

Wpłynęło dnia 08.04.2015 r.

L. dz. M/HFT:MS/SN/2015



Politechnika Poznańska
Wydział Fizyki Technicznej
Katedra Spektroskopii Optycznej
Piotrowo 3, 60-965 POZNAŃ
tel.: +48 61 665 3247, fax.: +48 61 665 3164

Dr hab. Dobrosława Kasprovicz

Poznań, 2 kwietnia 2015 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Marcina Łapińskiego
pt. "Struktura i transport elektryczny układu Li-Ti-O"
praca zrealizowanej w Katedrze Fizyki Ciała Stałego
na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechniki Gdańskiej
promotor: dr hab. inż. Barbara Kościelska

Zagadnienia zawarte w przedłożonej do recenzji pracy wpisują się w nurt poszukiwań nowych materiałów krystalicznych o dokładnie poznanych i zaprojektowanych właściwościach fizycznych i dobrze opracowanej technologii wytwarzania. Praca poświęcona jest opracowaniu technologii otrzymywania oraz charakteryzacji wybranych właściwości fizycznych tytanianu litu oraz tytanianu litu domieszkowanego miedzią, materiału wyróżniającego się między innymi szczególnymi właściwościami przewodnictwa elektrycznego.

Rozprawa doktorska mgra inż. Marcina Łapińskiego zawiera 119 stron i składa się z 8 numerowanych rozdziałów, w tym spisu literatury, tabel, rysunków, a także spisu stosowanych w pracy oznaczeń oraz obszernej bibliografii (183 pozycje). Zasadnicza część pracy poprzedzona została rozdziałem zatytułowanym „Cel pracy”, w którym jasno został sprecyzowany cel podjętych badań tj. opracowanie procesu wytwarzania niedomieszkowanego i domieszkowanego miedzią tytanianu litu metodą zol-żel, a także analiza wybranych właściwości fizycznych otrzymanych materiałów oraz sformułowano tezy rozprawy doktorskiej. W kolejnych rozdziałach Autor przedstawia: aktualny stan wiedzy dotyczący właściwości oraz metod wytwarzania tytanianu litu, opis metod pomiarowych zastosowanych do analizy właściwości badanych materiałów, opis technologii wytwarzania próbek tytanianu litu (cienkich warstw, proszków oraz próbek domieszkowanych miedzią), wyniki badań właściwości fizycznych otrzymanych materiałów oraz podsumowanie wyników eksperymentalnych. Praca zawiera także streszczenie w języku polskim i angielskim.

We wstępie (rozdział 1) Autor przedstawia aktualny stan wiedzy dotyczący wybranych właściwości tytanianu litu Li-Ti-O, w tym w szczególności opisuje wpływ stechiometrii układu $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ (w zakresie $0 \leq x \leq 1/3$) na jego strukturę, walencyjność jonów tytanu, warunki krystalizacji, właściwości transportu elektrycznego czy też temperaturę przejścia w stan nadprzewodzący. Ponadto, w rozdziale tym omówiono wyniki badań eksperymentalnych prowadzonych przez inne ośrodki naukowe dotyczące wpływu domieszkowania tytanianu litu wybranymi jonami metali na ww. właściwości. oraz omówiono potencjalne możliwości aplikacyjne. Przedstawiono także opis metod wytwarzania tytanianu litu w tym między innymi najczęściej stosowanej metody do otrzymywania tytanianu litu – reakcji w fazie stałej; metoda zol-żel stosowana w pracy do wytworzenia badanych próbek została opisana w dalszej części pracy. Dobór literatury jest właściwy i świadczy o bardzo dobrej orientacji Doktoranta w zakresie realizowanego tematu.

W rozdziale 2 przedstawiono opis stosowanych technik pomiarowych do charakteryzacji badanych próbek tytanianu litu, w tym w szczególności: XRD (dyfrakcji rentgenowskiej), XPS (rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów), SEM (skaningowej mikroskopii elektronowej), spektroskopii impedancyjnej, stałoprądowej metody pomiaru transportu elektrycznego, spektroskopii optycznej oraz niestandardowej metody pomiaru kąta zwilżania badanych próbek cienkowarstwowych. Ta część pracy została opracowana bardzo dobrze i obszernie, i w opinii recenzentki może być przydatna dla studentów zajmujących się badaniami ww. metodami pomiarowymi.

W rozdziale 3 przedstawiono opis metody zol-żel, a także szczegółowy opis procesu wytwarzania próbek tytanianu litu tą metodą, w tym procedury wytwarzania materiału objętościowego (proszki) oraz nanoszenia cienkich warstw. Na uwagę zasługuje dokładny i chronologiczny opis procedury postępowania prowadzącej do określenia optymalnych warunków technologicznych w celu otrzymania próbek o zadowalających parametrach. Do badań w przedstawionej pracy zostały wybrane próbki o stosunku atomów litu do tytanu w zolu równym 0.5, 1, 2 oraz 3 (oznaczone odpowiednio jako I, II, III oraz IV). Opisano także technologię otrzymywania próbek tytanianu litu domieszkowanego miedzią $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ (dla $x = 0.05, 0.1, 0.15$ oraz 0.2) wytwarzanych na bazie materiału o stosunku litu do tytanu równym 2.

Rozdział 4 zawiera obszerny opis wyników badań właściwości cienkich warstw i proszków tytanianu litu otrzymanych metoda zol-żel. W szczególności przedstawiono wyniki badań struktury metodami XRD i XPS, morfologii powierzchni cienkich warstw oraz proszków techniką SEM, właściwości elektrycznych warstw i proszków, właściwości optycznych i hydrofilowych cienkich warstw, a także przedstawiono wpływ domieszkowania tytanianu litu atomami miedzi na ww. właściwości.

W szczególności w rozdziale 4.1 przedstawiono wyniki badań metodą XRD struktury cienkich warstw tytanianu litu nanoszonych na podłoża kwarcowe oraz próbek proszkowych. Stwierdzono, że wytworzone metodą zol-żel próbki są amorficzne. Stwierdzono także, że proces krystalizacji zachodzi w wyniku wygrzewania próbek o odpowiednim składzie (stosunek litu do tytanu w zolu) w odpowiednich warunkach (atmosfera, temperatura i czas wygrzewania). Przedstawione na rys. 4.2–4.5 dyfraktogramy cienkich warstw poddanych procesom wygrzewania ujawniają współlistnienie faz tytanianu litu o strukturze spinelu, ditlenku tytanu o strukturze anastazu, ditlenku tytanu o strukturze rutyłu. Na podstawie analizy wyników stwierdzono, że wygrzewanie warstwy żelowej naniesionej z zolu o atomowym stosunku litu do tytanu 2:1 (próbka III), w optymalnych warunkach (atmosfera argonu, temperatura 550°C i czas wygrzewania 20 h) daje najczystsza fazowo próbkę tytanianu litu odpowiadającą stechiometrii układu $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ (dla $x = 1/3$). Mimo dalszej modyfikacji procesu syntezy nie udało się wytworzyć układu o stałej sieci odpowiadającej literaturowej wartości LiTi_2O_4 . Podobne badania przeprowadzone dla próbek proszkowych pozwoliły na stwierdzenie, że proszki o atomowym stosunku litu do tytanu 2:1 (próbka III) wygrzewane w optymalnych warunkach takich samych jak w przypadku cienkich warstw prowadzą do otrzymania najczystszej fazowo próbki tytanianu litu o strukturze spinelu. Na str. 61 Autor zauważa „...w przypadku cienkich warstw nie wykryto fazy węglanu litu oraz tlenków tytanu innych niż TiO_2 , może się to wiązać ze zbyt małą intensywnością maksimów dyfrakcyjnych a co za tym idzie trudnością w detekcji innych faz.” Wydaje się, że dobrym rozwiązaniem byłoby zwiększenie czasu pomiaru XRD i tym samym ilości zliczeń przy rejestracji w celu zwiększenia intensywności rejestrowanych maksimów dyfrakcyjnych, poprawienia rozdzielczości oraz stosunku sygnału do szumu, jak to zostało wykonane w przypadku rejestracji dyfraktogramów przedstawionych na rys.4.3. Badania walencyjności jonów tytanu i litu w cienkich warstwach oraz próbek proszkowych wykonano metoda XPS. Na podstawie widm XPS (rys. 4.15–4.17) cienkowarstwowych próbek tytanianu litu (próbki I, III i IV) krystalizowanych w optymalnych warunkach wyznaczono wartość uśrednionej walencyjności tytanu na powierzchni warstw, która wynosi: +3.99 (I), +3.95 (III) i +3.90 (IV)

oraz stwierdzono, że największe właściwości adsorpcyjne cząstek H₂O wykazuje warstwa o składzie 2:1 zolu początkowego (próbka III). Badania walencyjności wykonane dla analogicznych próbek proszków (widma XPS przedstawione na rys. 4.18–4.20) prowadzą do zbieżnych wyników z wynikami otrzymanymi w przypadku cienkich warstw. Zastanawiający jest jednak fakt, że zaobserwowana tendencja malejącej uśrednionej walencyjności wraz ze wzrostem stosunku atomów litu do tytanu w badanych próbkach jest odwrotna w stosunku do tendencji zmian opisanej w literaturze. W opinii Autora „jednym z powodów takiego zachowania mogą być defekty struktury, których ilość zwiększa się ze wzrostem ilości litu” – jakiego typu defekty Autor ma na myśli?

W celu określenia morfologii powierzchni cienkich warstw oraz próbek proszkowych tytanianu litu wykonano pomiary metodą SEM (rozdział 4.2). Na rys. 4.21–4.23 przedstawiono obrazy SEM powierzchni cienkich warstw (próbka III) wygrzewanych w optymalnych warunkach w funkcji czasu. Stwierdzono, że wydłużenie czasu wygrzewania prowadzi do wzrostu średniej wielkości porów od około 200 nm przy wygrzewaniu przez 10 h do ponad 500 nm przy wygrzewaniu przez 80 h, przy równoczesnym zwiększaniu średnicy włókien tworzących warstwę (rys. 4.21). Dalszy wzrost temperatury wygrzewania do 600°C skutkował pojawieniem się mikropęknięć w warstwie. Obrazowanie powierzchniowe proszków techniką SEM zostało wykonane dla próbek o różnym stosunku atomów litu do tytanu (próbki I, II, III i IV) wygrzewanych w optymalnych warunkach. Stwierdzono, że próbki wykazują budowę „granulastą”. Ponadto zauważono że wielkość „sferycznych granul” zmniejszała się od około 2 μm (próbka I) do około 0.5 μm (próbka III), w zależności od stosunku atomów litu do tytanu w próbce. Dodatkowo dla niektórych próbek (I lub IV) można rozróżnić dwa rodzaje „granul”, co w przypuszczeniu Autora może mieć związek z dwufazowością badanych materiałów. Stwierdzono również, że wygrzewanie proszku (próbka III) prowadzi do wzrostu wielkości „granul”. Na przedstawionych obrazach SEM proszkowych próbek (rys. 4.22–4.23) widoczny jest charakterystyczny kształt i struktura materiału nazwany przez Autora „strukturą granulastą” utworzoną przez „sferyczne granul”. Jaka zdaniem Autora jest przyczyna tego charakterystycznego kształtu oraz struktury?

W kolejnym rozdziale 4. 3 przedstawiono analizę wyników pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej cienkich warstw i stałoprądowych badań próbek proszkowych. Dla badanych próbek cienkowarstwowych (próbki I, II, III i IV wygrzewane w optymalnych warunkach) stwierdzono wzrost przewodności wraz ze wzrostem temperatury, co jest charakterystyczne dla materiałów półprzewodnikowych (rys. 4.24). Ponadto, na podstawie pomiarów stwierdzono, że najniższą rezystywność wykazuje próbka tytanianu litu charakteryzująca się najczystsza fazowo strukturą (próbka III). Wykonane pomiary rezystancji proszków (próbki I, II, III i IV) w funkcji temperatury (rys. 4.27–4.30) świadczą o zmianie charakteru przewodnictwa w zależności od temperatury (znaczący wzrost oporu w zakresie temperatur 230–280 K), nie stwierdzono natomiast przejścia w stan nadprzewodzący dla żadnej z badanych próbek.

Wyniki badań optycznych cienkich warstw próbek otrzymanych w temperaturze 550°C i wygrzewanych w czasie 10, 20, 40 i 80 h zostały przedstawione w rozdziale 4.4. Na rys. 4.31–4.34 przedstawiono wyniki pomiaru transmisji w zakresie VIS/NIR, zależność współczynnika absorpcji w funkcji energii oraz charakterystyki Tauca dla przejść dozwolonych prostych i skośnych. Na podstawie tych pomiarów wyznaczone zostały: położenie krawędzi absorpcji (305 do 350 nm), współczynnik absorpcji dla 550 nm, wartość energii Urbacha, wartość przerwy energetycznej dla przejść prostych i skośnych dla próbek nie poddanych procesowi wygrzewania oraz wygrzewanych. Wyniki te przedstawiono w funkcji czasu krystalizacji na rys. 4.35 i 4.36. Do przedstawienia tych wyników mam zastrzeżenie – łączenie punktów na wykresach jest uzasadnione jedynie wtedy gdy ma służyć lepszej wizualizacji charakterystyki lub gdy zaproponowany jest teoretyczny przebieg zależności, w powyższym przypadku jest to zabieg zbędny.

W rozdziale 4. 6 przedstawiono wyniki pomiarów kąta zwilżania cienkich warstw/stwierdzono m. in., że hydrofilowość powierzchni badanych próbek wzrasta wraz ze wzrostem czasu wygrzewania.

W kolejnym rozdziale 4.7 przedstawiono wyniki badań wpływu domieszkowania atomami miedzi cienkich warstw i proszków tytanianu litu na strukturę, walencyjność, właściwości elektryczne i optyczne, a także morfologie powierzchni cienkich warstw i proszków. Domieszkowane miedzią próbki $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$ oraz 0.2) zostały wytworzone na bazie materiału o stosunku atomów litu do tytanu równym 2 (próbka III). Na podstawie badań metodą XRD stwierdzono, że domieszkowanie próbek tytanianu litu na niskim poziomie ($x = 0.05$ oraz 0.1) nie ma wpływu na strukturę badanych warstw (otrzymano jednofazowy materiał o strukturze spinelu). Na podstawie badań metodą XRD obliczono odległości międzypłaszczyznowe i stałą sieci komórki elementarnej oraz średnia wielkość krystalitów próbek $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$. Podobne badania strukturalne wykonane dla proszków $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ dały wyniki zbieżne z wynikami otrzymanymi dla cienkich warstw. Na podstawie pomiarów XPS proszkowych próbek $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ nie stwierdzono zmiany uśrednionej walencyjności tytanu, potwierdzona została natomiast obecność w strukturze jonów miedzi o walencyjności $+2$. Podobnie jak dla niedomieszkowanych próbek tytanianu litu na powierzchni badanych materiałów stwierdzono obecność zaadsorbowanej wody. Ponadto, przy domieszkowaniu miedzią tytanu litu na niskim poziomie ($x = 0.05, 0.1$) otrzymano jednofazowy materiał, a badania XPS potwierdziły obecność dwuwartościowych jonów miedzi. Na podstawie badań SEM powierzchni cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ stwierdzono, niewielkie zmiany wielkości porów dla próbek domieszkowanych na niskim poziomie ($x = 0.05, 0.1$) w stosunku do próbek niedomieszkowanych lub w większym stopniu domieszkowanych. W przypadku próbek proszków $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ stwierdzono istotny wpływ domieszki miedzi na morfologię; na obrazach SEM domieszkowanych próbek widoczne są struktury o nieregularnych kształtach, znacznie większe niż w przypadku niedomieszkowanych próbek, a na podstawie pomiarów EDX stwierdzono, że mniejsze „granule” zawierają nieznacznie więcej miedzi. Jaka zdaniem Autora jest przyczyna tak radykalnej zmiany morfologii/struktury proszków tytanianu litu domieszkowanego miedzią? Ponadto, na podstawie wykonanych pomiarów stwierdzono, że domieszkowanie miedzią tytanianu litu ma niewielki wpływ na właściwości elektryczne i optyczne w zakresie wykonanych badań. W przypadku próbek $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ nie przedstawiono wykresów rezystancji w funkcji temperatury. Czy pomiary takie zostały wykonane?/na str. 5 Autor pisze, że „wykonane próbki niedomieszkowanego jak i domieszkowanego miedzią tytanianu litu nie wykazały przejścia nadprzewodzącego.”

W rozdziale 5. podsumowano otrzymane wyniki oraz zweryfikowano realizację tez badawczych stanowiących integralną i zasadniczą część przedłożonej rozprawy doktorskiej.

Struktura i kompozycja pracy jest dobrze przemyślana. Praca została zredagowana bardzo starannie i poza nielicznymi wyjątkami pozbawiona jest edytorskich błędów, zauważono jedynie kilka nieścisłości terminologicznych.

Analizując powyżej opisaną zawartość rozprawy doktorskiej pragnę zwrócić uwagę na nowatorskie i oryginalne podejście do podjętego tematu. Na wysokie uznanie zasługuje zaproponowanie i opracowanie optymalnych warunków do otrzymywania próbek cienkowarstwowych oraz proszków tytanianu litu metodą zol-żel, znaną aczkolwiek nie stosowaną do tej pory na szeroką skalę, do otrzymywania tego materiału. Także zastosowanie wielu zaawansowanych technik pomiarowych, których dobór podyktowany był zbadaniem wybranych właściwości fizycznych otrzymanych materiałów w celu uzyskania próbek o pożądanym i dobrze zaprojektowanym właściwościach, świadczy o celowym i dobrze ukierunkowanym działaniu Doktoranta. Temat podjęty w pracy okazał się zatem wyzwaniem zarówno technologicznym jak i badawczym, z którym Doktorant znakomicie sobie poradził.

Ponadto, do przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej załączono „Streszczenie rozprawy doktorskiej”, w którym zawarto między innymi dorobek naukowy Doktoranta, na który składa się 8 prac opublikowanych w czasopismach z listy *Journal of Citation Report (JCR)*, 16 innych publikacji recenzowanych oraz 18 prezentacji na konferencjach międzynarodowych w tym 7 prezentacji ustnych oraz 11 prezentacji w formie posteru. Na szczególne wyróżnienie zasługują prace związane z tematem rozprawy doktorskiej, w której mgr inż. Marcin Łapiński jest pierwszym autorem, zamieszczone w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym:

1. Łapiński M., Kościelska B., Winiarski A., Sadowski W., *Acta Physica Polonica A* 126 (2014) 107–110.
2. Łapiński M., Kościelska B., A. Sadowski W., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74 (2012) 575–578.
3. Łapiński M., Kościelska B., A. Sadowski W., *Journal of Alloys and Compounds* 536 (2012) 30–32.

Reasumując pragnę podkreślić, że przedstawiona do recenzji praca zawiera bardzo obszerny materiał badawczy będący wynikiem pracochłonnych działań technologicznych i pomiarowych. W podsumowaniu pracy Doktorant przedstawia wnioski, które dowodzą, że założone cele pracy zostały osiągnięte. Biorąc pod uwagę przedstawione powyżej nieliczne uwagi pracę oceniam bardzo pozytywnie a podjętą tematyką za bardzo istotną i będę wnioskować o wyróżnienie rozprawy.

W związku z powyższym, z przekonaniem mogę stwierdzić, że przedstawiona do recenzji rozprawa w pełni spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim w ramach Ustawy z dnia 18 marca 2011 roku o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym i wnoszę o dopuszczenie Pana mgra inż. Marcina Łapińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dobrośława Kasprówicz