

Prof. dr hab. Marta Wolny-Marszałek  
Zakład Materiałów Magnetycznych i Nanostruktur  
Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk  
31-342 Kraków  
ul. Radzikowskiego 152

---

Kraków, 18.07.2021 r.

## **RECENZJA**

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Sebastiana Pacanowskiego

pt.: " Synteza, wodorowanie i właściwości cienkich warstw metalicznych na bazie magnezu" napisanej pod kierunkiem dr hab. Lesława Smardza, prof. IFM PAN

(wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk zgodnie z rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 1 września 2011 oraz ustawy z dnia 20 lipca 2018 w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o stopień doktora)

Wykorzystanie wodoru jako nośnika energii, będącego potencjalną alternatywą dla tradycyjnej energetyki, staje się coraz bardziej palącą koniecznością wobec wyczerpywania się tradycyjnych źródeł energii i doświadczanego kryzysu klimatycznego. Wodór, będący najczęściej występującym pierwiastkiem chemicznym we Wszechświecie, charakteryzuje się wysoką energetycznością wykorzystywaną jako źródło energii elektrycznej w ogniwach paliwowych bez szkody dla środowiska naturalnego. Jako nośnik energii odnawialnej jest bezkonkurencyjny, jednakże jego wykorzystanie jest ograniczone poprzez wymagające sposoby jego magazynowania. Materiały magazynujące wodór muszą posiadać odpowiednią temperaturę i ciśnienie absorpcji/desorpcji wodoru, właściwą pojemność objętościową i grawimetryczną oraz spełniać kryteria ekonomiczne. Jednym z istotnych problemów pozostających do rozwiązania jest poprawa kinetyki absorpcji wodoru. Najbardziej atrakcyjne materiały, również ekonomicznie, do magazynowania wodoru to związki i układy warstwowe zawierające w swoim składzie magnez. Praca Pana Sebastiana Pacanowskiego jest związana z tą tematyką i dotyczy własności cienkich warstw wielokrotnych i stopowych na bazie Mg.

Praca ma formę manuskryptu napisanego w języku polskim i zawiera 111 stron, na które składa się streszczenie, 5 rozdziałów, podsumowanie, wnioski, 96 pozycji literaturowych oraz spis rysunków i spis tabel. Rozdział 1 'Wstęp' wraz z rozdziałem 2 'Przegląd literaturowy' stanowią rodzaj wprowadzenia w problematykę pracy. Rozdziały te opisują motywację i cel pracy oraz dostępne w literaturze informacje na temat własności badanych układów. Celem pracy było zbadanie własności cienkich warstw wielokrotnych i stopowych zawierających magnez, a w szczególności określenie kinetyki absorpcji wodoru w tych warstwach w temperaturze pokojowej i ciśnieniu poniżej 1 bara. Badane układy były modyfikowane poprzez wprowadzenie na interfejsie pomiędzy warstwami Pd i Mg ultracienkiej warstwy Al, Ni lub C w celu poprawy kinetyki absorpcji wodoru. W rozdziale 3 Autor opisuje dość szczegółowo metody eksperymentalne oraz instrumenty użyte do pomiarów. Autor nanosił układy cienkowarstwowe techniką stało- i zmiennoprądowego rozpylania magnetronowego w układzie ultrawysokiej próżni. Charakteryzacja uzyskanych materiałów wykonywana była przy pomocy dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, spektroskopii fotoelektronów oraz mikroskopu sił atomowych. Szczególnym osiągnięciem Doktoranta wydaje się być projekt i konstrukcja układu pomiarowego do monitorowania procesu absorpcji wodoru w cienkich warstwach przy pomocy równoczesnej rejestracji oporu elektrycznego oraz transmitancji optycznej. Drugi układ do badania w cienkich warstwach kinetyki elektrolitycznej absorpcji wodoru poprzez pomiar transmitancji optycznej również został zaprojektowany i zbudowany przez Doktoranta, który w ten sposób udowodnił swoje umiejętności w zakresie tworzenia stanowiska badawczego. Oba stanowiska pomiarowe zostały następnie wykorzystane do badania kinetyki absorpcji wodoru w przygotowanych układach cienkowarstwowych. Zanim to jednak nastąpiło Doktorant scharakteryzował morfologię i strukturę uzyskanych warstw. Przy pomocy mikroskopu sił atomowych określił rozmiar ziaren w badanych warstwach oraz szorstkość ich powierzchni bezpośrednio po depozycji, a przy pomocy dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego potwierdził obecność fazy  $\text{MgH}_2$  pojawiającej się w warstwach poddanych absorpcji wodoru. Średni rozmiar ziaren określony metodą dyfrakcyjną był w dobrej zgodności z wartościami uzyskanymi z badań mikroskopowych mimo istotnej różnicy w metodologii pomiaru (mikroskopia sił atomowych daje informacje powierzchniową, podczas gdy technika dyfrakcyjna określa rozmiar ziaren w objętości materiału w kierunku prostopadłym do powierzchni). Dane z obszernego rozdziału poświęconego badaniom warstw metodą spektroskopii



fotoelektronów pokazały, że na granicy warstw Pd i Mg wskutek mieszania pierwiastków powstaje warstwa stopowa Pd-Mg. Podobny efekt obserwowano przy wprowadzeniu pomiędzy Pd a Mg warstwy Al lub C, natomiast w przypadku ultracienkiej warstwy Ni efekt ten był bardzo mały. Ponadto dla cienkich warstw stopowych Mg-Ni nie zaobserwowano bezpośrednio po naniesieniu efektu segregacji powierzchniowej, która pojawiła się po utlenianiu warstw w temperaturze pokojowej w powietrzu. W tym przypadku magnez silnie segregował do powierzchni tworząc ochronną warstwę tlenku. Przykrycie warstwy stopowej  $Mg_2Ni$  warstwą Pd spowodowało tworzenie się warstwy trójskładnikowego stopu Pd-Mg-Ni. Kinetyka absorpcji wodoru badana była poprzez pomiar oporu elektrycznego i transmitancji optycznej w wielowarstwach o różnym składzie w temperaturze pokojowej i ciśnieniu 1 bara. Obecność ultracienkiej warstwy Al przyniosła poprawę kinetyki absorpcji wodoru jedynie dla grubości Al około 0.5 nm. Doktorant tłumaczy tę obserwację tym, że dla mniejszej grubości Al rośnie w sposób nieciągły tworząc małe wyspy o zbyt niskiej gęstości, aby poprawić kinetykę, natomiast dla grubości Al powyżej 0.5 nm tworzy się międzywarstwa blokująca dyfuzję atomów wodoru do metalicznej warstwy Mg. Nieco inne wyniki uzyskano wprowadzając pomiędzy Pd a Mg nikiel. W tym przypadku warstwa Ni o grubości 3 nm znacznie poprawiała kinetykę absorpcji. W przypadku jeśli warstwą pośrednią był węgiel wykonano pomiary kinetyki absorpcji wodoru zarówno z fazy gazowej jak i elektrolitycznie. Optymalną grubość dla warstwy pośredniej węgla oceniono na 1.2 nm w przypadku obydwu zastosowanych metod wodorowania. Warstwy stopowe  $Mg_2Ni$  pokryte 10 nm warstwą Pd były badane w zależności od grubości warstwy stopowej i stwierdzono, że dla grubości poniżej 300 nm wszystkie próbki wykazywały bardzo dobrą kinetykę absorpcji wodoru.

Porównanie uzyskanych wyników pozwoliło na określenie możliwości absorpcji wodoru przez dwuwarstwy Pd-Mg z warstwą pośrednią Al, Ni lub C oraz przez warstwy stopowe  $Mg_2Ni$ .

Korzystając z prawa recenzenta do skomentowania niedociągnięć pracy pozwalam sobie na poniższe uwagi:

1. Nie znalazłam nigdzie listy i systematyki badanych próbek. Mam wrażenie, że Doktorant wykonał znacznie więcej pomiarów niż przedstawił w pracy, jednakże klucz doboru próbek jest dla mnie niejasny. Powoduje to, że wyniki są przedstawiane w sposób chaotyczny, brak jest odpowiedniości próbek pomiędzy

poszczególnymi rozdziałami, grubości warstw składowych są różne, w niektórych pomiarach magnez ma grubość 200 nm, w innych 50 nm, podobnie jest w przypadku Pd. Domyślam się dlaczego Doktorant w pomiarach spektroskopowych używa próbek o grubości Pd 1 nm, ale uważam, że w pracy powinno się znaleźć uzasadnienie tego wyboru.

2. W wielu miejscach brak definicji oznaczeń, po raz pierwszy we wstępie (np. pojawia się  $D_{Ni-Ni}$ , bez opisu znaczenia skrótu), opisy osi wykresów dla pomiarów transmitancji i oporu są zbyt ubogie, „zmiany transmitancji i względnej rezystancji” – brak określenia względem jakiego parametru te zmiany zostały policzone.
3. W opisie informacji literaturowej jest spora sekcja dotycząca układu Mg/Ti/Pd, brak jest doniesień o badaniach dotyczących układów Mg-Pd z warstwą pośrednią Ni i C, czyżby nikt wcześniej nie zajmował się tymi układami?
4. Równanie Scherrera, prawo Lamberta-Beera, podobnie jak stwierdzenie ze strony 63 „Jak wykazują badania” zasługują na odnośniki literaturowe, opis parametru A w równaniu Scherrera jest niewłaściwy, ‘poszerzenie’ sugeruje względną zmianę, w istocie parametr ten to szerokość połówkowa piku dyfrakcyjnego.
5. W jaki sposób były dokonywane rozkłady widm XPS na składowe pochodzące od czystych pierwiastków oraz mieszaniny na interfejsie (Rys. 4.18, 4.21, 4.25) ? Jeżeli Autor uważa, że procesy mieszania zachodzą podczas depozycji warstw czy porównywano energię powierzchniową nanoszonych pierwiastków w celu sprawdzenia jaki typ wzrostu będzie preferowany dla danej kombinacji pierwiastków?
6. Jaka wartość przesunięcia piku w widmie XPS uważana jest za istotny efekt wynikający ze zjawisk fizycznych, a jaka jest wynikiem niepewności pomiarowej? Brak tych wartości w tekście rozdziału 4.4 sprawia, że musimy uwierzyć w stwierdzenia Autora o małym przesunięciu (str. 72 i kolejne). Podobnie nieścisłe są stwierdzenia takie jak ‘dość ostra granica między warstwami Al i Mg (st.68), ‘kilka dni’ (str. 77).
7. Na rysunku 4.39 brakuje krzywej dla grubości węgla 1.8 nm.
8. Intryguje mnie dlaczego Doktorant nie pokusił się o ilościowy opis kinetyki badanych układów. Czy istnieją modele pozwalające w rozsądny sposób opisać i dopasować uzyskane zależności transmitancji lub oporu od czasu i określić wartość liczbową jakiegoś



parametru dla porównań kinetyki absorpcji wodoru, przynajmniej dla jednego rodzaju materiału?

Pomimo wymienionych wyżej merytorycznych niejasności i redakcyjnych niedociągnięć należy stwierdzić, że rozprawa przedstawia wartościowe i oryginalne wyniki, a cel postawiony sobie przez Doktoranta został osiągnięty. Dokonania Doktoranta spełniają również wymogi ustawowe, niezbędne do uzyskania stopnia doktora. Jest współautorem 13 publikacji naukowych zamieszczonych w recenzowanych czasopismach naukowych, z czego w czterech jest pierwszym autorem. Wyniki swoich prac prezentował na licznych krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych, przyniosły mu one dwa wyróżnienia.

W moim przekonaniu przedstawiona do oceny praca spełnia warunki stawiane dysertacjom doktorskim, dlatego wnioskuję o dopuszczenie Pana Sebastiana Pacanowskiego do kolejnych etapów postępowania w celu nadania mu stopnia doktora.

*Małgorzata Jurek*