

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

Rozprawa doktorska

STRUKTURA I TRANSPORT ELEKTRYCZNY UKŁADU Li-Ti-O

mgr inż. Marcin Łapiński

promotor
dr hab. inż. Barbara Kościelska

Gdańsk 2015

Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi, Pani dr hab. inż. Barbarze Kościelskiej oraz Panu prof. dr hab. inż. Wojciechowi Sadowskiemu za przekazaną wiedzę, okazywaną cierpliwość i wszelką pomoc w realizacji tej pracy. Pragnę również podziękować Panu mgr Witłodowi Lizakowi oraz Paniom mgr inż. Marcie Prześniak i Natalii Szreder za pomoc i wiele cennych wskazówek, które przyczyniły się do powstania tej pracy.

Spis treści

Spis treści.....	3
Streszczenie	5
Abstract.....	7
Cel pracy.....	8
Spis ważniejszych oznaczeń.....	10
1. Wstęp.....	11
1.1 Analiza wybranych właściwości tytanianu litu.....	12
1.1.1 Struktura.....	12
1.1.2 Właściwości elektryczne	16
1.1.3 Wpływ domieszkowania na wybrane właściwości tytanianu litu.....	20
1.1.4 Właściwości optyczne	21
1.2 Zastosowanie tytanianu litu	21
1.3 Przegląd metod wytwarzania tytanianu litu.....	22
2. Opis metod pomiarowych, wykorzystanych do analizowania właściwości wytworzonych próbek.....	25
2.1 Badania struktury	25
2.1.1 Dyfrakcja rentgenowska (X-ray diffraction, XRD)	25
2.1.2. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS)	27
2.2 Pomiary właściwości elektrycznych.....	28
2.2.1 Pomiary stałoprądowe	28
2.2.2 Spektroskopia impedancyjna.....	31
2.3 Pomiary grubości i właściwości optycznych cienkich warstw	33
2.4 Analiza powierzchni	37
2.4.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa (Scanning electron microscopy, SEM). ..	37
2.4.2 Pomiar kąta zwilżania	38
3. Opis procesu wytwarzania próbek tytanianu litu metodą zol-żel.....	41
3.1 Metoda zol-żel	41
3.2 Opis procedury nanoszenia cienkich warstw tytanianu litu i wytwarzania materiału objętościowego	44
3.3 Domieszkowanie tytanianu litu	49

4. Właściwości cienkich warstw i proszków tytanianu litu na przykładzie próbek wytworzonych metodą zol-żel.....	51
4.1 Struktura wytworzonego materiału.....	51
4.1.1 Wyniki pomiarów metodą XRD	51
4.1.1.a Cienkie warstwy	51
4.1.1.b Proszki	57
4.1.2 Wyniki pomiarów metodą XPS.....	64
4.1.2.a Cienkie warstwy	64
4.1.2.b Proszki	66
4.2 Analiza morfologii powierzchni wytworzonych próbek	68
4.2.1 Cienkie warstwy.....	68
4.2.2 Proszki.....	71
4.3 Właściwości elektryczne cienkich warstw i materiału objętościowego	73
4.3.1 Cienkie warstwy.....	73
4.3.2 Proszki.....	77
4.4 Właściwości optyczne cienkich warstw	80
4.5 Pomiar kąta zwilżania cienkich warstw.....	83
4.6 Wpływ domieszkowania na właściwości tytanianu litu	84
4.6.1 Struktura.....	84
4.6.1.a Cienkie warstwy	85
4.6.1.b Proszki	86
4.6.2 Analiza morfologii powierzchni.....	90
4.6.2.a Cienkie warstwy	90
4.6.4.b Proszki	92
4.6.3 Właściwości elektryczne	93
4.6.4 Właściwości optyczne	96
5. Podsumowanie.....	99
5.1 Realizacja tez badawczych	99
5.2. Podsumowanie wyników	100
6. Spis literatury.....	102
7. Spis tabel	112
8. Spis rysunków	113

Streszczenie

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. Jedną z najciekawszych właściwości tego związku jest przejście w stan nadprzewodzący poniżej temperatury około 13 K i jej silna zależność od stechiometrii układu. Oprócz nadprzewodnictwa wyróżniają go ciekawe właściwości elektrochemiczne oraz fotokatalityczne, które umożliwiają 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. Związek ten jest wytwarzany głównie przy użyciu metody reakcji w fazie stałej. Alternatywą metodą może być synteza zol – żel, która charakteryzuje się wykorzystaniem prostej aparatury oraz nieskomplikowanym procesem wytwarzania, dającym duże możliwości modyfikacji materiału. Jedną z nich jest możliwość wprowadzenia domieszki zmieniającej właściwości związku.

W niniejszej pracy podjęto próbę wytworzenia metodą zol-żel tytanianu litu oraz tytanianu litu domieszkowanego miedzią. Zbadano strukturę, właściwości elektryczne, optyczne oraz morfologię powierzchni cienkich warstw i próbek objętościowych wytworzonego materiału. Zauważono, że w celu uzyskania jednofazowych próbek tytanianu litu konieczne jest czterokrotne zwiększenie ilości prekursora litowego w zolu, niż wynikałoby to ze stechiometrii układu. Na podstawie wyników badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej obliczono średnią wielkość krystalitów oraz parametry komórki elementarnej wytworzonego materiału. Wykonane próbki, zarówno niedomieszkowanego tytanianu litu, jak i materiału domieszkowanego miedzią nie wykazały przejścia nadprzewodzącego, co wytłumaczone zostało niewielkimi odstępstwami od stechiometrii układu. Odchylenie od stechiometrii było także zauważalne podczas pomiarów metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. W przypadku cienkich warstw zbadano również wpływ warunków krystalizacji na ich parametry optyczne. Obliczono wartość optycznej przerwy energetycznej oraz energii Urbacha. Dodatkowo wykonano badania właściwości hydrofobowych warstw, a wyniki eksperymentu skorelowano z morfologią powierzchni obserwowaną mikroskopem elektronowym.

Wydaje się, że zaproponowana metoda wytwarzania tytanianu litu może być z sukcesem stosowana do produkcji materiału. Badania pokazały, że metoda zol – żel

w nieskomplikowany sposób pozwala na domieszkowanie tytanianu litu. Łatwość i niskie koszty procesu wytwarzania, a także możliwość nanoszenia cienkich warstw czynią z metody zol – żel atrakcyjną alternatywę dla najpopularniejszego sposobu produkcji tytanianu litu – reakcji w fazie stałej.

Abstract

Lithium titanate ($\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ where $0 \leq x \leq 1/3$) spinel oxide has been a subject of wide investigations since the 70s when Johnson et al. reported a superconducting properties of $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ structure. Transition temperature is strongly correlated with stoichiometry of this system and for $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ where $x = 0$ is equal 13 K. On the other hand due to its interesting electrochemical and photocatalytic properties lithium titanate can be use in a various applications. Recent studies have shown that lithium titanate is very attractive as a material for electrodes in a lithium – ion batteries.

One of the most popular method of production of lithium titanate is solid state reaction. However sol – gel method can be used as an alternative method. This method seems to be very fast, easy and low cost process. Due to its high controllability sol – gel method gives a possibility of producing materials with precisely defined both, stoichiometry and amount of dopants.

This work is focused on manufacture of lithium titanate and copper doped lithium titanate by sol – gel method. Structure, electrical, optical properties and morphology of manufactured thin films and bulk samples have been studied. Single phase lithium titanate samples were obtained for Li/Ti ratio equal 2, what is four times more than ratio in final material. On the basis of X-Ray diffraction method results, the average crystal sizes and lattice parameters have been calculated. In electrical measurements results of undoped and doped samples superconducting transition cannot be found. It could be caused by nonstoichiometric composition of samples what was observed in X-Ray photoelectron spectroscopy measurements. Additionally optical parameters of thin films have been investigated Optical band gap and Urbach energy have been calculated. Results of wettability studies of thin films were correlated with surface morphology. Morphology has been scanned by scanning electron microscope.

Presented work shows that sol – gel method could be successfully used to synthesis material. Studies have shown that this method is suitable for doping lithium titanate. Non complicated procedure, low costs of manufacturing and ability to produce thin films makes sol – gel process a good alternative method for the most popular method of manufacturing of lithium titanate - solid state reaction.

Cel pracy

Materiały tlenkowe są grupą związków, które dzięki swoim różnorodnym właściwościom mają wiele praktycznych zastosowań. Wśród wielu tlenków metali na szczególną uwagę zasługują tlenki litowo - tytanowe. Związki te wykazują niezwykle interesujące właściwości elektryczne poprzez występowanie przejścia nadprzewodzącego, a także możliwość zastosowania jako elektrod do baterii litowo – jonowych.

Tlenki litowo – tytanowe wytwarza się zwykle metodą reakcji w fazie stałej. Jednakże interesującą metodą wytwarzania możliwą do wykorzystania w przypadku tlenków metali jest metoda zol żel, która umożliwia wytwarzanie zarówno materiału objętościowego jak i cienkich warstw. Jest to stosunkowo szybka i niskokosztowa metoda produkcji nanomateriałów o dużej czystości, jednak do chwili obecnej nie była szeroko używana do wytwarzania tytanianu litu. Znanych jest zaledwie kilka prac naukowych poświęconych wytwarzaniu i analizie tytanu litu syntezowanemu tą metodą.

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.

Pierwszym z dwóch głównych celów pracy było opracowanie procesu wytwarzania tytanianu litu metodą zol – żel oraz jego optymalizacja. W sposób eksperymentalny dobrano optymalny stosunek prekursorów oraz temperaturę i czas wygrzewania, tak aby uzyskać jednofazowe próbki tytanianu litu o strukturze spinelu. Kolejnym z zadań było zoptymalizowanie procedury umożliwiającej wytworzenie materiału domieszkowanego miedzią. Ze względu na ubogie dane literaturowe opisujące wytwarzanie tytanianu litu metodą zol – żel w sposób szczególny skupiono się na zbadaniu wpływu parametrów wytwarzania na strukturę materiału.

Drugim celem pracy była analiza struktury i właściwości transportu elektrycznego wytworzonych próbek. Analiza właściwości optycznych cienkich warstw była pierwszym tak szczegółowym opisem dotyczącym tytanianu litu. Również analiza właściwości

elektrycznych i mechanizmów transportu elektrycznego w tytanianie litu, wobec małej ilości prac naukowych opisujących to zagadnienie ma pionierski charakter.

Spis ważniejszych oznaczeń

B – poszerzenie linii dyfrakcyjnej w połowie wysokości,

ΔE – energia aktywacji,

d – grubość próbki,

d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa płaszczyzn oznaczonych wskaźnikami Millera hkl,

D – średnia wielkość krystalitów,

EDX – *ang.* Energy dispersive X-ray spectroscopy, spektroskopia z dyspersją energii w zakresie promieniowania rentgenowskiego

h – stała Plancka,

k – stała Boltzmana,

SEM – *ang.* Scanning electron microscopy, skaningowa mikroskopia elektronowa,

T – temperatura,

XPS – *ang.* X-Ray photoelectron spectroscopy, rentgenowska spektroskopia fotoelektronów,

XRD – *ang.* X-ray diffraction Dyfrakcja rentgenowska,

Z – impedancja,

α - współczynnik absorpcji światła,

λ – długość fali,

ν – częstość promieniowania elektromagnetycznego

σ - przewodność

1. Wstęp

Intensywny rozwój różnych gałęzi techniki, a w szczególności poszukiwanie nowych źródeł energii oraz bardziej wydajnych sposobów jej przesyłania i gromadzenia, miniaturyzacja i zwiększająca się wydajność urządzeń elektronicznych czy prace nad inteligentnymi materiałami sprawiają, że uwaga wielu naukowców skupiona jest na poszukiwaniu nowych materiałów o ściśle zdefiniowanych właściwościach. Modyfikuje się także parametry już znanych związków, na przykład poprzez domieszkowanie albo zmianę parametrów wytwarzania. Wiele badań ma na celu udoskonalenie procesu produkcji, co pozwoliłoby obniżyć koszty a także wyeliminować zagrożenia dla środowiska. Można zauważyć, że na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat, wysiłek badaczy, zajmujących się szeroko pojętą inżynierią materiałową, w dużej mierze skupia się na tlenkach metali [1]. Dzięki swoim różnorodnym właściwościom, tlenki w formie krystalicznej oraz amorficznej znajdują zastosowanie w wielu gałęziach techniki, takich jak na przykład elektronika [2 - 4], optoelektronika [5, 6], aplikacje katalityczne [7, 8], czy czujniki gazu [9, 10]. Osobną grupę stanowią zastosowania związane z wytwarzaniem energii elektrycznej i jej gromadzeniem. To głównie dzięki dynamicznie rozwijającemu się sektorowi energii odnawialnej, badania nad materiałami tlenkowymi zostały jeszcze bardziej zintensyfikowane [11, 12].

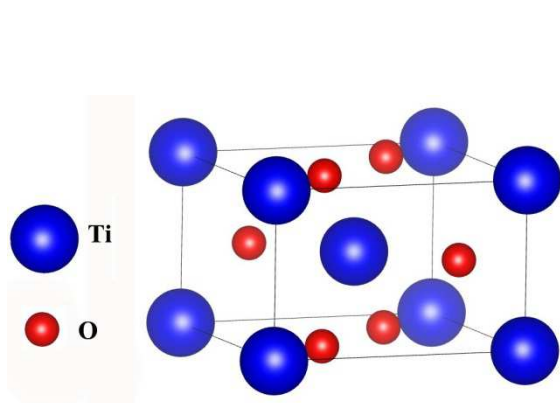
Wśród całej gamy materiałów tlenkowych, na szczególną uwagę zasługują tlenki o dużej przezroczystości w zakresie światła widzialnego, a jednocześnie w temperaturze pokojowej będące elektrycznymi przewodnikami albo półprzewodnikami [13 - 16]. Jeszcze ciekawsze wydają się tlenki cechujące się przejściem nadprzewodzącym w relatywnie wysokiej temperaturze [1, 17]. Do tej grupy materiałów można zaliczyć tytanian litu ($\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$; $0 \leq x \leq 1/3$), który dzięki swym unikalnym właściwościom pozostaje, od połowy lat 70, obiektem ciągłego zainteresowania naukowców [17, 18]. Oprócz nadprzewodnictwa, wyróżniają go ciekawe właściwości elektrochemiczne oraz fotokatalityczne, umożliwiające szereg praktycznych zastosowań [19, 20]. Ostatnie badania pokazują, że tytanian litu ze względu na dużą ruchliwość jonów litu, jest również wyjątkowo atrakcyjny jako materiał anodowy w bateriach litowo-jonowych [21 -27]. Należy się spodziewać, że elektrody oparte na tytanianie litu w niedalekiej przyszłości z powodzeniem zastąpią anody węglowe [25].

1.1 Analiza wybranych właściwości tytanianu litu

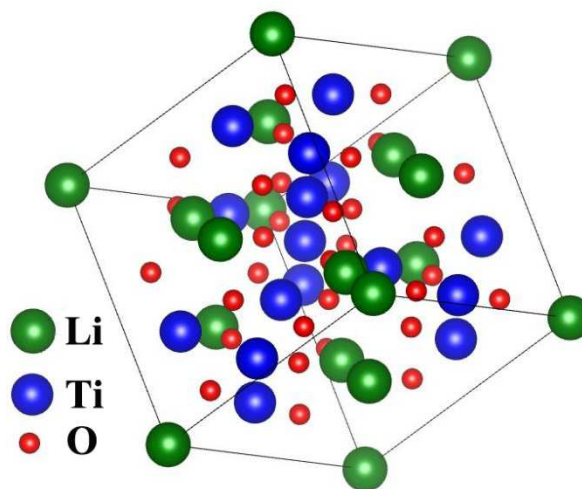
W niniejszym rozdziale scharakteryzowano tytanian litu. Skupiono się w sposób szczególny na strukturze i wpływie stechiometrii związku na parametry strukturalne (rozdział 1.1.1) oraz na właściwościach elektrycznych (rozdział 1.1.2). W rozdziale 1.1.3 dokonano przeglądu literatury pod kątem wpływu domieszkowania materiału na jego właściwości, natomiast w rozdziale 1.1.4 przedstawiono właściwości optyczne cienkich warstw tytanianu litu.

1.1.1 Struktura

Tytanian litu można rozpatrywać, jako silnie domieszkowany litem ditlenek tytanu, w którym znaczna ilość domieszki wymusiła zmianę struktury krystalicznej z rutylu w spinel [1]. Poglądowe rysunki, narysowane przy pomocy programu VESTA, przedstawiające komórki elementarną rutylu oraz strukturę spinelu przedstawiono na Rys. 1.1 oraz Rys. 1.2 [28, 29].



Rys. 1.1. Komórka elementarna ditlenku tytanu o strukturze rutylu.



Rys. 1.2. Struktura spinelu.

Ditlenek tytanu (TiO_2) jest materiałem o ciekawych właściwościach, dzięki którym znajduje zastosowanie jako materiał bazowy do wytwarzania, poprzez domieszkowanie, materiałów o pożądanej strukturze, właściwościach mechanicznych, optycznych i elektrycznych [16]. Niedomieszkowany ditlenek tytanu charakteryzuje się szeroką przerwą energetyczną (powyżej 3 eV) [30], co skutkuje dużą rezystywnością elektryczną

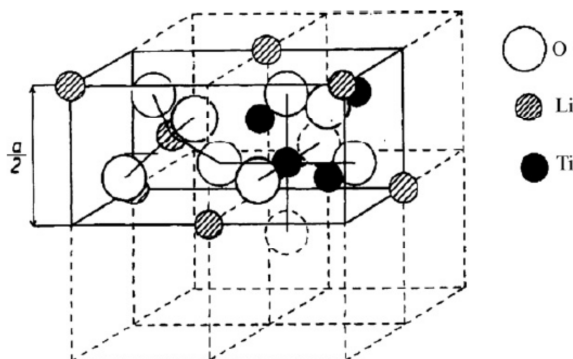
(powyżej $10^{11} \Omega\text{cm}$ w temperaturze pokojowej [31]). TiO_2 cechuje się również dużą przezroczystością (powyżej 80 % dla światła w zakresie widzialnym fal świetlnych) [16, 32]. Dodatkowymi zaletami TiO_2 jest jego nietoksyczność oraz duża stabilność chemiczna, termiczna oraz wytrzymałość mechaniczna [30, 33]. Ze względu na swoje właściwości, ditlenek tytanu ma bardzo szerokie zastosowania, począwszy od aktywnych powłok optycznych poprzez czujniki, urządzenia optoelektroniczne, aż po zastosowania jako materiał fotokatalityczny [34 - 42].

Wprowadzenie niewielkiej ilości domieszki w znaczący sposób może zmodyfikować właściwości dielektrycznego ditlenku tytanu, bez zmiany jego struktury krystalicznej. W literaturze można znaleźć doniesienia o domieszkowaniu takimi pierwiastkami, jak na przykład: chrom, erb, europ, kobalt, mangan, neodym, niob, tantal, terb, wanad czy żelazo. [43 - 48]. Na szczególną uwagę zasługuje praca Furubayashiego i innych z 2005 roku, w której donosi on, że dzięki domieszkowaniu ditlenku tytanu niobem można otrzymać przezroczyste warstwy przewodzące. Właściwości takiego materiału są porównywalne z właściwościami tlenków indowo-cynowych (ITO) [47].

Wprowadzenie większej ilości atomów domieszki do TiO_2 zmienia znacząco strukturę krystaliczną materiału. Jednym z ciekawszych przykładów takiego zachowania jest system Li-Ti-O, z jego najpopularniejszym przedstawicielem – tytanianem litu ($\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$; $0 \leq x \leq 1/3$). Zauważono, że domieszkowanie ditlenku tytanu o strukturze rutylu atomami litu w ilości przekraczającej $1,4 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ wymusza zmianę struktury z rutylu na spinel [1].

W strukturze spinelu krystalizują między innymi syntetycznie wytworzone tlenki o wzorze sumarycznym AB_2C_4 . Ta regularna ściennie centrowana struktura (fcc – face-centered cubic) została zaklasyfikowana jako HI_1 , w grupie przestrzennej O_h^7 ($\text{Fd}3\text{m}$) [49]. Jony C, w przypadku tytanianu litu odpowiadające jonom tlenu, znajdują się w punktach sieci regularnej ściennie centrowanej, a jony A (odpowiadające jonom tytanu) i B (odpowiadające jonom litu) zajmują odpowiednio położenia międzywęzłowe $1/8$ w koordynacji tetraedrycznej i $1/2$ w koordynacji oktaedrycznej [50]. Zakres odchyień od stechiometrii układu $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, w którym zachowana jest struktura spinelu zawiera się w przedziale $0 \leq x \leq 1/3$ [1, 17, 19, 20]. Łącznie w komórce elementarnej tytanianu litu o stechiometrii LiTi_2O_4 występują 32 aniony tlenu, 8 kationów litu i 16 kationów tytanu. Widok komórki elementarnej tytanianu litu przedstawiono na Rys. 1.3.

Warto zauważyć, że w strukturze spinelu istnieją kationowe wakanse, które uniemożliwiają przejście do struktury NaCl, zgodnie z równaniem: $\text{LiTi}_2\text{O}_4 + \text{Li} \rightarrow 2(\text{LiTiO}_2)$ [52].



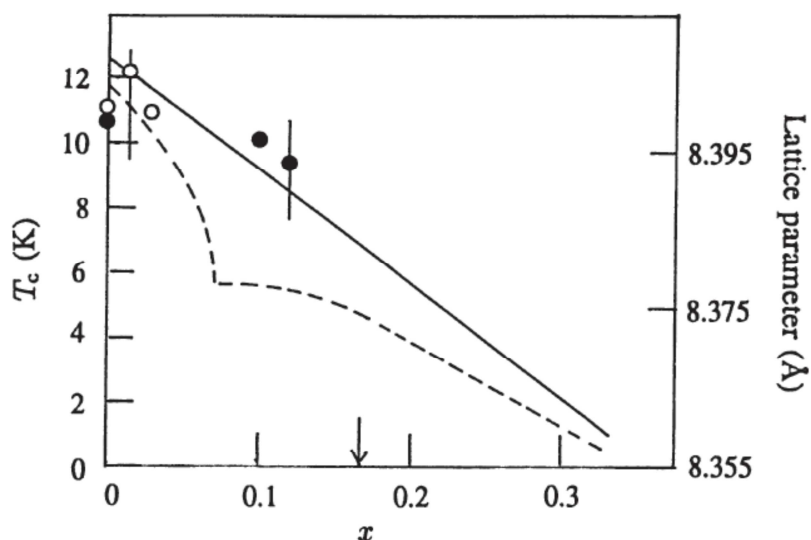
Rys. 1.3. Komórka elementarna tytanianu litu [51].

Teoretycznie obliczona stała sieci krystalicznej dla LiTi_2O_4 , wynosi w temperaturze 300 K 0,8405 nm [18]. Zauważono, że silnie zależy ona od stechiometrii układu oraz warunków wytwarzania materiału, co pokazano na Rys. 1.4 [1, 19, 53]. Tsuda i inni, opisali badania struktury tytanianu litu wytwarzanego w warunkach dynamicznej i stałej próżni. W pierwszym wypadku wzrost ilości litu w układzie powoduje liniowy spadek stałej sieci, zgodnie z prawem Vegarda. Wytwarzanie w warunkach stałej próżni powoduje wraz ze wzrostem ilości litu nieliniowy spadek stałej sieciowej. Zaburzenie to tłumaczone jest poprzez tworzenie się stabilnych warstw na powierzchni materiału [1]. W obu opisywanych wypadkach, otrzymana stała sieci krystalicznej dla LiTi_2O_4 jest zbliżona z wartością teoretyczną. Również Johnston w swojej obszernej pracy [19] opisał zbliżony do liniowego spadek stałej sieciowej tytanianu litu, wytworzonego metodą reakcji w fazie stałej, wraz ze wzrostem ilości litu w strukturze (Rys. 1.5). W swojej pracy porównuje on uzyskane wyniki z wynikami eksperymentów Deschanveresa [54], który również uzyskał zbliżoną do liniowej zależność, ale o mniejszej wartości stałej sieciowej. Johnston tłumaczy to możliwością utlenienia się próbek mierzonych przez Deschanveresa, albo niedokładną kontrolą stechiometrii [19]. Jednak jak słusznie zostało zauważone przez innych autorów, dokładną analizę właściwości strukturalnych tytanianu litu utrudnia fakt, że do chwili obecnej nie znaleziono we Wszechświecie monokryształu tego materiału [1].

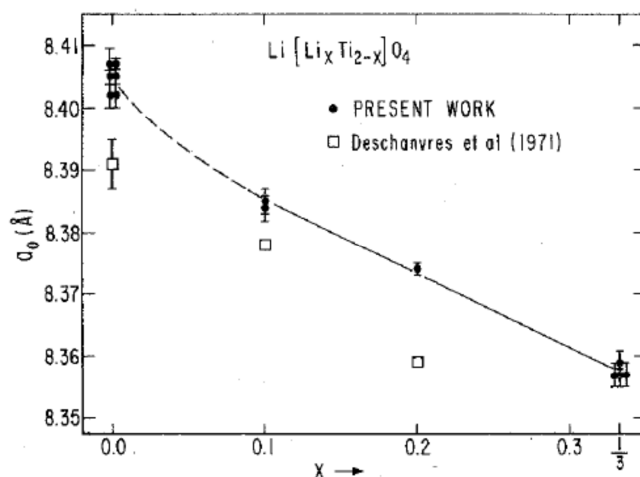
Niezwykle szczegółowe badania prowadzone przez wiele grup naukowych spowodowały, że zależność parametrów strukturalnych od stechiometrii, jest jedną z lepiej

poznanych właściwości tytanianu litu. Zdaniem autora niniejszej pracy, istnieje potencjalna możliwość wykorzystania powyższej zależności do pośredniego wyznaczenia składu wytworzonych próbek. Ma to szczególne znaczenie przy dokładnym ustalaniu składu materiału cechującego się niejednorodnym rozkładem pierwiastków w funkcji głębokości próbki. Taka sytuacja zachodzi w tytanianie litu, w którym atomy litu mają tendencję do migracji na powierzchnię próbki [25, 51, 55]. Szerzej zagadnienie to zostało opisane w rozdziale poświęconym wytwarzaniu próbek.

Badania eksperymentalne prowadzone przez szereg grup dowiodły, że struktura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ jest niestabilna w wyższej temperaturze. Zauważono, że powyżej 900 °C następuje proces rekrytalizacji ze spinelu w ramsdelit [1, 51, 56, 57]. Ma to niezwykle ważne znaczenie, szczególnie przy dobieraniu odpowiednich parametrów wytwarzania tytanianu litu.



Rys. 1.4. Zależność stałej sieciowej i temperatury przejścia w stan nadprzewodzący w funkcji stechiometrii układu $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$. Strzałką zaznaczono skład, w którym następuje przejście metal – izolator. Linią ciągłą zaznaczono zależność stałej sieciowej tlenku wytwarzanego w warunkach dynamicznej próżni, linią przerywaną dla materiału wytwarzanego pod stałym ciśnieniem. Okręgami i kołami oznaczono zmierzone temperatury przejścia nadprzewodzącego materiału wytwarzanego, odpowiednio pod stałą i dynamiczną próżnią [1].



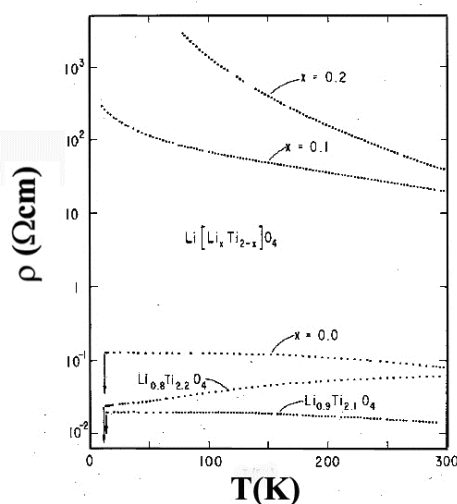
Rys. 1.5. Stała sieci krystalicznej a_0 w funkcji stechiometrii x układu $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ [19]. Na wykresie porównane są wartości otrzymane przez Johnstona [19] i Deschanveresa [54].

Wraz ze zmianą składu tytanianu litu zmieniają się nie tylko parametry struktury, ale również uśredniony stopień utlenienia jonów tytanowych. Walencyjność poszczególnych atomów w materiale bez odstępstw od stechiometrii ($x = 0$) można opisać następującym wyrażeniem: $\text{Li}^{1+}(\text{Ti}^{3+}\text{Ti}^{4+})\text{O}_4$. Wynika z niego, że uśredniona walencyjność jonów tytanu równa się +3,5 [19, 58]. Podstawianie jonów tytanowych przez jony litu powoduje wzrost uśrednionej walencyjności pozostałych jonów tytanu. Dla krańcowego składu, w której zachowana jest struktura spinelu ($x = 0,33$), walencyjność związku można opisać wyrażeniem: $\text{Li}^{1+}(\text{Li}^{1+}_{1/3}\text{Ti}^{4+}_{5/3})\text{O}_4$, a uśredniona walencyjność jonów tytanu równa się +4 [59 - 61]. Zmiana walencyjności jonów tytanu ma z kolei duży wpływ na właściwości transportu elektrycznego układu.

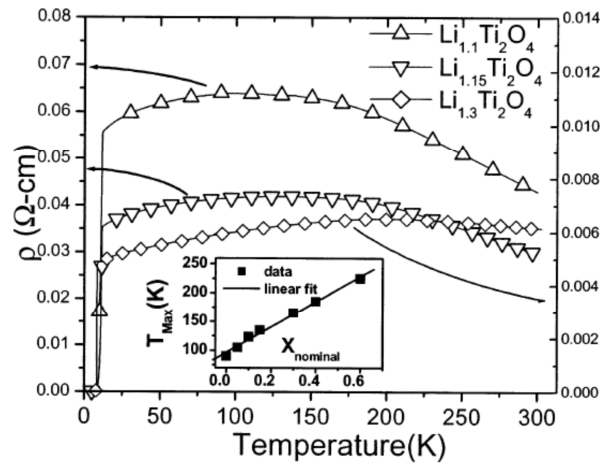
1.1.2 Właściwości elektryczne

Zmiany uśrednionej walencyjności jonów tytanu powodują zmiany parametrów elektrycznych tytanianu litu. W stanie normalnym związek wykazuje przejścia metal – półprzewodnik oraz półprzewodnik – izolator. Według Johnstona, z punktu widzenia zachowania się rezystywności w funkcji temperatury, przejście metal – półprzewodnik w układzie $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ następuje przy niedoborze litu (w zakresie składu od $x = -0,8$ – do $x = -0,9$). Przy idealnej stechiometrii ($x = 0$) materiał cechuje się rezystywnością rzędu 100 $\text{m}\Omega\text{cm}$ i zachowuje się jak półprzewodnik. Zależność temperaturową rezystywności dla różnych składów zaprezentowano na Rys. 1.6 [19]. O dwa rzędy mniejszą wartość

rezystywności, równą około 1,8 mΩcm podają Yang i inni autorzy [25, 62, 63]. Również Kanno i inni oraz Gover i inni zauważyli, że przy idealnej stechiometrii ($x = 0$), materiał cechuje się półprzewodnikową charakterystyką rezystywności [57, 64]. Prezentowane przez nich wyniki badań rezystywności są również o około dwa rzędy niższe, niż wartość uzyskana przez Johnstona [19, 64]. Green i inni, donoszą z kolei o metalicznym zachowaniu się materiału przy $x = 0$ [60]. Podobnie przyjął Tsuda i inni, powołując się w swojej książce na badania Harrisona [1]. Opisują oni, że dla składu $x = 0$ tytanian litu zachowuje się jak metal, natomiast przy $x = 0,16$ następuje przejście metal – izolator [1]. Stwierdzenie to jest w opozycji do większości autorów, którzy gwałtowny spadek przewodności, a więc przejście w stan izolatora opisują dopiero, przy $x = 0,33$ [19, 57, 60, 64]. Jeszcze inne wyniki otrzymali Xu i inni, badając polikrystaliczny tytanian litu o składzie $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$, wytworzony metodą reakcji w fazie stałej. Według ich badań, rezystywność związku o stechiometrii $x = 0$, równa się około 50 mΩcm w temperaturze pokojowej. W zaprezentowanych przez nich wynikach rezystywności w funkcji temperatury daje się zauważyć zmiana charakteru przebiegu z metalicznego w niższych temperaturach, na półprzewodnikowy – w wyższych, co pokazano na Rys. 1.7. Sugeruje to mechanizm termicznego aktywowania nośników przy wszystkich przebadanych stechiometriach układu [65].



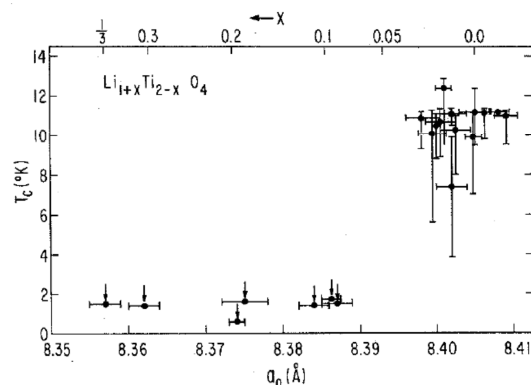
Rys. 1.6. Zależność rezystywności od temperatury dla tytanianu litu [19]



Rys. 1.7. Zależność rezystywności od temperatury dla tytanianu litu o składzie $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ [65]

Wydaje się, że przyczyny niezgodności, co do elektrycznego charakteru tytanianu litu, można doszukiwać się w niedokładnym ustaleniu składu, bądź w utlenieniu się materiału. Na takie przyczyny rozbieżności zwrócił uwagę między innymi Johnson w swojej polemice z Deschanversem i innymi [19, 54].

Badania tytanianu litu dowiodły, że materiał wykazuje przejście w stan nadprzewodzący w temperaturze $T_c = 13 \text{ K}$ [19, 58]. Podstawianie jonów tytanowych przez jony litu, powodujące wzrost uśrednionej walencyjności pozostałych jonów tytanu, prowadzi do obniżenia temperatury przejścia w stan nadprzewodzący. Na podstawie danych literaturowych można zauważyć, że jedynie w niewielkim zakresie stechiometrii, temperatura krytyczna jest stała. Już niewielkie odstępstwo od stechiometrii układu, ponad około $x = 0,05$, powoduje gwałtowny spadek temperatury krytycznej do około $1,5 \text{ K}$ [1, 19]. Dla krańcowej stechiometrii, w której zachowana jest struktura spinelu ($x = 0,33$), uśredniona walencyjność tytanu równa się $+4$, i nie obserwuje się wówczas przejścia w stan nadprzewodzący [59 - 61]. Zależność temperatury przejścia w stan nadprzewodzący przedstawiono na Rys Rys. 1.8.



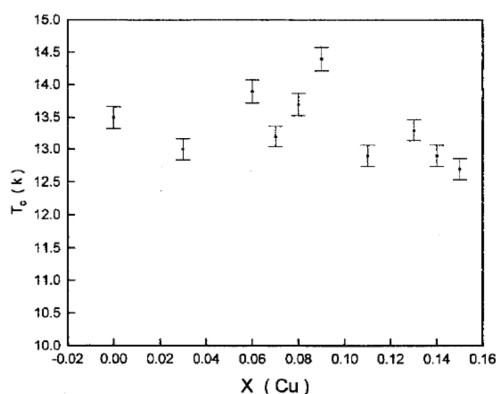
Rys. 1.8. Zależność temperatury przejścia w stan nadprzewodzący T_c w funkcji zmian stałej sieci a_0 i stechiometrii układu $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ [19].

Poniżej temperatury krytycznej, tytanian litu zachowuje się, jak nadprzewodnik II rodzaju [1]. Badania struktury oraz przerwy energetycznej materiału udowodniły, że w przewodzeniu biorą udział elektrony z pasma d. Stała sprzężenia elektron – fonon (λ_{e-ph}) równa się w przybliżeniu 0,6 [58, 66]. Zachowanie materiału w stanie normalnym oraz w stanie nadprzewodzącym początkowo tłumaczono za pomocą teorii BCS (teoria zaprezentowana przez Johna Bardeena, Leona Coopera i Roberta Shrieffera). Wątpliwości badaczy wzbudziło jednak niedopasowanie otrzymanych doświadczalnie wyników gęstości stanów, z wartością przewidzianą teoretycznie. Wskazywały one na niemożliwe do zaniedbania oddziaływanie elektron – elektron oraz fluktuacje spinu [58]. Zaproponowano zatem kilka innych teorii opisujących istotę przewodzenia w $\text{Li}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$. Na podstawie podobieństw między tytanianem litu a innymi tlenkowymi nadprzewodnikami zawierającymi miedź, Durmeyer i inni stwierdzili, że mechanizm nadprzewodnictwa można wytłumaczyć za pomocą teorii RVB (Resonating Valence Bond Theory), zaproponowanej w 1987 r. przez Andersona [67]. Jej głównym założeniem jest wzajemne oddziaływanie elektronów, które blisko sąsiadują z atomami miedzi. Elektrony tworzące pasmo walencyjne stają się zlokalizowane, co powoduje, że nie mogą być dłużej postrzegane jako gaz Fermiego. W domieszkowanym materiale można je jednak potraktować jako ruchome pary Coopera zdolne do nadprzewodzenia [68, 69]. Alexandrov i Ranninger z kolei zasugerowali nadprzewodnictwo bipolaronowe, w którym rolę nośników spełniają zlokalizowane przestrzennie, nienakładające się pary Coopera [58, 70]. Mazumdar natomiast zakwalifikował tytanian litu jako tak zwany nadprzewodnik ”egzotyczny”. Jego główną cechą jest znacznie większa wartość stosunku temperatury krytycznej do temperatury Fermiego niż w nadprzewodnikach opisywanych teorią BCS

[58, 71]. Podsumowując można stwierdzić, że w dalszym ciągu w środowisku naukowców zajmujących się opisywanym materiałem nie ma zgodności co do jednoznacznego opisu mechanizmu nadprzewodzenia [58].

1.1.3 Wpływ domieszkowania na wybrane właściwości tytanianu litu

Zauważona korelacja, między stechiometrią układu a temperaturą krytyczną, skłoniła badaczy do zbadania wpływu domieszki na parametry materiału. Domieszkowanie tytanianu litu wpływa na zmiany uśrednionej walencyjności jonów tytanu, a w konsekwencji powoduje zmiany parametrów elektrycznych. W literaturze można znaleźć doniesienia na temat badań mających na celu podstawianie tytanu przez jony metali, na przykład takich jak: bor [61, 72], chrom [64, 73, 74], german [75], glin [73], itr [72], kobalt [61], nikiel [61] czy wanad [72]. Wprowadzenie powyższych domieszek powoduje zwiększenie uśrednionego stanu utlenienia jonów tytanu i w konsekwencji obniżenie temperatury przejścia w stan nadprzewodzący. Również próby podstawiania jonów litu magnezem oraz manganem [72, 76], które wprawdzie spowodowały obniżenie uśrednionej walencyjności tytanu, nie skutkowały podwyższeniem temperatury krytycznej T_c [72, 73]. Na tle tych badań, niezwykle ciekawe wydają się badania Farana i Volterry, którzy badali wpływ domieszkowania miedzią [72]. W systemie $\text{LiTi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ zauważyli oni, że dla $x = 0,08 - 0,10$ temperatura krytyczna wzrasta do około 14,5K, przy jednoczesnym wzroście uśrednionej walencyjności jonów tytanu z +3,5 do tylko około +3,6 [72]. Otrzymałą przez nich zależność temperatury przejścia w stan nadprzewodzący od ilości domieszki miedzi przedstawiono na Rys. 1.9. Niestety badania nad domieszkowaniem tytanianu litu atomami miedzi nie były przez grupę Farana kontynuowane. Nie znalazły także naśladowców wśród innych grup badawczych, co utrudnia ich weryfikację.



Rys. 1.9. Zależność temperatury krytycznej tytanianu litu domieszkowanego miedzią ($\text{LiTi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$) w funkcji ilości domieszki x [72].

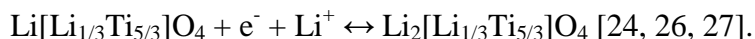
1.1.4 Właściwości optyczne

Cienkie warstwy tytanianu litu są przezroczyste w zakresie widzialnym promieniowania elektromagnetycznego i cechują się dużą absorpcją w zakresie promieniowania ultrafioletowego [77]. Wyliczona na podstawie pomiarów absorpcji optyczna przerwa energetyczna tytanianu litu zawiera się w przedziale od 3,4 eV do 4,0 eV i jest zależna od metody wytwarzania materiału i jego stechiometrii. Wzrost ilości litu w tlenku powoduje przesuwanie się krawędzi absorpcji w kierunku wyższych energii. Wyniki pomiarów właściwości optycznych, zaprezentowane przez Kostlanovą i innych, są charakterystyczne dla półprzewodników z szeroką przerwą energetyczną. Na podstawie wyników badań autorzy wywnioskowali, że pasmo przewodnictwa jest przede wszystkim utworzone z orbitali t_{2g} pochodzących od tytanu, natomiast pasmo walencyjne z orbitali $2p$ jonów tlenu [77]. Dokładniejszą analizę właściwości optycznych utrudnia fakt, iż można znaleźć zaledwie kilka prac opisujących badania nad optycznymi parametrami $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$.

1.2 Zastosowanie tytanianu litu

W temperaturze pokojowej tytanian litu ma niezwykle interesujące właściwości fizykochemiczne, czyniące go idealnym materiałem na anody w bateriach litowo - jonowych. Wysoka ruchliwość jonów litu sprawia, że użycie tytanianu litu w bateriach przyspiesza ich proces ładowania i rozładowywania [25]. Pierwsze badania dotyczyły

stechiometrii z końca szeregu spinelu, $x = 1/3$. Wówczas proces ten odbywa się według schematu:

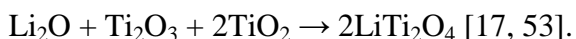


Najnowsze badania udowodniły jednak, że taka sama reakcja zachodzi dla materiału o stechiometrii $x = 0$ [25]. W wyniku reakcji zachowana zostaje grupa przestrzenna materiału (Fd3m), a zmiany stałej sieciowej są niewielkie. Skutkuje to niewielką, albo wręcz brakiem zmiany objętości materiału. Tego typu zachowanie nazywane jest wstrzykiwaniem z zerowymi naprężeniami [24, 26, 27]. Dzięki brakowi naprężeń podczas pracy elektrod, mają one długą żywotność, przekraczającą 10 000 cykli [A25]. Teoretycznie obliczona pojemność takiej elektrody równa się 175 mAh g^{-1} [A26] a standardowa praca elektrod odbywa się przy napięciach 1,3 V – 1,7 V [21, 26].

Z kolei bardzo interesującym zastosowaniem tytanianu litu, jako materiału nadprzewodzącego wydają się być aplikacje elektroniczne. Według autora niniejszej pracy, tytanian litu może być doskonałym materiałem do wytwarzania cienkowarstwowych tranzystorów nadprzewodzących, których działanie jest oparte o efekt tunelowania Josephsona. Dobra przezroczystość tytanianu litu w zakresie widzialnym promieniowania elektromagnetycznego czyni ten materiał idealnym do zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych, na przykład jako cienkowarstwowe, nadprzewodzące ścieżki elektryczne. Niestety wadą opisywanego materiału jest stosunkowo niska temperatura przejścia w stan nadprzewodzący. Z tego względu nie są znane obecnie komercyjne zastosowania tytanianu litu, jako materiału nadprzewodzącego.

1.3 Przegląd metod wytwarzania tytanianu litu

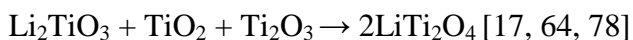
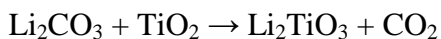
Standardową metodą wytwarzania tytanianu litu, najczęściej opisywaną w literaturze, jest sucho-proszkowa reakcja w fazie stałej. Po dokładnym rozdrobnieniu i zmieszaniu prekursorów, w młynku kulowym albo młynie kulowym, przygotowany materiał jest wygrzewany w atmosferze gazu obojętnego, bądź w próżni. Jako reagentów najczęściej używa się tlenku litu, tlenku tytanu (III) oraz tlenku tytanu (IV). Reakcja przebiega według schematu:



Równie popularne jest użycie węglanu litu, oraz tlenku tytanu (III) i tlenku tytanu (IV). Wówczas reakcja przebiega według równania:



Należy zauważyć, że niektórzy autorzy stosują metodę opartą na dwóch etapach, bądź od razu używając Li_2TiO_3 , jako prekursora:



Dwuetałowa procedura pozwala na wcześniejsze odparowanie ditlenku węgla [53, 57]. Typowe wartości temperatur wygrzewania zawierają się w przedziale od około 750 °C do około 800 °C. Należy jednak zaznaczyć, że wielu autorów prowadziło badania nad wygrzewaniem związku w szerszym zakresie temperatur [1, 17, 19, 64, 66 78]. Ciekawą modyfikację procedury wytwarzania zaprezentowali Yang i inni. Etap kalcynacji w piecu wysokotemperaturowym zastąpili procesem formowania się krystalicznego tytanianu litu pod wpływem naświetlania mikrofalami [55]. Zastosowanie takiej metody krystalizacji pozwoliło skrócić czas wytwarzania z kilkudziesięciu godzin do kilkunastu minut. Zdecydowaną zaletą metod opartych na reakcji w fazie stałej, jest ich łatwość oraz relatywnie niskie koszty produkcji. Metody te pozwalają w nieskomplikowany sposób sterować składem i wprowadzać domieszkę do materiału [64]. Jednakże jedną z głównych wad opisanych wyżej procedur jest brak możliwości nanoszenia materiału w postaci cienkich warstw.

Poza metodą wytwarzania tytanianu litu opierającą się na reakcji z fazy stałej, znany jest również szereg innych metod syntezy opisywanego tlenku. Zaproponowany przez Murphiego i innych sposób opiera się na domieszkowaniu polimorficznego TiO_2 o strukturze anatazu atomami litu [79, 80]. Powstały przez domieszkowanie związek o strukturze anatazu i wzorze $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ zostaje poddany następnie spiekaniu w temperaturze w zakresie od 450 °C do 500 °C [79 - 81]. Możliwe jest także otrzymanie wielofazowych próbek tytanu litu metodą topienia węglanu litu i ditlenku tytanu oraz metalicznego tytanu łukiem elektrycznym, o czym wspomina Moshopoulou [17]. Inukai i inni opisują z kolei wytwarzanie cienkich warstw tytanianu litu za pomocą metody rozpylania magnetronowego. Materiał rozpylany jest w atmosferze gazu niereaktywnego z ceramicznego targetu o identycznym składzie, jak napyłana warstwa [82]. Target otrzymano standardową reakcją w fazie stałej, przy temperaturze wygrzewania równej 900

°C. Spiekanie odbywa się w atmosferze Ar - 10% H_2 pod dodatkowym obciążeniem [82, 83]. Inną metodą na otrzymanie cienkich warstw jest osadzanie za pomocą odparowania wiązką lasera (pulse laser deposition – PLD). Warstwę tytanianu litu osadzano na tlenkowych podłożach między innymi $MgAl_2O_4$, MgO , czy $SrTiO_3$ z targetów TiO_2 o strukturze rutyłu i stabilnego $Li_2Ti_3O_7$ o strukturze ramsdelitu [84].

Inną, niezwykle obiecującą metodą wytwarzania tytanianu litu, jest chemiczna metoda oparta na zjawisku tworzenia się tlenkowej sieci przestrzennej w roztworze. Metoda zol- żel z powodzeniem została wykorzystana przez Zenga oraz Mohammadiego do wytwarzania tytanianu litu [21, 85]. Ze względu na zalety tej metody, dokładniej opisanej w rozdziale 3, również autor niniejszej pracy postanowił wykorzystać ją do wytworzenia badanych próbek.

2. Opis metod pomiarowych, wykorzystanych do analizowania właściwości wytworzonych próbek

W niniejszym rozdziale opisano metody pomiarowe, które zostały użyte do charakteryzacji wykonanych próbek. W podrozdziale 2.1 przedstawiono metody analizy struktury materiału. W kolejnych podrozdziałach zamieszczono opis metod pomiaru parametrów elektrycznych (2.2), właściwości optycznych (2.3) oraz morfologii powierzchni (2.4).

2.1 Badania struktury

2.1.1 Dyfrakcja rentgenowska (X-ray diffraction, XRD)

W celu określenia składu fazowego i struktury krystalicznej, wykonane próbki zbadano metodą XRD. W badaniach korzystano z dyfraktometru Philips X-Pert przeznaczonego do materiałów polikrystalicznych. Materiał badano za pomocą promieniowania $K\alpha$ w zakresie kątowym 2θ od 10° do 70° , w temperaturze pokojowej.

Metoda dyfrakcji rentgenowskiej jest nieniszczącą metodą badania właściwości strukturalnych. W przypadku materiałów polikrystalicznych, pozwala ona uzyskać informacje między innymi o typie struktury krystalicznej, wielkości krystalitów (D) oraz o odległości międzypłaszczyznowej (d_{hkl}) [86 - 88]. Typowy układ pomiarowy dyfraktometru rentgenowskiego składa się z lampy rentgenowskiej, goniometru i detektora promieniowania X. Podczas pomiaru lampa rentgenowska emituje promieniowanie elektromagnetyczne o ściśle określonej długości fali λ . Promieniowanie to, padając na próbkę ulega na płaszczyznach, w których układają się atomy sieci krystalicznej dyfrakcji. Ugięte promieniowanie jest ogniskowane, a następnie zliczane przy pomocy detektora [89]. Zjawisko dyfrakcji promieni rentgenowskich na płaszczyznach sieciowych oddalonych od siebie o stałą odległość opisuje prawo Bragga (znane także pod nazwą prawo Braggów). Opisywane zjawisko przedstawiono w sposób poglądowy na Rys 2.1. Zgodnie z tym prawem, zachodzi zależność:

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

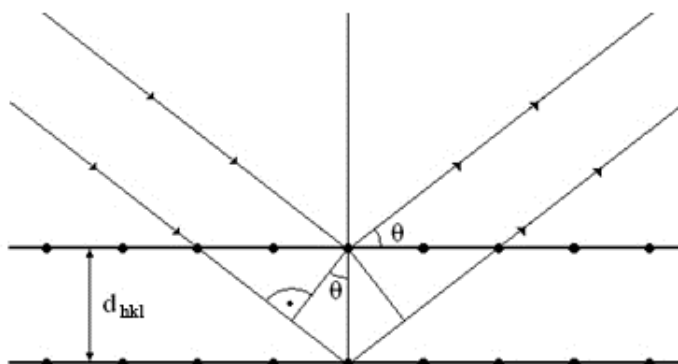
gdzie: d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa płaszczyzn oznaczonych wskaźnikami Millera hkl ,

θ – kąt dyfrakcji, zwany również kątem Bragga,

n_U – rząd ugięcia, przy czym $n_U = 1, 2, 3, \dots$,

λ – długość fali padającego promieniowania rentgenowskiego [89 - 91].

Z powyższej zależności bezpośrednio wynika, iż ugięcie promieni rentgenowskich na płaszczyznach krystalicznych jest selektywne. Oznacza to, że następuje tylko dla pewnych, ściśle określonych kątów θ , które z kolei zależą od wzajemnej odległości płaszczyzn oraz od długości fali stosowanego promieniowania [87 - 91]. Porównanie otrzymanych wartości kątów, przy których następuje dyfrakcja z kartami wzorcowymi z bazy danych JCPDS, umożliwia identyfikację struktury krystalicznej badanego materiału.



Rys. 2.1. Schemat ugięcia promieni rentgenowskich na dwóch równoległych płaszczyznach atomowych zgodnie z prawem Bragga. Oznaczenia: d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa dla płaszczyzn oznaczonych wskaźnikami Millera hkl , θ – kąt dyfrakcji [89].

Znając odległość międzypłaszczyznową obliczoną na podstawie położenia danego refleksu oraz strukturę przestrzenną badanego związku, można w łatwy sposób obliczyć parametry komórki elementarnej. Przykładowo, w najprostszym przypadku, dla komórki o strukturze regularnej prostej, do obliczenia parametrów używa się wzoru:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (2.2)$$

gdzie: d_{hkl} – odległość między płaszczyznami oznaczonymi wskaźnikami Millera hkl ,

h, k, l – wskaźniki Millera,

a – stała sieciowa [92, 93].

Metoda dyfrakcji rentgenowskiej umożliwia także obliczenie średniego rozmiaru krystalitów. Do obliczenia służy zależność Scherrera. Łączy ona ze sobą wielkość krystalitów, wartość kąta dyfrakcji oraz długość promieniowania i poszerzenie refleksu dyfrakcyjnego:

$$D = \frac{k_s \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}, \quad (2.3)$$

gdzie: D – średnia wielkość krystalitów,

k_s – stała Scherrera (w zakresie od 0,89 do 1,00) zależna od kształtu krystalitu, zwykle przyjmuje się $k \approx 1$,

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego,

B – poszerzenie linii dyfrakcyjnej w połowie wysokości,

θ – kąt pod którym obserwowany jest przyjęty do obliczeń refleks [94].

Na podstawie wyników badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej zidentyfikowano obecne w wytworzonym materiale fazy krystaliczne. Obliczono również parametry komórki elementarnej tytanianu litu a także średnią wielkość krystalitów w próbkach.

2.1.2. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS)

Analizy walencyjności tytanu i litu w badanym materiale dokonano metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. Metoda ta opiera się na efekcie fotoelektrycznym zewnętrznym. Identyfikacja pierwiastków odbywa się poprzez analizę energii kinetycznej elektronów emitowanych z powierzchni próbki, pod wpływem wzbudzenia atomów miękkim promieniowaniem rentgenowskim. W metodzie XPS energia promieniowania rentgenowskiego emitowanego ze źródła zazwyczaj nie

przekracza 8 keV [95, 96]. Energia kinetyczna emitowanych fotoelektronów jest charakterystyczna dla danej powłoki elektronowej pierwiastka. Umożliwia ona zatem wyznaczenie walencyjności pierwiastków występujących w badanym materiale [89]. Typowy układ pomiarowy składa się z emitera promieniowania rentgenowskiego oraz analizatora fotoelektronów, zamkniętych w komorze ultrawysokiej próżni. Emisja promieniowania X odbywa się z powierzchni miedzianej anody pokrytej cienką warstwą aluminium bądź magnezu. Rzadziej spotyka się rozwiązania z anodą pokrytą warstwą tytanu, srebra albo cyrkonu. Anoda jest bombardowana przez elektrony emitowane na skutek termoemisji z żarników (filamentów). Emitowane promieniowanie bardzo często przechodzi przez monochromator, w celu wyselekcjonowania wiązki o określonej długości fali. Monochromatorem w wielu komercyjnych rozwiązaniach jest kwarcowy kryształ, pełniący rolę pryzmatu. Często stosuje się także dodatkowe układy formujące wiązkę. Promieniowanie rentgenowskie padając na próbkę wybija z niej elektrony. Wybite elektrony przelatują przez układ zwielokrotnionych soczewek elektromagnetycznych i przysłon, które formują wiązkę, by następnie zostać wyłapane w detektorze. W zależności od stosowanego urządzenia stosuje wiele rodzajów układów detektorów fotoelektronów. Jednym z najczęściej stosowanych rozwiązań jest przeprowadzenie wiązki elektronów przez układ złożony z kilku sferycznych elementów i umieszczenie w ich ognisku powielacza elektronów wraz z płytką detekcyjną. Zakrzywienie toru ruchu elektronów wewnątrz objętości ograniczonej sferami pozwala na rozseparowanie toru ruchu elektronów o różnych energiach kinetycznych. Są one następnie szczytywane przez wielokanałowy detektor. W konsekwencji układ pozwala na zliczenie nie tylko sumarycznej ilości elektronów, ale również na bardzo dokładne określenie ich energii kinetycznej [97 - 99].

Analiza wytworzonych próbek metodą spektroskopii fotoelektronów pozwoliła na określenie stosunku atomów Ti^{3+} i Ti^{4+} występujących w tytanianie litu.

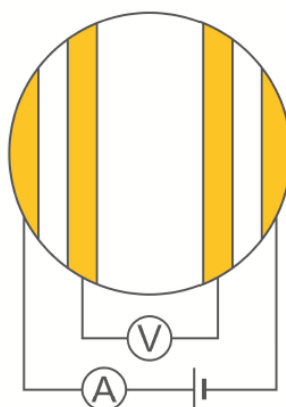
2.2 Pomiary właściwości elektrycznych

2.2.1 Pomiary stałoprądowe

Stałoprądowe pomiary transportu elektrycznego wykonywano metodą czteropunktową. Jest to metoda pomiaru, która pozwala na dokładne zmierzenie oporu bez potrzeby

uwzględniania rezystancji kabli oraz złącz elektroda – próbka. Rezystancja takiego kontaktu jest czasami bardzo duża i może znacząco wpłynąć na rezultat pomiarów. Komplikacje w pomiarach rezystywności występują szczególnie w badaniach materiałów półprzewodnikowych. W takim wypadku może powstać kontakt prostujący metal - półprzewodnik, co może skutkować zachowaniem się struktury typowym dla diody [100, 101].

Aby zapobiec powyższym problemom często spotykaną procedurą pomiarową jest metoda z wykorzystaniem czterech ułożonych liniowo elektrod. Pomiar odbywa się w konfiguracji przedstawionej na Rys. 2.2. Prąd o znanej wartości doprowadzany jest do badanej próbki za pomocą zewnętrznych kontaktów, natomiast pomiar napięcia odbywa się pomiędzy dwoma wewnętrznymi elektrodami.



Rys. 2.2. Rozmieszczenie elektrod pomiarowych podczas pomiarów elektrycznych próbek tytanianu litu [102].

Pomiar taki można wykonywać zarówno dla materiałów objętościowych (wówczas gdy odległość między elektrodami sondy jest dużo mniejsza od grubości badanej próbki), jak i cienkich warstw (grubość badanej próbki dużo mniejsza od odległości między kontaktami). W przypadku pomiarów objętościowych zakłada się, że prąd między elektrodami przepływa całą grubością materiału. Rezystancję między zewnętrznymi elektrodami oblicza się z zależności:

$$\Delta R = \rho \left(\frac{dx}{A} \right), \quad (2.4)$$

gdzie: ΔR – rezystancja między zewnętrznymi ostrzami sondy,

ρ – rezystywność,

A – powierzchnia ograniczająca rozptyw prądu.

Dla rozptywu prądu od punktowych elektrod zewnętrznych w głąb materiału powierzchnia A jest w przybliżeniu połową kuli, zatem całkując wzór (2.4) otrzymuje się wzór na rezystancję:

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x^2} = \frac{\rho}{2\pi} \left(-\frac{1}{x}\right) \Big|_s^{2s} = \frac{\rho}{4s\pi}, \quad (2.5)$$

gdzie: s – odległość między elektrodami.

Uwzględniając superpozycję prądów z zewnętrznymi elektrodami:

$$R = \frac{U}{2I}, \quad (2.6)$$

a także zależność (2.5) otrzymuje się wzór na rezystywność próbki objętościowej:

$$\rho = 2\pi s \frac{U}{I}, \quad (2.7)$$

W przypadku, gdy grubość badanego materiału spełnia zależność $d \ll s$ (cienka warstwa), rozptyw prądu odbywa się tylko po powierzchni próbki. Wówczas wzór (2.11) przyjmuje postać:

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x d} = \frac{\rho}{2\pi d} \ln x \Big|_s^{2s} = \frac{\rho}{2\pi d} \ln 2, \quad (2.8)$$

gdzie: d – grubość warstwy.

W efekcie uwzględnienia superpozycji prądów otrzymuje się wyrażenie na rezystywność:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{U}{I}. \quad (2.9)$$

Z powyższego wzoru widać, iż w pomiarach metodą czteroelektrodową dla cienkich próbek wyniki pomiarów nie zależą od rozstawu elektrod pomiarowych [100, 103]. Powyższe wzory wyprowadzone dla elektrod punktowych są także słuszne w przypadku pomiarów próbek z elektrodami paskowymi.

Pomiary stałoprądowe wytworzonych próbek wykonywano w szerokim zakresie temperatur, od temperatury ciekłego helu do temperatury pokojowej. Badania zostały przeprowadzone na specjalistycznym stanowisku, zestawionym z pikoamperomierza Keithley 6487 oraz modułu Agilent 34970A z matrycą kluczy. Pomiar odbywał się w sposób zautomatyzowany kontrolowany przez aplikację napisaną w środowisku LabView. Zmiana temperatury próbki była realizowana poprzez zanurzenie sondy pomiarowej w dewarze z ciekłym helem. Pomiar, zarówno pastylek, jak i cienkich warstw tytanianu litu odbywał się metodą czteroelektrodową, o układzie złotych kontaktów, jak na Rys. 2.2. Dla każdej próbki wykonano pomiar przy chłodzeniu, od temperatury pokojowej, oraz przy ogrzewaniu.

2.2.2 Spektroskopia impedancyjna

Spektroskopia impedancyjna jest techniką badań elektrycznych, polegającą na pomiarze impedancji właściwej materiału metodą dwu, trzy bądź czteroelektrodową. Najczęściej pomiary wykonuje się w funkcji częstotliwości lub czasu. W wypadku pomiaru w dziedzinie czasu, bada się odpowiedź układu na jednorazowe pobudzenie. W wypadku pomiarów w dziedzinie częstotliwości, próbkę pobudza się zmiennym napięciem, najczęściej o kształcie sinusoidalnym. Prądowa odpowiedź układu jest wówczas zależna od częstotliwości sygnału pobudzającego [104 - 106]. Na podstawie pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej można wyznaczyć szereg parametrów charakterystycznych materiału. Należą do nich między innymi: przewodność elektryczna, przenikalność elektryczna czy energia aktywacji. Na podstawie wykreślonych zależności impedancyjnych można określić zachodzące w próbce mechanizmy przewodnictwa elektrycznego [107, 108].

Impedancja jest wielkością zespoloną, dlatego podczas każdego pomiaru rejestruje się część rzeczywistą i urojoną odpowiedzi. Jest ona uogólnieniem pojęcia oporu elektrycznego, w którym zostały uwzględnione mechanizmy przesuwające fazę prądu względem napięcia. Impedancja zdefiniowana jest wzorem:

$$Z(\omega) = V(\omega)/I(\omega) = R(\omega) + iX(\omega), \quad (2.10)$$

gdzie: V - zespolone napięcie,

I - zespolony prąd,

R - opór czynny (rezystancja),

X - opór bierny (reaktancja).

Odwrotnością impedancji jest admitancja nazywana również zespoloną przewodnością.

Opisywana jest wyrażeniem:

$$Y(\omega) = 1/Z(\omega) = G(\omega) + iS(\omega) \quad (2.11)$$

gdzie: G - konduktancja,

S – susceptancja [106].

Znając wymiary geometryczne badanej próbki, można obliczyć przewodność elektryczną.

Jest ona sumą przewodności stałoprądowej i zmiennoprądowej, co opisuje równanie:

$$\sigma' = \sigma'_{DC} + \sigma'_{AC}, \quad (2.12)$$

gdzie: σ' – część rzeczywista przewodności,

σ'_{DC} – część rzeczywista przewodności stałoprądowej,

σ'_{AC} – część rzeczywista przewodności zmiennoprądowej.

Przewodność zmiennoprądowa może natomiast zostać opisana tak zwanym równaniem Jonschera:

$$\sigma'_{AC} = A \omega^s, \quad (2.13)$$

gdzie: A – stała,

s – wykładnik zależny od temperatury [109, 110].

Współczynnik s przyjmuje wartości od 0 do 1. Charakterystyka jego zachowania w funkcji temperatury może dostarczyć informacji o mechanizmach przewodzenia [104, 111]. Na Rys. 2.3 zaprezentowano zaproponowane przez Eliota teoretyczne modele zależności współczynnika s od temperatury [111].

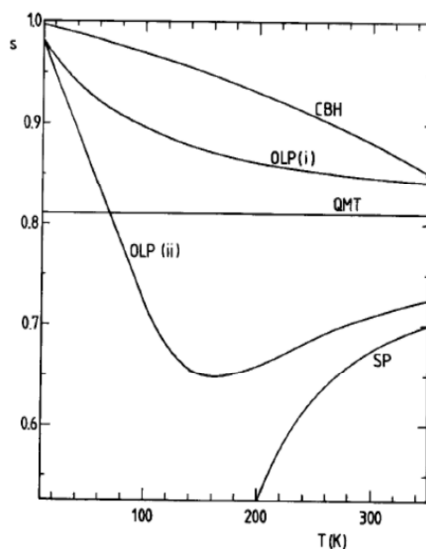
Zależność przewodności stałoprądowej od temperatury, w przypadku występowania mechanizmu aktywacyjnego, może zostać opisana równaniem Arrheniusa:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp(-\Delta E / kT), \quad (2.14)$$

gdzie: ΔE – energia aktywacji,

k – stała Boltzmana,

T – temperatura [110].



Rys. 2.3. Teoretyczne modele zachowania się wykładnika s w funkcji temperatury. CBH – hopping przez barierę potencjału, OLP – tunelowanie zachodzących na siebie dużych polaronów o zredukowanym promieniu równym (i) 20 nm i (ii) 25 nm, QMT – tunelowanie kwantowe, SP – hopping małych polaronów [111].

W niniejszej pracy pomiary zmiennoprądowe przeprowadzono spektrometrem impedancyjnym Novocontrol Concept 40. Podczas pomiarów rejestrowano składową urojoną i rzeczywistą impedancji w funkcji dwóch zmiennych: temperatury i częstotliwości prądu. Pomiarów dokonano w zakresie temperatury od -120 °C do 150 °C z krokiem co 30 °C. Częstotliwość zmieniana była w zakresie 10 mHz do 10 MHz.

2.3 Pomiary grubości i właściwości optycznych cienkich warstw

Grubość wykonanych warstw mierzono za pomocą profilometru mechanicznego KLA-Tencor Instruments Alpha - Step 500. Pomiar morfologii powierzchni profilometrem mechanicznym odbywa się poprzez skanowanie badanej powierzchni diamentową igłą. Metoda umożliwia zmierzenie grubości w zakresie od $0,001$ μm do 300 μm [112]. W niniejszej pracy, pomiar grubości warstwy odbywał się poprzez mierzenie wysokości wykonanego wcześniej schodka. Schodek wytworzono poprzez zamaskowanie części kwarcowego podłoża, podczas wytwarzania próbek.

Parametry optyczne cienkich warstw badano mierząc charakterystyki transmisji spektrofotometrem Shimadzu UVmini 1240, w zakresie długości fali od 200 nm do 1100 nm. Typowy układ pomiarowy parametrów optycznych, w zakresie światła widzialnego oraz bliskiej podczerwieni składa się z lampy, monochromatora i detektora. Ze względu na zbyt małe spektrum tradycyjnych źródeł światła, zwykle stosuje się dwie lampy. W zakresie krótkich fal najczęściej używa się lampy deuterowej. Źródłem światła o większej długości fal jest zwykle lampa halogenowa. W czasie przechodzenia przez układ soczewek wiązka jest formowana, by następnie wydzielone zostało z niej właściwe pasmo. Służy do tego monochromator, który zwykle zbudowany jest z pryzmatu bądź siatki dyfrakcyjnej. Światło o ściśle określonej długości fali pada następnie na próbkę. W zależności od układu można mierzyć natężenie światła odbitego od badanego materiału, bądź też światła, które przeszło przez próbkę, czyli odpowiednio współczynnik odbicia lub transmisji. Do pomiarów natężenia światła używa się fotokomórki, a także coraz częściej półprzewodnikowych detektorów diodowych, bądź opartych na technologii CMOS i CCD [113 - 116]. Obecne na rynku spektrofotometry dzieli się na dwie zasadnicze grupy. Punktowe, w których w celu ustalenia natężenia odniesienia, najpierw mierzy się natężenie spektralne światła emitowanego przez lampę, bez próbki w środku oraz dwuwiaźkowe. W tych drugich, światło padające jest rozdzielane za pomocą półprzepuszczalnych zwierciadeł na dwie wiązki i jednocześnie mierzone jest natężenie światła padającego na próbkę i transmitowanego bądź odbitego. W trakcie pomiarów, w zależności od rodzaju badanego materiału i jego zastosowań, można zastosować sferę integracyjną, która umożliwia również pomiar światła odbitego lub przepuszczanego, które uległo rozproszeniu na próbce [117].

Zakłada się, że metoda oparta na analizie natężenia światła, które przeszło przez próbkę, może być stosowna do pomiarów warstw, w których spełniony jest warunek:

$$\alpha_{\lambda} \cdot d < 10^{-2}, \quad (2.15)$$

gdzie: α^{λ} – współczynnik absorpcji dla danej długości fali,

d – grubość cienkiej warstwy [118].

Dla warstw, w których zależność (2.15) nie jest spełniona, stosuje się zazwyczaj alternatywne techniki pomiarowe. Jedną z najpopularniejszych jest metoda fotokonduktancyjna [119]. W większości przypadków zakłada się jednak, że cienkie warstwy tlenków metali spełniają przytoczoną zależność. Z dużym prawdopodobieństwem

przyjmuje się, że założenie to jest prawdziwe dla warstw o grubości poniżej 1 μm , których współczynnik absorpcji mieści się w zakresie od około 10^3 cm^{-1} do około 10^5 cm^{-1} [33, 120, 121].

W metodzie opartej na badaniach spektrofotometrycznych transmisji światła, współczynnik transmisji wyznaczany jest na podstawie pomiarów natężenia światła przechodzącego przez warstwę i odnoszony do natężenia światła padającego. Najczęściej pomiary wykonuje się w funkcji długości fali. Zależność na współczynnik transmisji światła można zatem opisać wzorem:

$$T_{\lambda}(\%) = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100\% , \quad (2.16)$$

gdzie: T_{λ} – współczynnik transmisji światła przy danej długości fali,

I_T – natężenie światła przechodzącego przez próbkę,

I_0 – natężenie światła padającego na badaną próbkę [122].

Na podstawie charakterystyki transmisji światła, można wyznaczyć szereg parametrów materiału, w tym krawędź absorpcji. Dokonuje się tego poprzez ekstrapolację malejącej liniowej części charakterystyki transmisji światła i znalezienie punktu przecięcia aproksymowanej linii z osią długości fali (energii). Obliczony w ten sposób parametr informuje, powyżej jakiej długości fali materiał przepuszcza światło.

Istotnych informacji, o charakterze dominujących przejść elektronowych między wierzchołkiem pasma walencyjnego a dnem pasma przewodnictwa, jakie występują w badanym materiale, dostarcza charakterystyka absorpcji światła. Przy założeniu pomijalnie małej wartości współczynnika odbicia, współczynnik absorpcji można powiązać ze współczynnikiem transmisji światła zależnością:

$$\alpha_{(\lambda)} = -\frac{\ln T_{\lambda}}{d} , \quad (2.17)$$

gdzie: α_{λ} – współczynnik absorpcji,

T_{λ} – współczynnik transmisji przy danej długości fali,

d – grubość badanej warstwy [123, 124].

Na podstawie wyznaczonej charakterystyki absorpcji określa się szerokość optycznej przerwy energetycznej (E_g^{opt}). Do tego typu analizy stosuje się zależność Tauc'a:

$$\alpha_{\lambda} \cdot h\nu = A(h\nu - E_g^{opt})^n, \quad (2.18)$$

gdzie: α_{λ} – współczynnik absorpcji światła przy danej długości fali,

h – stała Plancka,

ν – częstość promieniowania elektromagnetycznego,

A – stała, która dla większości materiałów tlenkowych zawiera się w przedziale od $10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{1-n}$ do $10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{1-n}$,

n – wykładnik potęgowy zależny od typu dominujących przejść elektronowych [122, 124].

W zależności od dominującego mechanizmu przejść elektronowych zachodzącego w materiale, wartość parametru n we wzorze 2.7 przyjmuje wartości:

- dla przejść prostych dozwolonych $n = 1/2$,
- dla przejść skośnych dozwolonych $n = 2$,
- dla przejść prostych wzbronionych $n = 3/2$,
- dla przejść skośnych wzbronionych $n = 3$.

Szerokość optycznej przerwy energetycznej wyznacza się na podstawie położenia punktu przecięcia się ekstrapolacji liniowej części charakterystyki $\alpha_{\lambda}h\nu$ z osią energii (długości fali) [122]. Na podstawie wykresu charakterystyki absorpcji wyznacza się również energię Urbacha. Parametr ten określa stopień zniekształcenia bądź też rozmycia krawędzi pasm energetycznych. Zniekształcenie to jest szczególnie duże w silnie domieszkowanych półprzewodnikach. Dane literaturowe pokazują, że ten parametr jest niezależny od temperatury. Przyjmuje się, że im większa wartość energii Urbacha, tym bardziej nieuporządkowana jest struktura krystaliczna materiału [125 - 128].

Na podstawie położenia krawędzi absorpcji, możliwe jest określenie średniej wielkości krystalitów [129]. Przy założeniu, że nanokrystality są sferycznymi strukturami o promieniu R i przenikalności elektrycznej ϵ jest możliwe wyprowadzenie wzoru na zależność energetyczną wielkości nanokrystalitów:

$$E = E_g + \frac{h^2}{8 \mu R^2} - \frac{1,8 e^2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon R'} \quad (2.19)$$

gdzie: E – szerokość przerwy energetycznej w obrębie nanokrystalitu,

E_g – szerokość przerwy energetycznej kryształu,

h - stała Plancka,

μ - masa zredukowana elektronu,

e - ładunek elektronu,

ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni,

ϵ - przenikalność elektryczna ośrodka,

R – promień nanokrystalitu.

Z rozwiązania powyższego równania kwadratowego wynika, że wzrost energii związanej z absorpcją, a co za tym idzie związane z nim przesunięcie krawędzi absorpcji w stronę krótszych fal ma miejsce, gdy promień nanokrystalitów maleje [129, 130].

Istotnym zagadnieniem podczas badań optycznych jest dobranie odpowiedniego rodzaju podłoża do wykonania próbek. Wymaga się, aby stosowane podłoże miało jak najbardziej płaską charakterystykę transmisji. W związku z procedurą wytwarzania wymagającą wygrzewania próbek w wysokich temperaturach, a także koniecznością zachowania dobrej przyczepności warstwy do podłoża, najczęściej stosuje się szkło kwarcowe albo szkła borokrzemianowe (na przykład typu Corning 7059, 1737) [131 - 134]. Podłoża takie powinny być staranie wypolerowane, tak by nie rozpraszały światła na nierównościach powierzchni.

2.4 Analiza powierzchni

2.4.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa (Scanning electron microscopy, SEM)

Obrazowanie powierzchni wykonanych próbek, zarówno cienkowarstwowych, jak i proszkowych, wykonano skaningowym mikroskopem elektronowym Quanta FEG 250 firmy FEI oraz stołowych mikroskopów elektronowych Phenom World G2pro i Hitachi TM3000.

Mikroskop elektronowy jest próżniowym urządzeniem pomiarowym. Metoda pomiaru opiera się na detekcji elektronów wybitych z próbki na skutek oddziaływania z elektronami padającymi (tak zwane elektrony wtórne), bądź też elektronów odbitych od powierzchni próbki (elektrony wstecznie rozproszone). Typowy układ mikroskopu składa się z emitera elektronów, układu soczewek elektromagnetycznych i przesłon, które formują i ukierunkowują wiązkę, uchwytu na próbki oraz detektorów. Jako źródła elektronów

najczęściej stosuje się emitery opierające swoje działanie na termoemisji z filamentów (żarników), albo na emisji polowej (emisja elektronów z powierzchni pod wpływem silnego pola elektrycznego). Do szytywania sygnału, w zależności od modu pomiarowego, używa się detektora elektronów wtórnych (SE) bądź detektora elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Ponieważ elektrony wtórne cechują się niską energią kinetyczną, jako detektora najczęściej używa się scyntylatora umieszczonego w klatce Faradaya. Scyntylator, pochłaniając energię elektronów, emituje promieniowanie elektromagnetyczne, które następnie jest wzmacniane i konwertowane na sygnał elektryczny w fotopowielaczu. Detektor wysokoenergetycznych elektronów wstecznie rozproszonych działa na zasadzie złącza półprzewodnikowego. Energia padających elektronów jest na tyle duża, że wystarcza do wzbudzenia pary elektron – dziura w złączu, czego konsekwencją jest przepływ prądu elektrycznego [135 - 138].

Bardzo często, jako przystawka do mikroskopu elektronowego, dodawany jest moduł umożliwiający pomiary metodą spektroskopii z dyspersją energii w zakresie promieniowania rentgenowskiego. Podstawę analizy metodą EDX stanowi zjawisko emisji promieniowania rentgenowskiego podczas powrotu wzbudzonego przez wiązkę elektronów atomu do stanu równowagi. Promieniowanie jest emitowane, kiedy w stanie wzbudzonym atomu elektron walencyjny przeskakuje ze swojej powłoki i zajmuje wolne miejsce na powłoce wewnętrznej. Poprzez pomiar energii promieniowania możliwe jest precyzyjne ustalenie pierwiastka, z którego nastąpiła emisja, a więc i składu chemicznego powierzchni badanej próbki [86].

2.4.2 Pomiar kąta zwilżania

Dodatkowo, w wypadku cienkich warstw zbadano zwilżalność powierzchni. Przez zwilżalność rozumie się zdolność cieczy do pozostania w kontakcie z powierzchnią ciała stałego. Każda ciecz charakteryzuje się określonym napięciem powierzchniowym, a w związku z tym stara się ona przybrać taki kształt, aby stosunek powierzchni do objętości był minimalny. Najlepiej taką zależność spełnia kształt kuli. Kropla cieczy umieszczona na powierzchni może pozostać zwartą kulą lub dążyć do rozlania się po niej. Stopień zwilżalności powierzchni jest określony przez bilans sił działających na styku powierzchni i cieczy, czyli sił kohezji (spójności) i adhezji (przylegania). Kąt zwilżania jest to kąt, utworzony przez powierzchnię płaską ciała stałego i płaszczyznę styczną do

powierzchni cieczy. Wartość kąta zwilżania można również wyznaczyć z przekształconego równania Younga:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}, \quad (2.20)$$

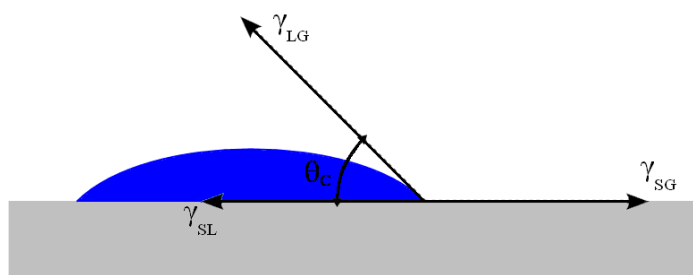
gdzie: θ – kąt zwilżania,

γ_{SG} – napięcie powierzchniowe pomiędzy powietrzem, a powierzchnią badanej próbki,

γ_{SL} – napięcie powierzchniowe pomiędzy cieczą, a powierzchnią badanej próbki,

γ_{LG} – napięcie powierzchniowe pomiędzy cieczą, a powietrzem [139 - 141].

Metoda pomiaru kąta zwilżania została schematycznie pokazana na Rys. 2.4.



Rys. 2.4. Sposób wyznaczania wartości kąta zwilżania materiału [140].

Zdolność do zwilżania powierzchni materiału jest odwrotnie proporcjonalna do wartości kąta zwilżania. Im bardziej ciecz dąży do rozplynięcia się po badanej powierzchni, tym mierzony kąt zwilżania ma mniejszą wartość. Wartość kąta zwilżania mniejsza niż 90° charakteryzuje powierzchnie, które są dobrze zwilżane przez ciecze. Natomiast dla kątów zwilżania większych niż 90° krople cieczy dążą do minimalnego kontaktu z powierzchnią, czyli jej nie zwilżają. W wypadku kiedy analizowaną cieczą jest woda, powierzchnie mające mały kąt zwilżania określane są mianem hydrofilowych. Natomiast w przeciwnym przypadku mówimy o właściwościach hydrofobowych. Materiał, którego powierzchnia charakteryzuje się w pewnych warunkach niemal całkowitą zwilżalnością, a wartość jej kąta zwilżania jest mniejsza od 30° , określane jest mianem superhydrofilowego [140, 141]. Analogicznie, poprzez materiały superhydrofobowe, rozumiemy materiały bardzo małej zwilżalności powierzchni.

Zdolność do zwilżania powierzchni może być modyfikowana, między innymi przez:

- zmianę struktury krystalicznej, wielkości ziaren oraz chropowatości powierzchni [140, 142, 143],
- wprowadzenie różnych domieszek do materiału [144, 145],
- zmianę parametrów wytwarzania, co często prowadzi do zmiany morfologii powierzchni [146],
- naświetlanie powierzchni promieniowaniem z zakresu UV-VIS [147, 148].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki pomiarów wartości kąta zwilżania badanych cienkich warstw, który wyznaczono na podstawie pomiarów metodą tzw. „siedzącej kropli” (sessile drop) [139, 140]. Pomiar polegał na umieszczeniu, za pomocą pipety, kropli wody o objętości 2 μl na powierzchni badanej warstwy. Obraz kropli naniesionej na próbkę rejestrowano za pomocą cyfrowego aparatu fotograficznego, a następnie na jego podstawie określano wartość kąta zwilżania. Pomiary zwilżalności wykonywane były w temperaturze pokojowej. Dla każdej próbki wykonywano serię 10 pomiarów kolejno nanoszonych kropli, a wyniki uśredniono.

3. Opis procesu wytwarzania próbek tytanianu litu metodą zol-żel

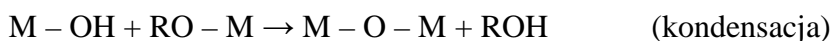
W niniejszym rozdziale opisano metodę zol-żel (rozdział 3.1). Następnie przedstawiono procedurę wytwarzania próbek tytanianu litu w postaci, zarówno proszków jak i cienkich warstw (rozdział 3.2) oraz metodę wytwarzania próbek tytanianu litu domieszkowanych miedzią (rozdział 3.3).

3.1 Metoda zol-żel

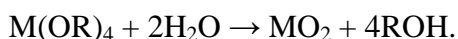
Metoda zol – żel jest chemiczną procedurą wytwarzania materiałów tlenkowych (krystalicznych jak i amorficznych), zaawansowanych nanomateriałów, a także syntezy hybrydowych związków organiczno – nieorganicznych. Pozwala ona uzyskać produkty poprzez proces żelowania (tworzenie się sieci tlenkowej w środowisku ciekłym), a nie w procesie krystalizacji.

Procedura syntezy materiału w oparciu o metodę zol-żel zaczyna się od przygotowania zolu (koloidalna zawiesina cząstek stałych w roztworze). Substratami do tego typu reakcji, które często nazywa się prekursorami, mogą być nieorganiczne i organiczne sole metali lub też alkoholany metali i semimetali. Są one rozpuszczane w rozpuszczalniku, którym najczęściej jest woda, lub alkohol (metanol, etanol). Rozpuszczone prekursory reagują z rozpuszczalnikiem w wyniku reakcji hydrolizy lub alkoholizy, odpowiednio dla wody i alkoholu. Dodawany często na wstępnym etapie procesu katalizator, ma na celu przyspieszenie reakcji. Katalizatorem najczęściej jest mineralny albo organiczny związek o odczynie kwasowym (na przykład kwas octowy, kwas fluorowodorowy). Używa się także substancji zasadowych (aminów, wodorotlenku potasu), albo alkoholatów metali (głównie wanadu i tytanu) [149, 150]. Równoległe do reakcji hydrolizy zachodzi reakcja kondensacji. W wyniku procesu kondensacji, czyli łączenia się cząstek zawiesiny w większe agregaty tworzące fazę stałą, powstaje żel. Proces ten jest związany z oddziaływaniem sił van der Waalsa, oraz w przypadku materiałów nieorganicznych, wiązań kowalencyjnych [151, 152]. Dla syntezy wykorzystującej jako prekursor alkoholany metalu $M(OR)_z$ gdzie „R” jest grupą alkilową ($R = CH_3, C_2H_5$), proces hydrolizy i kondensacji prowadzi do powstawania sieci tlenku w następujący sposób:

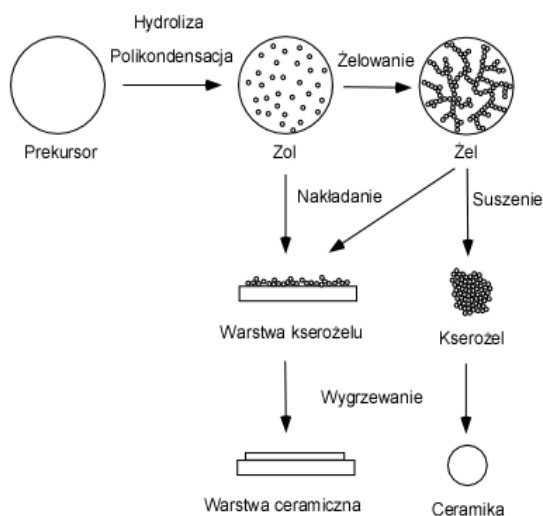




Uogólniając, reakcje można zapisać jako:



Podczas pierwszego etapu opisanej wyżej reakcji, wiązanie alkoksyłowe (M – OR) ulega hydrolizie co w konsekwencji prowadzi do utworzenia wiązania hydroksylowego (R – OH). W wyniku reakcji kondensacji tworzą się natomiast mostki tlen – metal. Ciągła kondensacja powoduje, że wzrasta gęstość połączeń tlen – metal, aż do momentu rozpoczęcia żelowania. Powstały w efekcie opisanego procesu żel jest silnie rozgałęzioną i porowatą strukturą trójwymiarową. Jeśli jest otoczony przez fazę ciekłą mówi się o alkożelu, jeśli przez fazę gazową – o kserożelu. W wyniku suszenia, podczas którego odparowywaniu ulegają rozpuszczalniki organiczne, a następnie w efekcie procesu wygrzewania otrzymuje się materiał ceramiczny [142, 144, 145, 153 - 155]. Schematycznie opisany proces przedstawiono na Rys. 3.1



Rys. 3.1. Schemat procesu zol – żel [102].

Należy zaznaczyć, że objętość kserożelu jest mniejsza od objętości pierwotnego żelu nawet 5 - 10 razy. Kserożel jest ciałem amorficznym, a krystalizacja następuje dopiero w procesie wygrzewania, który niszczy również pory znajdujące się w materiale.

Cienkie warstwy materiału otrzymanego w procesie zol-żel wykonuje się najczęściej metodą powlekania obrotowego (spin coating), powlekania zanurzeniowego

(dip coating) oraz nakrapiania (spray coating). Pierwsza z metod polega na naniesieniu zolu na wirujące podłoże. Siła odśrodkowa, powstająca w wyniku obrotu podłoża równomiernie rozprowadza na nim materiał. Grubość warstwy zależy między innymi od szybkości obrotowej powlekania obrotowego (spin-coatera). Druga z metod polega na zanurzeniu podłoża w zolu i powolnym wyciąganiu. Sterowanie grubością warstwy odbywa się za pomocą kontroli szybkości wyciągania podłoża. Tego typu metoda pozwala na naniesienie warstwy jednocześnie na obie strony podłoża, a także na przedmiot o skomplikowanych kształtach [156]. Natomiast nakrapianie roztworu na podłoże, umożliwia pokrywanie dużych powierzchni o skomplikowanych kształtach. Tego typu metoda jest najczęściej wykorzystywana do wytwarzania zol - żelowych powłok na skalę przemysłową [157 - 159]. Dobrym przykładem na praktyczne zastosowanie tej technologii, jest chociażby pokrywanie wielkopowierzchniowych szyb okiennych tlenkami metali. Tak naniesione warstwy tlenkowe są filtrami podczerwieni bądź promieniowa ultrafioletowego. Mogą także pełnić rolę warstwy antykondensacyjnej, antyrefleksyjnej lub ochronnej przed zarysowaniem powierzchni. Coraz częściej w ten sposób wykonuje się aktywne powłoki o właściwościach fotokatalitycznych, foto, elektro bądź gazochromowych [39, 160 - 163]. Sterowanie grubością warstwy może odbywać się również, poza zmianą szybkości obrotowej w metodzie powlekania obrotowego, szybkością wyciągania w metodzie zanurzeniowej oraz ilością наносzonego materiału w metodzie nakrapiania, za pomocą kontroli lepkości roztworu – zolu. Dodanie większej ilości rozpuszczalnika rozrzedza roztwór, co daje możliwość nakładania cieńszych warstw. Zmiana ilości rozpuszczalnika powoduje jednak często zmiany w kinetyce procesu żelowania oraz w morfologii wytwarzanych warstw. Najczęściej ilość rozpuszczalnika dobiera się eksperymentalnie. Drugim istotnie ważnym parametrem, koniecznym do ustalenia przy wytwarzaniu warstw, jest profil wygrzewania. Zbyt szybki wzrost oraz spadek temperatury, przy jednoczesnym niewłaściwym dobraniu ilości i rodzaju rozpuszczalnika, może powodować pękanie albo delaminację warstwy [164].

Jedną z głównych zalet metody zol-żel jest możliwość dużej modyfikacji procesu, a w konsekwencji składu wytwarzanego materiału. Ze względu na praktyczne zastosowanie, niewątpliwą zaletą jest łatwość i niskie koszty wytwarzania pożądanego materiału. Proces zol-żel jako jedna z nielicznych metod wytwarzania nanowarstw nie wymaga skomplikowanej i drogiej aparatury próżniowej [86, 154, 155, 165, 166]. Do zalet tej metody można także zaliczyć możliwość wytworzenia zarówno cienkich warstw, jak

i materiału objętościowego. Warto również wspomnieć o możliwości sterowania wielkością wytwarzanych nanostruktur poprzez regulację czasu procesu, a także za pomocą katalizatorów, temperatury i kontroli odczynu roztworu. Możliwe jest także sterowanie profilem suszenia i wygrzewania. Wszystkie te czynniki powodują, że metoda zol – żel daje olbrzymie możliwości wytwarzania nanomateriałów [151 - 153, 167, 148].

Istotną wadą metody zol-żel jest długi czas wytwarzania. Ze względu na zachodzące procesy chemiczne, przy nienależytej staranności w utrzymaniu stałych warunków często zdarza się niepowtarzalność otrzymanego materiału.

3.2 Opis procedury nanoszenia cienkich warstw tytanianu litu i wytwarzania materiału objętościowego

Tak jak zostało przedstawione w rozdziale 1.3 niniejszej pracy, najpopularniejszą metodą wytwarzania tytanianu litu, jest metoda reakcji w fazie stałej. W literaturze przedmiotu znanych jest zaledwie kilka publikacji opisujących wytwarzanie tytanianu litu metodą zol – żel. Należą do nich relatywnie nowe prace: Zenga (2008 rok) oraz Mohammadiego (2010) [21, 85]. Zarówno fakt nowatorskiego użycia syntezy zol – żel do produkcji tytanianu litu, jak i opisane w poprzednim podrozdziale jej zalety, skłoniły autora niniejszej pracy do wybrania tej metody do wytwarzania badanych próbek.

W celu przygotowania roztworu początkowego jako prekursorów użyto wysokiej czystości octanu litu, etanolu oraz butoksytytanu. Wzory chemiczne oraz oznaczenia Chemical Abstracts Service (CAS) i producentów użytych prekursorów zebrano w Tab. 3.1.

Tab.3.1. Prekursory użyte do syntezy zol – żel.

Związek chemiczny	Octan litu	Butoksytytan	Etanol
Wzór chemiczny	CH ₃ COOLi	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti	C ₂ H ₅ OH
Numer CAS	546-89-4	5593-70-4	64-17-5
Producent	Alfa Aesar	Sigma-Aldrich	Avantor Performance Materials Poland S.A. (dawniej POCH)

Zmielony w moździerzu octan litu wsypano do zlewki z etanolem o stężeniu 99,8%, którego ilość dobrano eksperymentalnie, tak by cała objętość octanu litu została

rozpuszczona. W celu dokładnego rozpuszczenia octanu litu w alkoholu, roztwór mieszano w temperaturze pokojowej mieszadłem magnetycznym przez 20 minut. Po całkowitym rozpuszczeniu octanu litu do powstałej mieszaniny dodano 97% roztwór butoksytytanu.

W celu wytworzenia materiału objętościowego, przygotowany roztwór pozostawiono do czasu zżelowania. Następnie poddano starzeniu przez 7 dni w temperaturze pokojowej w celu odparowania rozpuszczalników organicznych. Próbki suszono kolejno przez 30 godzin w temperaturze 50 °C w powietrzu oraz w argonie przez 20 godzin w temperaturze 100 °C. Po wysuszeniu, wytworzony proszek prasowano za pomocą prasy hydraulicznej w pastylki o średnicy 8 mm. Prasowanie wykonywano pod ciśnieniem 5 kN.

Próbki cienkowarstwowe wykonano metodą nakładania wirowego. W celu oczyszczenia powierzchni podłoża kwarcowych, były one moczone przez 24 godziny w mieszaninie chromowej (chromiance), będącej mieszaniną kwasu chromowego ze stężonym kwasem siarkowym. Następnie podłoża zostały dokładnie wymyte w wodzie dejonizowanej i osuszone. Podłoża umieszczono na powlekażu obrotowym. Za pomocą strzykawki dozowano kroplę świeżo przygotowanego zolu, którą upuszczano na wirujące podłoże kwarcowe. Proces nanoszenia warstw odbywał się przy prędkości obrotowej 120 obr/min.

Po nałożeniu warstw próbki poddano suszeniu przez 20 godzin w temperaturze 100 °C w atmosferze argonu. Powyższą procedurę powtórzono dwukrotnie, w celu uzyskania grubszej powłoki. Opisana wyżej procedura pozwoliła wytworzyć powłoki o powtarzalnej grubości, równej około 600 nm.

Ilości użytych prekursorów dobrano w sposób eksperymentalny, tak aby uzyskać jednofazowy materiał o stechiometrii LiTi_2O_4 . Próbki wykonywano przy stałej ilości octanu litu, równej 0,8 g, rozpuszczonego w 8 ml etanolu. Zmieniano natomiast ilość butoksytytanu. Badania, potwierdzające obecność krystalicznej fazy tytanianu litu w cienkich warstwach i materiale objętościowym przeprowadzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Już pierwsze próby potwierdziły dane literaturowe i wskazały, że do sporządzenia roztworu wyjściowego należy użyć znacznie więcej prekursora zawierającego lit, niż wynikałoby to ze stechiometrii układu [21, 85, 164, 169]. Związane jest to ściśle z tendencją do migrowania jonów litu do powierzchni próbki, a w konsekwencji do utlenienia [25, 51, 55]. W tytanianie litu o stechiometrii LiTi_2O_4 , na

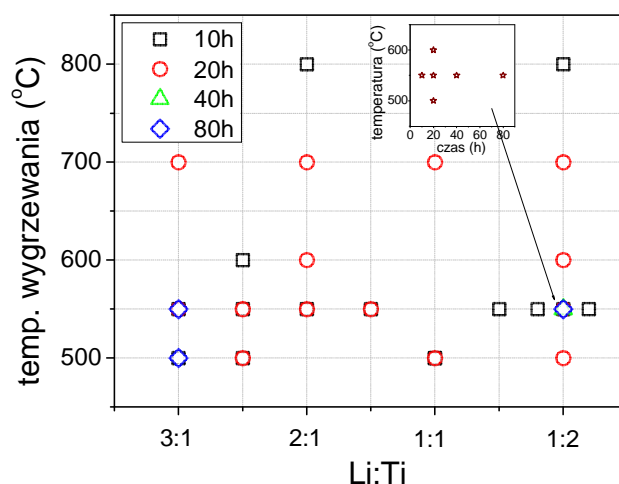
każdy atom litu przypadają dwa atomy tytanu. Zeng i pozostali, wytwarzając tytanian litu metodą zol - żel, zaproponowali zwiększenie ilości prekursorów zawierających lit do proporcji atomów litu do tytanu 1:1 [21]. Z kolei Mohammadi i inni, zauważyli, że konieczne jest aż czterokrotne, względem stechiometrii, zwiększenie zawartości litu w roztworze początkowym [85]. Z powyższych powodów, podczas prac doświadczalnych skupiono się na materiale o początkowym stosunku litu do tytanu równym $\frac{1}{2}$, 1, 2 oraz 3. Ilość prekursorów użytych podczas wytwarzania próbek przedstawiono w Tab. 3.2.

Tab. 3.2. Ilość odczynników użytych do sporządzenia roztworu początkowego.

Skład	Stosunek lit/tytan w zolu	Prekursor początkowy	
		Octan litu (g)	Butoksytytan (cm ³)
I	$\frac{1}{2}$	0,8	5,80
II	1		2,96
III	2		1,52
IV	3		0,96

Drugim z badanych w początkowej fazie prac parametrem, były warunki krystalizacji. Na Rys. 3.2 w sposób poglądowy przedstawiono zakres zmian parametrów wytwarzania próbek. Łącznie, podczas szukania optymalnych warunków do wytwarzania materiału zawierającego tylko fazę krystaliczną tytanianu litu, wykonano i przebadano strukturę ponad 30 próbek.

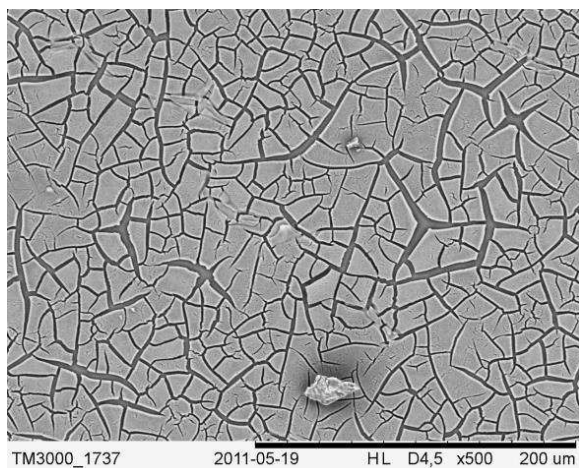
Z danych literaturowych wynika, że optymalna temperatura krystalizacji tytanianu litu zawiera się w przedziale od około 500 °C do ponad 850 °C [18, 25, 56, 57, 78]. Zauważalna jest przy tym prawidłowość, że przy wytwarzaniu związku metodą reakcji z fazy stałej, temperatury wygrzewania są zazwyczaj wyższe w porównaniu do innych metod. Również czas wygrzewania jest znacząco dłuższy dla reakcji z fazy stałej i sięga kilkudziesięciu godzin. Podczas procesu wygrzewania próbki umieszczono w szczelnej kwarcowej tubie, znajdującej się w piecu rurowym. Podczas wygrzewania zapewniony był ciągły przepływ argonu o czystości 4.0. Dla wszystkich próbek stosowano profil wygrzewania z narostem i spadkiem temperatury o szybkości 1°/min.



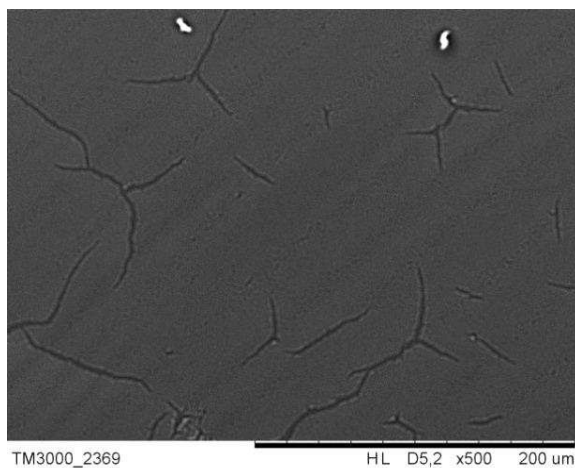
Rys. 3.2. Przebadane na etapie optymalizacji parametrów procesu wytwarzania próbek cienkowarstwowe.

Równocześnie z szukaniem odpowiedniego składu roztworu początkowego i optymalizacji warunków krystalizacji, badano również wpływ ilości rozpuszczalnika na morfologię powierzchni cienkich warstw. Powierzchnię wykonanych próbek obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Zarejestrowane obrazy ujawniły szereg makroskopowych spękań, o wielkości dochodzącej, nawet do 0,2 mm. Powodowały one łuszczenie się i delaminację warstwy. Na Rys. 3.3 przedstawiono obraz o pięciusetkrotnym powiększeniu powierzchni warstwy tytanianu litu. Przeprowadzone próby zmiany profilu suszenia i wygrzewania, między innymi poprzez zmniejszenie szybkości narostu i spadku temperatury oraz wprowadzenie dodatkowego odprężania nie przyniosły pozytywnych rezultatów. Przeprowadzono również próby polegające na dodaniu kilku kropeł glikolu do roztworu początkowego. Nieznacznie poprawiły one strukturę powierzchni pokryć, jednak ilość spękań nadal była zbyt duża, co przedstawiono na Rys. 3.4. Postanowiono zatem zwiększyć ilość rozpuszczalnika w roztworze początkowym, stopniowo od 8 ml, do 10 ml, co skutkowało zmniejszaniem się ilości spękań. Przy ilości etanolu równej 10 ml, uzyskano w miarę jednorodną powierzchnię, z małą liczbą, znacznie mniejszych spękań w porównaniu do wcześniejszych wykonanych powłok. Obraz powierzchni próbki przedstawiono na Rys. 3.5. Końcowa warstwa była stabilna, nie łuszczyła się, a ilość spękań nie zmieniała się w czasie. Wykonane metodą dyfrakcji rentgenowskiej badania potwierdziły, że zwiększenie ilości rozpuszczalnika nie miało wpływu na zmianę struktury materiału. Nieznacznie natomiast zmniejszyła się, na

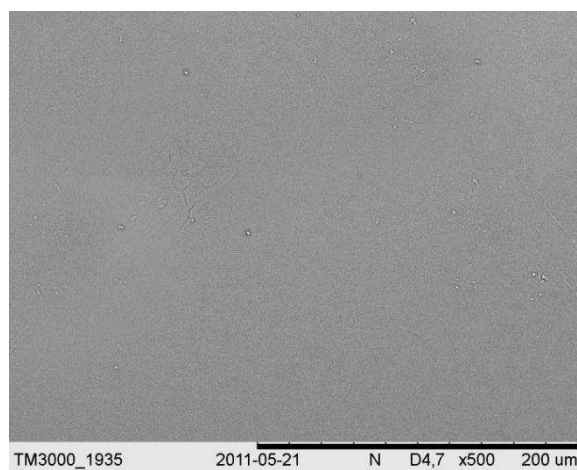
skutek spadku lepkości zolu, grubość nakładanych warstw. Zwiększenie ilości rozpuszczalnika z 8 cm³ do 10 cm³ spowodowało zmniejszenie grubości końcowej warstwy z około 600 nm do około 560 nm.



Rys. 3.3. Obraz powierzchni warstwy o stosunku początkowym zolu lit : tytan równym 2:1 i ilości etanolu 8 cm³ wygrzewanej w atmosferze argonu w temperaturze przez 20 godzin w temperaturze 550 °C.



Rys. 3.4. Obraz powierzchni warstwy o stosunku początkowym zolu lit : tytan równym 2:1, ilości etanolu 10 cm³ oraz dodatkiem kilku kropel glikolu, wygrzewanej w atmosferze argonu przez 20 godzin w temperaturze 550 °C.



Rys. 3.5. Obraz powierzchni warstwy o stosunku początkowym zolu lit : tytan równym 2:1 i ilości etanolu 10 cm³, wygrzewanej w atmosferze argonu przez 20 godzin w temperaturze 550 °C.

W toku analizy otrzymanych wyników, do późniejszych badań wyselekcjonowano próbki o różnym stosunku początkowym litu do tytanu równym ½, 1, 2 oraz 3, które były wygrzewane w temperaturze 500 °C 550 °C oraz 600 °C przez czas z zakresu od 10 godzin do 80 godzin. Składy oraz parametry wygrzewania badanych próbek przedstawiono w Tab. 3.3.

Tab. 3.3. Skład początkowy oraz warunki wygrzewania wyselekcjonowanych próbek.
I – stosunek litu do tytanu w zolu równy ½, II = 1, III – 2, IV = 3, p – próbki proszkowe,
c – cienkie warstwy.

		Temperatura wygrzewania		
		500 °C	550 °C	600 °C
Czas wygrzewania	10 h		I _p , II _p , III _p , IV _p III _c	I _p , II _p , III _p , IV _p II _c , III _c
	20 h	I _p , II _p , III _p , IV _p III _c	I _p , II _p , III _p , IV _p I _c , II _c , III _c	I _p , II _p , III _p , IV _p III _c
	40 h	I _p , II _p , III _p , IV _p	I _p , II _p , III _p , IV _p III _c	
	80 h		III _c	

3.3 Domieszkowanie tytanianu litu

Jako źródło domieszki miedzi do tytanianu litu, użyto dodatkowego prekursora - azotanu miedzi (II) - Cu(NO₃)₂, numer CAS: 3251-23-8, producent: Alfa Aesar. Tę dobrze rozpuszczalną w etanolu substancję zmieszano z octanem litu i rozpuszczono w alkoholu. Dalsza procedura wytwarzania próbek, zarówno cienkich warstw, jak i materiału objętościowego, wyglądała analogicznie do opisanej w rozdziale 3.2 metody produkcji materiału niedomieszkowanego.

Do dalszych badań wykonano i wybrano próbki tytanianu litu domieszkowanego miedzią o składzie LiCu_xTi_{2-x}O₄, gdzie x = 0,05, 0,1, 0,15 i 0,2. Jako niedomieszkowany materiał bazowy, wybrano skład o stosunku lit : tytan równy 2. Ilość użytych prekursorów zaprezentowano w Tab. 3.4. Próbki wygrzewano w temperaturze 550 °C przez 20 godzin.

Tab.3.4. Ilość odczynników użytych do sporządzenia roztworu początkowego próbek tytanianu litu domieszkowanego miedzią ($\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$).

x	Prekursor początkowy		
	Octan litu (g)	Azotan miedzi (II) (g)	Butoksytytan (cm^3)
0,05	0,8	0,026	1,440
0,1		0,051	1,368
0,15		0,074	1,292
0,2		0,096	1,216

4. Właściwości cienkich warstw i proszków tytanianu litu na przykładzie próbek wytworzonych metodą zol-żel

W rozdziale tym przedstawiono wyniki badań struktury krystalicznej (rozdział 4.1), parametrów elektrycznych (rozdział 4.2), a także właściwości optycznych i morfologii powierzchni oraz kąta zwilżania (odpowiednio rozdziały 4.3, 4.4 oraz 4.5). Opisano wpływ parametrów wytwarzania tytanianu litu na mierzone parametry oraz porównano otrzymane rezultaty z literaturowymi wynikami pomiarów materiału wytwarzanego innymi metodami. W rozdziale 4.6 omówiono wyniki badań wybranych właściwości cienkowarstwowych próbek i proszków tytanianu litu domieszkowanego miedzią.

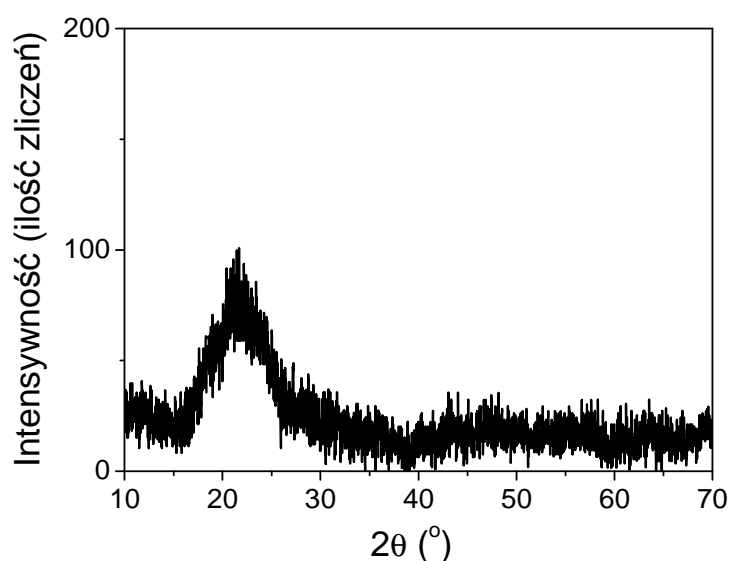
4.1 Struktura wytworzonego materiału

4.1.1 Wyniki pomiarów metodą XRD

4.1.1.a Cienkie warstwy

Na podstawie badań XRD można zauważyć, że bezpośrednio po wysuszeniu wszystkie wytworzone próbki były amorficzne. Dla przykładu, na Rys. 4.1 zamieszczono dyfraktogram cienkowarstwowej próbki o stosunku początkowym lit : tytan równym 2:1. Szerokie maksimum na wykresie widma dyfrakcyjnego w zakresie kątowym $2\theta = 15^\circ - 30^\circ$ pochodzi od szkła kwarcowego użytego jako podłoża [164, 169].

W celu dokładnego przeanalizowania procesu krystalizacji zbadano wpływ parametrów wygrzewania i składu zolu na strukturę wytworzonych warstw. Jako pierwszy parametr zbadano wpływ składu zolu. Na Rys. 4.2 zamieszczono dyfraktogramy cienkich warstw, wygrzewanych w temperaturze 550°C przez 20 godzin w atmosferze argonu o początkowym stosunku litu do tytanu równym 1:2 oraz 1:1. Można zauważyć, że przy najmniejszej ilości litu w zolu uzyskano praktycznie jednofazowy materiał ditlenku tytanu o strukturze anatazu z niewielką zawartością krystalicznej fazy spinelu. Zwiększanie ilości litu powodowało zwiększenie się udziału fazy tytanianu litu w warstwie. Podczas badań zauważono, że dalsze zwieszanie prekursora zawierającego lit skutkowało zwiększeniem się ilości fazy tytanianu litu, aż do zaniku krystalicznej formy ditlenku tytanu.

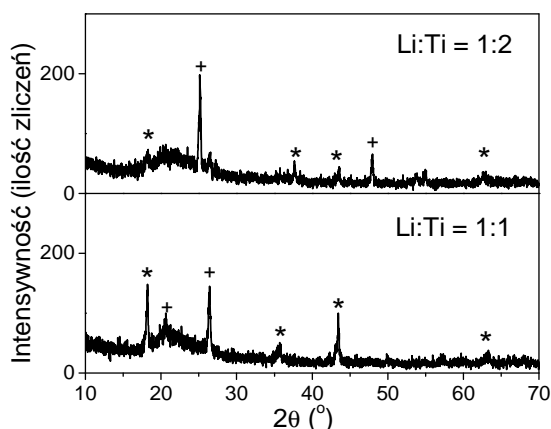


Rys. 4.1. Dyfraktogram wysuszonej cienkiej warstwy, o stosunku początkowym lit : tytan równym 2:1.

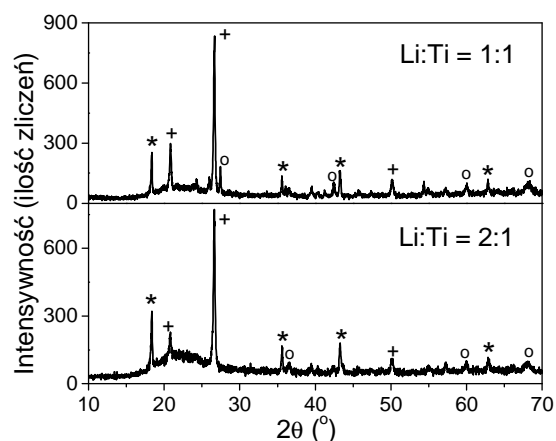
W celu dokładnego przeanalizowania procesu krystalizacji zbadano wpływ parametrów wygrzewania i składu zolu na strukturę wytworzonych warstw. Jako pierwszy parametr zbadano wpływ składu zolu. Na Rys. 4.2 zamieszczono dyfraktogramy cienkich warstw, wygrzewanych w temperaturze 550 °C przez 20 godzin w atmosferze argonu o początkowym stosunku litu do tytanu równym 1:2 oraz 1:1. Można zauważyć, że przy najmniejszej ilości litu w zolu uzyskano praktycznie jednofazowy materiał ditlenku tytanu o strukturze anatazu z niewielką zawartością krystalicznej fazy spinelu. Zwiększanie ilości litu powodowało zwiększenie się udziału fazy tytanianu litu w warstwie. Podczas badań zauważono, że dalsze zwieszanie prekursora zawierającego lit skutkowało zwiększeniem się ilości fazy tytanianu litu, aż do zaniku krystalicznej formy ditlenku tytanu.

Następnie zbadano wpływ składu zolu wyjściowego na strukturę warstwy przy wygrzewaniu w znacznie wyższej temperaturze. Dla przykładu na Rys. 4.3 zamieszczono dwa dyfraktogramy warstw, o proporcjach lit : tytan równych 1:1 oraz 2:1 wygrzewanych przez 10 godzin w temperaturze 800 °C w atmosferze argonu. Zauważono, że wzrost temperatury wygrzewania skutkowało zwiększeniem się zawartości fazy ditlenku tytanu o strukturze zarówno anatazu, jak i wysokotemperaturowej formy tego tlenku - rutyłu. Krystalizacja tlenków tytanu w formie rutyłu w wyższych temperaturach jest opisywana przez wielu autorów. Szereg danych literaturowych potwierdza krystalizację ditlenku

tytanu w tej formie w temperaturze powyżej 600 °C [33, 170 - 172]. Zauważono ponadto, że nawet przy znaczącym wzroście zawartości litu w roztworze początkowym i obniżeniu czasu wygrzewania do 10 godzin, nie zdołano ograniczyć wzrostu krystalitów ditlenku tytanu. Potwierdzona została zatem teza, o możliwości migracji jonów litu i ich odparowania w trakcie wygrzewania.



Rys 4.2. Dyfraktogramy cienkich warstw o stosunku początkowym lit : tytan równym 1:2 oraz 1:1 wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze 550 °C przez 20 godzin. * - faza tytanianu litu o strukturze spinelu, + - ditlenek tytanu o strukturze anatazu.



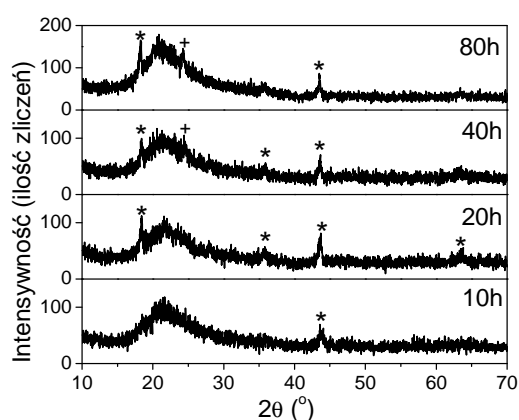
Rys 4.3. Dyfraktogramy warstw o stosunku początkowym lit : tytan równym 1:1 oraz 2:1 wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze 600 °C przez 10 godzin. * - faza tytanianu litu o strukturze spinelu, + - ditlenek tytanu o strukturze anatazu, o - ditlenek tytanu o strukturze rutylu.

Do dalszych analiz wyselekcjonowano materiał o stosunku litu do tytanu w zolu równym 2 : 1 (skład III) i skupiono się na badaniu wpływu temperatury i czasu wygrzewania na strukturę. Na Rys. 4.4 przedstawiono wyniki badań dyfrakcyjnych próbek wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze 550 °C przez 10, 20, 40 i 80 godzin. Badania próbek pokazały, że 10 godzin jest zdecydowanie za krótkim czasem, aby uzyskać w pełni wykrywalny materiał. Na dyfraktogramie widać, że wzrost nastąpił tylko w płaszczyźnie (400) ($2\theta = 43^\circ$). Sugeruje to, iż jest to preferowana płaszczyzna wzrostu kryształów tytanianu litu. W wyniku wydłużenia czasu wygrzewania do 20 godzin otrzymano jednofazową próbkę, zidentyfikowaną jako tytanian litu o strukturze spinelu.

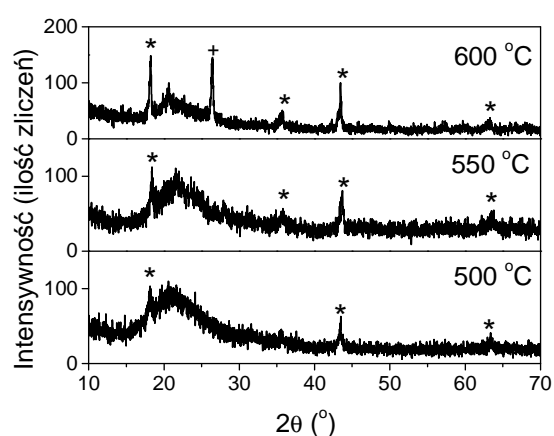
Kolejne wydłużenie czasu wygrzewania spowodowało pojawienie się, obok fazy tytanianu litu, krystalicznej fazy ditlenku tytanu.

Następnie sprawdzono, jak wpływa na krystalizację tytanianu litu zmiana temperatury wygrzewania, przy zachowaniu stałego czasu. Krystalizacja w temperaturze 500 °C skutkowałą pojawieniem się słabych maksimum dyfrakcyjnych. Zidentyfikowano je, jako refleksy odpowiadające tytanianowi litu. Z kolei zwiększenie temperatury do 600 °C spowodowało pojawienie się, podobnie jak przy dłuższych czasach wygrzewania, fazy anatazu, co pokazano na Rys. 4.5. Na podstawie wyników badań otrzymanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej obliczono odległość międzypłaszczyznową, stałą sieciową i średnią wielkość krystalitów. Obliczeń dokonano korzystając z oprogramowania X'Pert Plus, które umożliwia automatyczną detekcję maksimum dyfrakcyjnych i dokonuje kalkulacji odległości międzypłaszczyznowej oraz wielkości krystalitów. Do obliczeń wybrano dwa najbardziej intensywne maksima odpowiadające fazie tytanianu litu o strukturze spinelu. Maksimum dyfrakcyjne od płaszczyzny (111) w pobliżu kąta $2\theta = 18,3^\circ$, oraz maksimum odpowiadające płaszczyźnie (400) w pobliżu $2\theta = 43,3^\circ$. Metodą różniczki zupełnie oszacowano również niepewność pomiarową. Przy dostatecznie małym kroku skanowania niepewność wzorcowania dyfraktometru wydaje się być pomijalnie mała. Podobnie zaniedbana może zostać niepewność związana z wyznaczeniem położenia maksimum dyfrakcyjnego i obliczeniem jego poszerzenia. W przypadku obliczeń średniej wielkości krystalitów niepewność pomiarowa nie przekraczała 1 nm, podczas gdy dla stałej sieciowej była mniejsza niż setna część angstroma. Wyniki obliczeń zebrano w Tab. 4.1 i 4.2, odpowiednio dla próbek wygrzewanych w stałej temperaturze, przez różny okres czasu, i próbek krystalizowanych przez 20 godzin w różnej temperaturze. Badania nie pozwoliły jednoznacznie stwierdzić, jaki wpływ na odległość międzypłaszczyznową ma długość wygrzewania i zmiana temperatury. W przypadku analizy wpływu długości czasu wygrzewania wyniki uzyskane dla refleksu (111) prezentują przeciwną tendencję, niż rezultaty dla refleksu (400). W wypadku analizy wpływu temperatury, przy stałym czasie wygrzewania tendencja nie jest zauważalna. Wartości stałej sieciowej, obliczone na podstawie odległości międzypłaszczyznowej nieznacznie różnią się od danych literaturowych. Może to wskazywać na odstępstwa od stechiometrii układu. Jednak brak zauważalnej tendencji zmian wraz ze zmianą parametrów wytwarzania każe szukać przyczyny w zbyt małej intensywności maksimum dyfrakcyjnych, oraz dużym poziom szumu tła. Uniemożliwia to

precyzyjną aproksymację maksimów, a więc i właściwe obliczenie parametrów. Dodatkowym utrudnieniem jest fakt, że część z maksimów jest położona na szerokim maksimum dyfrakcyjnym, związanym z refleksem od podłoża kwarcowego. Analiza obliczonych wartości średnich wielkości krystalitów, pozwoliła natomiast wyciągnąć wnioski dotyczące wpływu parametrów na rozmiary krystalitów. Zauważono, że dostarczenie większej ilości energii, poprzez zwiększenie czasu albo temperatury wygrzewania, skutkuje wzrostem większych krystalitów. Wzrost czasu wygrzewania z 20 godzin do 80 godzin skutkowało wzrostem wielkości krystalitów o ponad 20%. Natomiast w wyniku wzrostu temperatury wygrzewania o 100 °C, z 500 °C do 600 °C zaobserwowano zwiększenie się średniej wielkości krystalitów o ponad 15%.



Rys. 4.4. Dyfraktogramy cienkich warstw o stosunku początkowym lit : tytan równym 2:1 wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze 550 °C przez 10, 20, 40 i 80 godzin. * - faza tytanianu litu o strukturze spinelu, + - ditlenek tytanu o strukturze anatazu.



Rys. 4.5. Dyfraktogramy cienkich warstw o stosunku początkowym lit : tytan równym 2:1 wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze przez 20 godzin w temperaturze 500 °C, 550 °C i 600 °C. * - faza tytanianu litu o strukturze spinelu, + - ditlenek tytanu o strukturze anatazu.

Tab. 4.1. Parametry strukturalne cienkich warstw tytanianu litu o stosunku początkowym lit : tytan równym 2:1 wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze 550 °C przez 10, 20, 40 i 80 godzin. LTO – tytanian litu, $d_{(111)}$, $d_{(400)}$ – odległość międzypłaszczyznowa obliczona odpowiednio na podstawie maksimumów pochodzących od płaszczyzny (111) i (400), a – stała sieciowa, D – średnia wielkość kryształitów

Czas wygrzewania (h)	Faza	$d_{(111)}$ (Å)	$a_{(111)}$ (Å)	$D_{(111)}$ (nm)	$d_{(400)}$ (Å)	$a_{(400)}$ (Å)	$D_{(400)}$ (nm)
10	LTO	-	-	-	2,07	8,28	50
20	LTO	4,82	8,35	42	2,07	8,28	44
40	LTO+TiO ₂	4,83	8,37	45	2,07	8,28	48
80	LTO+TiO ₂	4,86	8,42	53	2,06	8,24	54

Tab. 4.2. Parametry strukturalne cienkich warstw tytanianu litu o stosunku początkowym lit : tytan równym 2:1 wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin w temperaturze 500 °C, 550 °C oraz 600 °C. LTO – tytanian litu, $d_{(111)}$, $d_{(400)}$ – odległość międzypłaszczyznowa obliczona odpowiednio na podstawie maksimumów pochodzących od płaszczyzny (111) i (400), a – stała sieciowa, D – średnia wielkość kryształitów.

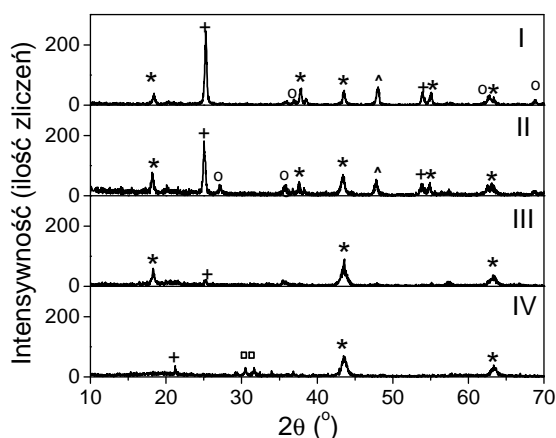
Temperatura wygrzewania (°C)	Faza	$d_{(111)}$ (Å)	$a_{(111)}$ (Å)	$D_{(111)}$ (nm)	$d_{(400)}$ (Å)	$a_{(400)}$ (Å)	$D_{(400)}$ (nm)
500	LTO	4,88	8,45	39	2,08	8,32	42
550	LTO	4,82	8,35	42	2,07	8,28	44
600	LTO+TiO ₂	4,87	8,44	46	2,08	8,32	49

Badania dyfrakcyjne próbek poddanych procesowi wygrzewania wykazały, że powyżej pewnej temperatury i po odpowiednio długim czasie w materiale pojawiła się faza krystaliczna. Próbki krystalizowane w temperaturze poniżej 550 °C, niezależnie od składu w większości pozostawały amorficzne, bądź zawierały bardzo niewiele fazy krystalicznej tytanianu litu. Zauważono również że w próbkach o stosunku litu do tytanu mniejszym niż 2 : 1, wygrzewanych w temperaturze 600 °C, dominujący był udział fazy ditlenku tytanu w materiale. W szczególności, w próbkach wytwarzanych z roztworu początkowego o stosunku lit : tytan, równym 1:2, który odpowiadał stechiometrycznemu stosunkowi atomów w tytanianie litu, uzyskano jedynie ditlenek tytanu o strukturze anatazu, z niewielką zawartością krystalicznej fazy spinelu. Zwiększanie ilości litu powodowało zwiększenie się udziału fazy tytanianu litu w warstwie. Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, iż wygrzewanie warstwy żelowej, naniesionej z zolu o atomowym stosunku

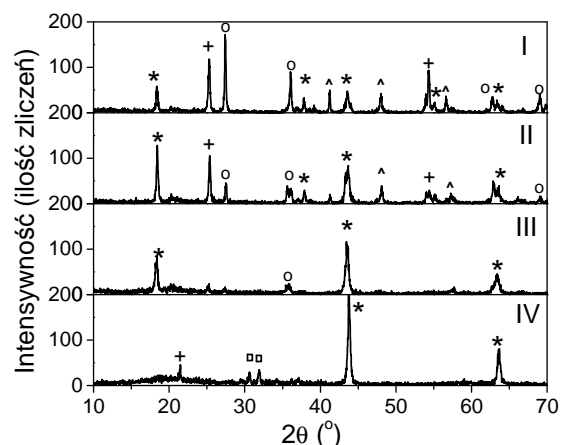
lit : tytan równym 2 : 1, w 550 °C przez 20 godzin daje najczystsza fazowo próbke tytanianu litu. Niestety, obliczona stała sieciowa, dla tych parametrów wytwarzania wskazuje na stechiometrię układu bliską $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, gdzie $x = 1/3$ [1, 19]. Mimo kolejnych, wielokrotnych prób zmiany zarówno parametrów procesu krystalizacji, jak i nieznacznego zmieniania proporcji składników w roztworze początkowym, nie udało się wytworzyć jednofazowej próbki, o stałej sieciowej odpowiadającej literaturowej wartości dla LiTi_2O_4 .

4.1.1.b Proszki

Podobnie jak dla cienkich warstw, w przypadku próbek proszkowych zbadano wpływ składu zolu oraz warunków wygrzewania na strukturę krystaliczną. Na Rys. 4.6 i 4.7 zaprezentowano dyfraktogramy próbek o różnym składzie zolu wygrzewanych przez 10 godzin w temperaturze 550 °C oraz 600 °C. Przy najmniejszej ilości prekursora litowego w zolu (skład I) i temperaturze wygrzewania 550 °C uzyskano materiał z bardzo niewielkim udziałem krystalicznej fazy tytanianu litu. W miarę zwiększania ilości litu w zolu udział krystalicznych form tlenków tytanu malał i praktycznie był niewykrywalny przy składzie IV. Pojawiła się natomiast faza krystalicznego węglanu litu. Sugeruje to nadmiar litu w mieszaninie początkowej, a w konsekwencji jego niemożność wbudowania się w strukturę tytanianu litu. Bardzo podobną zależność zaobserwowano dla próbek wygrzewanych w temperaturze 600 °C, przy czym dla składu I zaobserwowano spory udział ditlenku tytanu o strukturze rutylu.

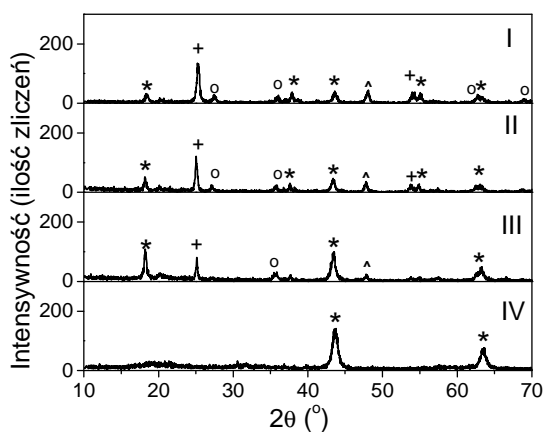


Rys. 4.6. Dyfraktogramy próbek o różnym stosunku początkowym lit – tytan (I równym 1/2, II - 1, III - 2 oraz IV - 3), wygrzewanych w atmosferze argonu przez 10 godzin, w temperaturze 550 °C. * - faza tytanianu litu o strukturze spinelu, + - ditlenek tytanu o strukturze anatazu, o – ditlenek tytanu o strukturze rutylu, ^ - TiO_x , □ - węglan litu.

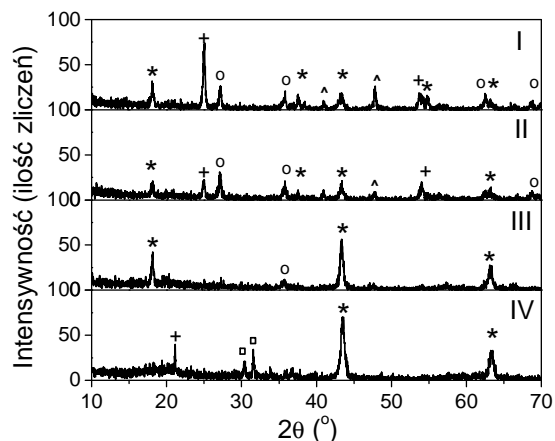


Rys. 4.7. Dyfraktogramy próbek o różnym stosunku początkowym lit – tytan (I równym 1/2, II - 1, III - 2 oraz IV - 3), wygrzewanych w atmosferze argonu przez 10 godzin, w temperaturze 600 °C. * - faza tytanianu litu o strukturze spinelu, + - ditlenek tytanu o strukturze anatazu, o – ditlenek tytanu o strukturze rutylu, ^ - TiO_x , □ - węglan litu.

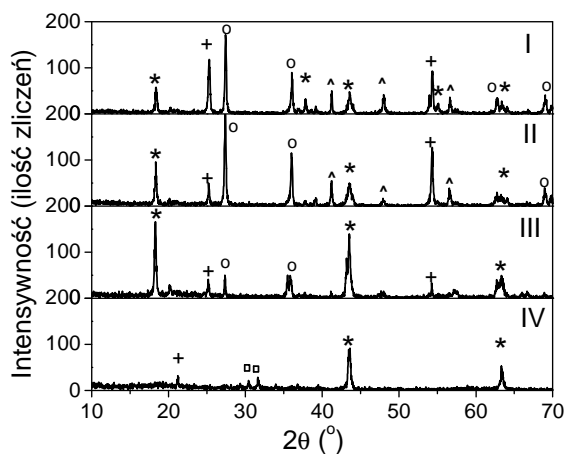
W kolejnym etapie badań analizowano wpływ składu zolu i temperatury przy czasie wygrzewania równym 20 godzin. Na Rys. 4.8 – 4.10 pokazano dyfraktogramy proszków o składach I – IV wygrzewanych odpowiednio w temperaturze 500 °C, 550 °C i 600 °C. Zauważono, że dla każdej badanej temperatury, zwiększanie ilości prekursora litowego w zolu skutkuje zanikiem faz krystalicznych tlenków tytanu. Jednak przy największej ilości litu w roztworze początkowym, po wygrzewaniu w 550 °C i 600 °C pojawia się krystaliczny węglan litu. Jedynie dla III składu i temperaturze wygrzewania 550 °C otrzymano w dużej mierze jednofazowy materiał. Ponadto zauważono, że zwiększanie temperatury wygrzewania skutkuje wzrostem fazy ditlenku tytanu o strukturze rutylu.



Rys. 4.8. Dyfraktogramy próbek o różnym stosunku początkowym lit – tytan, wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin, w temperaturze 500 °C. * - faza tytanianu litu o strukturze spinelu, + - ditlenek tytanu o strukturze anatazu, o – ditlenek tytanu o strukturze rutyłu, ^ - TiO_x .

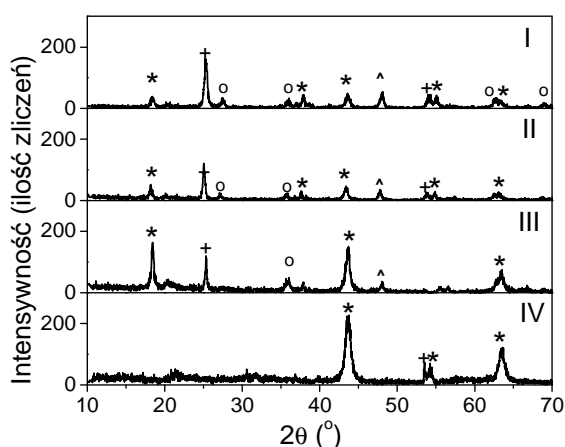


Rys. 4.9. Dyfraktogramy próbek o różnym stosunku początkowym lit – tytan, wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin, w temperaturze 550 °C. * - faza tytanianu litu o strukturze spinelu, + - ditlenek tytanu o strukturze anatazu, o – ditlenek tytanu o strukturze rutyłu, ^ - TiO_x , □ - węglan litu.

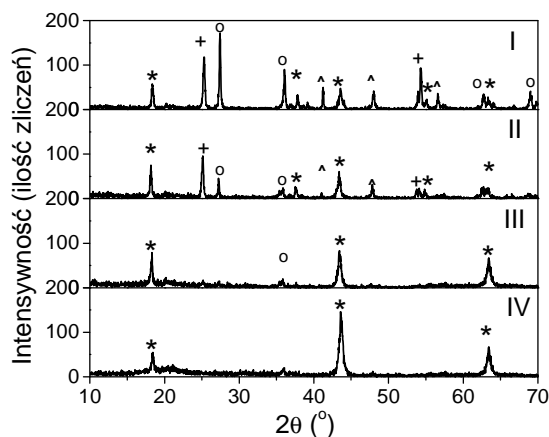


Rys. 4.10. Dyfraktogramy próbek o różnym stosunku początkowym lit – tytan, wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin, w temperaturze 600 °C. * - faza tytanianu litu o strukturze spinelu, + - ditlenek tytanu o strukturze anatazu, o – ditlenek tytanu o strukturze rutyłu, ^ - TiO_x , □ - węglan litu.

Kolejne pomiary wykonano dla próbek wygrzewanych przez 40 godzin w temperaturze 500 °C oraz 550 °C. Otrzymane wyniki są w dużej części zbieżne z rezultatami otrzymanymi dla proszków wygrzewanych przez 20 godzin. Również przy wygrzewaniu przez 40 godzin w temperaturze 550 °C III skład okazał się optymalnym, z punktu widzenia jednofazowości materiałem. Dyfraktogramy próbek wygrzewanych przez 40 godzin zebrano na Rys. 4.11 i 4.12.



Rys. 4.11. Dyfraktogramy próbek o różnym stosunku początkowym lit – tytan, wygrzewanych w atmosferze argonu przez 40 godzin, w temperaturze 500 °C. * - faza tytanianu litu o strukturze spinelu, + - ditlenek tytanu o strukturze anatazu, o – ditlenek tytanu o strukturze rutylu, ^ - TiO_x .



Rys. 4.12. Dyfraktogramy próbek o różnym stosunku początkowym lit – tytan, wygrzewanych w atmosferze argonu przez 40 godzin, w temperaturze 550 °C. * - faza tytanianu litu o strukturze spinelu, + - ditlenek tytanu o strukturze anatazu, o – ditlenek tytanu o strukturze rutylu, ^ - TiO_x .

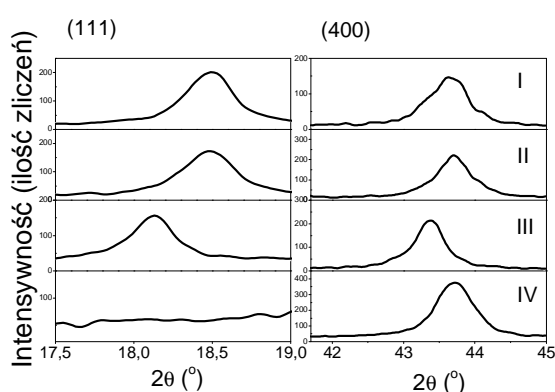
Badania dyfrakcji rentgenowskiej pokazały, że wszystkie wygrzewane próbki, niezależnie od składu oraz parametrów wygrzewania, wykazywały obecność fazy krystalicznej. Zauważono, że powyższe parametry oraz stechiometria zolu miały duży wpływ na skład fazowy otrzymanego materiału oraz na parametry strukturalne poszczególnych faz. Przeprowadzone badania pokazały, że dla wszystkich warunków wygrzewania, skład I roztworu początkowego, czyli stosunek ilości atomów litu do tytanu w zolu równy $\frac{1}{2}$, dawał w rezultacie wygrzewania mieszaninę fazy tlenków tytanu (TiO_2 , Ti_2O_5 oraz Ti_2O_5), które na Rys 4.6 – 4.12 zostały wspólnie zaznaczone, jako TiO_x .

i tytanianu litu. Nadmiar atomów tytanu powodował, że nie były one wszystkie w stanie wbudowywać się w strukturę tytanianu litu i zaczęły podstawiać atomy litu a następnie łączyć się z tlenem. Zwiększenie ilości litu w zolu (przejście do składu II, a dalej do III), skutkowało zwiększeniem się zawartości tytanianu litu o strukturze spinelu w materiale, aż do uzyskania jednofazowej próbki. Z kolei przy składzie IV, czyli stosunku ilości atomów litu do tytanu równym 3, w niektórych warunkach wygrzewania pojawia się, poza fazą tytanianu litu, węglan litu. Związane jest to z nadmiarem wprowadzanych atomów litu, które nie są w stanie wbudować się w strukturę tytanianu litu. Badania wpływu składu początkowego zolu na strukturę krystaliczną próbek proszkowych są zbieżne z podobnymi pomiarami wykonanymi dla cienkich warstw. Przy czym należy zaznaczyć, że w wypadku cienkich warstw nie wykryto fazy węglanu litu oraz tlenków tytanu innych niż TiO_2 . Może się to wiązać ze zbyt małą intensywnością maksimum dyfrakcyjnych, a co za tym idzie trudnością w detekcji innych faz.

Analizując wyniki badań uzyskanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej, jako optymalny skład dla wytwarzania próbek tytanianu litu, wybrano skład III o stosunku początkowym atomów litu do tytanu równym 2 : 1. Podobnie jak dla cienkich warstw zauważono, że najczystsze fazowo próbki powstają przy wygrzewaniu w temperaturze 550 °C przez 20 godzin.

W celu dokładniejszego zbadania parametrów strukturalnych, dla próbek o różnym stosunku litu do tytanu w roztworze początkowym, krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, wykonano serię pomiarów metodą dyfrakcji rentgenowskiej w wąskim zakresie kątów. Do analizy wybrano zakres obejmujący dwa najbardziej intensywne maksima dyfrakcyjne, odpowiadające refleksom (111) oraz (400) struktury spinelu (Rys. 4.13). Na Rys. 4.14 zaprezentowano wyniki pomiarów XRD dla proszków krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 500 °C, 550 °C i 600 °C. Wyniki pomiarów w zakresie kąta odpowiadającego płaszczyźnie (111) próbek o różnym stosunku początkowym prekursorów pokazują, że najbardziej zbliżoną wartość stałej sieciowej, (przeliczonej z odległości międzypłaszczyznowej), do danych literaturowych zaprezentowanych na Rys. 1.4, oraz Rys. 1.5, uzyskano dla składu III. Potwierdza to wcześniejsze obserwacje, że przy stosunku litu do tytanu otrzymano jednofazowy materiał o strukturze spinelu. Wartości stałej sieciowej dla składu I i II, czyli mniejszej ilości litu w zolu sugerują znaczne odchylenie od stechiometrii układu, spowodowane niedoborem litu w strukturze [1, 19]. Parametry strukturalne zostały zebrane w Tab. 4.3. Wyniki

pomiarów stałej sieciowej dla drugiego z intensywnych maksimum, odpowiadającego płaszczyźnie (400) znacznie odbiegają od wartości teoretycznych i danych literaturowych. Może to sugerować nakładanie się dwóch maksimum dyfrakcyjnych od LiTi_2O_4 oraz od niestechiometrycznego tytanianu litu, bądź jednej z formy tlenków tytanu. Fakt ten może również potwierdzać niesymetryczność refleksów. Zbadano również wpływ składu roztworu początkowego na średnią wielkość krystalitów. Brak widocznej tendencji powoduje, że na podstawie obliczonych wartości nie można wyciągnąć wniosków dotyczących wpływu składu zolu na wielkość krystalitów.

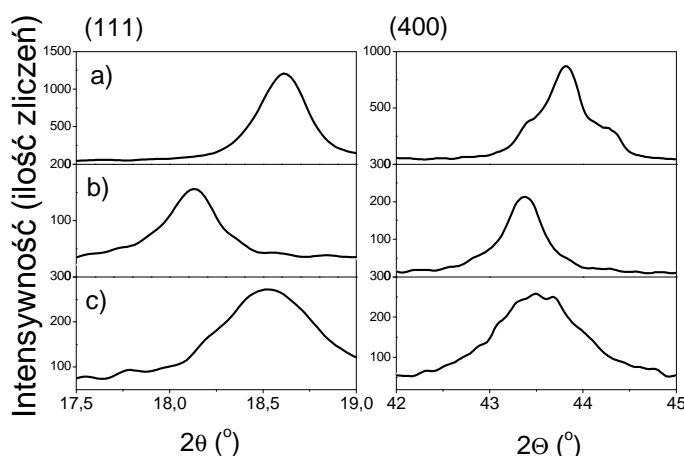


Rys. 4.13. Dyfraktogramy próbek o różnym stosunku początkowym lit : tytan (skład I, II, III i IV), wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin, w temperaturze 550 °C.

Tab. 4.3. Parametry strukturalne próbek tytanianu litu o różnym stosunku początkowym lit : tytan, wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze 550 °C przez 20 godzin. $d_{(111)}$, $d_{(400)}$ – odległość międzypłaszczyznowa obliczona odpowiednio na podstawie maksimum pochodzących od płaszczyzny (111) i (400), a – stała sieciowa, D – średnia wielkość krystalitów.

Skład (stosunek Li/Ti w zolu)	$d_{(111)}$ (Å)	$a_{(111)}$ (Å)	$D_{(111)}$ (nm)	$d_{(400)}$ (Å)	$a_{(400)}$ (Å)	$D_{(400)}$ (nm)
I (1:2)	4,80	8,32	44	2,07	8,28	49
II (1:1)	4,79	8,30	41	2,07	8,28	53
III (2:1)	4,86	8,42	46	2,09	8,36	56
IV (3:1)				2,07	8,28	54

Pomiary wykonywane dla próbki o składzie III, krystalizowanej w różnej temperaturze zaprezentowane na Rys. 4.13 i w Tab. 4.4 pokazały znaczne odstępstwo obliczonej stałej sieciowej od danych literaturowych, przy wygrzewaniu w temperaturze 500 °C i 600 °C. Wartość stałej sieciowej uzyskana z obliczeń położenia maksimum dyfrakcyjnego dla płaszczyzny (111) sugeruje pojawienie się dużych naprężeń ściskających w strukturze [16]. Ich źródłem może być wielofazowość materiału, co zostało pokazane na Rys. 4.7 i 4.9, odpowiednio dla wygrzewania w 500 °C i 600 °C. Znaczne odstępstwo od danych literaturowych zauważono również w przypadku obliczeń wykonanych dla maksimum dyfrakcyjnego odpowiadającego płaszczyźnie (400). Obliczone wartości średniej wielkości kryształitów wskazują na słabą malejącą tendencję, wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Jest to przeciwna zależność, niż w wypadku cienkich warstw (Tab. 4.2). Wskazuje to na inną dynamikę procesu krystalizacji materiału objętościowego i cienkich warstw.



Rys. 4.14. Dyfraktogramy próbek o stosunku początkowym lit – tytan równym 2:1, wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin, w temperaturze: a) 500 °C, b) 550 °C, c) 600 °C.

Tab. 4.4. Parametry strukturalne próbek tytanianu o stosunku początkowym lit – tytan równym 2:1, wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin, w temperaturze: 500 °C, 550 °C, 600 °C. $d_{(111)}$, $d_{(400)}$ – odległość międzypłaszczyznowa obliczona odpowiednio na podstawie maksimów pochodzących od płaszczyzny (111) i (400), a – stała sieciowa, D – średnia wielkość krystalitów.

Temperatura wygrzewania (°C)	$d_{(111)}$ (Å)	$a_{(111)}$ (Å)	$D_{(111)}$ (nm)	$d_{(400)}$ (Å)	$a_{(400)}$ (Å)	$D_{(400)}$ (nm)
500	4,76	8,25	45	2,08	8,31	59
550	4,86	8,42	46	2,09	8,36	56
600	4,77	8,27	40	2,08	8,33	39

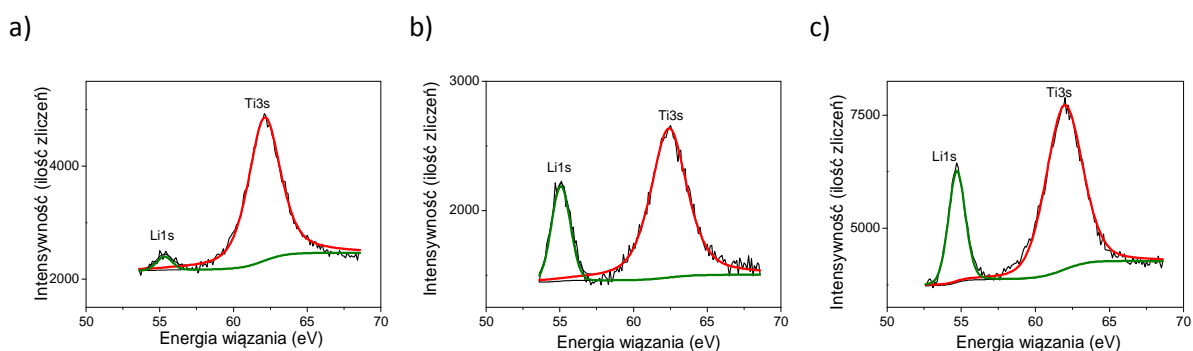
4.1.2 Wyniki pomiarów metodą XPS

4.1.2.a Cienkie warstwy

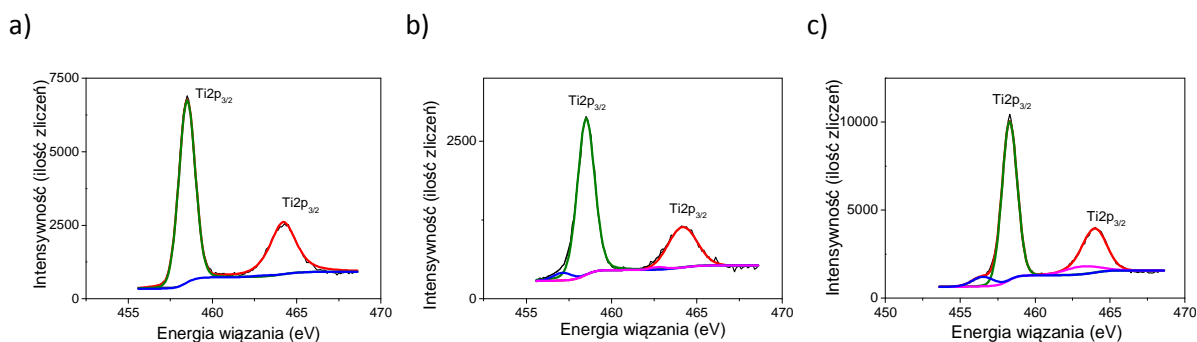
Analizy walencyjności jonów tytanu i litu w wytworzonych warstwach dokonano metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Do pomiarów wybrano próbki o różnym składzie zolu początkowego, wygrzewane w temperaturze 550 °C przez 20 godzin. Na Rys. 4.15 – 4.17 zamieszczono widma XPS badanych próbek wykonane dla obszarów odpowiadających odpowiednio zakresom energii dla stanów Li1s i Ti3s oraz Ti2p i O1s. Dwa maksima znajdujące się w niewielkiej odległości od siebie przy energiach wiązania 55,11 eV oraz 62,40 eV odpowiadają odpowiednio za stan Li1s oraz Ti3s. Wraz ze wzrostem zawartości litu w zolu początkowym zwiększa się ich natężenie w porównaniu do maksimum Ti3s. Potwierdza to wcześniejsze obserwacje, o konieczności znacznego zwiększenia stosunku atomów litu do tytanu w roztworze początkowym, ponad proporcję wynikającą ze stechiometrii układu. Zmianę intensywności maksimów odpowiadających stanom Li1s wraz ze zmianą składu zolu przedstawiono na Rys 4.15a-c.

Na Rys. 4.16 a-c zebrano widma odpowiadające stanowi Ti2p. Dwa maksima, obserwowane przy energii wiązania 458,55 eV i 464,17 eV odpowiadają kolejno stanom $Ti2p_{3/2}$ i $Ti2p_{1/2}$ i są związane z obecnością atomów tytanu na czwartym stopniu utlenienia. Drugi z widocznych dubletów, widoczny przy energiach wiązania 456.94 eV ($Ti2p_{3/2}$) oraz 462.94 eV ($Ti2p_{1/2}$) jest związany z obecnością jonów Ti^{3+} . Pozycja tych dubletów była zbieżna z obserwacjami innych autorów, badających związki tlenków tytanu [173 - 176]. Z danych literaturowych wynika, że uśredniona walencyjność tytanianu litu powinna być

równa +3,5 dla stechiometrii LiTi_2O_4 i rosnać aż do +4, przy podstawianiu się litu za tytan w strukturze [19, 58 - 61]. W wypadku badanych próbek uśredniona walencyjność tytanu na powierzchni warstw była równa: +3,99, +3,95 oraz +3,90 odpowiednio dla składu I, III i IV. Wzrost ilości dodawanego litu zmniejszał uśrednioną walencyjność, co jest odwrotną tendencją, niżby wynikało z danych literaturowych [59 - 61]. Zależność ta jest trudna do wytłumaczenia. Jednym z powodów takiego zachowania mogą być defekty struktury, których ilość zwiększa się ze wzrostem ilości litu. Między innymi Wang i inni zważyli, że obecność tytanu na +3 stopniu utlenienia jest związana z defektami na powierzchni [174, 176, 177].



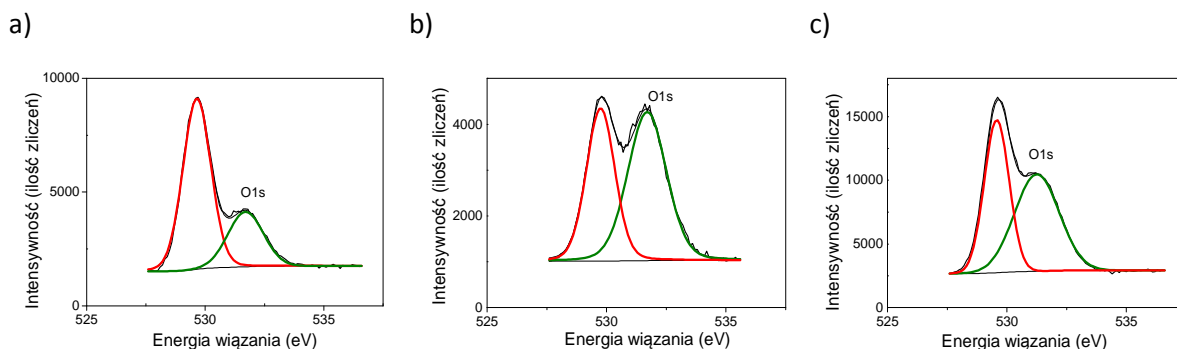
Rys. 4.15. Widma XPS odpowiadające stanom Li1s i Ti3s cienkowarstwowych próbek tytanianu litu krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) 1:2 (skład I), b) 2:1 (skład III) oraz c) 3:1 (skład IV).



Rys. 4.16. Widma XPS odpowiadające stanom Ti2p cienkowarstwowych próbek tytanianu litu krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) 1:2 (skład I), b) 2:1 (skład III) oraz c) 3:1 (skład IV).

Na powierzchni badanych tlenków stwierdzono występowanie zaadsorbowanej wody, na co wskazuje znajdujące się w pobliżu maksimum odpowiadającego stanom O1s

(529,76 eV) maksimum o energii 531,68 eV, co pokazano na wykresie Rys. 4.17 a-c. Zdecydowanie największe właściwości adsorpcyjne cząstek H₂O wykazała warstwa o III składzie zolu początkowego.

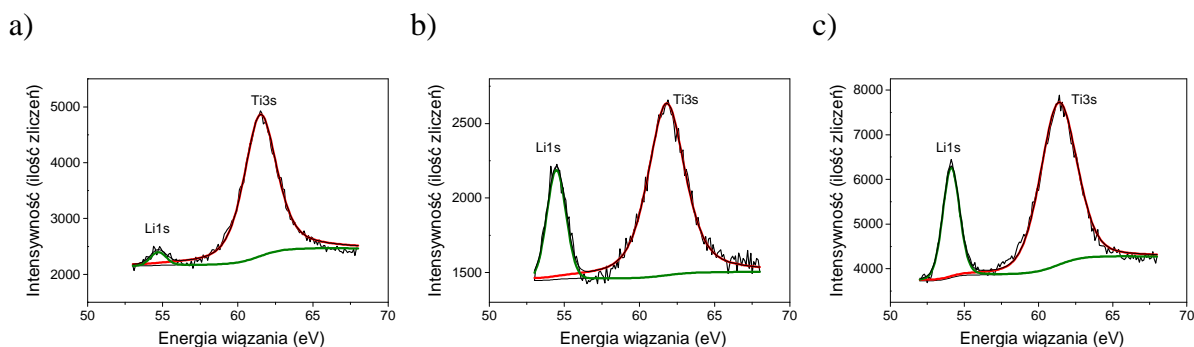


Rys. 4.17. Widma XPS odpowiadające stanom O1s cienkowarstwowych próbek tytanianu litu krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) 1:2 (skład I), b) 2:1 (skład III) oraz c) 3:1 (skład IV).

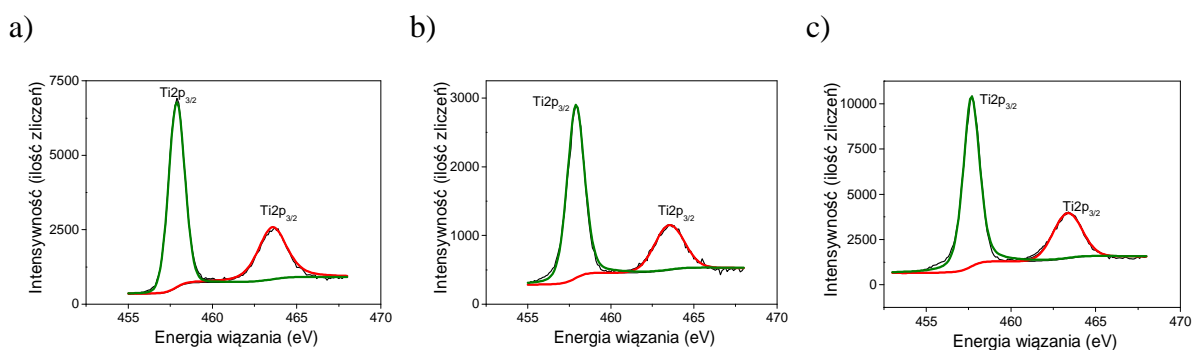
4.1.2.b Proszki

Podobnie jak w wypadku cienkich warstw, wykonano pomiary XPS proszków poddanych wygrzewaniu przez 20 godzin w temperaturze 550 °C. Wyniki badań dla obszarów Li1s i Ti3s oraz Ti2p, a także O1s przedstawiono na Rys. 4.18 – 4.20. Otrzymane rezultaty są w dużej części zbieżne z wynikami badań cienkich warstw zaprezentowanych na Rys 4.15 – 4.17. również w wypadku materiału objętościowego zauważono wzrost intensywności maksimum Li1s w stosunku do Ti3s wraz ze wzrostem ilości prekursora litowego w zolu. Zależność ta jest widoczna na widmach przedstawionych na Rys. 4.18 a-c.

Widma XPS odpowiadające stanom Ti2p, przedstawiono na Rys. 4.19 a-c. W przypadku wszystkich przebadanych składów początkowych nie zaobserwowano maksimum odpowiadających jonom tytanu o walencyjności Ti³⁺.

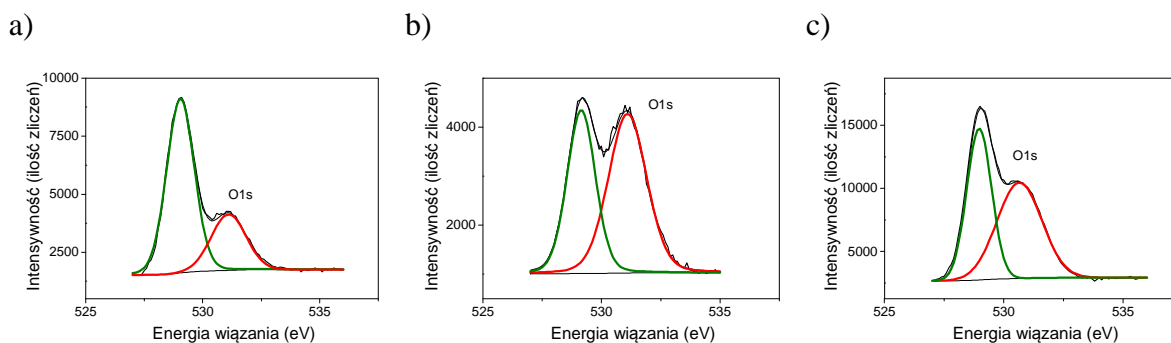


Rys. 4.18. Widma XPS odpowiadające stanom Li1s i Ti3s próbek tytanianu litu krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) 1:2 (skład I), b) 2:1 (skład III) oraz c) 3:1 (skład IV).



Rys. 4.19. Widma XPS odpowiadające stanom Ti2p próbek tytanianu litu krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) 1:2 (skład I), b) 2:1 (skład III) oraz c) 3:1 (skład IV).

Na Rys. 4.20 zebrano widma obszaru O1s. Podobnie, jak w wypadku cienkich warstw (Rys. 4.17), również i proszki wykazują tendencję do adsorpcji wody na powierzchni próbek. Badania pokazały, że największą zdolność do adsorpcji ma jednofazowa próbka tytanianu litu (skład III).



Rys. 4.20. Widma XPS odpowiadające stanom O1s próbek tytanianu litu krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) 1:2 (skład I), b) 2:1 (skład III) oraz c) 3:1 (skład IV).

4.2 Analiza morfologii powierzchni wytworzonych próbek

4.2.1 Cienkie warstwy

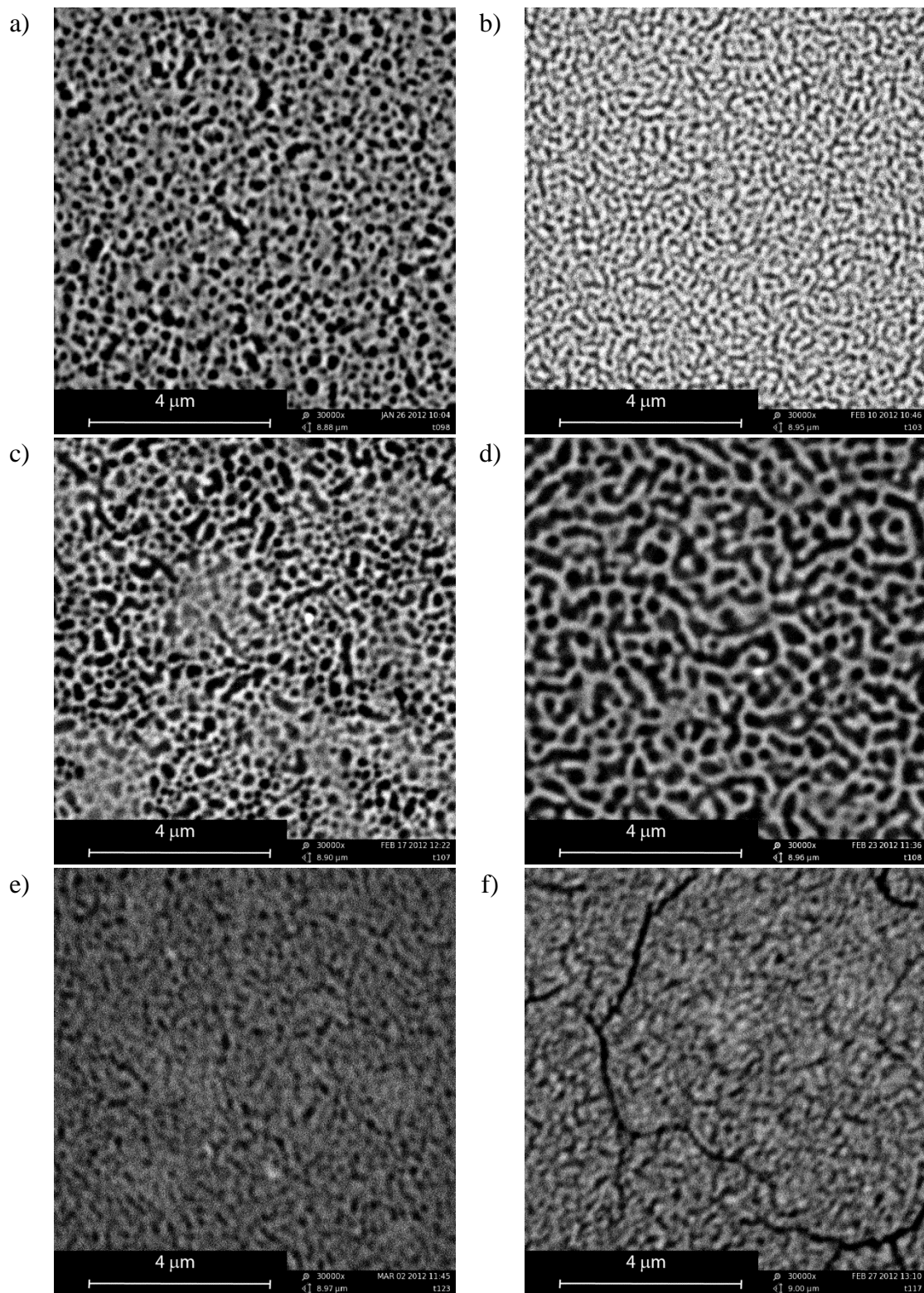
Zarejestrowanie obrazów mikroskopowych wszystkich wytworzonych warstw, o powiększeniu 30000 razy, pozwoliło na zbadanie wpływu zmiany czasu i temperatury wygrzewania na morfologię powierzchni. Zauważono, że wszystkie przebadane warstwy miały mocno porowatą strukturę. Jest to typowe dla warstw wytwarzanych metodą zol – żel, w których po odparowaniu rozpuszczalnika powstaje trójwymiarowa, porowata struktura przestrzenna. Na Rys. 4.21 zaprezentowano obrazy próbek o stosunku litu do tytanu w zolu równym 2:1. Wzrost czasu wygrzewania powodował wzrost średniej wielkości porów od około 200 nm przy wygrzewaniu przez 10 godzin w temperaturze 550 °C do ponad 500 nm przy wygrzewaniu przez 80 godzin. Zwiększyła się przy tym również średnia średnica włókien tworzących warstwę (Rys 4.21 a-d). Dla zbadania średniej porowatości powierzchni autor przeprowadził badania, w których przy pomocy aplikacji komputerowej zbadany został stosunek średniej powierzchni struktury na powierzchni materiału, do całkowitej badanej powierzchni próbki. Współczynnik ten został przez autora niniejszej pracy nazwany współczynnikiem pokrycia [164]. Wartości tego współczynnika dla próbek wygrzewanych w temperaturze 550 °C zebrano w Tab. 4.5. W przedziale czasu wygrzewania od 10 godzin do 40 godzin wartość współczynnika maleje, co oznacza, że zwiększa się objętość porów w warstwie. Dla końcowej, badanej, długości wygrzewania, równej 80 godzinom, współczynnik pokrycia nieznacznie wzrasta. Obraz mikroskopowy warstwy wygrzewanej w temperaturze 500 °C przez 20 godzin ukazał nie w pełni

uformowaną strukturę porowatą, podczas gdy wzrost temperatury wygrzewania do 600 °C skutkowało pojawieniem się mikropęknięć w warstwie, co pokazano na Rys. 4.21 e-f.

Tab. 4.5. Współczynnik pokrycia warstw tytanianu litu o stosunku początkowym zolu lit : tytan równym 2:1 i ilości etanolu 10 cm³ wygrzewanych w temperaturze 550 °C.

Czas wygrzewania (h)	Współczynnik pokrycia (%)
10	79
20	67
40	51
80	62

Mocno porowata struktura, była najprawdopodobniej jedną z przyczyn niemożności wykonania stałoprądowych pomiarów elektrycznych. Próbki cienkowarstwowe okazały się wykazywać pomijalnie małe przewodnictwo stałoprądowe, a także nie wykazywały przejścia nadprzewodzącego, powyżej 5 K. Wyniki pomiarów elektrycznych zostały szerzej opisane w rozdziale 4.3.

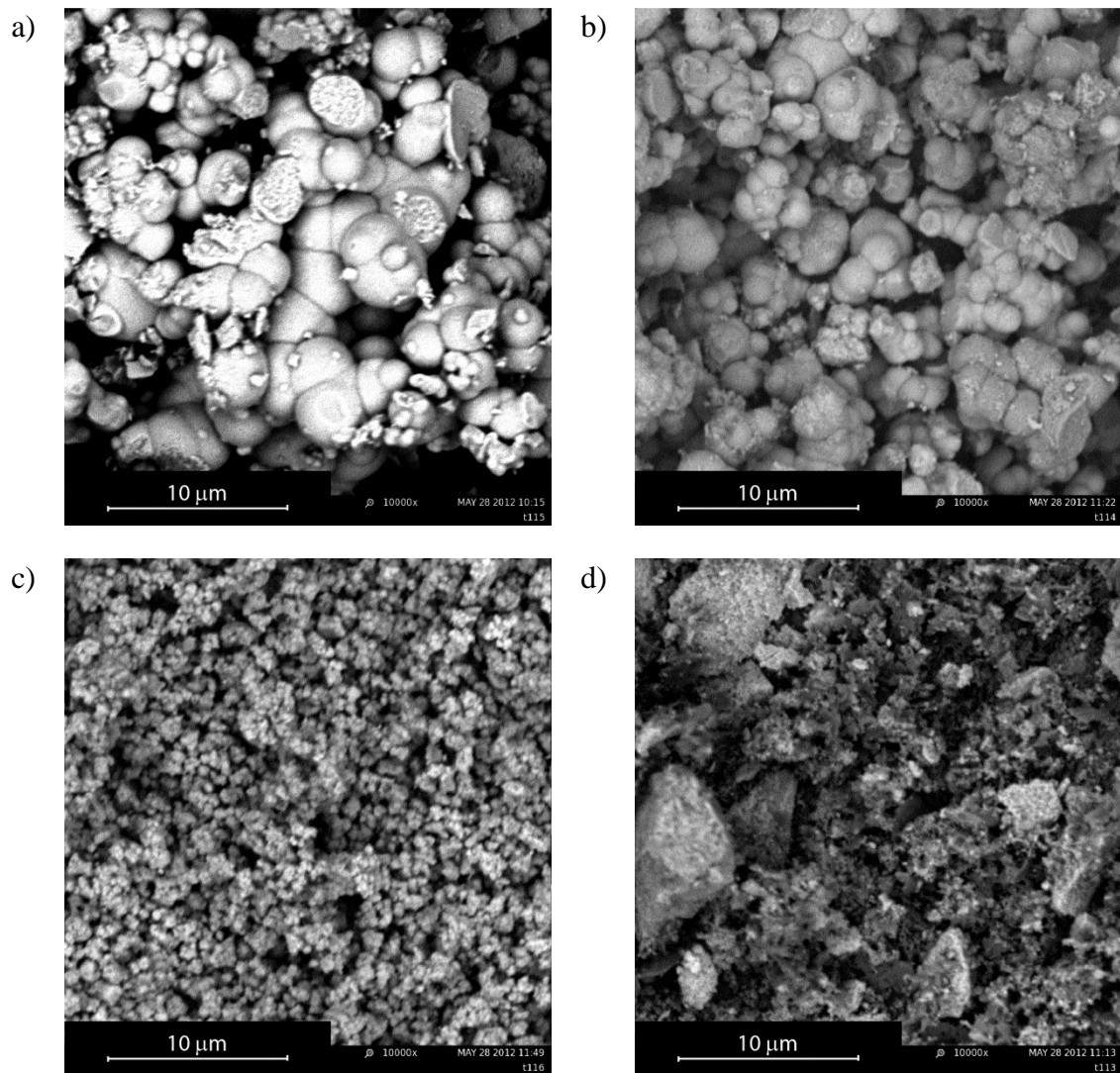


Rys. 4.21. Obraz powierzchni warstw o stosunku początkowym zolu lit : tytan równym 2:1 i ilości etanolu 10 cm³, wygrzewanych w atmosferze argonu przez: a) 10 godzin w temperaturze 550 °C, b) 20 godzin w temperaturze 550 °C, c) 40 godzin w temperaturze 550 °C, d) 80 godzin w temperaturze 550 °C, e) 20 godzin w temperaturze 500 °C, f) 20 godzin w temperaturze 600 °C.

4.2.2 Proszki

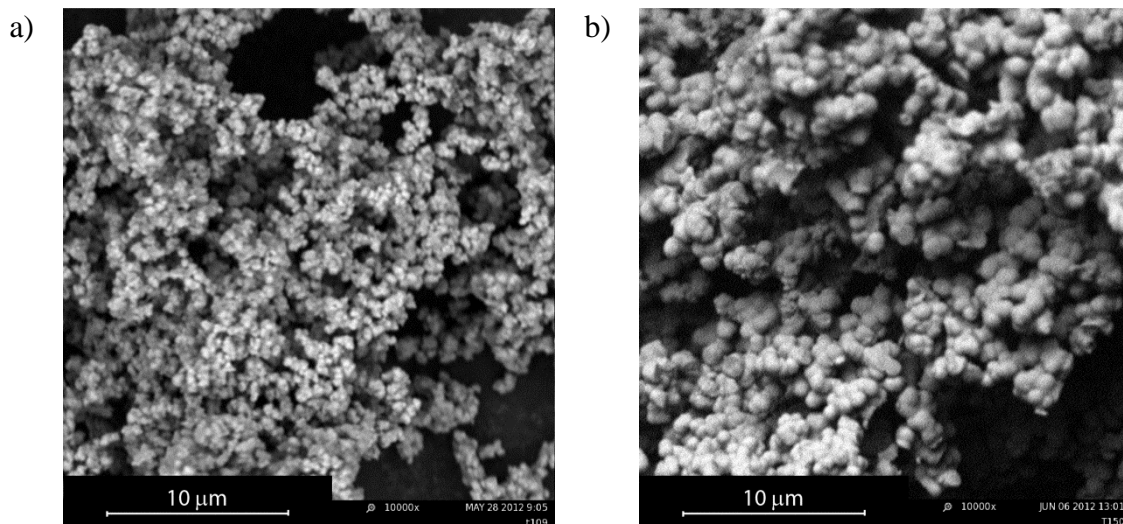
Na Rys. 4.22 a-d pokazano obrazy powierzchni próbek objętościowych o różnym stosunku początkowym litu i tytanu w zolu, wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym. Analiza zdjęć ujawniła dużą zależność morfologii proszków od składu roztworu początkowego. Dla składów o mniejszej zawartości litu uzyskano strukturę granulastą. Zauważono przy tym, że wielkość sferycznych granul zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości litu z około 2 μm przy składzie I do około 0,5 μm przy składzie III. Dodatkowo, przy najmniejszej ilości litu (skład I – Rys 4.22a) z łatwością można rozróżnić dwa rodzaje granul. Na zdjęciu widać, że jedne ze struktur są wyraźnie większe a wokół nich skupiają się mniejsze granule. Może to potwierdzać dwufazowość materiału i oddzielny wzrost struktur ditlenku tytanu oraz tytanianu litu. Niestety badania składu atomowego powierzchni próbek, wykonane metodą EDX, ze względu na zbyt małą liczbę atomową litu, nie wykazały dających się zauważyć różnic w składzie między poszczególnymi granulami, co uniemożliwiło potwierdzenie teorii o różnym ich składzie. Próbka o największej zawartości litu, której obraz mikroskopowy powierzchni przedstawiono na Rys 4.22d miała niehomogeniczną strukturę. Również w tym wypadku można przypuszczać, że związane jest to z oddzielnym wzrostem różnych faz. Na podstawie badań XRD zauważono, że przy tym składzie pojawia się obca faza – węglan litu. W wypadku tej próbki badania EDX wykazały nieznaczne ilości węgla na powierzchni próbki, co potwierdza wcześniejsze obserwacje dokonane metodą XRD. Wykazały one obecność fazy krystalicznej węglanu litu w próbce.

Wyniki badania wpływu temperatury wygrzewania na morfologię proszków o składzie III, zaprezentowano na Rys. 4.23 a-b. Można zauważyć tendencję do zwiększania się wielkości granul wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania proszków. Dla próbek wygrzewanych w temperaturze 500 °C średnia wielkość granul wynosi około 0,2 μm , podczas gdy zwiększenie temperatury do 600 °C skutkuje wzrostem wielkości sferycznych granul do około 0,8 μm .



Rys. 4.22. Obrazy SEM powierzchni próbek tytanianu litu wygrzewanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C. Stosunek początkowy litu do tytanu równa się; a) 1:2 (skład I), b) 1:1 (skład II), c) 2:1 (skład III) i d) 3:1 (skład IV).

Otrzymane rozmiary są nieznacznie większe od rozmiarów granул o nieregularnych kształtach, otrzymanych przez Yanga i innych [55]. Zdecydowanie różnią się także kształtem, co wynika z różnej metody wytwarzania proszków. Również Feng uzyskał materiał o nieregularnych kształtach, jednak w jego wypadku granule były znacznie większe od opisywanych w niniejszej pracy [51].



Rys. 4.23. Obrazy SEM powierzchni próbek tytanianu litu o stosunku początkowym zolu lit : tytan równym 2:1 (skład II), wygrzewanych w atmosferze argonu przez: a) 20 godzin w temperaturze 500 °C, b) 20 godzin w temperaturze 600 °C.

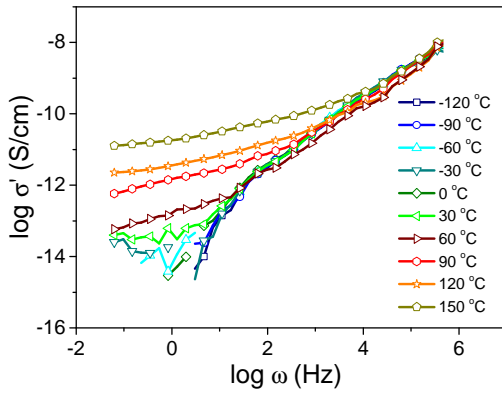
4.3 Właściwości elektryczne cienkich warstw i materiału objętościowego

W niniejszym rozdziale przedstawiono i omówiono wyniki pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej cienkich warstw (rozdział 4.3.1) i stałoprądowych badań próbek proszkowych (rozdział 4.3.2). W celu przeprowadzenia pomiarów elektrycznych na każdej z badanej próbek wykonano złote elektrody. Zostały one naniesione metodą próżniowego naporowywania termicznego. Na każdą z próbek naniesiono cztery paskowe elektrody o szerokości 2 mm i odstępem między nimi 1,5 mm, co schematycznie przedstawiono na Rys. 2.2.

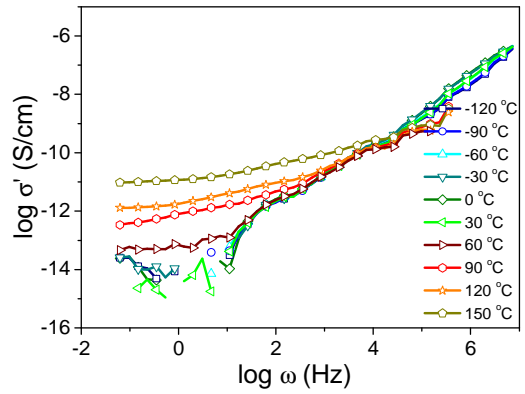
4.3.1 Cienkie warstwy

Właściwości elektryczne cienkich warstw zostały zbadane metodą spektroskopii impedancyjnej. Pomiary wykonano w zakresie częstotliwości od 10 mHz do 10 MHz, w temperaturze od -120 °C do + 150 °C. Wyniki badań dla próbek różniących się składem początkowego zolu pokazano na Rys. 4.24 a-d.

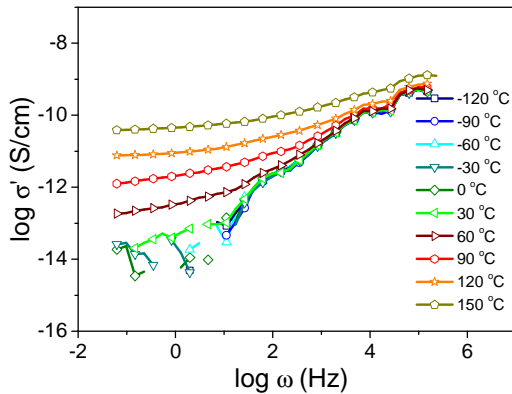
a)



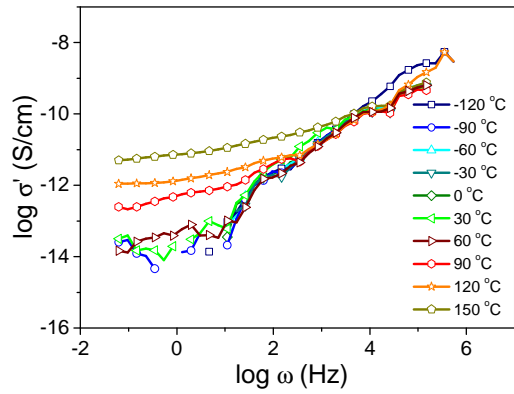
b)



c)



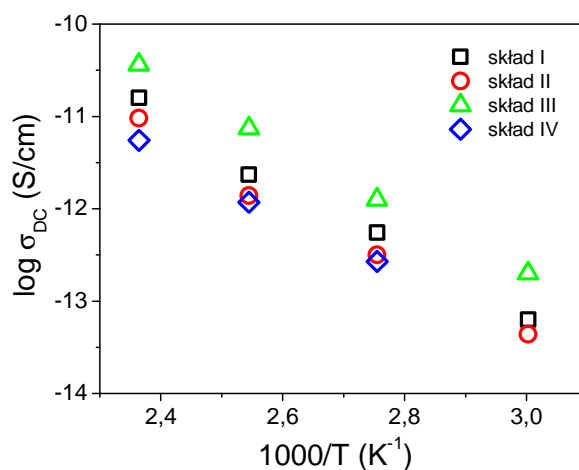
d)



Rys. 4.24. Zależności przewodności elektrycznej w funkcji częstotliwości mierzone w różnej temperaturze. Pomiar wykonano dla próbek o składzie roztworu początkowego: a) I, b) II, c) III, d) IV wygrzewanych w temperaturze 550 °C przez 20 godzin

Dla wszystkich badanych składów zolu wyjściowego zauważalna jest tendencja wzrostu przewodności wraz ze wzrostem temperatury, co jest typowym zachowaniem dla materiałów półprzewodnikowych. W przypadku badanych próbek niemożliwym było opisanie otrzymanych charakterystyk wzorami (2.12) i (2.13). Może to sugerować występowanie wielu mechanizmów relaksacji w materiale. Inną z przyczyn mogą być zachodzące w materiale procesy elektrochemiczne, co jest to szczególnie widoczne przy pomiarach w niższych temperaturach, gdzie zakłócenia mają dominujący charakter. Z tego powodu przy dalszej analizie pomijano te dane. Na podstawie powyższych wykresów wyznaczono przewodność stałoprądową materiału. Z zależności przewodności w funkcji częstotliwości wyznaczono przewodność stałoprądową. Zależność przewodności

stałoprądowej w funkcji temperatury została przedstawiona na Rys. 4.25. Próbki o składach I, II oraz IV miały mniej więcej podobną wartość przewodności. Zdecydowanie niższą rezystywnością cechowała się natomiast próbka o składzie III. Jak pokazano w poprzednim rozdziale, jest to skład odpowiadający najczystszej fazowo próbce tytanianu litu. Na podstawie równania (2.14) obliczono energię aktywacji wykonanych próbek, a uzyskane wyniki przedstawiono w Tab. 4.6. Zauważono, że wraz ze wzrostem ilości litu w roztworze początkowym energia ta nieznacznie malała. Na podstawie obliczonych wartości energii aktywacji nie jest możliwe jednoznaczne określenie mechanizmu przewodnictwa. Jednak otrzymane wartości zdaniem autora mogą wskazywać na jonowy charakter przewodnictwa elektrycznego w badanych próbkach [178].



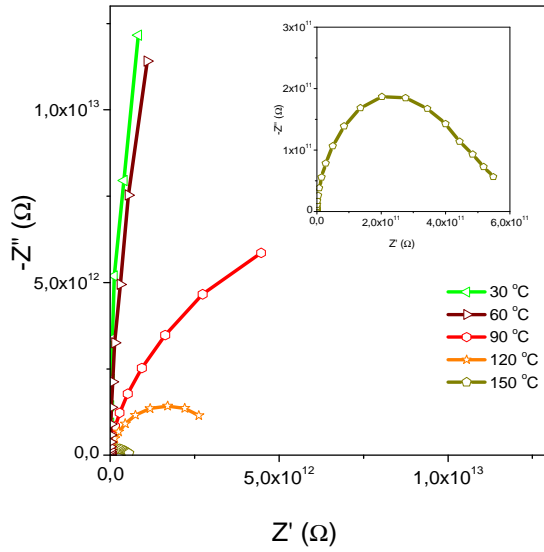
Rys. 4.25. Zależność przewodności stałoprądowej w funkcji odwrotności temperatury dla próbek tytanianu litu o różnych składach zolu.

Tab. 4.6. Obliczona energia aktywacji próbek tytanianu litu o różnych składach zolu.

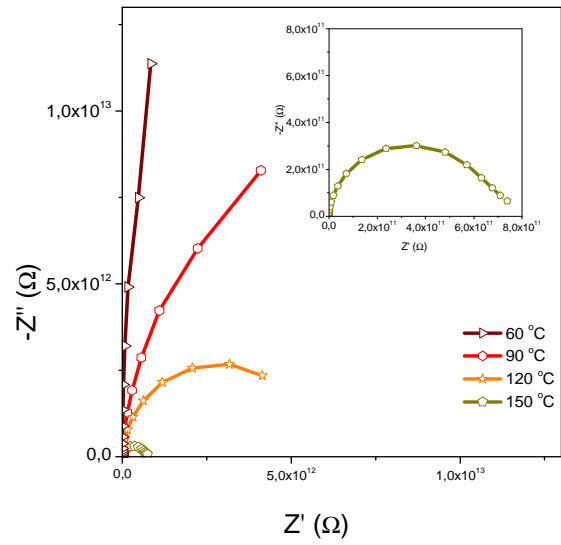
Skład (stosunek Li:Ti w zolu)	Energia aktywacji (eV)
I (1:2)	0,73 ± 0,04
II (1:1)	0,71 ± 0,04
III (2:1)	0,70 ± 0,04
IV (3:1)	0,66 ± 0,03

Na Rys. 4.26 a-d zaprezentowano wykresy zespolonej impedancji (wykresy Nyquista) badanych próbek. Tylko przy najwyższych temperaturach wykresy pokazują wyraźne, lecz mocno zniekształcone półkole. Mocne deformacje (złożenie kilku półkoli) mogą świadczyć o występowaniu więcej niż jednego mechanizmu przewodnictwa. Nachodzenie na siebie dwóch lub więcej półkoli spowodowane jest faktem, że występujące w materiale procesy przewodzenia mają zbliżone do siebie parametry, takie jak na przykład czas relaksacji [104, 107]. W przypadku niższych temperatur dają się zauważyć charakterystyki będące fragmentem okręgu. Jednak ze względu na ograniczenia sprzętowe związane z maksymalną częstotliwością sygnału pobudzającego, nie było możliwe zmierzenie całego półokręgu. Nie zaobserwowano natomiast tak zwanej impedancji Warburga, w sensie fizycznym interpretowanej jako obecność procesu dyfuzji. Taki mechanizm został zaobserwowany przez Zenga i innych w przypadku próbek nanokompozytowych Si/LiTi₂O₄ [21] oraz Wu i innych, którzy badali cienkie warstwy tytanianu litu o stechiometrii Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ [179]. Również Xiao i inni a także Varsano i inni badający odpowiednio LiFePO₄ i układy Ce-V-Li, impedancję Warburga interpretują jako dyfuzję jonów litu [180, 181].

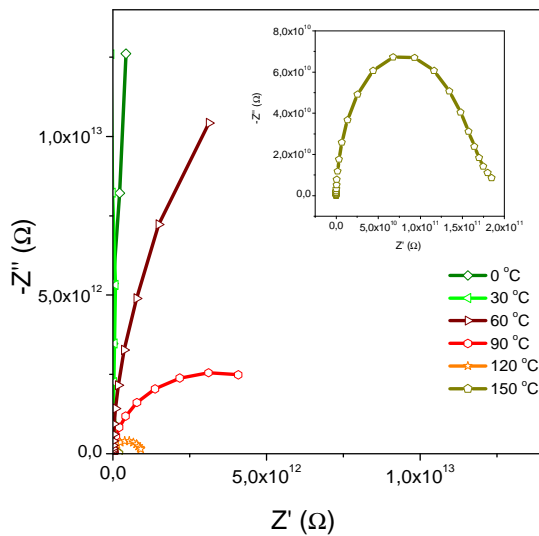
a)



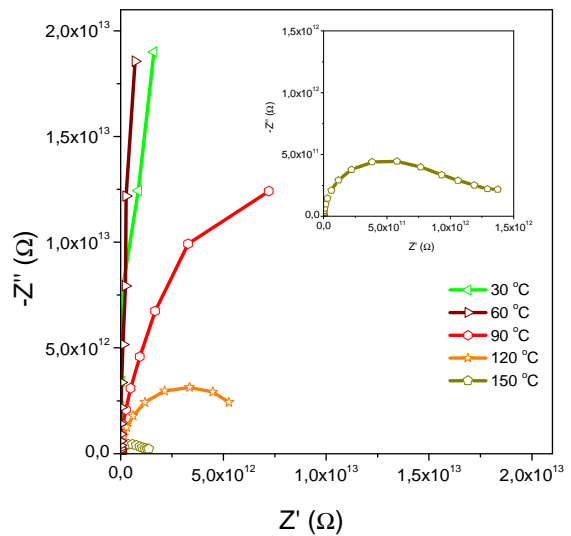
b)



c)



d)



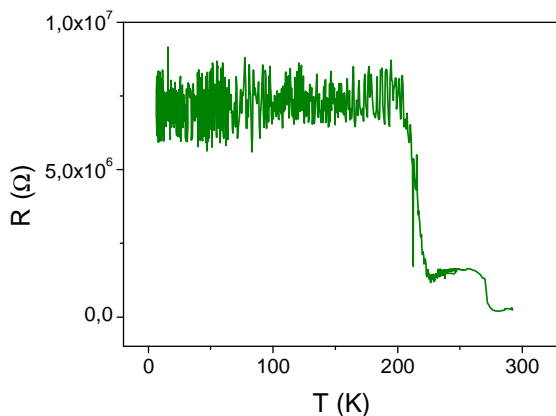
Rys. 4.26. Charakterystyka zespolonej impedancji (wykresy Nyquista). Pomiary wykonano dla próbek o składzie roztworu początkowego: a) I, b) II, c) III, d) IV; wygrzewanych w temperaturze 550 °C przez 20 godzin.

4.3.2 Proszki

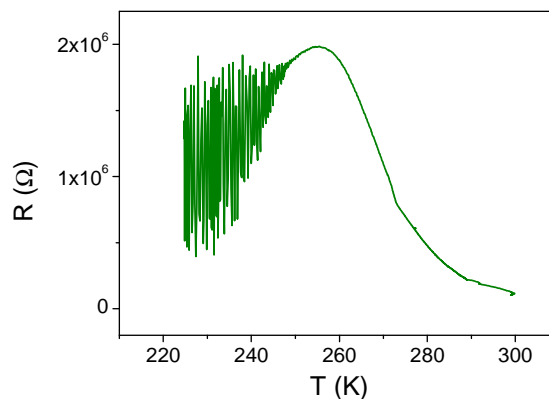
Do stałoprądowych pomiarów elektrycznych wybrano serię próbek, o różnym składzie zolu początkowego, wygrzewanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C. Na Rys. 4.27 – 4.30 przedstawiono zależność temperaturą rezystancji mierzonych próbek.

Żadna z badanych próbek nie wykazała przejścia nadprzewodzącego. W wypadku każdego z pomiarów można dostrzec znaczący wzrost oporu, rejestrowany w okolicach temperatury 230 K – 280 K, oraz pojawiające się oscylacje w niższej temperaturze, co pokazano na Rys. 4.27. Dla lepszej czytelności, na kolejnych wykresach pominięto stałorezystancyjny zakres charakterystyk, jaki występował w niższych temperaturach. Analizując wykresy zamieszczone na Rys. 4.27 – 4.30 można również zauważyć przesuwanie się maksimum, wraz ze wzrostem zawartości litu w roztworze początkowym w kierunku wyższych wartości temperatur. Zmiana składu zolu nie wpływa natomiast znacząco na wartość mierzonej rezystancji.

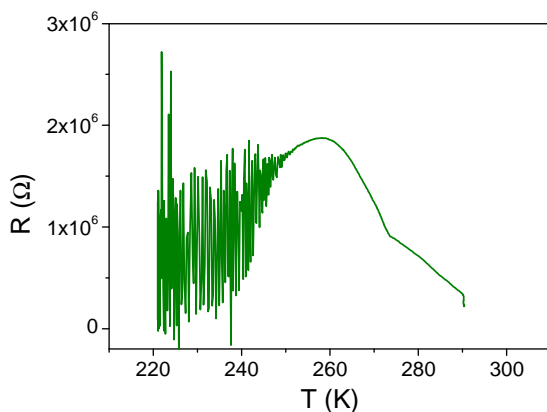
Trudno jest jednoznacznie określić przyczyny charakteru otrzymanych zależności. Na kształt krzywych rezystancji mogła mieć wpływ porowatość próbki, a także duże odległości międzyziarnowe zaobserwowane na obrazach zarejestrowanych przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego. Zmiany charakterystyki oporu z rosnącej na malejącą mogą sugerować, że w próbce znajdują się dwie fazy o różnym charakterze przewodzenia. W tym wypadku, jedną za jedną z faz można uznać substancje wypełniające wolne przestrzenie, jak powietrze czy para wodna. Mogą one zmieniać one stan skupienia podczas zmian temperatury zaburzając tym samym pomiar. Dodatkowo woda znajdująca się w obszarach międzyziarnowych w stanie ciekłym, zwiększając objętość przy przejściu w stan stały może wpływać na zwiększanie odległości międzyziarnowych. Zwiększenie odległości natomiast ma wpływ na zmianę mierzonego oporu [102]. Pojawienie się w niższych temperaturach oscylacji rezystancji o stosunkowo stałej częstotliwości może być związane z ujemną rezystancją dynamiczną układu oraz zachodzącymi w materiale procesami elektrochemicznymi.



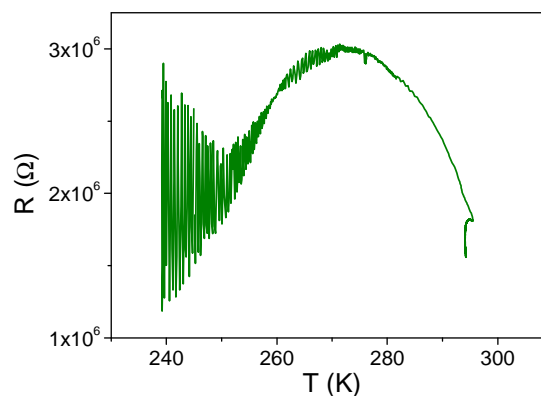
Rys. 4.27. Wykres zmian rezystancji w funkcji temperatury próbki o stosunku prekursorów w roztworze początkowym lit : tytan równym 1:2 (skład I), krystalizowanej przez 20 godzin w temperaturze 550°C.



Rys. 4.28. Wykres zmian rezystancji w funkcji temperatury próbki o stosunku prekursorów w roztworze początkowym lit : tytan równym 1:1 (skład II), krystalizowanej przez 20 godzin w temperaturze 550°C.



Rys. 4.29. Wykres zmian rezystancji w funkcji temperatury próbki o stosunku prekursorów w roztworze początkowym lit : tytan równym 2:1 (skład III), krystalizowanej przez 20 godzin w temperaturze 550 °C.



Rys. 4.30. Wykres zmian rezystancji w funkcji temperatury próbki o stosunku prekursorów w roztworze początkowym lit : tytan równym 3:1 (skład IV), krystalizowanej przez 20 godzin w temperaturze 550 °C.

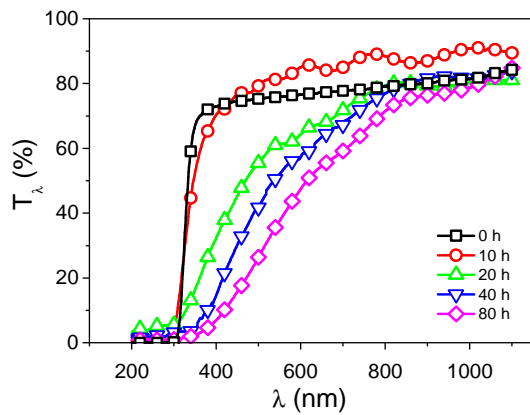
Porównanie uzyskanych wyników z pracami innych autorów wydaje się być trudne ze względu na niepowtarzalność prezentowanych w nich rezultatów. Szerzej ten problem został opisany w rozdziale 1.1.2.

4.4 Właściwości optyczne cienkich warstw

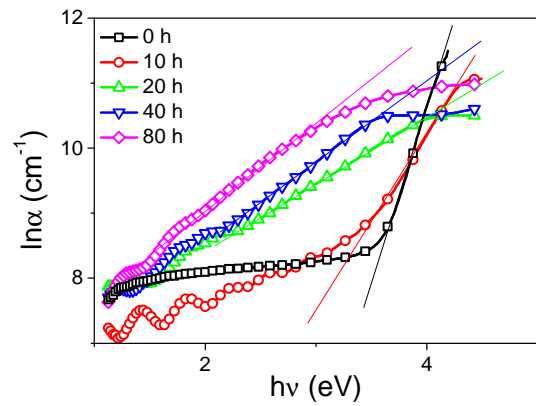
W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań optycznych, cienkich warstw tytanianu litu. Na Rys. 4.31 zamieszczono charakterystyki transmisji światła dla warstwy niewygrzewanej oraz próbek krystalizowanych w temperaturze 550 °C. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem czasu wygrzewania, transmisja światła w zakresie widzialnym maleje, od około 80% w 550 nm dla warstwy wygrzewanej przez 10 godzin, do około 35% przy tej samej długości fali, dla warstwy wygrzewanej przez 80 godzin. Zwiększenie czasu wygrzewania powoduje także przesunięcie się krawędzi absorpcji $\lambda_{\text{cut off}}$ z 305 nm dla warstwy wygrzewanej przez 10 godzin, do 350 nm dla warstwy krystalizowanej przez 80 godzin. Ekstrapolując liniową część charakterystyki logarytmu absorpcji w funkcji energii, przedstawionej na wykresie 4.32, wyznaczono energię Urbacha E_U . Zauważono, że energia ta gwałtownie zwiększa się po wygrzaniu warstwy w 550 °C. Większa wartość energii Urbacha, w wypadku tlenków krystalizowanych, w porównaniu do niewygrzewanej warstwy, może wskazywać na większe poszerzenie rozkładu stanów energetycznych w pobliżu krawędzi pasma walencyjnego i przewodnictwa [125 - 128].

W wypadku badania właściwości optycznych materiałów bardzo istotna jest również znajomość szerokości optycznej przerwy energetycznej (E_g^{opt}). Jak pokazują dane literaturowe, w cienkich warstwach na bazie tlenków tytanu, występują zazwyczaj przejścia dozwolone, zarówno skośne, jak i proste [77, 182, 183]. Na Rys. 4.33 oraz 4.34 przedstawiono charakterystyki T_{auc} wyznaczone dla tych typów przejść. Wartości optycznej przerwy energetycznej dla próbki amorficznej i wygrzewanej przez 10 godzin różnią się nieznacznie między sobą, co może potwierdzać małą ilość fazy krystalicznej powstałej przy krótkim czasie wygrzewania. Zmniejszanie się optycznej przerwy energetycznej, dla obydwu typów przejść, wraz ze wzrostem czasu wygrzewania jest bezpośrednio związane ze zmianami w strukturze, co zostało opisane w rozdziale 4.1.1a. Wartości uzyskane dla warstw krystalizowanych przez 20, 40 i 80 godzin są nieznacznie wyższe, od danych zaprezentowanych przez Kostlanovą i innych [77]. Różnice

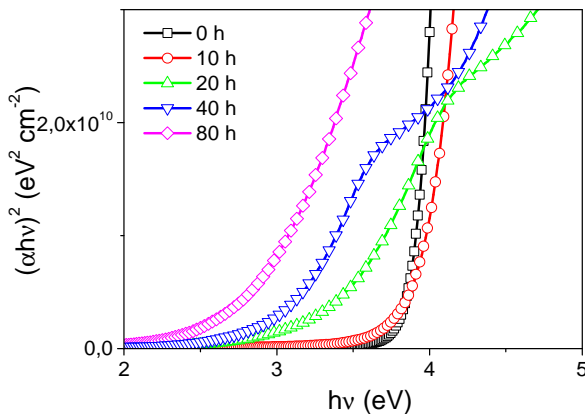
w wartościach mogą być interpretowane jako wpływ metody wytwarzania warstw oraz ilości obecności defektów w strukturze krystalicznej wytworzonych warstw [169].



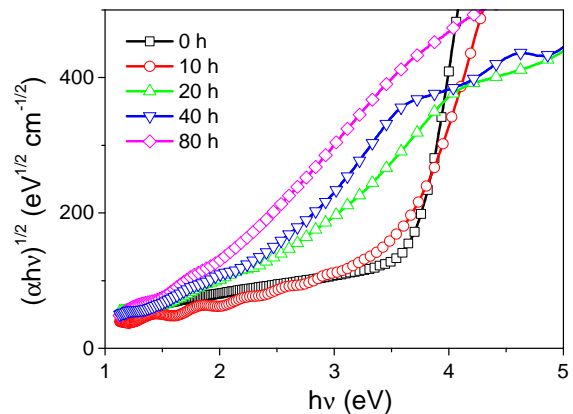
Rys. 4.31. Charakterystyki transmisji światła cienkich warstw tytanianu litu, krystalizowanych w temperaturze 550 °C przez różny okres czasu.



Rys. 4.32. Zależność współczynnika absorpcji światła dla cienkich warstw tytanianu litu, krystalizowanych w temperaturze 550 °C przez różny okres czasu.

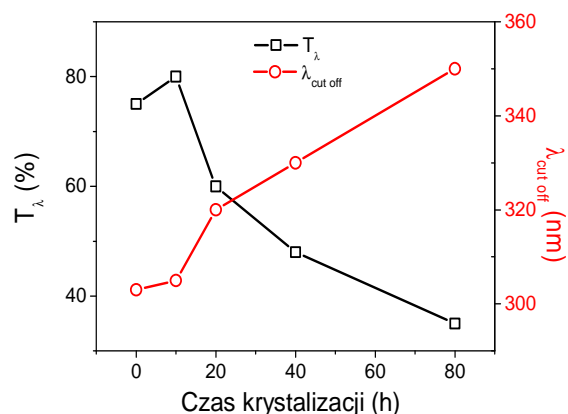


Rys. 4.33. Charakterystyka Tauca dla przejść dozwolonych prostych, dla cienkich warstw tytanianu, krystalizowanych w temperaturze 550 °C, przez różny okres czasu.

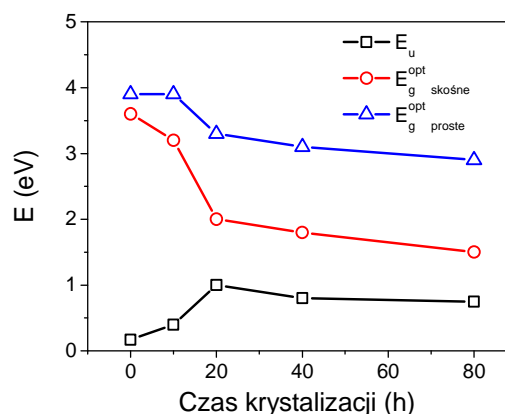


Rys. 4.34. Charakterystyka Tauca dla przejść dozwolonych skośnych, dla cienkich warstw tytanianu litu, krystalizowanych w temperaturze 550 °C, przez różny okres czasu.

Parametry optyczne cienkich warstw tytanianu litu, wyznaczone z charakterystyk spektralnych, zebrano na wykresach 4.35 i 4.36.



Rys. 4.35. Zestawienie parametrów optycznych, wyznaczonych na podstawie charakterystyki transmisji światła, dla cienkich warstw tytanianu litu, krystalizowanych w temperaturze 550 °C przez różny okres czasu. $\lambda_{\text{cut off}}$ – krawędź absorpcji, T_λ – współczynnik transmisji światła przy 550 nm



Rys. 4.36. Zestawienie parametrów optycznych, wyznaczonych na podstawie charakterystyki transmisji światła, dla cienkich warstw tytanianu litu, krystalizowanych w temperaturze 550 °C przez różny okres czasu. E_u – energia Urbacha, E_g^{opt} skośne – optyczna przerwa energetyczna dla przejść skośnych, E_g^{opt} proste – optyczna przerwa energetyczna dla przejść prostych

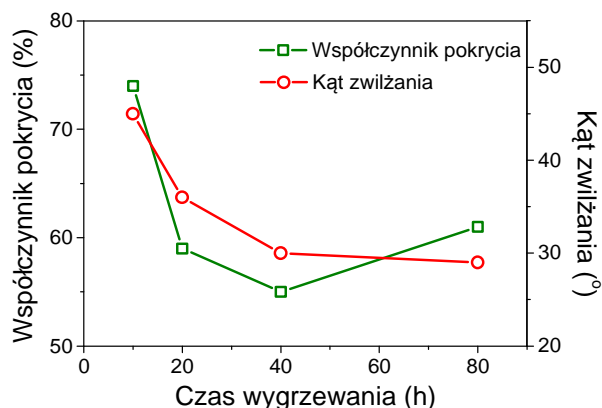
Korzystając z zależności łączącej krawędź absorpcji, z wielkością krystalitów opisanej wzorem (2.19), jednoznacznie widać, że wzrost czasu wygrzewania powoduje zwiększenie rozmiarów nanokrystalitów. Zaobserwowana zależność potwierdza wcześniejsze obliczenia wielkości krystalitów, dokonane na podstawie badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej. W wypadku badań metodą XRD tendencja ta była dobrze widoczna dla maksimum dyfrakcyjnego odpowiadającego płaszczyźnie (111) i słabo zauważalna, dla płaszczyzny (400).

Przeprowadzone badania optyczne pozwoliły wyciągnąć wnioski na temat wpływu struktury na takie parametry, jak wartość optycznej przerwy energetycznej tytanianu litu.

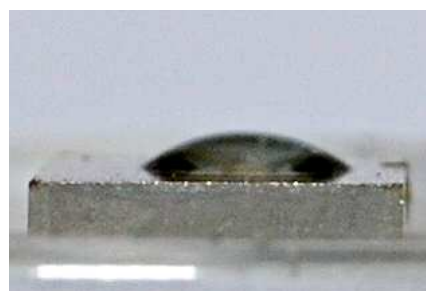
Wyniki te zostały opublikowane między innymi w pracy, która jest jak dotąd jedyną publikacją, tak kompleksowo opisującą korelację między strukturą a właściwościami optycznymi tytanitu litu [169].

4.5 Pomiary kąta zwilżania cienkich warstw

W celu zbadania właściwości hydrofobowych wytworzonych warstw zbadano wartości kąta zwilżania powierzchni. Pomiary wykonano dla warstw wygrzewanych w temperaturze 550 °C przez różny okres czasu. Do eksperymentu użyto wody dejonizowanej. Wszystkie badane próbki wykazywały właściwości hydrofilowe, przy czym wraz ze wzrostem czasu wygrzewania, hydrofilowość powierzchni rosła. Kąt zwilżania zmniejszył się z ponad 40° dla wygrzewania przez 10 godzin, do poniżej 30° przy wygrzewaniu przez 80 godzin co pokazano na wykresie przedstawionym na Rys. 4.37. Na Rys. 4.38 zamieszczono przykładowe zdjęcie kropli wody dejonizowanej na powierzchni próbki krystalizowanej przez 20 godzin. Obserwowaną zależność można wytłumaczyć wzrostem krystalicznej fazy spinelu, w zakresie zmian czasu wygrzewania do 20 godzin a następnie wzrostem hydrofilowej fazy anatazu przy dłuższych czasach [164, 177]. Istotny wpływ, na spadek kąta zwilżania, ma wzrost średniej wielkości krystalitów, zaobserwowany przy zwiększaniu czasu wygrzewania (Tab. 4.1). Zależność między kątem zwilżania a wielkością krystalitów została zaobserwowana przez innych autorów dla warstw domieszkowanych tlenków tytanu [139, 140]. Można zatem przypuszczać, że również w wypadku tytanianu litu korelacja taka ma miejsce. Wpływ na wartość kąta zwilżania ma również porowatość warstw, co zaprezentowano na Rys 4.37.



Rys. 4.37. Zależność współczynnika pokrycia i kąta zwilżania powierzchni próbki przez wodę, od długości czasu wygrzewania dla cienkich warstw krystalizowanych w temperaturze 550 °C.



Rys 4.38. Zdjęcie kropli wody dejonizowanej na powierzchni próbki tytanianu litu, krystalizowanego przez 20 godzin w temperaturze 550 °C.

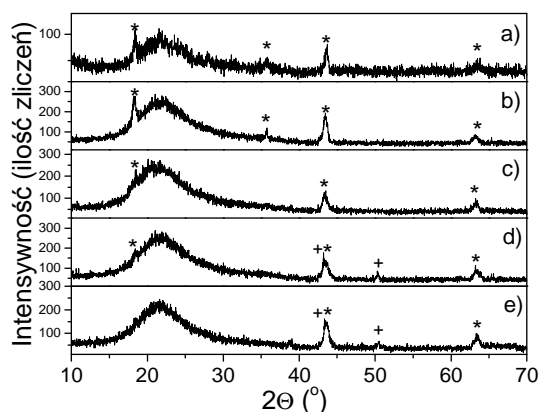
4.6 Wpływ domieszkowania na właściwości tytanianu litu

4.6.1 Struktura

Przeprowadzone badania, zarówno cienkich warstw, jak i próbek objętościowych, pozwoliły wybrać najbardziej optymalny skład zolu początkowego oraz warunki wygrzewania potrzebne do otrzymania jednofazowego tytanianu litu. Brak zarejestrowania podczas pomiarów elektrycznych przejścia nadprzewodzącego skłonił autora niniejszej pracy do dalszych badań. Na podstawie danych literaturowych [72] zdecydowano się zbadać wpływ domieszkowania atomami miedzi na strukturę, właściwości elektryczne i optyczne oraz morfologię powierzchni cienkich warstw oraz proszków tytanianu litu. Do domieszkowania wybrano materiał o stosunku atomów litu do tytanu w zolu, równym 2:1, wygrzewany w temperaturze 550 °C przez 20 godzin w atmosferze azotu. Następnie, poprzez dodanie, na etapie wytwarzania zolu, azotanu miedzi, wytworzono próbki, w których miedź podstawia atomy tytanu. Przygotowano próbki $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ różnej zawartości miedzi $x = 0,05, 0,1, 0,15, 0,20$.

4.6.1.a Cienkie warstwy

Wyniki badań struktury domieszkowanych próbek tytanianu litu, wykonanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej przedstawiono na Rys. 4.39. Dla porównania zamieszczono także dyfraktogram odpowiadający próbce niedomieszkowanej. Można zauważyć, że dodanie małej ilości miedzi ($x = 0,05$ oraz $x = 0,10$) nie ma znaczącego wpływu na strukturę badanych warstw. W przypadku obu próbek otrzymano jednofazowy materiał o strukturze spinelu. Domieszkowanie większą ilością powoduje pojawienie się fazy metalicznej miedzi, co jest związane z brakiem możliwości wbudowania się w strukturę nadmiarowych atomów domieszki. Zmniejsza się także intensywność maksimum dyfrakcyjnego w pobliżu kąta $2\theta = 18,3^\circ$ pochodzącego od płaszczyzny (111), aż do jego całkowitego zaniku przy największej ilości domieszki. Potwierdza to wcześniejsze badania niedomieszkowanych próbek, że preferowaną płaszczyzną wzrostu tytanianu litu jest płaszczyzna (400).



Rys. 4.39. Dyfraktogramy cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin w temperaturze 550°C . a) $x = 0,00$, b) $x = 0,05$, c) $x = 0,10$, d) $x = 0,15$, e) $x = 0,20$. * - faza tytanianu litu o strukturze spinelu (zgodnie z JCPDS PDF Card numer 82-2318), + - metaliczna miedź (według JCPDS PDF Card numer 03-1015).

Na podstawie badań metodą XRD obliczono odległość międzypłaszczyznową i stałą sieciową komórki elementarnej domieszkowanego tytanianu litu oraz średnią wielkość kryształitów. Wyniki obliczeń zebrano w Tab. 4.7. Można zauważyć, że wprowadzenie domieszki wpływa na parametry strukturalne, jednak na podstawie uzyskanych wyników badań nie można wywnioskować tendencji zmian. Wiąże się to

z małą intensywnością maksimów dyfrakcyjnych, jakie uzyskuje się przy pomiarach cienkich warstw oraz z pokrywaniem się jednego z bardziej intensywnych refleksów dla tytanianu litu w pobliżu kąta $2\theta = 43,3^\circ$ (płaszczyzna 400) z refleksem od fazy metalicznej miedzi.

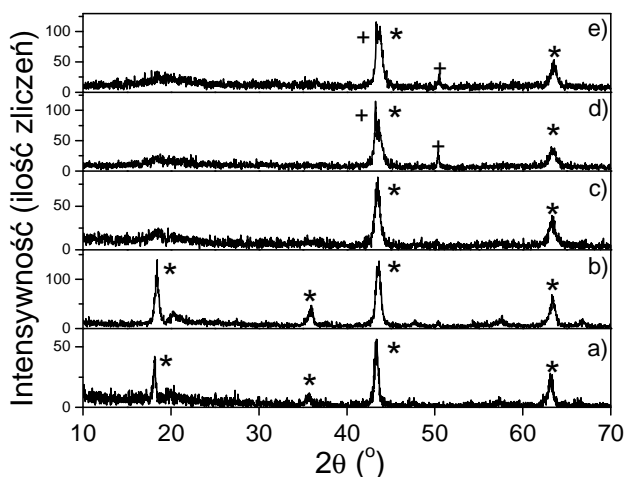
Tab. 4.7. Parametry strukturalne cienkich warstw tytanianu litu o różnej zawartości domieszki miedzi, wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze 550°C przez 20 godzin. $d_{(111)}$, $d_{(400)}$ – odległość międzypłaszczyznowa obliczona na podstawie maksimów dyfrakcyjnych pochodzących odpowiednio od płaszczyzny (111) i (400) tytanianu litu, a – stała sieciowa, D – średnia wielkość krystalitów.

x	faza	$d_{(111)}$ (Å)	$a_{(111)}$ (Å)	$D_{(111)}$ (nm)	$d_{(400)}$ (Å)	$a_{(400)}$ (Å)	$D_{(400)}$ (nm)
0,00	LTO	4,82	8,35	42	2,07	8,28	44
0,05	LTO	4,84	8,38	43	2,07	8,29	30
0,10	LTO	4,81	8,33	51	2,07	8,28	39
0,15	LTO + Cu	4,83	8,37	44	2,09	8,35	35
0,20	LTO + Cu	-	-	-	2,08	8,31	41

4.6.1.b Proszki

Podobnie jak w wypadku niedomieszkowanego tytanianu litu, również w przypadku próbek domieszkowanych miedzią, wykonano i przebadano materiał objętościowy. Dyfraktogramy próbek domieszkowanych miedzią zamieszczono na Rys. 4.40. Wyniki badania struktury wykonanych proszków są w dużej części porównywalne z wynikami pomiarów cienkich warstw otrzymanymi metodą XRD. Zauważano, że mniejsza ilość domieszki miedzi nie wpływa w znaczący sposób na strukturę materiału. Dopiero domieszkowanie powyżej $x = 0,2$ powoduje pojawienie się fazy metalicznej miedzi. Zauważono także, że zwiększanie ilości miedzi w strukturze powoduje zanik refleksu w pobliżu kąta $2\theta = 18,3^\circ$ pochodzącego od płaszczyzny (111) tytanianu litu. Na podstawie wyników badań metodą XRD obliczono stałą sieciową i średni rozmiar krystalitów domieszkowanego tytanianu litu. Parametry te są niezależne od ilości domieszki miedzi w strukturze. Różnice w wartości obliczonych parametrów wynikają

w dużej mierze z nakładania się refleksów od fazy spinelu i metalicznej miedzi przy domieszkowaniu $x = 0,15$ i $x = 0,20$. Jest zatem bardzo prawdopodobne, że faza metalicznej miedzi występuje również w przypadku materiału o mniejszej ilości domieszki, występuje faza metalicznej miedzi, która jednak nie jest widoczna na prezentowanych dyfraktogramach. Wyniki obliczeń zebrano w Tab. 4.8.

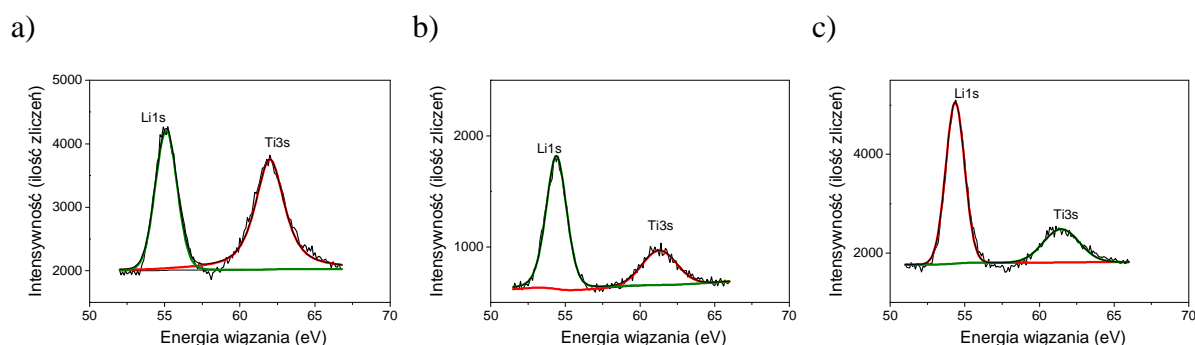


Rys. 4.40. Dyfraktogramy proszków $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin w temperaturze $550\text{ }^\circ\text{C}$. a) $x = 0,00$, b) $x = 0,05$, c) $x = 0,10$, d) $x = 0,15$, e) $x = 0,20$. * - faza tytanianu litu o strukturze spinelu (zgodnie z JCPDS PDF Card numer 82-2318), + - metaliczna miedź (według JCPDS PDF Card numer 03-1015).

Do analizy metodą XPS wybrano proszki o składzie $x = 0$, $x = 0,05$ oraz $x = 0,15$. Podczas badań skupiono się na obszarze energii wiązania odpowiadającej stanom $\text{Li}1s$ i $\text{Ti}3s$, $\text{Ti}2p$, $\text{O}1s$ oraz $\text{Cu}2p$. Badania ujawniły malejącą intensywność maksimum odpowiadającego stanom $\text{Ti}3s$, względem maksimum $\text{Li}1s$, wraz ze wzrostem ilości domieszki miedzi (Rys. 4.41).

Tab. 4.8. Parametry strukturalne proszków $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze $550\text{ }^\circ\text{C}$ przez 20 godzin. $d_{(111)}$, $d_{(400)}$ – odległość między płaszczyznowa obliczona na podstawie maksimów dyfrakcyjnych pochodzących odpowiednio od płaszczyzny (111) i (400) tytanianu litu, a – stała sieciowa, D – średnia wielkość krystalitów.

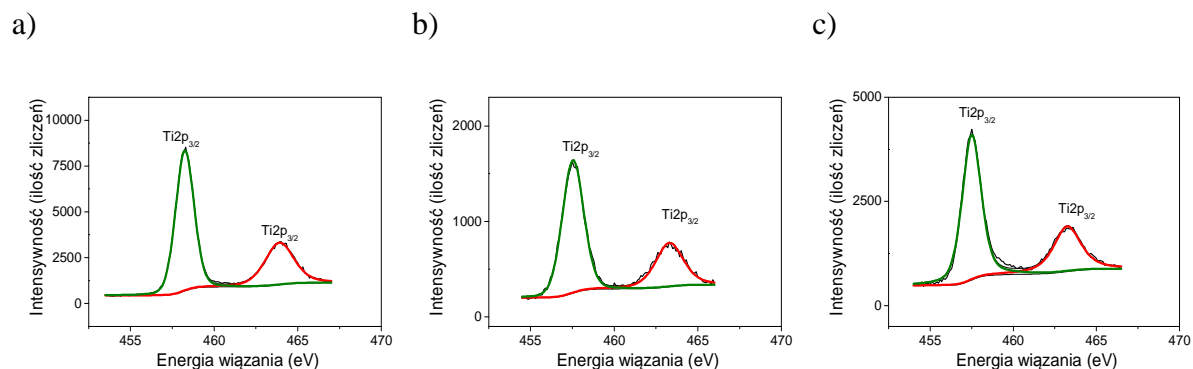
x	faza	$d_{(111)}$ (Å)	$a_{(111)}$ (Å)	$D_{(111)}$ (nm)	$d_{(400)}$ (Å)	$a_{(400)}$ (Å)	$D_{(400)}$ (nm)
0,00	LTO	4,86	8,42	46	2,09	8,36	56
0,05	LTO	4,85	8,40	41	2,08	8,33	51
0,10	LTO				2,08	8,32	43
0,15	LTO + Cu				2,09	8,37	45
0,20	LTO + Cu				2,07	8,29	51



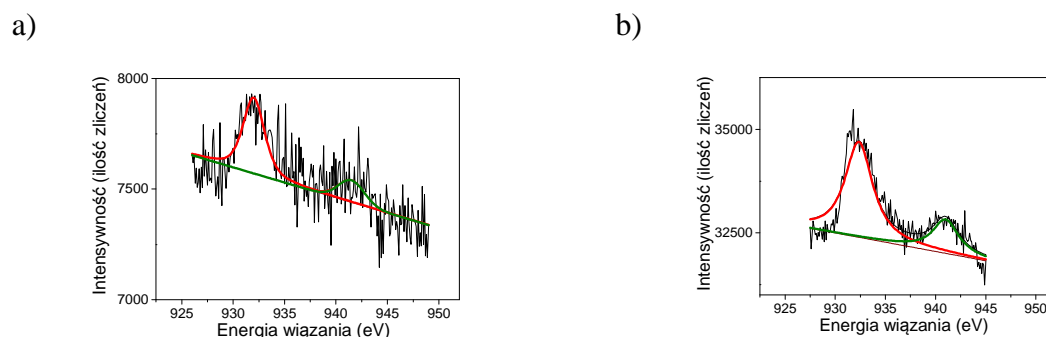
Rys. 4.41. Widma XPS odpowiadające stanom $\text{Li}1s$ i $\text{Ti}3s$, próbek $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze $550\text{ }^\circ\text{C}$, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) $x = 0,00$, b) $x = 0,05$, c) $x = 0,15$.

W strukturze badanych próbkach nie są widoczne jony Ti^{3+} . Może to być związane z wbudowywaniem się miedzi na pozycję tytanu w strukturze. Dane literaturowe pokazują, że podstawienie miedzi w miejsce tytanu powoduje wzrost uśrednionej walencyjności jonów tytanu [72]. Wcześniejsze badania pokazały, że w niedomieszkowanych próbkach cienkowarstwowych ilość jonów o walencyjności +3 była stosunkowo mała w porównaniu do Ti^{4+} . W próbkach objętościowych w ogóle nie zaobserwowano jonów Ti^{3+} , zatem domieszkowanie miedzią może nie mieć wpływu na uśrednioną walencyjność tytanu (Rys.

4.42). Wraz ze wzrostem ilości miedzi w strukturze wzrasta natomiast intensywność maksimów o energii 932,0 eV i 941,5 eV, które odpowiadają stanom Cu2p. Potwierdza to jednoznacznie obecność jonów miedzi o walencyjności +2 w strukturze badanych proszków (Rys 4.43).



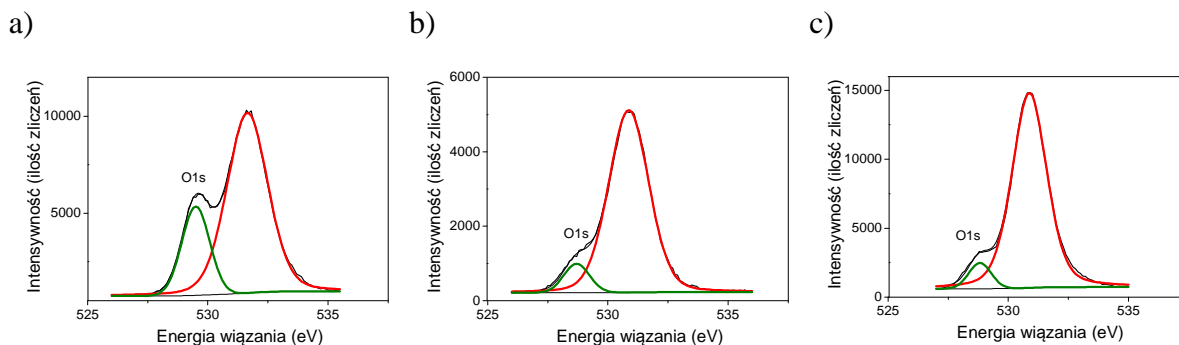
Rys. 4.42. Widma XPS odpowiadające stanom Ti2p próbek $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) $x = 0,00$, b) $x = 0,05$, c) $x = 0,15$.



Rys. 4.43. Widma XPS odpowiadające stanom Cu2p próbek $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) $x = 0,05$, b) $x = 0,15$.

Podobnie jak dla próbek niedomieszkowanych, na powierzchni badanych tlenków stwierdzono występowanie zaadsorbowanej wody. Wskazuje na to znajdujące się w pobliżu maksimum odpowiadającemu stanom O1s (529,76 eV), maksimum o energii 531,7 eV, widoczne we wszystkich badanych próbkach (Rys. 4.44). Badania pokazują, że

wzrost zawartości miedzi powodował zwiększanie się zdolność do adsorpcji wody z otoczenia przez próbki.



Rys. 4.44. Widma XPS odpowiadające stanom O1s, próbek $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze $550\text{ }^\circ\text{C}$, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) $x = 0,00$, b) $x = 0,05$, c) $x = 0,15$.

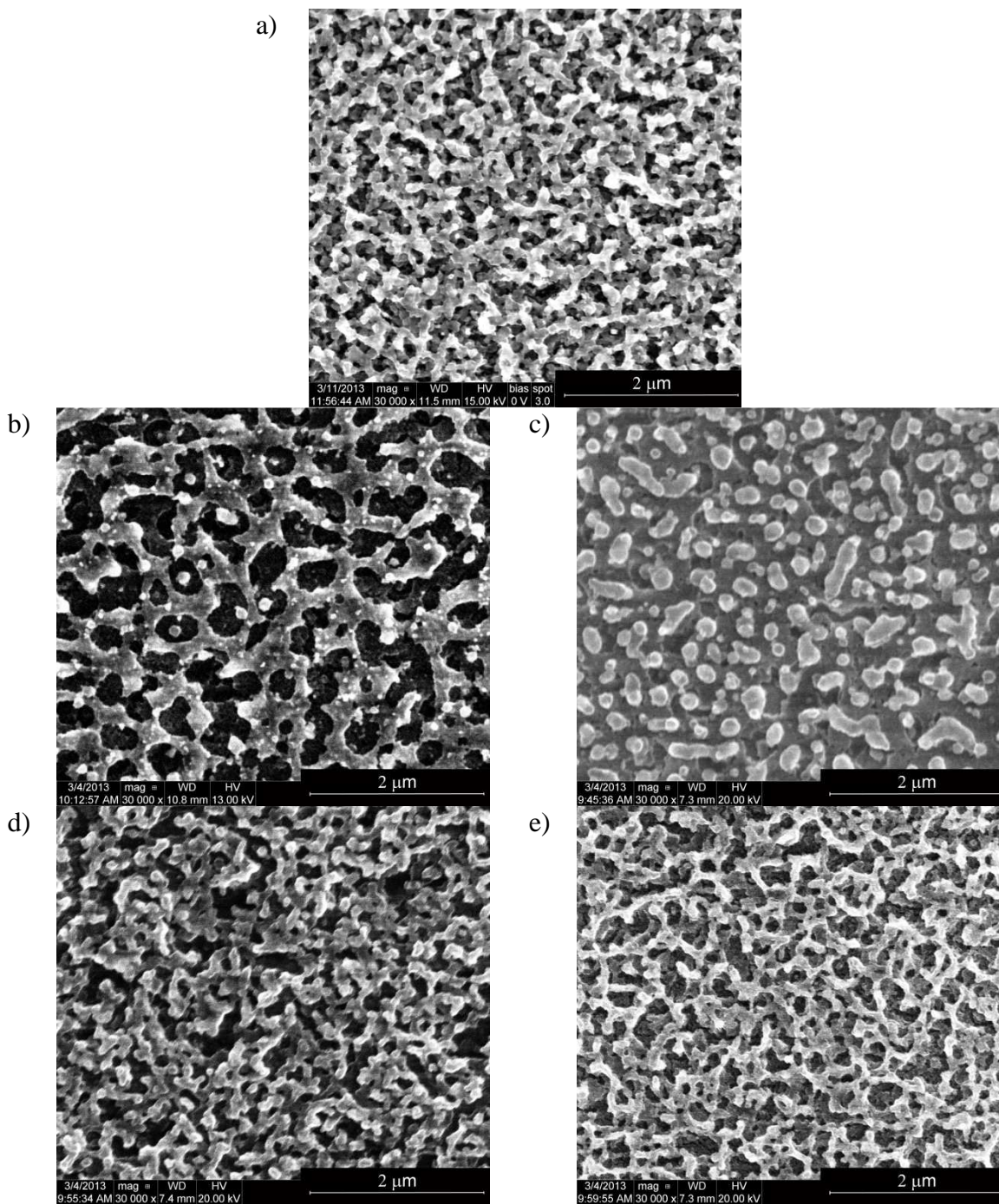
Podsumowując, na podstawie analizy fazowej przeprowadzonej dla wybranych proszków tytanianu litu domieszkowanego miedzią stwierdzono, iż z sukcesem opracowano metodę domieszkowania materiału. Przy domieszkowaniu $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ w ilości $x = 0,05$ oraz $x = 0,10$ otrzymano jednofazowy materiał. Dodatkowo, badania metodą XPS potwierdziły obecność dwuwartościowych jonów miedzi.

4.6.2 Analiza morfologii powierzchni

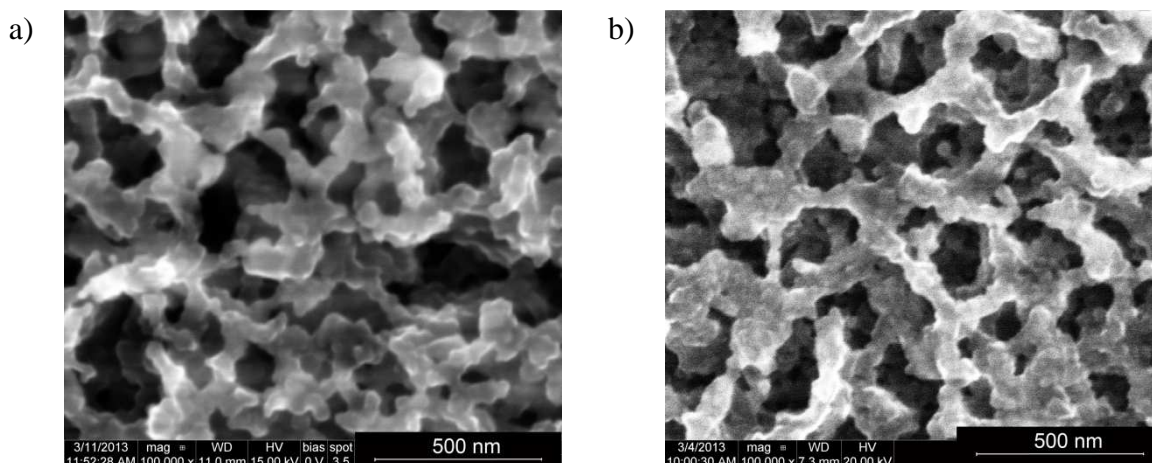
4.6.2.a Cienkie warstwy

Na Rys. 4.45 a-e zaprezentowano obrazy powierzchni warstw wykonane z powiększeniem 30000 razy, zarejestrowane skaningowym mikroskopem elektronowym. Potwierdziły one dużą porowatość powierzchni próbek. Na wszystkich warstwach pory były równomiernie rozmieszczone. Na żadnej z próbek nie zauważono spękań, ani w skali mikroskopowej, ani makroskopowej. Ponadto stwierdzono, że ilość wprowadzonej domieszki miedzi nie ma znacznego wpływu na morfologię powierzchni. Zauważono jedynie, iż przy domieszkowaniu w małym stopniu, ($x = 0,05$ i $x = 0,10$) pory były nieznacznie większe, niż w wypadku próbki niedomieszkowanej i domieszkowanej w większym stopniu ($x = 0,15$ i $x = 0,20$). Te niewielkie zmiany nie wykazywały jednak

widocznej tendencji. Dodatkowo, na Rys. 4.46 zamieszczono zdjęcia wybranych dwóch warstw, o powiększeniu 100000 razy. Na ich podstawie oszacowano, że średnie rozmiary porów wynoszą około 300 nm – 400 nm, natomiast średnia grubość ścianek tworzących strukturę przestrzenną równa się w przybliżeniu 100 nm.



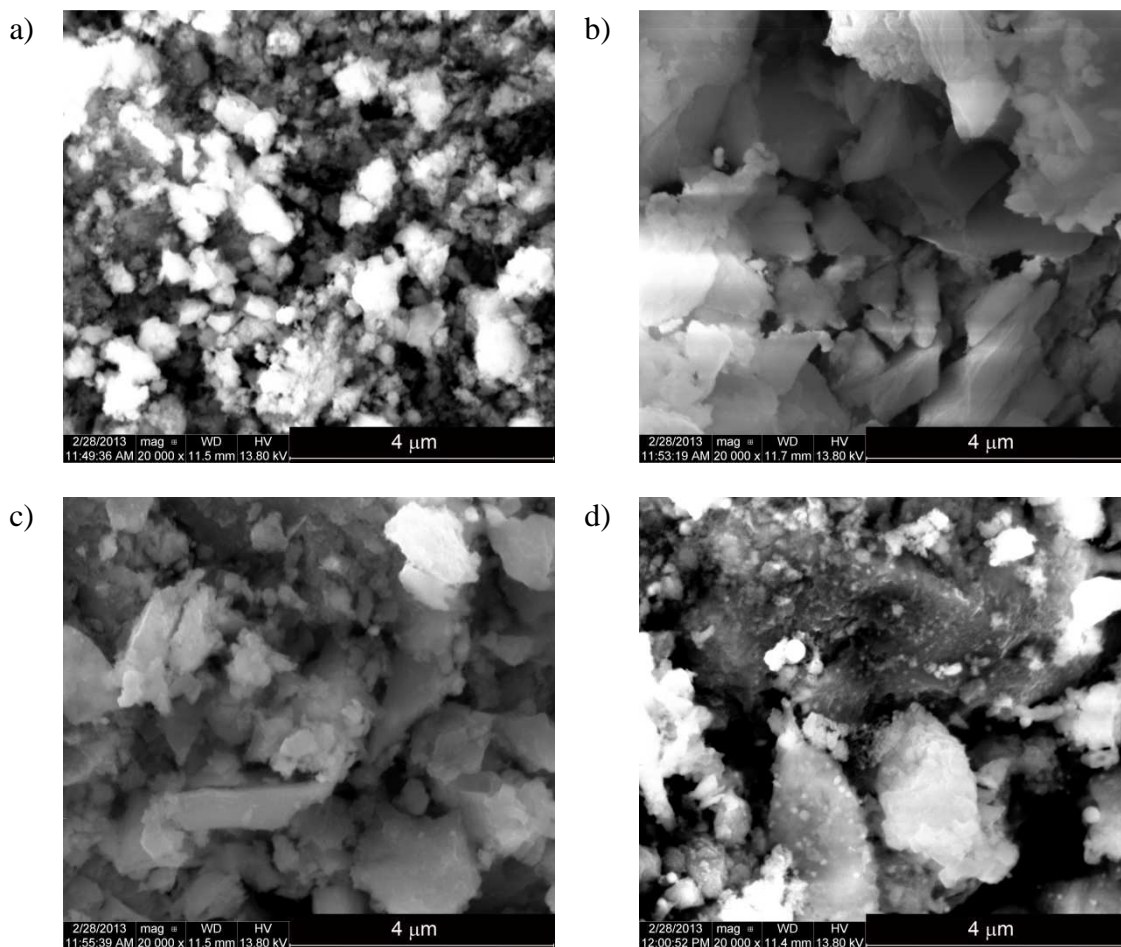
Rys. 4.45. Obraz powierzchni warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550°C , o składzie: a) $x = 0,00$, b) $x = 0,05$, c) $x = 0,10$, d) $x = 0,15$, e) $x = 0,20$.



Rys. 4.46. Obrazy SEM powierzchni warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550°C , o składzie: a) $x = 0,00$, b) $x = 0,15$.

4.6.4.b Proszki

Obserwacja powierzchni przeprowadzona skaningowym mikroskopem elektronowym pokazała, że nawet niewielka ilość domieszki miedzi znacząco wpływa na morfologię powierzchni, co przedstawiono na Rys. 4.47 a-d. Podczas gdy wszystkie badane proszki niedomieszkowanego tytanianu litu wykazywały obecność sferycznych granuli o rozmiarach około 500 nm (Rys 4.22), na obrazach próbek domieszkowanych widać znacznie większe struktury o nieregularnych kształtach. Jedynie w wypadku próbki domieszkowanej w małym stopniu ($x = 0,05$) (Rys. 4.47 a) można zauważyć submikrometrowe struktury, których wielkość jest porównywalna z granulami proszków niedomieszkowanych. W wypadku próbek o największej ilości domieszki, oprócz mikrometrowych, nieregularnych granul zauważono również mniejsze struktury, pokazane na Rys. 4.47 d. Badania EDX wykazały, że mniejsze granule zawierają nieznacznie więcej miedzi, niż duże. Wyniki te sugerują, że krystalizację metalicznej miedzi, którą zauważoną podczas badań strukturalnych metodą XRD, może hamować wzrost granul tytanianu litu.

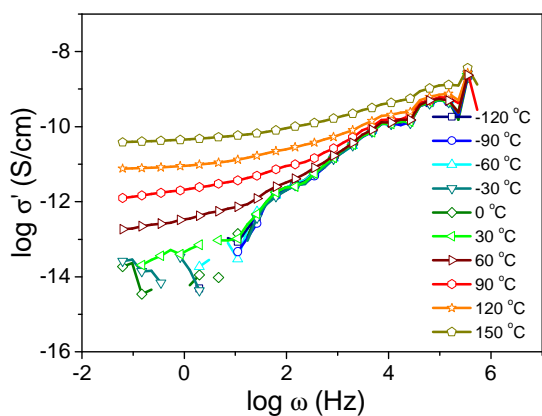


Rys. 4.47. Obrazy SEM powierzchni próbek $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550°C , o składzie: a) $x = 0,05$, b) $x = 0,10$, c) $x = 0,15$, d) $x = 0,20$.

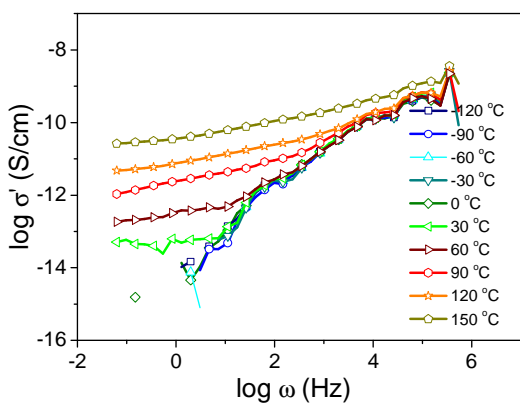
4.6.3 Właściwości elektryczne

Na Rys. 4.48 przedstawiono wyniki badań przewodności elektrycznej w funkcji częstotliwości prądu, wykonane w szerokim zakresie temperatur. Ze względu na zbyt dużą rezystywność badanych próbek, niemożliwym było wyrysowanie zależności przewodności stałoprądowej w funkcji odwrotności temperatury i wyznaczenie energii aktywacji. Podobnie jak w przypadku próbek niedomieszkowanych, nie było możliwe opisanie otrzymanych charakterystyk wzorami numer (2.12) i (2.13). Umieszczone na Rys 4.49 wykresy przedstawiają charakterystyki impedancji zespolonej. Tylko w przypadku najwyższych temperatur widoczny jest fragment półkola, który jednak jest niewystarczający do przeprowadzenia dokładniejszej analizy właściwości elektrycznych.

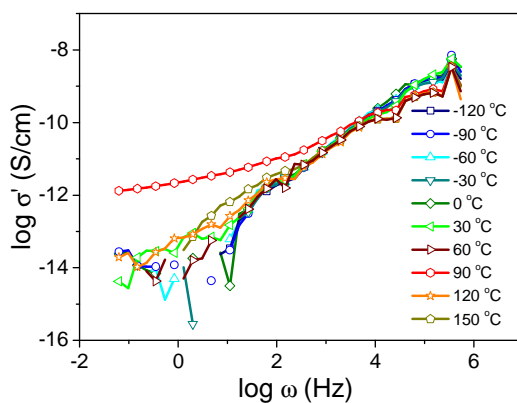
a)



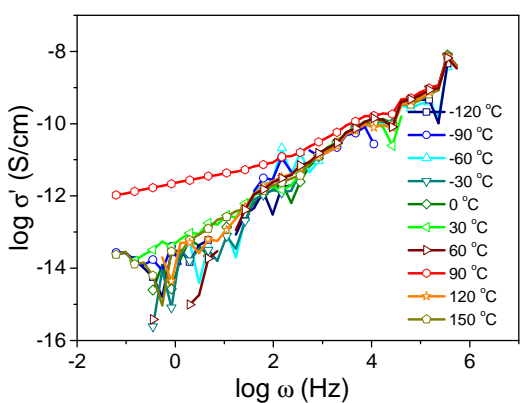
b)



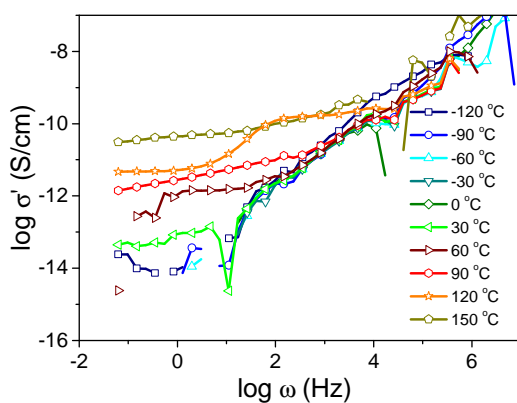
c)



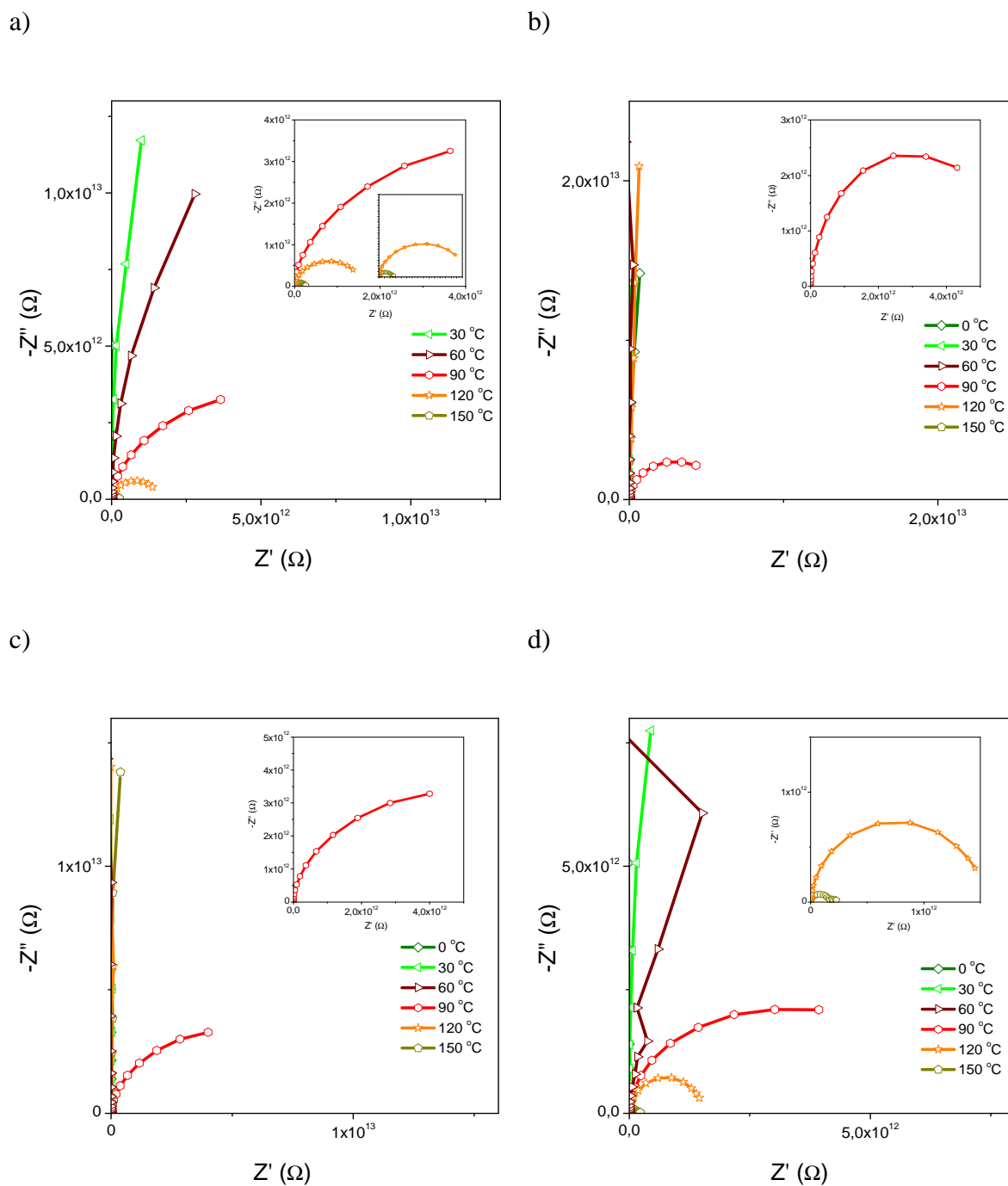
d)



e)



Rys. 4.48. Zależność przewodności elektrycznej w funkcji częstotliwości w różnej temperaturze. Pomiary wykonano dla cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ wygrzewanych w temperaturze $550\text{ }^\circ\text{C}$ przez 20 godzin, o składzie: a) $x = 0,00$, b) $x = 0,05$, c) $x = 0,10$, d) $x = 0,15$, e) $x = 0,20$.

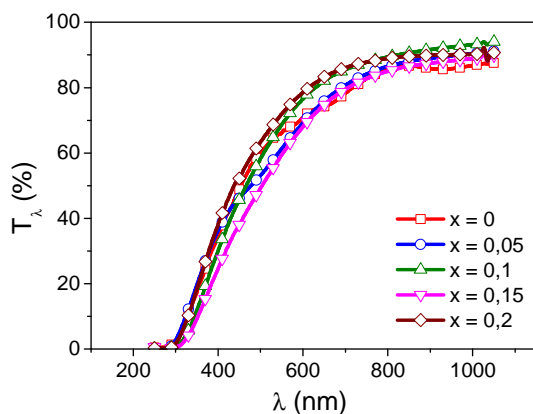


Rys. 4.49. Charakterystyka zespolonej impedancji (wykresy Nyquista). Pomiary wykonano dla cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ wygrzewanych w temperaturze 550°C przez 20 godzin, o składzie: a) $x = 0,05$, b) $x = 0,10$, c) $x = 0,15$, d) $x = 0,20$.

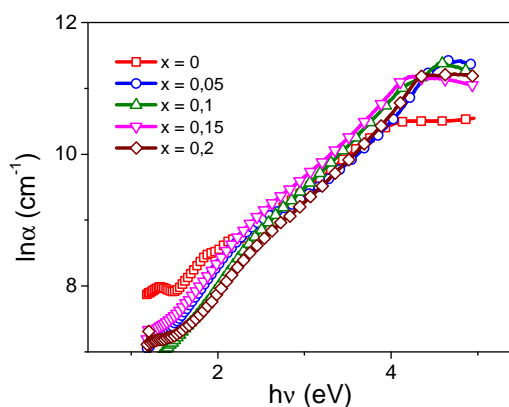
4.6.4 Właściwości optyczne

Badania optyczne pokazały, że wprowadzenie atomów miedzi do struktury tytanianu litu ma niewielki wpływ na przezroczystość warstwy w zakresie światła widzialnego i bliskiej podczerwieni, co pokazano na Rys. 4.50. Współczynnik transmisji światła wszystkich warstw wyznaczony dla fali o długości 550 nm oscylował około wartości 60%, czyli na poziomie zbliżonym do warstwy niedomieszkowanej. Również pozostałe parametry optyczne, takie jak krawędź absorpcji, energia Urbacha i optyczna przerwa energetyczna próbek domieszkowanych nie uległy znaczącej zmianie w porównaniu do warstwy. Dla wszystkich przebadanych na tym etapie pracy próbek krawędź absorpcji wynosiła około 350 nm, natomiast wartość energii Urbacha obliczona na podstawie charakterystyk z Rys. 4.51 była w przybliżeniu równa 1 eV. Niewielkie fluktuacje optycznej przerwy energetycznej, wyznaczone z wykresów Tauc'a, były niezależne od ilości domieszki co przedstawiono na Rys 4.52 i 4.53).

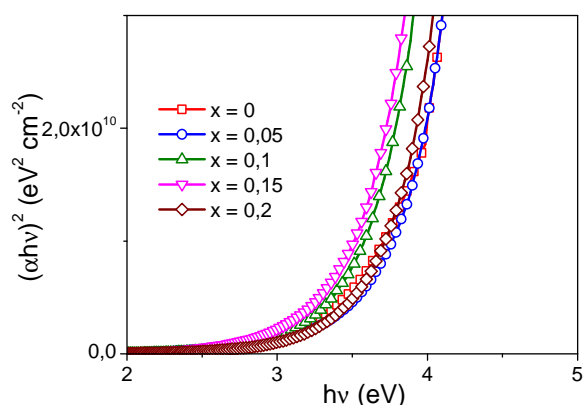
Parametry optyczne cienkich warstw domieszkowanego miedzią tytanianu litu, wyznaczone z charakterystyk spektralnych, zebrano i porównano na wykresach zamieszczonych na Rys. 4.54.i 4.55.



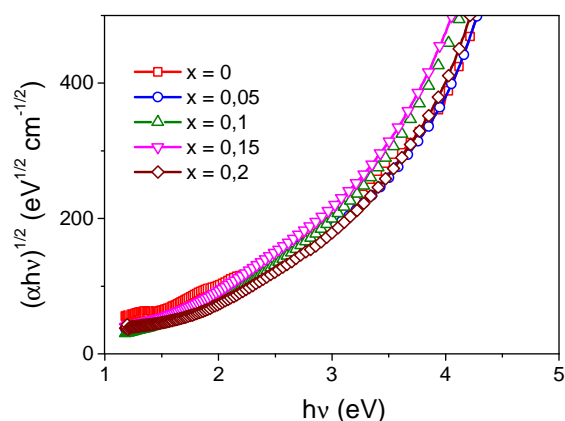
Rys. 4.50. Charakterystyki transmisji światła cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spiekanych w temperaturze 550 °C przez 20 godzin.



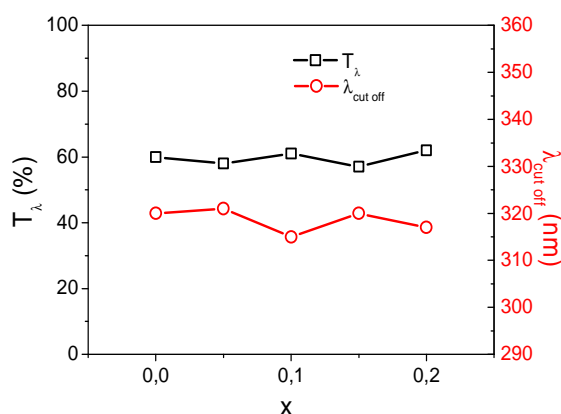
Rys. 4.51. Zależność współczynnika absorpcji światła cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spiekanych w temperaturze 550 °C przez 20 godzin.



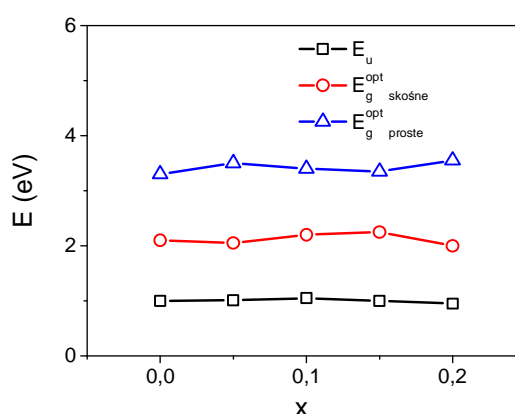
Rys. 4.52. Charakterystyki Tauca dla przejść dozwolonych prostych, cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spiekanych w temperaturze $550\text{ }^\circ\text{C}$, 20 godzin.



Rys. 4.53. Charakterystyki Tauca dla przejść dozwolonych skośnych, cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spiekanych w temperaturze $550\text{ }^\circ\text{C}$, 20 godzin.



Rys. 4.54. Zestawienie parametrów optycznych wyznaczonych na podstawie charakterystyki transmisji światła, dla cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, krystalizowanych w temperaturze $550\text{ }^\circ\text{C}$, przez 20 godzin. $\lambda_{\text{cut off}}$ – krawędź absorpcji, T_λ – współczynnik transmisji światła przy 550 nm .



Rys. 4.55. Zestawienie parametrów optycznych wyznaczonych na podstawie charakterystyki transmisji światła, dla cienkich $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, krystalizowanych w temperaturze $550\text{ }^\circ\text{C}$, przez 20 godzin. E_u – energia Urbacha, $E_g^{\text{opt}}_{\text{skośne}}$ – optyczna przerwa energetyczna dla przejść skośnych, $E_g^{\text{opt}}_{\text{proste}}$ – optyczna przerwa energetyczna dla przejść prostych.

Przedstawione wyniki pomiarów właściwości optycznych potwierdzają wnioski wyciągnięte na podstawie wcześniejszych badań metodą XRD, że podstawienie tytanu miedzią w tytanianie litu nie ma znaczącego wpływu na strukturę warstw.

5. Podsumowanie

5.1 Realizacja tez badawczych

W niniejszej pracy przedstawiono metodę wytwarzania oraz wyniki badań strukturalnych, właściwości elektrycznych, optycznych i morfologii powierzchni cienkich warstw i proszków tytanianu litu, a także tytanianu litu domieszkowanego miedzią. Opisano realizację następujących tez badawczych:

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.

Realizacja tezy 1.

Metodą zol – żel wytworzono jednofazowe próbki tytanianu litu o strukturze spinelu. Strukturę krystaliczną próbek potwierdzono badaniami metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Zbadano wpływ parametrów procesu wytwarzania na właściwości wytworzonego materiału.

Realizacja tezy 2.

Wykonano serię próbek o różnym stosunku w zolu początkowym litu do tytanu. Skład wytworzonego materiału określano w sposób pośredni, na podstawie wartości stałej sieciowej komórki elementarnej, obliczonej na podstawie badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej oraz na podstawie wartości uśrednionej walencyjności jonów tytanu, otrzymanej metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. Z powodzeniem wprowadzono również domieszkę miedzi do struktury tytanianu litu.

Realizacja tezy 3.

Przeprowadzone badania potwierdziły silną zależność składu fazowego i struktury otrzymanych próbek od jego stechiometrii. Zauważono również nieznaczny wpływ stechiometrii i domieszkowania na parametry optyczne oraz elektryczne badanych próbek.

5.2. Podsumowanie wyników

W ramach przedstawionej pracy dokonano studiów literaturowych na temat metod wytwarzania i właściwości tytanianu litu. Metodą zol – żel wykonano próbki proszkowe i cienkie warstwy tytanianu litu i domieszkowanego miedzią tytanianu litu. W ramach optymalizacji procesu wytwarzania materiału sprawdzono wpływ stosunku prekursorów początkowych w zolu oraz temperatury i czasu wygrzewania próbek na ich strukturę krystaliczną. Przeprowadzone badania pozwoliły wybrać optymalne parametry wytwarzania do otrzymania jednofazowych próbek tytanianu litu. Jako optymalny skład zolu początkowego wybrano roztwór o stosunku litu do tytanu równym 2:1, to znaczy czterokrotnie większym, niż wynika ze stechiometrii LiTi_2O_4 . Materiał jednofazowy otrzymano przy wygrzewaniu próbek w temperaturze 550 °C przez 20 godzin w atmosferze argonu. Materiał o takim składzie posłużył, w dalszej części pracy, jako materiał bazowy do domieszkowania tytanianu litu miedzią.

Strukturę wytworzonych próbek badano metodą XRD. Na podstawie badań dyfrakcyjnych wyznaczono średnią wielkość krystalitów i stałą sieciową. Porównanie obliczonej stałej sieciowej z danymi literaturowymi pozwoliło, w sposób pośredni, wyznaczyć skład wytworzonych próbek. Uśrednioną walencyjność jonów tytanu w strukturze obliczono na podstawie badań metodą XPS. Otrzymane wyniki pozwoliły wywnioskować, że skład wytworzonego materiału nie odpowiadał idealnie stechiometrii LiTi_2O_4 , dla której uśredniona walencyjność jonów tytanu powinna równać się +3,5. W wypadku wytworzonych próbek wartość ta zmieniała się od +3,99, poprzez +3,95 do +3,90 dla próbek o stosunku litu do tytanu w zolu odpowiednio 1:2, 2:1 i 3:1. Sugeruje to jednoznacznie niedobór litu w strukturze. Jednakże wykonane badania dyfrakcyjne pokazały, że powyżej stosunku litu do tytanu w zolu 2:1 lit nie wbudowuje się w strukturę i krystalizuje jako węglan litu. Badania struktury materiału domieszkowanego miedzią potwierdziły wbudowywanie się miedzi w strukturę tytanianu litu.

Badania właściwości elektrycznych pokazały dużą rezystywność wytworzonych próbek i nie wykazały przejścia nadprzewodzącego, zarówno w materiale niedomieszkowanym, jak i domieszkowanym miedzią. Powodem braku przejścia w stan nadprzewodzący było najprawdopodobniej odstępstwo od stechiometrii układu, które zauważono podczas badań struktury materiału.

Na podstawie badań optycznych cienkich warstw wyznaczono krawędź absorpcji, optyczną przerwę energetyczną oraz energię Urbacha. Zauważono, że powyższe parametry w niewielkim stopniu zależą od warunków wytwarzania i stopnia domieszkowania materiału. Dokonano także analizy zależności między wielkością nanokrystalitów a właściwościami optycznymi niedomieszkowanych warstw.

Dodatkowo wykonano zdjęcia SEM powierzchni wytworzonych próbek, a przypadku cienkich warstw zbadano również właściwości hydrofobowe. Zauważono, że cienkie warstwy cechowały się dużą porowatością. Wydaje się, że tego typu powłoki mogą stanowić doskonałą matrycę dla nanowypełniaczy modyfikujących właściwości warstwy.

Wykonane badania potwierdziły przydatność zaproponowanej metody wytwarzania nanomateriałów do produkcji tytanianu litu oraz jego domieszkowania. Pokazano, że metoda zol – żel może z powodzeniem zastąpić najpopularniejszą z metod syntezy tytanianu litu – reakcję w fazie stałej. Wprawdzie nie udało się uzyskać materiału wykazującego przejście nadprzewodzące, jednak zaproponowana metoda i wykonane badania mogą stanowić bazę do dalszych prób syntezy nadprzewodzącego tytanianu litu.

6. Spis literatury

- [1] Tsuda N., Nasu K., Fujimori A., Siratowi K. *Electronic Conduction In Oxides*, Springer, 2000
- [2] Younghun J., Hyunjun S., Hyunsang H., Ken A., Myung-Hwa J. *Thin Solid Films*, **518** (2010) 2676-2678
- [3] Zilberberg K., Meyer J., Riedl T. *J. Mater. Chem. C* **1** (2013) 4796-4815
- [4] Hong D., Wager J.F. *J. Vac. Sci. Technol. B* **23** (2005) L25-L27
- [5] Ohta H., Hosono H. *Mater. Today* **7** (2004) 42–51
- [6] Hosono H. *Thin Solid Films* **515** (2007) 6000–6014
- [7] Suresh R., Giribabu K., Vijayalakshmi L., Stephen A., Narayanan V. *AIP Conf. Proc.* **351** (2012) 1447
- [8] Sohn J.R., Lee C.K., *Bull. Korean Chem. Soc.* **28** (2007) 1265-1272
- [9] Suche M., Katsarakis N., Christoulakis S., Katharakis M., Kitsopoulos T., Kiriakidis G. *Anal. Chim. Acta* **573–574** (2006) 9–13
- [10] Suche M., Christoulakis S., Moschovis K., Katsarakis N., Kiriakidis G. *Thin Solid Films* **515** (2006) 551–554
- [11] Ruben B., Bjørn P.J., Arild G. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **94** (2010) 87–105
- [12] Granqvist C.G., *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **91** (2007) 1529–1598
- [13] Banerjee A.N., Chattopadhyay K.K. *Prog. Cryst. Growth Ch.* **50** (2005) 52-105
- [14] **Łapiński M.**, Domaradzki J., Prociów E.L., Sieradzka K., Górnicka B. *Proceedings of 2009 International Students and Young Scientists Workshop "Photonics and Microsystemns"* (2009) 52
- [15] Facchetti A., Marks T.J. *Transparent Electronics – From Synthesis to Applications*, John Wiley & Sons Ltd. 2010
- [16] Domaradzki J., Kaczmarek D., Prociow E.L., Wojcieszak D., Sieradzka K., Mazur M., **Łapiński M.** *Opti. Appl* **39** (2009) 815-823
- [17] Moshopoulou E.G. *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 3317–3320

- [18] Geng H.X., Dong A.F., Che G.C., Huang W.W., Jia S.L., Zhao Z.X. *Physica C* **432** (2005) 53–58
- [19] Johnson D.C J. *Low Temp. Phys.* **25** (1976) 145-175
- [20] Zamora Z., Lopez T., Gomez R. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **32** (2004) 339–343
- [21] Zeng Z.Y., Tu J.P., Wang X.L., Zhao X.B. *J. Electroanal. Chem.* **616** (2008) 7–13
- [22] Fattakhova D., Petrykin V., Brus J., Kostlánová T., Dědeček J, Krtil P. *Solid State Ionics* **176** (2005) 1877 – 1885
- [23] Jiang K., Hu X., Sun H, Wang D., Jin X., Ren Y, Chen G.Z. *Chem. Mater.* **16** (2004) 4324-4329
- [24] Yang Z., Choi D., Kerisit S., Rosso K.M., Wang D., Zhang J., Graff G., Liu J. *J. Power Sources* **192** (2009) 588–598
- [25] Yang J., Zhao J., Chen Y. *Ionics* **16** (2010) 425-429
- [26] Ohzuku T., Ueda A., Yamamoto N. *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1431-1435
- [27] Mukai M., Kato Y., Nakano H. *J. Phys. Chem. C* **118** (6) (2014) 2992–2999
- [28] <http://jp-minerals.org/vesta/>
- [29] <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/>
- [30] Diebold U. *Surf Sci Rep.* **48** (2003) 53-229
- [31] Ardakani H.K. *Thin Solid Films* **248** (1994) 234–239
- [32] Sieradzka K., Domaradzki J., Prociów E.L., Mazur, **Łapiński M.** *Acta Phys. Pol. A.* **116** (2009) 33
- [33] Zakrzewska K. *Titanium dioxide thin film for gas sensors and photonic applications, seria: Rozprawy – Monografie*, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2003
- [34] Anukunprasert T., Saiwan C., Traversa E. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6** (2005) 359-363
- [35] Comini E., Ferroni M., Guidi V., Vomiero A., Merli P.G., Morandi V., Sacedoti M., Mea G.D., Sberveglieri G. *Sens. Actuators B* **108** (2005) 21-28
- [36] Coutts T.J., Mason T.O., Perkins J.D., Ginley D.S. *Proc. Electrochem. Soc.* **11** (1999) 274-288
- [37] Delahoy A.E., Cherny M. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **426** (1996) 467-477

- [38] Ellmer K. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** (2001) 3097-3108
- [39] Granqvist C.G., *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Amsterdam 1995
- [40] Kohl D. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** (2001) R125-R149
- [41] Zhang X., Fujishima A., Jin M., Emeline A.V., Murakami T. *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 25142-25148
- [42] Domaradzki J, Prociów E., Kaczmarek D., Wojcieszak D., Gatner D., **Łapiński M.** *Acta Phys. Pol. A* **116** (2009), 126
- [43] Komuro S., Katsumata T., Kokai H., Morikawa T., Zhao X. *Appl. Phys. Lett.* **81**, (2002) 4733-4735
- [44] Radecka M., Rękas M., Zakrzewska K. *Opto-Electron. Rev.* **2** (1994) 41-42
- [45] Sacerdoti M., Dalconi M.C. Carotta M.C., Cavicchi B., Ferroni M., Colonna S., Di Vona M.L. *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 1781-1788
- [46] Gracia F., Holgado J., Caballero A., Gonzales E. *J. Phys. Chem. B.* **108** (2004) 17466-17476;
- [47] Furubayashi Y., Hitosugi T., Yamamoto Y., Inaba K., Kinoda G., Hirose Y., Shimada T., Hasegawa T. *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 252101-1 – 252101-3
- [48] Kaczmarek D., Domaradzki J., Borkowska A., Podhorodecki A., Misiewicz J., Sieradzka K. *Opti. Appl.* **37(4)** (2007) 233-238
- [49] Kushwaha A.K., Shankar G., Kushwaha S.S. *Indian J. Pure Ap. Phys.* **44** (2006) 385-390
- [50] Kushwaha A.K. *Physica B* **403** (2008) 3535– 3537
- [51] Feng C.Q., Li L., Guo Z.P., Shi D.Q., Zeng R., Zhu X.J. *J. Alloy. Comp.* **478** (2009) 767–770
- [52] Leonidov I.A., Leonidova O.N., Perelyaeva L.A., Samigullina R.F., Kovyazina S.A., Patrakeev M.V. *Phys. Solid State* **45(11)** (2003) 2183–2188
- [53] Heintz J.M., Drillon M., Kuentzler R., Kossmann Y., Kappler J.P., Durmeyer O., Gautier F. *Z. Phys. B - Condensed Matter* **76** (1989) 303-309
- [54] Deschanvres A., Raveau B., Sekkal Z. *Mater. Res. Bull.* **6** (1971) 699-704

- [55] Yang L.H., Dong C., Song H.H., Guo J., Fu G.C. *Chin. Phys. Lett.* **22(1)** (2005) 234
- [56] Roy U., Das Gupta A., Koch C.C. *IEEE T Magn.* **13(1)** (1977) 836-839
- [57] Gover R.K.B., Irvine J.T.S., Finch A.A. *J. Solid State Chem* **132(2)** (1997) 382-388
- [58] Moshopoulou E.G. *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 3317–3320
- [59] Dalton M., Green M.A. *Synthetic Met.* **71** (1995) 1621-1622
- [60] Green M.A., Dalton M., Prassidesyz K., Day P., Neumann D.A. *J. Phys.: Condens. Master.* **9** (1997) 10855–10865
- [61] Faran O., Volterra V. *Physica C* **258** (1996) 373-338
- [62] Colbow K.M, Dahn J.R, Haering R.R. *J. Power Sources* **26** (1989) 397–402
- [63] Kuhn A, Baetz C, Garcia-Alvarado F. *J. Power Sources* **174** (2007) 421.427
- [64] Kanno T., Awaka J., Kariya F., Bisu S., Nagata S. *Physica B* **381** (2006) 30-33
- [65] Xu F. Liao Y.C., Wang M.J., Wu C.T., Chiu K.F., Wu M.K. *J. Low Temp. Phys.* **131** (2003) 569-574
- [66] Kichambare P., Kijima N., Honma H., Ebisu S., Nagata S. *J Phys Chem Solids* **57** (1996) 1615-1620
- [67] Durmeyer O., Kappleri J.P., Beaurepairet E., Heintz J.M ., Drillon M. **2** (1990) 6127-6136
- [68] Anderson P.W., Baskaran G., Zou Z., Hsu T. *Phys. Rev. Lett.* **58(26)** 1987 2790 - 2793
- [69] Zaanen J. *A modern, but way too short history of the theory of superconductivity at a high temperature, 100 Years of Superconductivity*, Taylor and Francis, 2011
- [70] Alexandrov A., Ranninger J., *Phys.Rev. B* **24** (1981) 1164–69
- [71] Uemura Y.J. *Physica C* **185–189** (1991) 733–34
- [72] Faran O., Volterra V. *Physica C* **255**, (1995) 329-334
- [73] Lambert P.M., Edwards P.P., Harrison M.R. *J. Solid State Chem.* **89** (1990) 345-360
- [74] Zachau-Christiansen B., West K., Jacobsen T., Skaarup S. *Solid State Ionics* **53-56** (1992) 364–369
- [75] Sun C.P., Huang Y.F., Tai S.T., Huang C.L., Yang H.D. *Physica B* **395** (2006) 378–380
- [76] Lambert P.M., Harrison M.R., Edwards P.P. *J. Solid State Chem.* **75** (1988) 332-346

- [77] Kostlanova T., Dedecek J., Krtil P. *Electrochim. Acta.* **52** (2007) 1847–1856
- [78] Qiu X.G., Bi C.Z., Ma J.Y., Fang X., Kamran M., Zhao B.R. *Physica C* **460-462** (2007) 540-541
- [79] Murphy D.W., Greenblatt M., Zahurak S.M., Cava R.C., Waszczak J.V., Hull G.W. Jr., Hutton R.S. *Rev. Chim. Miner.* **19** (1982) 441-449
- [80] Cava R.J., Murphy D.W. Zahurak S. *J. Solid State Chem.* **53** (1) (1984) 64–75
- [81] Wagemaker M., van de Krol R., Kentgens A.P.M., van Well A.A., Mulder F.M. *Study, J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 11454-11461
- [82] Inukai T., Murakami T., Inamura T. *Thin Solid Films* **94** (1982) 47-50
- [83] Inukai T., Murakami T., Inamura T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981) L264-L266
- [84] Chopdekar R.V., Arenholz E., Suzuki Y. *Physica C* **469** (21) (2009) 1885-1891
- [85] Mohammadi M.R, Fray D.J. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **55** (2010) 19-35
- [86] Kelsall R.W., Hamley I.W., Geoghegan M. *Nanotechnologie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012
- [87] Schroder D.K. *Semiconductor material and device characterization, 2nd edition*, John Wiley&Sons, Inc., Nowy Jork 1998
- [88] Senczyk D, Moryksiewicz S. *Aparatura do pomiaru naprężeń metodą rentgenowską*, http://www.badania-nieniszczace.info/Badania-Nieniszczace-Nr-01-03-2007/pdf/senczyk_aparat_pomiar_naprezen.pdf
- [89] Oleś A. *Metody eksperymentalne fizyki ciała stałego*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1983
- [90] Karolus M. *Rentgenowska metoda badania struktury materiałów amorficznych i nanokrystalicznych*, Oficyna Wydawnicza Wacław Walasek, Katowice 2011
- [91] Senczyk D. *Dyfraktometria rentgenowska w badaniach stanów naprężenia i własności sprężystych materiałów polikrystalicznych*, WPP, Poznań, 1995
- [92] de Graef M., Mc Henry M. *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*, Cambridge University Press, Cambridge 2012
- [93] Bojarski Z., Gigla M., Stróż K., Surowiec M., *Krystalografia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007
- [94] Klug H.P., Alexander L.E. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd edition*, John Wiley & Sons, Nowy Jork 1974

- [95] Attwood D. *Soft X-rays and extreme ultraviolet radiation*, Cambridge University Press, Cambridge 1999
- [96] Drummond I.W. Bryson R.M.D. *Philos. T. R. Soc. A.* **354 (1719)** (1996), 2667-2682
- [97] <http://www.virginia.edu/ep/SurfaceScience/xps.html>
- [98] <http://www.topac.com/xray1.html>
- [99] <http://www.omicron.de/en/products/xm-1000-/downloads>
- [100] Chan J., Friedberg P. *Four-Point Probe Manual* http://www-inst.eecs.berkeley.edu/~ee143/fa05/lab/four_point_probe.pdf; 2002
- [101] *Low Level Measurements Handbook. Precision DC Current, Voltage, and Resistance Measurements*, Keithley Instruments, Inc; 2004
- [102] Bojarska A. praca magisterska: *Wpływ warunków syntezy na strukturę i właściwości elektryczne LiTi2O4* wytworzonego metodą zol-żel, Gdańsk 2012
- [103] **Łapiński M.** praca magisterska: *Pomiary rezystywności I ruchliwości w cienkich warstwach typu TCO I TOS*, Wrocław 2009
- [104] Szreder N. praca magisterska: *Liniowa i nieliniowa analiza impedancyjna szkieł żelazowych zawierających alkalia*, Gdańsk 2012
- [105] Barczyński R. *Mieszane przewodnictwo polaronowo-jonowe szkieł tlenkowych*, Politechnika Gdańska, monografie 89, 2008
- [106] Barsoukov E.J., Macdonald R. *Impedance spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2005
- [107] Bogusz W., Krok F. *Elektrolity stałe*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995
- [108] Nitsch K. *Zastosowanie spektroskopii impedancyjnej w badaniach materiałów elektronicznych*, OWPWr, Wrocław 1999
- [109] Jonscher D.K. *Adv. Phys.* **36 (2)** (1987) 135-217
- [110] Rivera A., Santamaría J., León C., Blochowicz T., Gainaru C., Rössle E.A. *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 2425-2427
- [111] Elliot S.R. *Adv. Phys.* **35** (1987), 135-217
- [112] <https://snf.stanford.edu/SNF/equipment/characterization-testing/alphastep-500/Alphastep%20500%20User%20Manual-1.pdf/view>
- [113] <http://bwtek.com/spectrometer-introduction/>

- [114] <http://www.tricorderproject.org/blog/sneak-peek-3d-printable-mini-spectrometer/>
- [115] <http://www.shimadzu.com/an/spectro/uv/uvmini.html>
- [116] http://www.virtualspectrum.com/_Avantes/Spectrometer%20brochure.pdf
- [117] www.oceanoptics.com/
- [118] Pisarkiewicz T. *Amorphous silicon-carbon and silicon-germanium alloys as new optoelectronic materials, seria: Rozprawy – Monografie*, Wydawnictwa AGH, Kraków 1996
- [119] Chopra K.L. *Thin Film Phenomena*, Mc Grow-Hill Book Company, Nowy Jork 1969
- [120] Pal M., Tsujigami Y., Yoshikado A., Sakata H. *Phys. Status Solidi A*. **182** (2000) 727-736
- [121] Wang T.M., Zheng S.K., Hao W.C., Wang C. *Surf. Coat. Tech.* **155** (2002) 141-145
- [122] Pankove J.I. *Optical Processes In Semiconductors*, Dover Publications Inc., Dover 1971
- [123] Ahmed N.M., Sauli Z., Hashim U., Al-Douri Y. *Int. J. Nanoelectron. Mater.* **2** (2009) 189-195
- [124] Kim K.H., Park K.C., Ma D.Y. *J. Appl. Phys.* **81** (12) (1997) 7764-7772
- [125] Domaradzki J., Borkowska A., Kaczmarek D., Podhorodecki A., Misiewicz J. *Opti. Appl.* **37** (2007) 51-56
- [126] Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. *Phys. Stat. Sol. B* **15** (1966) 627-637
- [127] Urbach F. *Phys. Rev.* **92**, (1953) 1324-1324
- [128] Kościelska B., **Łapiński M.**, Sadowski W., Dęby M. *Photonics Lett. Pol.* **3** (2011) 61-63
- [129] Sorek Y., Reisfeld R., Weiss A.M. *Chem. Phys. Lett.* **224** (1995) 371-378
- [130] Wicikowski L., rozprawa doktorska: *Modyfikacje właściwości fizycznych krzemowych warstw żelowych*, Gdańsk 2003
- [131] http://www.uqgoptics.com/materials_commercial_corning.aspx
- [132] Gupta M.C., Strasser T.A. *Proc SPIE* **993** (1988) 44-47
- [133] <http://abrisatechnologies.com/docs/AT%20Specialty%20Glass%20Technical%20Capabilities%20Brochure.pdf>
- [134] Moon Y.K., Kim S.H., Park J.W. *J. Mater. Sci.-Mater. El.* **17** (12) (2006) 973-977,
- [135] Kuo J. *Electron Microscopy*, Springer 2007
- [136] Kazmiruk V. *Scanning Electron Microscopy*, InTech, 2012
- [137] Egerton R. *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer, 2005

- [138] Ayache, J., Beaunier, L., Boumendil, J., Ehret, G., Laub, D., *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy*, Springer, 2010
- [139] Wojcieszak D., Domaradzki J., Kaczmarek D., Mazur M., **Łapiński M.**, Zieliński M. *Proceedings of 2009 International Students and Young Scientists Workshop "Photonics and Microsystems"* (2009) 80-83
- [140] Wojcieszak D., Kaczmarek D., Domaradzki J., **Łapiński M.**, Górnicka B. *Komputerowe wspomaganie badań naukowych XVI, Prace Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego seria B* **215** (2009) 101-105
- [141] Ye Q., Liu P.Y., Tang Z.F., Zhai L. *Vacuum*. **81** (2007) 627-631
- [142] Zhao X., Sakka K., Kihara N., Takata Y., Arita M., Masuda M. *Curr. Appl. Phys.* **6** (2006) 931-933
- [143] Luca D., Mardare D., Iacomi F., Teodorescu C.M. *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 6122-6126
- [144] Zhao X., Zhao Q., Yu J., Liu B. *J. Non-Cryst. Solids* **354** (2008) 1424-1430
- [145] Suche M., Christoulakis S., Tudose I.V., Vernardou D., Lygeraki M.I., Anastasiadis S.H., Kitsopoulos T., Kiriakidis G. *Mater. Sci. Eng. B* **144** (2007) 54-59
- [146] Heo C.H., Lee S., Boo J. *Thin Solid Films* **475** (2005) 183-188
- [147] Zywitzki O., Modes T., Frach P., Glöss D. *Surf. Coat. Tech* **202** (2008) 2488-2493
- [148] Hennessy D.C., Pierce M., Chang K., Takakusagi S., You H., Uosaki K. *Electrochim. Acta* **53** (2008) 6173-6177
- [149] Vorankov M.G., Mileshekevich V.P., Yuzhelevski Y.A. *The siloxane bond*, Consultants Bureau, Nowy Jork, 1978
- [150] Brinker C.J. *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 31-50
- [151] Brinker C.J., Hurd A.J., Schunk P.R., Ashely C.S., Cairncross R.A., Samuel J., Chen K.S., Scotto C., Schwartz R.A. *Sol-Gel Derived Ceramic Films--Fundamentals and Applications, Metallurgical and Ceramic Protective Coatings*, Chapman & Hall, Londyn, 1996
- [152] Przeźniak M., praca magisterska: *Wytwarzanie metodą zol-żel i struktura cienkich warstw V_xO_y* , Gdańsk 2012
- [153] Alain C.P. *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers, Londyn, 1998
- [154] Livage J. *Curr. Opin. Solid St. M.* **2** (1997) 132-138

- [155] Brinker C.J, Scherer G.W. *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, INC. 1990
- [156] Wang X., Shi F., Gao X., Fan C., Huang W., Feng X. *Thin Solid Films* **548** (2013) 34–39
- [157] <http://www.ghi.rwth-aachen.de/www/pdf/keramik/6.0e.pdf>
- [158] Kim C., Lee J., Kim S., JJoong J. *Desalination* **342** (2014) 70–74
- [159] Maury-Ramirez A. Nikkanen J.P., Honkanen M., Demeestere K., Levänen E., De Belie N. *Mater. Charact.* **87** (2014) 74–85
- [160] Aegerter M.A., Mennig M. *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Springer, 2004
- [161] Lopez T.M., Avnir D., Aegerete M.A. *Emerging Fields in Sol-Gel Science and Technology*, Springer, 2003
- [162] Atay B., Goktas A., Dogan A. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **50** (4) (2011) 213-218
- [163] http://www.vtt.fi/files/research/ama/newmaterials/nano_sol_gel_brochure.pdf
- [164] Łapiński M., Kościelska B., Sadowski W. *J. Phys. Chem. Solids* **74** (2013) 575-578
- [165] Kurzydłowski K., Lewandowska M., *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne - Konstrukcyjne i funkcjonalne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2011
- [166] Claudio D.D, Phani A.R., Santucci S. *Opt. Mater.* **30** (2007) 279-284
- [167] Geselbracht M.J. *Interact. Online Network Inorgan. Chem.* 29.07.2009
- [168] Olding T., Sayer M., Barrow D. *Thin Solid Films* **398-399** (2001) 581-586.
- [169] Łapiński M., Kościelska B., Sadowski W. *J Alloy. Compd.* **536** (2012) 30–32
- [170] Greenwood N.N., Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984
- [171] Low J.M., Curtain B., Philipps M., Liu Z.Q., Ionescu M. *J. Aust. Ceram. Soc.* **48** (2012) 198–204
- [172] Arbiol J., Cerda J., Dezanneau G., Cirera A., Piero F., Cornet A., Morante J.R. *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 853-861
- [173] Crist V. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra*, John Wiley & Sons, Chichester 2000
- [174] Wang L.Q., Baer D.R., Engelhard M.H. *Surf. Sci.* **320** (1994) 295-306

- [175] Guillemot F., Porte M.C., Labrugere C., Baquey C. *J. Colloid. Interf. Sci.* **255** (2002) 75-78
- [176] **Łapiński M.**, Kościelska B., Winiarski A., Sadowski W. *Acta Phys. Pol. A* **126** (2014) 107-110
- [177] Ye Q., Liu P.Y., Tang Z.F., Zhai L. *Vacuum* **81** (2007) 627-631
- [178] Mrowec S. *Defekty struktury i dyfuzja atomów w kryształach jonowych*, PWN, Warszawa, 1974
- [179] Wu X.M., Xiao Z.B., He Z.Q., Ma M.Y., Liu J., Xu M.F. *Mater. Lett.* **60** (2005). 422–424
- [180] Xiao Z. Ma M. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **16** (2006) 273-276
- [181] Varsano F., Decker F., Masetti E., Croce F. *Electrochim. Acta* **46** (2001) 2069–2075
- [182] Cronmeyer D.C. *Phys. Rev. B* **87** (1952) 879–886
- [183] Sieradzka K., Wojcieszak D., Kaczmarek D., Domaradzki J., Kiriakidis G., Aperathitis E., Kambilafka V., Placido F., Skong S. *Opti. Appl.* **41(2)** (2011) 463-470

7. Spis tabel

Tab.3.1. Prekursory użyte do syntezy zol – żel	44
Tab. 3.2. Ilość odczynników użytych do sporządzenia roztworu początkowego	46
Tab. 3.3. Skład początkowy oraz warunki wygrzewania wyselekcjonowanych próbek	49
Tab.3.4. Ilość odczynników użytych do sporządzenia roztworu początkowego próbek tytanianu litu domieszkowanego miedzią ($\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$)	50
Tab. 4.1. Parametry strukturalne cienkich warstw tytanianu litu o stosunku początkowym lit : tytan równym 2:1 wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze 550 °C przez 10, 20, 40 i 80 godzin	56
Tab. 4.2. Parametry strukturalne cienkich warstw tytanianu litu o stosunku początkowym lit : tytan równym 2:1 wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin w temperaturze 500 °C, 550 °C oraz 600 °C	56
Tab. 4.3. Parametry strukturalne próbek tytanianu litu o różnym stosunku początkowym lit : tytan, wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze 550 °C przez 20 godzin	62
Tab. 4.4. Parametry strukturalne próbek tytanianu o stosunku początkowym lit – tytan równym 2:1, wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin, w temperaturze: 500 °C, 550 °C, 600 °C	64
Tab. 4.5. Współczynnik pokrycia warstw tytanianu litu o stosunku początkowym zolu lit : tytan równym 2:1 i ilości etanolu 10 cm ³ wygrzewanych w temperaturze 550 °C	69
Tab. 4.6. Obliczona energia aktywacji próbek tytanianu litu o różnych składach zolu	75
Tab. 4.7. Parametry strukturalne cienkich warstw tytanianu litu o różnej zawartości domieszki miedzi, wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze 550 °C przez 20 godzin	86
Tab. 4.8. Parametry strukturalne proszków $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze 550 °C przez 20 godzin	88

8. Spis rysunków

Rys. 1.1. Komórka elementarna ditlenku tytanu o strukturze rutylu	12
Rys. 1.2. Struktura spinelu	12
Rys. 1.3. Komórka elementarna tytanianu litu	14
Rys. 1.4. Zależność stałej sieciowej i temperatury przejścia w stan nadprzewodzący w funkcji stechiometrii układu $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$	15
Rys. 1.5. Stała sieci krystalicznej a_0 w funkcji stechiometrii x układu $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$	16
Rys. 1.6. Zależność rezystywności od temperatury dla tytanianu litu	17
Rys. 1.7. Zależność rezystywności od temperatury dla tytanianu litu o składzie $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$	18
Rys. 1.8. Zależność temperatury przejścia w stan nadprzewodzący T_c w funkcji zmian stałej sieci a_0 i stechiometrii układu $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$	19
Rys. 1.9. Zależność temperatury krytycznej tytanianu litu domieszkowanego miedzią ($\text{LiTi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$) w funkcji ilości domieszki x	21
Rys. 2.1. Schemat ugięcia promieni rentgenowskich na dwóch równoległych płaszczyznach atomowych zgodnie z prawem Bragga	26
Rys. 2.2. Rozmieszczenie elektrod pomiarowych podczas pomiarów elektrycznych próbek tytanianu litu	29
Rys. 2.3. Teoretyczne modele zachowania się wykładnika s w funkcji temperatury	33
Rys. 2.4. Sposób wyznaczania wartości kąta zwilżania materiału	39
Rys. 3.1. Schemat procesu zol – żel	42
Rys. 3.2. Przebadane na etapie optymalizacji parametrów procesu wytwarzania próbki cienkowarstwowe	47
Rys. 3.3. Obraz powierzchni warstwy o stosunku początkowym zolu lit : tytan równym 2:1 i ilości etanolu 8 cm^3 wygrzewanej w atmosferze argonu w temperaturze przez 20 godzin w temperaturze 550°C	48

Rys. 3.4. Obraz powierzchni warstwy o stosunku początkowym zolu lit : tytan równym 2:1, ilości etanolu 10 cm ³ oraz dodatkiem kilku kropeł glikolu, wygrzewanej w atmosferze argonu przez 20 godzin w temperaturze 550 °C	48
Rys. 3.5. Obraz powierzchni warstwy o stosunku początkowym zolu lit : tytan równym 2:1 i ilości etanolu 10 cm ³ , wygrzewanej w atmosferze argonu przez 20 godzin w temperaturze 550 °C	48
Rys. 4.1. Dyfraktogram wysuszonej cienkiej warstwy, o stosunku początkowym lit : tytan równym 2:1	52
Rys. 4.2. Dyfraktogramy cienkich warstw o stosunku początkowym lit : tytan równym 1:2 oraz 1:1 wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze 550 °C przez 20 godzin	53
Rys. 4.3. Dyfraktogramy cienkich warstw o stosunku początkowym lit : tytan równym 1:1 oraz 2:1 wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze 600 °C przez 10 godzin	53
Rys. 4.4. Dyfraktogramy cienkich warstw o stosunku początkowym lit : tytan równym 2:1 wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze 550 °C przez 10, 20, 40 i 80 godzin	55
Rys. 4.5. Dyfraktogramy cienkich warstw o stosunku początkowym lit : tytan równym 2:1 wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze przez 20 godzin w temperaturze 500 °C, 550 °C i 600 °C	55
Rys. 4.6. Dyfraktogramy próbek o różnym stosunku początkowym lit – tytan (I równym ½, II - 1, III - 2 oraz IV - 3), wygrzewanych w atmosferze argonu przez 10 godzin, w temperaturze 550 °C	58
Rys. 4.7. Dyfraktogramy próbek o różnym stosunku początkowym lit – tytan (I równym ½, II - 1, III - 2 oraz IV - 3), wygrzewanych w atmosferze argonu przez 10 godzin, w temperaturze 600 °C	58
Rys. 4.8. Dyfraktogramy próbek o różnym stosunku początkowym lit – tytan, wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin, w temperaturze 500 °C	59
Rys. 4.9. Dyfraktogramy próbek o różnym stosunku początkowym lit – tytan, wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin, w temperaturze 550 °C	59

Rys. 4.10. Dyfraktogramy próbek o różnym stosunku początkowym lit – tytan, wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin, w temperaturze 600 °C	59
Rys. 4.11. Dyfraktogramy próbek o różnym stosunku początkowym lit – tytan, wygrzewanych w atmosferze argonu przez 40 godzin, w temperaturze 500 °C	60
Rys. 4.12. Dyfraktogramy próbek o różnym stosunku początkowym lit – tytan, wygrzewanych w atmosferze argonu przez 40 godzin, w temperaturze 550 °C	60
Rys. 4.13. Dyfraktogramy próbek o różnym stosunku początkowym lit : tytan (skład I, II, III i IV), wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin, w temperaturze 550 °C	62
Rys. 4.14. Dyfraktogramy próbek o stosunku początkowym lit – tytan równym 2:1, wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin, w temperaturze: a) 500 °C, b) 550 °C, c) 600 °C	63
Rys. 4.15. Widma XPS odpowiadające stanom Li1s i Ti3s cienkowarstwowych próbek tytanianu litu krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) 1:2 (skład I), b) 2:1 (skład III) oraz c) 3:1 (skład IV) ...	65
Rys. 4.16. Widma XPS odpowiadające stanom Ti2p cienkowarstwowych próbek tytanianu litu krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) 1:2 (skład I), b) 2:1 (skład III) oraz c) 3:1 (skład IV) ...	65
Rys. 4.17. Widma XPS odpowiadające stanom O1s cienkowarstwowych próbek tytanianu litu krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) 1:2 (skład I), b) 2:1 (skład III) oraz c) 3:1 (skład IV) ...	66
Rys. 4.18. Widma XPS odpowiadające stanom Li1s i Ti3s próbek tytanianu litu krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) 1:2 (skład I), b) 2:1 (skład III) oraz c) 3:1 (skład IV)	67
Rys. 4.19. Widma XPS odpowiadające stanom Ti2p próbek tytanianu litu krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) 1:2 (skład I), b) 2:1 (skład III) oraz c) 3:1 (skład IV)	67
Rys. 4.20. Widma XPS odpowiadające stanom O1s próbek tytanianu litu krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) 1:2 (skład I), b) 2:1 (skład III) oraz c) 3:1 (skład IV)	68

Rys. 4.21. Obraz powierzchni warstw o stosunku początkowym zolu lit : tytan równym 2:1 i ilości etanolu 10 cm ³ , wygrzewanych w atmosferze argonu przez: a) 10 godzin w temperaturze 550 °C, b) 20 godzin w temperaturze 550 °C, c) 40 godzin w temperaturze 550 °C, d) 80 godzin w temperaturze 550 °C, e) 20 godzin w temperaturze 500 °C, f) 20 godzin w temperaturze 600 °C	70
Rys. 4.22. Obrazy SEM powierzchni próbek tytanianu litu wygrzewanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C. Stosunek początkowy litu do tytanu równa się; a) 1:2 (skład I), b) 1:1 (skład II), c) 2:1 (skład III) i d) 3:1 (skład IV)	72
Rys. 4.23. Obrazy SEM powierzchni próbek tytanianu litu o stosunku początkowym zolu lit : tytan równym 2:1 (skład II), wygrzewanych w atmosferze argonu przez: a) 20 godzin w temperaturze 500 °C, b) 20 godzin w temperaturze 600 °C	73
Rys. 4.24. Zależności przewodności elektrycznej w funkcji częstotliwości mierzone w różnej temperaturze. Pomiar wykonano dla próbek o składzie roztworu początkowego: a) I, b) II, c) III, d) IV wygrzewanych w temperaturze 550 °C przez 20 godzin	74
Rys. 4.25. Zależność przewodności stałoprądowej w funkcji odwrotności temperatury dla próbek tytanianu litu o różnych składach zolu	75
Rys. 4.26. Charakterystyka zespolonej impedancji (wykresy Nyquista). Pomiar wykonano dla próbek o składzie roztworu początkowego: a) I, b) II, c) III, d) IV; wygrzewanych w temperaturze 550 °C przez 20 godzin	77
Rys. 4.27. Wykres zmian rezystancji w funkcji temperatury próbki o stosunku prekursorów w roztworze początkowym lit : tytan równym 1:2 (skład I), krystalizowanej przez 20 godzin w temperaturze 550°C	79
Rys. 4.28. Wykres zmian rezystancji w funkcji temperatury próbki o stosunku prekursorów w roztworze początkowym lit : tytan równym 1:1 (skład II), krystalizowanej przez 20 godzin w temperaturze 550°C	79
Rys. 4.29. Wykres zmian rezystancji w funkcji temperatury próbki o stosunku prekursorów w roztworze początkowym lit : tytan równym 2:1 (skład III), krystalizowanej przez 20 godzin w temperaturze 550 °C	79

Rys. 4.30. Wykres zmian rezystancji w funkcji temperatury próbki o stosunku prekursorów w roztworze początkowym lit : tytan równym 3:1 (skład IV), krystalizowanej przez 20 godzin w temperaturze 550 °C	79
Rys. 4.31. Charakterystyki transmisji światła cienkich warstw tytanianu litu, krystalizowanych w temperaturze 550 °C przez różny okres czasu	81
Rys. 4.32. Zależność współczynnika absorpcji światła dla cienkich warstw tytanianu litu, krystalizowanych w temperaturze 550 °C przez różny okres czasu	81
Rys. 4.33. Charakterystyka Tauca dla przejść dozwolonych prostych, dla cienkich warstw tytanianu, krystalizowanych w temperaturze 550 °C, przez różny okres czasu	81
Rys. 4.34. Charakterystyka Tauca dla przejść dozwolonych skośnych, dla cienkich warstw tytanianu litu, krystalizowanych w temperaturze 550 °C, przez różny okres czasu	81
Rys. 4.35. Zestawienie parametrów optycznych, wyznaczonych na podstawie charakterystyki transmisji światła, dla cienkich warstw tytanianu litu, krystalizowanych w temperaturze 550 °C przez różny okres czasu	82
Rys. 4.36. Zestawienie parametrów optycznych, wyznaczonych na podstawie charakterystyki transmisji światła, dla cienkich warstw tytanianu litu, krystalizowanych w temperaturze 550 °C przez różny okres czasu	82
Rys. 4.37. Zależność współczynnika pokrycia i kąta zwilżania powierzchni próbki przez wodę, od długości czasu wygrzewania dla cienkich warstw krystalizowanych w temperaturze 550 °C	84
Rys 4.38. Zdjęcie kropli wody dejonizowanej na powierzchni próbki tytanianu litu, krystalizowanego przez 20 godzin w temperaturze 550 °C	84
Rys. 4.39. Dyfraktogramy cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin w temperaturze 550 °C. a) $x = 0,00$, b) $x = 0,05$, c) $x = 0,10$, d) $x = 0,15$, e) $x = 0,20$	85
Rys. 4.40. Dyfraktogramy proszków $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ wygrzewanych w atmosferze argonu przez 20 godzin w temperaturze 550 °C. a) $x = 0,00$, b) $x = 0,05$, c) $x = 0,10$, d) $x = 0,15$, e) $x = 0,20$	87

Rys. 4.41. Widma XPS odpowiadające stanom Li1s i Ti3s, próbek $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) $x = 0,00$, b) $x = 0,05$, c) $x = 0,15$	88
Rys. 4.42. Widma XPS odpowiadające stanom Ti2p próbek $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) $x = 0,00$, b) $x = 0,05$, c) $x = 0,15$	89
Rys. 4.43. Widma XPS odpowiadające stanom Cu2p próbek $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) $x = 0,05$, b) $x = 0,15$	89
Rys. 4.44. Widma XPS odpowiadające stanom O1s, próbek $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o stosunku atomów litu do tytanu w zolu: a) $x = 0,00$, b) $x = 0,05$, c) $x = 0,15$	90
Rys. 4.45. Obraz powierzchni warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o składzie: a) $x = 0,00$, b) $x = 0,05$, c) $x = 0,10$, d) $x = 0,15$, e) $x = 0,20$	91
Rys. 4.46. Obrazy SEM powierzchni warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o składzie: a) $x = 0,00$, b) $x = 0,15$	92
Rys. 4.47. Obrazy SEM powierzchni próbek $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, krystalizowanych przez 20 godzin w temperaturze 550 °C, o składzie: a) $x = 0,05$, b) $x = 0,10$, c) $x = 0,15$, d) $x = 0,20$	93
Rys. 4.48. Zależność przewodności elektrycznej w funkcji częstotliwości w różnej temperaturze. Pomiar wykonano dla cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ wygrzewanych w temperaturze 550 °C przez 20 godzin, o składzie: a) $x = 0,00$, b) $x = 0,05$, c) $x = 0,10$, d) $x = 0,15$, e) $x = 0,20$	94
Rys. 4.49. Charakterystyka zespolonej impedancji (wykresy Nyquista). Pomiar wykonano dla cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ wygrzewanych w temperaturze 550 °C przez 20 godzin, o składzie: a) $x = 0,05$, b) $x = 0,10$, c) $x = 0,15$, d) $x = 0,20$	95
Rys. 4.50. Charakterystyki transmisji światła cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spiekanych w temperaturze 550 °C przez 20 godzin	96
Rys. 4.51. Zależność współczynnika absorpcji światła cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spiekanych w temperaturze 550 °C przez 20 godzin	96

Rys. 4.52. Charakterystyki Tauca dla przejść dozwolonych prostych, cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spiekanych w temperaturze 550 °C, 20 godzin	97
Rys. 4.53. Charakterystyki Tauca dla przejść dozwolonych skośnych, cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spiekanych w temperaturze 550 °C, 20 godzin	97
Rys. 4.54. Zestawienie parametrów optycznych wyznaczonych na podstawie charakterystyki transmisji światła, dla cienkich warstw $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, krystalizowanych w temperaturze 550 °C, przez 20 godzin	97
Rys. 4.55. Zestawienie parametrów optycznych wyznaczonych na podstawie charakterystyki transmisji światła, dla cienkich $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, krystalizowanych w temperaturze 550 °C, przez 20 godzin	97