

## Autoreferat

1. **Imię i nazwisko:** Iwona Lazar
2. **Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:**
  - Doktor nauk fizycznych:  
Data uzyskania stopnia: 31 maja 2005r.  
Miejsce uzyskania: Instytut Fizyki, Wydział Matematyki Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach  
Tytuł rozprawy doktorskiej: *Aktywność piezoelektryczna i właściwości sprężyste wybranych związków o właściwościach ferroelektrycznych*
  - Magister fizyki:  
Data uzyskania stopnia: 3 lipca 2000r.  
Miejsce uzyskania: Instytut Fizyki, Wydział Matematyki Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach  
Tytuł pracy magisterskiej: *Temperaturowe zmiany współczynników sprężystości w wybranych piezoelektrykach typu perowskitu. Rozpraszanie ramanowskie w kryształach  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  w pobliżu przejść fazowych*
3. **Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:**
  - **01.10.2004 - 30.09.2005:** Instytut Fizyki, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach; stanowisko: asystent
  - **01.10.2005 - 30.09.2019:** Instytut Fizyki, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach; stanowisko: adiunkt
  - **od 01.10.2019 - obecnie:** Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach; stanowisko: adiunkt

Od sierpnia 2007r. do lutego 2016r. - przerwa naukowa związana z urlopami macierzyńskimi i wychowawczymi na troje dzieci
4. **Wskazanie osiągnięcia naukowego, o którym mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.):**

Tytuł osiągnięcia naukowego:

*Modyfikacja struktury krystalicznej a właściwości ferroiczne kryształów i ceramik  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT)*

*Cykl poniższych dziewięciu opublikowanych artykułów naukowych, powiązanych tematycznie, stanowi podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego.*

## 4.1 Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

- H1.** Franke, I.; Roleder, K.; Mitoseriu, L.; Piticescu, R.; Ujma, Z. High-temperature macroscopic piezoelectricity in Nb-doped  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ceramics driven by the existence of polar regions. *Physical Review B* 2006, 73 (14), 144114. doi:10.1103/PhysRevB.73.144114
- H2.** Lazar, I.; Adamczyk-Habrajska, M.; Pawełczyk, M.; Górny, M.; Zawada, A.; Roleder, K. Piezoelectric and elastic properties of relaxor-like PZT: Ba ceramics. *Journal of Electroceramics* 2018, 40 (3), 203-210. doi.org/10.1007/s10832-018-0121-6
- H3.** Lazar, I.; Kajewski, D.; Majchrowski, A.; Soszyński, A.; Koperski, J.; Roleder, K. A contribution to understanding the complex phase diagram of PZT compounds. *Ferroelectrics* 2016, 500 (1), 67-75. dx.doi.org/10.1080/00150193.2016.1229111
- H4.** Lazar, I.; Oh, S. H.; Ko, J.-H.; Zajdel, P.; Kajewski, D.; Majchrowski, A.; Piecha, J.; Koperski, J.; Soszyński, A.; Roleder, K. Additional phase transition in a  $\text{PbZr}_{0.87}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_3$  single crystal. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2019, 52 (11), 115302. doi.org/10.1088/1361-463/aafc0c
- H5.** Lazar, I.; Majchrowski, A.; Soszyński, A.; Roleder, K. Phase Transitions and Local Polarity above  $T_C$  in a  $\text{PbZr}_{0.87}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_3$  Single Crystal. *Crystals* 2020, 10 (4), 286. doi:10.3390/cryst10040286
- H6.** Lazar, I.; Majchrowski, A.; Kajewski, D.; Soszyński, A.; Roleder, K. Strong piezoelectric properties and electric-field-driven changes in domain structures in a  $\text{PbZr}_{0.87}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_3$  single crystal. *Acta Materialia* 2021, 216, 117129. doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117129
- H7.** Lazar, I.; Whatmore, R. W.; Majchrowski, A.; Glazer, A. M.; Kajewski, D.; Koperski, J.; Soszyński, A.; Piecha, J.; Loska, B.; Roleder, K. Ultrahigh Piezoelectric Strains in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  Single Crystals with Controlled Ti Content Close to the Tricritical Point. *Materials* 2022, 15 (19), 6708. doi.org/10.3390/ma15196708
- H8.** Lazar, I.; Oboz, M.; Kubacki, J.; Majchrowski, A.; Piecha, J.; Kajewski, D.; Roleder, K. Weak ferromagnetic response in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  single crystals. *Journal of Materials Chemistry C* 2019, 7 (36), 11085-11089. doi: 10.1039/c9tc03710a
- H9.** Lazar, I.; Rodenbücher, C.; Bihlmayer, G.; Randall, C. A.; Koperski, J.; Nielen, L.; Roleder, K.; Szot, K. The Electrodegradation Process in PZT Ceramics under Exposure to Cosmic Environmental Conditions. *Molecules* 2023, 28 (9), 3652. doi.org/10.3390/molecules28093652

## 4.2 Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników

### 4.2.1 Wprowadzenie

Jednym z najczęściej i najpowszechniej używanych materiałów piezoelektrycznych jest roztwór stały cyrkonianu ołowiu ( $\text{PbZrO}_3$ ) i tytanianu ołowiu ( $\text{PbTiO}_3$ ), o wzorze chemicznym  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , który nazywany jest w skrócie PZT. Materiały piezoelektryczne, zaliczane do tzw. „smart” materiałów, są szeroko stosowane m. in. w medycynie [1], przemyśle motoryzacyjnym [2], sporcie [3], w zaawansowanych urządzeniach badawczych [4, 5] czy

elektronice [4, 6]. Okazuje się, że aż ponad 90 % dostępnych aktuatorów zawiera właśnie ceramiki PZT [7], ze względu na ich doskonałe właściwości piezoelektryczne. Z uwagi na to, że piezoelektryki przetwarzają energię mechaniczną (np. ciśnienie lub drgania) na energię elektryczną, wiele badań poświęcono sposobom ich wykorzystania jako układów do wytwarzania energii [8, 9]. Tak liczne zastosowania skłaniają badaczy do znalezienia **źródła silnej odpowiedzi piezoelektrycznej** oraz poszukiwania **materiałów o jak najlepszych parametrach elektromechanicznych**. Obecnie najbardziej efektywnymi i powszechnie stosowanymi, są właśnie materiały o strukturze perowskitu.

Roztwory stałe  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  należą do perowskitów tlenowych, o wzorze  $\text{ABO}_3$ , w którym w podstrukturze A znajdują się jony ołowiu, natomiast jony cyrkonu i tytanu są rozmieszczone w podstrukturze B. Właśnie stosunek Zr/Ti znacząco determinuje właściwości tego materiału [10–12]. Przez modyfikację struktury w tym autoreferacie, rozumie się, po pierwsze, **domieszkowanie innymi pierwiastkami** [H1, H2, H9], które ma na celu polepszenie ich trwałości, ustabilizowanie pracy w szerokim zakresie temperaturowym [13–18] oraz poprawę parametrów piezoelektrycznych, bardzo interesujących z aplikacyjnego punktu widzenia [1–3, 6, 19–22]. Stosowanie domieszek o innych rozmiarach jonu czy też wartościowości, pociąga za sobą zmiany w strukturze materiału i modyfikuje jego właściwości fizyczne. Analiza temperaturowych zmian właściwości sprężystych i piezoelektrycznych PZT [H1, H2, 18] okazała się dobrym **narzędziem do badania przejść fazowych, efektów przedprzejściowych oraz lokalnego łamania symetrii powyżej temperatury przejścia fazowego  $T_c$**  [H1–H7]. W ten sposób dowiedziono istnienia tzw. obszarów polarnych w otoczeniu przejścia fazowego [H1, H2, H5]. Wg teorii [23], obszary te, zwane też klastrami polarnymi, pojawiają się powyżej  $T_c$  i rozrastają się wraz z obniżaniem temperatury. Inną modyfikację struktury ceramiki PZT uzyskano poprzez **efuzję jonów tlenu** wskutek działania pola elektrycznego na ceramikę w warunkach próżni [H9], tzw. elektro-degradacja (ED) [24]. Powoduje ona zmiany oporności PZT, prowadzące do **przejścia izolator - metal**. Zbadanie mechanizmu tego efektu pozwoliło opracować **metodę „samonaprawy” materiału**, tzn. przywrócenia mu właściwości izolatora.

Pierwsze diagramy fazowe dla ceramik PZT zostały zaproponowane już kilkadziesiąt lat temu [10-12]. Nowsze badania strukturalne PZT [7, 25, 26] pokazały, że należy je uzupełnić, czy wręcz zweryfikować. Warto zaznaczyć, że do niedawna roztwory stałe PZT występowały głównie w postaci ceramicznej, a kryształy pozostawały dość długo technologicznie niedostępne. Hodowano „czyste” kryształy  $\text{PbZrO}_3$  i  $\text{PbTiO}_3$ , natomiast wręcz niemożliwym było wbudowanie jonów tytanu do kryształu  $\text{PbZrO}_3$ , czy też jonów cyrkonu do kryształu  $\text{PbTiO}_3$ . Mimo wielu trudności takie próby podejmowano, gdyż na podstawie obliczeń teoretycznych [27, 28] spodziewano się, że odpowiedź piezoelektryczna kryształów może być nawet kilkanaście razy wyższa niż ceramik. Jeszcze w 2005 roku Damjanovic w swoim artykule [28] napisał: *"PZT single crystals are still not reliably available today because of crystal growth difficulties"*. Pierwsze kryształy PZT otrzymano ponad 40 lat temu [29], ale z ilością tytanu  $x < 0,1$ . Kryształy z większymi zawartościami Ti [30] udało się wyhodować dopiero 10 lat temu. Podjęte próby uzyskania kryształów PZT, w ramach współpracy grupy badawczej, do której należę, z dr. Andrzejem Majchrowskim z Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie, były nie lada wyzwaniem. Modyfikacja ich struktury, w odniesieniu do ceramik PZT, polegała na stosunkowo **jednorodnym wbudowaniu się jonów Ti w podstrukturę B perowskitu** [H3–H7]. Dla jednorodnych kryształów PZT z  $x=0,13$  oraz z okolic tzw. punktu trójkrytycznego ( $x=0,06$ ), w pewnych przedziałach temperatur, zarejestrowano **bardzo silną odpowiedź piezoelektryczną** [H6, H7]. Ponadto dla kryształu  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$  potwierdzono obecność  **dodatkowego przejścia fazowego** [H4, H6], wcześniej zauważoną w artykule [31], oraz występowanie  **lokalnego łamania symetrii powyżej  $T_c$**  [H5]. Zanim opracowano technologię otrzymywania strukturalnie jednorodnych i przezroczystych kryształów PZT, w pierwszych próbach wyhodowano kryształy z licznymi

defektami w podstrukturach tlenu, ołowiu, cyrkonu i tytanu. Powstawały one spontanicznie podczas procesu technologicznego i **modyfikowały strukturę kryształu poprzez braki jonów tlenu i ołowiu, czy też zmiany wartościowości** wspomnianych wyżej pierwiastków. Właśnie obecność luk tlenowych oraz niższy stopień utlenienia tytanu okazały się źródłem **odkrytych w nich właściwości ferromagnetycznych [H8]**.

#### 4.2.2 Cel naukowy

Publikacje, będące podstawą sformułowanego wyżej osiągnięcia naukowego, mają wspólną hipotezę badawczą, dotyczącą określenia wpływu modyfikacji struktury kryształów i ceramiek PZT na ich właściwości ferroiczne. Modyfikacja struktury jest tutaj rozumiana jako domieszkowanie ceramiek PZT obcymi jonami [H1, H2], jako powstanie różnego stopnia zdefektowania podczas hodowli kryształów [H3–H8] oraz jako zmiany struktury wywołane efuzją tlenu z ceramiki PZT [H9]. Wpływ takich modyfikacji struktury został określony poprzez badania:

- ❖ *przejść fazowych, efektów przedprzejściowych oraz lokalnego łamania symetrii powyżej  $T_c$  w kryształach PZT oraz domieszkowanych ceramikach PZT z wykorzystaniem zjawiska piezoelektrycznego [H1–H5]*,
- ❖ *źródło silnej odpowiedzi piezoelektrycznej w kryształach PZT [H6, H7]*
- ❖ *właściwości magnetycznych w kryształach PZT [H8]*
- ❖ *przejścia izolator - metal w ceramice PZT, wywołanego efuzją jonów tlenu, poddanej działaniu pola elektrycznego i niskiego ciśnienia parcjalnego tlenu [H9]*

#### 4.2.3 Badane materiały

Do rozwiązania postawionego problemu naukowego wykorzystano następujące materiały:

- 1) Ceramika PZT:Nb, o nominalnym składzie  $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})_{0,98}Nb_{0,02}O_3$ , otrzymana we współpracy z dr. Roxaną Piticescu z Institute for Non-ferrous and Rare Metals w Pantelimon-Ilfov w Rumunii. W tej ceramice niob wbudował się w podstrukturę A perowskitu  $ABO_3$ . Szczegóły technologii przygotowania ceramiki opisano w artykule [32].
- 2) Ceramika PZT:Ba, o nominalnym składzie  $Pb_{0,75}Ba_{0,25}Zr_{0,70}Ti_{0,30}O_3$ , otrzymana w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. W tej ceramice bar wbudował się w podstrukturę B perowskitu  $ABO_3$ . Szczegóły technologii przygotowania ceramiki opisano w artykule [H2].
- 3) Kryształy PZT wyhodowane przez dr. Andrzeja Majchrowskiego z Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Szczegóły hodowli kryształów opisano w publikacji [H7].
- 4) Komercyjna ceramika PZT o nazwie PIC 151, zakupiona w firmie PI Ceramic GmbH w Niemczech. Skład ceramiki odpowiadał granicy morfotropowej w PZT, z wprowadzoną do niej domieszką  $Pb(Ni_{1/3}Sb_{2/3})O_3$  w ilości 2-3% mol [13].

#### 4.2.4 Zastosowane metody badawcze:

Wyniki badań naukowych, przedstawione i dyskutowane w tym autoreferacie, otrzymano z następujących pomiarów:

##### 1) pomiary właściwości elektromechanicznych metodą dynamiczną

Elementami układu pomiarowego, opartego na odwrotnym efekcie piezoelektrycznym, były analizator impedancji Agilent 4192A, multimetr, termostat oraz regulator temperatury. Tą techniką można wyznaczyć anizotropowe właściwości elektromechaniczne przez odpowiedni dobór geometrii próbki dla generowanych drgań [33]. Badane były moduły  $d_{31}$  (drżania długościowe),  $d_{33}$  (drżania grubościowe) i  $d_{15}$  (drżania ścinające). Próbkę przed takimi pomiarami polaryzowano (wyjątek stanowią kryształy jednodomenowe otrzymane wprost z procesu technologicznego). Wyniki pomiarów zespolonej admitancji w funkcji częstotliwości elektrycznego pola pomiarowego analizowano modelem tłumionego oscylatora harmonicznego z siłą wymuszającą, który został opracowany przez autora tego autoreferatu [34, 35]. Badania te pozwoliły wyznaczyć temperaturowe zmiany anizotropowych właściwości piezoelektrycznych, sprężystych w postaci zespolonej oraz dielektrycznych dla badanych materiałów.

##### 2) pomiary właściwości piezoelektrycznych metodą quasistatyczną

Zasada pomiaru odkształcenia piezoelektrycznego została opisana w pracy [36].

##### 3) pomiary temperaturowych zmian części rzeczywistej $\epsilon'$ i urojonej $\epsilon''$ przenikalności:

Pomiar pojemności C i przewodnictwa elektrycznego G próbki znajdującej się w termostacie, przy użyciu analizatora impedancji Agilent 4192A, pozwolił na wyznaczenie części rzeczywistej i urojonej przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury dla badanych kryształów oraz ceramik. Do obliczenia wartości części rzeczywistej i urojonej przenikalności zastosowano następujące wzory:  $\epsilon' = \frac{C t}{S \epsilon_0}$  oraz  $\epsilon'' = \frac{G t}{2\pi f S \epsilon_0}$ , gdzie S to powierzchnia elektrod, t grubość próbki, a f częstotliwość pola pomiarowego.

##### 4) sprawdzenie składu chemicznego, mikrostruktury oraz gęstości badanych materiałów

Skład chemiczny oraz mikrostrukturę zbadano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) JSM-5410 Jeol, ze spektrometrem promieniowania rentgenowskiego (EDS) firmy Oxford Instruments. Skład chemiczny określono za pomocą oprogramowania ISIS-300SEMQuant. Badania wykonano we współpracy z prof. dr. hab. Zbigniewem Ujmą [H1] i mgr. Januszem Koperskim [H3–H9] z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach oraz z dr Anną Zawadą [H2] z Politechniki Częstochowskiej. Gęstości badanych materiałów wyznaczono metodą Archimedesesa.

##### 5) badania strukturalne

Dla ceramiki PZT: Ba [H2] wykonano metodą proszkową w zakresie temperatur 25 - 400 °C, na dyfraktometrze Hubera. Dane analizowano programem DHN powder Diffraction System ver. 2.3, we współpracy z dr. Marianem Pawelczykiem z Wyższej Szkoły Technologii Informatycznych w Katowicach. Dla kryształu  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$  [H4] wykonano metodą proszkową w temperaturze pokojowej na dyfraktometrze PANalytical PW1050. Dane

przeanalizowano oprogramowaniem FULLPROF [37], we współpracy z prof. dr. hab. Pawłem Zajdlem z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

#### 6) pomiary optyczne

Strukturę domenową kryształów PZT obserwowano układem do obrazowania dwójłomności firmy Oxford Cryosystems Metripol. Składa się on z mikroskopu polaryzacyjnego, obracającego się polaryzatora, analizatora oraz kamery CCD. Płytki kryształów z odpowiednio wypolerowanymi powierzchniami do badań optycznych, umieszczano wewnątrz przystawki temperaturowej THMS600E Linkam. Układ pozwalał na rejestrowanie map dwójłomności  $|\sin \delta|$  oraz orientacji indyktrasy optycznej  $\phi$  w funkcji temperatury. Technika ta została szczegółowo opisana w pracach [38, 39]. Specjalne oprogramowanie pozwala na wyznaczenie dla wybranego obszaru kryształu wartości dwójłomności ( $\Delta n$ ) z map  $|\sin \delta|$  oraz statystyczną analizę orientacji domen (histogramy) z map  $\phi$ . Dodatkowo zbudowana i zgłoszona do opatentowania przystawka, której pomysłodawcą jest autor tego autoreferatu, umożliwiła obserwacje zmian struktury domenowej kryształów, umieszczonych w zewnętrznym silnym polu elektrycznym. Badania te wykonano we współpracy z prof. dr. hab. Krystianem Rolederem z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

#### 7) badania brillouinowskiego rozpraszania światła

Do tego typu badań wykorzystano układ, składający się z interferometru Fabry - Perot TFP-1, JRS Co., przystawki temperaturowej THMS 600 Linkam, mikroskopu BH-2, Olympus, lasera Excelsior 532-300, Spectra Physics o długości fali 532 nm. Więcej szczegółów na temat tego eksperymentu można znaleźć w pracach [40, 41]. Z dopasowania widm funkcją Voigta, uzyskano takie parametry jak: częstotliwość modu (frequency shift) i szerokość połówkową (FWHM). Badania brillouinowskiego rozpraszania światła dla kryształu  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$  w funkcji temperatury oraz ich analizę wykonano we współpracy z prof. Jae-Hyeon Ko oraz dr. Soo Han Oh z Department of Physics w Hallym University w Chuncheon w Korei.

#### 8) badania ramanowskiego rozpraszania światła

Przeprowadzono je dla ceramiki PIC 151, w kilku miejscach, które były różnie zdegradowane przez pole elektryczne. Układ pomiarowy składał się z lasera o długości fali 532 nm, spektrometru LabRam HR800 Horiba, Co. oraz przystawki temperaturowej THMS 600 Linkam. Badania oraz analizę wyników przeprowadzono we współpracy z dr. Christianem Rodenbücherem z Forschungszentrum Jülich w Niemczech.

#### 9) badania właściwości magnetycznych

Wykonano za pomocą magnetometru SQUID MPMS-XL-7AC firmy Quantum Design dla samoistnie zdefektowanych kryształów PZT, w funkcji temperatury oraz pola magnetycznego. Badania oraz analizę wyników przeprowadzono we współpracy z dr. Moniką Oboz z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

#### 10) badania rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS)

Przeprowadzono dla samoistnie zdefektowanych kryształów PZT przy pomocy spektrometru Physical Electronics PHI 5700/660 z monochromatycznym promieniowaniem Al. K $\alpha$  o energii 1486.6 eV. Struktura elektronowa kryształów została zbadana w temperaturze pokojowej, a skład chemiczny zgodnie ze standardową procedurą Multipak ver. 9.7.0.1. Analizę danych przeprowadzono metodą Doniach-Sunjic za pomocą programu Simpeak z odcięciem tła metodą



Shirleya, we współpracy z dr. hab. Jerzym Kubackim z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

#### *11) badania rozkładu potencjału w zdegradowanej przez pole elektryczne ceramice PIC 151*

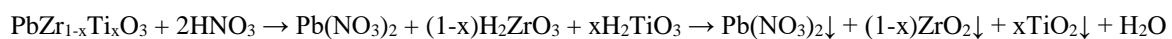
Jednoczesny pomiar prądu i spadku potencjału, za pomocą dziewięciu sond umieszczonych w równej odległości na powierzchni między anodą i katodą ceramiki PIC 151, pozwolił na analizę zmian rezystancji w różnych obszarach próbki. Do tego celu wykorzystano system analizy wielosondowej, tzw. Multi-Probes Analyser (Rys. 5 w [H9]), który został specjalnie opracowany do tego celu przez prof. dr. hab. Krzysztofa Szota z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach we współpracy z niemiecką firmą aixACCT Systems GmbH w Akwizgranie.

#### *12) pomiary efuzji tlenu z ceramiki PIC 151*

Wykonano przy pomocy kwadrupolowego spektrometru masowego QMS e-Vision+ oraz analizatora gazów resztkowych (1–200 amu), z powielaczem elektronów Electron Multiplier, Open Ion Source, MKS we współpracy z prof. dr. hab. Krzysztofem Szotem z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

#### *13) badania jamek trawienia*

Trawienie chemiczne kwasem azotowym HNO<sub>3</sub> wykonano dla wyszlifowanych powierzchni ceramik PZT: przed oraz po procesie ED. Za pomocą SEM obserwowano wybrane obszary ceramik w funkcji czasu trawienia. W celu lepszego i szybszego efektu, zastosowano kwas azotowy o temperaturze 80 °C. Proces tworzenia się jamek trawienia zachodził zgodnie z poniższą reakcją chemiczną i został pisany w [H9]:



Zdjęcia jamek trawienia wykonano we współpracy z mgr. Januszem Koperskim z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

#### *14) teoria funkcjonału gęstości (DFT)*

Obliczenia DFT wg metody zaproponowanej przez Wu i Cohena [42], z uwzględnieniem potencjału Hubbarda [43] dla stanów d tytanu oraz p tlenu, wykonał dr Gustav Bihlmayer z Forschungszentrum Jülich w Niemczech. Użyto kodu Fleur [<https://www.flapw.de>].

#### *15) pomiary pętli histerezy*

Za pomocą dwóch oscyloskopów cyfrowych Keysight DSOX2014A, multimetra, regulatora temperatury oraz układu opisanego w pracy [36], równocześnie mierzono pętlę histerezy ferroelektrycznej P(E), tj. polaryzacji P w funkcji przemiennego pola elektrycznego E dla częstotliwości 70 Hz oraz odkształcenie względne  $\eta$  w funkcji natężenia i częstości pola elektrycznego. Pomiary te pozwoliły wyznaczyć temperaturowe zmiany polaryzacji oraz deformacji piezoelektrycznej. Wykonane zostały we współpracy z dr. hab. Dariuszem Kajewskim z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

## 16) pomiar prądu piroelektrycznego

Prąd piroelektryczny rejestrowano podczas ogrzewania i chłodzenia kryształu  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$ , za pomocą układu składającego się z elektrometru Keithley 6514, multimetra i regulatora temperatury. Pomiary prowadzono w zakresie 300–600 K, który obejmował punkty przemian fazowych.

### 4.2.5 Wyniki badań

W dziewięciu artykułach, stanowiących podstawę ubiegania się przeze mnie o stopień doktora habilitowanego, opisano właściwości ferroiczne kryształów PZT [H3–H8] oraz ceramiek PZT [H1, H2, H9]. Analiza diagramu fazowego roztworów stałych  $\text{PbZrO}_3$  i  $\text{PbTiO}_3$  [7, 10–12, 25, 26, 29] pokazuje, że w zależności od względnej zawartości Zr/Ti oraz rozważanego przedziału temperaturowego, związek ten może mieć właściwości antyferroelektryczne [44, 45], ferroelektryczne [12, 17, 18, H1–H7] lub paraelektryczne [H1–H7]. Aby materiał był piezoelektrykiem, jego komórka elementarna nie może posiadać środka symetrii [46]. Dla PZT występowanie piezoelektryczności jest równoznaczne z obecnością ferroelektryczności. Badanie zmian właściwości piezoelektrycznych w funkcji temperatury jest zatem metodą do analizy występujących w materiale ferroelektrycznych przejść fazowych, efektów przedprzejściowych oraz lokalnego łamania symetrii powyżej  $T_C$  [H1–H7].

W temperaturze pokojowej PZT staje się piezoelektrykiem przy zawartości Ti około  $x > 0,07$  [7, 9], a dla  $x = 0,48$ , jest to tzw. obszar granicy morfotropowej (z ang. Morphotropic Phase Boundary, oznaczenie MPB), występują najsilniejsze właściwości piezoelektryczne [47, 48]. Ze względu na trudności w hodowli kryształów, materiały PZT są stosowane głównie w postaci ceramiek lub warstw. Dopiero 10 lat temu wyhodowano kryształy PZT z ilością tytanu  $x > 0,1$  [30]. Wcześniejsze badania na kryształach PZT, z niską zawartością Ti  $x < 0,1$ , dały bardzo ważny wynik, a mianowicie diagram fazowy PZT dla kryształów był inny niż dla ceramiek. Pojawiło się lokalne ekstremum wartości  $T_C$  dla kryształu z  $x = 0,06$  tytanu (tzw. punkt trójkrytyczny) [29]. W pracy [H7] potwierdzono istnienie takiego ekstremum na diagramie fazowym w okolicach punktu trójkrytycznego. Ponadto badania strukturalne w temperaturze pokojowej również zmodyfikowały diagram fazowy Jaffe [10], wskazując fazę o symetrii jednoskośnej jako najlepiej opisującą dane dyfrakcyjne [H4]. Możliwość występowania fazy jednoskośnej w kryształach PZT z stosunkowo niskimi zawartościami tytanu jest bardzo ważnym wynikiem, gdyż w założeniach modelu tłumaczącego przyczynę silnego efektu piezoelektrycznego w perowskitach tlenowych, występuje właśnie komórka elementarna o symetrii jednoskośnej [49–51]. Wg tej teorii, obracający się wektor polaryzacji spontanicznej wzdłuż przekątnych przestrzennych i przekątnych ścian komórki perowskitu  $\text{ABO}_3$  [28, 49, 52, 53] może być źródłem silnej odpowiedzi piezoelektrycznej. Dowodem eksperymentalnym tego modelu w kryształach PZT są wyniki przedstawione w pracach [H6 i H7].

Kolejnym osiągnięciem jest udowodnienie dodatkowego przejścia fazowego w kryształach z  $x = 0,13$  [H4–H6], które wcześniej zauważono w ceramikach PZT [26, 31]. Chociaż opublikowano już wiele artykułów na temat kryształów PZT [H3–H8, 54–58], nadal wyzwaniem pozostaje ich hodowanie w całym zakresie zawartości Ti. Warto zaznaczyć, że obecnie tylko w kilku laboratoriach na świecie udało się z sukcesem wyhodować takie kryształy.

Następnym rezultatem jest odkrycie właściwości magnetycznych w niestechiometrycznym ferroelektrycznym kryształach PZT i pokazanie, że ich głównym źródłem są jony tytanu na trzecim stopniu utlenienia [H8]. Jednoczesne występowanie właściwości ferroelektrycznych oraz ferromagnetycznych pozwala zakwalifikować ten materiał do multiferroików [59] i czyni go jeszcze bardziej atrakcyjnym dla zastosowań.

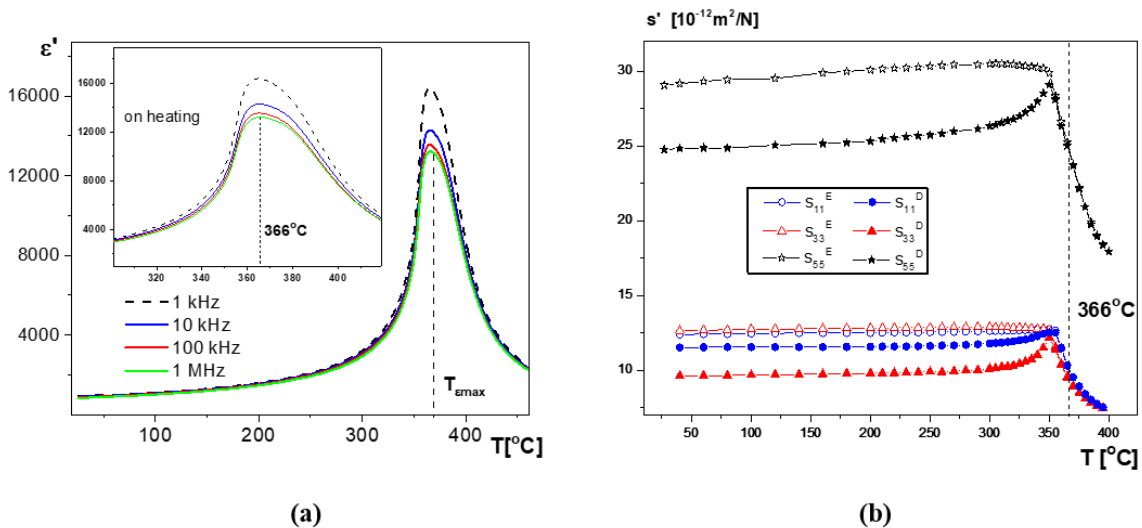


Ostatnim z osiągnięć jest pokazanie, że nawet bardzo dobry materiał piezoelektryczny, poddany długoczasowemu działaniu pola elektrycznego, w szczególności w podwyższonej temperaturze oraz próżni [H9], ulega tzw. procesom zmęczeniowym [60–67], które niszczą cenne właściwości aplikacyjne. Niszczące działanie pola elektrycznego, tzw. elektrodegradacja [24] powoduje w ceramice PZT przejście od izolatora do metalu. Cennym jest, że opracowano model opisujący powstawanie właściwości metalicznych w komercyjnej ceramice PZT oraz zaproponowano metody jej naprawy (z ang. self-healing).

❖ **Wykorzystanie zjawiska piezoelektrycznego do badania przejść fazowych, efektów przedprzejściowych oraz lokalnego łamania symetrii powyżej  $T_C$  w kryształach PZT oraz domieszkowanych ceramikach PZT [H1–H5].**

[H1] *Physical Review B*. 2006; 73(14):144114.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.144114>  
 (IF=3,908; wg wykazu MEiN 2021r. 140 pkt.)

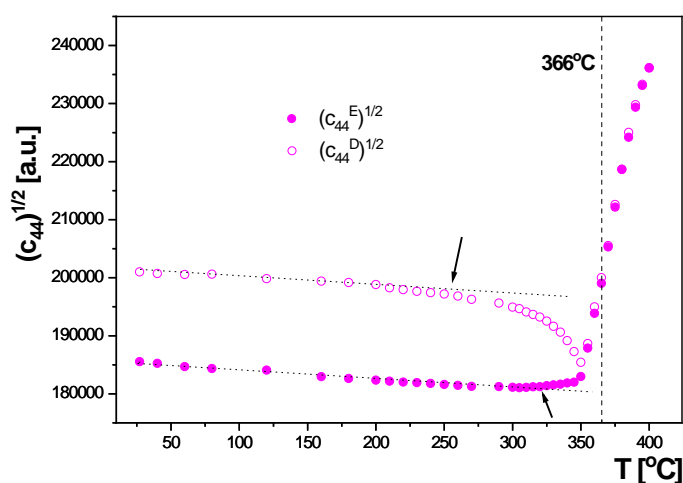
W pracy [H1] przedstawiono badania właściwości dielektrycznych, sprężystych i piezoelektrycznych ceramiki o składzie nominalnym  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$ . Taka zawartość Zr/Ti odpowiada kompozycji z obszaru granicy morfotropowej na diagramie fazowym PZT [10, 25]. Dodanie Nb obniżyło temperaturę przejścia oraz poprawiło gęstość ceramiki. Dane literaturowe podają, że niob może obniżyć zdefektowanie w podstrukturze tlenu [32, 68, 69]. W literaturze dyskusja na temat mechanizmu przejść fazowych w PZT koncentrowała się głównie na zmianie położenia poszczególnych atomów w komórce elementarnej [24, 70–72], natomiast niewiele uwagi poświęcono znaczeniu uporządkowania w podstrukturze Zr i Ti. Wyniki przedstawione w pracy [73] zainspirowały mnie do zbadania wpływu zmian struktury na anizotropowe [46] parametry elektromechaniczne tej ceramiki.



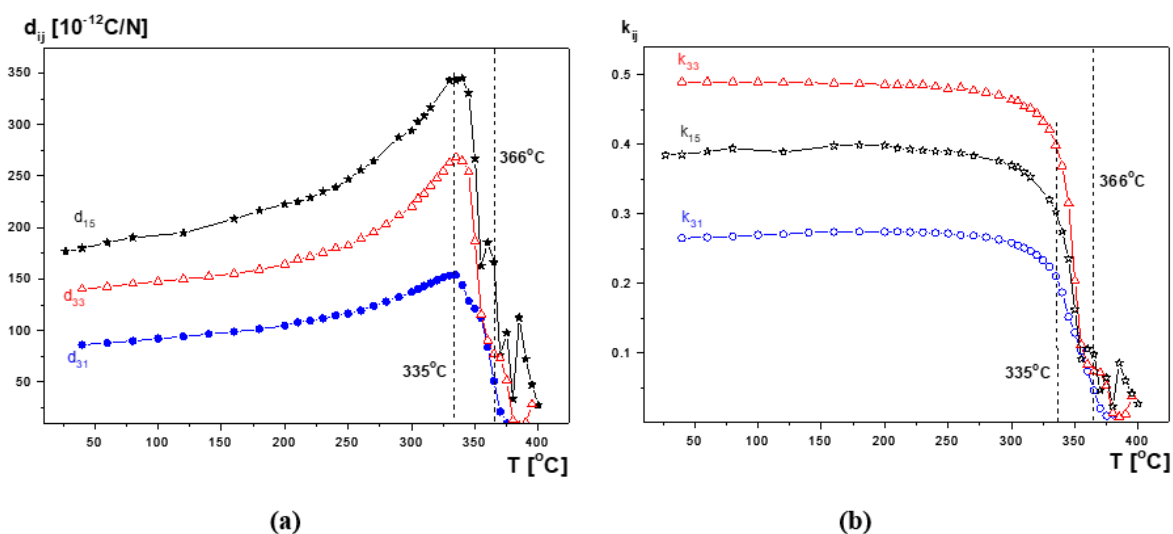
**Rysunek 1.** (a) Zależność temperaturowa części rzeczywistej przenikalności elektrycznej  $\epsilon'$  dla wybranych częstotliwości pola pomiarowego. Asymetryczne zachowanie  $\epsilon'(T)$  w otoczeniu  $T_{\epsilon_{\max}}$  widoczne na powiększonej części rysunku. (b) Temperaturowe zmiany części rzeczywistej współczynników sprężystości  $s_{jj}^E$  przy stałym polu elektrycznym  $E$  oraz  $s_{jj}^D$  przy stałej indukcji elektrycznej  $D$  dla ceramiki PZT domieszkowanej Nb [H1].

Na Rys. 1a widać dyspersję dielektryczną, przy czym położenia maksimum na zależnościach  $\epsilon'(T)$  w otoczeniu  $T_{\epsilon_{\max}}$  nie zależą od częstotliwości, jak ma to miejsce w przypadku typowych

relaksorów. Rozmyty i wyraźnie asymetryczny charakter tej zależności (wstawka na Rys.1a) jest spowodowany złożoną strukturą domenową, a także pewnym rozrzutem zawartości pierwiastków między ziarnami i granicami międzyziarnowymi. Temperaturowe zależności części rzeczywistej anizotropowych współczynników sprężystości (Rys. 1b i Rys. 2) dowodzą, że właściwości sprężyste materiału tracą stabilność powyżej 300 °C, z wyraźną anomalią poniżej temperatury odpowiadającej maksimum przenikalności  $T_{\varepsilon_{\max}}$  i pozostają różne od zera nawet do 400 °C. Jeśli próbka w wysokiej temperaturze przechodzi do fazy regularnej  $Pm\bar{3}m$ , to wg zasad symetrii [46] wszystkie przedstawione współczynniki powinny być sobie równe:  $s_{11}^E=s_{33}^E=s_{55}^E=s_{11}^D=s_{33}^D=s_{55}^D$ , a aktywność piezoelektryczna musi zniknąć. Jednak w tym przypadku aktywność piezoelektryczną (Rys. 3) wykryto kilkadziesiąt stopni powyżej temperatury wystąpienia anomalii właściwości sprężystych czy maksymalnej wartości przenikalności elektrycznej. Jest to dowód na istnienie stabilnych obszarów polarnych przynajmniej do 400 °C.



**Rysunek 2.** Zależność temperaturowa  $\sqrt{c_{44}}$  dla ceramiki PZT domieszkowanej Nb, gdzie  $c_{44}$  jest modułem sprężystości [H1].



**Rysunek 3.** Zmiany temperaturowe modułów piezoelektrycznych  $d_{ij}$  (a) oraz współczynników sprężenia elektromechanicznego  $k_{ij}$  (b) dla ceramiki PZT domieszkowanej Nb [H1].

Fluktuacje składu wewnątrz ziaren i nieporządek w podstrukturze Zr/Ti [74] mogą niewątpliwie prowadzić do tworzenia się klastrów polarnych w wysokich temperaturach o symetriach innych niż regularna. Wyraźne mięknięcie sprężystości w 350 °C (Rys. 2) świadczy o tym, że powyżej tej temperatury dominuje faza o symetrii regularnej, w której są rozmieszczone losowo klastry polarne. Niezanikająca makroskopowa aktywność piezoelektryczna oznacza, że polarne obszary są wystarczająco duże, aby wzajemnie oddziaływać poprzez paraelektryczną macierz.

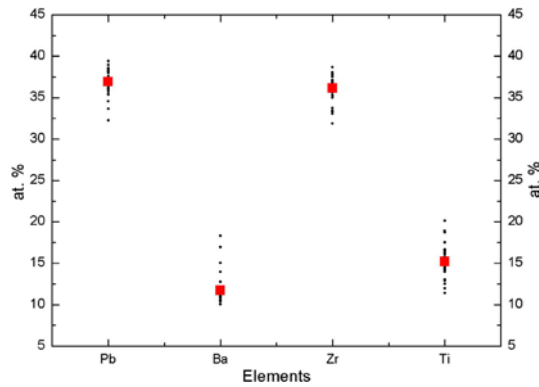
W perowskitach tlenowych poprzeczny fonon akustyczny  $\Lambda_5(\text{TA})$  zależy od  $\sqrt{c_{44}^E}$ , a  $\Delta_1(\text{TA})$  od  $\sqrt{c_{44}^D}$  ( $\Lambda$  i  $\Delta$  oznaczają kierunki w strefie Brillouina) [75]. Ponadto charakterystyka  $\sqrt{c_{44}^D}(\text{T})$  odzwierciedla sprzężenie fononu akustycznego  $\Delta_1(\text{TA})$  z optycznym  $\Delta_1(\text{TO})$  [75]. Powyżej 250 °C (Rys. 2) odstępstwo od liniowego przebiegu na  $\sqrt{c_{44}^D}(\text{T})$  wskazuje na wyraźną zmianę sprzężenia między tymi miękkimi drganiami optycznymi i akustycznymi, która jednocześnie jest proporcjonalna do parametru porządku [76]. O wiele słabsze sprzężenie fononu akustycznego  $\Lambda_5(\text{TA})$  z optycznym  $\Lambda_5(\text{LO})$  opisuje zależność  $\sqrt{c_{44}^E}(\text{T})$ , która staje się nieliniowa powyżej 325 °C (Rys. 2). W 350 °C wartości  $\sqrt{c_{44}^E}$  oraz  $\sqrt{c_{44}^D}$  zrównują się, co wskazuje, że przejście fazowe w znacznej objętości próbki zachodzi właśnie w pobliżu tej temperatury. Właściwości sprężyste mają anomalię poniżej  $T_{\text{emax}}$ , głównie ze względu na fluktuacje składu w podstrukturze B. Można przyjąć, że właściwości sprężyste mają anomalię w temperaturze, w której centrosymetryczna struktura staje się dominująca, natomiast aktywność piezoelektryczna znika, gdy klastry polarne osiągają rozmiar krytyczny, poniżej którego nie mogą już spójnie oddziaływać poprzez paraelektryczną macierz. Podobne efekty oddziaływania klastrów polarnych w centrosymetrycznej macierzy zaobserwowano dla innej ceramiki PZT [18]. Warto podkreślić, że przedstawiony w tym artykule efekt lokalnego łamania symetrii w fazie paraelektrycznej, doczekał się wyjaśnienia teoretycznego przez A. Bussmann-Holder [23] trzy lata później.

[H2] *Journal of Electroceramics*. 2018;40(3):203-10.

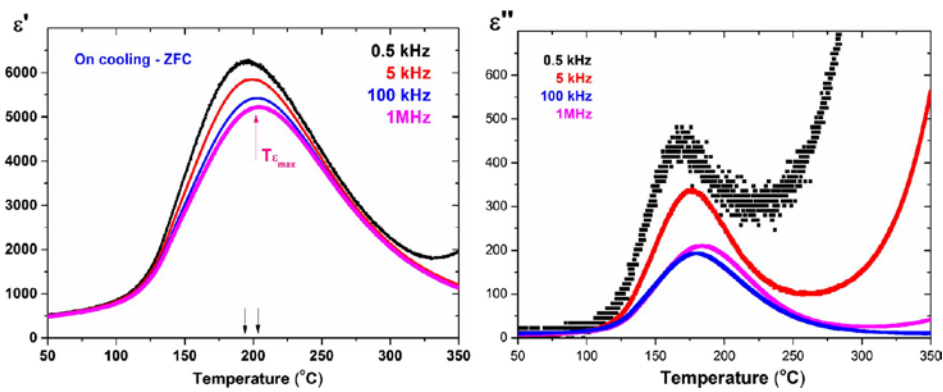
<https://doi.org/10.1007/s10832-018-0121-6>

(IF=1,814; wg wykazu z 2018r. 35 pkt. ówczesnie maksymalna wartość 50 pkt.)

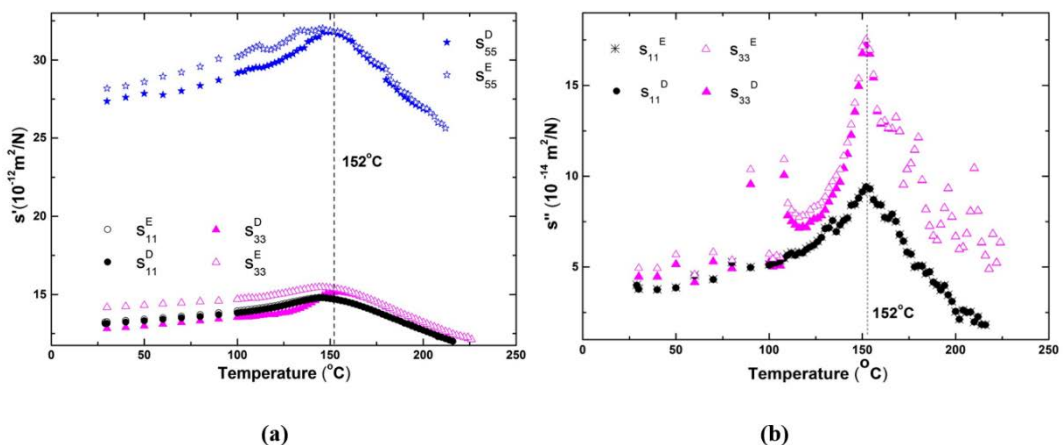
W pracy [H2] przedstawiono temperaturowe zmiany strukturalne oraz właściwości dielektrycznych, sprężystych i piezoelektrycznych ceramiki PZT z domieszką baru w podstrukturze A. Jej skład nominalny  $\text{Pb}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Zr}_{0,70}\text{Ti}_{0,30}\text{O}_3$  (skrót PBZT) zweryfikowano metodą EDS (Rys. 4). Stwierdzono, że stechiometria waha się dla Pb od 0,323 do 0,395. Podobne różnice zaobserwowano dla Ba, Zr i Ti, ale średnia stechiometria była bliska nominalnej w granicach dokładności metody pomiarowej. To właśnie fluktuacja składu chemicznego w ziarnach ceramicznych prowadzi do rozmycia temperatury przejścia fazowego (Rys. 5) w całej objętości ceramiki. Staje się więc zrozumiałym, dlaczego sprężystość oraz piezoelektryczność (Rys. 6 i 7) mają anomalie w temperaturach różnych od  $T_{\text{emax}}$ . W odróżnieniu od pracy [H1], gdzie Nb wbudowuje się w podstrukturę B perowskitu, w tej pracy jako domieszkę zastosowano bar, który wbudowuje się w podstrukturę A [77]. Inny stosunek Zr/Ti oraz dodanie Ba znacznie obniżyły temperaturę występowania maksimum przenikalności elektrycznej [77–79]. Analiza strukturalna badanej ceramiki w temperaturze pokojowej potwierdziła symetrię romboedryczną  $R3c$ , opisaną wcześniej w pracy [80]. Ewolucja temperaturowa parametrów komórki elementarnej (Rys. 8) wskazuje, że przemiana strukturalna zachodzi w pobliżu 200 °C.



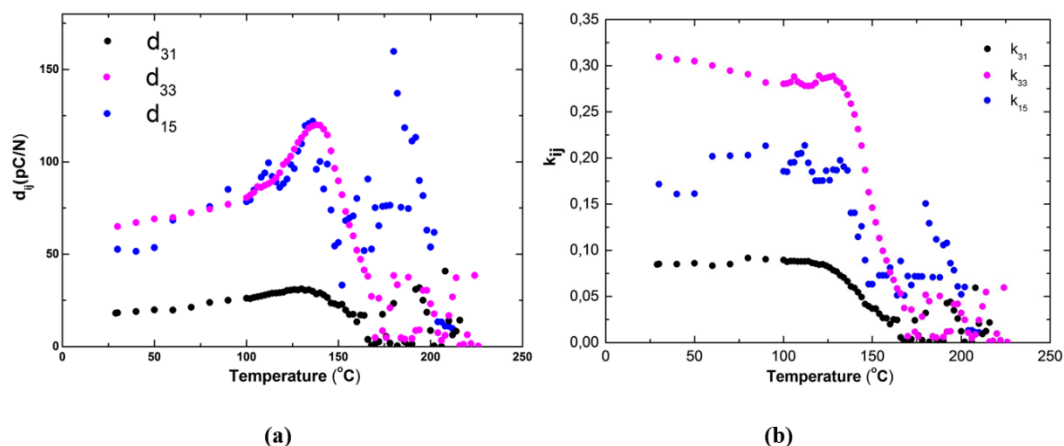
**Rysunek 4.** Rzeczywiste (czarne punkty) i średnie (czerwone punkty) zawartości pierwiastków w ceramice o nominalnym składzie  $\text{Pb}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Zr}_{0,70}\text{Ti}_{0,30}\text{O}_3$ . Pomiary wykonano w 25 punktach na powierzchni dziesięciu losowo wybranych ziaren [H2].



**Rysunek 5.** Zmiany części rzeczywistej  $\epsilon'$  i urojonej  $\epsilon''$  przenikalności elektrycznej w procesie chłodzenia (zero-field-cooling ZFC) mierzone dla wybranych częstotliwości pola pomiarowego dla ceramiki PBZT. Czarne strzałki wskazują zakres zmian  $T_{\epsilon_{\max}}$  wraz z częstotliwością [H2].

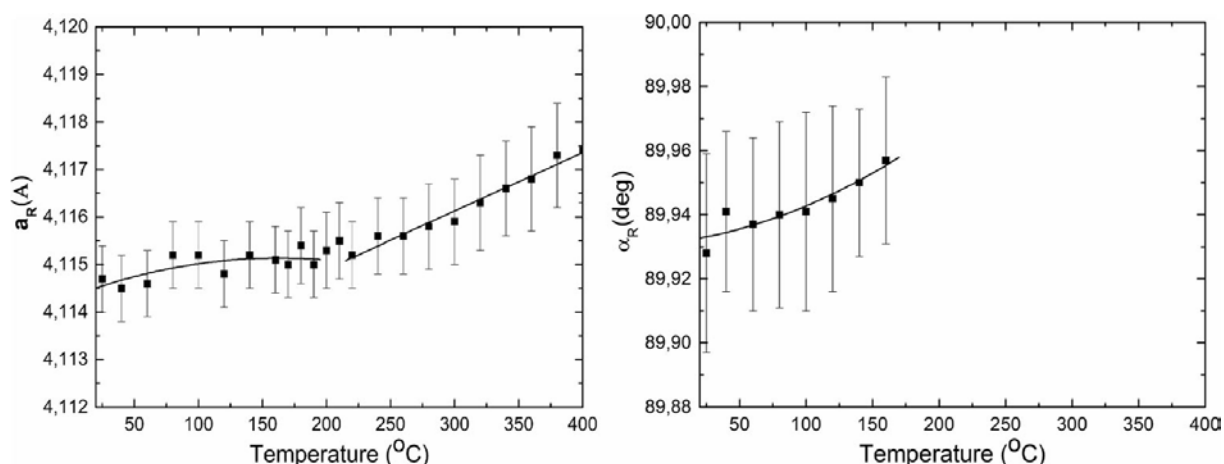


**Rysunek 6.** Temperaturowe zmiany części rzeczywistej  $s'$  (a) i urojonej  $s''$  (b) współczynników sprężystości przy stałym polu elektrycznym  $E$  ( $s_{jj}^E$ ) oraz przy stałej indukcji elektrycznej  $D$  ( $s_{jj}^D$ ) dla ceramiki o nominalnym składzie  $\text{Pb}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Zr}_{0,70}\text{Ti}_{0,30}\text{O}_3$  [H2].



**Rysunek 7.** Zależność temperaturowa modułów piezoelektrycznych  $d_{ij}$  (a) oraz współczynników sprzężenia elektromechanicznego  $k_{ij}$  (b) dla ceramiki PBZT [H2]. Rozrzut punktów eksperymentalnych powyżej 150 °C świadczy o dużej fluktuacji składu i związanymi z nią lokalnymi zmianami temperatury przejścia fazowego.

Ze strukturalnych badań neutronowych [7] wiadomo, że w PZT współistnieją różne symetrie struktury perowskitu. Stwierdzona dla ceramiki PBZT symetria romboedryczna  $R3c$ , jest „średnią” symetrią, która powyżej 200°C przekształca się w „średnią” fazę regularną  $Pm\bar{3}m$  (Rys.8). Zauważono, że szerokość refleksu (200) nie zmieniała się w całym badanym zakresie temperatur i miała dużą wartość w porównaniu z innymi liniami. Takie zachowanie zostało wyjaśnione nieporządkiem strukturalnym materiału [81], co potwierdziła analiza składu. Polaryzacja spontaniczna nie była mierzalna powyżej 200 °C [81], natomiast stale obecna linia (200) sugeruje, że klastry polarne są nadal obecne w wyższych temperaturach. Obecność dwóch różnych pierwiastków w podstrukturach A i B wprowadza jeszcze większą fluktuację w rozmieszczeniu poszczególnych pierwiastków w sieci krystalicznej, a w konsekwencji intensyfikuje tworzenie się lokalnych mieszanin faz i klastrów polarnych.



**Rysunek 8.** Temperaturowe zmiany parametrów komórki elementarnej dla ceramiki  $Pb_{0,75}Ba_{0,25}Zr_{0,70}Ti_{0,30}O_3$  [H2].

Temperaturowe zmiany właściwości sprężystych i piezoelektrycznych (Rys. 6 i 7) potwierdzają obecność stabilnych domen ferroelektrycznych [81] poniżej  $T_{\text{emax}}$  oraz klastrów

polarnych w wyższych temperaturach. Począwszy od temperatury pokojowej, wartości stopniowo rosną, przybierając charakter rozmyty w okolicach 152 °C. W tej temperaturze część urojona współczynników sprężystości  $s''$  ma wyraźne maksimum (Rys. 6b), z powodu największej absorpcji energii sprężystej podczas drgań piezoelektrycznych, a wg [81] także polaryzacja i pole koercji mają anomalie w tej temperaturze. Przyczyną absorpcji energii sprężystej jest dynamika klastrów polarnych [82], polegająca na zmianie ich rozmiarów oraz kierunku polaryzacji wewnątrz obszaru polarnego. Poniżej 152 °C klastry polarne są zamrożone i nie wykazują żadnego dynamicznego zachowania, dlatego właściwości materiału są stabilne. Rozmyte maksimum  $s'$  w temperaturze 152 °C (Rys. 6a) odpowiada mięknięciu sieci krystalicznej materiału, z powodu zmian w dynamice klastrów polarnych. Powyżej 152 °C, przypadkowa orientacja polarna klastrów oraz zmiany ich rozmiarów, dają zrównanie się wartości współczynników sprężystości przy stałym polu elektrycznym  $s_{jj}^E$  i przy stałej indukcji elektrycznej  $s_{jj}^D$  oraz jest widoczny duży rozrzut wartości parametrów piezoelektrycznych (Rys. 7). W fazie o symetrii regularnej musi być spełniona zależność  $s_{11} = s_{33}$  [46], jednak w badanej ceramice te parametry różnią się nawet powyżej 200 °C. Jest to potwierdzeniem wyników dyfrakcji rentgenowskiej o istnieniu klastrów polarnych w paraelektrycznej matrycy. Jeśli oddziaływanie tych klastrów poprzez matrycę o symetrii regularnej są wystarczające, to rejestruje się makroskopową odpowiedź piezoelektryczną. Powyżej 220 °C, kiedy promień korelacji maleje, nie jest dłużej obserwowana makroskopowa odpowiedź piezoelektryczna. Nie oznacza to jednak, że te polarne klastry znikają całkowicie, gdyż lokalnie symetria może być łamana nawet do wysokich temperatur [23, 83, 84].

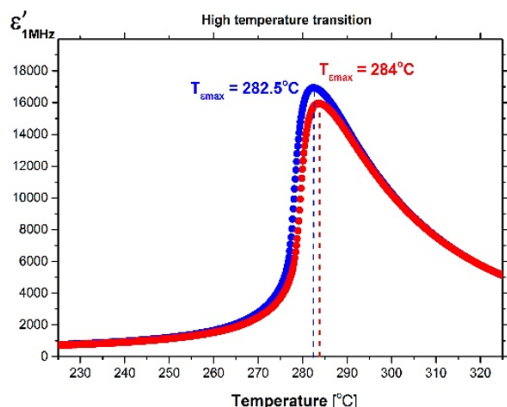
[H3] *Ferroelectrics*. 2016;500(1):67-75.

<https://dx.doi.org/10.1080/00150193.2016.1229111>

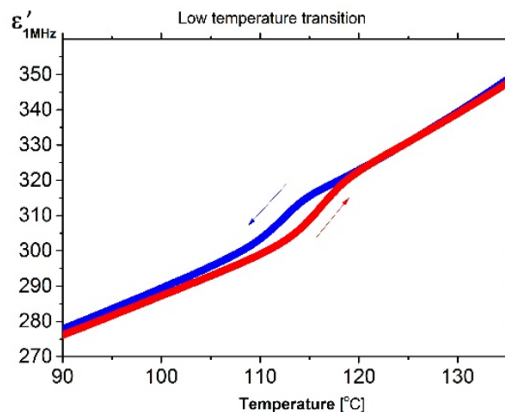
(IF=0,695; wg wykazu MEiN 2021r. 40 pkt.)

W pracy [H3] przedstawiono właściwości dielektryczne oraz piezoelektryczne jednorodnego kryształu  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$ , wyhodowanego metodą TSSG (*z ang.* top-seeded solution growth). W przypadku tego kryształu PZT, o jednorodnym składzie w całej objętości próbki potwierdzonym techniką EDS, maksimum przenikalności elektrycznej w grzaniu w 284 °C (Rys. 9a) towarzyszy zanik piezoelektryczności (Rys. 10a). Zgodnie z diagramem fazowym [10] jest to punkt przemiany fazowej z fazy ferroelektrycznej  $R3m$  do fazy centrosymetrycznej  $Pm\bar{3}m$ , natomiast przejście fazowe między dwiema fazami ferroelektrycznymi  $R3c$  i  $R3m$  można zauważyć w ~120 °C na zależnościach:  $\epsilon'(T)$  (Rys. 9b),  $d_{31}(T)$  i  $\epsilon_{33}(T)$  (Rys. 10). Ważnym rezultatem jest to, że nie zaobserwowano makroskopowej odpowiedzi piezoelektrycznej powyżej  $T_{\epsilon_{\max}}$ , jak miało to miejsce w przypadku ceramiki [H1, H2]. Porównując wartości liczbowe „średniej” przenikalności elektrycznej dla niespolaryzowanego kryształu (Rys. 9b) oraz  $\epsilon_{33}$  po spolaryzowaniu (Rys. 10b) widać dużą różnicę, tzn. po działaniu pola elektrycznego wartość przenikalności zmalała kilkukrotnie. Nie jest to zaskoczeniem, gdyż anizotropia właściwości fizycznych kryształu jest znacznie wyższa niż ceramiki.



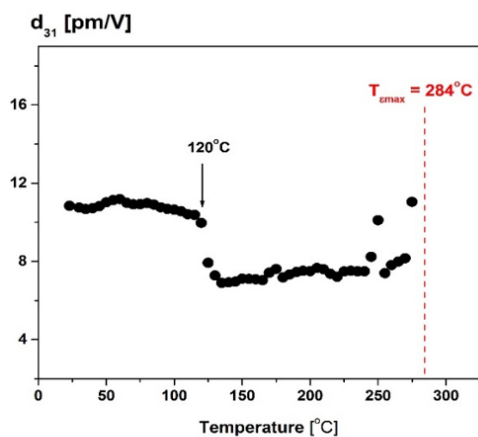


(a)

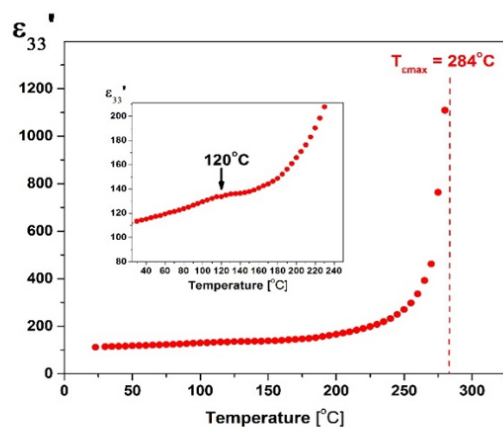


(b)

**Rysunek 9.** Temperaturowa zależność części rzeczywistej przenikalności elektrycznej  $\epsilon'$  kryształu  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$  w procesie grzania (czerwona linia) oraz chłodzenia (niebieska linia), przy częstotliwości pola pomiarowego 1MHz. (a) Maksimum przenikalności w okolicach 284 °C wiąże się z przejściem fazowym z fazy ferroelektrycznej o symetrii romboedrycznej  $R3m$  do fazy paraelektrycznej o symetrii regularnej  $Pm\bar{3}m$ . (b) Rozmyte przejście fazowe na zależności  $\epsilon'(T)$  między dwiema fazami ferroelektrycznymi, z tzw. niskotemperaturowej  $R3c$  do wysokotemperaturowej  $R3m$  [H3].



(a)



(b)

**Rysunek 10.** (a) Zmiany modułu piezoelektrycznego  $d_{31}$  w procesie grzania dla kryształu  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$  (b) Część rzeczywista anizotropowej statycznej przenikalności elektrycznej  $\epsilon_{33}$  w funkcji temperatury [H3], wyznaczona z dopasowania krzywych rezonansowych modelem opisanym w pracy [34].

Opracowany w 2014 roku nowy diagram fazowy dla  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (Rys. 7 w [7]) wskazał, że w PZT z zawartością Ti pomiędzy  $x=0,10$  oraz  $x=0,50$ , w szerokim zakresie temperatur, występuje mieszanina faz romboedrycznych i jednoskośnej  $R3c/R3m+ Cm$ . Dlatego w pracy [H4] wykonano badania strukturalne dla kryształu  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$ . Ponadto temperaturowe badania brillouinowskiego rozpraszania światła oraz rezonansu piezoelektrycznego pozwoliły wyznaczyć punkty przemian fazowych, zachodzących w tym kryształach.

Badania strukturalne wykonano w temperaturze pokojowej, a ich analiza uwzględniała wszystkie trzy symetrie wskazane w [7], tj.:  $Cm$ ,  $R3c$  i  $R3m$ . Porównanie wyników obliczeń ilustruje Tabela 1 i dowodzi, że spośród testowanych symetrii, jednoskośna  $Cm$  daje najlepsze dopasowanie.

**Tabela 1.** Współczynniki zgodności Rietvelda [85] przy użyciu programu Fullprof [37] (bez korekty tła). Poszczególne parametry opisują:  $R_p$  (cały profil),  $R_{wp}$  (profil ważony),  $R_{exp}$  (oczekiwany statystycznie  $R_{wp}$ ),  $R_{Bragg}$  (scalkowane natężenia),  $RF$  (czynniki struktury),  $\chi^2$  (całkowita znormalizowana suma residuów),  $MD-r$  (parametr March - Dollase) [H4].

	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$R_{Bragg}$	$RF$	$\chi^2$	$MD-r$
$Cm$	2.88	3.79	1.97	2.60	3.05	3.71	0.65
$R3c$	3.09	4.07	1.97	2.97	5.00	4.26	0.68
$R3m$	3.06	4.05	1.97	2.90	5.33	4.23	0.68

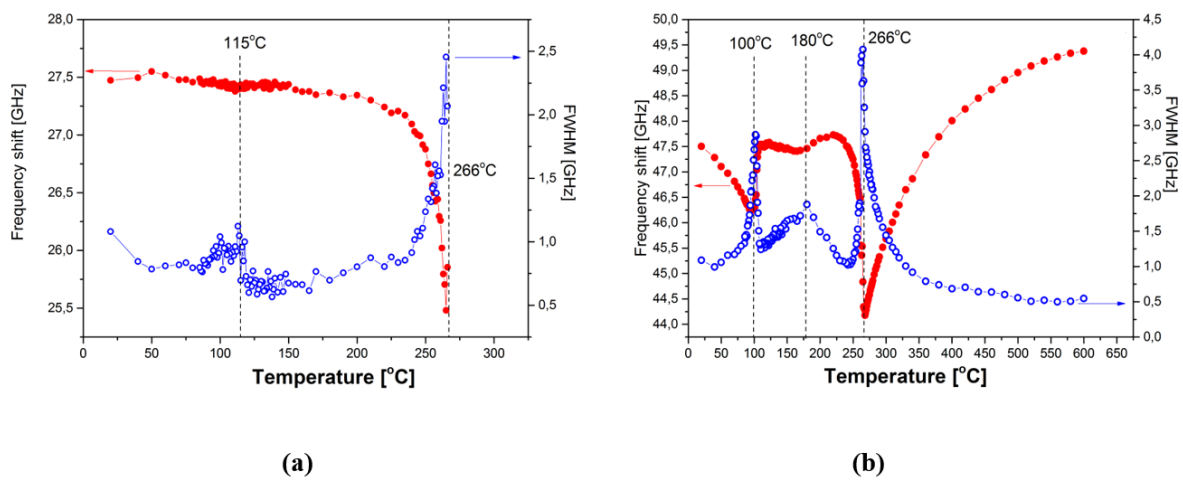
Jest to przełomowy wynik, gdyż od prawie 70 lat przypisywano temu materiałowi symetrię romboedryczną. Autorzy pracy [7] podkreślają, że w badanych przez nich ceramikach PZT, średnia struktura jest romboedryczna, natomiast lokalnie ma symetrię jednoskośną. Należy mieć na uwadze, że materiały ceramiczne cechują się większą fluktuacją składu, która w badaniach strukturalnych sprzyja stwierdzeniu uśrednionej struktury romboedrycznej. Jest to kolejny argument, przemawiający za potrzebą podejmowania niełatwego zadania hodowli kryształów PZT oraz konieczności zweryfikowania ich diagramu fazowego.

Badania temperaturowych zmian właściwości sprężystych dla niskich i wysokich częstotliwości, odpowiednio z pomiarów rezonansu piezoelektrycznego oraz brillouinowskiego rozpraszania światła, dobrze uzupełniły wyniki dielektryczne (Rys. 9). Obydwie techniki pozwalają na wyznaczenie prędkości fali akustycznej rozchodzącej się w materiale oraz jej tłumienia. W przypadku brillouinowskiego rozpraszania światła wiążą się odpowiednio z charakterystyczną częstotliwością (frequency shift) oraz szerokością połówkową (FWHM) (Rys. 11). W pomiarach piezoelektrycznych część rzeczywista współczynników sprężystości  $s'$  (Rys. 12a) wiąże się z prędkością fali akustycznej, natomiast jej tłumienie odzwierciedla część urojona  $s''$  (Rys. 12b) [34].

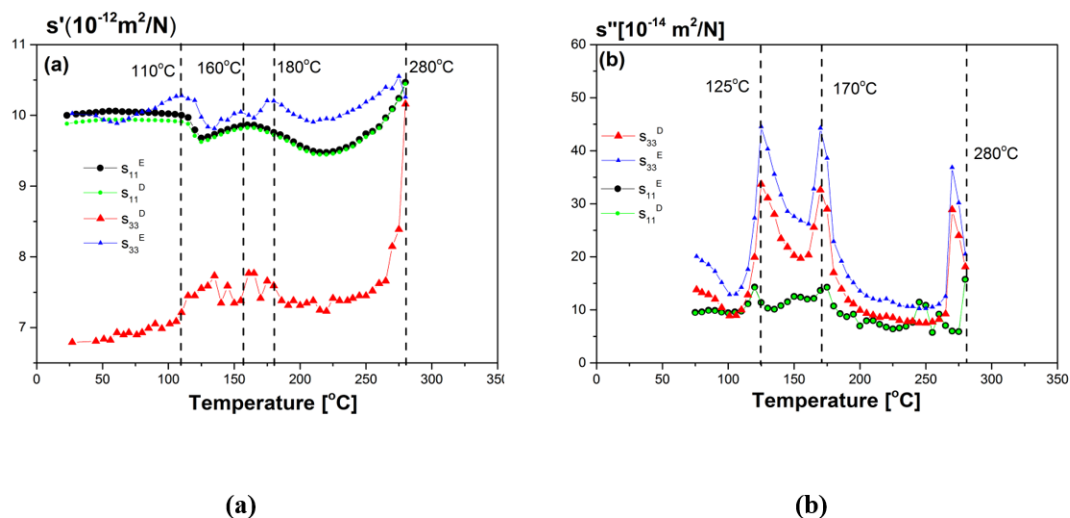
Strukturalnemu przejściu z centrosymetrycznej fazy o symetrii regularnej do fazy ferroelektrycznej, towarzyszy pojawienie się poprzecznego drgania akustycznego (TA), który zlokalizowano spektroskopią brillouinowską w pobliżu 27 GHz, poniżej 270 °C (Rys.11a). Drganie to wyraźnie mięknie ok. 270 °C, czemu towarzyszy znaczny wzrost tłumienia (FWHM). Efekt ten sugeruje sprzężenie drgania TA z procesem tworzenia się domen ferroelektrycznych oraz ruchem ich ścian. Częstotliwość podłużnego drgania akustycznego (LA) również maleje w tej temperaturze, a jego szerokość połówkowa znacznie wzrasta (Rys.11b). Podobnie absorpcja energii sprężystej została zaobserwowana w ~270 °C na  $s''$

(Rys.12b). Znikanie piezoelektryczności w nieco wyższej temperaturze, tj. 280 °C (Rys. 12 i 13) można wyjaśnić, po pierwsze, uprzednim polaryzowaniem kryształu koniecznym do badań metodą dynamiczną, a po drugie, histerezą temperaturową (Rys. 11 powstał podczas chłodzenia, natomiast Rys. 12 i 13 podczas ogrzewania kryształu).

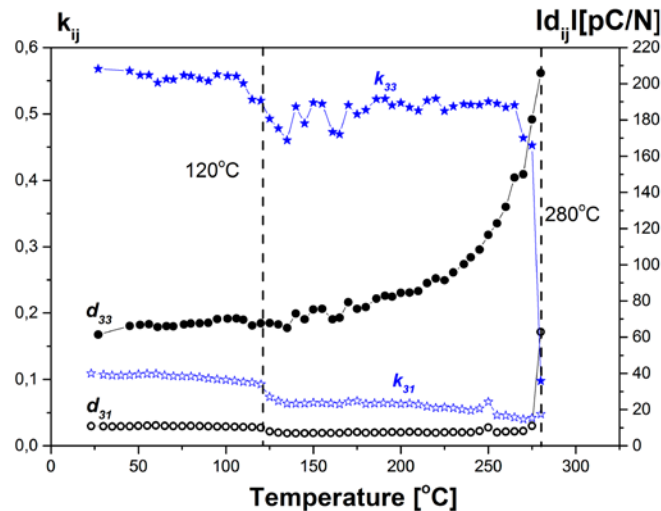
Tłumienie drgania akustycznego (TA) osiąga pewne maksimum w zakresie 100 – 120 °C. W podobnym przedziale temperaturowym, częstotliwość oraz tłumienie drgania akustycznego (LA) mają wyraźne anomalie, co wskazuje na kolejną przemianę, która wg diagramu [10] odpowiada przejściu do fazy romboedrycznej  $R3m$ . Widać ją także na pomiarach piezoelektrycznych (Rys. 12) i dielektrycznych (Rys. 9b). Kolejna anomalia właściwości sprężystych w  $\sim 180$  °C (Rys. 11b i 12a), której nie widać na innych zależnościach, potwierdza istnienie dodatkowego przejścia, obserwowanego wcześniej dla ceramiek PZT przy zawartości tytanu  $x < 0,17$  [26].



**Rysunek 11.** Zależność temperaturowa Brillouinowskiej częstotliwości (frequency shift - kolor czerwony) oraz szerokości połówkowej (FWHM - kolor niebieski) drgań akustycznych: (a) poprzecznego TA i (b) podłużnego LA dla kryształu  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$  [H4].

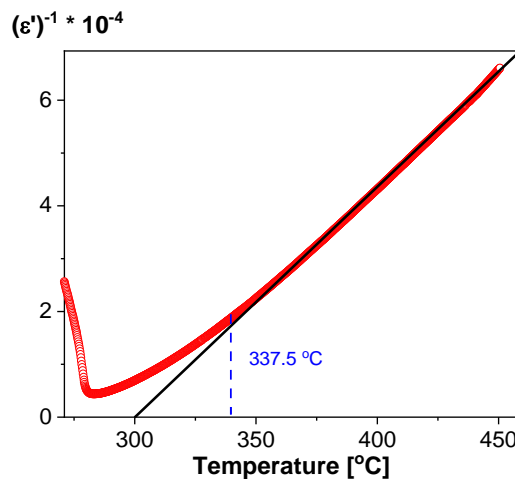


**Rysunek 12.** Anizotropia współczynników sprężystości  $s_{11}$  oraz  $s_{33}$  kryształu  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$  oraz ich ewolucja temperaturowa: (a) część rzeczywista  $s'$ , (b) część urojona  $s''$  [H4].



**Rysunek 13.** Zależność modułów piezoelektrycznych  $d_{ij}$  oraz współczynników sprzężenia elektromechanicznego  $k_{ij}$  od temperatury dla kryształu  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$  [H4].

Znaczne mięknięcie częstotliwości drgania LA (Rys. 11b) w fazie paraelektrycznej wskazuje, że w „uśrednionej” symetrii regularnej, występują lokalnie niecentrosymetryczne obszary polarne, tzw. przedprzejściowy efekt prekursorowy [23]. Efekt ten znajduje odzwierciedlenie w spadku częstotliwości modów akustycznych. Niezerowe tłumienie akustyczne, reprezentowane przez wzrost FWHM w pobliżu  $270^\circ\text{C}$  oraz odstępstwo od prawa Curie-Weissa (Rys. 14), jest wyraźną manifestacją obecności klastrów polarnych, dlatego prowadzono dalsze badania, których efektem jest praca [H5].



**Rysunek 14.** Odwrotność przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury. Wyraźne odstępstwo od prawa Curie-Weissa ma miejsce poniżej teoretycznie przewidywanej temperatury  $T_{BH} = 1,1 \cdot T_C = 337,5^\circ\text{C} = 610,5 \text{ K}$  (istota  $T_{BH}$  opisana jest w następnym paragrafie). Ten efekt pojawia się z powodu istnienia obszarów polarnych powyżej  $T_{\text{emax}}$  w kryształach  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$  [H4].

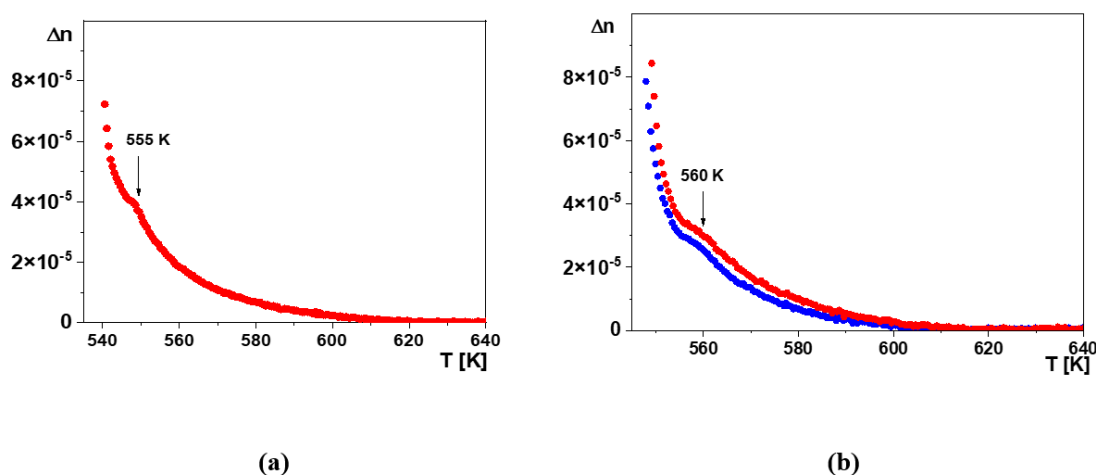
Obecność klastrów polarnych w fazie paraelektrycznej zaobserwowano już w ceramikach PZT [H1, H2], a nawet w dobrze znanych kryształach ferroelektrycznych, takich jak BaTiO<sub>3</sub> [84, 83, 86, 87]. Wg teoretycznych obliczeń [23] klastry polarne, które wpływają na mięknięcie drgań optycznych i akustycznych [H4], mogą pojawiać się nawet kilkadziesiąt stopni powyżej temperatury przejścia fazowego T<sub>C</sub>. Z pomiarów dwójłomności dla kryształu PbZr<sub>0,87</sub>Ti<sub>0,13</sub>O<sub>3</sub>, przeprowadzonych po raz pierwszy pod działaniem pola elektrycznego, udowodniono ich polarny charakter w fazie paraelektrycznej. Było to możliwe dzięki specjalnie zaprojektowanej i zbudowanej przystawce do mikroskopu, której pomysłodawcą jest autor tego autoreferatu.

Jeśli w przypadku badanego kryształu przyjąć, że T<sub>C</sub> = T<sub>εmax</sub> = 282°C = 555K, a opierając się na teorii [23], obszar polarny osiąga rozmiar 10–15 stałych sieciowych w temperaturze:

$$T = 1,1 \cdot T_C = 610,5 \text{ K} = 337,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

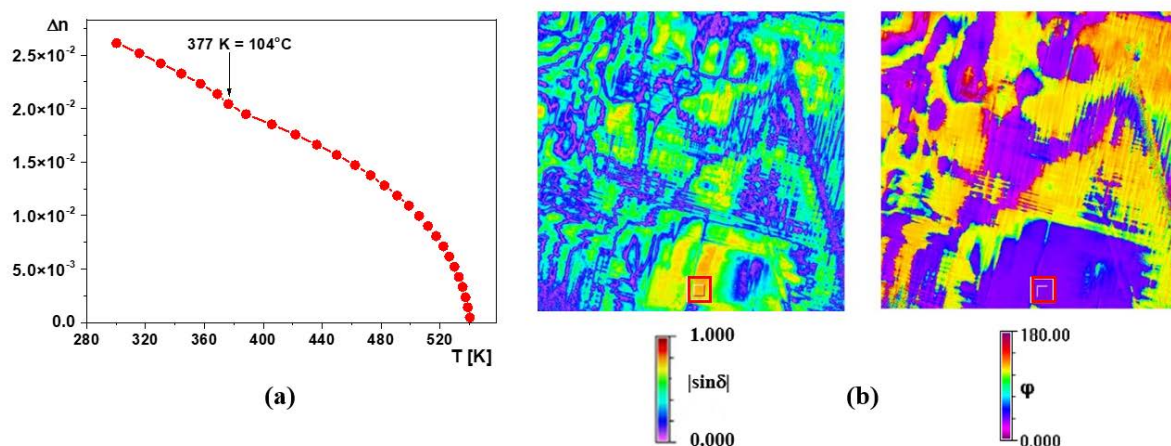
to odstępstwo od prawa Curie-Weissa poniżej ok. 337,5 °C = 613 K (Rys. 14) jest dowodem na istnienie lokalnej polaryzacji powyżej T<sub>C</sub> i potwierdzeniem teoretycznych przewidywań.

Zależność temperaturowa dwójłomności Δn (Rys. 15) pokazuje, że wybrany do analizy obszar kryształu (Rys. 16b) staje się optycznie izotropowy dopiero powyżej 600 K. Anomalia w 555 K na Δn(T), zaobserwowana dla kryształu niespolaryzowanego, staje się bardziej rozmyta pod wpływem pola elektrycznego o natężeniu E = 7 kV/cm oraz przesuwa się w okolice 560 K. Nie dziwią małe wartości Δn, gdyż dwójłomność ta pochodzi od klastrów polarnych znajdujących się w paraelektrycznej matrycy. Dla porównania wartości dwójłomności w fazie ferroelektrycznej (Rys. 16a), które ilustrują przejście do fazy romboedrycznej R3m, są ponad dwa rzędy wyższe.



**Rysunek 15.** Zależność temperaturowa dwójłomności powyżej T<sub>C</sub>. Δn obliczono dla obszaru 25 μm x 30 μm (patrz Rys. 16b) podczas ogrzewania (kolor czerwony) i chłodzenia (kolor niebieski) kryształu PbZr<sub>0,87</sub>Ti<sub>0,13</sub>O<sub>3</sub> (a) niespolaryzowanego oraz (b) pod wpływem pola elektrycznego o natężeniu E = 7 kV/cm [H5]. Zmniejszenie wartości dwójłomności w chłodzeniu, po wygrzaniu kryształu w 670 K, jest kolejnym dowodem na uprządkowanie obszarów polarnych w polu elektrycznym.





**Rysunek 16.** (a) Temperaturowe zmiany dwójłomności  $\Delta n$  obliczono dla obszaru  $25 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ , zaznaczonego czerwonymi konturami na mapach (b), podczas ogrzewania kryształu  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$ . Anomalia w 377 K odpowiada przejściu fazowemu między dwoma fazami ferroelektrycznymi. (b) Przykład zarejestrowanych map dwójłomności  $|\sin\delta|$  oraz orientacji indykatrixy optycznej  $\varphi$  podczas pomiarów optycznych w 540 K świadczy o złożonej strukturze domenowej tego kryształu. Wartościom  $|\sin\delta|$  i  $\varphi$  odpowiadają kolory zgodnie z zamieszczonymi legendami [H5].

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionych w publikacjach H1 – H5 zaliczyć należy:

- zaobserwowanie makroskopowej odpowiedzi piezoelektrycznej powyżej  $T_{\epsilon_{\max}}$ , będącej wynikiem oddziaływania między klastrami polarnymi,
- zaobserwowanie tworzenia się lokalnych mieszanin faz i klastrów polarnych w wyniku wprowadzenia domieszek do podstruktur A i B perowskitu tlenowego,
- stwierdzenie, że trwałość makroskopowego sygnału piezoelektrycznego powyżej  $T_{\epsilon_{\max}}$  zależy od rozmiaru klastrów polarnych,
- potwierdzenie dalszej obecności klastrów polarnych w paraelektrycznej matrycy, nawet powyżej temperatury zaniku makroskopowego zjawiska piezoelektrycznego na podstawie badań lokalnych właściwości optycznych,
- odkrycie dodatkowego przejścia fazowego w kryształach  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$ ,
- potwierdzenie występowania fazy o symetrii jednoskośnej w kryształach  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$ .

❖ **Źródło silnej odpowiedzi piezoelektrycznej w kryształach PZT [H6 i H7]**

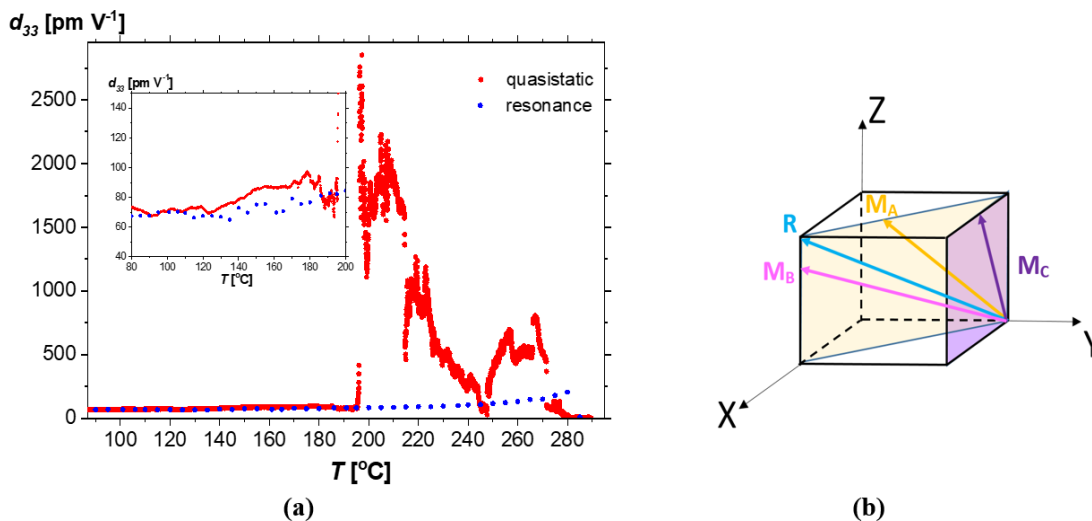
[H6] *Acta Materialia*. 2021;216:117129.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117129>  
 (IF=9,209; wg wykazu MEiN 2021: 200 pkt.)

Ze względu na trudności związane ze wzrostem kryształów PZT nadal istnieje potrzeba eksperymentalnej weryfikacji teoretycznego modelu obrotu wektora polaryzacji w komórce elementarnej o symetrii jednoskośnej. W artykule [H6] opisano bardzo wysoką odpowiedź piezoelektryczną, którą zarejestrowano w nowo odkrytej fazie dla kryształu  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$  [H4, 26, 31], poddanego działaniu silnego pola elektrycznego. Na Rys. 17a pokazano temperaturowe zmiany wartości modułu piezoelektrycznego  $d_{33}(T)$ , uzyskane dwiema różnymi metodami: quasistatyczną (czerwone punkty) oraz dynamiczną (niebieskie punkty). Wartości

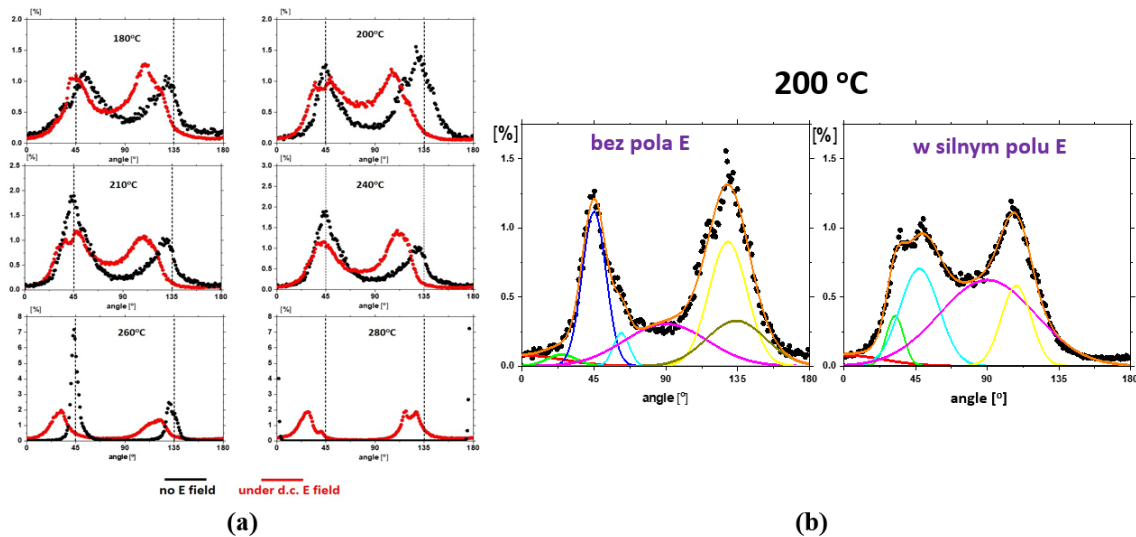


te są zbliżone do siebie tylko w zakresie temperatur poniżej 195 °C. Gdy kryształ został ogrzany powyżej 195 °C, odpowiedź piezoelektryczna kryształu w silnym (czerwone punkty) i słabym (niebieskie punkty) polu elektrycznym znacznie się różnią. Należy mieć na uwadze, że w metodzie rezonansowej mierzymy makroskopową odpowiedź spolaryzowanego kryształu, w którym dla prezentowanej konfiguracji  $d_{33}$ , polaryzacja jest zorientowana średnio w kierunku osi Z, a przykładane pole elektryczne, o niskim natężeniu, z pewnością nie powoduje żadnych ruchów ścian domenowych czy zmian orientacji domen. W przeciwieństwie do metody rezonansowej, technika quasistatyczna [36] daje odpowiedź piezoelektryczną z obszaru kilkudziesięciu mikrometrów kwadratowych i dla znacznie silniejszego pola elektrycznego, które może wpłynąć na ruch struktury domenowej i ścian domenowych kryształu oraz kierunki wektora polaryzacji. Można więc przyjąć, że znaczny wzrost wartości  $d_{33}$  powyżej 195 °C musi być związany ze zmianami kierunku wektora polaryzacji w silnym zewnętrznym polu elektrycznym. Zmiana kierunku wektora polaryzacji jest łatwo realizowana w komórkach elementarnych o symetrii jednoskośnej. Pomiędzy jednoskośnymi symetriami  $M_A$  i  $M_B$  (Rys. 17b), wektor polaryzacji obraca się w jednej płaszczyźnie, a pojawienie się fazy  $M_C$  powoduje, że wektor polaryzacji obraca się w różnych płaszczyznach [58]. Zgodnie z teorią [52], w PZT możliwe są trzy fazy jednoskośne, tzw.  $M_A$ ,  $M_B$  i  $M_C$ , w których wektor polaryzacji leży w płaszczyznach przedstawionych na Rys. 17b. Ponadto nie można wykluczyć dodatkowego wkładu ruchu ścian domenowych w silnym polu elektrycznym [88] do tej odpowiedzi. Ciekawym efektem jest, że moduł  $d_{33}$  może natychmiast osiągnąć ogromną wartość 2500 pm/V, która następnie nieregularnie spada do zera przy zbliżaniu się do 250 °C. Ostatecznie kryształ staje się nieaktywny piezoelektrycznie w temperaturze około 280 °C.

Aby sprawdzić, czy źródłem tego niezwyklego zachowania się właściwości piezoelektrycznych są zmiany kierunku wektora polaryzacji oraz dynamika struktury domenowej, wykonano badania optyczne dla kryształu PZT w nieobecności pola elektrycznego  $E$  oraz poddanego działaniu pola  $E$  (Rys. 18). Takie obserwacje były możliwe przy zastosowaniu, zgłoszonej do opatentowania, wspomnianej uprzednio przystawki do mikroskopu.



**Rysunek 17.** (a) Temperaturowe zmiany modułu piezoelektrycznego  $d_{33}$  w silnym (czerwone punkty) i słabym (niebieskie punkty) polu elektrycznym podczas ogrzewania kryształu  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$ . Wstawka dotyczy przedziału temperaturowego, gdzie przebiegi prawie nie zależą od techniki pomiarowej. Nieregularny przebieg  $d_{33}(T)$  powyżej 200°C świadczy o dominującym wpływie zmian struktury domenowej oraz ruchów ścian domenowych na odpowiedź piezoelektryczną. (b) Kierunki wektora polaryzacji w fazach jednoskośnych  $M_A$ ,  $M_B$  i  $M_C$  oraz romboedrycznej R [H6].

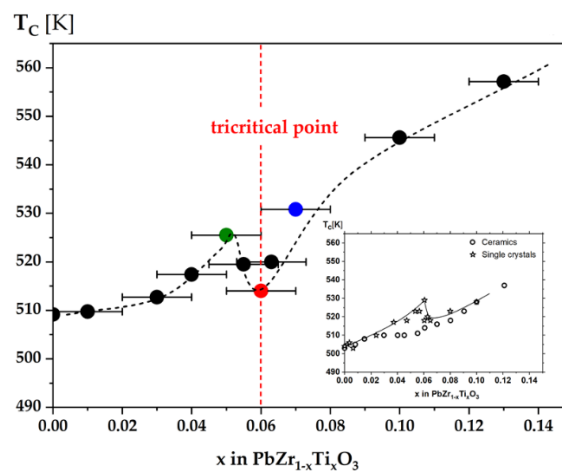


**Rysunek 18.** (a) Porównanie populacji orientacji indyktrisy optycznej dla kryształu  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$  bez działania pola elektrycznego (czarne punkty) oraz pod wpływem pola  $E=7\text{ kV/cm}$  (czerwone punkty) dla wybranych temperatur (b) Przykład dopasowania histogramów rozkładem Gaussa w  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , ukazujący wpływ pola  $E$  na zmianę populacji domen. W silnym polu  $E$  nie ma linii odpowiadającej wartościom kąta  $45^\circ$  (niebieska linia) i  $135^\circ$  (ciemnożółta linia), które są charakterystyczne dla symetrii R [58, 89] [H6].

[H7] *Materials*. 2022;15(19):6708.  
<https://doi.org/10.3390/ma15196708>

(IF=3,748; wg wykazu MEiN 2021r. 140 pkt.) artykuł napisany na zaproszenie Edytora czasopisma

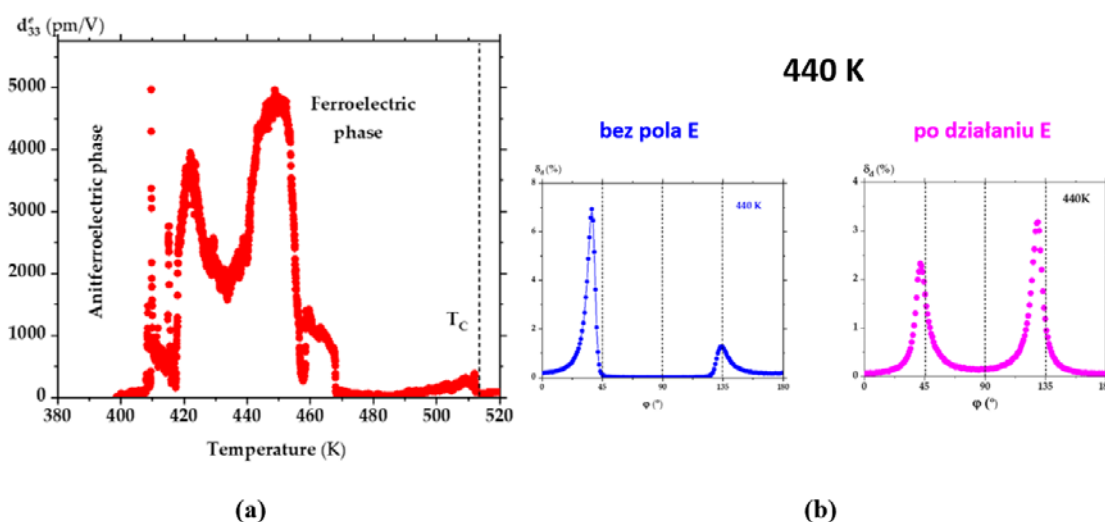
W pracy [H7] potwierdzono, że diagram fazowy dla kryształów  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , z niską zawartością Ti, różni się od tego zaproponowanego dla ceramik [10, 29], a zwłaszcza dla składów z zakresu, tzw. punktu trójkrytycznego (Rys. 19). Otrzymana dla kryształów PZT zależność temperatur przejścia do fazy paraelektrycznej  $T_C$ , w odniesieniu do zawartości tytanu, jest podobna do tej przedstawionej w pracy [29] (patrz wstawka na Rys. 19). Podobnie jak we wspomnianej pracy, pokazano istnienie lokalnego ekstremum dla kryształu PZT z zawartością tytanu  $x = 0,06$ .



**Rysunek 19.** Zależność punktu przemiany fazowej  $T_C$  od zawartości  $x$  tytanu dla kryształów PZT z  $0 \leq x \leq 0,13$ . Jako  $T_C$  przyjęto temperaturę, w której obserwowano zanik struktury domenowej oraz lokalne maksimum przenikalności dielektrycznej podczas przejścia z fazy romboedrycznej do fazy regularnej. Wstawka na wykresie, to Rysunek 11 z pracy [29] [H7].

Kolejną interesującą właściwością, zarejestrowaną dla kryształu  $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$  z okolic punktu trójkrytycznego, jest bardzo duża wartość modułu piezoelektrycznego powyżej 400 K, sięgająca 5000 pm/V (Rys. 20a). Podobnie jak w poprzedniej pracy [H6], aby poznać źródło tak silnej piezoelektryczności, wykonano badania optyczne dla kryształu nie poddanego działaniu pola elektrycznego E oraz po działaniu tego pola. Gwałtowny skok przebiegu  $d_{33}^e(T)$ , po przejściu z fazy antyferroelektrycznej (AFE) do ferroelektrycznej (FE), związany jest z nagłą zmianą złożonej struktury domenowej. Analiza populacji domen (Rys. 20b) dowiodła, że współlistnienie domen o różnych symetriach i ich zachowanie w silnym polu E, generują bardzo wysoką odpowiedź piezoelektryczną w fazie FE tego kryształu. Jak pokazano na rysunku 20b, w interesującym zakresie temperatur, w kryształach nie poddanych działaniu pola E, występują głównie domeny romboedryczne ( $\varphi = 135^\circ$ ) i jednoskośne ( $\varphi \leq 45^\circ$  i  $\varphi \geq 135^\circ$ ) [58]. Po działaniu na kryształ pola E, większość domen jest reprezentowana przez symetrię jednoskośną ( $\varphi < 45^\circ$  i  $\varphi < 135^\circ$ ).

Dla opisanego wyżej kryształu, podobnie jak w przypadku  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$  [H6] widać, że ogromnemu efektowi piezoelektrycznemu towarzyszy obecność domen z symetrią jednoskośną [58]. Istotnym osiągnięciem jest to, że zarejestrowane wartości współczynnika piezoelektrycznego dla kryształu PZT są dwukrotnie wyższe od obserwowanych do tej pory w kryształach relaksorów PZN-PT [90–92].



**Rysunek 20.** (a) Silny efekt piezoelektryczny zarejestrowany metodą quasistatyczną podczas ogrzewania kryształu  $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$ . Widoczny gwałtowny skok wartości  $d_{33}^e$ , po przejściu z fazy AFE do FE. (b) Porównanie wpływu pola elektrycznego na rozkład orientacji (populację) domen  $\delta_d$  obecnych w tym kryształach w temperaturze 440 K, gdzie zaobserwowano silne właściwości piezoelektryczne. Widać wyraźnie, że działanie pola E zmienia histogramy, generując większą liczbę domen o symetrii jednoskośnej [H7].

Najważniejszymi osiągnięciami przedstawionymi w publikacjach H6 oraz H7 są:

- zarejestrowanie silnej odpowiedzi piezoelektrycznej w kryształach PZT z niską zawartością tytanu, tj.  $x=0,13$  oraz z obszaru punktu trójkrytycznego  $x=0,05$ ,
- określenie źródła silnej odpowiedzi piezoelektrycznej w kryształach PZT, związanej z istnieniem domen o symetrii jednoskośnej i możliwością obrotu wektora polaryzacji w perowskitowej komórce elementarnej.

❖ *Odkrycie właściwości magnetycznych w kryształach PZT [H8]*

[H8] *Journal of Materials Chemistry C*. 2019;7(36):11085-9.

<https://doi.org/10.1039/c9tc03710a>

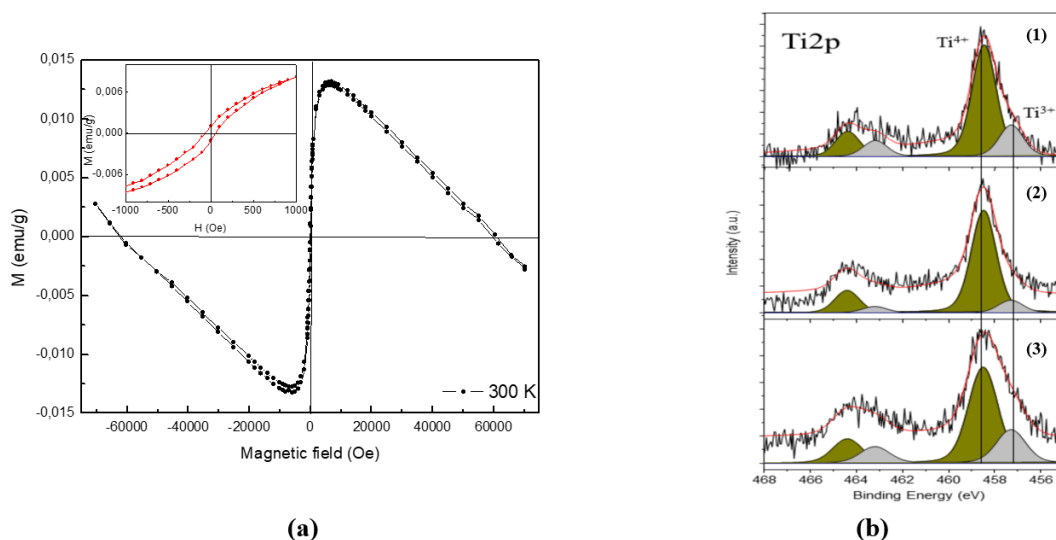
(IF=8,067; wg wykazu MEiN 2021: 140 pkt.)

W pracy [H8] opisano zaobserwowaną po raz pierwszy pętlę histerezy ferromagnetycznej (Rys. 21a) w temperaturze pokojowej dla kryształów  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , w którym średnią zawartość tytanu  $x=0,10$  określono z badań XPS. Jednocześnie nie stwierdzono obecności zanieczyszczeń magnetycznych. Pokazano natomiast, że w objętości kryształów występują stany  $\text{Ti}^{3+}$  oraz niedobór tlenu i ołowiu. Oznacza to, że badane kryształy PZT nie były jednorodnie stechiometrycznie.

Wcześniej właściwości magnetyczne obserwowano tylko w kompozytach [93–95] lub cienkich warstwach zawierających PZT [96–98]. W literaturze nie było jednak informacji na temat ferromagnetycznych (FM) właściwości roztworów stałych PZT. Występowanie właściwości FM powiązано z obecnością wyżej wspomnianych luk tlenowych i/lub niższym stopniem utlenienia tytanu (Rys. 21b), tzn.  $\text{Ti}^{3+}$ . Badania potwierdziły teoretyczne obliczenia dotyczące ferromagnetyzmu generowanego przez defekty w perowskitach tlenowych [99–101]. Ze względu na niedobór jonów tlenu w kryształach nastąpiła zmiana stanów walencyjnych tytanu od  $\text{Ti}^{4+}$  do  $\text{Ti}^{3+}$  oraz cyrkonu od  $\text{Zr}^{4+}$  do  $\text{Zr}^{3+}$ . W konsekwencji zmian wartościowości Ti i Zr mogą pojawić się stany  $\text{Pb}^{4+}$  w miejscu  $\text{Pb}^{2+}$ . Ponadto, luki tytanowe mogą także być równoważone przez luki tlenowe.

Aby upewnić się, że obecność FM w kryształach PZT nie jest fałszywym efektem, dodatkowo zbadano właściwości magnetyczne  $\text{PbZrO}_3$ , który jest jednym z komponentów tych roztworów stałych. Wybrano ten materiał, ponieważ zawiera podobne defekty w podstrukturach Pb i O (trudno ich uniknąć podczas procesu technologicznego), natomiast nie zawiera tytanu, a tym bardziej stanu  $\text{Ti}^{3+}$ . Pomiar magnetyczny wykazały, że  $\text{PbZrO}_3$  jest diamagnetyczny w całym badanym zakresie. W ten sposób dowiedziono, że rola tytanu jest kluczowa, a zaobserwowany ferromagnetyzm pochodzi głównie od stanu  $\text{Ti}^{3+}$ . Na Rysunku 21b widać, że po przełamaniu kryształu w komorze próżniowej (proces nr (1)), w miarę upływu czasu, następuje nasycenie dodatkowych stanów Ti 2p zlokalizowanych przy 457,3 eV (proces nr (2)), które można przypisać stanowi  $\text{Ti}^{3+}$ . Warto zwrócić uwagę, że odtworzenie stanu  $\text{Ti}^{3+}$  uzyskuje się poprzez redukcję kryształu (proces (3)). Porównując linie dla procesów (1) i (2) na Rys. 21b, widać, że intensywność linii  $\text{Ti}^{3+}$  zmniejsza się w czasie, co wskazuje na zapelnianie się luk tlenowych i przejście ze stanu  $\text{Ti}^{3+}$  do stanu  $\text{Ti}^{4+}$ . Podobny scenariusz zaobserwowano w  $\text{SrTiO}_3$  [102].

Jednoczesne występowanie właściwości ferroelektrycznych i ferromagnetycznych w tym „słynnym” piezoelektrycznym perowskicie, bez żadnej domieszki magnetycznej, czyni go multiferroikiem, bardzo obiecującym w zastosowaniach praktycznych. Konsekwencją opublikowania tego odkrycia było zaproszenie na wygłoszenie wykładu podczas konferencji 2<sup>nd</sup> Global Conference on Magnetism and Magnetic Materials w Rzymie w 2019 roku.



**Rysunek 21.** Właściwości magnetyczne zdefektowanych kryształów PZT (a) Pętla histerezy magnetycznej, zarejestrowana w temperaturze pokojowej; pętla w powiększeniu na wstawce. (b) Linia tytanu 2p mierzona w temperaturze pokojowej dla przełomu kryształu (1), po 6 godzinach przebywania w komorze próżniowej  $10^{-9}$  Tr (2), po redukcji przez 1 minutę przy użyciu wiązki jonów  $\text{Ar}^+$  o energii 1 keV (3) [H8].

Najważniejszymi osiągnięciami przedstawionymi w tej publikacji są:

- odkrycie właściwości ferromagnetycznych w samoistnie zdefektowanych kryształach PZT oraz zakwalifikowanie ich do multiferroików,
- eksperymentalne potwierdzenie teorii dotyczącej generowania ferromagnetyzmu przez defekty w perowskitach tlenowych,
- potwierdzenie, że stany  $\text{Ti}^{3+}$  są głównym źródłem ferromagnetyzmu w perowskitach tlenowych.

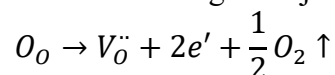
❖ *Przejście izolator - metal w ceramice PZT wywołane efuzją jonów tlenu pod wpływem pola elektrycznego i niskiego ciśnienia parcjalnego tlenu* [H9]

[H9] *Molecules*, 28, 9 (2023), 3652.

<https://doi.org/10.3390/molecules28093652>

(IF=4,927; wg wykazu MEiN 2021r. 140 pkt.) artykuł napisany na zaproszenie Edytora czasopisma

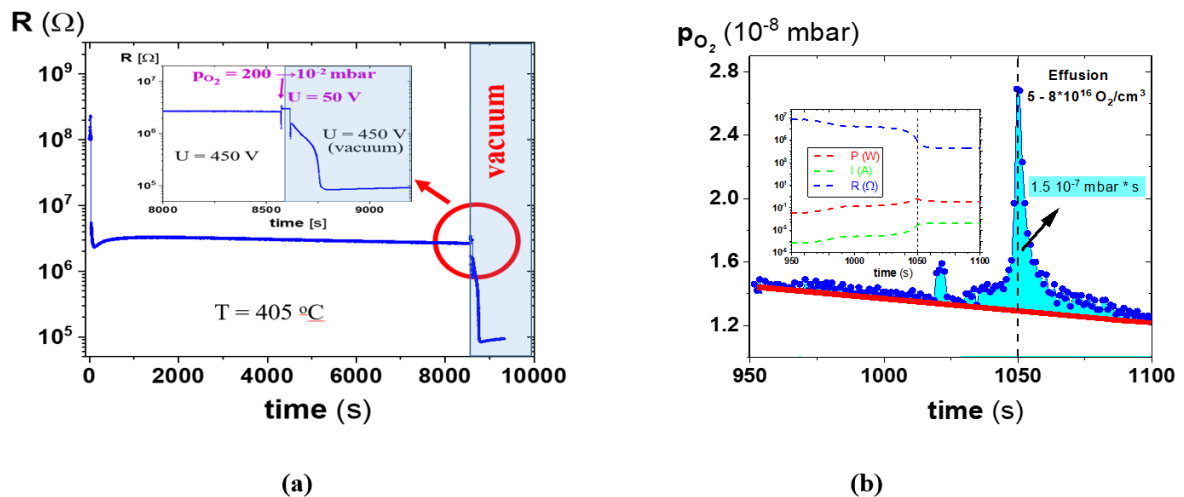
W pracy [H9] opisano zmiany oporności ceramiki PZT (Rys. 22a), znanej pod komercyjną nazwą PIC 151, po procesie elektro-degradacji (ED). Modyfikacja materiału, polegająca na efuzji tlenu z ceramiki PZT, pozwala zaklasyfikować proces ED do chemicznej reakcji redukcji (odtleniania), zgodnej z poniższym równaniem wg notacji Kröegera-Vinka [103]:



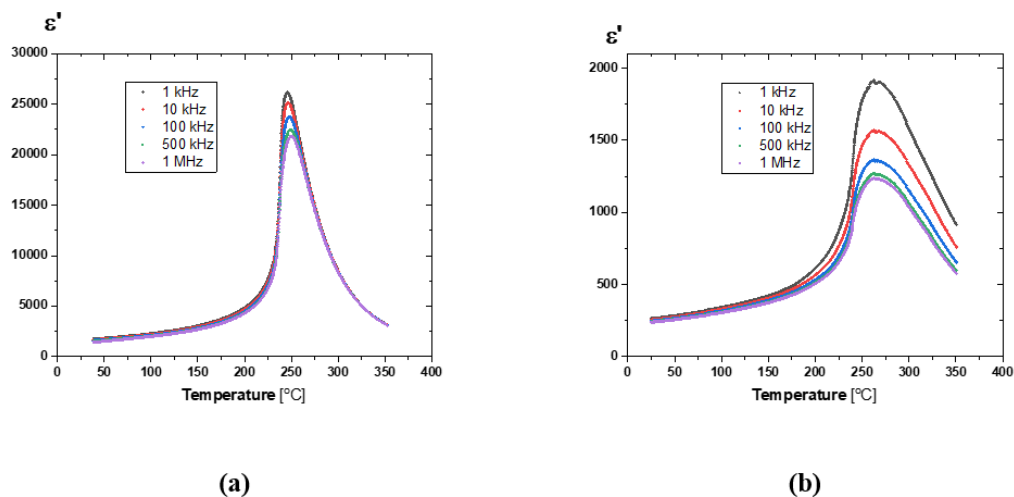
Stosunkowo mała ilość tlenu usunięta z ceramiki (Rys. 22b) sugeruje, że w rzeczywistości ucieczka tlenu nastąpiła nie z całej objętości ceramiki, ale ograniczyła się jedynie do rdzenia dyslokacji. Z chemicznego punktu widzenia, po usunięciu tlenu dyslokacje mają inny skład, który sprzyja wzrostowi przewodnictwa. Innymi słowy wpływ tlenu podczas procesu ED spowodował powstanie przewodzących włókien (z *ang. filaments*) w ceramice, a w konsekwencji do pojawienia się przejścia izolator - metal.



Pokazano, że proces ED obniżył wartość przenikalności elektrycznej, zmienił kształt zależności  $\epsilon'(T)$  dla ceramiki PIC151 (Rys. 23) oraz spowodował zmianę jej koloru (Rys. 24 a–b), znaną jako elektro-barwienie [104]. Dodatkowo widma Ramana dla punktów, o różnym stopniu zdefektowania podczas ED (Rys. 24c), mają wyraźnie inne natężenia piku centralnego oraz linii ramanowskich z zakresu  $200\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ . Jest to wymowny dowód modyfikacji struktury materiału po procesie ED.



**Rysunek 22.** Elektro-redukcja ceramiki PZT w warunkach próżni, przy przyłożonym napięciu do próbki 450 V (a) Próżnia spowodowała szybki postęp procesu ED, który objawia się spadkiem rezystancji R; wstawka pokazuje powiększony fragment zaznaczony czerwonym kółkiem. (b) Efuzja tlenu z próbki w obszarze najintensywniejszego przebiegu procesu ED; wstawka pokazuje jednoczesny pomiar rezystancji R, prądu I oraz mocy rozpraszania P [H9].

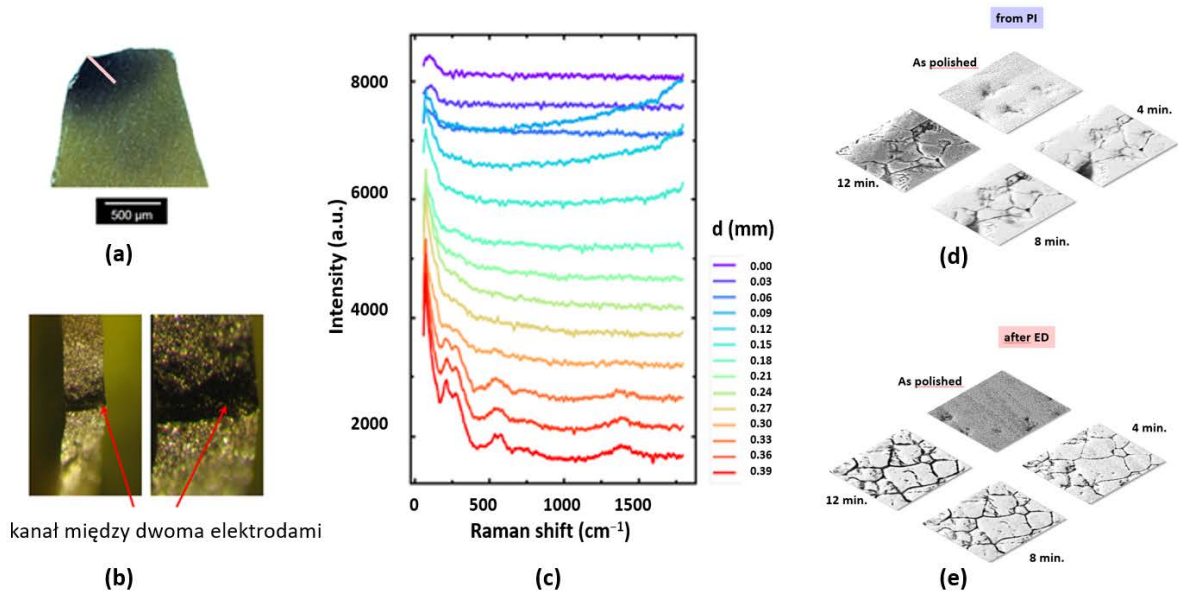


**Rysunek 23.** Zmiany kształtu zależności  $\epsilon'(T)$  przed (a) i po (b) procesie ED ceramiki PIC 151 [H9].

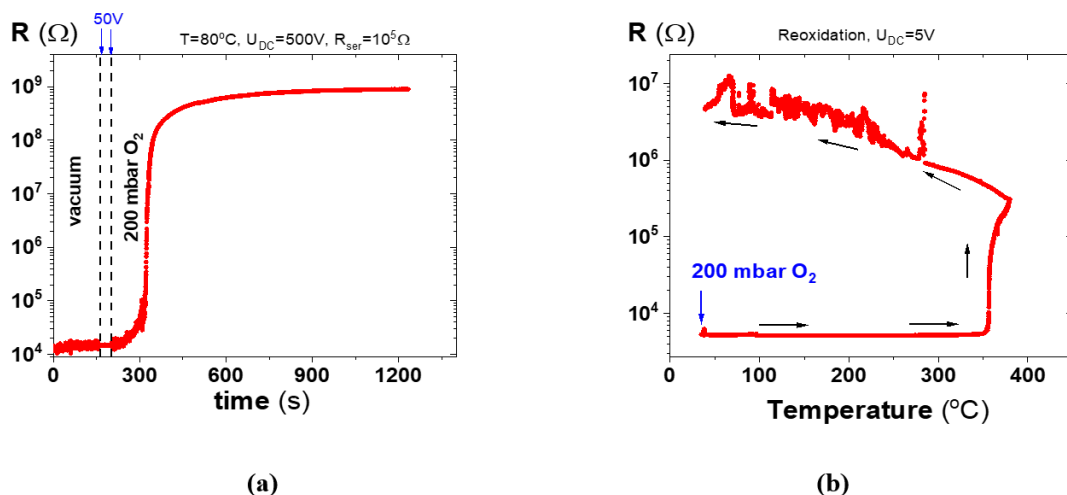
Trawienie chemiczne pozwala na bardzo precyzyjne badanie lokalizacji dyslokacji [105]. Jamki trawienia, obserwowane za pomocą SEM (Rys. 24 d–e), pokazują lokalizację przewodzących włókien i potwierdzają, że leżą one wzdłuż dyslokacji w granicach między ziarnami ceramiki. Głębsze jamki trawienia, które odpowiadają większemu stężeniu luk



tlenowych [106, 107], zaobserwowano w ceramice poddanej ED po dłuższym czasie trawienia (Rys. 24f). Trawienie chemiczne jest znacznie skuteczniejsze w obszarach z lokalnie zachwianą stechiometrią struktury perowskitu i dlatego jamki trawienia są najwyraźniejsze w granicach ziaren ceramiki PZT po ED.



**Rysunek 24.** (a) Powierzchnia ceramiki PZT zdegradowanej elektrycznie po usunięciu elektrody - obraz z mikroskopu optycznego; (b) Kanał przewodzący między dwiema elektrodami - ciemna część widoczna po przełamaniu zdegradowanej ceramiki; (c) Widma Ramana dla różnych punktów, leżących w odległości  $d$  wzdłuż jasnej linii zaznaczonej na rysunku (a); porównanie jamek trawienia na polerowanej powierzchni ceramiki: (d) od producenta bez ED oraz (e) po procesie ED [H9].



**Rysunek 25.** Proces "samonaprawy" zdegradowanej elektrycznie ceramiki PZT, obserwowany poprzez pomiar zmian rezystancji podczas (a) nagłej zmiany aktywności tlenu, od  $10^{-2}$  do 200 mbar w temperaturze 80 °C i przyłożeniu do próbki napięcia 500 V oraz (b) zmian temperatury próbki będącej w atmosferze tlenowej o ciśnieniu 200 mbar i poddanej działaniu niskiego napięcia 5 V [H9].

Ciekawym z praktycznego punktu widzenia jest, że utlenianie degradowanej elektrycznie ceramiki prowadzi do odwrócenia przejścia izolator - metal. Udowodniono, że przez proces ponownego utleniania, materiał może być ponownie przełączony do stanu izolatora. Efekt ten przedstawiono dla dwóch różnych warunków utlenienia, pokazanych na Rys. 25. Okazuje się, że elektrycznie wymuszone utlenianie ceramiki (Rys. 25a) działa skuteczniej niż termicznie stymulowane wprowadzanie tlenu do ceramiki zanurzonej w atmosferze tlenu o wysokim ciśnieniu (Rys. 25b).

Najważniejszymi osiągnięciami przedstawionymi w tej publikacji są:

- modyfikacja struktury ceramiki PZT poprzez efuzję tlenu, prowadząca do przejścia izolator – metal,
- określenie metod przywrócenia materiałowi właściwości izolatora,
- scharakteryzowanie zmian właściwości fizycznych zachodzących w ceramice PZT po procesie degradacji elektrycznej.

#### 4.2.6 Podsumowanie rozprawy habilitacyjnej.

Przedstawiony cykl publikacji opisuje wpływ modyfikacji struktury kryształów oraz ceramiek PZT na ich właściwości ferroiczne. Do najważniejszych osiągnięć rozprawy habilitacyjnej należy zaliczyć:

- udowodnienie polarności obszarów z lokalnie zaburzoną symetrią powyżej  $T_C$ , przez obserwację zjawiska piezoelektrycznego i dwójłomności,
- odkrycie niezwykle silnej piezoelektryczności w kryształach PZT z niską zawartością tytanu oraz opisanie źródła jej występowania,
- odkrycie właściwości ferromagnetycznych w zdefektowanych kryształach PZT,
- zbadanie mechanizmów fizyko-chemicznych przejścia izolator-metal w ceramice PZT, występującego wskutek efuzji jonów tlenu podczas długotrwałego działania pola elektrycznego w warunkach próżni (elektro-degradacji),
- opracowanie techniki przywracania („samo-naprawy”) właściwości ferroelektrycznych ceramiki po elektro-degradacji.

#### 4.2.7 Literatura

1. Marino, A.; Genchi, G. G.; Mattoli, V.; Ciofani, G. Piezoelectric nanotransducers: The future of neural stimulation. *Nano Today* **2017**, *14*, 9-12.
2. Dong, Q.; Ishima, T.; Kawashima, H.; Long, W. A study on the spray characteristics of a piezo pintle-type injector for DI gasoline engines. *Journal of Mechanical Science and Technology* **2013**, *27*, 1981-1993.
3. Sato, H.; Shimojo, Y.; Sekiya, T. Application of Metal Core-Piezoelectric Fiber-Embedment in CFRP. In *Proceedings of the 8th Japanese-European Symposium on Composite Materials*, 2003; Vol. 9, pp 257-264.
4. Wersing, W.; Heywang, W.; Beige, H.; Thomann, H. Piezoelectricity. Berlin: Springer-Verlag: 2008.
5. Johnson, M. A. Exploring the cantilever: teaching tools for atomic force microscopy. *European Journal of Physics* **2020**, *41* (4), 045807.
6. Chorsi, M. T.; Curry, E. J.; Chorsi, H. T.; Das, R.; Baroody, J.; Purohit, P. K.; Ilies, H.; Nguyen, T. D. Piezoelectric biomaterials for sensors and actuators. *Advanced Materials* **2019**, *31* (1), 1802084.
7. Zhang, N.; Yokota, H.; Glazer, A.; Ren, Z.; Keen, D.; Keeble, D.; Thomas, P.; Ye, Z.-G. The missing boundary in the phase diagram of  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ . *Nature communications* **2014**, *5* (1), 1-9.
8. Khalili, M.; Biten, A. B.; Vishwakarma, G.; Ahmed, S.; Papagiannakis, A. Electro-mechanical characterization of a piezoelectric energy harvester. *Applied Energy* **2019**, *253*, 113585.
9. Yoshimura, T.; Miyabuchi, H.; Murakami, S.; Ashida, A.; Fujimura, N. Characterization of direct piezoelectric properties for vibration energy harvesting. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2011; IOP Publishing: Vol. 18, p 092026.

10. Jaffe, B.; Cook, W.; Jaffe, H. The piezoelectric effect in ceramics. *Piezoelectric ceramics* **1971**, 7-21.
11. Jaffe, H. Properties of ferro-electric ceramics in the lead-titanate zirconate system. *Proceedings of the IEE-Part B: Electronic and Communication Engineering* **1962**, 22 (109), 351-354.
12. Sawaguchi, E. Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$ . *Journal of the physical society of Japan* **1953**, 8 (5), 615-629.
13. Zhou, D.; Kamlah, M.; Munz, D. Effects of uniaxial prestress on the ferroelectric hysteretic response of soft PZT. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, 25 (4), 425-432.
14. Koduri, R.; Hermosilla, L. S. Effect of Ba on ferroelectric and piezoelectric properties of the PLZT (1.2/55/45) system. *physica status solidi (a)* **2006**, 203 (8), 2119-2127.
15. Horchidan, N.; Ciomaga, C.; Frunza, R.; Capiiani, C.; Galassi, C.; Mitoseriu, L. A comparative study of hard/soft PZT-based ceramic composites. *Ceramics International* **2016**, 42 (7), 9125-9132.
16. Tanasoiu, C.; Dimitriu, E.; Miclea, C. Effect of Nb, Li doping on structure and piezoelectric properties of PZT type ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **1999**, 19 (6-7), 1187-1190.
17. Szeremeta, A. Z.; Lazar, I.; Molak, A.; Gruszka, I.; Koperski, J.; Soszyński, A.; Kajewski, D. Improved piezoelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$  ceramics doped with non-polar bismuth manganite. *Ceramics International* **2019**, 45 (15), 18363-18370.
18. Franke, I.; Roleder, K.; Klimontko, J.; Ratuszna, A.; Soszyński, A. Anomalous piezoelectric and elastic properties of a tetragonal PZT ceramic near morphotropic phase boundary. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2005**, 38 (5), 749.
19. Wang, Y.; Fu, N.; Fu, Z.; Lu, X.; Liao, X.; Wang, H.; Qin, S. A Semi-Automatic Coupling Geophone for Tunnel Seismic Detection. *Sensors* **2019**, 19 (17), 3734.
20. Wang, H.; Yang, H.; Jiang, H.; Chen, Z.; Feng, P. X.-L.; Xie, H. A multi-frequency PMUT array based on ceramic PZT for endoscopic photoacoustic imaging. In *2021 21st International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers)*, 2021; IEEE: pp 30-33.
21. Ramanathan, S.; Varadan, V. V.; Varadan, V. K. Deicing of helicopter blades using piezoelectric actuators. In *Smart Structures and Materials 2000: Smart Electronics and MEMS*, 2000; SPIE: Vol. 3990, pp 281-292.
22. Kim, M.; Yun, K.-S. Helical piezoelectric energy harvester and its application to energy harvesting garments. *Micromachines* **2017**, 8 (4), 115.
23. Bussmann-Holder, A.; Beige, H.; Völkel, G. Precursor effects, broken local symmetry, and coexistence of order-disorder and displacive dynamics in perovskite ferroelectrics. *Physical Review B* **2009**, 79 (18), 184111.
24. Wojtyniak, M.; Szot, K.; Wrzalik, R.; Rodenbücher, C.; Roth, G.; Waser, R. Electro-degradation and resistive switching of Fe-doped  $\text{SrTiO}_3$  single crystal. *Journal of Applied Physics* **2013**, 113 (8), 083713.
25. Noheda, B.; Gonzalo, J.; Cross, L.; Guo, R.; Park, S.-E.; Cox, D.; Shirane, G. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ . *Physical Review B* **2000**, 61 (13), 8687.
26. Cordero, F.; Trequattrini, F.; Craciun, F.; Galassi, C. Merging of the polar and tilt instability lines near the respective morphotropic phase boundaries of  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . *Physical Review B* **2013**, 87 (9), 094108.
27. Bellaiche, L.; García, A.; Vanderbilt, D. Electric-field induced polarization paths in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  alloys. *Physical Review B* **2001**, 64 (6), 060103.
28. Damjanovic, D. Contributions to the piezoelectric effect in ferroelectric single crystals and ceramics. *Journal of the American Ceramic society* **2005**, 88 (10), 2663-2676.
29. Whatmore, R.; Clarke, R.; Glazer, A. Tricritical behaviour in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  solid solutions. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1978**, 11 (14), 3089.
30. Xie, Y. Synthesis and characterization of piezo-/ferroelectric lead zirconate-titanate (PZT) single crystals and related ternary ceramics. **2013**.
31. Cordero, F.; Trequattrini, F.; Craciun, F.; Galassi, C. Octahedral tilting, monoclinic phase and the phase diagram of PZT. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2011**, 23 (41), 415901.
32. Piticescu, R. M.; Mitoseriu, L.; Viviani, M.; Poladian, V. M. Preparation and characterisation of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.975}\text{Nb}_{0.025}\text{O}_3$  ceramics: modelling the device. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, 25 (12), 2491-2494.
33. Bauer, A.; Bühling, D.; Gesemann, H. J.; Helke, G.; Schreckenbach, W. Technologie und anwendungen von ferroelektrika, **1976**, Leipzig
34. Franke, I.; Roleder, K.; Miga, S.; Maillard, A.; Kugel, G. Determination of the Elastic Properties of a  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Single Crystal from the Piezoelectric Resonance. *Ferroelectrics* **2002**, 273 (1), 285-290.
35. Roleder, K.; Franke, I.; Glazer, A.; Thomas, P.; Miga, S.; Suchanicz, J. The piezoelectric effect in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, 14 (21), 5399.
36. Roleder, K. Measurement of the high-temperature electrostrictive properties of ferroelectrics. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **1983**, 16 (12), 1157.

37. Rodríguez-Carvajal, J. Recent developments of the program FULLPROF, in commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter, 2001, 26, 12–19.
38. Geday, M. A.; Kaminsky, W.; Lewis, J.; Glazer, A. Images of absolute retardance L. Deltan, using the rotating polariser method. *Journal of microscopy* **2000**, *198* (1), 1-9.
39. Glazer, A.; Lewis, J.; Kaminsky, W. An automatic optical imaging system for birefringent media. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1996**, *452* (1955), 2751-2765.
40. Ko, J.-H.; Jeong, M.-S.; Lee, B. W.; Kim, J. H.; Ko, Y. H.; Kim, K. J.; Kim, T. H.; Kojima, S.; Ahart, M. Pressure dependence of acoustic properties of liquid ethanol by using high-pressure Brillouin spectroscopy. *Korean Journal of Optics and Photonics* **2013**, *24* (5), 279-286.
41. Oh, S. H.; Cho, B. J.; Jeong, M. S.; Ko, J.-H. Evaluation of the isothermal curing process of UV-cured resin in terms of elasticity studied through micro-Brillouin light scattering. *Journal of Information Display* **2016**, *17* (2), 87-91.
42. Wu, Z.; Cohen, R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B* **2006**, *73* (23), 235116.
43. Rahmanizadeh, K.; Wortmann, D.; Bihlmayer, G.; Blügel, S. Charge and orbital order at head-to-head domain walls in PbTiO<sub>3</sub>. *Physical Review B* **2014**, *90* (11), 115104.
44. Tagantsev, A.; Vaideeswaran, K.; Vakhrushev, S.; Filimonov, A.; Burkovsky, R.; Shaganov, A.; Andronikova, D.; Rudskoy, A.; Baron, A.; Uchiyama, H. The origin of antiferroelectricity in PbZrO<sub>3</sub>. *Nature communications* **2013**, *4* (1), 1-8.
45. Shirane, G.; Sawaguchi, E.; Takeda, A. On the phase transition in lead zirconate. *Physical Review* **1950**, *80* (3), 485.
46. Nye, J. F. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*; Oxford university press, 1985.
47. Jaffe, B.; Roth, R.; Marzullo, S. Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics. *Journal of Applied Physics* **1954**, *25* (6), 809-810.
48. Jaffe, B.; Roth, R.; Marzullo, S. Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate-lead zirconate-lead oxide: tin oxide and lead titanate-lead hafnate. *Journal of research of the National Bureau of Standards* **1955**, *55* (5), 239-254.
49. Noheda, B.; Cox, D.; Shirane, G.; Park, S.-E.; Cross, L.; Zhong, Z. Polarization rotation via a monoclinic phase in the piezoelectric 92% PbZn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> - 8% PbTiO<sub>3</sub>. *Physical Review Letters* **2001**, *86* (17), 3891.
50. Guo, R.; Cross, L.; Park, S.; Noheda, B.; Cox, D.; Shirane, G. Origin of the high piezoelectric response in PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. *Physical Review Letters* **2000**, *84* (23), 5423.
51. Choe, H.; Bieker, J.; Zhang, N.; Glazer, A. M.; Thomas, P. A.; Gorfman, S. Monoclinic distortion, polarization rotation and piezoelectricity in the ferroelectric Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>. *IUCrJ* **2018**, *5* (4), 417-427.
52. Vanderbilt, D.; Cohen, M. H. Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory. *Physical Review B* **2001**, *63* (9), 094108.
53. Fu, H.; Cohen, R. E. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics. *Nature* **2000**, *403* (6767), 281-283.
54. Burkovsky, R.; Bronwald, Y. A.; Filimonov, A.; Rudskoy, A.; Chernyshov, D.; Bosak, A.; Hlinka, J.; Long, X.; Ye, Z.-G.; Vakhrushev, S. Structural heterogeneity and diffuse scattering in morphotropic lead zirconate-titanate single crystals. *Physical Review Letters* **2012**, *109* (9), 097603.
55. Phelan, D.; Long, X.; Xie, Y.; Ye, Z.-G.; Glazer, A.; Yokota, H.; Thomas, P.; Gehring, P. M. Single crystal study of competing rhombohedral and monoclinic order in lead zirconate titanate. *Physical review letters* **2010**, *105* (20), 207601.
56. Gorfman, S.; Keeble, D.; Glazer, A.; Long, X.; Xie, Y.; Ye, Z.-G.; Collins, S.; Thomas, P. High-resolution x-ray diffraction study of single crystals of lead zirconate titanate. *Physical Review B* **2011**, *84* (2), 020102.
57. Frantti, J.; Fujioka, Y.; Puzos, A.; Xie, Y.; Ye, Z.-G.; Glazer, A. A statistical model approximation for perovskite solid-solutions: A Raman study of lead-zirconate-titanate single crystal. *Journal of Applied Physics* **2013**, *113* (17), 174104.
58. Bokov, A.; Long, X.; Ye, Z.-G. Optically isotropic and monoclinic ferroelectric phases in PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (PZT) single crystals near morphotropic phase boundary. *Physical Review B* **2010**, *81* (17), 172103.
59. Wang, J. *Multiferroic materials: Properties, techniques, and applications*; CRC Press, 2016.
60. Scott, J.; Dawber, M. Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics. *Applied Physics Letters* **2000**, *76* (25), 3801-3803.
61. Lou, X.; Hu, X.; Zhang, M.; Morrison, F.; Redfern, S.; Scott, J. Phase separation in lead zirconate titanate and bismuth titanate during electrical shorting and fatigue. *Journal of applied physics* **2006**, *99* (4), 044101.

62. Lou, X. J.; Zhang, M.; Redfern, S. A. T.; Scott, J. F. Fatigue as a local phase decomposition: A switching-induced charge-injection model. *Physical Review B* **2007**, *75* (22).
63. Bouregba, R.; Sama, N.; Soyer, C.; Poullain, G.; Remiens, D. Interface depolarization field as common denominator of fatigue and size effect in  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$  ferroelectric thin film capacitors. *Journal of Applied Physics* **2010**, *107* (10).
64. Dausch, D. E. Ferroelectric polarization fatigue in PZT-based RAINBOWs and bulk ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **1997**, *80* (9), 2355-2360.
65. Grossmann, M.; Bolten, D.; Lohse, O.; Boettger, U.; Waser, R.; Tiedke, S. Correlation between switching and fatigue in  $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  thin films. *Applied Physics Letters* **2000**, *77* (12), 1894-1896.
66. Scott, J. F.; Araujo, C. A.; Melnick, B. M.; Mcmillan, L. D.; Zuleeg, R. Quantitative Measurement of Space-Charge Effects in Lead Zirconate-Titanate Memories. *Journal of Applied Physics* **1991**, *70* (1), 382-388.
67. Lynch, C.; Yang, W.; Collier, L.; Suo, Z.; McMeeking, R. Electric field induced cracking in ferroelectric ceramics. *Ferroelectrics* **1995**, *166* (1), 11-30.
68. Ujma, Z.; Szymczak, L.; Hańderek, J.; Szot, K.; Penkalla, H. Dielectric and pyroelectric properties of Nb-doped  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.92}\text{Ti}_{0.08})\text{O}_3$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2000**, *20* (7), 1003-1010.
69. Ryu, J.; Choi, J. J.; Kim, H. E. Effect of heating rate on the sintering behavior and the piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84* (4), 902-904.
70. Michel, C.; Moreau, J.-M.; Achenbach, G. D.; Gerson, R.; James, W. J. Atomic structures of two rhombohedral ferroelectric phases in the  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  solid solution series. *Solid State Communications* **1969**, *7* (12), 865-868.
71. Glazer, A.; Mabud, S.; Clarke, R. Powder profile refinement of lead zirconate titanate at several temperatures. I.  $\text{PbZr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ . *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1978**, *34* (4), 1060-1065.
72. Noheda, B.; Cox, D.; Shirane, G.; Guo, R.; Jones, B.; Cross, L. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . *Physical Review B* **2000**, *63* (1), 014103.
73. Glazer, A.; Thomas, P.; Baba-Kishi, K.; Pang, G.; Tai, C. Influence of short-range and long-range order on the evolution of the morphotropic phase boundary in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . *Physical Review B* **2004**, *70* (18), 184123.
74. Fu, H.; Gülsen, O. Piezoelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ : Interplay of atomic ordering, ferroelectric soft modes, and pressure. *Physical Review B* **2002**, *66* (21), 214114.
75. Shirane, G.; Axe, J.; Harada, J.; Linz, A. Inelastic Neutron Scattering from Single-Domain  $\text{BaTiO}_3$ . *Physical Review B* **1970**, *2* (9), 3651.
76. Rehwald, W. The study of structural phase transitions by means of ultrasonic experiments. *Advances in Physics* **1973**, *22* (6), 721-755.
77. Ahmed, F. S.; Taibi, K.; Bidault, O.; Geoffroy, N.; Millot, N. Normal and relaxor ferroelectric behavior in the  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *693*, 245-256.
78. Ramam, K.; Lopez, M. Ferroelectric and piezoelectric properties of Ba modified lead zirconium titanate ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2006**, *39* (20), 4466.
79. Thongtha, A.; Wattanawikkam, C.; Bongkarn, T. Phase formation and dielectric properties of  $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  ceramics prepared by the solid-state reaction method. *Phase Transitions* **2011**, *84* (11-12), 952-959.
80. Mir, M.; Mastelaro, V. R.; Neves, P.; Doriguetto, A. C.; Garcia, D.; Lente, M.; Eiras, J. A.; Mascarenhas, Y. P. X-ray powder diffraction structural characterization of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$  ceramic. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **2007**, *63* (5), 713-718.
81. Ujma, Z.; Adamczyk, M.; Hańderek, J. Relaxor properties of  $(\text{Pb}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **1998**, *18* (14), 2201-2207.
82. Bovtun, V.; Porokhonsky, V.; Savinov, M.; Pashkin, A.; Zelezny, V.; Petzelt, J. Broad-band dielectric response of doped incipient ferroelectrics. *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, *24* (6), 1545-1549.
83. Ziębińska, A.; Rytz, D.; Szot, K.; Górný, M.; Roleder, K. Birefringence above  $T_c$  in single crystals of barium titanate. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20* (14), 142202.
84. Oh, S. H.; Ko, J.-H.; Lee, H.-Y.; Lazar, I.; Roleder, K. Precursor phenomena of barium titanate single crystals grown using a solid-state single crystal growth method studied with inelastic Brillouin light scattering and birefringence measurements. *Molecules* **2018**, *23* (12), 3171.
85. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography* **1969**, *2* (2), 65-71.

86. Lee, J. W.; Ko, J.-H.; Roleder, K.; Rytz, D. Complete determination of elastic stiffness coefficients and local symmetry breaking in the paraelectric barium titanate. *Applied Physics Letters* **2019**, *114* (7), 072901.
87. Burns, G.; Dacol, F. Polarization in the cubic phase of BaTiO<sub>3</sub>. *Solid State Communications* **1982**, *42* (1), 9-12.
88. Gorfman, S.; Choe, H.; Zhang, G.; Zhang, N.; Yokota, H.; Glazer, A. M.; Xie, Y.; Dyadkin, V.; Chernyshov, D.; Ye, Z.-G. New method to measure domain-wall motion contribution to piezoelectricity: the case of PbZr<sub>0.65</sub>Ti<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> ferroelectric. *Journal of Applied Crystallography* **2020**, *53* (4), 1039-1050.
89. Gorfman, S.; Glazer, A.; Noguchi, Y.; Miyayama, M.; Luo, H.; Thomas, P. Observation of a low-symmetry phase in Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> crystals by optical birefringence microscopy. *Journal of Applied Crystallography* **2012**, *45* (3), 444-452.
90. Kutnjak, Z.; Petzelt, J.; Blinc, R. The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon. *Nature* **2006**, *441* (7096), 956-959.
91. Park, S.-E.; Shrout, T. R. Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **1997**, *44* (5), 1140-1147.
92. Park, S.-E.; Shrout, T. R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *Journal of applied physics* **1997**, *82* (4), 1804-1811.
93. Wu, H.; Zhou, S.; Li, Y.; Wang, Y.; Pan, F. Multiple modulations of strain-and charge-mediated converse magnetoelectric coupling effects in a STO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au/PZT multiferroic heterostructure. *Applied Physics Letters* **2018**, *113* (10), 102404.
94. Li, Y.-C.; Wu, J.; Pan, H.-Y.; Wang, J.; Wang, G.-H.; Liu, J.-M.; Wan, J.-G. Manipulating the magnetism and resistance state of Mn: ZnO/Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> heterostructured films through electric fields. *Applied Physics Letters* **2018**, *112* (21), 212902.
95. Wu, H.; Zhou, S.; Ji, H.; Li, Y.; Wang, Y. Temperature dependent magnetism modulated by electric fields at the NiFe/PZT interface. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2019**, *482*, 25-30.
96. Mudinepalli, V. R.; Chang, P.-C.; Hsu, C.-C.; Lo, F.-Y.; Chang, H.-W.; Lin, W.-C. Electric-field effects on magnetism of Fe/NCZF/PZT composite thin film. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2017**, *432*, 90-95.
97. Sreelalitha, K.; Thyagarajan, K. Effect of sol temperature on structural, morphological and magnetic properties of PZT thin films on alumina substrate. *Materials Research Express* **2016**, *3* (1), 016403.
98. Kumar, A.; Sharma, G.; Katiyar, R.; Pirc, R.; Blinc, R.; Scott, J. Magnetic control of large room-temperature polarization. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *21* (38), 382204.
99. Raeliarijaona, A.; Fu, H. Ferromagnetism in ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> induced by vacancies: Sensitive dependence on charge state, origin of magnetism, and temperature range of existence. *Physical Review B* **2017**, *96* (14), 144431.
100. Shimada, T.; Uratani, Y.; Kitamura, T. Vacancy-driven ferromagnetism in ferroelectric PbTiO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters* **2012**, *100* (16), 162901.
101. Xu, T.; Shimada, T.; Araki, Y.; Wang, J.; Kitamura, T. Defect-strain engineering for multiferroic and magnetoelectric properties in epitaxial (110) ferroelectric lead titanate. *Physical Review B* **2015**, *92* (10), 104106.
102. Kubacki, J.; Kajewski, D.; Goraus, J.; Szot, K.; Koehl, A.; Lenser, C.; Dittmann, R.; Szade, J. Impact of Fe doping on the electronic structure of SrTiO<sub>3</sub> thin films determined by resonant photoemission. *The journal of chemical physics* **2018**, *148* (15), 154702.
103. Kröger, F.; Vink, H. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. In *Solid state physics*, Vol. 3; Elsevier, 1956; pp 307-435.
104. Ossmer, H.; Slouka, C.; Andrejs, L.; Blaha, P.; Friedbacher, G.; Fleig, J. Electrocoloration of donor-doped lead zirconate titanate under DC field stress. *Solid State Ionics* **2015**, *281*, 49-59.
105. Szot, K.; Rodenbücher, C.; Bihlmayer, G.; Speier, W.; Ishikawa, R.; Shibata, N.; Ikuhara, Y. Influence of dislocations in transition metal oxides on selected physical and chemical properties. *Crystals* **2018**, *8* (6), 241.
106. Marrocchelli, D.; Sun, L.; Yildiz, B. Dislocations in SrTiO<sub>3</sub>: Easy to reduce but not so fast for oxygen transport. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (14), 4735-4748.
107. Navickas, E.; Chen, Y.; Lu, Q.; Wallisch, W.; Huber, T. M.; Bernardi, J.; Stöger-Pollach, M.; Friedbacher, G.; Hutter, H.; Yildiz, B. Dislocations accelerate oxygen ion diffusion in La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> epitaxial thin films. *ACS nano* **2017**, *11* (11), 11475-11487.

**5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej.**



5.1 Na dzień 20. 07. 2023r. jestem współautorem **28 artykułów naukowych**, które wymieniono poniżej w kolejności chronologicznej. Dziewięć z nich jest włączonych do cyklu, stanowiącego podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego (**H1–H9**). Ze względu na zmianę nazwiska, do 2006 r. publikowałam jako **Iwona Franke**. Ponadto z powodu urlopów rodzicielskich, w przedstawionym wykazie, widoczna jest **przerwa w karierze naukowej** oraz brak publikacji w okresie 2007 - 2015 r.

1. **Franke, I.**; Roleder, K.; Miga, S.; Maillard, A. Elastic properties of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystal determined from piezoelectric resonance. *Phase Transitions* **2002**, 75 (6), 631-637.
2. **Franke, I.**; Roleder, K.; Miga, S.; Maillard, A.; Kugel, G. Determination of the elastic properties of a  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystal from the piezoelectric resonance. *Ferroelectrics*, **2002**; Vol. 273, pp 285-290.
3. Roleder, K.; **Franke, I.**; Glazer, A. M.; Thomas, P. A.; Miga, S.; Suchanicz, J. The piezoelectric effect in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics. *Journal of Physics Condensed Matter* **2002**, 14 (21), 5399-5406.
4. **Franke, I.**; Salvestrini, J. P.; Fontana, M.; Roleder, K. Complex elastic properties and piezoelectric activity in stoichiometric and congruent  $\text{LiNbO}_3$  single crystals. *Ferroelectrics* **2004**, 304, 155-158.
5. Petzelt, J.; Kamba, S.; Fábry, J.; Noujni, D.; Porokhonsky, V.; Pashkin, A.; **Franke, I.**; Roleder, K.; Suchanicz, J.; Klein, R.; et al. Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ . *Journal of Physics Condensed Matter* **2004**, 16 (15), 2719-2731.
6. **Franke, I.**; Talik, E.; Roleder, K.; Polgár, K.; Salvestrini, J. P.; Fontana, M. D. Temperature stability of elastic and piezoelectric properties in  $\text{LiNbO}_3$  single crystal. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2005**, 38 (24), 4308-4312.
7. **Franke, I.**; Roleder, K.; Klimontko, J.; Ratuszna, A.; Soszyński, A. Anomalous piezoelectric and elastic properties of a tetragonal PZT ceramic near morphotropic phase boundary. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2005**, 38 (5), 749-753.
8. **H1. Franke, I.**; Roleder, K.; Mitoseriu, L.; Piticescu, R.; Ujma, Z. High-temperature macroscopic piezoelectricity in Nb-doped  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ceramics driven by the existence of polar regions. *Physical Review B* **2006**, 73 (14), 144114.
9. Wieczorek, K.; Ziębińska, A.; Ujma, Z.; Szot, K.; Górny, M.; **Franke, I.**; Koperski, J.; Soszyński, A.; Roleder, K. Electrostrictive and piezoelectric effect in  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{PbZrO}_3$ . *Ferroelectrics* **2006**, 336, 61-67.
10. Roleder, K.; Matlak, M.; Ziębińska, A.; Ćwikiel, K.; **Franke, I.** Ferroelectric phase transition detected by means of a contact electrode method. *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **2006**, 243 (12), 2929-2934.
11. **H3. Lazar, I.**; Kajewski, D.; Majchrowski, A.; Soszyński, A.; Koperski, J.; Roleder, K. A contribution to understanding the complex phase diagram of PZT compounds. *Ferroelectrics* **2016**, 500 (1), 67-75.
12. Bussmann-Holder, A.; Roleder, K.; Stuhlhofer, B.; Logvenov, G.; **Lazar, I.**; Soszyski, A.; Koperski, J.; Simon, A.; Köhler, J. Transparent  $\text{EuTiO}_3$  films: A possible two-dimensional magneto-optical device. *Scientific Reports* **2017**, 7.
13. Oh, S. H.; Ko, J. H.; Lee, H. Y.; **Lazar, I.**; Roleder, K. Precursor phenomena of barium titanate single crystals grown using a solid-state single crystal growth method studied with inelastic Brillouin light scattering and birefringence measurements. *Molecules* **2018**, 23 (12).

14. **H2. Lazar, I.**; Adamczyk-Habrajska, M.; Pawełczyk, M.; Górny, M.; Zawada, A.; Roleder, K. Piezoelectric and elastic properties of relaxor-like PZT: Ba ceramics. *Journal of Electroceramics* **2018**, *40* (3), 203-210.
15. Kajewski, D.; Zajdel, P.; Sitko, R.; **Lazar, I.**; Bussmann-Holder, A.; Ko, J. H.; Roleder, R. Defect induced lattice instabilities and competing interactions in niobium doped lead zirconate single crystals. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *739*, 499-503.
16. Funk, C.; Köhler, J.; **Lazar, I.**; Kajewski, D.; Roleder, K.; Nuss, J.; Bussmann-Holder, A.; Bamberger, H.; Van Slageren, J.; Enseling, D.; et al. Old and new insights into structure and properties of  $\text{Eu}_2[\text{SiO}_4]$ . *Crystal Growth and Design* **2018**, *18* (10), 6316-6325.
17. **H4. Lazar, I.**; Oh, S. H.; Ko, J.-H.; Zajdel, P.; Kajewski, D.; Majchrowski, A.; Piecha, J.; Koperski, J.; Soszyński, A.; Roleder, K. Additional phase transition in a  $\text{PbZr}_{0.87}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_3$  single crystal. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2019**, *52* (11), 115302.
18. Szeremeta, A. Z.; **Lazar, I.**; Molak, A.; Gruszka, I.; Koperski, J.; Soszyński, A.; Kajewski, D. Improved piezoelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$  ceramics doped with non-polar bismuth manganite. *Ceramics International* **2019**, *45* (15), 18363-18370.
19. **H8. Lazar, I.**; Oboz, M.; Kubacki, J.; Majchrowski, A.; Piecha, J.; Kajewski, D.; Roleder, K. Weak ferromagnetic response in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  single crystals. *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7* (36), 11085-11089.
20. Kajewski, D.; Zajdel, P.; Soszyński, A.; Koperski, J.; **Lazar, I.**; Roleder, K. Bismuth doped  $\text{PbZr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_3$  ceramics and their properties driven by high temperature local polarity. *Ceramics International* **2019**, *45* (8), 9871-9877.
21. **H5. Lazar, I.**; Majchrowski, A.; Soszyński, A.; Roleder, K. Phase Transitions and Local Polarity above  $T_C$  in a  $\text{PbZr}_{0.87}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_3$  Single Crystal. *Crystals* **2020**, *10* (4), 286.
22. Kajewski, D.; Kubacki, J.; Balin, K.; **Lazar, I.**; Piecha, J.; Bussmann-Holder, A.; Ko, J. H.; Roleder, K. Defect-induced intermediate phase appearance in a single  $\text{PbZrO}_3$  crystal. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *812*.
23. **H6. Lazar, I.**; Majchrowski, A.; Kajewski, D.; Soszyński, A.; Roleder, K. Strong piezoelectric properties and electric-field-driven changes in domain structures in a  $\text{PbZr}_{0.87}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_3$  single crystal. *Acta Materialia* **2021**, *216*, 117129.
24. **H7. Lazar, I.**; Whatmore, R. W.; Majchrowski, A.; Glazer, A. M.; Kajewski, D.; Koperski, J.; Soszyński, A.; Piecha, J.; Loska, B.; Roleder, K. Ultrahigh Piezoelectric Strains in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  Single Crystals with Controlled Ti Content Close to the Tricritical Point. *Materials* **2022**, *15* (19), 6708.
25. Roleder, K.; Majchrowski, A.; **Lazar, I.**; Whatmore, R. W.; Glazer, A. M.; Kajewski, D.; Koperski, J.; Soszyński, A. Monoclinic domain populations and enhancement of piezoelectric properties in a PZT single crystal at the morphotropic phase boundary. *Physical Review B* **2022**, *105* (14).
26. **H9. Lazar, I.**; Rodenbücher, C.; Bihlmayer, G.; Randall, C. A.; Koperski, J.; Nielen, L.; Roleder, K.; Szot, K. The Electrodegradation Process in PZT Ceramics under Exposure to Cosmic Environmental Conditions. *Molecules* **2023**, *28* (9), 3652.
27. Roleder, K.; Catalan, G.; Glazer, A. M.; Baker, J. S.; Ko, J. H.; Naqvi, F. H.; Junaid, S. B.; Majchrowski, A.; Trybuła, Z.; Zaręba, J.; **Lazar, I.**; Kajewski, D.; Koperski, J.; Soszyński, A. Weak low-temperature polarity in a  $\text{PbZrO}_3$  single crystal. *Physical Review B* **2023**, *107* (14).
28. **Lazar, I.**; Szot, K.; Roleder, K. Influence of defects-induced stresses on birefringence in  $\text{SrTiO}_3$  single crystals. *Crystals* **2023**, *13* (7), 985.

Wymienione prace powstały we współpracy z następującymi zagranicznymi i krajowymi ośrodkami naukowymi:

- Instytut Maxa Plancka, Stuttgart, Niemcy
- Uniwersytet w Stuttgarcie, Stuttgart, Niemcy
- Uniwersytet Hallym, Chuncheon, Korea
- Uniwersytet Sunmoon, Asan, Korea
- Czeska Akademia Nauk w Pradze, Czechy
- Uniwersytet Oksfordzki, Wielka Brytania
- Uniwersytet w Warwick, Wielka Brytania
- Imperial College w Londynie, Wielka Brytania
- Uniwersytet Alexandru Ioan Cuza, Iasi, Rumunia
- Instytut Non-ferrous and Rare Metals, Pantelimon-Ilfov, Rumunia
- Laboratorium Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques (MOPS)-CLOES, Metz, Francja
- Węgierska Akademia Nauk w Budapeszcie, Węgry
- Wojskowa Akademia Techniczna w Warszawie
- Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie
- Politechnika Częstochowska
- Instytut Badań nad Energią i Klimatem (IEK) Forschungszentrum Jülich, Niemcy
- Uniwersytet The Pennsylvania State (Stany Zjednoczone)

#### 5.2 Najważniejsze wystąpienia konferencyjne:

- **2002** XV Czech-Polish Seminar on Structural and Ferroelectric Phase Transitions, Nečtiny (Czechy) – **wykład** „*Piezoelectric activity and nature of phase transition in  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$* ”
- **2018** European Materials Research Society (EMRS), Warszawa – **wykład** „*Phase diagram of PZT near tricritical point: re-visited*”
- **2018** Interdyscyplinarne Seminarium: Problem granic w filozofii i nauce, Katowice – **wykład na zaproszenie** „*Czy materiał może być smart?*”
- **2019** 2nd Global Conference on Magnetism and Magnetic Materials (GCMMM), Rzym (Włochy) – **wykład na zaproszenie** „*Unexpected magnetic response of PZT single crystals*”
- **2020** 5<sup>th</sup> Grandmaster Early-Career Workshop in Physics (GEWP), Praga (Czechy) – **wykład** „*Optical and piezoelectric properties of a  $PbZr_{0.87}Ti_{0.13}O_3$  single crystal*”
- **2021** The 6<sup>th</sup> International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE), Jeju (Korea) – **wykład** „*High piezoelectric response in a PZT single crystal with a low Ti content*”
- **2021** 62 Polish Crystallographic Meeting, Wrocław – **wykład** „*Phase transitions in a  $PbZr_{0.87}Ti_{0.13}O_3$  single crystal*”
- **2022** European Materials Research Society (EMRS), Warszawa – **wykład** „*New features of the phase diagram for Zr-rich PZT single crystals*”

#### 5.3 Uczestnictwo w grantach i projektach badawczych:

- **2003** wykonawca w grantie PB 491/IF/2003
- **2017-2020** wykonawca w grantie 2016/21/B/ST3/02242 (NCN)

- **2018-2019** członek międzyuczelnianego zespołu badawczego w projekcie „*Analiza wartości motorycznej pacjentów po rekonstrukcji więzadła krzyżowego przedniego przy zachowaniu jego pierwotnych kikutów*” za zgodą Komisji Bioetycznej ds. Badań Naukowych przy AWF w Katowicach (Uchwała Nr 2/2011 z dnia 16.06.2011r.)
- **2019-2021 kierownik grantu** 2019/03/X/ST3/00316 (NCN)
- **2022-2023 kierownik projektu** w ramach konkursu SWOBODA BADAŃ – II edycja (Inicjatywa Doskonałości Badawczej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach)
- **2020-2024 wykonawca** w grantcie 2020/37/B/ST3/02015 (NCN)
- **2022-2024 członek międzyuczelnianego zespołu badawczego** w projekcie „*Retrospektywna analiza operacyjnego odpadu kostnego w świetle metabolizmu tkanki kostnej zobrazonego badaniami biochemicznymi z krwi*” za zgodą Komisji Bioetycznej ds. Badań Naukowych przy AWF w Katowicach (Uchwała Nr 2/2021 z dn. 2 grudnia 2021r.)
- **2023-2026 wykonawca** w grantcie 2022/47/B/ST3/02778 (NCN)

#### 5.4 Stypendia i staże zagraniczne:

- **luty - czerwiec 1998** (5 miesięcy) Uniwersytet w Metz we Francji - laureatka konkursu i stypendystka programu *European Mobility Scheme for Physics Students (EMSPS)*
- **luty - czerwiec 1999** (5 miesięcy) Laboratorium Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques (MOPS)-CLOES oraz studia na Uniwersytecie w Metz we Francji w ramach programu *SOCRATES*.
- **2002** dwutygodniowy staż w Instytucie Fizyki Czeskiej Akademii Nauk w Pradze (Czechy)
- **maj/czerwiec 2022** tygodniowy staż w Institute of Energy and Climate Research (IEK) Forschungszentrum Jülich w Niemczech
- **luty 2022** tygodniowy zdalny udział w eksperymencie (ze względu na ograniczenia związane z Covid-19) w Oak Ridge National Laboratory Neutron Sciences (USA)

Bardziej szczegółowy opis aktywności naukowej został podany w *Wykazie osiągnięć naukowych* (załącznik nr 4)

## 6. Opis działalności dydaktycznej i organizacyjnej oraz popularyzujących naukę

### 6.1 Praca dydaktyczna

- Liczba wypromowanych studentów na stopień magistra: 3
- Liczba wypromowanych studentów na stopień licencjata/inżyniera: 4

#### 6.1.1 Prowadzone zajęcia ze studentami I i II stopnia studiów

##### Konwersatoria/ćwiczenia:

- Podstawy fizyki: fale, optyka i budowa materii
- Podstawy fizyki: termodynamika i fizyka statystyczna
- Podstawy fizyki: mechanika
- Podstawy fizyki: optyka i budowa materii
- Podstawy fizyki: elektryczność i magnetyzm
- Podstawy termodynamiki. Termodynamika procesów biologicznych
- Elementy matematyki

- Fizyka doświadczalna: optyka i budowa materii
- Termodynamika
- Nauczanie fizyki w zakresie wybranej specjalności
- Fizyka - dla kierunków: *Chemia, Technologia chemiczna*

#### Pracownie/laboratoria:

- I i II Pracownia fizyczna
- Laboratory of Physics (*zajęcia w j. angielskim*)
- Laboratorium fizyczne cz.1 i 2
- Laboratorium z biofizyki cz.1 i 2
- Podstawy fizyczne metod diagnostyki i terapii - laboratorium
- Fizyka - dla kierunków: *Chemia, Biotechnologia, Technologia chemiczna*
- Pracownia dyplomowa
- Pracownia magisterska

#### 6.1.2 Zajęcia z doktorantami:

##### konwersatoria

- Conversation class "Scientific English" (*zajęcia w j. angielskim*)
- Teaching of physics in areas of selected specializations (*zajęcia w j. angielskim*)

##### w ramach Szkoły Doktorskiej

- Zastosowanie piezoelektryczności- ćwiczenia

#### 6.1.3 Inne

- Recenzent prac dyplomowych
- Członek komisji egzaminów dyplomowych
- **2007** – promotor pracy licencjackiej zatytułowanej „*Piezoelektryczność kości*”, która zajęła **II miejsce** na XI Seminarium Fizyki Medycznej w Buczkowicach, 21-23 maja 2007r.
- **2018/2019** – tutor w programie „*First Steps in Science*”
- **2021/2022** – opiekun laureatki Konkursu o staż w Zespole Badawczym w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach
- **2023** – promotor pracy inżynierskiej p. Olgi Zawarczyńskiej; dyplomantka zajęła **I miejsce** na X Ogólnopolskiej Konferencji Studentów Fizyki Medycznej „Fizyka Dla Medyka”, zorganizowanej przez AGH w Krakowie, 15-16 kwietnia 2023r.
- **2023** – laureat konkursu Uniwersytetu Śląskiego na moduły realizowane w ramach *Ogólnoakademickiej Oferty Dydaktycznej* dla studiów II stopnia w roku akademickim 2023/2024
- **2023** – udział w projekcie międzynarodowej interdyscyplinarnej *Szkoły Letniej „VINCI*” poprzez przygotowanie oferty warsztatów specjalistycznych
- **2023** – obserwator przebiegu egzaminu maturalnego, delegat Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

## 6.2 Działalność organizacyjna

- **2005-2007** przedstawiciel młodych pracowników naukowych w Radzie Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego
- **2006/2007** opiekun studentów III roku ekonofizyki w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach
- **2006/2007** członek komisji w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach kwalifikującej studentów na wyjazdy na studia zagraniczne w ramach programu *Socrates*
- **2017/2018** członek Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach
- **2019/2020** koordynator programu *MOST* w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego
- **2021/2022** członek zespołu opracowującego siatkę studiów dla studentów studiów stacjonarnych I stopnia na kierunku matematyka, specjalność nauczycielska - nauczanie matematyki i fizyki

## 6.3 Działalność popularyzatorska

- **2002-2019** juror w konkursie fizycznym „Zabawka fizyczna” oraz Honorowy Organizator Powiatowych Dni Nauki w Tarnowskich Górach
- **2013/2014** i **2014/2015** projektowanie i prowadzenie warsztatów „Eksperymenty” dla dzieci w wieku 4-6 lat w Przedszkolu nr 12 w Tarnowskich Górach w ramach metody M. Montessori
- **2015** projektowanie i prowadzenie warsztatów „Eksperymenty” dla uczniów klas I-III Szkoły Podstawowej nr 11 w Tarnowskich Górach
- **2019** i **2020** prowadzenie warsztatów dla uczniów szkół średnich podczas *Dni Otwartych Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego* w Katowicach
- **2019-2023** juror w konkursie doświadczalnym *Puchar Witelona*, organizowanym przez Fundację Szkoła z Charakterem im. E. Stein w Gliwicach
- **2022** wystawca na *6. Śląskim Festiwalu Nauki KATOWICE*
- **2020/2021** oraz **2021/2022** udział w dwóch edycjach projektu *Kształcenie dla Przyszłości* poprzez włączenie się do oferty wykładów dla szkół
- **2022/2023** udział w projekcie *Spoleczna Odpowiedzialność Nauki* poprzez włączenie się do oferty wykładów dla szkół

## 6.4 Nagrody i wyróżnienia

- **1998** laureatka konkursu na stypendium *European Mobility Scheme for Physics Students (EMSPS)*
- **2000** wyróżnienie w konkursie Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego na najciekawszą pracę magisterską z dziedziny fizyki ciała stałego
- **2002** Nagroda Rektora Uniwersytetu Śląskiego za działalność naukowo-badawczą
- **2006** Nagroda Rektora Uniwersytetu Śląskiego za działalność naukowo-badawczą
- **2018** - Honorowa Nagroda „Złota tarcza” I Liceum Ogólnokształcącego im. Stefanii Sempołowskiej w Tarnowskich Górach
- **2020** - dodatek proжекciowy za opublikowanie artykułu: Lazar I. i in., *Weak ferromagnetic response in  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  single crystals*, „Journal of Materials Chemistry C”, Vol. 7 iss. 36 (2019), s. 11085-11089 (**H8** praca z cyklu)
- **2021**- dodatek proжекciowy za opublikowanie artykułu: Lazar I. i in., *Strong piezoelectric properties and electric-field-driven changes in domain structures*



*in a PbZr<sub>0.87</sub>Ti<sub>0.13</sub>O<sub>3</sub> single crystal*. Acta Materialia. 2021;216:117129 (**H6** praca z cyklu)

- **2022** - Nagroda Zespołowa Rektora Uniwersytetu Śląskiego II Stopnia za osiągnięcia naukowo-badawcze

7. **Inne ważne informacje dotyczące kariery zawodowej**

- **Zmiana nazwiska**; do 2006r. publikowałam jako **Iwona Franke**
- **Przerwa w karierze naukowej** od sierpnia 2007 r. do lutego 2016 r., w związku z urlopami rodzicielskimi na troje dzieci.

.....  
(podpis wnioskodawcy)