



Wrocław, 5 lutego 2024 r.

Recenzja w postępowaniu o nadanie stopnia doktora habilitowanego dr Iwonie Lazar

Wniosek dr Iwony Lazar do Rady Doskonałości Naukowej w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne, został złożony dnia 20 lipca 2023r. Podmiotem habilitującym jest Rada Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, która w dniu 28 listopada 2023 r. powołała komisję habilitacyjną. W oparciu o obowiązujące przepisy, podstawą rozpatrzenia wniosku jest ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. Zgodnie z art. 221 ust. 8, zadaniem recenzenta jest ocena czy osiągnięcie naukowe osoby ubiegającej się o stopień doktora habilitowanego odpowiada wymaganiom określonym w art. 219 ust. 1 pkt 2. W związku z powyższym, poniższa recenzja ma na celu określenie, czy przedstawione osiągnięcie naukowe stanowi znaczny wkład w rozwój dyscypliny *nauk fizycznych*.

Podstawowe dane o awansach naukowych Habilitantki:

- Uzyskanie stopnia doktora nauk fizycznych:
31 maja 2005, Instytut Fizyki, Wydział Matematyki Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach
Tytuł rozprawy: "*Aktywność piezoelektryczna i właściwości sprężyste wybranych związków o właściwościach ferroelektrycznych*"

Osiągnięciem naukowym przedłożonym przez dr Iwonę Lazar jest cykl dziewięciu powiązanych tematycznie artykułów naukowych pod wspólnym tytułem "*Modyfikacja struktury krystalicznej a właściwości ferroiczne kryształów i ceramiki $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT)*". Osiągnięcie to obejmuje prace opublikowane w latach 2006 – 2023, a więc po uzyskaniu przez Habilitantkę stopnia doktora nauk fizycznych. Omawiane prace zostały opublikowane w czasopiśmie międzynarodowym o znacznym stopniu oddziaływania m. in. Phys. Rev. B, Acta Materialia czy J. Mat. Chem. C. We wszystkich pracach Habilitantka jest pierwszym autorem, zaś w pięciu z nich pełniła rolę autora korespondencyjnego. Złożone oświadczenia współautorów potwierdzają wiodący, a zarazem znaczący wkład dr Iwony Lazar w inicjowanie hipotez naukowych, przeprowadzanie badań eksperymentalnych oraz redagowanie publikacji przedstawionych w niniejszym wniosku. Pomimo różnych opinii w środowisku naukowym dotyczących roli danych bibliometrycznych w ocenie dorobku naukowego, stosowane wskaźniki skutecznie charakteryzują jakość i uznanie wyników badań w środowisku naukowym. Wszystkie publikacje Habilitantki, łącznie 30, ukazywały się na przestrzeni 12 lat (uwzględniając okresy urlopów macierzyńskich i wychowawczych). Łączna liczba cytowań (bez autocytowań) wszystkich tych prac według bazy Scopus wynosi



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



346, a indeks Hirscha to 8 (stan na 02 luty 2024 r.). Te wskaźniki są akceptowalne w odniesieniu do osiągnięć osób ubiegających się o stopień doktora habilitowanego w dziedzinie nauk fizycznych. Jednak całkowita liczba cytowań prac zawartych w osiągnięciu naukowym wynosi 51, co wynikiem nie w pełni zadowalającym.

Badania, które obejmują przedstawione osiągnięcie naukowe nad materiałami piezoelektrycznymi stanowią istotny obszar badawczy. Bez wątplenia jednym z najbardziej eksplorowanych materiałów jest tytanian-cyrkonian-ołowiu (PZT). Materiał ten, choć znany w literaturze od ponad 7 dekad, w dalszym ciągu wydaje się być tematem niewyczerpanym. Z biegiem lat PZT stał się jednym z najbardziej intensywnie badanych i powszechnie stosowanych materiałów piezoelektrycznych w różnych zastosowaniach. PZT jest opisane jako stałe roztwory dwóch kluczowych składników: ferroelektrycznego tytanianu ołowiu (PbTiO_3) i antyferroelektrycznego cyrkonianu ołowiu (PbZrO_3). Atrakcyjność PZT wynika z jego wieloskładnikowego systemu stałego roztworu, pozwalającego na uzyskanie różnych składów poprzez regulację stosunku Zr:Ti oraz rozmaite domieszkowanie. Cel badawczy skupia się na zrozumieniu różnorodnych aspektów modyfikacji struktury, obejmujących domieszkowanie ceramiek PZT obcymi jonami, powstawanie defektów podczas hodowli kryształów oraz na zmianach strukturalnych spowodowanych efuzją tlenu z ceramiek PZT. Poniżej pokrótce omówione zostały poszczególne prace wchodzące w skład osiągnięcia.

W pracy [H1] przedstawiono badania właściwości dielektrycznych, sprężystych i piezoelektrycznych ceramiek o składzie $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$. Taka proporcja Zr/Ti odpowiada kompozycji składu z obszaru granicy morfotropowej ceramiek PZT. Wbudowanie Nb w podstrukturze B perowskitu obniżyło temperaturę przemiany fazowej i dodatkowo zwiększyło gęstość ceramiki PZT. Wyniki badań dielektrycznych $\epsilon'(T)$ wykazały widoczną dyspersję częstotliwościową w otoczeniu $T_{\text{emax}} \approx 366 \text{ }^\circ\text{C}$ (639 K), jednakże bez charakterystycznego przesunięcia ϵ_{max} typowego dla materiałów relaksorowych. Rozmyty i wyraźnie asymetryczny charakter części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej wytłumaczono złożoną strukturą domenową oraz rozrzutem zawartości pierwiastków między ziarnami i granicami ziarnowymi. Temperaturowe zależności współczynników sprężystości dowiodły, że właściwości sprężyste badanej ceramiki zmieniają się znacząco poniżej T_{emax} i pozostają różne od zera nawet do $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (673 K). Obserwowane silne zmiany właściwości elastycznych zachodzą w temperaturze około $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (623 K), znacznie poniżej temperatury odpowiadającej maksymalnej przenikalności dielektrycznej (366°C), podczas gdy makroskopowa aktywność piezoelektryczna znika znacznie powyżej tego maksimum. To zjawisko zostało wyjaśnione przez połączony efekt fluktuacji składu w podsieci Zr/Ti i interakcji nanoobszarów polarnych. Jako interpretację zasugerowano, że właściwości sprężyste wykazują anomalie w temperaturze odpowiadającej strukturalnym przejściom fazowym, w których sieć staje się głównie centrosymetryczna oraz zaproponowano, że aktywność piezoelektryczna znika, gdy nanoobszary polarne osiągają rozmiar krytyczny,



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



wartości statyczne są znacznie mniejsze w całym zakresie temperatur poniżej T_{emax} . Oznacza to znaczący udział ruchów granic domen i reorientacji domen w wartościach przenikalności elektrycznej mierzonych w zmiennym polu. Zakładając współistnienie domen o symetrii romboedrycznej i jednoskośnej, taka różnica może być właściwa.

Praca [H4] jest kontynuacją badań nad kryształem $\text{PbZr}_{0.87}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_3$. Na podstawie analizy zmian temperaturowych właściwości sprężystych, przeprowadzonej za pomocą pomiarów piezoelektrycznych oraz rozpraszania Brillouina, potwierdzono obecność dodatkowego przejścia fazowego w badanym materiale, znanego jako T_{IT} [10.1103/PhysRevB.87.094108]. Zaproponowano, że to przejście w temperaturze T_{IT} ma charakter tzw. niewłaściwego typu (improper type) i jest związane z dodatkowym parametrem porządku, takim jak na przykład nachylenia oktaedrów tlenowych. Jednakże, istnieje pewna niezgodność dotycząca precyzyjnego określenia temperatury tego przejścia. Zaobserwowane anomalie występują w różnych temperaturach, takich jak np. $s' = 180^\circ\text{C}$ (453 K) (anomalie o rozmytym charakterze) i $s'' = 170^\circ\text{C}$ (443 K) (widoczne ekstremum). W kontekście cytowanego diagramu fazowego dla ceramiki PZT [10.1103/PhysRevB.87.094108], wydaje się, że niższa temperatura lepiej wpisuje się w zaobserwowaną zależność. Ponadto w badanej strukturze autorzy zaobserwowali możliwość występowania obszarów polarnych w fazie paraelektrycznej.

Publikacja [H5] jest dalszym rozwinięciem badań nad kryształem $\text{PbZr}_{0.87}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_3$. Pomiary dwójtomności oraz piroprądu badanego kryształu jednoznacznie potwierdziły występowanie przejść fazowych pomiędzy dwoma fazami ferroelektrycznymi w okolicach 380 K, a także między fazami ferro- i paraelektryczną w temperaturze około 540 K, gdzie dwójtomność prawie całkowicie zanikła. Obserwowane odstępstwo od prawa Curie–Weissa powyżej tej przemiany zostało zinterpretowane jako obecność obszarów polarnych w fazie paraelektrycznej. Unikalne pomiary dwójtomności w polu elektrycznym w fazie paraelektrycznej potwierdziły obecność obszarów polarnych aż do temperatury około 610 K. Niemniej jednak, w moim odczuciu, pochodzenie anomalii w temperaturze 555 K na sygnale dwójtomności nie jest w pełni wyjaśnione.

Na podstawie wyników przedstawionych w publikacji [H6] dla kryształu $\text{PbZr}_{0.87}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_3$ wykazano istotny wzrost aktywności piezoelektrycznej powyżej 195°C , co przypisuje się rotacji wektora polaryzacji współistniejących faz o symetrii jednoskośnej oraz złożonym ruchom struktury domenowej. Badania dwójtomności optycznej (bez pola i w polu elektrycznym) ujawniły zmiany w populacjach i orientacjach domen, co tłumaczy zachowanie kryształu w różnych temperaturach oraz warunkach pola elektrycznego. Wzajemne skomplikowane oddziaływanie dynamiczne różnych domen, rotacja wektora polaryzacji i współistnienie faz przyczynia się do obserwowanych właściwości piezoelektrycznych. Niemniej jednak analiza wyników generuje dodatkowe pytanie, w



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Zachodni WBK S.A.

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



poniżej którego nie mogą już spójnie oddziaływać poprzez niepolarną paraelektryczną matrycę, co uniemożliwia indukowanie daleko zasięgowego porządku i w rezultacie makroskopowej odpowiedzi piezoelektrycznej.

W pracy [H2] przedstawiono zależne od temperatury zmiany strukturalne oraz właściwości dielektryczne, sprężyste i piezoelektryczne ceramiki $Pb_{0.75}Ba_{0.25}Zr_{0.70}Ti_{0.30}O_3$ (PBZT). Odpowiedni stosunek Zr/Ti (0.70/0.30) oraz wbudowanie Ba w podstrukturze A perowskitu spowodowały znaczące obniżenie temperatury T_{emax} występowania maksimum przenikalności dielektrycznej. Zależności temperaturowe właściwości sprężystych i piezoelektrycznych potwierdziły występowanie porządku ferroelektrycznego poniżej T_{emax} oraz obszarów polarnych w wyższych temperaturach. Wahania w składzie chemicznym ziaren prowadzą do zróżnicowania temperatur przejścia w większości ceramiki. Dlatego zrozumiałe jest, dlaczego spontaniczna polaryzacja zaczyna zanikać w temperaturach znacznie niższych niż $T_{emax} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (473 K). Oznacza to, że w trakcie procesu podgrzewania reszkowa polaryzacja zaczyna maleć w temperaturach poniżej T_{emax} . W praktyce oznacza to, że po przekroczeniu T_{emax} pozostałe skupiska polarne otoczone są paraelektryczną matrycą o strukturze sześcienną. Właściwości sprężyste i piezoelektryczne potwierdzają hipotezę o szczególnej roli stabilnych obszarów poniżej T_{emax} oraz klastrów pozostających powyżej. Urojona część podatności sprężystych osiąga wyraźne maksimum w temperaturze $152\text{ }^{\circ}\text{C}$ (425 K), co przypisano absorpcji energii sprężystej spowodowanej wewnętrznym tarciem wywołanym drganiami piezoelektrycznymi. Ta temperatura pozostaje w dobrej zgodności z temperaturą, w której zaobserwowano silny spadek polaryzacji remanentnej. W szczególności, ta absorpcja byłaby odpowiedzialna za dwa mechanizmy dynamiki klastrów: odwracanie dipoli klastrów oraz ruch (oddychanie) granic klastrów polarnych. Poniżej $152\text{ }^{\circ}\text{C}$ dynamika skupisk polarnych jest nieobecna (zamrożona), a właściwości piezoelektryczne stabilizują się. Zastanawiające jest stwierdzenie, że dla ceramiki PBZT symetria romboedryczna $R3c$, jest „średnią” symetrią, która powyżej $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ przekształca się w „średnią” fazę regularną $Pm3m$. Czy stwierdzenie „średnia” faza w mieszaninie faz oznacza, że dominującą fazą jest dana faza? Podobne stwierdzenie uśredniania można znaleźć w publikacji: „after pooling in d.c. electric field, the lattice becomes **averagely** polar, of ferroelectric-like nature and thus bulk piezoelectric properties can be observed”.

W pracy [H3] przedstawiono wstępne wyniki właściwości dielektrycznych, piezoelektrycznych oraz optycznych jednorodnego kryształu $PbZr_{0.87}Ti_{0.13}O_3$. Zaobserwowano przejście fazowe z ferroelektrycznej fazy $R3m$ do fazy centrosymetrycznej $Pm\bar{3}m$ w temperaturze $T_{emax} = 284\text{ }^{\circ}\text{C}$ (557 K), oraz przejście fazowe pomiędzy dwoma fazami ferroelektrycznymi $R3c$ i $R3m$ w okolicy $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (393 K). Ciekawym wynikiem przedstawionym w artykule jest to, że rzeczywista część przenikalności statycznej ϵ'_{33} obliczona z modelu teoretycznego opisującego rezonanse piezoelektryczne przypomina przebieg $\epsilon'(T)$ mierzonego w polu o częstotliwości 1 MHz. Warto dodatkowo podkreślić, że



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Zachodni WBK S.A.

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



kontekście pojawienia się silnego sygnału piezoelektrycznego (widocznego jako nieciągłość zmian d_{33}) w temperaturze 195 °C (468 K): dlaczego tak duży sygnał pojawia się niemalże w środku fazy ferroelektrycznej?

Praca [H7] prezentuje analizę wyników badań temperaturowych właściwości optycznych i dielektrycznych kryształów $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ dla wartości parametru x mieszczących się w zakresie od 0 do 0.13. Na podstawie przeprowadzonych analiz kryształów PZT o niskiej zawartości Ti opracowano diagram fazowy, odróżniający się od tego dotyczącego ceramiek, zwłaszcza w okolicach punktu trójkrytycznego, gdzie zauważono zmiany w rodzaju przemiany fazowej. Wynik ten uważam, za bardzo ciekawy. Wykazano, że w kryształach $PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O_3$, w obszarze punktu trójkrytycznego występują powtarzalne, intensywne i odwracalne efekty piezoelektryczne, osiągające współczynniki nawet około 5000 pm/V. Są one znacznie większe niż w przypadku innych otrzymanych wyników, nawet w kryształach jednoosiowych, co sugeruje, że mogą stanowić istotny wskaźnik kierunków badawczych w dziedzinie materiałów piezoelektrycznych. Dodatkowo, wykazano, że osiągnięcie wzrostu właściwości piezoelektrycznych do 15 000 pm/V jest możliwe, pod warunkiem istnienia domen, które mogą łatwo ulegać transformacji do niższych symetrii pod wpływem pola elektrycznego.

Artykuł [H8] poświęcony jest badaniom właściwości magnetycznych kryształów $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) o średnim składzie $x = 0.10$. Przedstawione wyniki koncentrują się na analizie właściwości ferromagnetycznych kryształu PZT, zwłaszcza w warunkach niskiego pola magnetycznego. Pomiar magnetyczny, w tym izotermy namagnesowania oraz magnetyzacja w funkcji temperatury, dostarczyły dowodów na obecność słabych właściwości ferromagnetycznych. Do badania struktury elektronowej zastosowano spektroskopię fotoelektronów rentgenowskich (XPS), co pozwoliło wykazać obecność stanów Ti^{3+} oraz defektów w podstrukturze tlenu, mających wpływ na zaobserwowany magnetyzm. Analiza sugeruje, że wakanse tlenowe głównie oddziałują z jonami Ti, co prowadzi do wytworzenia słabego ferromagnetyzmu w kryształach PZT. Badanie podkreśla potencjalną rolę defektów w indukowaniu ferromagnetyzmu w materiałach PZT w temperaturze pokojowej, oferując wgląd w ich właściwości magnetyczne oraz potencjalne zastosowania.

Praca [H9] dotyczy badań procesów elektrodegradacji ceramiki PZT, znanej pod komercyjną nazwą PIC151, w warunkach obniżonego ciśnienia oraz przy podwyższonej temperaturze. Proces elektrodegradacji jest szczegółowo opisany poprzez kilka etapów, omawiając zmiany w przepływie prądu, oporze i rozkładzie potencjału. W artykule zasugerowano obecność przewodzących włókien (filamentów) i ich rolę w przejściu ceramiki w stan przewodzenia podobny do metalu (przejście izolator-metal). Omówiono również odwracalność procesu poprzez ponowne utlenianie oraz została zgłębniona



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



nierównomierność elektrodegradacji. Bez wątplenia wyniki dostarczają wgląd w potencjalne zastosowania i środki zaradcze, aby ograniczyć elektrodegradację w ceramice PZT, zwłaszcza w warunkach środowiskowych w przestrzeni kosmicznej. Analiza na poziomie nanometrycznym cienkich filmów polikrystalicznych PZT ujawniła obecność przewodzących włókien wzdłuż granic ziaren, wpływając na ich lokalną przewodność.

Podsumowując, osiągnięcie naukowe stanowi analizę wpływu modyfikacji struktury krystalicznej na właściwości ferroiczne kryształów i ceramik $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT). Osiągnięcie to opiera się na wspólnej hipotezie badawczej, mającej na celu określenie, w jaki sposób te zmiany wpływają na charakterystykę ferroiczną materiałów. Badania przeprowadzone w ramach tego osiągnięcia obejmują analizę przejść fazowych, efektów przedprzejściowych oraz lokalnego łamania symetrii powyżej temperatury Curie (T_c) w kryształach PZT i domieszkowanych ceramikach PZT [H1-H7]. Wykorzystano zjawisko piezoelektryczne oraz wyniki badań dielektrycznych do dokładnego określenia wpływu modyfikacji struktury na te zjawiska. Ponadto, wykonano unikatowe pomiary dwójtomności optycznej w stałym polu elektrycznym w kryształach PZT [H5-H7]. Dodatkowo, badania skoncentrowano na właściwościach magnetycznych kryształów PZT [H8], a także na przejściu izolator-metal w ceramice PZT, wywołanej efuzją jonów tlenu [H9].

Z przedstawionej dokumentacji wynika dodatkowo, że działalność organizacyjna, dydaktyczna i popularyzatorska, za które dr Iwona Lazar otrzymała liczne nagrody jest obszerna. Dodatkowo liczba prezentacji konferencyjnych, współpraca naukowo-badawcza z licznymi grupami zagranicznymi i krajowymi (pomimo wątpliwego udokumentowania) oraz udział w grantach badawczych potwierdzają umiejętności niezbędne do wypełniania obowiązków, którym powinien podołać tzw. samodzielny pracownik nauki. Zastanawiający jest tylko brak doświadczenia w recenzowaniu artykułów naukowych.

Niezależnie od powyższych komentarzy opinię opieram tylko na wartości osiągnięcia naukowego. **Osiągnięcie to stanowi istotny wkład w dziedzinę nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauk fizycznych, szczególnie w kontekście dogłębnego poznania właściwości piezoelektrycznych i ferroicznych materiałów PZT a na tej podstawie poszerzenia ich możliwości aplikacyjnych w elektronice i technologii.** Kompleksowy charakter, obejmujący różnorodne techniki badawcze, świadczy o zaawansowanej wiedzy i umiejętnościach badawczych Habilitantki. Tym samym uważam, że starania dr Iwony Lazar o uzyskanie stopnia doktora habilitowanego na podstawie przedstawionych osiągnięć naukowych są uzasadnione.

Z poważaniem,

Adam Sieradzki



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434