

Warszawa, 29.10.2015 r.

Dr hab. Inż. Tomasz Ciach Prof. PW
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Ul. Waryńskiego 1, 00-645 Warszawa

RECENZJA

**Rozprawy doktorskiej Pana mgr Marcina Rosowskiego
pt. „Synteza i kontrolowana depozycja nanocząstek złota
techniką elektrozpylenia”**

(Promotor: dr hab. Jarosław Grobelny,

Promotor pomocniczy: dr Maciej Pisarski)

Wprowadzenie

Początki zainteresowania nanotechnologią są bardzo trudne do uchwycenia. Nanomateriałów używaliśmy jeszcze w jaskiniach (sadza, barwniki mineralne) nie bardzo zastanawiając się nad ich skalą wymiarową. Potem, w czasach Rzymskich stosowaliśmy nanocząstki złota do barwienia szkła, by wreszcie przeczytać o „divided states of gold” w publikacjach Michaela Faradaya, czy usłyszeć, że „tam w dole jest mnóstwo miejsca” na wykładzie Richarda Feynmana. A może nanotechnologia zaczęła się w momencie, kiedy nauczyliśmy się nano-objekty obserwować i mierzyć, i zobaczyliśmy wspaniałości nanostruktur pod mikroskopem elektronowym. Jednakże moim zdaniem termin nanotechnologia może być stosowany do przypadków, w których właśnie wymiar liniowy stosowanego materiału nadaje mu specyficzne cechy chemiczne bądź fizyczne, które wykorzystujemy, jak to się stało w przypadku nanocząstek złota stosowanych do barwienia szkła. Nanocząstki złota są też obiektem zainteresowania doktoranta recenzowanej rozprawy doktorskiej, gdzie opisuje ich otrzymywanie i zastosowania.

Rozprawa

Rozprawa doktorska Pana Marcina Rosowskiego pod tytułem „Synteza i kontrolowana depozycja nanocząstek złota techniką elektrorozpylania” składa się z dwu zasadniczych części poprzedzonych stosownym wstępem. W obu tych częściach obiektem zainteresowania są nanocząstki złota. We wstępie Autor przedstawia rys historyczny nanotechnologii, jako dziedziny wiedzy. Wiele miejsca poświęca nanocząstkom złota, będącym podmiotem jego dysertacji. Przedstawia metody otrzymywania nanocząstek złota na drodze redukcji chemicznej w roztworach wodnych. Opisuje różne reakcje chemiczne stosowane w tym celu i różne stabilizatory blokujące wzrost nanocząstek i umożliwiające pozostawienie ich właśnie w nanometrycznej skali rozmiarów. Autor opisuje metody przenoszenia nanocząstek złota z fazy organicznej do wodnej i odwrotnie oraz przedstawia różne zastosowania nanocząstek złota.

Część badawcza recenzowanej pracy składa się z dwu rozdziałów. Pierwszy opisuje metodę otrzymywania nanocząstek złota na drodze redukcji chemicznej w fazie organicznej. Reduktorem a jednocześnie stabilizatorem są karbinoloaminy, produkty reakcji formaldehydu z aminami alifatycznymi. Karbinolaminy powstają, jako produkt przejściowy procesu tworzenia imin, reakcja zatrzymywana jest celowo poprzez odpowiednie manipulowanie pH. Do otrzymanego roztworu karbinolaminy dodawany jest prekursor nanocząstek złota – kwas tetrachlorozłotowy w izopropanolu. Sposób kontaktu tych czynników ma znaczący wpływ na rozkład średnic powstających nanocząstek złota. Autor podaje roztwór w postaci mikrokropeł otrzymanych na drodze atomizacji elektrostatycznej, oraz dla porównania podczas kapania i bezpośredniego wprowadzania za pomocą kapilary. Podawanie na drodze rozpylania elektrostatycznego pozwala otrzymać nanocząstki o wąskim rozkładzie średnic.

W drugiej części autor zajmuje się równomierną depozycją nanocząstek złota na odpowiednim podłożu w celu otrzymania pamięci nieulotnych typu RRAM. W tym przypadku również zastosowano rozpylanie elektrostatyczne. Otrzymane materiały posłużyły do otrzymania działającej komórki pamięci rezystywnej (RRAM).

Uwagi krytyczne

Praca jest dobrze opracowana pod względem redakcyjnym a przedstawiony materiał naukowy jest bardzo interesujący. Niemniej autor nie ustrzegł się kilku błędów czy niedociągnięć. Odbiór pracy utrudniają niedociągnięcia językowe, jak na przykład bardzo częste stosowanie słowa „charakterystyka” zarówno, jako rzeczownika jak i czasownika. Zgodnie ze słownikiem PWN charakterystyka jest zbiorem cech danego materiału a nie procesem ich poznawania, charakterystyka jest produktem procesu charakteryzacji.

Rysunek 1.0 ze strony 11 jest tożsamy z rysunkiem 1.7 ze strony 28.

Stwierdzenie, że siły elektrostatyczne przewyższają siły napięcia powierzchniowego w wyniku, czego powstaje menisk cieczy w kształcie stożka (str. 38) jest nieprawdziwe. Jak pokazał Taylor kształt stożka jest właśnie wynikiem statycznego równoważenia się tych sił.

Określenie, że napięcie jest napędem procesu jest błędne, w pracy naukowej używamy raczej określenia „siła napędowa”.

Stwierdzenie (str. 50) że teorię rozpraszania światła zaproponował Lord Rayleigh a rozszerzył Gustaw Mie jest trochę naciągane. Przedstawione podejścia wynikają z teorii Maxwella oddziaływania fali elektromagnetycznej z obiektem. Rodzaj rozwiązania wynika z uproszczeń, jakie przyjmujemy, a Gustaw Mie przedstawił rozwiązanie najdokładniejsze.

Kwas chloro złotowy w niniejszej pracy nie jest prekursorem złota a jedynie prekursorem nanocząstek złota (66), takie określenie jest bardziej precyzyjne.

Trudno mówić, że jedne nanocząstki są „wysokomonodispersyjne” a inne nisko, należy raczej posługiwać się określeniem: wąski bądź szeroki rozkład średnic. Jeśli nanocząstki są monodispersyjne, to znaczy, że mają wszystkie takie same średnice, z dokładnością do stosowanej metody pomiarowej (96).

Rysunek 9.1 przedstawiający budowę komórki pamięci jest niejasny, gdzie występuje podłoże a gdzie nanocząstki złota? Autor nie określił wyraźnie, jaki był jego udział w otrzymywaniu i testowaniu układów pamięci RRAM zawierających nanocząstki złota.

W pracy przedstawiono metodę otrzymywania nanocząstek złota za pomocą rozpylania elektrostatycznego oraz metodę ich nanoszenia na powierzchnię tą samą techniką. Czy nanocząstki stosowane w drugim przypadku były otrzymywane techniką opisywaną w pierwszej części? Jeśli nie to dla czego?

Przedstawiona w pierwszej części analiza wpływu parametrów procesu otrzymywania nanocząstek na produkt jest dość skromna. Autor nie zbadał wpływu wielkości kropeł jak i stężenia roztworu prekursora nanocząstek złota na ich rozkład średnic. W części opisującej nanoszenie nanocząstek na podłoża również nie zbadano wpływu procesu atomizacji elektrostatycznej, stężenia roztworu, jaki i rodzaju rozpuszczalnika, na jakość otrzymanych depozytów. Zmiana trybu atomizacji elektrostatycznej jak i zmiana stężenia nanocząstek czy rodzaju rozpuszczalnika może mieć znaczny wpływ na jakość otrzymanych pokryć. Ograniczenie się tylko do podejścia niezbędnego do rozwiązania problemu jest podejściem skutecznym ale czysto inżynierskim / fenomenologicznym, ale podejście takie ogranicza nam poznanie samego zjawiska. Teza naukowa pracy (str. 59), mówi ambitnie o zapewnieniu kontroli procesu otrzymywania nanocząstek złota dzięki zastosowaniu metody elektrorozpylania, a przedstawiony dowód ogranicza się jedynie do kilku punktów

pomiarowych. Nie zbadano wpływu bardzo wielu czynników, jak choćby tryb atomizacji elektrostatycznej, rozmiar kropel, czy stężenie prekursora.

Wnioski końcowe

Przedstawiona przez Pana Magistra Marcina Rosowskiego rozprawa doktorska pod tytułem „Synteza i kontrolowana depozycja nanocząstek złota techniką elektrorozpylania” stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, zaś Doktorant wykazał się wiedzą teoretyczną oraz umiejętnością samodzielnej pracy badawczej i przejrzystego przedstawiania jej wyników. Zakres przeprowadzonych badań jest szeroki i został przedstawiony również w publikacjach naukowych. Pracę uważam za dobrze napisaną a zamieszczone w recenzji uwagi krytyczne jedynie nieznacznie umniejszają jej odbiór. Stwierdzam, że całkowicie spełnione zostały wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w dziedzinie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późn. zm.), wobec czego wnoszę o dopuszczenie Pana Marcina Rosowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Tomasz Ciach