

Recenzja Pracy Doktorskiej pod tytułem:

**Przewodnictwo cieplne nanokompozytów powstałych na bazie prostych  
kryształów van der Waalsa**

Autor:  
mgr Ruslan Nikonkov

Rozprawa doktorska pod kierunkiem  
dr hab. Piotra Stachowiaka

Głównym celem pracy doktorskiej mgr Ruslana Nikonkova było zbadanie wpływu własności i parametrów składników nanokompozytów zbudowanych z nanocząstek palladu i krzemionki o różnym rozmiarze ziaren (od 5 do 150 nm), zanurzonych w krystalicznych matrycach zestalonych gazów, na ich przewodnictwo cieplne. Jako matryce wybrano proste kryształy molekularne takie jak: metan, argon, azot i tlenek węgla.

Uzasadnieniem wyboru tych kryształów jest fakt, iż urozmaicony dobór domieszkowanych obiektów pozwala uzyskać najbardziej dokładne i pełne wyniki dotyczące procesów transportu ciepła w nanokompozytach takiego rodzaju. Wybór palladu i krzemionki podyktowany jest ich wzajemnie odmiennym charakterem: jeden z nich to przewodnik elektryczności, drugi – dielektryk. Dodatkowo, istotne jest to, że te materiały (pallad i dwutlenek krzemu) pozwalają uzyskać odpowiednio małe nanocząstki.

Wybór badanych obiektów jest dobrze uzasadniony i daje interesujące możliwości szczegółowego określenia charakteru oddziaływania pomiędzy matrycą a domieszkami, oraz mechanizmu transportu ciepła oraz propagacji i rozpraszania fononów w nanokompozytach takiego rodzaju.

Praca doktorska składa się z czterech części dotyczących tematyki pracy badawczej. Cześć pierwsza obejmuje wprowadzenie zagadnień teoretycznych: teorie przewodnictwa cieplnego.

W pracy omówiono wpływ rozmiaru i kształtu nanocząstek na przewodnictwo cieplne nanokompozytów. Wykazano, że rozmiar nanocząstek ma istotny wpływ na przewodnictwo cieplne nanokompozytów. Wykazano, że rozmiar nanocząstek ma istotny wpływ na przewodnictwo cieplne nanokompozytów. Wykazano, że rozmiar nanocząstek ma istotny wpływ na przewodnictwo cieplne nanokompozytów.

Wybór badanych obiektów jest dobrze uzasadniony i daje interesujące możliwości

Cześć druga opisuje obiekty badan: użyte matryce i nano-domieszki. Cześć trzecia prezentuje eksperyment i jego metodologie. Cześć czwarta omawia szczegółowo rezultaty badań oraz przedstawia interpretacje uzyskanych wyników pomiarowych. Na koniec załączone są podsumowanie, referencje i dorobek autora. Struktura pracy jest logiczna i pozwala łatwo śledzić wyniki badan i interpretacji uzyskanych rezultatów.

Lista referencji (128 pozycji) wydaje się dobrze uzupełniać tekst rozprawy. Na koniec, czytelnik pracy znajduje informacje dodatkowe przedstawiające działalność naukową doktoranta. Całość dorobku oceniam pozytywnie, świadczy on bardzo dobrze o aktywności i zaangażowaniu doktoranta w czasie całego okresu prac nad tematem pracy doktorskiej.

Cześć czwarta pracy zatytułowana „Rezultaty badań” przedstawia wyniki pomiarów przewodnictwa cieplnego i stanowi najważniejszą część rozprawy. Pomiar eksperymentalne skupiają się głównie na określeniu współczynnika przewodnictwa cieplnego, jego zależności od temperatury. Na podstawie tych obserwacji, mechanizm przewodnictwa cieplnego jest proponowany i dyskutowany. Zmiany charakteru przebiegu zależności – przewodnictwo cieplne obserwowane są wraz ze wzrostem temperatury (powodującym zwiększaniem gęstości fononów o wysokiej energii, które zaczynają dominować trójfononowe procesy przerzutu). Dodatkowo, w realnym kryształach ta zależność temperaturowa jest modyfikowana przez oddziaływanie fononów z innymi defektami struktury krystalicznej, takimi jak defekty punktowe lub dyslokacje. Uwzględniony jest również mechanizm rozpraszania fononów na polach naprężeń dyslokacji.

Kluczowym elementem badanych układów są nano-cząstki osadzone w kryształach (matrycy), które same są defektami i dodatkowo mogą też powodować powstanie większej ilości defektów w strukturze krystalicznej otaczającego ich kryształu, a ich obecność uwidacznia się w całkowitym przewodnictwie cieplnym nanokompozytów.

Przedstawiona praca bazuje na niskotemperaturowym eksperymencie, który jest złożony i jego prawidłowe wykonanie wymaga odpowiedniej praktyki i umiejętności. Jest to część pracy, której nie dyskutuję w niniejszej recenzji, z braku doświadczenia w pracach eksperymentalnych. Za najciekawsze i najcenniejsze naukowo wyniki uważam interpretacje obserwowanych zależności. W niniejszej pracy, interpretacja mechanizmu przewodnictwa cieplnego rozważa wiele różnych mechanizmów rozpraszania fononów, z których każdy wnosi swój wkład w wartość współczynnika przewodnictwa cieplnego. Ilościowa analiza oparta jest na modelu Callaway'a,

który przyjmuje, że każdy z rezystywnych procesów jest opisany poprzez charakterystyczny czas relaksacji, którego wartości nie zależą od pozostałych, opisujących inne mechanizmy.

Najciekawsze wyniki rozprawy to:

1. W matrycy argonowej pomiary współczynnika przewodnictwa cieplnego, uzyskane dla próbek domieszkowanych nano-cząsteczkami palladowymi oraz krzemionkowymi wskazują, że wspólną cechą obecności obu rodzajów nano-cząsteczek w kryształach argonu jest obniżenie współczynnika przewodnictwa cieplnego w porównaniu do czystego kryształu. Różnica pomiędzy dwoma grupami domieszkowanych próbek jest niewielka. Obniżenie współczynnika przewodnictwa cieplnego może wynikać z faktu, że rozmiar kryształitów argonu, w badanych kompozytach, zmniejszył się o dwa rzędy w porównaniu do czystego polikryształu argonu co z kolei jest wynikiem powstaniem dużej ilości mikropęknięć matrycy w trakcie schłodzenia próbki.
2. W grupie nano-kompozytów na bazie kryształu azotu i tlenku węgla, zmiany przewodnictwa cieplnego, związane z wprowadzeniem nano-domieszki palladowej wywołują zmniejszenie kryształitów tlenku węgla o cztery rzędy, w porównaniu do czystego kryształu CO, a w przypadku azotu ten rozmiar prawie się nie zmienia. W obu przypadkach zaobserwowano, że współczynnik przewodnictwa cieplnego maleje wraz ze wzrostem rozmiaru domieszki, a następnie obserwuje się wzrost współczynnika przewodnictwa cieplnego. Jest to zjawisko nieopisane w literaturze.
3. Nano-kompozyty na bazie kryształu metanu z osadzonymi w jego objętości nano-cząsteczkami charakteryzują się zanikiem maksimum, a kształt temperaturowej zależności przewodnictwa ciepłego zmienia się na charakterystyczny dla ciał amorficznych. Taką zmianę wytłumaczono oddziaływaniem rotujących molekuł metanu z palladową domieszką.

Powyższe wyniki dyskutowane są bardzo dokładnie, co uważam za bardzo wartościowy element pracy. Natomiast zabrakło mi dyskusji i ewentualnych spekulacji dotyczących istotnej cechy stosowanego modelu Callaway'a: czy istnieją mocne argumenty pozwalające na to aby każdy z rezystywnych procesów był opisany poprzez czas relaksacji niezależny od pozostałych mechanizmów w badanych materiałach? Oczekiwałbym opinii na ten temat w czasie obrony pracy doktorskiej.

Podsumowując recenzję stwierdzam, że cele naukowe pracy zostały zrealizowane, a rozprawa doktorska zawiera wymagane elementy nowości naukowej. Praca doktorska spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003r. o stopniach o tytule naukowym oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim. W związku z tym, przedkładam wniosek o dopuszczenie kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego. W moim przekonaniu, praca doktorska pan mgr Ruslan Nikonkova spełnia wymogi stawiane zwyczajowo pracom doktorskim.



Bogdan Kuchta