

Streszczenie rozprawy doktorskiej

mgr Ruslana Nikonkova

pod tytułem:

„Przewodnictwo cieplne nanokompozytów  
powstałych na bazie prostych kryształów van  
der Waalsa”

Wrocław, 15 listopad 2019

Badania własności transportowych obiektów nanostrukturalnych i nanostrukturyzowanych prowadzone są bardzo intensywnie od kilkunastu lat. To zainteresowanie motywowane jest zarówno celami czysto poznawczymi jak i aplikacyjnymi. Wyznaczenie własności cieplnych jest bardzo ważnym elementem obu tych celów. Obecnie, w literaturze naukowej istnieje dość duża liczba publikacji poświęconych teoretycznym analizą zjawisk fononowych w kryształach dielektrycznych zawierających w swej strukturze nanorozmiarowe wtrącenia. Eksperymentalne badania przewodnictwa cieplnego materiałów tego typu są dość trudne i nieliczne publikacje pokazują takie wyniki.

W ramach niniejszej pracy doktorskiej zostały przeprowadzone badania temperaturowej zależności współczynnika przewodnictwa cieplnego kompozytów na bazie krikryształów domieszkowanych nanocząsteczkami palladu oraz krzemionki w zakresie temperaturowym od 2 do 32 K. Przedstawione w tej pracy eksperymentalne wyniki są unikatowe i uzyskane po raz pierwszy. Otrzymane z eksperymentów wyniki zostały przeanalizowane za pomocą modelu Callaway'a. Do głębszej analizy model ten został zmodyfikowany poprzez uwzględnienie procesów rozproszenia fononów na sferycznych nanowtrąceniach.

Nanokompozytowe próbki były hodowane z kryształów argonu, azotu, tlenku węgla i metanu, które pełniły funkcje matrycy oraz nanocząsteczek palladu o rozmiarze 6, 8, 10, 12, 18 i 24 nm i nanocząsteczek tlenku krzemu o rozmiarze 5, 18, 42 i 162 nm, którymi te matryce były wypełnione.

W pierwszej grupie zbadanych nanokompozytów, na bazie kryształu argonu, wykazało się, że palladowe wtrącenia zmieniają charakter temperaturowej zależności współczynnika przewodnictwa cieplnego. Najwyraźniejsze zmiany widoczne były w obszarze maksimum, gdzie

odstępstwo od typowego dla kryształu dielektrycznego przebiegu manifestuje się w postaci charakterystycznego wypłaszczenia. Podobnego zjawiska nie zaobserwowano w przewodnictwie cieplnym próbek z domieszką nanocząstek dwutlenku krzemu.

Drugą grupą badanych materiałów były nanokompozyty na bazie kryształu azotu i tlenku węgla, które są do siebie bardzo podobne pod względem struktury sieci krystalicznej, rozmiarów molekuł oraz oddziaływań międzycząsteczkowych. Jednak efekty wywołane obecnością nanodomieszki w tych kryształach są bardzo różne. Tak, na przykład, nanocząstki palladowe wywołują zmniejszenie krystalitów tlenku węgla o cztery rzędy, w porównaniu do czystego kryształu CO, a w przypadku azotu ten rozmiar prawie się nie zmienia. Dodatkowo została zaobserwowana niemonotoniczna zmiana przewodnictwa cieplnego kompozytów w funkcji rozmiaru nanodomieszek. Można zauważyć, że współczynnik przewodnictwa cieplnego próbek serii  $N_2$  – nanocząstki Pd maleje wraz ze wzrostem rozmiaru domieszki do rozmiaru 10 nm, po czym dalsze zwiększenie rozmiaru nanodomieszki, aż do największych badanych rozmiarów, powoduje wzrost współczynnika przewodnictwa cieplnego. Sytuacja dla serii próbek CO – nanocząstki Pd wygląda bardzo podobnie, jednak rozmiar nanodomieszki, przy którym następuje zmiana prawidłowości wynosi 8 nm. Przykłady podobnych niemonotonicznych zmian przewodnictwa cieplnego nanokompozytów zawierających sferyczne nanodomieszki znane są w literaturze. Jednak we wszystkich tych pracach były rozważane układy, w których energia cieplna jest transportowana głównie poprzez długofalowe fonony i w przypadku oddziaływania z nanocząsteczkami te długofalowe fonony rozpraszają się w sposób rayleighowski, w związku z czym charakterystyczne minimum pojawia się jako wypadkowa rozproszeń fononów długofalowych i krótkofalowych. W przypadku rozpatrywanych w

niniejszej pracy kryształów dielektrycznych, rayleighowskie rozpraszanie fononów na nanocząstkach palladu jest zanedbywalnie małe. Sugeruje to, że w badanych obiektach występują nie opisane dotychczas w literaturze zjawiska.

W trzeciej grupie badanych kompozytów, na bazie kryształu metanu, występuje zanik maksimum i zależność temperaturowa przewodnictwa ciepłego zmienia się z typowej dla kryształów dielektrycznych na charakterystyczny dla ciał amorficznych. Taką zmianę można przypisać oddziaływaniu rotujących molekuł metanu z palladową domieszką. Na skutek takiego oddziaływania molekuł metanu znajdujących się w najbliższym sąsiedztwie z nanocząstką, molekuły wykonujące rotacje zostają silniej hamowane, co skutkuje zwiększeniem oddziaływania z otoczeniem i intensywnością rozprożeń fononów. Taka zmiana matrycy krystalicznej wokół nanodomieszki za pośrednictwem oddziaływania rotujących molekuł metanu prowadzi do powstawania obszarów o odmiennych właściwościach fizycznych. Obszary te, w odpowiednich warunkach, mogą powodować lokalizację fononów i jako skutek – zmianę charakteru przebiegu temperaturowej zależności współczynnika przewodnictwa ciepłego z typowego dla kryształów na typowy dla ciał amorficznych.