

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Rusłana Nikonkova

pt.

Przewodnictwo cieplne nanokompozytów powstałych na bazie prostych kryształów van der Waalsa

Rozprawa mgr. Nikonkova spełnia warunki określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o tytule naukowym i stopniach naukowych oraz rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30 stycznia 2018 r., bo:

1. Stanowi oryginalne rozwiązanie zagadnienia pomiaru przewodnictwa cieplnego nanokompozytów uzyskanych przez wprowadzenie nanocząstek dwóch rodzajów i kilku rozmiarów liniowych do kriokryształów dielektrycznych i obejmuje dyskusję otrzymanych wyników. Przeprowadzona dyskusja świadczy o opanowaniu techniki pomiaru przewodnictwa cieplnego i posiadaniu ogólnej wiedzy teoretycznej z zakresu fizyki fazy skondensowanej.
2. Rozprawa ma formę spójnego cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach z listy określonej przez ministra właściwego do spraw nauki oraz artykułu wysłanego do czasopisma naukowego z tej listy.
3. Rozprawa doktorska mgr. Nikonkova została napisana w języku polskim i jest zaopatrzona w streszczenie w języku angielskim.

Ocena aktywności naukowej doktoranta

Badania naukowe mgr. Nikonkova zostały sfinansowane z dotacji na prowadzenie badań naukowych i zadań z nimi związanych, służąca uczestnikowi studiów doktoranckich, a także z projektów NCN HARMONIA i TRANSFERR EU HORIZON 2020, których doktorant był wykonawcą. Doktorant jest współautorem 5 prac opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej i jednej wysłanej do czasopisma z tej listy. Wyniki otrzymane przy jego udziale były przedstawiane na sześciu konferencjach naukowych. W przypadku czterech z nich mgr Nikonkova był osobą je przedstawiającą.

Ocena aktualności tematyki naukowej rozprawy

Tematyka własności nanocząstek jak i ich zastosowań, w tym także nanokompozytów, cieszy się dużym zainteresowaniem zarówno w dziedzinie badań podstawowych jak i stosowanych. W Internecie bez trudu można znaleźć liczne prace poświęcone zarówno samym nanocząstkom jak i nanokompozytom różnego rodzaju.

Adekwatność tytułu rozprawy

Tytuł rozprawy dokładnie odpowiada jej zakresowi i treści.

Cele badań, rodzaje badanych układów, zastosowane metody i zakres rozprawy

Przedmiotem badań doktoranta jest przewodnictwo cieplne nanokompozytów, utworzonych przez wprowadzenie nanocząstek do kryształów dielektrycznych (matryc). Matrycami były kryształy, których cząstki oddziałują przy pomocy sił van der Waalsa. Taki wybór pozwala uniknąć licznych utrudnień w interpretacji wyników pomiarów współczynnika przewodnictwa cieplnego, nieuniknionych w przypadku kryształów o bardziej skomplikowanych strukturach krystalicznych i bardziej skomplikowanych oddziaływaniach cząstek matryc. Celem badań było ustalenie jak na prze-

wodnictwo cieplne matryc wpłynie obecność nanocząstek.

Wybranymi przez doktoranta matrycami były kryształy argonu (Ar), azotu (N₂), metanu (CH₄) i tlenku węgla (CO). Ten wybór matryc pozwolił wykorzystać doświadczenie nabyte przez grupę naukową INTBiS, która specjalizuje się w badaniu przewodnictwa cieplnego właśnie tych kryształów. W wymienionych matrycach umieszczano nanocząstki dwóch rodzajów, a mianowicie nanocząstki palladu (Pd), który jest metalem i krzemionki (SiO₂). Nanocząstki palladu miały rozmiary liniowe 6, 8, 10, 12, 18 i 24 nm. W przypadku krzemionki wprowadzano nanocząstki o następujących rozmiarach: 5, 16, 18, 42 i 162 nm. Trochę dziwi mnie wybór nanocząstek palladu, gdyż ma on aż 6 izotopów, a pięć z nich jest istotnie obecnych w przyrodzie: ¹⁰²Pd o naturalnej obfitości – 1,02 %; ¹⁰⁴Pd – 11,14 %; ¹⁰⁵Pd – 22,23 %; ¹⁰⁶Pd – 27,33 %; ¹⁰⁸Pd – 26,46 i ¹¹⁰Pd – 11,72). Zatem, w przypadku tych nanocząstek można oczekiwać obecności efektów izotopowych.

Pomiary współczynnika przewodnictwa cieplnego κ wybranych nanokompozytów przeprowadzono w zakresie temperatur 1-40 K. Pomiary przeprowadzono metodą osiowego, stacjonarnego przepływu energii w postaci ciepła. Wyeliminowano albo zminimalizowano czynniki mogące wpłynąć na wyniki pomiarów. Układ pomiarowy znajdował się w warunkach wysokiej próżni. Zadbano, aby dopływ energii z zewnątrz był minimalny. Podobnie zminimalizowano wymianę energii pomiędzy elementami układu pomiarowego. Komora pomiarowa była w takim stopniu szczelna, że nie wydostawał się z niej nawet nadpłynny hel.

Gradient temperatury wytwarzano przy pomocy odpowiedniego grzejnika umieszczonego na górze komory, a różnicę temperatur ($T_g - T_d$) pomiędzy dwoma wybranymi przekrojami ampuły – górnym (g) i dolnym (d) określano przy pomocy dwóch germanowych termometrów oporowych.

Nanocząstki poddane tylko sile grawitacji, musiały wypełniać całą ampułę, którą po odpompowaniu wypełniano gazami Ar, N₂, CH₄ i CO. Z nich powstawały nanokompozyty. Temperaturę ampuły stopniowo obniżano do temperatur zestalenia wprowadzonych gazów. Ten sposób otrzymywania nanokompozytów dyktują wymogi utrzymania wysokiej próżni i izolacji termicznej, ale podukład nanocząstek (np. jego jednorodność) jest słabo kontrolowany. Nanocząstki „leżały” na sobie, więc niewykluczone, że stykały się ze sobą, a nawet, że mogły tworzyć agregaty, co obserwowane jest w przypadku cieczy, w których zawieszono nanocząstki (nanocieczy). Mogło to mieć istotny wpływ na wyniki pomiarów.

W przypadku sposobu przeprowadzenia doświadczeń stosowanym przez doktoranta gęstość nanocząstek, a więc i średnią odległość pomiędzy nimi, można zmieniać na dwa sposoby: zmieniając wielkość nanocząstek, albo zmieniając ampułę. Właśnie pierwszy sposób został przez niego zastosowany.

Metoda analizy wyników doświadczeń

Ponieważ ograniczono się do kryształów dielektrycznych, autor rozprawy założył, że w przyjętym zakresie temperatur energię przenoszą tylko fonony, które traktować można jak rozrzedzony gaz kwazicząstek. W warunkach przeprowadzonego doświadczenia ten gaz znajduje się w stanie stacjonarnym i ma temperaturę $T_{ph} = (T_g + T_d) / 2$. W obszarach różniących się temperaturą gęstość gazu fononów także różni się. W przypadku niewielkiej różnicy temperatur ($T_g - T_d$), a więc także niewielkiej różnicy gęstości fononów, do określenia gęstości strumienia energii przenoszonej przez termiczne fonony będące w stanie stacjonarnym doktorant zastosował prawo Fouriera i równanie Boltzmanna w przybliżeniu czasów relaksacji.

Zjawisko przewodnictwa cieplnego w ciałach stałych jest na tyle skomplikowane, że jego objaśnienie wymaga stosowania uproszczonych modeli. Dlatego prędkość grupowa, z którą fonony przenoszą energię została przybliżona przez odpowiednią prędkość dźwięku (prędkość fazową). Do objaśnienia wyników doświadczeń powszechnie stosowane jest przybliżenie czasów relaksacji w wersji Callaway'a. Tym przybliżeniem posłużył się autor rozprawy.

W przypadku badanych nanokompozytów matryce są polikryształami zawierającymi nanocząstki. Dlatego doktorant uwzględnił czasy relaksacji fononów dla rozproszenia na granicach krystalitów – τ_b , a także czas relaksacji τ_p związany z aktami rozproszenia na defektach punktowych – atomach izotopów i nanocząstkach odpowiednio niewielkich rozmiarów. Ponieważ w matrycach nanokompozytów obecne są dyslokacje należy uwzględnić odpowiedni czas relaksacji τ_d , co autor rozprawy zrobił. Oczywiście uwzględnił on także czasy relaksacji związane z wzajemnymi oddziaływaniami fononów. Są to procesy normalne i procesy przerzutu – odpowiednio τ_N i τ_U . Wiadomo, że procesy normalne powodują wydłużenie średniej drogi swobodnej związanej z procesami rezystywnymi tylko w przypadku odpowiednio niskich temperatur i próbek o znikomej koncentracji defektów struktury. Dlatego doktorant założył, że obecność procesów normalnych prowadzi do ustalenia temperatury fononów termicznych. Na tym skończyła się rola tych procesów.

Każdy z wymienionych mechanizmów rozproszenia fononów dał odpowiedni wkład do zmierzonej gęstości strumienia energii. Procedura dopasowania zastosowana w badaniach mgr. Nikonkova polegała na wyselekcjonowaniu istotnych mechanizmów i dobraniu wag dla każdego z odpowiadających im wkładów.

Analiza wyników pomiarów

Jak należało oczekiwać przewodnictwo cieplne wszystkich badanych nanokompozytów okazało się znacznie niższe od przewodnictwa cieplnego matryc. Matryce są polikryształami, a więc termiczne fonony w nich dyfundujące rozpraszają się na ściankach krystalitów a także na wszelkich defektach struktury nanokompozytów. W przypadku nanokompozytów argonowych, azotowych, metanu i tlenku węgla akty rozproszenia na atomach izotopów atomów pierwiastków, z których matryce są zbudowane można pominąć ze względu na ich bardzo małe naturalne rozpowszechnienie.

Mgr Nikonkov zauważył, że nanocząstki wprowadzone do matryc podczas procesu krystalizacji stają się jej centrami. To powoduje zmniejszenie liniowych rozmiarów krystalitów, a więc i powiększenie sumarycznej powierzchni ścianek. Podczas krystalizacji większa się także gęstość dyslokacji. Oczywiście te zmiany powodują redukcję strumienia energii transportowanej przez fonony, a więc i redukcję współczynnika przewodnictwa cieplnego nanokompozytów w porównaniu z przewodnictwem cieplnym matryc. Podobnie, doktorant zauważył, że różnica rozszerzalności cieplnej nanocząstek i matryc skutkuje pojawieniem się mikronaprężeń, które także są źródłem defektów.

Wyniki pomiarów są zgodne z tymi obserwacjami. Dla temperatur z zakresu ustalonego w badaniach dla wszystkich ośmiu nanokompozytów współczynnik κ jest znacznie mniejszy niż dla każdej z czterech matryc. Pomijając nanokompozyty Ar/Pd, CH₄/Pd i CH₄/SiO₂, wykresy zależności κ od T dla nanocząstek najmniejszych rozmiarów mają wyraźne maksima i podobne są do odpowiednich wykresów dla matryc. Jednak nieoczekiwanie, ułożenie tych wykresów nie jest zgodne z sekwencją mas nanocząstek. W przypadku nanokompozytów Co/Pd i N₂/Pd ilustruje to rysunek 4.10. Sądzę, że te anomalie wynikają stąd, że w przypadku cięższych cząstek warstwy nanoziaren są stopniowo bardziej ściskane. W tych warunkach do strumienia energii istotny wkład może dać przewodnictwo cieplne agregatów zbudowanych z nanoziaren. Mgr Nikonkov zbadał przewodnictwo cieplne proszku krzemionki, które okazało się bardzo małe, więc mógł pominąć wkład tego rodzaju. Jednak nie zrobił tego w przypadku nanoziaren palladu. Uważam, że badanie przewodnictwa cieplnego „proszku” ziaren Pd należałoby przeprowadzić dla ziaren różnych rozmiarów. Pozwoliłoby sprawdzić prawdziwość mojego przypuszczenia.

Dyskutuję podobne problemy z kierownikiem grupy naukowej zajmującej się nanocieczami, tzn. cieczami, w których zawieszono nanocząstki. W przypadku nanocieczy bardzo istotnym problemem jest rozbicie (zdyspergowanie) agregatów, w które łączą się nanocząstki, a także w pewnym stopniu sedymentacja nanocząstek. Aby rozbić agregaty stosowane są ultradźwięki i w przypadkach niektórych nanocieczy ten proces trwa wiele godzin. Często moc stosowanych ultradźwięków jest na tyle duża, że temperatura nanocieczy rośnie.

Myślę, że badania przewodnictwa cieplnego należałoby prowadzić dwustopniowo. Najpierw należałoby otrzymać nanociecze z **kontrolowaną** koncentracją i poddać je dyspergowaniu. Następnie, aby zapobiec istotnej sedimentacji i ponownemu tworzeniu się agregatów, należałoby dostatecznie szybko ochłodzić nanociecze tak, aby zamieniły się w nanokompozyt. Oczywiście zdaję sobie sprawę z tego, że zbudowanie odpowiedniej aparatury i przeprowadzenie pomiarów jest bardzo skomplikowanym zadaniem.

Analiza wielkości mnożników wkładów wynikających z procedury dopasowania pokazuje, że dla niektórych rozmiarów nanocząstek współczynniki wynikające z tej procedury są anomalnie duże albo anomalnie małe. Wskazuje to na różną intensywność odpowiednich procesów. Zrozumienie dlaczego się tak dzieje jest trudnym, lecz interesującym zadaniem.

W przypadku nanokompozytów CO/Pd dane doświadczalne wskazują na nieobecność aktów rozproszenia fononów na momentach dipolowych molekuł tlenku węgla. Jest to interesująca konsekwencja wprowadzenia nanocząstek Pd. Kontrolowanie koncentracji nanocząstek Pd, mogłoby pozwolić badać jak nanocząstki „hamują” ruch momentów dipolowych CO.

Przypadek nanokompozytu CH₄/Pd jest szczególnie interesujący. Charakterystyczne dla kryształów i polikryształów maksimum zależności $\kappa(T)$ zanika, a zależność κ od temperatury odpowiada raczej szkłom niż polikrystalicznym ciałom stałym.

Uwagi szczegółowe

Niestety tekst rozprawy jest bardzo niestarannie zredagowany. Odnoszę wrażenie, że oprócz autora nikt nie przeczytał tekstu, co w przypadku dużego zespołu, w którym doktorant pracuje, trochę mnie dziwi.

W tekście jest bardzo wiele literówek. Czasami współczynnik przewodnictwa jest oznaczany literą κ a czasem literą k .

Zdarzają się wątpliwe stwierdzenia, np. „...bardziej nagrzane (wysokoenergetyczne) cząsteczki przemieszczają się w polu grawitacyjnym do góry...”. A przecież to nie cząsteczki są nagrzane, lecz ich gaz! Na str. 35 określenia wielkości δ , ΔK obecnych we wzorze (1.25) są niejasne. $1/\tau$ jest odwrotnością czasu relaksacji a nie „szybkością relaksacji”. Dalsze przykłady mógłbym mnożyć.

Mam wątpliwości co do poprawności wzoru (4.2). To współczynniki przewodnictwa cieplnego się sumują, a nie ich odwrotności. Czy we wzorze (45) symbol x oznacza iloraz $\hbar\omega / k_B T$ czy $\chi = qR$? Obydwie te wielkości są bezwymiarowe, a więc może to być każda z nich. Na stronie 63 użyty został skrót „GG”. Mogę się domyślać, że chodzi o grzejnik gradientowy.

Osobną sprawą jest poprawne użycie apostrofów w odmianie obcojęzycznych nazwisk. W większości przypadków są one zbędne. W „Nowym słowniku ortograficznym” (PWN Warszawa 2002) podano reguły odmiany takich nazwisk. Poniżej przytaczam je:

Nazwiska zakończone w piśmie:

- a) na spółgłoskę wymawialną, np. Kim, Majumdar, Prasher,
- b) na spółgłoskę nie wymawianą, np. Mitterand,
- c) na y po samogłosce, np. Disney, Callaway

otrzymują końcówki polskie bez apostrofu: Kima, Majumdara, Prashera; Mitteranda; Disneya, Callawaya.

Nazwiska zakończone na -e nieme (nie wymawiane) otrzymują końcówki polskie po apostrofie, więc Debye’a
Nazwiska włoskie zakończone na -i odmieniają się jak przymiotniki, apostrofu nie stosujemy: Ravi, Ravięgo.

Podsumowanie

Mgr Rusłan Ninkonov pod kierunkiem promotora dr. hab. Piotra Stachowiaka zajął się bardzo aktualnym zagadnieniem naukowym. Opanował trudną technikę prowadzenia pomiarów przewodnictwa cieplnego w temperaturach helowych i potrafił przeprowadzić szczegółową analizę wyników tych pomiarów, co udowadnia wysoki poziom wiedzy autora rozprawy w zakresie fizyki ciała stałego. Uzyskane wyniki tych badań zostały przedstawione w cenionych czasopismach o zasięgu międzynarodowym w postaci 5 artykułów. Uważam, że pozyskane doświadczenie pozwoli udoskonalić metodę pomiaru współczynnika przewodnictwa cieplnego nanokompozytów w sposób zapewniający kontrolę ich struktury.

Mgr Rusłan Ninkonov spełnia wymogi ustawy Ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 r. z późniejszymi zmianami. Zatem wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Rusłana Ninkonova do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Tadeusz Paniewicz