

Prof. dr hab. Andrzej Szewczyk  
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk  
Al. Lotników 32/46  
02-668 Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mateusza Wachowiaka,  
zatytułowanej:  
„Absorpcja wodoru w cienkich warstwach itru i gadolinu”,  
przygotowanej pod opieką dr. hab. Lesława Smardza,  
przedstawionej Radzie Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu**

Zagadnienie absorpcji wodoru w różnych materiałach budzi – zwłaszcza w ostatnich latach – bardzo duże zainteresowanie zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak i możliwości licznych zastosowań, w tym do gromadzenia „czystego” paliwa, jakim jest wodór, a także do wytwarzania czujników wodoru i przestrajalnych luster. Przedłożona rozprawa włącza się więc w nurt bardzo istotnych i interesujących badań. W pierwszym etapie Autor skoncentrował się na wytworzeniu (metodą rozpylania magnetronowego) wielowarstw, w których na szklane podłoże nanosił cienkie warstwy: materiału aktywnego (itru lub gadolinu) oraz palladu, a także na wytworzeniu serii próbek, w których pomiędzy materiałem aktywnym i palladem nanoszona były warstwa pośrednia - tytanu w przypadku itru oraz niklu w przypadku gadolinu. Autor przeprowadził rozległą, staranną i precyzyjną charakteryzację wytworzonych próbek, m.in. wyznaczył grubości interfejsów, w których materiały sąsiadujących warstw mieszają się ze sobą. Zastosował w tym celu metodę rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) oraz metodę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Następnie Autor wykonał badania efektywności i dynamiki absorbowania wodoru przez te struktury (głównie w procesie absorpcji z fazy gazowej, ale także w procesie absorpcji metodą elektrochemiczną), w zależności od grubości poszczególnych warstw składowych. Badania mgr. Wachowiaka objęły też wyznaczenie struktury wielowarstw po wodorowaniu - metodą XRD, a także określenie wpływu ilości zaabsorbowanego wodoru na współczynnik transmisji światła widzialnego oraz na opór elektryczny wielowarstw. W rezultacie Autor uzyskał wartościowe wyniki i określił optymalne dla zastosowań grubości poszczególnych warstw składowych. Potwierdzeniem wartości uzyskanych rezultatów jest to, że większość rezultatów dotyczących warstw zawierających itr została opublikowana w cenionym w środowisku czasopiśmie *Journal of Alloys and Compounds* 941, 168974 (2023) – pozycja [133] spisu literatury, a większość rezultatów dotyczących warstw z gadolinem została opublikowana w bardzo cenionym czasopiśmie *International Journal of Hydrogen Energy* 48, 26840 (2023) – pozycja [134] spisu literatury. W obu artykułach pan Wachowiak jest pierwszym autorem.

Pan Mateusz Wachowiak posiada tytuł zawodowy magistra inżyniera, czego wymaga art. 186 ust. 1 pkt 1 ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, jest autorem 9 prac naukowych opublikowanych w czasopismach zamieszczonych w wykazie ministerstwa (spełnia więc z dużą nawiązką wymagania art. 186 ust. 1 pkt 3. wspomnianej wyżej ustawy), a jego rozprawa doktorska przedstawia oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, czego wymaga art. 187 ust. 2 ustawy. Przedłożona rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dziedzinie fizyki ciała stałego oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, czego wymaga art. 187

ust.1. Tak więc jeśli chodzi o stronę formalną, mgr inż. Mateusz Wachowiak spełnia wszystkie wymagania, aby ubiegać się o nadanie stopnia doktora.

Co do samej rozprawy, ma ona formę monografii o bardzo logicznym konspekcie, zgodnie z którym czytelnik otrzymuje wszystkie niezbędne informacje we właściwej kolejności. Praca rozpoczyna się od klarownego przedstawienia celu rozprawy, dalej omówione są właściwości wodoru, metody wodorowania metali, właściwości wodorków ziem rzadkich i zastosowania materiałów absorbujących wodór, a następnie przedstawiony jest opis stosowanych metod badawczych i wyniki własne uzyskane przez Autora. W tej ostatniej części (tj. rozdziale 6.) omówione są kolejno: układ technologiczny do nanoszenia warstw, rodzaj wytworzonych próbek, zastosowane metody ich charakteryzacji, badania wodorowania z fazy gazowej próbek zawierających itr i próbek zawierających gadolin. W dalszej części przedstawiono wodorowanie wytworzonych wielowarstw metodą elektrochemiczną i następnie, w rozdz. 7. podsumowano uzyskane rezultaty i przedstawiono wnioski wynikające z wykonanych badań. Tradycyjnie, na końcu zamieszczono spisy literatury, rysunków i tabel.

Praca napisana jest jasno i przystępnie. Jej część wstępna, oparta na literaturze (rozdziały 1-5) ma dużą wartość dydaktyczną i zaznajamia czytelnika z podstawowymi zjawiskami związanymi z wodorowaniem próbek oraz możliwością praktycznego zastosowania tego procesu do magazynowania wodoru i konstruowania „inteligentnych”, tj. przełączalnych lusterek. Również opis stosowanych metod badawczych, a także aparatury do nanoszenia warstw metodą rozpylania magnetronowego i charakteryzacji ich jakości oraz aparatury do pomiaru oporu i transmisji optycznej dostarcza czytelnikowi wielu cennych informacji.

Chcąc pozostać w zgodzie z wymaganiami „ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych”, dr Wachowiak zastosował starą, stosowaną od dziesięcioleci, metodę podawania w podpisach pod zamieszczanymi rysunkami źródła, z którego rysunek został zaczerpnięty, i nie ubiegł się o dodatkową zgodę wydawnictwa na zamieszczenie rysunków. Dotyczy to również większości rysunków zaczerpniętych z wymienionych wyżej dwóch prac pana Wachowiaka – [133] i [134] - w których opublikowane są rezultaty pracy doktorskiej. Wprawdzie w przypadku kilku rysunków zaczerpniętych z prac [133] i [134] Autor nie podał w podpisie, że są to dane z tych prac (dotyczy to np. rysunków 6.7, 6.8, 6.10, 6.15, 6.16, 6.17, 6.18), ale z tekstu rozprawy jednoznacznie wynika, że właśnie omawiane są rezultaty opublikowane przez Autora w ww. pracach. Poza tym sposób prezentowania danych na niektórych z tych rysunków jest nieco inny niż w ww. publikacjach. W rezultacie jestem zdania, że w przypadku pracy doktorskiej zastosowany przez Autora sposób identyfikowania źródeł zamieszczonych ilustracji nie narusza ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

W przedłożonej rozprawie Autorowi nie udało się uniknąć kilku pomyłek, błędów i niezręcznych bądź nieprecyzyjnych sformułowań, które nie umniejszają jednak wartości merytorycznej rozprawy. Niektóre z nich wymieniam poniżej:

1. Omawiając diagramy fazowe: skład-temperatura, układów Y-H i Gd-H, Autor z jednej strony wprowadza w tekście zmienną  $x$  charakteryzującą zawartość wodoru, zmieniającą się w zakresie od 0 do 3, a z drugiej strony zamieszcza zaczerpnięte z literatury rysunki 3.2 i 3.9, na których współrzędna  $x$  zmienia się w zakresie od 0 do 1. Autor nie wyjaśnił, jaka jest relacja pomiędzy obydwojema parametrami  $x$ . Można by przypuszczać, że na rysunkach parametr ten został znormalizowany do 1 czynnikiem  $1/3$ , ale wtedy nie bardzo zgadzałby się zakres stężeń odpowiadających fazie  $\alpha$  w układzie Y-H. Liczę, że Autor wyjaśni tę kwestię na obronie.



2. Na str. 54 Autor podaje, że jednym z zastosowań „odwracalnej absorpcji wodoru w metalach” jest „kataliza wodoru”. Nie bardzo rozumiem, co Autor ma na myśli.
3. Na str. 59 Autor pisze: „Dla dowolnego wodorku, w tym związków binarnych, plateau absorpcji będzie rosło wraz ze wzrostem temperatury”. Pomijając to, że nie „będzie rosło”, a raczej „będzie zwiększało się”, to jednak rysunki 3.3, 3.5 i 3.10 pokazują raczej odwrotne zjawisko – zmniejszanie się plateau wraz ze wzrostem temperatury.
4. Na str. 66 Autor pisze: „Najczęściej używane źródła w rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów to lampa magnezowa  $Mg-K_{\alpha}$  (o energii 1253.6 eV) lub lampa aluminiowa  $Al-K_{\alpha}$  (o energii 1486.6 eV)”. Jest to żargon, bo to nie lampy mają energię, a lampy emitują promieniowanie o wskazanej energii.
5. Na str. 69, opisując jeden z elementów spektrometru EPS, Autor pisze: „Analizator fotoelektronów – służy do określenia liczby fotonów”. Otóż nie, analizator fotoelektronów służy do określenia liczby fotoelektronów, a nie fotonów.
6. Na str. 70 Autor pisze: „Zmiana energii wzbudzenia (np. z  $Al-K_{\alpha}$  na  $Mg-K_{\alpha}$ ) powoduje przesunięcie pików Augera w kierunku mniejszych energii o różnicę wartości energii wzbudzenia. Położenia pików XPS się nie zmieniają.”. Nie jest to stwierdzenie poprawne, gdyż jeśli rozważamy energię kinetyczną rejestrowanych elektronów,  $E'_k$ , to mamy efekt odwrotny. Wybijane fotoelektrony mają tym większą energię kinetyczną im większa jest energia padającego promieniowania X, a energia elektronów Augera jest wyznaczona przez energię poziomu, na którym powstała luka po wybitym fotoelektronie i nie zależy od energii fotonu, który ten fotoelektron wybił. Oczywiście Autor ma rację, jeżeli wykreślimy widmo fotoelektronów nie w funkcji ich energii kinetycznej, a w funkcji energii wiązania,  $E_B$ . Wtedy istotnie położenie pików XPS się nie zmienia, a położenie pików Augera pozornie przesunie się, przy czym będzie to przesunięcie w stronę niższych energii wtedy, gdy promieniowanie o mniejszej energii ( $Mg-K_{\alpha}$ ) zastąpimy promieniowaniem o energii większej ( $Al-K_{\alpha}$ ).
7. Fraza ze str. 71: „W widmach XPS, w obszarze niskich energii wiązania można wyróżnić linie pochodzące od orbitali molekularnych. Pojawiają się one do około 20 eV od poziomu Fermiego i tworzą pasmo walencyjne, które reprezentuje gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego.” jest niezrozumiała. Dlaczego pasmo walencyjne leżące poniżej poziomu Fermiego miałyby reprezentować gęstość stanów elektronowych na poziomie Fermiego?
8. Podana na str. 72 definicja sprzężenia spin-orbita: „Sprzężenie spin-orbita wynika z oddziaływania spinowego i orbitalnego momentu elektronu wewnętrznego ze spinowym i orbitalnym momentem elektronu na niezapełnionej powłoce i jest typowe dla metali przejściowych, które mają niezapełnione poziomy d oraz f.”, jest niepoprawna. W sprzężeniu tym chodzi o oddziaływanie pomiędzy momentem orbitalnym i spinem każdego elektronu – co zresztą podkreśla Autor w kolejnych zdaniach. Nie jest ono typowe tylko dla metali przejściowych, Ma ono po prostu szczególnie istotny wpływ na właściwości jonów metali przejściowych i stąd jest ono dla nich najlepiej widoczne. Myślę, że zacytowana wyżej definicja powinna mieć postać: „Sprzężenie spin-orbita wynika z oddziaływania spinowego i orbitalnego momentu elektronu i ma bardzo istotny wpływ na właściwości metali przejściowych, które mają niezapełnione powłoki d lub f.”
9. Na str. 89 Autor pisze: „Głębokość informacji, z której uzyskujemy sygnał w badaniach XPS przyjmuje się jako  $d_I=3L$ , gdzie L oznacza głębokość ucieczki ...” i nie wyjaśnia jak definiowana jest „głębokość ucieczki”, co utrudnia czytelnikowi zrozumienie tekstu.

10. Na rys. 6.24 Autor porównuje dyfraktogramy XRD wielowarstw 100nm Y/ x – Ti/ 10 nm Pd przed wodorowaniem, po wodorowaniu i po desorpcji wodoru. Dziwi mnie, że w tym zestawieniu wzięto dane dla próbki przed wodorowaniem o innej grubości warstwy Ti (5 nm) niż w próbce, dla której zarejestrowano dwa pozostałe widma (2 nm). Podobne pytanie budzi rys. 6.26, na którym dyfraktogramy dla próbki Gd/4 nm Ni/20 nm Pd po wodorowaniu i po desorpcji wodoru są porównywane z dyfraktogramem dla niewodorowanej próbki bez warstwy niklu. Czy nie logiczniejsze byłoby porównywanie tej samej próbki w trzech stanach?
11. W podrozdziałach poświęconych analizie kinetyki absorpcji wodoru w różnych warstwach Autor rozważa dwie wielkości o wymiarze czasu: czas przełączania (switching time)  $\tau$  oraz czas zmiany transmitancji od 0 do 97%,  $t_c$ , nie podając *explicite* różnicy pomiędzy definicjami tych wielkości. Pierwsze wrażenie czytelnika jest takie, że skoro czas przełączania liczy się od chwili 0, tj. od momentu wpuszczenia wodoru, to i czas zmiany transmitancji jest liczony od tego momentu, a więc powinien on być zawsze większy od  $\tau$ . Dopiero porównanie rozprawy z rysunkiem 9 z pracy [133] wyjaśnia, że  $t_c$  liczony jest od momentu, w którym zaczyna się wzrost transmitancji od 0, skorelowany ze zmianą oporu. Zupełnie nie rozumiem, dlaczego na rysunku 6.30 rozprawy, który jest kopią rysunku 9 z pracy [133], Autor pozostawił definicję  $\tau$ , a usunął definicję  $t_c$ , przez co zdecydowanie pogorszył czytelność rozprawy. Dodatkowo dziwi mnie, że w tekście rozprawy Autor pozostawił stwierdzenie, iż „Parametry te zostały przedstawione na rys. 6.30”, chociaż ewidentnie parametru  $t_c$  na tym rysunku nie ma. Oczekiwalibyśmy, że w trakcie obrony Autor sprecyzuje, w jaki sposób określany był moment, od którego rozpoczynano pomiar czasu  $t_c$ .
12. Razi mnie, że w dobrze zaplanowanym podrozdziale 6.6, ładnie podsumowującym rezultaty rozprawy, w tabelach 6.4, 6.5 i 6.6 Autor nie zaznaczył, że dwie lewe kolumny dotyczą warstw z Y, a dwie prawe – warstw z Gd. Oczywiście uważny czytelnik zorientuje się, analizując podpisy tabel, że dodatkową warstwę Ti stosowano w wielowarstwach z Y, a warstwę Ni – w wielowarstwach z Gd, ale korzystniej byłoby, gdyby to zostało napisane *explicite*.
13. Niezręczne jest to, że wskazując źródło, z którego zaczerpnięto niektóre rysunki, Autor pisze, że rysunek „zaadoptowano”. W rzeczywistości ma to niewiele wspólnego z procesem adopcji czyli przysposobienia dziecka, a chodzi raczej o „zaadaptowanie”, jeśli wstawiany rysunek był nieco modyfikowany, albo „zaczerpnięcie”, jeśli wstawiono rysunek, nie zmieniając go.

W rozprawie Autor nie uniknął też kilku pomyłek o charakterze redakcyjnym i ortograficznym, ale nie wpływają one na wartość merytoryczną pracy

Przechodząc do konkluzji recenzji, stwierdzam, że przedłożona rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim w art. 186 i 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” oraz w Uchwale Rady Naukowej IFM PAN nr 138/2024, w szczególności prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dziedzinie fizyki ciała stałego i stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego. Zwracam się więc do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk z wnioskiem o dopuszczenie mgr. inż. Mateusza Wachowiaka do dalszych etapów postępowania w sprawie o nadanie mu stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie: nauki fizyczne.

/podpisał: prof. dr hab. Andrzej Szewczyk/

Andrzej Szewczyk