie właściwości wodorków YH_x , gdzie x oznacza ilość atomów H przypadająca na jeden atom Y. W zależności od stężenia wodoru można wyróżnić trzy rodzaje układów Y-H: faza α , faza β oraz faza γ . Każdą z tych faz Doktorant dokładnie opisuje w osobnych podrozdziałach odwołując się do przykładów literaturowych, a następnie omawia elektronowe i optyczne właściwości układów cienkowarstwowych Y-H analizując je w kontekście przejść fazowych. Kolejny podrozdział stanowi opis układów Gd-H oraz charakterystyka ich właściwości elektronowych i optycznych.

Rozdział 4 opisuje **Zastosowanie materiałów odwracalnie absorbujących wodór**. Doktorant przedstawił schematyczną klasyfikację technologii magazynowania wodoru wraz z krótkim opisem poszczególnych pozycji schematu uwzględniającym typy wykorzystywanych materiałów. Następnie omówione zostały tzw. inteligentne lustra, których podstawą działania jest zmiana struktury elektronowej materiału optycznie czynnego po absorpcji/desorpcji wodoru. W tym podrozdziale, Autor zamieścił opis cienkich warstw Y oraz warstw z La i Mg jako materiałów wykazujących zmianę właściwości optycznych podczas przejścia fazowego metal - izolator. Jak podkreślił Doktorant, przejście ze stanu zwierciadlanego do przezroczystego dla wybranych przykładów w temperaturze pokojowej ma charakter odwracalny i jest sterowane przez zmianę ciśnienia wodoru. W ostatnim podrozdziale zostały krótko omówione podstawowe właściwości i typy sensorów wodoru służących do detekcji i monitorowania poziomu akumulacji wodoru.

Rozdział 5 stanowi **Opis metod badawczych** wykorzystanych w rozprawie doktorskiej, w tym rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). W przypadku pierwszej metody eksperymentalnej oprócz przedstawionych pobieżnie podstaw fizycznych fotoemisji została równie pobieżnie opisana interpretacja widm eksperymentalnych. *W tym rozdziale brakuje omówienia znanych modeli fotoemisji oraz bardziej szczegółowej charakterystyki np. kształtu linii fotoemisyjnych, możliwych funkcji analizy tła itp. Przedstawiony schematycznie proces Augera powinien być uzupełniony o odpowiedni wzór określający energię kinetyczną emitowanego elektronu. Krótki opis możliwości występowania w widmach XPS dodatkowych linii satelitarnych shake-up i shake-off na stronie 73-74 powinien się znaleźć na stronie 72 przed opisem rozszczepienia L-S.*

Podrozdział 5.3 zawierający opis układu próżniowego BESTEC wykorzystanego do syntezy cienkich warstw metodą rozpylania magnetronowego z wykorzystaniem źródła zasilania prądem stałym lub zmiennym o częstotliwości radiowej powinien się znaleźć tuż za opisem fizycznych podstaw metody XPS. Moim zdaniem rozprawa mogłaby zawierać również krótki opis „sputteringu”, jako jednej z metod nanoszenia cienkich warstw, którą wykorzystał Doktorant. Podobnie po opisie dyfrakcji rentgenowskiej byłoby wskazane umieszczenie informacji w jaki sposób Doktorant zmierzył widma XRD dla analizowanych próbek (typ dyfraktometru, schemat, zdjęcie aparatury, parametry pomiaru).

Pierwsze 5 rozdziałów, które mogą być traktowane jako wstęp teoretyczny obejmuje połowę objętości rozprawy (dokładnie 77 strony) i stanowi dość syntetyczny opis poparty odpowiednimi pozycjami literaturowym. Stanowi on dla czytelnika podstawową, ale nie pozbawianą wad edytorskich i merytorycznych bazę do zrozumienia celu pracy, doboru materiału badawczego i analizy uzyskanych wyników eksperymentalnych, czyli idei i zamierzeń które niewątpliwie przyświecały mgr inż. Mateuszowi Wachowiakowi w eksperymentalnej weryfikacji hipotez badawczych.

Rozdział 6 zawiera **Wyniki własne**, tj. analizę i dyskusję oryginalnych wyników uzyskanych przez Doktoranta. Jak opisuje Autor warstwy zostały wytworzone na podłożach szklanych, które zostały wcześniej odpowiednio przygotowane. Istotnym parametrem jest wyznaczenie odpowiedniej szybkości nanoszenia cienkich warstw w celu uzyskania pożądanej grubości. W tym celu Doktorant przygotował warstwy wzorcowe przy określonych stałych parametrach uwzględniających moc rozpylania, ciśnienie parcjale argonu oraz czas nanoszenia poszczególnych warstw. Następnie zweryfikował grubość naniesionych warstw wzorcowych za pomocą profilometru DektakXT firmy Bruker. *Ponieważ profilometria to odrębna technika badawcza, to krótki opis jej podstaw fizycznych wraz ze schematem urządzenia wykorzystanego do pomiarów powinien się znaleźć w rozdziale 5.* Kalibracja szybkości osadzania warstw dla poszczególnych materiałów Y, Gd, Ti, Ni oraz Pd w postaci tzw. (targetów) przy określonej mocy zasilania źródła była sprawdzona przy użyciu niskokątowej dyfrakcji rentgenowskiej. Na podstawie uzyskanych informacji zostały obliczone szybkości nanoszenia poszczególnych warstw w badanych układach wielowarstwowych. Wszystkie parametry procesu depozycji zostały zebrane przez Autora w Tabeli 6.1.

Podsumowując, rozprawa doktorska zawiera wybrane wyniki eksperymentalne dla następujących warstw przedstawionych schematycznie na stronie 81:

- podwójnych: x-nm Y/10nm Pd oraz x-nm Gd/20 nm Pd, o stałej grubości warstwy Pd i zmiennej grubości warstw Y (100 nm albo 200 nm) oraz Gd (od 25 nm do 200 nm)
- potrójnych z dodatkową warstwą katalityczną Ni lub Ti: x-nm Y/y- nm Ti/10nm Pd, x-nm Gd/y-nm Ni/20nm Pd, o stałej grubości warstwy Pd i zmiennej grubości warstw Y, Gd oraz warstw Ti i Ni (1 nm do 5 nm).

Jakość każdej z próbek została określona metodą XPS w temperaturze pokojowej *in-situ* bez kontaktu próbki z atmosferą. Pomiary XPS wykonano z wykorzystaniem źródła monochromatycznego, a dokładniej linii Mg K α o energii wynoszącej 1253.6 eV, a wszystkie pozostałe parametry pomiarowe zostały umieszczone w Tabeli 6.2.

Badania XPS cienkich warstw Y oraz Gd zostały przedstawione przez Doktoranta w **Podrozdziale 6.2.**

Jako próbkę referencyjną Autor wybrał warstwę czystego Pd o grubości 50 nm, dla której widma XPS zmierzono tuż po depozycji oraz po 2 min utleniania w warunkach atmosferycznych tzn. po wyjęciu z komory próżniowej. Ten zabieg miał na celu sprawdzenie poziomu utlenienia warstwy Pd po kontakcie z atmosferą i jest zrozumiały, gdyż proces wodorowania wymaga transferu wytworzonych warstw na zewnątrz systemu UHV. Opisując przedstawione na Rys.6.4 widmo przeglądowe dla próbki utlenionej *Doktorant sugeruje, że obserwuje jedynie zanieczyszczenie powierzchniowe pochodzące od węgla (linia C1s) natomiast nie zauważono linii O1s. Jest to dość radykalny wniosek tym bardziej, że linia O1s dla energii 531 eV być może przekrywa się z dubletem Pd3p. Dlatego stwierdzenie o braku utlenienia w próbce (pomimo utleniania warstwy na powietrzu) powinno być poparte analizą linii Pd3p w węższym zakresie energetycznym i zmierzonej z lepszą rozdzielczością. Brakuje również dopasowania linii Pd3d przedstawionej na Rys.6.5 pomimo ewidentnego odjęcia tła. Problem braku „fitowania” linii rdzeniowych powtarza się w dalszej części rozdziału. Jeżeli Doktorant wybrał XPS jako jedną z głównych metod badawczych w rozprawie, to powinien przeanalizować każdą zmierzoną linię rdzeniową z większą dokładnością.*

Ciekawych informacji dostarcza badanie interfejsu Y/Pd oraz Y/Ti, który polegał na nanoszeniu kolejnych warstw i badaniu położenia oraz intensywności charakterystycznych pików. Zatem w przypadku Y/Pd na 50 nm warstwę Y nanoszono sukcesywnie warstwy Pd i analizowano linię Pd3d aż do momentu osiągnięcia nasycenia intensywności pików oraz ich zgodności z energią wiązania z próbką referencyjną. Na każdym z etapów została zmierzona również linia Y3d, której intensywność oczywiście maleje ze wzrostem warstwy Pd. *Tu brakuje konsekwencji w analizie wyników badawczych. Skoro Autor przedstawił przykładowe dopasowanie linii Pd3d tylko dla próbki grubości 5 nm Pd (Rys. 6.9) oraz 2.5 nm (Rys.6.10), wnioskując na tej podstawie o udziale czystego palladu pochodzącego z warstwy oraz o udziale interfejsu Y/Pd, to powinien analogicznie dopasować również linię Y3d dla tych warstw. Porównując rysunki Rys. 6.9 oraz Rys.6.10 można wnioskować, że o ile dla grubszej warstwy linia czystego Pd jest symetryczna a linia odpowiadająca Y/Pd asymetryczna, to dla cieńszej warstwy jest odwrotnie. Doktorant nie dyskutuje takiego efektu. Być może dla porównania, pozostałe dopasowania zmierzonych linii Pd3d oraz Y3d mogłyby zostać umieszczone w aneksie na końcu pracy, co zapewne wzbogaciłoby jej wartość merytoryczną. Jednocześnie Doktorant dopasowując poszczególne linie fotoemisyjne wspomina jedynie, że wykorzystał do tego celu program XPSPEAK a tło odjął metodą Shirley. Nie wspomina natomiast o pozostałych parametrach dopasowania, w tym o asymetrii linii, które również mogłyby zostać zamieszczone w tabelach w aneksie. Niewątpliwie ważnym wynikiem jest oszacowanie grubości interfejsu na podstawie wzoru 6.1 i dopasowania z jego wykorzystaniem natężeń całkowitych pików Pd_{35/2} pochodzących od czystego palladu w funkcji grubości osadzonej warstwy Pd nanoszonych stopniowo na warstwę Y na podstawie analizy zamieszczonej na Rys.6.11. Kolejno w tym podrozdziale znajduje się opis podobnych badań wykonanych dla interfejsu Y/Ti w warstwach Y/Ti/Pd, jako kluczowego w analizie właściwości optycznych. Tu Autor zamieszcza tylko przykładowy rysunek linii Y3d dla warstwy Ti o grubości 1nm naniesionej na warstwę Y o grubości 50 nm (Rys.6.12). Z jego analizy można dopatrzeć się bardzo słabego przesunięcia linii Y, Doktorant sugeruje jednak że brak przesunięcia pików Y-3d oraz Ti-2p (nie przedstawionych w rozprawie) świadczy o braku występowania stopu na interfejsie Y/Ti. Przedstawiona na Rys.6.13 schematyczna reprezentacja interfejsu układów cienkowarstwowych Y/Pd oraz Y/Ti/Pd została wykonana na podstawie dyskusji i wniosków sformułowanych po wykonanych pomiarach XPS.*

W kolejnym podrozdziale Autor dyskutuje wyniki badań struktury elektronowej warstw Gd/Pd oraz Gd/Ni/Pd. Najpierw zostały wykonane pomiary dla 20 nm warstwy Gd. Widmo przeglądowe zamieszczone na Rys.6.14 zawiera porównanie trzech zmierzonych próbek, w tym dla referencyjnych warstw 20 nm Ni (kolor czerwony), 20 nm Gd (kolor czarny) oraz dwuwarstwy 0.5 nm Ni/20 nm Gd (kolor niebieski). W dalszej części tego podrozdziału została przeprowadzona podobna analiza wyników eksperymentalnych jak dla warstw z Y. *Podobnie nie zostały również przedstawione żadne szczegóły dotyczące dopasowania linii fotoemisyjnych. Zamieszczono jedynie dopasowanie linii Pd3d dla 1 nm i 4nm warstw Pd (Rys.6.17 i 6.18).*

Dopasowania te budzą jednak pewne wątpliwości i mogą sugerować, że oprócz udziału pochodzącego od czystego Pd i stopu $Gd_{1-x}Pd_x$ widoczny jest jeszcze dodatkowy nieokreślony wkład. Być może Doktorant błędnie dopasował asymetrię linii i stąd widoczne rozbieżności, które jednak kwestionują poprawność dopasowania linii fotoemisyjnych zmieszanych w pracy. Podobnie jak w poprzednim przypadku, być może w aneksie powinny zostać zawarte dopasowania dla pozostałych warstw wraz z parametrami otrzymanymi z dopasowań. Na podstawie wykonanej analizy linii fotoemisyjnych Pd grubość warstwy mieszanej na interfejsie Pd/Gd została oszacowana na około 5 nm. Bardziej dokładny wynik 4 nm został uzyskany przy pomocy równania (6.1). Dla układu Gd/Ni/Pd, Autor przeprowadził dyskusję dotyczącą interfejsu Gd/Ni dla różnych grubości pomocniczej warstwy niklu. Zaobserwował tylko niewielkie przesunięcie linii Ni2p dla warstw Ni od 0.5 nm do 2 nm. Dla grubszych warstw pozycja linii jest stabilna co świadczy o wąskim interfejsie oszacowanym na około 1.5 nm. Autor nie zamieszcza również nawet przykładowego dopasowania linii Ni2p dla żadnej ze zmierzonych warstw. Nie dyskutuje pochodzenia widocznych 6 eV linii satelitarnych dla Ni, a podstawy teoretyczne występowania takich linii nie zostały również omówione w rozdziale 5.1.1, mimo że są dobrze opisane w wielu podręcznikach dotyczących fotoemisji, w tym w bazowym podręczniku „Photoelectron Spectroscopy” autorstwa Stefana Hüfnera, którego Doktorant jednak nie cytuje w swojej pracy. Przetworzona na Rys.6.22 schematyczna reprezentacja interfejsu układów cienkowarstwowych Gd/Pd oraz Gd/Ni/Pd porządkuje wnioski z przeprowadzonych pomiarów.

Podrozdział 6.3. dotyczy **badania strukturalnych metodą XRD cienkich warstw Y oraz Gd**. Autor w tej części pracy zamieścił i przedyskutował dyfraktogramy XRD dla warstw :

- zawierających Y przed wodorowaniem, po wodorowaniu, oraz pod desorpcji w powietrzu: 200 nm Y/10 nm Pd (Rys.6.23) oraz 100 nm Y/x-Ti/10 nm Pd, gdzie x oznacza różną grubość warstwy Ti dla $x=2$ nm i 5 nm (Rys.6.24)
- zawierających Gd przed wodorowaniem oraz po wodorowaniu: 20 nm Pd/200 nm Gd, 20 nm Pd/90 nm Gd (Rys.6.25) oraz dodatkowo dla warstwy 20 nm Pd/4 nm Ni/200 nm Gd przed i po desorpcji w powietrzu (Rys.6.26).

W przypadku warstw Y/Pd zauważalna jest zmiana strukturalna warstwy Y w trakcie absorpcji wodoru ze struktury hcp-Y, do struktury fcc-YH₂ oraz hcp-YH₃. Zjawisko częściowej desorpcji wodoru w czasie pomiaru mgr inż. M. Wachowiak wiąże z obserwacją piku (002) pochodzącego od fazy fcc-YH₂, której obecność jest spowodowana naturalną desorpcją wodoru z próbki w warunkach otoczenia w trakcie transferu z układu UHV do układu XRD. Zastosowanie dodatkowej warstwy katalitycznej Ti nie zmienia drastycznie warunków krystalizacji warstwy i stąd obserwowane są obydwie fazy hcp-YH₃ i fcc-YH₂.

Dla warstw Gd/Pd o grubości 90 i 200 nm warstwy Gd obserwowana jest krystalizacja warstwy ziem rzadkiej w strukturze hcp w kierunkach (100) oraz (002). Pomiary wykonane w szerszym zakresie kątów 2Θ pozwoliły na określenie stopnia krystalizacji warstwy Pd, która ma dobrze zdefiniowaną strukturę fcc w kierunku (111). Proces wodorowania wyraźnie wskazuje na zmiany strukturalne zarówno warstwy Gd jak i warstwy Pd. Gadolin wykazuje przejście strukturalne do fazy β -GdH₂ (111). W przypadku grubszej warstwy widoczna jest również zmiana struktury do fazy γ -GdH₃ jako efekt częściowej desorpcji w momencie pomiaru widma. Różnice obserwowane dla obu warstw jak sugeruje Doktorant są spowodowane różnym stopniem absorpcji wodoru z atmosfery. Pallad pod wpływem wodoru krystalizuje do fazy β -PdH_x oraz α -PdH_x (111). Podobnie jak w przypadku Ti również wykorzystanie dodatkowej warstwy Ni nie zmienia warunków krystalizacji warstwy Gd, a po procesie wodorowania występuje faza β -GdH₂ (111) z niewielkim udziałem fazy γ , która zanika po desorpcji wodoru w powietrzu.

Określenie zmian strukturalnych dla wybranych warstw jest dość dobrze skorelowane przez mgr. Inż. M. Wachowiaka z wynikami uzyskanymi z innych technik eksperymentalnych.

W podrozdziale 6.4 Autor zamieścił wyniki dotyczące procesu **wodorowania cienkich warstw metali ziem rzadkich z fazy gazowej**. Na wstępie opisał wykorzystany układ do pomiaru kinetyki absorpcji i desorpcji wodoru, a następnie przedstawił wyniki pomiarów kinetyki absorpcji wodoru w trakcie wodorowania z fazy gazowej dla otrzymanych warstw omawiając jednoczesny pomiar zmian transmitancji i oporu. Pomiar kinetyki wodoru absorpcji został przeprowadzony na podstawie analizy izoterm ciśnienia-transmisji optycznej (PTI), które dostarczają takich samych informacji termodynamicznych, jak typowe izotermie PCI mierzone dla litych wodoroków metali. Metoda PTI bazuje na pomiarze ilości światła transmitowanego lub odbijanego przez cienką warstwę w funkcji ciśnienia wodoru w stałej temperaturze. Następnie na podstawie prawa Lamberta-Beera znormalizowana transmitancja warstwy T/T_0 jest powiązana ze stężeniem wodoru c_H i grubością warstwy d , co Autor uwzględnił w równaniu 6.3. *Tu pojawia się niespójność stosowanych przez Doktoranta oznaczeń. We wzorze 3.1 (na stronie 45), który wykorzystuje prawo Lamberta-Beera znormalizowana transmitancja oznaczona jest jako I/I_0 . Te same wielkości fizyczne oznaczone są zatem dwójako w części teoretycznej pracy i w części eksperymentalnej.*

Przeprowadzone pomiary kinetyki absorpcji wodoru uwzględniające czas przełączania warstwy czynnej optycznie i zmiany transmitancji od 0 do 97% oraz wartości maksymalnej zmiany $\ln(T/T_0)$ w zależności od grubości warstwy ziemi rzadkiej oraz dla układów potrójnych z uwzględnieniem grubości katalitycznej zostały szczegółowo przedstawione dla:

- warstw na bazie Y: 200 nm Y/10 nm Pd, 100 nm Y/10 nm Pd oraz 100 nm Y/5 nm Ti/10 nm Pd. Dodatkowo autor zamieścił w rozprawie zdjęcia warstw prezentujące zmianę transmitancji przed wodorowaniem, po desorpcji w powietrzu oraz niezwłocznie po wodorowaniu dla warstw 200 nm Y/10 nm Pd oraz 100 nm Y/5 nm Ti/10 nm Pd. Natomiast na Rys.6.33 Doktorant zamieścił zestawienie zmian transmitancji dla układu warstwowego 100 nm Y/y-Ti/10 nm Pd w czasie w zależności od grubości warstwy Ti. Wszystkie wyznaczone parametry zostały zebrane w Tabeli 6.3.
- warstw na bazie Gd: 90 nm Gd/20 nm Pd oraz 50 nm Gd/20 nm Pd wraz ze zdjęciami prezentującymi zmianę transmitancji przed wodorowaniem, po desorpcji w powietrzu oraz niezwłocznie po wodorowaniu. Analizę wpływu dodatkowej warstwy katalitycznej Ni na proces wodorowania Doktorant przeprowadził na podstawie pomiarów transmitancji stałej grubości 50 nm Gd (Rys. 6.40). Dodatkowo w kontekście dyskusji optymalnych parametrów aplikacyjnych pomocne jest zestawienie zmian transmitancji najlepszych układów warstwowych x nm-Gd/y nm-Ni/20 nm Pd dla zmiennych grubości warstw Gd (50 nm, 100 nm i 200 nm) oraz dla wybranej stałej grubości 4nm warstwy Ni. *W celu uzupełnienia i podsumowania dyskusji otrzymanych wyników eksperymentalnych pomocne byłoby zamieszczenie otrzymanych parametrów w odpowiedniej tabeli.*

Analiza procesu kinetyki adsorpcji wodoru z fazy gazowej dla różnych warstw na bazie Y/Pd i Gd/Pd została wystarczająco przeprowadzona przez mgr. inż. Mateusza Wachowiaka z uwzględnieniem potencjalnych zastosowań badanych warstw jako sensorów wodoru i „inteligentnych” luster. Doktorant przeanalizował: (i) zależności zmiany transmitancji $\ln(T/T_0)$ i oporu (R/R_0); (ii) czasu przełączania warstw potrzebnego na przejście warstwy ze stanu odbijającego światło (metalicznego) do stanu przepuszczającego światło, który powinien być określany przy uzyskaniu co najmniej 90% maksymalnej transmitancji; (iii) szybkość zmiany transmitancji od 0 do 97% maksymalnej transmitancji osiąganą przy nasyceniu warstwy wodorem czyli szybkość tworzenia się fazy- β oraz następnie fazy- γ .

Analiza i dyskusja wyżej wymienionych parametrów pozwoliła mgr. inż. Mateuszowi Wachowiakowi na selekcję warstw z optymalnymi parametrami aplikacyjnymi:

- dla warstw na bazie Y jest to warstwa 100 nm Y/ 5nm Ti/ 10 nm Pd ze względu na zachowanie wysokiej wartości osiąganą maksymalnej transmitancji po wodorowaniu i niskiego czasu przełączania porównywalnego z wartością referencyjną dla układu bez dodatkowej warstwy Ti
- dla warstw na bazie Gd wybrana została warstwa 50 nmGd/ 4nm Ni/ 20 nm Pd, mimo że jak wnioskuje Doktorant sama warstwa Gd o grubości 50 nm wykazuje bardzo dobrą kinetykę absorpcji wodoru i zastosowanie dodatkowej warstwy katalitycznej Ni nie zawsze poprawia te właściwości.

W **podrozdziale 6.5**. Autor omówił **wodorowanie cienkich warstw metali ziem rzadkich metodą elektrochemiczną**. Podobnie jak w przypadku poprzedniej metody, najpierw przedstawił wykorzystany układ do pomiaru kinetyki absorpcji i desorpcji a następnie wyniki otrzymane w trakcie wodorowania warstw podwójnych i potrójnych, w tym szczególnie dotyczące cykliczności procesów absorpcji/desorpcji wodoru. Cykliczność procesów Doktorant analizował na podstawie zmian transmitancji próbki oraz krzywych volto-amperometrycznych dla wszystkich cykli absorpcji/desorpcji wodoru w 6 mol roztworze KOH. Do analizy tą metodą mgr. inż. M. Wachowiak wybrał następujące warstwy:

- na bazie Y: 200 nm Y/10 nm Pd poddane 10 cyklom absorpcji/desorpcji wodoru, krzywe volto-amperometryczne dodatkowo zanalizował dla 50 cykli dla warstwy 100 nm Y/10 nm Pd.
- na bazie Gd: 50 nm Gd/20 nm Pd poddane 12 cyklom absorpcji/desorpcji wodoru oraz porównał zmiany transmitancji próbki dla warstwy z dodatkową warstwą katalityczną Ni 50 nm Gd/4 nm Ni/20 nm Pd

Zmiany transmitancji zostały przedstawione w kontekście zmian fazowych występujących w warstwie ziemi rzadkiej i udziału faz β oraz γ . Jak wykazał Doktorant przeprowadzenie wielokrotnej absorpcji/desorpcji wodoru dla warstw na bazie Y i Gd metodą elektrochemiczną nie powoduje ich zniszczenia co umożliwia uzyskanie wysokiej transmitancji warstwy. Mimo to po wielu cyklach część krzywych volto-amperometryczna nie jest powtarzalna, co według Autora świadczy o nieznacznie zmienionej charakterystyce procesu absorpcji oraz desorpcji wodoru. Jednakże w przypadku warstw z Gd obserwowane jest nieznaczne obniżenie maksymalnej wartości zmian transmitancji przy kolejnych cyklach wodorowania np. po 10 cyklach jest to spadek około 5% w porównaniu do uzyskanej w pierwszym cyklu. Jak wnioskuje Doktorant taki proces utrzymałaby się ze wzrostem cykliczności absorpcji/desorpcji wodoru. Porównując zmiany transmitancji próbki bez i z dodatkową warstwą katalityczną Ni przedstawione na Rys.6.51 Doktorant wykazał, że zastosowanie warstwy Ni może prowadzić do optymalizacji procesu cyklicznego wodorowania blokując spadek transmitancji przy każdym kolejnym cyklu absorpcji/desorpcji oraz poprawiając stabilność układu w trakcie wodorowania metodą elektrochemiczną. *Szkoda, że dla uporządkowania informacji nie przedstawiony został wpływ warstwy Ti na cykliczność procesu, ale rozumiem taki zabieg spowodowany był brakiem spadku transmitancji dla warstw referencyjnych Y/Pd.*

Bardzo użyteczne dla czytelnika jest porównanie w podrozdziale 6.6 układów cienkowarstwowych Y/Pd oraz Gd/Pd w postaci tabel z zestawieniem czasu przełączania, maksymalnej transmitancji oraz zmiany transmitancji od 0 do 97% w zależności od grubości warstwy katalitycznej odpowiednio Ni i Ti uzupełnione o zestawienie zdjęć prezentujących zmiany optyczne warstw o najlepszych parametrach aplikacyjnych: 200 nm Y/10 nm Pd, 100 nm Y/5 nm Ti/10 nm oraz 50 nm Gd/20 nm Gd (Rys.6.52). Tak przedstawione zestawienie parametrów otrzymanych w wyniku analizy procesów absorpcji/desorpcji wodoru oraz ich cykliczności pozwoliło Doktorantowi na podsumowanie i sformułowanie najważniejszych wniosków rozprawy zamieszczonych w **rozdziale 7**.

Mgr. inż. Mateusz Wachowiak jest współautorem 9 publikacji naukowych, w tym jest pierwszym autorem w trzech z nich. Ostatnie dwie wymienione przez Doktoranta prace:

- M. Wachowiak, L. Smardz, Effect of interfacial mixed layer on hydrogen absorption in yttrium thin films, Journal of Alloys and Compounds, Volume 941, 168974, (2023)
- M. Wachowiak, L. Smardz, Influence of Ni interlayer on hydrogen absorption and cyclicity in Gd thin films, International Journal of Hydrogen Energy, dostępny online od 12.04.2023

obejmują wyniki zamieszczone w rozprawie doktorskiej. Udział autorski w pozostałych pracach dotyczy głównie analizy struktury elektronowej różnych układów cienkowarstwowych, w tym także procesów absorpcji wodoru. Warto wspomnieć, że Doktorant jest również Laureatem Diamentowego Grantu pt. „Wpływ efektu sąsiedztwa i absorpcji wodoru na międzywarstwowe sprzężenie wymienne w strukturach warstwowych V/Fe i Nb/Fe” realizowanego w IFM PAN w latach 2017-2021.

Podsumowując, w rozprawie doktorskiej mgr inż. Mateusz Wachowiak postawił przed sobą ambitny cel związany z syntezą warstw oraz analizą zależności związanych z procesem wodorowania a zmianami w strukturze elektronowej i krystalicznej. Jednym z wartych podkreślenia wyników uzyskanym przez Doktoranta, jest optymalizacja parametrów syntezy warstw przez zmianę ich grubości w tym również grubości dodatkowej warstwy katalitycznej Ni czy Ti przedyskutowana w rozprawie w kontekście procesów kinetyki absorpcji wodoru i ich związku z czasem transformacji optycznej i maksymalną transmitancją po wodorowaniu.

Niestety oprócz wymienionych wcześniej błędów czy uchybień merytorycznych, w trakcie redakcji pracy mgr inż. Mateusz Wachowiak nie ustrzegł również błędów edytorsko-redakcyjnych, z których pozwolę wymienić tylko kilka:

- Umieszczenie niektórych rysunków w środku zdań zamiast na końcu akapitów np. Rys. 2.7, Rys.3.3, Rys.3.13, Rys.4.2, Rys.6.4, Rys.6.7, Rys. 6.8, Rys.6.20, Rys.6.25 itd
- powtarzające się pozycje w spisie bibliograficznym np. [19] ->[42], [27] -> [45]
- wewnętrzna numeracja stron zamiast zewnętrzna dla podwójnego druku

Wszystkie wymienione błędy merytoryczne oraz edytorskie nie zmniejszają jednak w znaczący sposób naukowej wartości pracy, a wyniki eksperymentalne zamieszczone w rozprawie wnoszą wkład do istniejącego stanu wiedzy na temat mechanizmów prowadzących do poprawy kinetyki absorpcji wodoru i cykliczności procesu wodorowania w cienkich warstwach itru i gadolinu oraz mogą posłużyć do zaprojektowania innych układów warstwowych o zoptymalizowanych parametrach absorpcji wodoru.

Rozprawa doktorska wskazuje na umiejętność prowadzenia podstawowych badań eksperymentalnych przez Doktoranta popartych dyskusją i weryfikacją hipotez badawczych. Warty podkreślenia jest fakt, że mgr inż. Mateusz Wachowiak wspomina w życiorysie naukowym o przeprowadzonej w ramach doktoratu budowie aparatury badawczej do pomiaru: jednocześnie transmitancji optycznej i oporu elektrycznego metodą czteropunktową w trakcie wodorowania cienkich warstw z fazy gazowej oraz transmitancji optycznej w trakcie wodorowania cienkich warstw metodą elektrochemiczną.

Biorąc pod uwagę wszystkie powyższe argumenty, uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Mateusza Wachowiaka zatytułowana: **Absorpcja wodoru w cienkich warstwach itru i gadolinu** spełnia warunki stawiana pracom doktorskim zawarte w ustawie Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce. Ustawa z dnia 20 lipca 2018. Dz. 2018. poz. 1668 i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Anna Bajorek

/podpisała: dr hab. Anna Bajorek, prof. UŚ/