

Poznań, 10 lutego 2024 r.

## OPINIA

o osiągnięciu naukowym dr Iwony Lazar pt. „*Modyfikacja struktury krystalicznej a właściwości ferroiczne kryształów i ceramik  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  (PZT)*” będącym cyklem powiązanych tematycznie artykułów naukowych, w związku z ubieganiem się o nadanie Jej stopnia naukowego doktora habilitowanego.

Opinia została przygotowana na podstawie:

- wniosku dr Iwony Lazar z dnia 20 lipca 2023 roku do Instytutu Fizyki im. Augusta Chełkowskiego Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, złożonego za pośrednictwem Rady Doskonałości Naukowej o przeprowadzenie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki fizyczne oraz załączonych do wniosku dokumentów i kopii publikacji,
- uchwały Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego z dnia 28 listopada 2023 roku w sprawie powołania komisji habilitacyjnej do przeprowadzenia postępowania w sprawie nadania dr Iwonie Lazar stopnia doktora habilitowanego,
- ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. 2018 r. poz. 1668, ze zmianami).

Kariera naukowa dr Iwony Lazar związana jest z Uniwersytetem Śląskim w Katowicach, gdzie na Wydziale Matematyki Fizyki i Chemii w 2000 roku uzyskała tytuł zawodowy magistra broniąc pracę „*Temperaturowe zmiany współczynników sprężystości w wybranych piezoelektrykach typu perowskitu. Rozpraszanie ramanowskie w kryształach  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  w pobliżu przejść fazowych*”. Rozprawę doktorską „*Aktywność piezoelektryczna i właściwości sprężyste wybranych związków o właściwościach ferroelektrycznych*” obroniła w 2005 roku, również na tymże Uniwersytecie.

Od roku 2004 dr Iwona Lazar zatrudniona była na stanowisku asystenta, natomiast od roku 2005 do chwili obecnej na stanowisku adiunkta, wpraw w Instytucie Fizyki na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii, a od roku 2019 na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. W okresie od sierpnia 2007 roku do lutego 2016 roku dr Iwona Lazar przebywała na urlopiach macierzyńskich i wychowawczych. Czas pracy, w którym mogła Ona uzyskać swoje osiągnięcia naukowe był zatem znacznie krótszy od nominalnego okresu zatrudnienia, co zostało uwzględnione w niniejszej opinii.

Dorobek publikacyjny Habilitantki stanowi 28 artykułów, które ukazały się w uznanych, recenzowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Godne uwagi jest, że trzy z nich zostały napisane na zaproszenie edytorów czasopism. Tematyka większości z publikacji dr Iwony Lazar dotyczy głównie perowskitów tlenkowych  $ABO_3$ , przejść fazowych w tych materiałach oraz czynników modyfikujących ich właściwości. Wyróżnia się praca „*Monoclinic*

*domain populations and enhancement of piezoelectric properties in a PZT single crystal at the morphotropic phase boundary*” opublikowana w *Physical Review B* **105** (2022) 144104, do której pomiary wykonano używając unikatowych kryształów PZT o bardzo dobrej jakości. Innym ciekawym wynikiem jest odkrycie ferielektryczności w antyferroelektrycznej fazie  $\text{PbZrO}_3$ , a zatem w związku znanym od ponad 70. lat, co zostało opisane w artykule „*Weak low-temperature polarity in a  $\text{PbZrO}_3$  single crystal*”, który ukazał się w *Physical Review B* **107** (2023) 140102. Zgodnie z zasadą dziedziczenia prestiżu naukowego, najbardziej cennymi są natomiast publikacje w *Acta Materialia* (IF=9,209; 200 pkt.), *Journal of Materials Chemistry* (IF=8,067; 140 pkt.), *Scientific Reports - Nature* (IF=4,9; 140 pkt.), dwa artykuły w *Molecules* (IF=4,927; 140 pkt.) oraz trzy artykuły w *Physical Review B* (IF=3,908; 140 pkt.). Najbardziej zauważalna w środowisku naukowym jest z kolei cytowana aż 190 razy praca „*Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* ” z *Journal of Physics Condensed Matter* **16** (2004) 2719–2731, której pierwszym autorem jest prof. Jan Petzelt. Poziom publikacji naukowych dr Iwony Lazar jest zatem wysoki a Jej aktywność publikacyjna duża, gdyż wszystkie 28 artykuły ukazały się efektywnym czasie wynoszącym około 12 lat.

Pochodną prac naukowych Habilitantki są Jej osiągnięcia projektowe i konstrukcyjne w postaci projektu przystawki do stolika mikroskopu optycznego, która umożliwi obserwację zmian struktury domenowej oraz pomiary dwójłomności materiałów poddanych działaniu pola elektrycznego o kierunku równoległym do wiązki światła. Projekt ten, którego współautorami są prof. Krystian Roleder, mgr inż. Andrzej Soszyński i mgr Janusz Koperski zgłoszono do objęcia ochroną prawną w Urzędzie Patentowym RP.

Dr Iwona Lazar wielokrotnie występowała z prezentacjami i wykładami w różnych ośrodkach naukowych oraz na konferencjach, co potwierdza, że jest ona rozpoznawalna w środowisku uczonych w kraju oraz za granicą. Do najcenniejszych zaliczają się wykłady na „*XV Czech-Polish Seminar on Structural and Ferroelectric Phase Transitions*” w Nečtinach w 2002 roku, dwa wykłady wygłoszone podczas konferencji „*European Materials Research Society (EMRS)*” w Warszawie latach 2018 i 2022, wykład na konferencji „*The 6<sup>th</sup> International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE)*” w Korei w 2021 roku oraz wystąpienie w Instytucie Fizyki Czeskiej Akademii Nauk w Pradze w 2002 roku.

Habilitantka wyjeżdżała również na staże i stypendia zagraniczne, spędzając między innymi 5 miesięcy w roku 1998 na Uniwersytecie w Metz we Francji w ramach stypendium „*European Mobility Scheme for Physics Students (EMSPS)*” a w następnym roku kolejne 5 miesięcy w Laboratoire Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques MOPS-CLOES również w Metz, w ramach programu Sokrates. Odbyla także dwa krótsze staże w Instytucie Fizyki Czeskiej Akademii Nauk w Pradze w roku 2002 i w Institute of Energy and Climate Research (IEK) Forschungszentrum Jülich w 2022 roku.

Imponująco wygląda współpraca naukowa dr Iwony Lazar, gdyż wymienia ona łącznie 18 placówek naukowych w kraju i za granicą, z którymi łączy ją kontakty naukowe. Wśród nich znajdują się takie ośrodki jak Instytut Maxa Plancka w Stuttgarcie, Uniwersytet w Oxfordzie, Imperial College w Londynie czy też Laboratorium Oak Ridge National Neutron Sciences w USA.

Habilitantka z powodzeniem zdobywa finansowanie własnych badań naukowych – kierowała projektami Narodowego Centrum Nauki oraz Inicjatywy Doskonałości badawczej Uniwersytetu Śląskiego. Uczestniczyła również jako wykonawca w dwóch innych projektach naukowych. Ponadto, aktywnie współpracuje z otoczeniem społeczno-gospodarczym, tworząc ofertę biznesową dla Biura Współpracy z Gospodarką Uniwersytetu Śląskiego oraz uczestnicząc w badaniach dla Ośrodka Galen-Ortopedia w Bieruniu i firmy aixACCT Systems GmbH w Akwizgranie.

Opiniując wskazane przez Habilitantkę osiągnięcie naukowe „*Modyfikacja struktury krystalicznej a właściwości ferroiczne kryształów i ceramik  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  (PZT)*”, które jest cyklem artykułów naukowych stwierdzam, że:

- 1) wszystkie artykuły naukowe wchodzące w skład osiągnięcia są powiązane tematycznie,
- 2) osiągnięcie stanowi znaczący wkład do rozwoju w dyscyplinie nauk fizycznych, w szczególności wiedzy na temat właściwości ferroicznych kryształów i ceramik  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  (PZT).

Ponadto, załączone oświadczenia potwierdzają indywidualny wkład dr Iwony Lazar oraz Jej wiodącą rolę w realizacji badań przedstawionych w osiągnięciu naukowym.

**Tytułowe osiągnięcie naukowe dr Iwony Lazar spełnia zatem wszystkie kryteria określone w art. 219 ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* i stanowi wiarygodną podstawę do nadania Jej stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki fizyczne.**

## UZASADNIENIE

Osiągnięcie naukowe dr Iwony Lazar, zatytułowane „*Modyfikacja struktury krystalicznej a właściwości ferroiczne kryształów i ceramik  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  (PZT)*”, stanowi cykl 9. artykułów naukowych, oznaczonych przez autorkę jako H1-H9. Osiem z nich, a mianowicie H2-H9 ukazało się w latach 2016-2023, natomiast praca H1 opublikowana została w roku 2006, jeszcze przed przerwą w działalności naukowej Habilitantki. Prace są wieloautorskie, lecz we wszystkich z nich dr Iwona Lazar jest pierwszym autorem (w pracy H1 występuje pod nazwiskiem Franke). Najbardziej prestiżowymi publikacjami są prace H6 (*Acta Materialia*, 200 pkt, IF=9,209), H8 (*Journal of Materials Chemistry C*, 140 pkt, IF=8,067), H9 (*Molecules* 140 pkt, IF=4,927) oraz H1 (*Physical Review B*, 140 pkt IF=3,908). Bardzo znaczące jest również, że prace H5, H7 i H9 zostały opublikowane na zaproszenie edytorów czasopism. **Artykuły wchodzące w skład osiągnięcia naukowego ukazały się w czasopismach ujętych w wykazie czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych**, sporządzonym na podstawie obowiązujących przepisów prawa. Według oświadczeń Habilitantki, do wszystkich tych prac wniosła Ona dominujący wkład, będąc pomysłodawcą badań, wykonując część eksperymentów oraz edytując manuskrypty artykułów. Trzy z tych deklaracji nie zgadzają się jednakże w pełni z oświadczeniami pozostałych autorów, gdyż do publikacji H4 polerowanie próbki PZT wykonał mgr J. Soszyński a część analizy dr J. Piecha, dr hab. D. Kajewski oraz prof. K. Roleder. Prof. K. Roleder miał również pewien udział w przygotowaniu fragmentów manuskryptów prac H6 i H8.

Wspólnym celem, który łączy artykuły stanowiące osiągnięcie naukowe dr Iwony Lazar jest określenie wpływu modyfikacji składu chemicznego oraz struktury roztworów stałych cyrkonianu

ołowiu ( $\text{PbZrO}_3$ ) z tytanianem ołowiu ( $\text{PbTiO}_3$ ), o wzorze chemicznym  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (oznaczanych jako PZT), na ich właściwości ferroiczne, takie jak ferroelektryczność (piezoelektryczność) oraz ferromagnetyzm. Modyfikacje składu chemicznego wprowadzano zmieniając stosunek jonów Zr/Ti oraz domieszkując związek PZT jonami niobu Nb lub baru Ba, z których pierwszy wbudowywał się w podstrukturę A sieci perowskitowej  $\text{ABO}_3$ , natomiast drugi w jej podstrukturę B. Właściwości zmieniały się również pod wpływem defektów strukturalnych, głównie wakansów tlenowych, występujących samoistnie lub też celowo wprowadzanych podczas wymuszonej efuzji tlenu. Badane materiały miały postać zarówno ceramiki jak i kryształów o bardzo wysokiej jakości. Do badań zastosowano cały „wachlarz” 16. różnych metod doświadczalnych, w tym dyfraktometrię rentgenowską, mikroskopię elektronową wraz ze spektroskopią promieniowania rentgenowskiego, pomiary piezoelektryczne, elektromechaniczne, optyczne, elektryczne, magnetyczne i inne.

Artykuły naukowe wchodzące w skład osiągnięcia dotyczą zatem rozległych badań ściśle określonej rodziny materiałów, jaką stanowią stałe roztwory PZT, występujące w postaci ceramiki lub monokryształów oraz poddane racjonalnym i planowym modyfikacjom struktury i składu chemicznego, w celu zmiany ich wybranych właściwości ferroicznych. **Nie mam zatem wątpliwości, że wskazany przez dr Iwonę Lazar, jako Jej osiągnięcie, zbiór artykułów tworzy bardzo spójny cykl prac naukowych powiązanych przez dobrze zdefiniowaną, wspólną tematykę.**

Artykuły oznaczone jako H1-H5 stanowią zdecydowaną większość w cyklu prac i poświęcone są zagadnieniom efektów przedprzejściowych w kryształach oraz domieszkowanych ceramikach PZT. Pierwsza z prac tzn. H1 wydana w *Physical Review B* dotyczy badań właściwości dielektrycznych, elektromechanicznych oraz piezoelektrycznych ceramiki PZTN ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$ ) o stosunku Zr/Ti bliskim granicy morfotropowej. Domieszkowanie ceramiki niobem Nb pozwoliło uzyskać kontrolę nad stopniem uporządkowania podstruktury B, w której znajdowały się jony tytanu Ti i cyrkonu Zr. Okazało się, że nieporządek w tej podstrukturze oraz fluktuacje składu ceramiki były przyczyną występowania klastrów polarnych i związanej z nimi nieznikającej aktywności piezoelektrycznej obserwowanej w temperaturach znacznie powyżej przejścia do makroskopowej fazy regularnej. Takie zachowanie wskazywało również, że nanoskopowe, polarne klastry mogą efektywnie oddziaływać poprzez paraelektryczną matrycę. W artykule H2 z *Journal of Electroceramics* opisano z kolei wpływ domieszkowania ceramiki PBZT ( $\text{Pb}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Zr}_{0,70}\text{Ti}_{0,30}\text{O}_3$ ) za pomocą jonów baru Ba, wprowadzanymi do podstruktury A. Analiza strukturalna potwierdziła, że ceramika krystalizowała w fazie o symetrii romboedrycznej  $R3c$  zaś przemiana strukturalna do fazy regularnej  $Pm\bar{3}m$  miała miejsce powyżej 200 °C. Jednocześnie, niektóre cechy widma rentgenowskiego wskazywały, że powyżej temperatury przemiany nadal istnieją klastry polarne. Niezerowe wartości współczynników sprężystości oraz modułu piezoelektrycznego zmierzone już w fazie regularnej ceramiki PBZT dodatkowo potwierdzały występowanie silnych efektów przedprzejściowych. Badaniu właściwości dielektrycznych i piezoelektrycznych jednorodnego kryształu PZT o stechiometrii  $\text{PbZr}_{0,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_3$  poświęcona została praca H3 z *Ferroelectrics*. W tym przypadku wyraźne efekty przedprzejściowe nie pojawiały się, zaobserwowano jednak tzw. przedprzejściowy efekt prekursorowy związany z istnieniem lokalnych, niecentrosymetrycznych obszarów polarnych w fazie o makroskopowej symetrii regularnej, który omówiono szerzej w pracy H4 opublikowanej w *Journal of Physics D: Applied Physics*. Efekt ten wpływał na częstotliwość oraz tłumienie modów akustycznych i dlatego mógł być mierzony metodą Brillouin’a rozpraszania

światła. Ta sama technika umożliwiła wyznaczenie sekwencji przejść fazowych w kryształach: przemiany do fazy romboedrycznej w temperaturze 120 °C, niezidentyfikowanej przemiany strukturalnej w temperaturze 180 °C oraz przejścia do fazy regularnej w 266 °C. Spektakularnym wynikiem było jednakże odkrycie, że badany kryształ PZT posiadał symetrię jednoskośną  $C_m$  zamiast romboedrycznej, jak utrzymywano przez prawie 70 lat. Stwierdzona w kryształach PZT obecność obszarów polarnych, powodująca wyraźne odstępstwa zależności przenikalności elektrycznej od prawa Curie-Weissa była motywacją do dalszych badań, które opisano w pracy H5 wydanej przez czasopismo *Crystals*. Przedstawiono w niej pomiary dwójłomności kryształu PZT, które jednoznacznie potwierdziły możliwość występowania właściwości polarnych w fazie paraelektrycznej. Innowacyjność tych eksperymentów polegała na równoczesnym zastosowaniu pola elektrycznego, używając specjalnie zaprojektowanej przez dr Iwonę Lazar przystawki do mikroskopu. Do najważniejszych wyników tej części cyklu prac bez wątpienia należy zaobserwowanie makroskopowych efektów przedprzejściowych, będących wynikiem oddziaływania klastrów polarnych poprzez matrycę fazy paraelektrycznej oraz potwierdzenie w jeszcze wyższych temperaturach, w których oddziaływanie klastrów już nie występuje, istnienia przedprzejściowego efektu prekursorowego. Szczególną rangę ma również odkrycie jednoskośnej fazy  $C_m$  w kryształach PZT o składzie  $PbZr_{0,87}Ti_{0,13}O_3$ .

Wyjaśnieniu natury silnej odpowiedzi piezoelektrycznej w fazie ferroelektrycznej kryształów PZT poświęcone są natomiast artykuły H6 i H7, które ukazały się odpowiednio w *Acta Materialia* oraz w *Materials*. W pierwszym z nich donoszono o bardzo wysokiej wartości modułu piezoelektrycznego  $d_{33}$  (ponad 2500 pm/V), która pojawiała się w nowo odkrytej przez dr Iwonę Lazar jednoskośnej fazie  $C_m$  kryształu PZT poddanego dodatkowo działaniu silnego pola elektrycznego. Obserwowane efekty zinterpretowano zakładając możliwość zmian kierunku wektora polaryzacji w jednoskośnych fazach  $M_A$ ,  $M_B$  i  $M_C$  pod wpływem pola elektrycznego. Zaproponowaną interpretację zjawiska potwierdzono za pomocą badań optycznych. Bardzo dużą wartość modułu piezoelektrycznego (około 5000 pm/V) opisano również w drugiej z prac. Zmierzono ją w kryształach o stechiometrii  $PbZr_{0,95}Ti_{0,05}O_3$ , dla której występuje punkt trójkrytyczny, powyżej temperatury 400 °C, a zatem jeszcze w fazie ferroelektrycznej. Wykonana analiza populacji domen dowiodła, że silna odpowiedź piezoelektryczna związana jest ze współistnieniem domen jednoskośnych ( $\varphi \leq 45^\circ$  oraz  $\varphi \geq 135^\circ$ ) i romboedrycznych ( $\varphi = 135^\circ$ ), które podlegają przepolaryzowaniu w polu elektrycznym. Wartością dodaną do wcześniejszego stanu wiedzy przez tą część cyklu prac jest wytłumaczenie pochodzenia silnej odpowiedzi piezoelektrycznej obserwowanej w kryształach PZT o niskiej zawartości tytanu, w tym kryształów o składzie, dla którego występuje punkt trójkrytyczny.

W pracy H8 opublikowanej w *Journal of Materials Chemistry C* omówiono z kolei ciekawe wyniki pionierskich obserwacji słabych właściwości ferromagnetycznych dla czystych tzn. pozbawionych jakichkolwiek domieszek magnetycznych, kryształów  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  o średniej zawartości tytanu  $x=0,10$ . Wykazano, że dominujący wkład do ferromagnetyzmu tych związków wnoszą jony tytanu w stanie  $Ti^{3+}$ . Wkład do właściwości magnetycznych pochodzący od samoistnie występujących w ich strukturze luk tlenowych, wbrew niektórym pracom teoretycznym, okazał się być natomiast zaniedbywany. Zarazem potwierdzono, że zdefektowane kryształy PZT mogą być multiferroikami tzn. wykazywać równocześnie uporządkowania ładunkowe i magnetyczne. Możliwość intencjonalnego wprowadzania do ceramiki PZT luk tlenowych za pomocą metody

efuzji została natomiast opisana w pracy H9 z *Molecules*. Usuwanie tlenu z ceramiki następowało głównie w obszarze rdzeni dyslokacji powodując lokalny wzrost wartości przewodnictwa elektrycznego oraz wytworzenie w materiale sieci silnie przewodzących włókien. Elektrycznie wymuszone utlenianie prowadziło natomiast do odwrócenia procesów degradacji ceramiki i do rekonstrukcji jej właściwości izolujących. Takie zachowanie wskazywało nie tylko na odwracalny charakter przejścia metal-izolator, ale również na możliwość odnawiania uprzednio zdegradowanej ceramiki PZT przez poddanie jej działaniu pola elektrycznego. Bardzo ciekawym i oryginalnym wynikiem opisanym w tej części „dzieła” było pierwsze doniesienie o właściwościach multiferroicznych tak dobrze poznanego materiału jakim jest PZT oraz wyjaśnienie mechanizmu kreacji momentów magnetycznych. Duże praktyczne znaczenie ma również zaproponowana nowa metoda „odnawiania” zdegradowanej ceramiki PZT.

**Podsumowując, we wskazanym cyklu prac stanowiącym tytułowe osiągnięcie dr Iwony Lazar przedstawiono szereg nowatorskich i oryginalnych wyników, które niezaprzeczalnie wnoszą znaczący wkład do rozwoju w dyscyplinie nauk fizycznych, zwłaszcza wiedzy na temat właściwości materiałów ferroicznych. Do najważniejszych rezultatów uzyskanych przez dr Iwonę Lazar zaliczyć należy:**

- zaobserwowanie makroskopowych efektów przedprzejściowych, będących wynikiem oddziaływania klastrów polarnych znajdujących się w matrycy fazy paraelektrycznej,
- potwierdzenie istnienia przedprzejściowego efektu prekursorowego w zakresie temperatur, w których oddziaływanie klastrów już nie występuje,
- opracowanie metody odnawiania zdegradowanej ceramiki PZT przez zastosowanie silnego pola elektrycznego,
- odkrycie właściwości ferromagnetycznych w zdefektowanych kryształach PZT, a zatem pierwsze potwierdzenie, że są one multiferroikami,
- odkrycie, że roztwór stały cyrkonianu ołowiu oraz tytanianu ołowiu PZT krystalizuje w jednoskośnej fazie *Cm*.

**Szczególnie doniosłe są dwa ostatnie z wymienionych rezultatów, gdyż uzyskano je w bardzo dobrze poznanych materiałach, które są badane od ponad 70. lat.**

*Bartłomiej Andriejowski*