

Politechnika Gdańska
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Katedra Fizyki Ciała Stałego

Streszczenie rozprawy doktorskiej

STRUKTURA I TRANSPORT ELEKTRYCZNY UKŁADU Li-Ti-O

mgr inż. Marcin Łapiński

promotor
dr hab. inż. Barbara Kościelska

Gdańsk 2015

Spis treści

1.	Wprowadzenie	3
2.	Tezy rozprawy doktorskiej	3
3.	Struktura rozprawy	4
4.	Materiały i techniki badawcze	4
5.	Podsumowanie badań	5
6.	Dorobek naukowy autora.....	6
6.1	Artykuły opublikowane w czasopismach z listy JournalCitation Report	6
6.2	Inne publikacje recenzowane	7
6.3	Wystąpienia konferencyjne	8

1. Wprowadzenie

Tytanian litu $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1/3$) jest tlenkiem, który dzięki swym unikalnym właściwościom, od połowy lat 70, pozostaje źródłem zainteresowania i obiektem badań naukowców. Oprócz nadprzewodnictwa, odkrytego przez Johnstona w tytanianie litu w 1973, wyróżniają go ciekawe właściwości elektrochemiczne oraz fotokatalityczne, umożliwiające szereg praktycznych zastosowań. Ostatnie badania pokazują, że tytanian litu jest wyjątkowo atrakcyjny ze względu na możliwość użycia go jako materiału anodowego w bateriach litowo-jonowych. Przedstawiona rozprawa zawiera opis metody wytwarzania oraz wyniki badań strukturalnych oraz elektrycznych, optycznych i morfologii powierzchni tego związku. Próbki tytanianu litu wytworzono metodą zol – żel.

2. Tezy rozprawy doktorskiej

Celem badań wykonywanych w ramach realizacji pracy doktorskiej było wytworzenie niedomieszkowanego i domieszkowanego miedzią tytanianu litu za pomocą metody zol – żel.

Na wstępnym etapie realizacji pracy postawiono następujące tezy badawcze:

- 1 Możliwe jest wykonanie tytanianu litu metodą zol – żel.
- 2 Zastosowanie metody zol – żel umożliwi precyzyjne zmiany stechiometrii tytanianu litu oraz jego domieszkowanie.
- 3 Zmiany stechiometrii związku oraz jego domieszkowanie wpływają na strukturę, parametry optyczne i elektryczne związku.

3. Struktura rozprawy

Rozprawa składa się z ośmiu rozdziałów zawartych na 119 stronach. Ponadto do rozprawy dołączono streszczenia w języku polskim oraz angielskim. Rozprawa zawiera 73 rysunki, 12 tabel oraz 183 pozycji bibliograficznych.

W rozdziale 1 dokonano przeglądu literaturowy na temat tytanianu litu. Opisano podstawowe właściwości materiału oraz jego zastosowania. Przedstawiono również najpopularniejsze metody wytwarzania tytanianu litu. Rozdział 2 zawiera opis metod badawczych użytych do charakteryzacji materiału, podczas gdy w rozdziale 3 opisano metodę zol – żel i procedurę wytwarzania próbek. Wyniki badań przedstawiono w rozdziale 4. W podrozdziale 4.1 zaprezentowano i omówiono wyniki badań strukturalnych cienkich warstw i proszków. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono wyniki analizy powierzchni wytworzonych próbek (4.2) a także wyniki i analizę pomiarów właściwości elektrycznych (4.3) i optycznych (4.4). W podrozdziale 4.5 omówiono wyniki pomiarów właściwości hydrofobowych powierzchni cienkich warstw. Rezultaty pomiarów cienkich warstw i proszków tytanianu litu domieszkowanego miedzią zebrano w rozdziale 4.6. Omówiono wyniki pomiarów struktury, morfologii powierzchni oraz właściwości elektrycznych i optycznych domieszkowanego tytanianu litu. W rozdziale 5 dokonano podsumowania pracy. W kolejnych rozdziałach zamieszczono spisy literatury, tabel i rysunków.

4. Materiały i techniki badawcze

W badaniach przeprowadzony na potrzeby przedłożonej rozprawy doktorskiej wytworzono tytanian litu oraz domieszkowany miedzią tytanian litu. Badane próbki, zarówno materiału objętościowego, jak i cienkie warstwy wykonano metodą zol – żel. Do analizy właściwości wytworzonego materiału zastosowano następujące techniki badawcze:

- dyfrakcję rentgenowską,
- rentgenowską spektroskopię elektronów,
- skaningową mikroskopię elektronową,

- spektroskopię z dyspersją energii w zakresie promieniowania rentgenowskiego,
- spektroskopię impedancyjną,
- czteroelektrodowe pomiary rezystancji,
- spektroskopię optyczną,
- pomiary kąta zwilżania metodą kropli siedzącej.

W rozprawie zaprezentowano analizę wszystkich pomiarów wykonanych za pomocą wymienionych technik. Analiza ta pozwoliła na uzyskanie informacji na temat struktury, morfologii powierzchni oraz właściwości elektrycznych i optycznych tytanianu litu i tytanianu litu domieszkowanego miedzią.

5. Podsumowanie badań

W przedłożonej pracy skupiono się na opracowaniu procesu wytwarzania tytanianu litu metodą zol – żel oraz jego optymalizacji, a także na analizie struktury, morfologii powierzchni, właściwości elektrycznych i optycznych oraz hydrofobowych materiału. Kompleksowo zbadano wpływ parametrów wytwarzania tytanianu litu na jego strukturę. Badania te pozwoliły wybrać optymalne warunki do wytworzenia jednofazowych próbek tytanianu litu. Na podstawie wyników badań obliczono stałą sieci krystalicznej oraz średni rozmiar krystalitów. Przeanalizowano również wpływ warunków wytwarzania i składu próbek na ich morfologię powierzchni oraz właściwości elektryczne i optyczne. W przypadku cienkich warstw dodatkowo zbadano wpływ parametrów wytwarzania na właściwości hydrofobowe. Wykonane badania pozwoliły wybrać materiał bazowy do wprowadzenia domieszki do materiału. Z sukcesem wykonano próbki tytanianu litu domieszkowane miedzią, które, podobnie jak próbki niedomieszkowane, zostały poddane kompleksowym badaniom.

6. Dorobek naukowy autora

6.1 Artykuły opublikowane w czasopismach z listy Journal Citation Report

1. Przesniak-Welenc M., **Łapiński M.**, Lewandowski T., Koscielska B., Wicikowski L. Sadowski W., The influence of thermal conditions on V₂O₅ nanostructures prepared by sol-gel method, Journal of Nanomaterials (2015) – w druku
2. **Łapiński M.**, Kościelska B., Winiarski A., Sadowski W., XPS study of superconducting LiTi₂O₄ and LiTi_{2-x}Cu_xO₄ sol-gel derived powders and thin films, Acta Physica Polonica A 126 (2014) 107-110
3. **Łapiński M.**, Kościelska B., Sadowski W., The study of structure and surface morphology of lithium titanate sol-gel derived thin films, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 74 (2013) 575-578
4. **Łapiński M.**, Kościelska B., Sadowski W. Structural and optical investigations of sol-gel derived lithium titanate thin films; Journal of Alloys and Compounds 536 (2012) 30-32
5. Kościelska B., Yuzepovich O.I., Bengus S.V., Winiarski A., Sadowski W., **Łapiński M.**, Superconducting properties of VN-SiO₂ sol-gel derived thin films, Acta Physica Polonica A, 121 (2012) 832-835
6. Górnicka B., Mazur M., Sieradzka K, Prociów E., **Łapiński M.**, Antistatic properties of nanofilled coatings, Acta Physica Polonica A, 117 (2010) 869-872
7. Domaradzki J., Prociów E., Kaczmarek D., Wojcieszak D., Gatner D., **Łapiński M.**, Gasochromic effect in nanocrystalline TiO₂ thin films doped with Ta and Pd, Acta Physica Polonica. A, 116 (2009) 126 – 128
8. Sieradzka K., Domaradzki J., Prociów E., Mazur M., **Łapiński M.**, Properties of nanocrystalline TiO₂:V thin films as a transparent semiconducting oxides, Acta Physica Polonica. A 116 (2009) 33-35
9. Domaradzki J., Kaczmarek D., Prociów E., Wojcieszak D., Sieradzka K., Mazur M., **Łapiński M.**, Study of structural and optical properties of TiO₂:Tb thin films prepared by high energy reactive magnetron sputtering method, Optica Applicata, 39 (2009) 815-823

6.2 Inne publikacje recenzowane

- 1 Bojarska A., **Łapiński M.**, :Wpływ warunków syntezy na strukturę nanokrystalicznych proszków LiTi_2O_4 , Młodzi naukowcy dla polskiej nauki. cz. IV Nauki inżynieryjne. T. I, Creativetime, 2012. - s. 11-16;
- 2 **Łapiński M.**, Bojarska A., Preparation and structure of nanocrystalline sol-gel derived lithium titanate powder” Advances in Chemical and Mechanical Engineering. - vol. I/II, 2012. - s. 315-317;
- 3 Bojarska A., Kulczykowski M., **Łapiński M.**, Wytwarzanie cienkich warstw azotku wanadu metodą termicznego azotowania tlenku wanadu, Nowe trendy w naukach inżynieryjnych 2, T. II (2012) s. 49-12;
- 4 Kościelska B., **Łapiński M.**, Sadowski W., Dęby M., “Structure of sol-gel derived Nb_2O_5 films for active coating devices”, Photonics Letters of Poland. - vol. 3 (2011), s. 61-63;
- 5 **Łapiński M.**, Domaradzki J., Kaczmarek D., Prociów E., Sieradzka K., Mazur M.: Badanie właściwości elektrycznych powłok optycznych wytwarzanych metodą rozpylania magnetronowego, I Sympozjum : Fotowoltaika i Transparentna Elektronika - perspektywy rozwoju : referaty plenarne, s. 31-38;
- 6 Mazur M., Domaradzki J., Kaczmarek D., **Łapiński M.**, Wojcieszak D., Karnicka M., Bieliński Ł.; Wpływ wilgotności na właściwości antystatyczne pokryć optycznych XXIX konferencja elektroniki i telekomunikacji studentów i młodych pracowników nauki, SECON 2010;
- 7 Prociów E., **Łapiński M.**, Zieliński M., Kaczmarek D., Domaradzki J., Sieradzka K., Mazur M., Gawor T., Badanie właściwości elektrycznych w warunkach starzenia termicznego tlenków metali do zastosowań w czujnikach, XXIX konferencja elektroniki i telekomunikacji studentów i młodych pracowników nauki, SECON 2010;
- 8 Prociów E. **Łapiński M.**, Domaradzki J., Wojcieszak D., Sieradzka K., Berlicki T., Mobility measurements in oxide semiconductors, 33 International Conference of IMAPS - CPMT IEEE Poland, s. 291-294;
- 9 Górnicka B., Sieradzka K., Domaradzki J., **Łapiński M.**: Electrical properties of polymer coatings modified with nanoadditives, Proceedings of 2009 International Students and Young Scientists Workshop "Photonics and Microsystems", s. 21-24;
- 10 Mazur M., Sieradzka K., Domaradzki J., **Łapiński M.**, Górnicka B., Zieliński M.: Study of antistatic properties of $\text{TiO}_2:\text{Tb}$ and $\text{TiO}_2:(\text{Tb},\text{Pd})$ thin films obtained by

- magnetron sputtering process, Proceedings of 2009 International Students and Young Scientists Workshop "Photonics and Microsystems", s. 59-63;
- 11 Wojcieszak D., Domaradzki J., Kaczmarek D., Mazur M., **Łapiński M.**, Zieliński M.: Influence of Tb-dopant on water adsorption and wettability of TiO₂ thin films, Proceedings of 2009 International Students and Young Scientists Workshop "Photonics and Microsystems", s. 80-83;
 - 12 **Łapiński Marcin**, Domaradzki J., Prociów E., Sieradzka K., Górnicka B.: Electrical and optical characterization of ITO thin films, Proceedings of 2009 International Students and Young Scientists Workshop "Photonics and Microsystems", s. 52-55;
 - 13 Górnicka B., Mazur M., **Łapiński M.**: Ocena degradacji cieplnej powłok metodami termoanalitycznymi, Komputerowe wspomaganie badań naukowych XVI, Prace Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego seria B, nr 215, s. 137-144;
 - 14 **Łapiński M.**, Domaradzki J., Berlicki T., Górnicka B.: Zautomatyzowane pomiary rezystywności i ruchliwości w tlenkach półprzewodnikowych SnO₂, Komputerowe wspomaganie badań naukowych XVI, Prace Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego seria B, nr 215, s. 145-151;
 - 15 Wojcieszak D., Kaczmarek D., Domaradzki J., **Łapiński M.**, Górnicka B.: Opis metody określania stopnia zwilżalności powierzchni cienkich warstw na przykładzie TiO₂, Komputerowe wspomaganie badań naukowych XVI, Prace Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego seria B, nr 215, s. 101-105;
 - 16 Sieradzka K., Adamiak B., Domaradzki J., **Łapiński M.**, Górnicka B.: Badanie właściwości fotoelektrycznych cienkich warstw tlenków TiO₂:V na zautomatyzowanym stanowisku dla metody OBIC, Komputerowe wspomaganie badań naukowych XVI, Prace Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego seria B, nr 215, s. 93-99;

6.3 Wystąpienia konferencyjne

1. "Vanadium oxide nanostructures prepared by sol-gel method", The 11th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'14, Camerino, Włochy 1 - 5 września 2014, Camerino – prezentacja plakatowa;
2. "AC electrical transport of V₂O₅ nanorods prepared by sol - gel method", International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Gdańsk, 25 - 29 czerwca 2014 – prezentacja plakatowa;

3. "Structure investigations of lithium titanate spinel oxide ceramics prepared by sol-gel method", The Conference for Young Scientists in Ceramics (The Tenth Students' Meeting - SM-2013, and The Third ESR Workshop, COST MP0904, s. 37, Nowy Sad, Serbia, 6 - 9 listopada 2013 – komunikat ustny;
4. "XPS study of superconducting LiTi_2O_4 and $\text{LiTi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ sol-gel derived powders and thin films XVI National Conference on Superconductivity" Zakopane, 7 - 12 października 2013 – prezentacja plakatowa;
5. Preparation and structure of nanocrystalline sol-gel derived lithium titanate powder, 15th International Summer School on Crystal Growth, Gdańsk 4 - 10 sierpnia 2013 – prezentacja plakatowa;
6. „Nanostruktura tlenków V_xO_y otrzymanych metodą zol-żel”, Krajowa Konferencja Nanotechnologii, Szczecin, 9-12 lipca 2013 – prezentacja plakatowa;
7. "Preparation and structure of nanocrystalline sol-gel derived Cu doped LiTi_2O_4 powders", BioTech Conference, Sopot 28 – 29 czerwca 2013 – komunikat ustny;
8. "Effect of manufacturing parameters on the structure of nanocrystalline LiTi_2O_4 - TiO_2 powder"– VIII Summer School for Graduate Students „ Interfacial Phenomena in Theory and Practice”, Sudomie 23-28 czerwca 2013 – komunikat ustny; „Metoda zol – żel, jako metoda wytwarzania nadprzewodnika LiTi_2O_4 domieszkowanego Cu”, Konferencja młodych naukowców „Wpływ Młodych Naukowców na Osiągnięcia Polskiej Nauki, IV Edycja”, Gdańsk 14 kwietnia 2013 – komunikat ustny;
9. „Wpływ warunków krystalizacji na morfologię powierzchni cienkich warstw V_2O_5 otrzymanych metodą zol – żel”, VII Sympozium STM/AFM, Zakopane 28 listopada – 2 grudnia 2012 – prezentacja plakatowa;
10. „Structural investigations of lithium titanate spinel oxide nanopowder prepared by low temperature method”, The 9th Conference of Functional and Nanostructured Nanomaterials, Aegina Island, Grecja, 23 - 27 września 2012 – prezentacja plakatowa;
11. "Effect of manufacturing parameters on the structure of nanocrystalline LiTi_2O_4 - TiO_2 powder", Interfacial Phenomena in Theory and Practise": VII Summer School for Graduate Students, Sudomie, 24 - 30 czerwca 2012 – wystąpienie ustne;
12. "Preparation and structure of nanocrystalline sol-gel derived lithium titanate powder", 15th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers

- "Advances in Chemical and Mechanical Engineering", Gdańsk, 16 -19 maja 2012 – wystąpienie ustne;
13. „Effect of deposition parameters on the structure of nanocrystalline sol-gel derived lithium titanate thin films”, E-MRS 2011 Fall Meeting, Warszawa, 19 - 23 września 2011 – prezentacja plakatowa;
 14. „Influence of oxygen partial pressure on the optical properties of vanadium oxide thin films”, Functional and Nanostructured Materials FNMA'11, Szczecin, 6-9 września 2011 – prezentacja plakatowa;
 15. „Structural investigations of sol-gel derived lithium titanate thin films”, Functional and Nanostructured Materials FNMA'11, Szczecin, 6-9 września 2011 – prezentacja plakatowa;
 16. „Wpływ czasu wygrzewania na strukturę nanokrystalicznych cienkich warstw tytanianu litu wytwarzanych metodą zol-żel”, V Krajowa Konferencja Nanotechnologii NANO 2011, Gdańsk, 3-7 lipca 2011 – prezentacja plakatowa;
 17. „Characterisation of TiO₂:V thin film as transparent oxide semiconductor”, 5th workshop on advanced nanomaterials, Cottbus, Niemcy 20-22 maja 2010 – komunikat ustny;
 18. “Electrical and optical characterization of ITO thin films”, International Students and Young Scientists Workshop "Photonics and Microsystems”, Wernigerde, Niemcy, 25 – 27 czerwca 2009 – komunikat ustny;