

Załącznik 3

Autoreferat w języku polskim
do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego na podstawie
jednotematycznego cyklu publikacji pt.:

Defekty a niestabilność sieci krystalicznej w antyferroelektrycznym PbZrO_3

dr Dariusz Kajewski

Chorzów 2020

Spis treści

1. Imię i nazwisko:	4
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:	4
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	4
4. Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 219 ust. 1 pkt. 2 lit. b 1 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.....	5
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego:	5
4.2. Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego	5
4.3. Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników	6
4.3.1. Wstęp	6
4.3.2. Cel naukowy	7
4.3.3. Przedmiot badań	7
4.3.4. Metody badawcze	9
4.3.5. Wyniki badań	11
4.4. Podsumowanie rozprawy habilitacyjnej.....	30
4.5. Bibliografia.....	30
4.6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowych	32
4.6.1. Prace dotyczące struktur Aurivilliousa	32
4.6.2. Prace dotyczące cienkich warstw SrTiO_3 domieszkowanych żelazem i manganem	33
4.6.3. Prace dotyczące cyrkonianu ołowiu oraz związków na bazie $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$	34
4.6.4. Pozostałe prace	34
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.....	35
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.....	36
6.1. Prowadzone zajęcia dydaktyczne:.....	36
6.2. Promotorstwo, promotorstwo pomocnicze, recenzje prac:	36
6.3. Prace organizacyjne:.....	36
6.4. Pozostałe osiągnięcia dydaktyczne:	37

1. Imię i nazwisko:

Dariusz Kajewski

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

a. Doktor nauk fizycznych:

Dziedzina: nauki fizyczne

Dyscyplina: fizyka

Specjalność: fizyka ciała stałego

Data uzyskania stopnia: 26/05/2009

Miejsce uzyskania: Instytut Fizyki, Wydział Matematyki Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Tytuł pracy:

Wybrane właściwości ferroelektryków o strukturze Aurivilliusa $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ i $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ oraz ich roztworów stałych

b. Magister fizyki:

Dziedzina: nauk fizycznych

Dyscyplina: fizyka

Data uzyskania stopnia: 06/2005

Miejsce uzyskania: Instytut Fizyki, Wydział Matematyki Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Tytuł pracy:

Wpływ domieszki niobu na przejścia fazowe i właściwości dielektryczne ceramiki $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 01/2008 – 09/2009
miejsce zatrudnienia: Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytut Fizyki
stanowisko: technik
- 08/2013 – 10/2015
miejsce zatrudnienia: Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
stanowisko: specjalista ds. związanych z dydaktyką – autor e-podręcznika do kształcenia ogólnego
- 10/2009 – 09/2019
miejsce zatrudnienia: Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytut Fizyki, Zakład Fizyki Ferroelektryków

stanowisko: adiunkt

- 10/2019 – obecnie
miejsce zatrudnienia: Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych,
Instytut Fizyki
stanowisko: adiunkt

4. Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 219 ust. 1 pkt. 2 lit. b 1 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego:

Defekty a niestabilność sieci krystalicznej w antyferroelektrycznym PbZrO_3

4.2. Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

(* - autor korespondencyjny):

[H1] D. Kajewski*, J. Kubacki, K. Balin, I. Lazar, J. Piecha, A. Bussmann-Holder, J.-H. Ko, K. Roleder, Defect-induced intermediate phase appearance in a single PbZrO_3 crystal, J. Alloys Compd. 812, 2020, art. no. 152090

[H2] D. Kajewski*, Z. Ujma, P. Zajdel, K. Roleder, Nb-stabilized locally broken symmetry below and above T_C in a PbZrO_3 single crystal, Phys. Rev. B. 93, 2016, 054104

[H3] D. Kajewski*, P. Zajdel, R. Sitko, I. Lazar, A. Bussmann-Holder, J.-H. Ko, K. Roleder, Defect induced lattice instabilities and competing interactions in niobium doped lead zirconate single crystals, J. Alloys and Comp. 739, 2018, pp. 499-503

[H4] D. Kajewski*, I. Jankowska-Sumara, J.-H. Ko, J. W. Lee, R. Sitko, A. Majchrowski, A. Bussmann-Holder, K. Roleder Influence of Nb^{5+} ions on phase transitions and polar disorder above T_C in PbZrO_3 studied by Raman spectroscopy, J. Am. Ceram. Soc. 6, 2020, pp. 3657-3666

[H5] D. Kajewski*, Defects and lattice instability in doped lead-based perovskite antiferroelectrics : revisited, Crystals, 6, 2020, 501, pp. 1-22 – publikacja przeglądowa

[H6] D. Kajewski*, J. Kubacki, A. Bussmann-Holder, K. Roleder, Surface–bulk interrelation in a PbZrO_3 single crystal, J. Mat. Chem. C 5, 2017, pp. 10456-10461

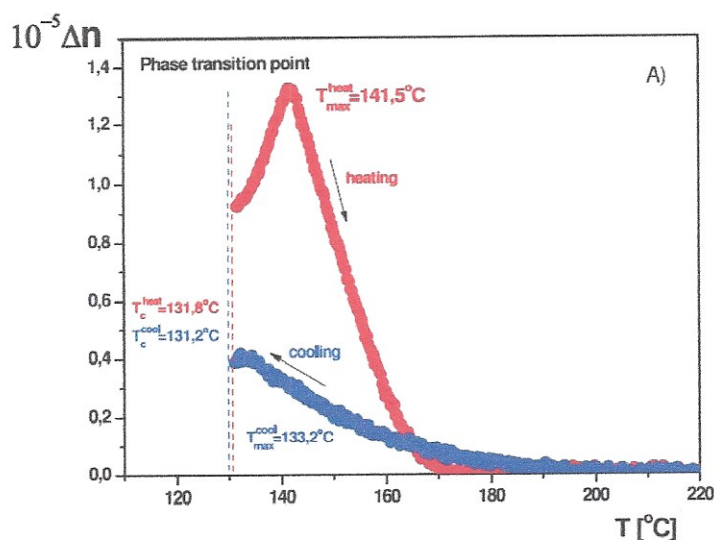
[H7] D. Kajewski*, P. Zajdel, A. Soszyński, J. Koperski, I. Lazar, K. Roleder, Bismuth doped $\text{PbZr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_3$ ceramics and their properties driven by high temperature local polarity, Ceram. Int. 8, 2019, pp. 9871-9877

4.3. Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników

4.3.1. Wstęp

Ferroelektryki i antyferroelektryki o strukturze perowskitu, zawierające w swej budowie oktaedry tlenowe, leżą w zakresie ogromnego zainteresowania naukowego i to nie tylko ze względu na ich właściwości podstawowe, ale także ze względu na potencjalne możliwości ich zastosowań. Mimo, że wiele z tych materiałów znanych jest już od ponad 60 lat i opublikowano na ich temat ogromną liczbę prac, zarówno teoretycznych jak i eksperymentalnych, ciągle odkrywane są w nich nowe i wciąż do końca niepoznane zjawiska. Dotyczą one głównie dynamiki przejść fazowych, a dokładniej związane są z odpowiedzią na pytanie, czy przejścia te mają charakter typu „porządek-nieporządek” czy też są typu „przesunięcia” [1].

W literaturze można znaleźć informacje o danych eksperymentalnych przemawiających albo za mechanizmem związanym z przemianą typu „porządek-nieporządek”, albo za przejściem typu „przemieszczenie”. Okazało się jednak, że badania właściwości makroskopowych ujawniły charakterystyczne mięknięcie drgania, które związane jest z przemianą typu „przemieszczenie”, a badania właściwości lokalnych wsparły ideę przejścia typu „porządek-nieporządek” [1-9]. Badania właściwości lokalnych dowiodły istnienia jeszcze innego zjawiska. Wykazały istnienie tzw. polarnych klastrów/obszarów, które pojawiają się daleko powyżej temperatury głównego przejścia fazowego w T_C . Wraz z obniżaniem temperatury obszary te zwiększają swoją objętość, by ostatecznie w T_C przejść w makroskopowy stan ferroelektryczny [10]. Taki obraz przemiany fazowej tłumaczyłby występowanie dwójłomności w kryształach BaTiO_3 w fazie od początku odkrycia tego materiału uważanej za fazę paraelektryczną o symetrii regularnej (Rys. 1) [11].



Rysunek. 1. Zależność zmian dwójłomności Δn od temperatury mierzona podczas grzania (czerwone punkty) i chłodzenia (niebieskie punkty) dla kryształu BaTiO_3 [11].

Obszary polarne, nazywane także „prekursorami”, zaobserwowane zostały w fazie paraelektrycznej, tychże kryształów BaTiO_3 , także innymi metodami, takimi jak np. Brillouinowskie rozpraszanie światła, w którym pojawianie się prekursorów skorelowane jest z mięknięciem podłużnego drgania akustycznego w temperaturze o ok. 80K wyższej od T_C

[12]. Prekursory wykryto ponadto w badaniach fazy paraelektrycznej BaTiO_3 przy użyciu lasera pikosekundowego, w których zaobserwowano wzrost ich rozmiarów wraz ze zbliżaniem się do temperatury przemiany T_C [13]. Podobne prekursory, związane z niestabilnością sieci krystalicznej wywołaną specyficznym oddziaływaniem mięknącego drgania akustycznego z mięknącym drganiem optycznym, wykryto także w innych kryształach, takich jak PbTiO_3 [14], PbHfO_3 [15-17], czy też w modelowym antyferroelektryku PbZrO_3 [18].

Ostatni z wymienionych materiałów wydaje się szczególnie interesujący, ze względu na swoje antyferroelektryczne właściwości oraz występowanie tzw. fazy przejściowej, która pod działaniem już niewielkiego pola elektrycznego wykazuje właściwości ferroelektryczne [19-23]. Występowanie tej fazy wielokrotnie wiązano z występowaniem defektów sieci krystalicznej w podsieci ołowiu i tlenu [24-28]. Jednak dopiero niedawno, dzięki badaniom brillouinowskiego rozpraszania światła, określono naturę tej fazy jako współistnienie fazy paraelektrycznej i antyferroelektrycznej, przy jednoczesnym stwierdzeniu występowania obszarów polarnych powyżej T_C [29]. Interesującym wydaje się więc fakt, że z jednej strony występowanie fazy przejściowej w PbZrO_3 uzależnione zostało od rodzaju defektów sieci krystalicznej, a z drugiej zaś strony od występowania obszarów polarnych, które to - zgodnie z przewidywaniami teorii prof. Bussmann-Holder [30] - mogą występować w fazie makroskopowo regularnej bez konieczności obecności jakichkolwiek defektów sieci. Fakt ten stał się główną motywacją do przeprowadzonych przeze mnie badań, których wyniki i wnioski przedstawione zostały poniżej.

4.3.2. Cel naukowy

Publikacje, stanowiące podstawę mojego osiągnięcia naukowego, sformułowanego powyżej, mają wspólną hipotezę badawczą, a mianowicie chodziło w nich o określenie wpływu defektów sieci krystalicznej oraz ich rodzaju na przejścia fazowe oraz lokalne łamanie symetrii w kryształach i ceramikach powstałych na bazie PbZrO_3 . To szerokie zagadnienie można podzielić na następujące części:

- określenie wpływu defektów wytworzonych w warunkach wysokiej próżni na przejścia fazowe w niedomieszkowanym PbZrO_3 [H1],
- określenie wpływu domieszki donorowej w postaci jonów niobu na dynamikę sieci kryształów PbZrO_3 i lokalne łamanie symetrii powyżej T_C [H2-H5],
- określenie wpływu powierzchni i objętości kryształu na właściwości dielektryczne kryształu PbZrO_3 domieszkowanego niobem wskutek segregacji defektów sieci wywołanych działaniem przemiennego pola elektrycznego [H6],
- oddziaływanie między obszarami polarnymi powyżej T_C w ceramikach $\text{PbZr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_3$ domieszkowanych bizmutem [H7].

4.3.3. Przedmiot badań

W badaniach mających rozwiązać postawiony problem naukowy, wykorzystano trzy rodzaje materiałów:

- kryształy PbZrO_3 uzyskane metodą wysokotemperaturowej spontanicznej krystalizacji z rozpuszczalnika.
Substraty w postaci PbO , B_2O_3 i ceramiki PbZrO_3 zostały odważone we właściwych proporcjach i zmieszane razem; przygotowanie ceramiki PbZrO_3 opisane zostało szczegółowo w pracy [23] natomiast dokładny proces hodowli kryształów opisano w pracy [31]. Otrzymane kryształy miały kształt płytek o czerwonym zabarwieniu. Poddawano je celowemu defektowaniu w warunkach wysokiej próżni, ok. 10^{-8} bar, poprzez wygrzewanie przez 15 minut w danej temperaturze [H1].
- kryształy PbZrO_3 domieszkowane niobem uzyskano dwiema metodami.
Pierwsza to ta sama, za pomocą której pozyskano kryształy czystego PbZrO_3 z wykorzystaniem ceramiki PbZrO_3 domieszkowanych niobem. Przygotowanie ceramiki wykorzystanych do hodowli opisano w pracy [32], natomiast przygotowanie kryształów opisano w pracy [H2]. Kryształy miały postać płytek lub belek o czerwonym zabarwieniu. Druga metoda, wykorzystująca substraty składające się z samych tlenków, a więc bez użycia ceramiki, opisana została w pracy [H4]. Otrzymane kryształy miały kształt płytek o lekko żółtym zabarwieniu.
- ceramiki $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$ domieszkowane Bi_2O_3 o różnej koncentracji.
Proces ich przygotowania opisany został szczegółowo w pracy [H7].

Cyrkonian ołowiu jest modelowym antyferroelektrykiem odkrytym w latach 50 ubiegłego wieku [33]. Jest jednym ze składników cyrkonianu tytanianu ołowiu (PZT) mającego szerokie zastosowanie jako materiał piezoelektryczny lub materiał magazynujący energię [P14, P18]. Bardzo interesującym problemem w PbZrO_3 jest występowanie zarówno obszarów polarnych powyżej T_C , jak i tzw. fazy przejściowej [25, 27, 29, 30], która pod wpływem działania pola wykazuje właściwości ferroelektryczne. Jej natura została dopiero niedawno odkryta [29] i tłumaczona jest jako współistnienie faz (paraelektrycznej i antyferroelektrycznej) w pewnym zakresie temperatury poniżej T_C . Występowanie tej fazy najczęściej tłumaczone jest w literaturze poprzez występowanie różnego rodzaju zanieczyszczeń technologicznych lub defektów sieci [34-39]. Jednakże większość prac dotyczących problemu defektów sieci w PbZrO_3 dotyczy ceramiki celowo defektowanych w próżni i w wysokiej temperaturze [26-28]. Wykorzystanie ceramiki powoduje jednak niepewność co do miejsca, w którym powstają kreowane w próżni defekty. Chodzi o to, czy miejscem tym jest granica międzyziarnowa, czy wewnątrz ziarna, czy też oba miejsca jednocześnie. W takim przypadku utrudnione wydaje się znalezienie odpowiedzi na pytanie o wpływ defektów na właściwości PbZrO_3 powstałych tylko i wyłącznie w sieci krystalicznej cyrkonianu ołowiu. Istotnym więc wydawało się przeprowadzenie badań dla kryształów. Ważnym także jest to, z której podsięci pochodzą defekty odpowiedzialne za występowanie fazy przejściowej i jaki jest ich rodzaj. Czy są to wakansje, czy też jony ze zmienionymi stanami utlenienia, nie wykluczając migracji tych defektów w objętości kryształu. Problem ten został przedstawiony w pracy [H1].

Inną metodą kontrolowanej zmiany ilości defektów jest domieszkowanie materiału bazowego domieszką heterowalentną. W tym przypadku była to domieszka niobu, która okazała się stabilizować występowanie fazy przejściowej w ceramikach PbZrO_3 [32]. Podobnie jak w przypadku niedomieszkowanych ceramiki PbZrO_3 , trudnym do ustalenia byłby fakt, czy za ten stan rzeczy odpowiedzialny jest stopień zdefektowania ziaren i np. naprężenia między nimi, czy też główną rolę odgrywają jony niobu wbudowujące się w sieć krystaliczną. Materiały w postaci kryształów są więc właściwymi do tego, by kontrolować w nich koncentrację i rodzaje defektów poprzez domieszkowanie. Należy jednak pamiętać,

że uzyskanie dobrej jakości kryształów domieszkowanych jonami heterowalentnymi jest bardzo trudne ze względu na trudność wbudowywania się tego typu jonów w sieć krystaliczną. Dlatego też podjęto próby uzyskania kryształów dwoma różnymi procesami technologicznymi, w celu potwierdzenia, że obserwowane zjawiska nie zależą od metody hodowania kryształów. Wpływ koncentracji domieszki zarówno na efekty przed-przejęciowe, powyżej T_C , jak i na same przejścia fazowe, przedstawiono w pracach [H2-H5]. Dodatkowo kryształ PbZrO_3 domieszkowany niobem posłużył jako kryształ, w którym dochodzi do migracji defektów sieci krystalicznej wskutek działania silnego przemiennego pola elektrycznego. Okazał się bowiem, że to działanie ma niebagatelny wpływ na prowadzenie badań właściwości dielektrycznych [H6], a dokładniej na określenie na ich podstawie temperatury przejścia fazowego, przyjmowanej jako temperaturę, w której przenikalności dielektryczna przyjmuje maksymalną wartość.

Do trzeciej grupy materiałów należy ceramika $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$ (PZT70/30) domieszkowana różną ilością Bi_2O_3 . Roztwory PZT, jak już wcześniej wspomniano, są materiałami o szerokim wachlarzu zastosowań, m.in. stosowane są w różnego rodzaju przetwornikach elektromechanicznych. Uzyskanie kryształów PZT o dużej zawartości tytanu jest niezmiernie trudne, a co dopiero wyhodowanie kryształów PZT domieszkowanych innym jonami. Dopiero niedawno wyhodowano „czyste” kryształy PZT w dwóch ośrodkach na świecie, w tym w Instytucie Fizyki w Katowicach [40-42, P13, P15, P17]. Ponieważ chodziło o sprawdzenie jaki wpływ na zdeformowanie sieci ma podstawienie jonu w podsieci A innym jonem, zdecydowano się na wykorzystanie materiału w postaci ceramiki. Ceramika PZT70/30 wybrana zostało w związku z niedawno opublikowaną pracą [43], która dotyczy koncentracji tytanu w zakresie $0.3 \leq x \leq 0.4$ i w którym to zakresie koncentracji materiał przyjmuje „średnio” strukturę romboedryczną, z krótko-zasięgowym lokalnym przesunięciem jonów ołowiu odpowiadającym symetrii jednoskośnej. Te obszary rozciągają się mogą od poziomu komórki elementarnej do znacznie większych obszarów, wzajemnie na siebie oddziałujących, co prowadzi do symetrii romboedrycznej występującej w szczególności w związkach PZT z tzw. granicy morfotropowej. Stąd też wydało się istotnym, by sprawdzić faktyczną rolę jaką odgrywają atomy ołowiu w strukturze PZT70/30 i jak wpływają na właściwości dielektryczne tego związku. W tym celu podjęto próbę zamiany jonów ołowiu jonami o zbliżonym promieniu i podobnej strukturze elektronowej. Jonem takim jest jon bizmutu Bi, mający promień jonowy równy 117pm, jedynie o 2 pm mniejszy niż jon ołowiu. Takie domieszkowanie powinno doprowadzić do zakłócenia równowagi ładunkowej badanego materiału, a co za tym idzie, powinno mieć wpływ na zmianę symetrii struktury krystalicznej. Właśnie tak powinno być wskutek indukowania defektów w podsieci Pb^{2+} poprzez wprowadzenie jonów bizmutu o wartościowości 3+ lub też wskutek kompensacji nośników ładunku pojawiających się w wyniku powstawania wakansji ołowiowych w trakcie procesu technologicznego. Wyniki badań nad tym związkiem przedstawiono w pracy [H7].

4.3.4. Metody badawcze

Prezentowane w niniejszym autoreferacie wyniki otrzymano z wykorzystaniem następujących metod eksperymentalnych:

- pomiar pojemności i przewodnictwa elektrycznego.

Pozwolił on na wyznaczenie zmian temperaturowych zmian przenikalności dielektrycznej oraz strat dielektrycznych badanych materiałów. Pomiaru dokonywano z użyciem

zautomatyzowanego układu pomiarowego, w skład którego wchodził analizator impedancji HP 4192A, multimetra HP 34401a oraz regulatora temperatury firmy Shiemaden FP23. Układ był sterowany automatycznie przy użyciu programu komputerowego napisanego przez autora autoreferatu.

- pomiar dwójłomności (Δn) w funkcji temperatury metodą opisaną w pracy [44] oraz obserwacje struktury domenowej z wykorzystaniem mikroskopu polaryzacyjnego i przystawki temperaturowej firmy Linkam THSE 600,

- pomiary właściwości piezoelektrycznych i elektrostrykcyjnych w funkcji temperatury przy użyciu układu pomiarowego opisanego w pracy [44]. Układ był sterowany automatycznie przy użyciu programu komputerowego napisanego przez autora referatu.

- pomiar prądu piroelektrycznego odbywał się z użyciem elektrometru firmy Keithley 6514, multimetra HP 34401a oraz regulatora temperatury firmy Shiemaden FP23. Układ był sterowany automatycznie przy użyciu programu komputerowego napisanego przez autora referatu.

- badania ramanowskiego rozpraszania światła wykonywane były we współpracy z Department of Physics and School of Nano Convergence Technology w Hallym University, Chuncheon, w Republice Korei. Badania przeprowadzono w układzie mikro-rozpraszania wstecznego przy użyciu lasera o długości fali 532nm i konwencjonalnego spektrometru Ramana (LabRam HR800, Horiba, Co.) zespolonego z przystawką temperaturową (THMS 600, Linkam). Do tej geometrii użyto mikroskopu optycznego BX41 firmy Olympus. Widmo ramanowskie było mierzone do ok. 10cm^{-1} przy wykorzystaniu holograficznego filtra odcinającego. Użyto pojedynczej siatki dyfrakcyjnej o gęstości 1800 linii/mm, co dawało rozdzielczość 0.5cm^{-1} . Analizę wyników przeprowadzono wspólnie z dr hab. Ireną Jankowska-Sumarą, prof. Uniwersytetu Pedagogicznego im. Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie.

- badania brillouinowskiego rozpraszania światła.

Konwencjonalny sprzężony interferometr Fabry-Perot'a został wykorzystany do pomiaru widma rozpraszania w zakresie ± 70 GHz. Próbkę umieszczano w przystawce temperaturowej THMS 600 firmy Linkam; do pomiarów wykorzystano mikroskop BX41 firmy Olympus do geometrii wstecznego rozpraszania. Laser stałociąowy (Excelsior 532-300, SpectraPhysics) o długości fali 532 nm, został użyty jako źródło wzbudzenia. Szczegóły spektrometru wykorzystanego w badaniach można znaleźć w publikacji [46]. Badania rozpraszania Brillouina wykonywane były we współpracy z Department of Physics and School of Nano Convergence Technology w Hallym University Chuncheon, w Republice Korei.

- badania struktury elektronowej wykonano z użyciem spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS), wykorzystując spektrometr Physical Electronics PHI 5700/660 z monochromatycznym promieniowaniem Al K α (1486.6 eV). Działo elektronowe wykorzystywano do kompensacji ładunku generowanego na powierzchni wskutek napromieniowywania próbki. Szczegółowy opis analizy danych przedstawiony został w pracy [H1]. Badania przeprowadzono w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach we współpracy z dr. hab. Jerzym Kubackim.

- analizę rozkładu jonów w kryształach PbZrO_3 w formie profili wgłębnych przeprowadzono przy użyciu spektrometru IONTOF's ToFSIMS V, wysokoenergetyczną wiązką, powodującą emisję jonów wtórnych (oraz klastrow jonów z powierzchni próbki) oraz niskoenergetyczną wiązką trawiącą, które działały w modzie dwuzwiązkowym profilowania wgłębego. Analizę przeprowadzono z użyciem jednoizotopowej wiązki jonów emitowanej w postaci impulsów wysokoenergetycznych (wiązka jonów Bi o energii 30keV, z prądem docelowym o wartości natężenia ok. 1.4pA). Trawienie odbywało się przy użyciu dużego natężenia prądu, ale o niższej energii źródła (wiązka jonów Cs działająca pod napięciem 1kV i natężeniem prądu elektrycznego 50nA). Wiązka ta trawiła krater o rozmiarach $600 \times 600\mu\text{m}$, podczas gdy wiązka jonów bizmutu stopniowo analizowała dno krateru. W związku z koniecznością wyeliminowania efektów związanych z niejednorodnością emisji na brzegach krateru, obszar analizy został zawężony do powierzchni $167 \times 167\mu\text{m}^2$. Szczegóły analizy i eksperymentu opisano w pracy [H1]. Badania odbywały się w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach we współpracy z dr Katarzyną Balin.

- badania strukturalne przeprowadzono metodą proszkową z użyciem dyfraktometru PANalytical PW1050 wykorzystującym filtr niklowy i źródło promieniowania rentgenowskiego $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ działające pod napięciem 30kV/30mA. Udokładnianie struktury przeprowadzono metoda Rietvelde [47] przy użyciu oprogramowania FULLPROF [48]. Szczegóły poszczególnych eksperymentów przedstawiono w pracach [H2, H3] i [H7]. Pomiary wykonano w Zakładzie Fizyki Kryształów Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach we współpracy z prof. dr. hab. Pawłem Zajdlem.

- badane kryształy PbZrO_3 domieszkowane niobem scharakteryzowano pod kątem składu chemicznego, przy użyciu spektrometru energo-dyspersyjnego fluorescencji rentgenowskiej (EDXRF) Epsilon 3 (Panalytical, Almelo, Holandia) z rurką rtęciową, jako źródłem promieniowania rentgenowskiego przy maksymalnym napięciu 30keV i mocy 9W. Spektrometr wyposażony jest w chłodzony termoelektrycznie krzemowy detektor dryftu (SDD) z 8mm okienkiem berylowym i rozdzielczością 135eV przy 5.9keV. Ilościowa analiza przeprowadzona została przy użyciu oprogramowania Omnian. Szczegóły pomiarów przedstawiono w pracy [H3]. Pomiary przeprowadzono w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach we współpracy z prof. dr. hab. Rafałem Sitko.

- analiza chemiczna kryształów niedomieszkowanego PbZrO_3 oraz ceramiek PZT70/30 domieszkowanych Bi_2O_3 wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-5410 firmy Jeol, wyposażonego w energo-dyspersyjny spektrometr promieniowania rentgenowskiego (EDS) firmy Oxford Instruments.

4.3.5. Wyniki badań

Siedem publikacji wchodzących w skład prezentowanego cyklu można podzielić na cztery główne zagadnienia. W publikacji [H1] prezentowany jest wpływ defektów na indukowanie fazy przejściowej w niedomieszkowanych kryształach PbZrO_3 . Prace od [H2] do [H5] przedstawiają wpływ domieszki niobu na kompensację lub kreowanie nowych defektów sieci kryształów PbZrO_3 i wpływ tych zjawisk na lokalne łamanie symetrii powyżej T_C i tym samym na niestabilność drgań sieci krystalicznej. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, iż w pracach tych wykorzystano różnorodne techniki badawcze pozwalające spojrzeć na omawiany

problem z punktu widzenia lokalnych zmian struktury, jak i makroskopowych właściwości badanych materiałów. Dodatkowo w pracy [H5] przedstawiono problem samoorganizacji struktury krystalicznej w stałej temperaturze. Natomiast trzecim rozpatrywanym problemem jest segregacja defektów wywołanych działaniem przemiennego pole elektrycznym [H6]. Jest to zagadnienie szczególnie istotne w kontekście potencjalnych zastosowań badanych materiałów. Czwartym zagadnieniem poruszonym w pracy [H7] jest wpływ defektów podsieci ołowiu na obszary polarne występujące powyżej T_C w ceramikach PZT70/30. Wskazano także na bezpośredni związek obszarów polarnych z niestabilnością drgań sieci krystalicznej badanych materiałów.

Omawiając kolejne prace będę starał się wykazać wpływ defektów na niestabilność drgań sieci krystalicznej oraz na zjawiska lokalnego łamania symetrii w $PbZrO_3$ i materiałach powstałych na jego bazie.

- **Indukowanie fazy przejściowej za pomocą defektów sieci krystalicznej w kryształach $PbZrO_3$ [H1]**

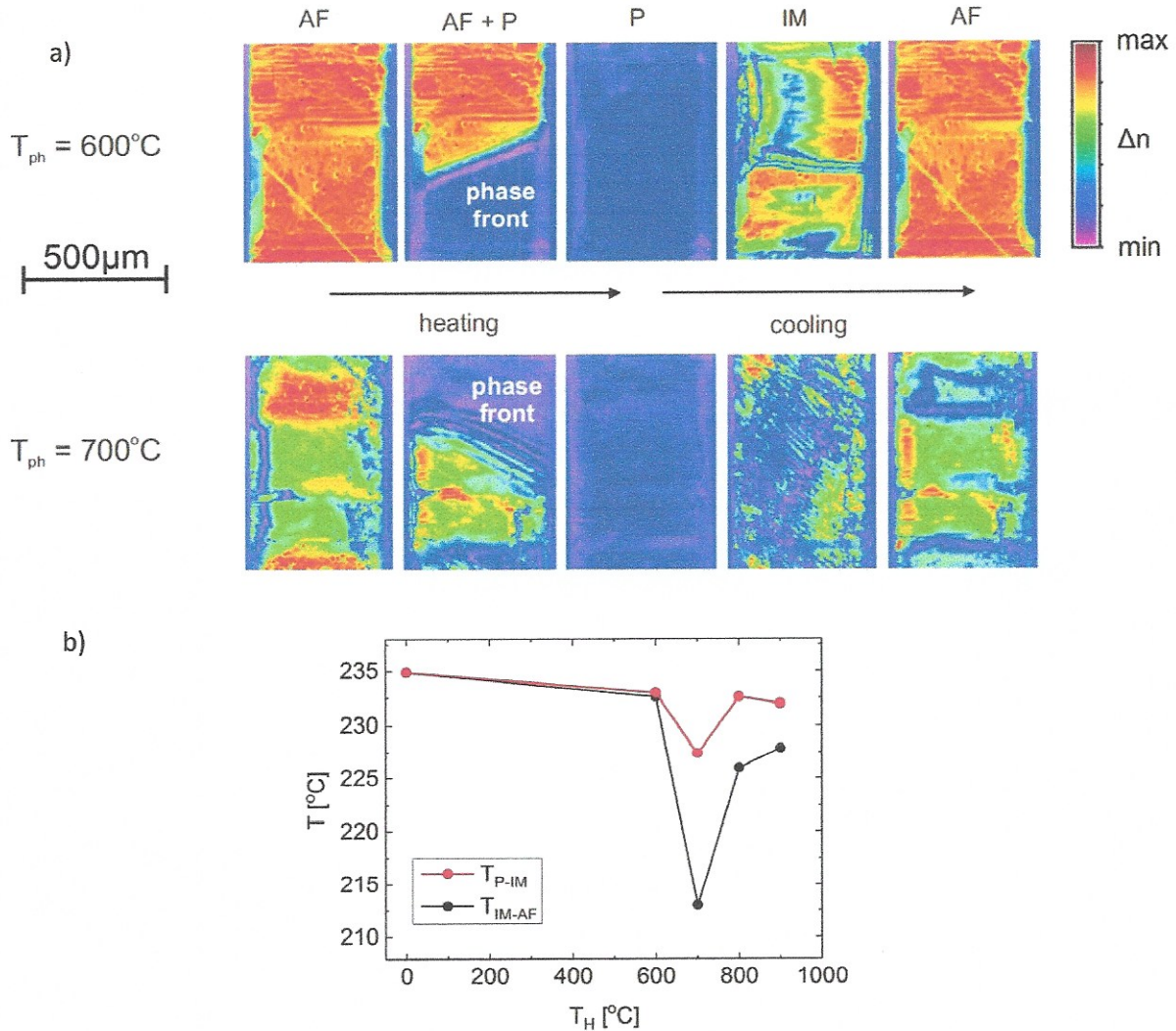
Obliczenia energii całkowitej struktury cyrkonianu ołowiu wykazują jej niestabilność z punktu widzenia energii tworzenia się antyferroelektrycznych i ferroelektrycznych dystorsji sieci krystalicznej. Wskazują one na delikatną różnicę między energiami tych dwóch stanów [49-51]. Mamy więc do czynienia ze stanem równowagi chwiejnej, gdzie dodatkowy czynnik, taki jak defekty sieci lub pole elektryczne, mogą indukować fazę ferroelektryczną nawet wewnątrz fazy antyferroelektrycznej, tak jak to obserwowano w ceramikach PZO [52]. Ostatnie badania dynamiki sieci, jak już wspomniano powyżej, wykazały, że faza przejściowa poniżej T_C jest wynikiem współistnienia fazy antyferroelektrycznej i paraelektrycznej [29]. Fakt ten związany jest z występowaniem niestabilności sieci powyżej T_C i tym samym obszarów polarnych, o których mowa była we wstępie niniejszego autoreferatu. Obszary te mogą występować wskutek nieporządku w podsieci ołowiu powyżej T_C , tak jak to stwierdzono w pracy [53]. Natomiast nieporządek ten wynika z hybrydyzacji elektronów s ołowiu i elektronów p tlenu w fazie paraelektrycznej [54]. Należałoby więc wnioskować, że defekty sieci zarówno w podsieci ołowiu jak i tlenu powinny mieć jako jedyne wpływ na niestabilności sieci $PbZrO_3$ i fluktuacje polarne powyżej T_C . W dotychczasowych pracach zupełnie pomija się rolę cyrkonu i defektów w podsieci cyrkonu, uważając tę podsieć za stabilną i nie mającą wpływu na wspomniane niestabilności. Jednak patrząc na naturę przejścia fazowego w $PbZrO_3$, to związane jest ono z ukonstytuowaniem się antyrównoległego ułożenia par atomów ołowiu oraz przechyłów oktaedru ZrO_6 . Oba te mechanizmy prowadzą do pojawienia się antyferroelektryczności w tym materiale [24], dlatego też rola cyrkonu i występowanie defektów w podsieci cyrkonu nie powinno być pomijane w rozważaniach na temat występowania fazy przejściowej w $PbZrO_3$.

Dla kryształu $PbZrO_3$, w którym nie występuje faza przejściowa, można udowodnić, że za występowanie fazy przejściowej odpowiedzialne są defekty [H1]. Wystarczy taki kryształ celowo zdefektować w kontrolowany sposób, np. w warunkach wysokiej próżni przez określony czas i w określonej temperaturze wygrzewania. Wyniki takiego celowego defektowania zaprezentowano w pracy [H1]. Obserwacje map dwójforności kryształu dziewiczego, w którym nie występowała faza przejściowa, a potem tego samego kryształu celowo defektowanego w próżni, wykazały zależność szerokości zakresu temperatury,

w której występuje faza przejściowa, od koncentracji defektów sieci, która bezpośrednio powiązana jest z temperaturą wygrzewania T_H kryształu w próżni (Rysunek 2).

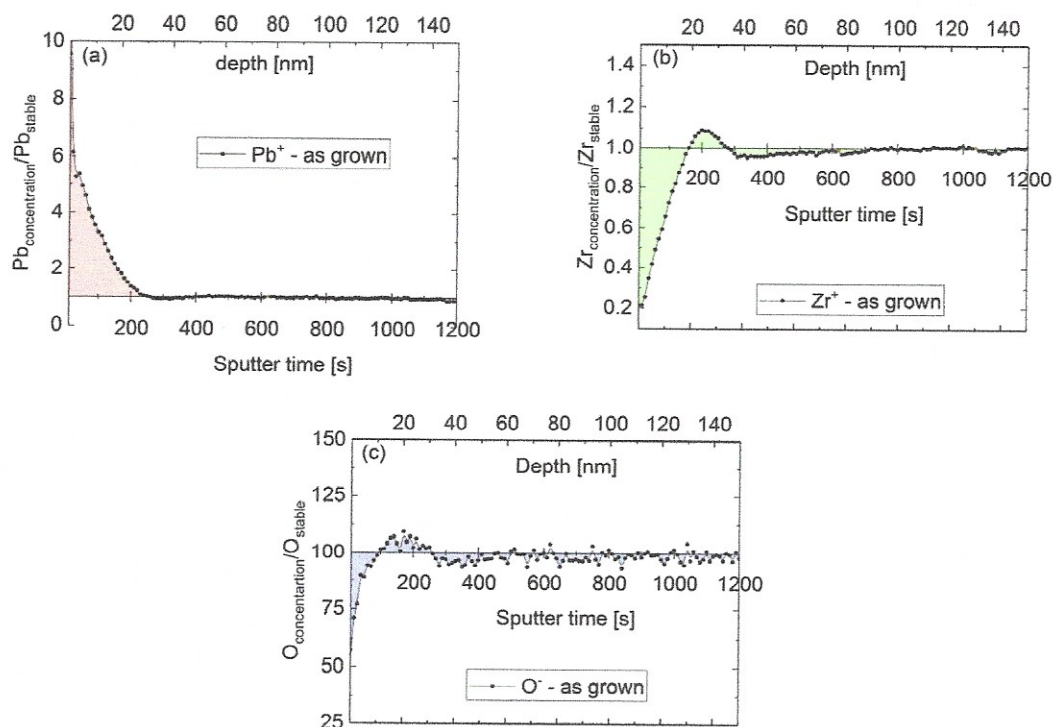
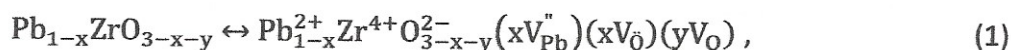
Jak widać zależność temperatury przejścia od temperatury wygrzewania, tzn. od koncentracji defektów, nie jest funkcją monotoniczną. Systematyczne badania zarówno rozkładu pierwiastków w głąb próbki, ich wzajemnej koncentracji oraz stanów utlenienia, pozwoliły na stworzenie spójnego obrazu chemii defektów w PbZrO_3 a tym samym ich wpływu na występowanie fazy przejściowej.

Badania metodą TOF-SIMS wykazały dużą niejednorodność chemiczną dziewiczego kryształu do głębokości ok. 35-40nm we wszystkich podsięciach (Rysunek. 3)



Rysunek 2. (a) Mapy dwójłomności uzyskane w procesie grzania i chłodzenia. Zmiana koloru z różowego do czerwonego (jak widać we froncie fazowym między fazą antyferroelektryczną AF i fazą paraelektryczną P) przedstawiają zmiany dwójłomności od najmniejszej do największej wartości. Przejście fazowe ze stanu AF do P można było obserwować w procesie grzania, a ze stanu P do fazy przejściowej (IM) w procesie chłodzenia. Wraz z dalszym obniżaniem temperatury obserwować można było przejście z fazy IM do AF. (b) Temperatury przejścia fazowego ze stanu P do IM (oznaczone jako T_{P-IM}) oraz temperatury przejścia z fazy IM do AF (oznaczone jako T_{IM-AF}) w funkcji temperatury wygrzewania T_H , uzyskane w procesie chłodzenia. [H1].

Brak występowania fazy przejściowej w takim kryształ może być spowodowane występowaniem czynnika zewnętrznego, takiego jak ciśnienie chemiczne niestechiometrycznej warstwy powierzchniowej kryształu. Podczas wygrzewania kryształu we względnie niskich temperaturach (500, 600°C) ilość ołowiu w warstwie przypowierzchniowej maleje i można uznać wówczas, iż kryształ jest półprzewodnikiem skompensowanym, opisanym równaniem:

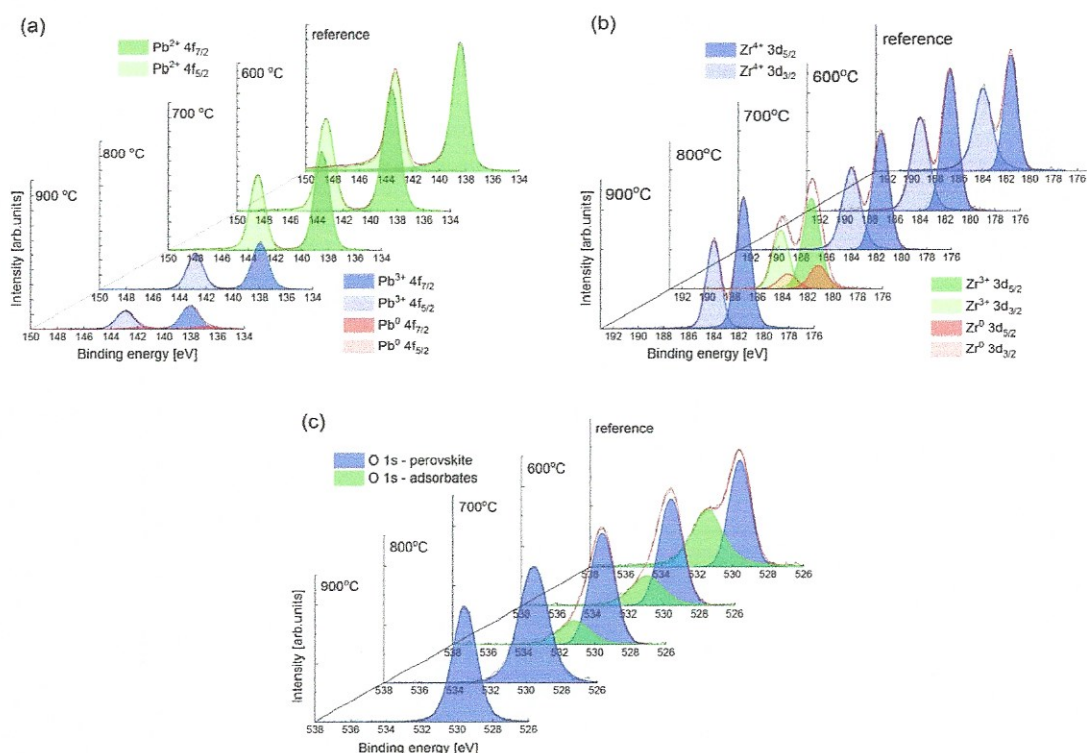


Rysunek 3. Profile wgłębne dla jonów (a) ołowiu, (b) cyrkonu i (c) tlenu, w dziewiczym kryształ PbZrO₃, uzyskane metodą TOF-SIMS [H1].

gdzie V_{Pb}^{\bullet} , V_{O}^{\bullet} i V_{O} oznaczają odpowiednio wakansję ołowiową z podwójnym dodatnim ładunkiem, wakansję tlenową z podwójnym ujemnym ładunkiem i neutralną elektrycznie wakansję tlenową.

Badania struktury elektronowej pozwoliły na określenie stopnia utlenienia poszczególnych pierwiastków, w szczególności ołowiu i cyrkonu (Rysunek 4). Wraz ze znajomością względnych zmian koncentracji poszczególnych pierwiastków, można było określić chemię defektów dla poszczególnych charakterystycznych zakresów temperatur wygrzewania. I tak, dla temperatur z zakresu między 600 a 700°C kryształ może być postrzegany jako skompensowany półprzewodnik typu n, w którym istotną rolę odgrywają podwójnie zjonizowane wakansje tlenowe i poczwórnie zjonizowane wakansje w podsiaci cyrkonu. Defekty te mogą odgrywać rolę centrów pułapkowania dla dziur lub elektronów, które to mogą się zapełniać podczas procesu chłodzenia i opróżniać podczas procesu grzania. Dla temperatury wygrzewania 700°C koncentracja tych pułapek wpływa na znaczące poszerzenie

zakresu temperatury, w którym występuje faza przejściowa. Pułapki te mogą w różnych częściach objętości kryształu, w skali mikroskopowej, zostać wypełnione lub jednocześnie w innej części pozostać puste. W kontekście ostatnich badań brillouinowskiego rozpraszania światła, z których wynika, że faza przejściowa to współistnienie faz paraelektrycznej i antyferroelektrycznej [29], można wywnioskować, iż istnienie i selektywne wypełnianie tych pułapek będzie odpowiedzialne za występowanie fazy przejściowej. Należy to rozumieć tak, iż wypełnione pułapki pomagają występowaniu fazy antyferroelektrycznej, a nieobsadzone występowaniu fazy paraelektrycznej. Dokładniej rzecz ujmując, jak przedstawiono to w pracy [H1], w trakcie procesu grzania centra pułapkowania są systematycznie opróżniane i w pewnej temperaturze wszystkie są puste.



Rysunek 4. Stany rdzeniowe elektronów (a) ołowiu 4f, (b) cyrkonu 3d i (c) tlenu 1s dla próbki dziewiczej i próbki po wygrzewaniu w temperaturze 600, 700, 800 i 900°C [H1].

W procesie chłodzenia centra te ponownie są wypełniane. W zależności od poziomów energetycznych centrów pułapkowania, ich stan „pusty” lub „zapełniony” zależy od temperatury. Tak więc, w podsioci ołowiu lub cyrkonu niektóre centra mogą zostać zapełnione, a niektóre pozostać puste. Centra te (a w zasadzie ich ładunki efektywne) wpływają na drgania sieci krystalicznej i tym samym występowanie dwóch stanów centrów pułapkowania może wzmacniać współistnienie faz w związku z różnymi modami drgań sieci w zakresie drgań optycznych i akustycznych. W pewnym stopniu istnienie takich defektów może także wpływać na stabilizację „prekursorów” w temperaturze wyższej od T_{BH} ($T_{BH} = 1.1 \cdot T_C$).

Jak widać na rysunku 4 dalsze defektowanie $PbZrO_3$ prowadzi do zmian wartościowości pierwiastków ołowiu z Pb^{2+} na Pb^{3+} , a w temperaturze 900°C także obserwować można ołów metaliczny. W przypadku cyrkonu już w temperaturze 800°C pojawia się on w stanie

metalicznym, po czym po dalszym wygrzewaniu zostaje ponownie utleniony jonami tlenu z wnętrza kryształu. Jednocześnie obserwuje się drastyczne zmniejszenie zakresu temperatury, w której występuje faza przejściowa. Oznacza to jednoznacznie, że tego typu defekty przeciwdziałają współistnieniu faz, faworyzując fazę antyferroelektryczną. W pracy [H1] dokonano dogłębnej analizy także i tych przypadków pod kątem chemii defektów.

Za główne osiągnięcie tej pracy uznać należy stwierdzenie następujących faktów:

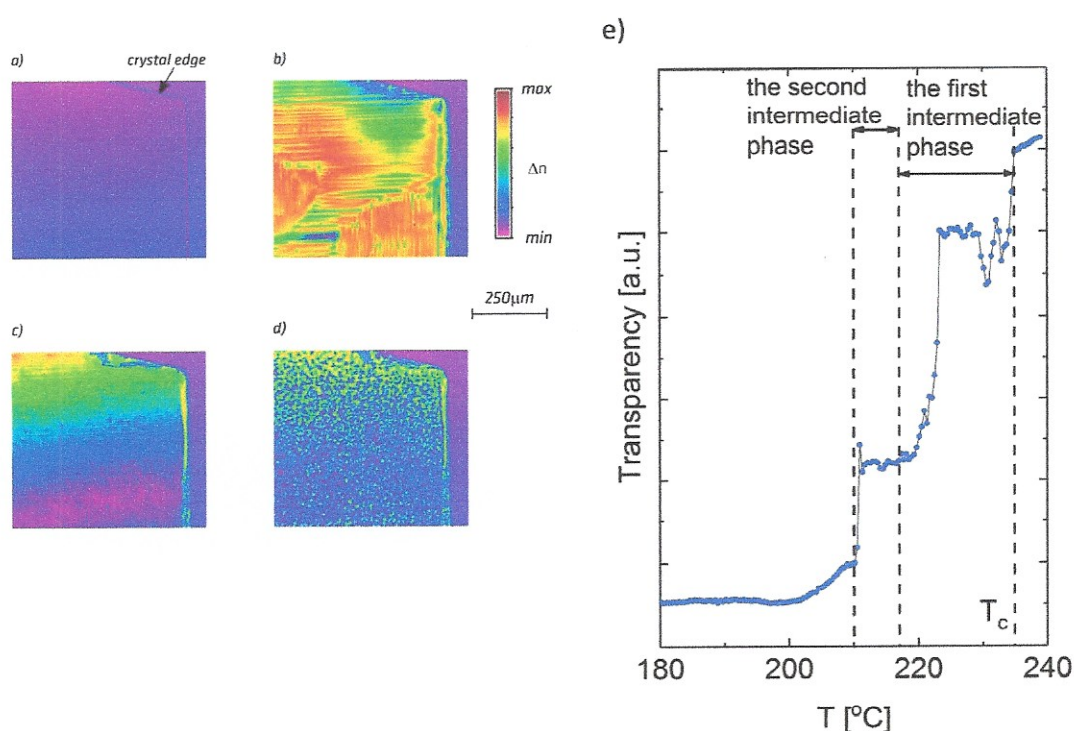
- występowanie fazy przejściowej zależy od stosunku centrów donorowych do akceptorowych. Ponieważ stosunek ten nie jest w równowadze, centra będące wypełnione lub opróżnione działają jak lokalne pola naprężenia. Tym samym lokalnie wpływają na drgania sieci i występowanie fazy przejściowej, naruszając delikatną równowagę energetyczną, o której pisano wyżej.
 - Należy brać pod uwagę także występowanie defektów w podsieci cyrkonu, jako współodpowiedzialnych za występowanie fazy przejściowej.
 - Wszystkie występujące centra, będąc w różnych stanach wypełnienia (zjonizowania), wzmacniają możliwość współistnienia faz. Tym samym stwierdzono, iż występowanie tych centrów jest główną przyczyną lokalnego łamania symetrii, które pełni istotną rolę w występowaniu fazy przejściowej w PbZrO_3 .
- *wpływ domieszki donorowej w postaci jonów niobu na dynamikę sieci kryształów PbZrO_3 i lokalne łamanie symetrii powyżej T_c [H2-H5].*

Wprowadzenie domieszek o zbliżonych promieniach jonowych w stosunku do promieni jonów zastępowanych, ale o innej wartościowości, prowadzić będzie do kreowania lub kompensacji defektów sieci. Kompensacja lub kreowanie defektów będzie miało miejsce w zależności od stosunku ilości domieszki do samoistnie występujących defektów powstałych w trakcie otrzymywania materiału. W przypadku cyrkonianu ołowiu defekty powstałe w trakcie hodowli omówione zostały w pracy [H1]. Prace [H2-H5] pokazują bezpośrednio wpływ domieszki heterowalentnej, którą były jony niobu, zarówno na lokalne łamanie symetrii, jak i na przejścia fazowe obserwowane w badanych materiałach.

Pierwszym istotnym faktem jest zaobserwowanie nowego przejścia fazowego dla próbek o różnych koncentracjach domieszki [H2, H3] oraz dla kryształów uzyskanych w obu procesach hodowli [H4]. Niezależnie od koncentracji czy procesu hodowli, dodatkowe przejście - wcześniej nieobserwowane w ceramikach PbZrO_3 domieszkowanych niobem - obserwowane było różnymi technikami badawczymi: obserwacją struktury domenowej i dwójłomności [H2-H4], badaniami dielektrycznymi [H2-H4], badaniami elektromechanicznymi [H2 i H3] i badaniami ramanowskiego [H4] oraz brillouinowskiego [H5] rozpraszania światła.

Badania struktury domenowej, z wykorzystaniem pomiarów dwójłomności lub mikroskopu polaryzacyjnego, wykazały jednoznacznie istnienie różnych struktur domenowych, w tym występowanie nowej fazy przejściowej (Rysunek 5). Dodatkowo zaobserwowano tzw. efekty po-przejściowe (Rysunek 5e) w zakresie temperatur od 210°C do 200°C, w którym postulowano współistnienie drugiej fazy przejściowej (IM2) z fazą antyferroelektryczną (AF).

Badania zjawiska piezoelektrycznego wykazały, że obie fazy przejściowe mają charakter polarny pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego [H2, H3]. Stwierdzono także występowanie zjawiska piezoelektrycznego powyżej T_C . Fakt ten potwierdziły badania dwójłomności kryształów (Rysunek 6) wykazując, iż lokalne łamanie symetrii może mieć miejsce nawet w temperaturach wyższych od tych, w których obserwowano piezoelektryczność. Różnica ta wynika najprawdopodobniej z większej czułości metody badania dwójłomności, niż badania piezo-deformacji [H3]. Zakres temperatury, w którym występuje niezerowa dwójłomność, zwiększa się wraz ze zwiększaniem koncentracji domieszki [H2, H3], obejmując swoim zakresem temperatury wyższe niż temperatura T_{BH} wraz ze wzrostem koncentracji domieszki [H3, H4] ($T_{BH} = 1.1T_C$, gdzie temperatura wyrażona jest w kelwinach). Fakt ten związany jest bezpośrednio z typem defektów, których rodzaj zaproponowano w pracy [H2].



Rysunek 5. Mapy dwójłomności monokryształu PZO z nominalną zawartością domieszki 0.6%mol Nb_2O_5 otrzymane w procesie chłodzenia (a) powyżej T_C w 235°C, (b) poniżej T_C w zakresie pierwszej fazy przejściowej w 229°C, (c) w zakresie drugiej fazy przejściowej w 215°C, i (d) w fazie antyferroelektrycznej w 186°C. Słupki z gradientem barw reprezentuje wartości dwójłomności od 0 (kolor różowy) do najwyższych wartości (kolor czerwony) [H2]. Rysunek z prawej strony ukazuje zależność absorpcji światła w kryształach $PbZrO_3$ z domieszką o nominalnej ilości 1%mol. Nb_2O_5 w funkcji temperatury w procesie chłodzenia, dla długości fali $\lambda = 570nm$ [H3].

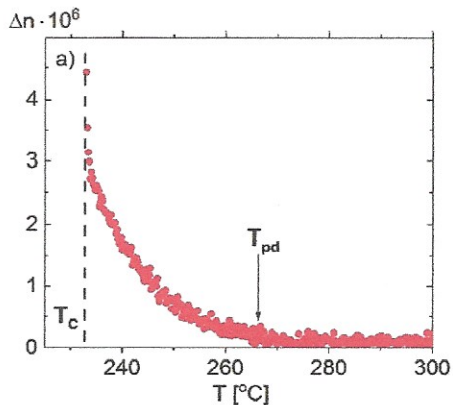
Mianowicie, chodzi o domieszkę niobu, która ze względu na swój promień jonowy najprawdopodobniej zajmuje miejsce cyrkonu w sieci krystalicznej. W związku z tym możliwe są 4 scenariusze:

- 1) niob zmienia swój stan utlenienia na 4+ oddając jeden elektron do pasma przewodnictwa,
- 2) niob wbudowuje się obok wakansji ołowiowej, co oznacza, że dwa atomy niobu są w stanie skompensować podwójnie zjonizowaną wakansję ołowiową,
- 3) dwa atomy niobu generują jedną skompensowaną wakansję ołowiową,
- 4) powinno się wziąć także pod uwagę możliwość występowania zanieczyszczeń w substratach wykorzystywanych do hodowli, takich jak sód czy potas, które generować będą zjonizowane wakansje tlenowe. W takim przypadku dwa atomy niobu skompensują podwójnie zjonizowaną wakansję tlenową.

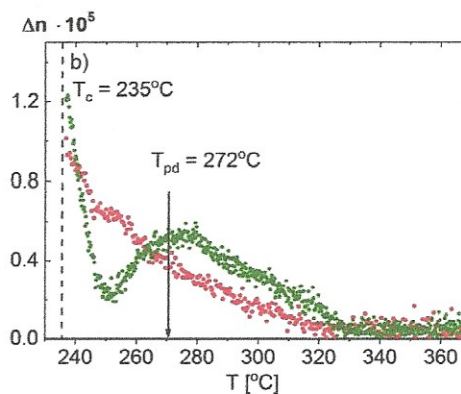
Tak jak w niedomieszkowanym cyrkonianie ołowiu, tak i w przypadku kryształu domieszkowanego, jon znajdujący się w środku oktaedrów tlenowych odpowiedzialny jest za stabilizację fazy przejściowej IM1, a nawet za wygenerowanie nowej, dotąd nieobserwowanej, drugiej fazy przejściowej IM2.

W przypadku kryształu o nominalnej zawartości niobu 0.6%mol Nb_2O_5 temperatura zaniku dwójłomności, jak i piezo-deformacji, zgadza się z przewidywaniami teoretycznymi, wg których T_{BH} dla tego materiału wynosi ok. 280°C [H2]. Natomiast dla kryształów o nominalnej koncentracji domieszki 1%mol Nb_2O_5 , temperatura zaniku dwójłomności jest dużo wyższa niż przewidywana teoretycznie i równa $T_{\text{BH}} \approx 285^\circ\text{C}$. Fakt ten można wytłumaczyć tym, iż w pierwszym przypadku niob prowadzi do kompensacji ładunku powstałych wakansji ołowiowych, natomiast w drugim przypadku niob prowadzi do wytwarzania nowych defektów, z powodu których lokalne łamanie symetrii miało miejsce w temperaturach powyżej T_{BH} [H3].

a)



b)



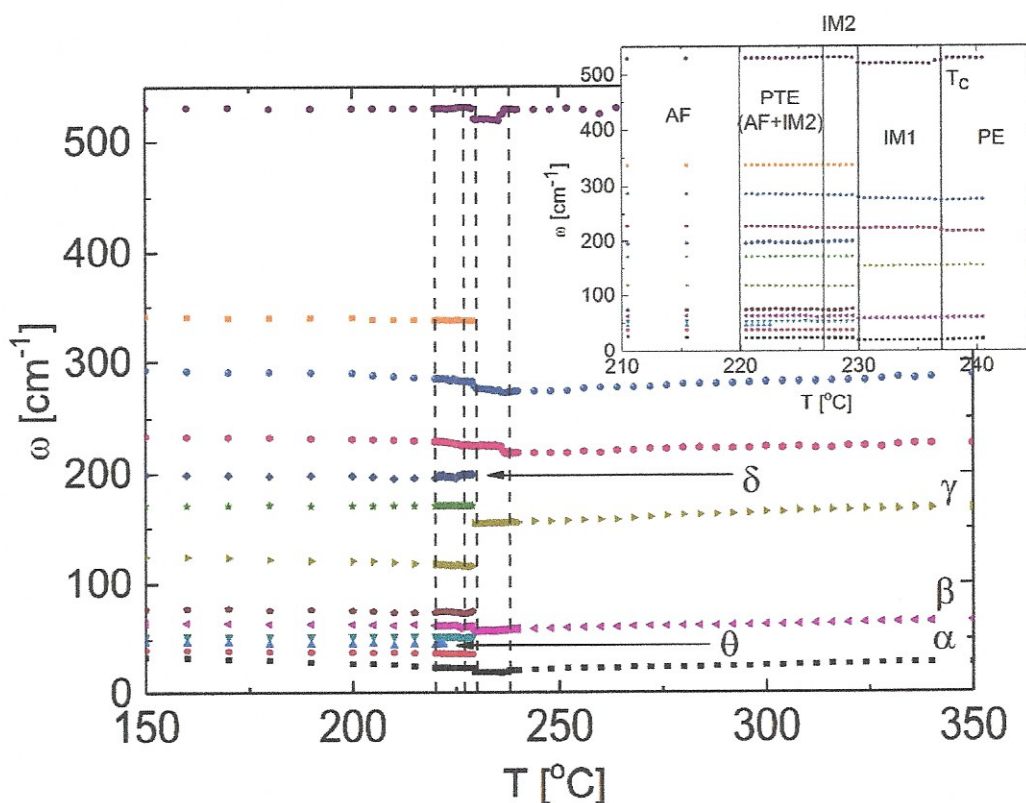
Rysunek 6. Zmiany dwójłomności powyżej T_c dla kryształu PbZrO_3 domieszkowanego (a) 0.6%mol Nb_2O_5 w procesie grzania [H2] i (b) 1.0%mol Nb_2O_5 w procesie grzania, dla dwóch kolejnych pomiarów rozpoczętych w tej samej temperaturze poniżej T_c [H3]. Odmienność (niepowtarzalność) tych dwóch przebiegów wskazuje na silną rolę zdefektowania wywołanego dużą ilością domieszki Nb, determinującą rozmiar obszarów polarnych. To, że temperatura T_{pd} , w której obserwowano zanik sygnału piezoelektrycznego, nie koresponduje z temperaturą zaniku dwójłomności świadczyć może o tym, że zbyt mały rozmiar obszarów polarnych generuje piezo-deformację poniżej czułości stosowanego układu pomiarowego.

Występowanie dodatkowego przejścia fazowego skłoniło mnie do próby otrzymania kryształów z innych substratów chemicznych, wyłączając z procesu otrzymane wcześniej ceramiki PbZrO_3 domieszkowane Nb_2O_5 . Efektem tych prób były kryształy wykorzystane w pracach [H4] i [H5]. Wykazywały one także dodatkową fazę przejściową zarówno

w obserwacjach struktury domenowej przy wykorzystaniu mikroskopu polaryzacyjnego, jak i w badaniach dielektrycznych [H4]. Stanowi to dowód na to, że faza ta jest właściwa dla tej grupy materiałów. Także i w tych materiałach stwierdzono występowanie tzw. efektów przed- i po-przejęciowych, tzn. lokalnego łamania symetrii powyżej T_C i poniżej temperatury przejścia z drugiej fazy przejściowej do stanu AF [H4].

Kolejnym celem badań było poznanie natury dwóch faz przejściowych i próba odpowiedzi na pytanie, co jest przyczyną lokalnego łamania symetrii powyżej T_C . W tym celu wykonano badania ramanowskiego rozpraszania światła w obszarach mikrometrycznych [H4] oraz brillouinowskiego rozpraszania światła [H5]. Badania te były prowadzone w trakcie mojego stażu naukowego w Hallym University, w Republice Korei.

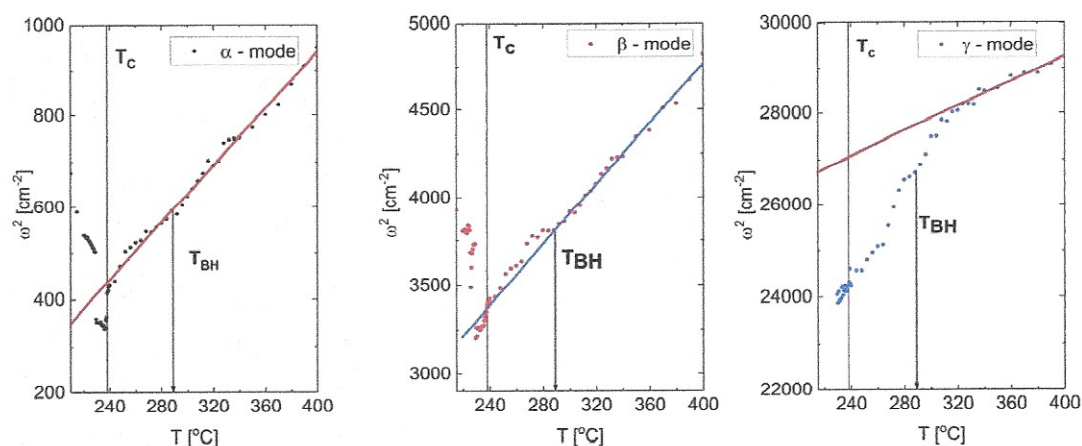
Przeprowadzone badania rozpraszania ramanowskiego pozwoliły zaobserwować widma Ramana pierwszego rzędu powyżej T_C , co nie byłoby możliwe, gdyby faza paraelektryczna była centrosymetryczna [55]. Badania te potwierdziły lokalne łamanie symetrii powyżej T_C w domieszkowanych niobem kryształach $PbZrO_3$ [H4]. Otrzymane widma ramanowskie dopasowywane były funkcją zawierającą zbiór tłumionych oscylatorów harmoniczných. Pozwoliło na wyznaczenie częstości poszczególnych drgań sieci krystalicznej, jednak dokładny opis poszczególnych drgań nie był możliwy ze względu na wielodomenową strukturę badanego kryształu. Dopasowania te pozwoliły jednakże na określenie temperatur poszczególnych przejść fazowych (Rysunek 7) [H4].



Rysunek 7. Zależność temperaturowa częstości drgań sieci dla kryształu $PbZrO_3:1\%Nb$. Linie przerywane odpowiadają temperaturom przejść fazowych wyznaczonych za pomocą badań dielektrycznych i optycznych [H4].

Stwierdzono, że w procesie chłodzenia przy przejściu przez T_C liczba drgań nie zmienia się, co sugerować może, iż obszary polarne w fazie paraelektrycznej determinują strukturę pierwszej fazy przejściowej. Ponieważ widma ramanowskie pierwszej fazy przejściowej kształtem przypominają widma $Pb(Zr,Ti)O_3$ z niską zawartością tytanu, przypuszczać można, że faza ta ma strukturę romboedryczną. Dopiero przejście do drugiej fazy przejściowej powoduje wzrost liczby drgań sieci (Rysunek 7). W zakresie temperatur, w których stwierdzono występowanie efektów po-przejściowych, wykazano współistnienie drugiej fazy przejściowej i fazy antyferroelektrycznej, której pojawienie się odnotowano poprzez pojawienie się drgania oznaczonego jako θ (Rysunek 7). Drganie to pojawiło się w temperaturze niższej niż początek zakresu temperatur, w którym występują efekty po-przejściowe. Fakt ten mógł być spowodowany zbyt niskim natężeniem linii w wyższych temperaturach, co uniemożliwiło jej wyznaczenie [H4].

W widmie ramanowskim zarejestrowanym w fazie paraelektrycznej stwierdzono występowanie trzech mięknących drgań, oznaczonych na Rysunku 7 jako α , β i γ . Jest to potwierdzenie badań przeprowadzonych dla niedomieszkowanego $PbZrO_3$ [56], w których stwierdzono, że za przejście fazowe w $PbZrO_3$ odpowiedzialne jest mięknienie co najmniej kilku gałęzi drgań sieci krystalicznej. Jednakże po analizie widma okazało się, że tylko drganie α mięknie do temperatury T_C . Po wykreśleniu dla tych trzech drgań zależności $\omega^2(T)$, która dla drgania mięknącego - zgodnie ze wzorem Cochran'a $\omega^2 \sim (T - T_C)$ - powinna być zależnością liniową, okazało się, że dwa spośród nich, tj. β i γ , związku tego nie spełniają w pewnych przedziałach temperaturowych (Rysunek 8.).



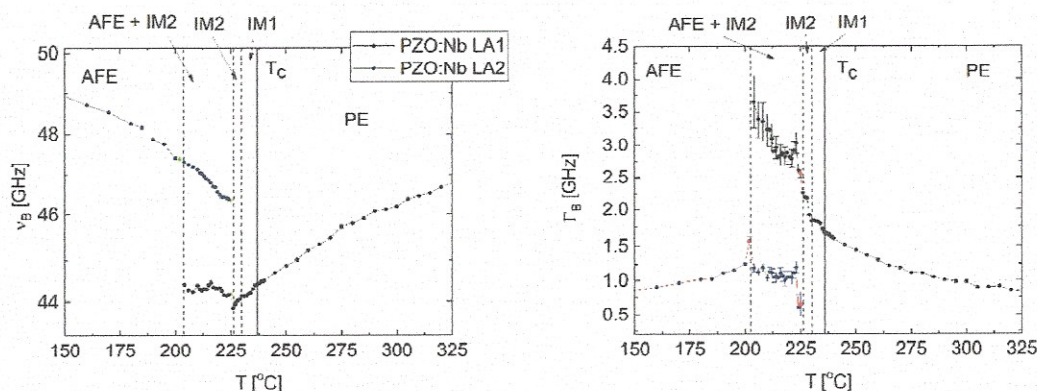
Rysunek 8. Temperaturowe zależności kwadratów częstotliwości drgań α , β i γ . Czerwone i niebieskie linie są dopasowaniem do związku Cochran'a. Jako T_{BH} oznaczono temperaturę zdefiniowaną w [H4].

Dzięki pracom [57, 58] możliwe było określenie z jakimi atomami lub wiązaniami atomowymi powiązane są te trzy drgania. Drganie α powiązane jest z drganiami jonów ołowiu. Jego obserwacja powyżej T_C związana być musi z nieporządkiem strukturalnym w tej podsięci, powodującym lokalne łamanie symetrii. Jednak jak widać, nie doznaje ono anomalii w T_{BH} . Nieporządek ten jest jednak odpowiedzialny za przejście fazowe do fazy makroskopowo polarnej, czyli pierwszej fazy przejściowej IM1. Drganie β można także przypisać drganiom zawierającym atomy ołowiu. Jak widać, zależność częstości tego drgania od temperatury nie

doznaje w T_{BH} dużego odstępstwa od liniowych zmian (Rys. 8), de facto realizując założenia teoretyczne opisane w pracy [30]. Można więc stwierdzić, że domieszka niobu nie wpływa na ten typ lokalnego łamania symetrii, ponieważ łamanie to dotyczy bezpośrednio podsieci A, a nie B, w którą – jak założono – wbudowuje się niob. Drganie γ związać należy z drganiami oktaedrów tlenowych odpowiadającymi za ich przechyły (ang. tilt). Tym samym widać, że domieszka niobu wpływa na drgania oktaedrów tlenowych, które prowadzą do łamania symetrii dużo powyżej limitu wyznaczonego przez temperaturę T_{BH} . Potwierdza to wcześniejsze wnioski z prac [H2] i [H3] o tym, iż domieszka niobu stabilizuje lokalne łamanie symetrii powyżej T_C i wbudowuje się we wnętrzu oktaedru BO_6 . Także ze względu na wyraźną nieciągłość zmian częstości drgania γ w temperaturze przejścia pomiędzy fazami IM1 i IM2, można stwierdzić, że to właśnie domieszka niobu odpowiedzialna jest za występowanie tego przejścia fazowego i pojawienie się nowej, dotąd nieobserwowanej fazy przejściowej IM2, a samo przejście fazowe winno realizować się przez zmianę w przechyłach oktaedrów tlenowych.

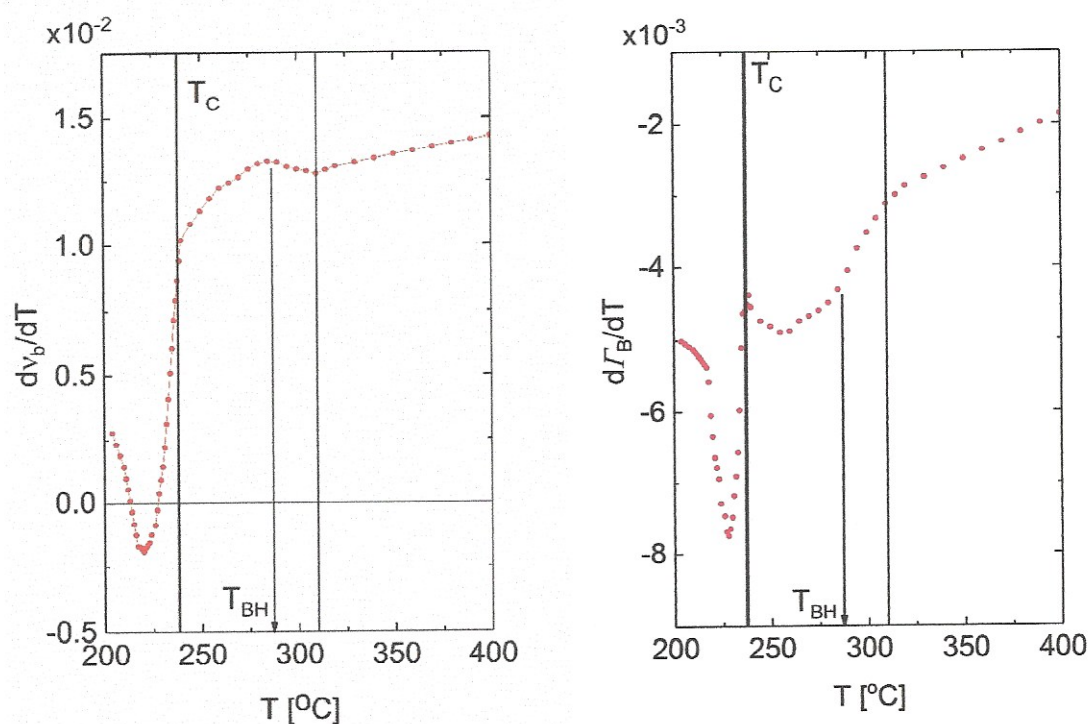
W pracy [H4] przedstawiono także obserwacje quasi-elastycznego rozpraszania światła, zwanego pikiem centralnym. Sugeruje to, że obserwowane przejścia fazowe w T_C może być modyfikowane przez proces relaksacji sieci istniejący już powyżej T_C lub przez występowanie pewnego rodzaju nieporządku, w jednej z podsieci A lub B, o charakterze statycznym lub dynamicznym. Może to np. sugerować klasteryzację komórek zawierających niob w sieci krystalicznej, co potwierdzałoby przypuszczenia przedstawione w pracy [H2] w związku z charakterystyczną strukturą map dwójłomności fazy antyferroelektrycznej. Warto przypomnieć, że klasteryzacja niobu obserwowana była w kryształach perowskitowym $SrTiO_3$ domieszkowanym niobem [59].

Kontynuując badania dynamiki sieci krystalicznej, wykonano badania brillouinowskiego rozpraszania światła [H5]. W układzie wstecznego rozpraszania, zaobserwowano jedynie akustyczne drganie podłużne (LA), które w procesie chłodzenia rozszczepiało się w temperaturze 227°C, tj. w temperaturze, w której zaczęto obserwować tzw. efekty po-przejściowe. Współistnienie dwóch drgań obserwowano do temperatury bliskiej 200°C. (rys. 9.), co oznaczało, że współistnienie faz występuje w dużo szerszym zakresie temperatury niż stwierdzono to w pracy [H5]. Jak widać charakter faz przejściowych jest inny niż w niedomieszkowanym (czystym) $PbZrO_3$, w którym to faza antyferroelektryczna i paraelektryczna współistniały właśnie w zakresie fazy przejściowej [29].



Rysunek 9. Temperaturowe zależności częstotliwości drgania akustycznego LA wyznaczonego z brillouinowskiego rozpraszania światła (rysunek z lewej strony) i szerokości półwoku drgania LA [H5].

Jak widać, częstotliwości drgań LA oraz ich szerokości połówkowe nie są czułe na przejście fazowe zachodzące w T_C i przejście między fazą IM1 i IM2. Obliczenie pochodnej zmian częstotliwości drgania akustycznego LA1 oraz pochodnej szerokości połówkowej względem temperatury uwidoczniło anomalie tych wielkości w charakterystycznych temperaturach (Rysunek 10), to jest w temperaturze ok. 310°C związanej z pojawieniem się obszarów polarnych związanych ze zdefektowaniem powstałym wskutek domieszkowania oraz w temperaturze ok. 288°C, która odpowiada temperaturze T_{BH} i jest związana z pojawieniem się teoretycznie przewidywanych stabilnych (trwałych) obszarów polarnych (prekursorów). Temperatury, w których pojawiają się obszary polarne obserwowane były także za pomocą ramanowskiego rozpraszania światła [H4]. Temperatura 310°C dobrze koresponduje z drganiem odpowiedzialnym za przechyły oktaedrów tlenowych, o którym wspomniano powyżej, a anomalia w temperaturze 288°C koresponduje z drganiem związanym z jonami ołowiu [H4]. Obserwowana jest anomalia związana z temperaturą głównego przejścia z fazy PE do IM1 w T_C . Obszar temperatur między T_{BH} a T_C wydaje się być podzielony na dwie części przez dodatkową anomalię w ok. 255°C, w której obserwowano także anomalię piezo-deformacji [H3].



Rysunek 10. Pierwsza pochodna częstotliwości i współczynnika tłumienia podłużnego drgania akustycznego LA względem temperatury. [Effect of Nb doping on acoustic anomalies and phase transitions in PbZrO_3 single crystal studied by means of Brillouin light scattering. D. Kajewski, S. H. Oh, J.-H. Ko, A. Majchrowski, A. Bussmann-Holder, K. Roleder, Journal of the Materials Chemistry C – praca w recenzji]

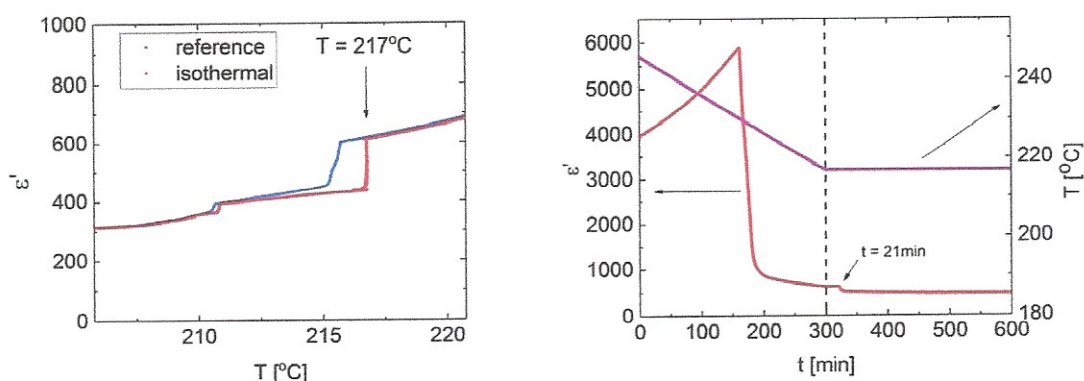
Istotnym jest, że pierwsza pochodna częstotliwości względem temperatury osiąga zero w temperaturze, w której pojawia się inne drganie LA2, a minimum tego drgania występuje w temperaturze, w której zaobserwowano zanik zjawisk po-przejęciowych przy użyciu

mikroskopu polaryzacyjnego. Minimum pochodnej tłumienia względem temperatury występuje dokładnie w temperaturze, w której zanika druga faza przejściowa.

Fakt, że minimum częstotliwości drgania LA1 oraz pojawienie się drgania LA2 nie zachodzi w T_C jest zjawiskiem zaskakującym i nieobserwowanym w niedomieszkowanym kryształ PZO.

Przyczyną występowania tego niekonwencjonalnego zjawiska może być spontaniczne ferroelastyczne odkształcenie pojawiające się w każdej z domen. Przypadkowe orientacje tych naprężeń w poszczególnych domenach mogą prowadzić do nietypowych oddziaływań między drganiami sieci, takich jak sprzężenie pomiędzy drganiami akustycznymi i optycznymi, co sugerowane jest przez model teoretyczny w pracy [30].

W związku z dużą histerezą temperaturową między charakterystykami uzyskanymi w procesie grzania i chłodzenia, obserwowaną dla kryształów z domieszką niobu, istnieje podejrzenie, iż fazy IM1 i IM2 wynikają z istnienia stanów metastabilnych [H2 – H4]. W pracy [H5] opisano stabilność fazy IM1 w czasie, poprzez pomiary dielektryczne, obserwacje optyczne i pomiary natężenia prądu piroelektrycznego. Badania wykonano w procesie chłodzenia, w którym szerokość przedziału temperatury z fazą IM1 jest większa niż w procesie grzania. Przykładowe zmiany czasowe przenikalności dielektrycznej przedstawiono na rysunku 11.

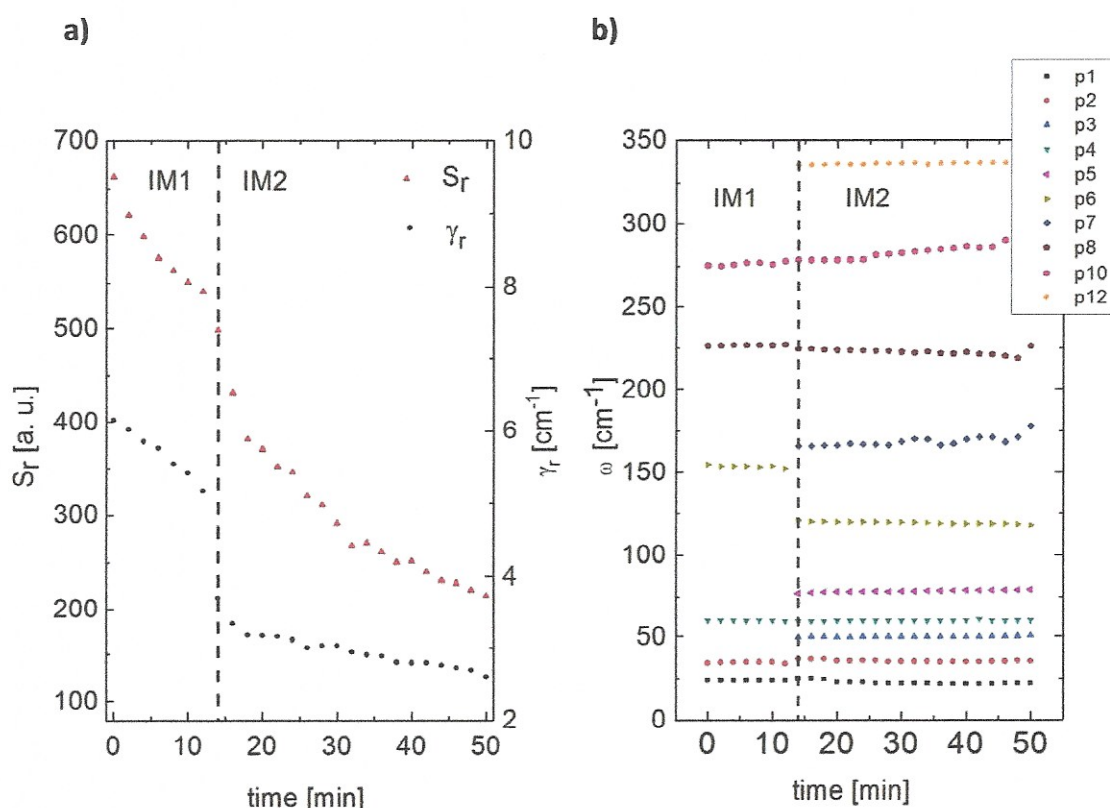


Rysunek 11. (z lewej) zmiany przenikalności dielektrycznej dla pomiaru referencyjnego (niebieski) i pomiaru, którego zmiany temperaturowe zatrzymano w 217°C (czerwony). (Z prawej) zmiany czasowe przenikalności dielektrycznej (czerwone) i temperatury (różowe) w funkcji czasu [H5].

Badania wykazały, iż w stałej temperaturze - po pewnym czasie od ustabilizowania się tej temperatury - doszło do przemiany fazowej z fazy IM1 do fazy IM2. Takie same wyniki uzyskane zostały przy pomocy pomiaru natężenia prądu piroelektrycznego. Po ok. 35 minutach zarejestrowano zmiany natężenia prądu płynącego w układzie utrzymywanym w stałej temperaturze. Jednak w tym przypadku, rozpoczynając obniżanie temperatury, zaobserwowano zmiany prądu elektrycznego mające ten sam znak, co prąd zaobserwowany w przemianie izotermicznej. Oznacza to, że tylko część próbki przeszła do fazy IM2. Takie zjawiska obserwowano dla wszystkich badanych próbek, tj. próbek o różnych koncentracjach domieszki i próbek uzyskanych w różnych procesach technologicznych. Jest to dowód, iż mamy do czynienia z procesem samoorganizacji struktury w stałej temperaturze, który jest właściwy dla tego materiału i mający wyraźnie długoczasowy charakter relaksacyjny.

W celu określenia mechanizmu obserwowanego izotermicznego przejścia fazowego, przeprowadzono badania rozpraszania ramanowskiego światła w funkcji czasu z użyciem kryształu PZO z niobem, którego dotyczyły badania opisane w pracy [H4]. Szczegółowe

wyniki tych badań przedstawiono w pracy „Isothermal structural phase transition in lead zirconate doped with niobium” z autorami D. Kajewski, I. Jankowska-Sumara, J.-H. Ko, J. W. Lee, F. U. H. Naqvi, A. Majchrowski i K. Roleder, złożonej do recenzji w czasopiśmie Physical Review B. Badania te jednoznacznie wykazały, iż jedyne istotne zmiany obserwowane były w natężeniu oraz tłumieniu pików centralnego (Rys 12a), natomiast obserwacja pozostałych drgań sieci pozwoliła na stwierdzenie, iż jest to strukturalne przejście fazowe obserwowane w stałej temperaturze (Rys. 12b).



Rysunek 12. Ewolucja czasowa (a) natężenia (S_r) i współczynnika tłumienia (γ_r) oraz (b) częstotliwości ω pozostałych drgań. Linia przerywana oznacza chwilę, w której zaszło izotermiczne przejście fazowe.

Wnioskując z względnie długiego czasu, po którym zachodzi przejście fazowe oraz z faktu, iż obserwowano zmiany w natężeniu pików centralnego, wnioskować można, iż charakter tego przejścia związany jest z uporządkowaniem jonów w podsieci ołowiu.

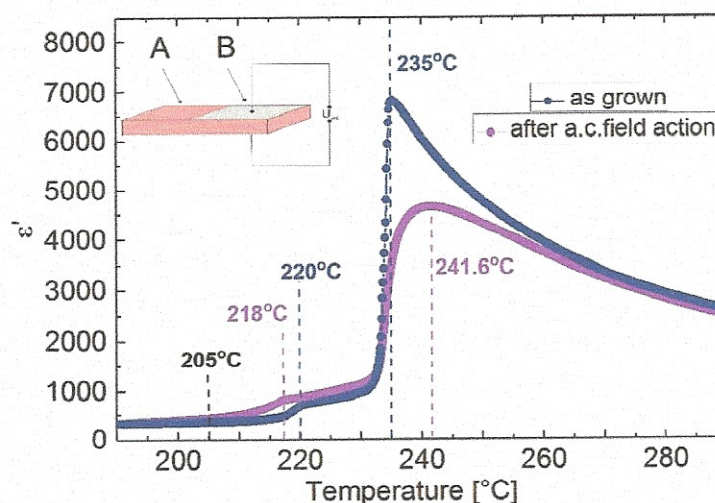
Publikacje [H2]–[H5] poruszają problem niestabilności sieci krystalicznej cyrkonianu ołowiu celowo defektowanego poprzez wprowadzenie domieszki, wykorzystując różne metody badawcze.

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionych w tych publikacjach zaliczyć należy:

- odkrycie nowego, dotąd nieobserwowanego przejścia fazowego i zbadanie natury dwóch faz przejściowych,

- określenie roli kationu we wnętrzu oktaedru tlenowego w występowaniu obszarów polarnych powyżej T_C ,
 - eksperymentalne potwierdzenie istnienia oddziaływania (sprężenia) między drganiami akustycznymi i optycznymi drgań sieci krystalicznej powyżej T_C .
 - stwierdzenie, że prekursorzy (obszary polarne), przewidziane w rozważaniach teoretycznych, istnieją w sieci krystalicznej bez konieczności występowania defektów w sieci krystalicznej,
 - wykazanie współistnienia fazy przejściowej (IM2) i fazy antyferroelektrycznej (AF) oraz relaksacyjnego charakteru przejścia fazowego między fazami IM2 i IM1.
- **Segregacja defektów sieci wskutek drgań kryształu $PbZrO_3$ domieszkowanego niobem wywołana przemiennym polem elektrycznym [H6]**

Podczas badań właściwości dielektrycznych i elektromechanicznych materiałów o strukturze perowskitu z oktaedrem tlenowym, zaliczanych do tzw. materiałów funkcjonalnych, wykorzystuje się przemiennie lub stałe pole elektryczne. Nie często jednak badane są właściwości powierzchni materiałów poddanych takiemu działaniu. Z tego też powodu podjęto badania wpływu przemiennego pola elektrycznego na przejścia fazowe i chemiczne właściwości powierzchni oraz wnętrza kryształów $PbZrO_3$ domieszkowanych niobem. Do tego celu wykorzystano kryształy, w których koncentracja domieszki była na tyle duża, by mogła kreować defekty w sieci krystalicznej. Obserwuje się wówczas zwiększone przewodnictwo elektryczne kryształu [H6].

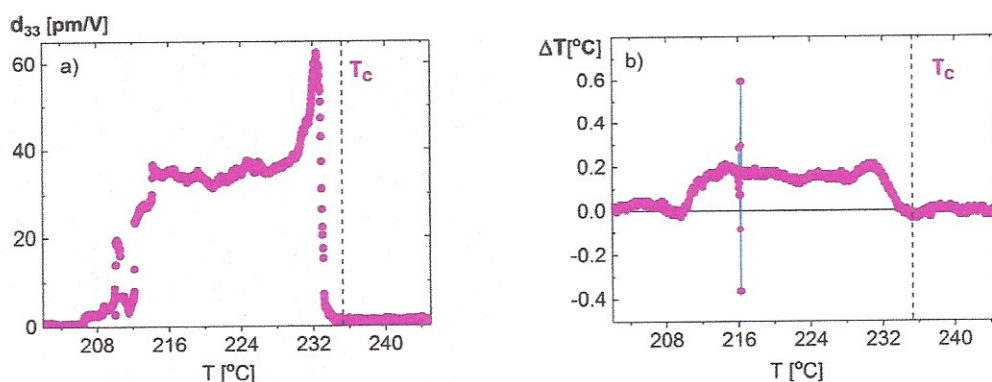


Rysunek 13. Zmiany temperaturowe przenikalności elektrycznej (1MHz) części dziewiczej A kryształu (punkty niebieskie) i części kryształu B poddanej wcześniej działaniu silnego przemiennego pola elektrycznego (punkty magenta). Wstawka na wykresie pokazuje geometrię elektrod B użytych do pomiarów dielektrycznych i elektromechanicznych. Natężenie pola elektrycznego w pomiarach elektromechanicznych wynosiło 3kV/cm [H6].

Prowadząc badania właściwości dielektrycznych z wykorzystaniem np. przemiennego pola elektrycznego często trudnym jest odróżnienie wkładu do odpowiedzi dielektrycznej powierzchni kryształu, tej znajdującej się bezpośrednio pod elektrodami, a wnętrza kryształu. Praca [H6] po raz pierwszy w literaturze wykazała jak ogromne znaczenie ma ten fakt i jak

błędne wnioski można wyciągnąć, nie będąc świadomym zjawisk przedstawionych w niniejszej pracy. Unikalność tej pracy polega na tym, że badania wykonano na jednym kryształ, który częściowo pokryty był elektrodami (rys. 13). Tym samym tylko część kryształu poddawana była działaniu pola elektrycznego. Istotnym było, że obie części kryształu miały tę samą „historię” z punktu widzenia procesów zachodzących tylko i wyłącznie wskutek zmian temperatury.

Badania dielektryczne (Rysunek 13) pokazują, że uprzednie działanie silnego przemiennego pola elektrycznego powoduje pozorne podniesienie temperatury T_c oraz obniżenie temperatury przejścia między fazami IM1 i IM2. Jednak pomiar zmian temperatury w trakcie badań właściwości elektromechanicznych w pobliżu próbki wykazał jednoznacznie, że wniosek ten jest błędny. Wskutek tarcia wewnętrznego podczas drgań próbki poddanej działaniu silnego pola przemiennego, w próbce wydzielano ciepło, które można zaobserwować podczas równoczesnego pomiaru odkształcenia i temperatury. Przykład takiego pomiaru przedstawiono na rysunku 14.



Rysunek 14. (Z lewej) Zmiany temperaturowe modułu piezoelektrycznego d_{33} oraz (z prawej) odstępstwo temperatury próbki od liniowej zmiany temperatury termostatu wywołane entalpią przejścia fazowego i/lub tarcie wewnętrznym wywołanym ruchami domen/obszarów polarnych pod wpływem zewnętrznego przemiennego pola elektrycznego. Pomiar wykonano w procesie chłodzenia [H6].

Obserwowane zmiany temperatury (Rysunek 14) wskazują jednoznacznie, że temperatury przejść fazowych nie uległy zmianie. Pojawia się więc pytanie, skąd wynika inny przebieg zmian przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury dla części B na rysunku 13. Odpowiedzią na to pytanie są zmiany zachodzące na powierzchni kryształu pod wpływem działającego pola. Wykorzystanie techniki spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich wykazało, iż wskutek działania pola elektrycznego powierzchnia kryształu zostaje utleniona oraz pojawia się otów na czwartym stopniu utlenienia, obserwowany tylko we wnętrzu dziewiczej części A kryształu. Co więcej, badania pasma walencyjnego wykazały poszerzenie przerwy energetycznej po działaniu pola elektrycznego w stosunku do przerwy energetycznej wnętrza kryształu dziewiczego [H6]. Oznacza to, że z wnętrza kryształu defekty zostały przetransportowane ku jego powierzchni, poprawiając niejako jakość wnętrza i pogarszając jednocześnie właściwości chemiczne i dielektryczne powierzchni. Tym samym podczas pomiarów dielektrycznych wykonanych po pomiarach elektromechanicznych dokonywano pomiaru „uśrednionych” właściwości układu powierzchnia-wnętrze-powierzchnia kryształu

i tym samym otrzymano zafałszowany obraz zjawisk zachodzących we wnętrzu (dziewiczego) kryształu.

Za najważniejsze osiągnięcie tej publikacji należy uznać:

- Określenie rodzaju zależności między wnętrzem a powierzchnią kryształu poddanego działaniu silnego pola przemiennego oraz stwierdzenie istotnego wpływu stanu powierzchni kryształu na pomiar wielkości fizycznych opisujących właściwości dielektryczne,
 - Możliwość „oczyszczania” wnętrza kryształu poprzez transport defektów ku powierzchni pod wpływem działania przemiennego pola elektrycznego.
- **Oddziaływania między obszarami polarnymi występującymi powyżej T_C w ceramikach $PbZr_{0.70}Ti_{0.30}O_3$ domieszkowanych bizmutem [H7]**

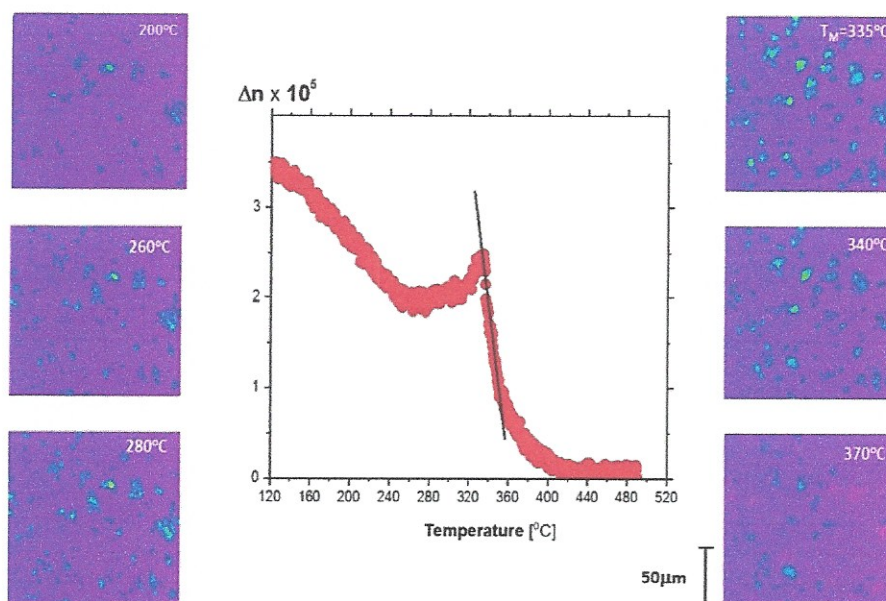
Cyrkonian tytanian ołowiu (PZT), głównie o dominującej zawartości cyrkonu, jest szeroko badany i stosowanym materiałem. Praca [H7] pokazuje wpływ bizmutu na właściwości fizyczne ceramiki PZT 70/30. Pokazano, że wzrost koncentracji domieszki bizmutu obniża temperaturę przejścia fazowego ze stanu paraelektrycznego do ferroelektrycznego oraz zmniejsza zjawisko dyspersji dielektrycznej w tym materiale. Dzieje się tak prawdopodobnie dzięki jednemu z czterech scenariuszy, których prawdopodobieństwo wystąpienia zmienia się wraz z ilością koncentracji domieszki [H7].

Rozróżnić można cztery scenariusze:

- 1) dwa jony Bi^{3+} kompensują zjonizowaną podwójnie wakansję ołowiową powstałą w trakcie procesu syntezy,
- 2) dwa jony Bi^{3+} wytwarzają jedną wakansję ołowiową,
- 3) jeden jon Bi^{3+} kompensuje jon Ti^{3+} , który może pojawić się wskutek występowania wakansji tlenowych [60],
- 4) jeden jon Bi^{3+} prowadzi do zmiany stanu utlenienia jonu znajdującego się w środku oktaedru tlenowego z 4+ na 3+. Najbardziej prawdopodobna będzie zmiana wartościowości tytanu ze względu na jego mniejszą stabilność chemiczną niż cyrkonu; takie efekty obserwowano także w innych pracach dotyczących ceramiki PZT70/30 domieszkowanych $BiMnO_3$ [61].

Najważniejszym jednak faktem przedstawionym w pracy [H7] jest oddziaływanie między sobą obszarów polarnych. Zaobserwowano je metodą pomiaru dwójłomności i właściwości dielektrycznych PZT domieszkowanego Bi (Rysunek 15 i 16) [H7].

Jak widać z rysunku 15, obszary polarne zwiększają swoją wielkość aż do temperatury, w której obserwowano maksimum przenikalności elektrycznej. Zestawienie średnich zmian dwójłomności ze zmianami odwrotności przenikalności elektrycznej dało bardzo dobrą korelację i wytłumaczyło fakt, dlaczego temperatura θ , która w prawie Curie-Weissa powinna być mniejsza lub równa T_M , jest większa od T_M (Rysunek 16).

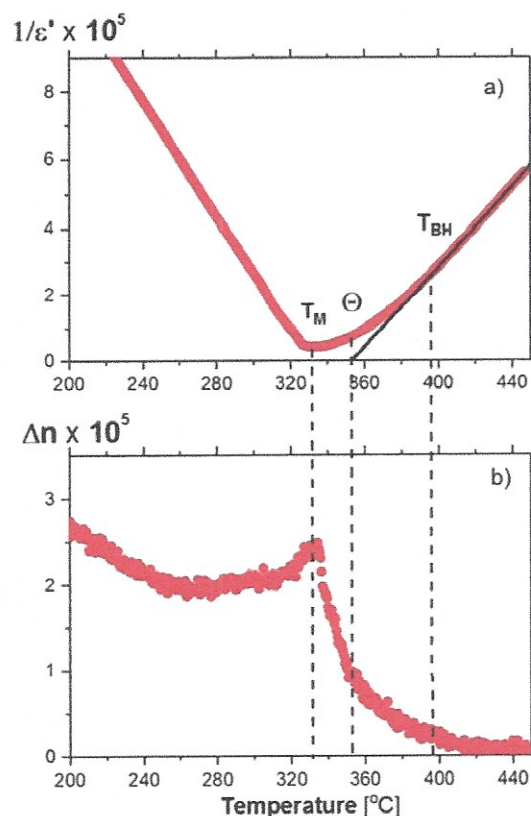


Rysunek 15. (środek) Temperaturowe zmiany dwójłomności (wartości uśrednione), po odjęciu tła pochodzącego od szkła, na którym położono ceramikę PZT70/30 + 0.2%mol Bi_2O_3 o grubości $65\mu\text{m}$. Obszar, dla którego dokonano obliczeń, zawierał ponad 200 ziaren. Po lewej i prawej stronie przedstawiono mapy dwójłomności dla wybranych temperatur, pokazujące ewolucję pojawiania się obszarów polarnych i ich wzrostu. Im większy obszar zajęty przez jasno-niebieskie plamki (obszary polarne), tym większa dwójłomność. Liniowe zmiany Δn w funkcji temperatury obserwowano powyżej temperatury T_m (maksimum przenikalności elektrycznej) [H7].

Jak widać z Rysunku 16 prawo Curie-Weissa nie jest spełnione aż do temperatury T_{BH} , co pozostaje w zgodzie z przewidywaniami teoretycznymi. Jednak fakt ten obserwowano tylko dla najniższej koncentracji Bi, a wraz z dalszym wzrostem koncentracji temperatura, w której obserwowano odstępstwo od prawa Curie-Weissa, był wyższa niż temperatura T_{BH} . Fakt ten można wytłumaczyć kreowaniem defektów w podsieci ołowiu, tak jak to miało miejsce w przypadku kryształów domieszkowanych Nb lub zmianą wartościowości kationu znajdującego się w środku oktaedru tlenowego, tzn. tytanu zmieniającego swoją wartościowość na Ti^{3+} . To dodatkowe zdefektowanie będzie powodowało występowanie lokalnych naprężeń i elektrycznych pól lokalnych, co stabilizuje występowanie obszarów polarnych w wyższych temperaturach.

Kontynuując analizę Rysunku 16 można zauważyć, że maksimum przenikalności dielektrycznej koresponduje z istnieniem obszarów polarnych o największych rozmiarach. Oznacza to, że maksimum przenikalności nie musi być związane z przejściem związanym ze zmianą symetrii faz. Jak widać, powyżej temperatury T_M materiał nie jest w fazie paraelektrycznej w całej swojej objętości, wskutek występowania trwałych (stabilnych) obszarów polarnych co najmniej do temperatury T_{BH} .

Pozostaje jedynie pytanie jak interpretować temperaturę θ . Na podstawie przedstawionych na Rysunku 16 wyników, przyjąć należy, iż θ związana jest z temperaturą, w której następuje gwałtowny wzrost oddziaływań daleko-zasięgowych i tym samym gwałtowny wzrost rozmiarów obszarów polarnych [H7].



Rysunek 16. Zmiany odwrotności przenikalności i dwójłomności (wartości średniej) w funkcji temperatury dla ceramiki PZT 70/30 + 0.2mol%Bi₂O₃ uzyskane w procesie grzania. (a) przebieg odwrotności przenikalności elektrycznej pokazujący temperaturę maksimum przenikalności T_M , temperaturę Curie-Weissa Θ wyznaczoną za pomocą dopasowania wysokotemperaturowego zakresu przebiegu $\epsilon'^{-1}(T)$ do linii prostej i temperatura T_{BH} obliczona na podstawie teoretycznego wzoru $T_{BH} = 1.1T_M$. (b) temperaturowe zmiany dwójłomności z Rysunku 15 wyznaczone z obszaru $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ ceramiki o grubości $65 \mu\text{m}$ [H7].

Do najważniejszych wniosków z niniejszej pracy należy zatem zaliczyć:

- powiązanie temperatur charakterystycznych anomalii właściwości dielektrycznych z ewolucją obszarów polarnych,
- potwierdzenie faktu, że defekty sieci podwyższają temperaturę zaniku obszarów polarnych.

4.4. Podsumowanie rozprawy habilitacyjnej

Prezentowany cykl publikacji pretenduje do spójnego obrazu wpływu defektów na niestabilność drgań sieci krystalicznej w kryształach PbZrO_3 domieszkowanych jonem Nb^{5+} i w materiałach powstałych na bazie antyferroelektrycznego PbZrO_3 , jak roztwór stały PZT domieszkowany Bi^{3+} . Do najważniejszych wniosków zaliczyć należy:

- Stany elektronowe defektów punktowych w podsioci A, B i O mają istotny wpływ na pojawienie się w PbZrO_3 tzw. fazy przejściowej tuż poniżej T_C . Wykazano, że pomijane dotąd w literaturze defekty w podsioci cyrkonu Zr mają także wpływ na właściwości PbZrO_3 .
- Domieszka niobu Nb^{5+} i bizmutu Bi^{3+} , tj. jonów o wartościowości różnej od jonu B w strukturze $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}^{2-}_3$, powoduje kreowanie defektów w podsioci otowiu, prowadząc do lokalnego łamania symetrii w temperaturach wyższych niż temperatura T_{BH} , określona dla czystych związków perowskitu o strukturze ABO_3 . Ten rodzaj łamania symetrii występuje równolegle i niezależnie od występowania obszarów polarnych przewidzianych teorią prof. Bussmann-Holder.
- Eksperymentalne potwierdzenie wzajemnego oddziaływania na siebie drgań akustycznych i optycznych w PbZrO_3 , przewidziane przez teorię i prowadzące do występowania obszarów polarnych w temperaturach powyżej T_C .
- Występowanie anomalii w niskoczęstotliwościowych badaniach właściwości dielektrycznych w temperaturze T_C ma bezpośredni związek z oddziaływaniem daleko-zasięgowym między obszarami polarnymi i wzrostem ich rozmiarów w objętości kryształu.

Praca monoautorska „*Defects and lattice instability in doped lead-based perovskite antiferroelectrics: revisited*”, opublikowana w czasopiśmie *Crystals* **6**, 2020, 501, str. 1-22, jest publikacją zawierającą przegląd badań i ich wyników przedstawionych w niniejszym autoreferacie.

4.5. Bibliografia

- [1] K. A. Müller and W. Berlinger, *Phys. Rev. B* **34**, 6130 (1986)
- [2] K. A. Müller, W. Berlinger, K. W. Blazey, and J. Albers, *Solid State Commun.* **61**, 21 (1987)
- [3] K. A. Müller and J. C. Fayet, in *Structural Phase Transitions II*, edited by K. A. Müller and H. Thomas (Springer Verlag, Berlin, 1991), pp. 1–82,
- [4] R. Comes, M. Lambert, and A. Guinier, *Solid State Commun.* **6**, 715 (1968)
- [5] B. Ravel, E. A. Stern, R. I. Verdinskii, and V. Kraizman, *Ferroelectrics* **206**, 407 (1998)
- [6] B. Zalar, V. V. Laguta, and R. Blinc, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 037601 (2003)
- [7] B. Zalar, A. Lebar, J. Seliger, R. Blinc, V. V. Laguta, and M. Itoh, *Phys. Rev. B* **71**, 064107 (2005)
- [8] A. S. Chaves, F. C. S. Barreto, R. A. Nogueira, and B. Zeks, *Phys. Rev. B* **13**, 207 (1976),
- [9] G. Völkel and K. A. Müller, *Phys. Rev. B* **76**, 094105 (2007)
- [10] G. Geneste and J. M. Kiat, *Phys. Rev. B* **77**, 174101 (2008)
- [11] A. Ziębińska, D. Rytz, K. Szot, M. Górny, and K. Rolder, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 142202 (2008)
- [12] J.-H. Ko, S. Kojima, T.-Y. Koo, J. H. Jung, C. J. Won, and N. J. Hur, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 102905 (2008)

- [13] R. Z. Tai, K. Namikawa, A. Sawada, M. Kishimoto, M. Tanaka, P. Lu, K. Nagashima, H. Maruyama, and M. Ando, *Phys. Rev. Lett.* 93, 087601 (2004)
- [14] J. Kwapuliński, M. Pawełczyk, and J. Dec, *Ferroelectrics* 192, 307 (1997)
- [15] J. Kwapuliński, J. Kusz, H. Böhm, and J. Dec, *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 1825 (2005)
- [16] J. Kwapuliński, M. Pawełczyk, and J. Dec, *J. Phys.: Condens. Matter* 6, 4655 (1994)
- [17] A. Bussmann-Holder, T.H. Kim, B.W. Lee, J.-H. Ko, A. Majchrowski, A. Soszyński, K. Roleder, *J. Phys. Condens. Matter* 27(10), 105901 (2015)
- [18] A. Bussmann-Holder, J.-H. Ko, A. Majchrowski, M. Górny, K. Roleder, *J. Phys. Condens. Matter* 25, 212202 (2013)
- [19] V. J. Tennery, *J. Electrochem. Soc.* 112, 1117 (1965)
- [20] V. J. Tennery, *J. Am. Ceram. Soc.* 49, 483 (1966)
- [21] L. Goulpeau, *Sov. Phys. Solid State* 8, 1970 (1967)
- [22] B. A. Scott and G. Burns, *J. Am. Ceram. Soc.* 55, 331 (1972)
- [23] Z. Ujma and J. Handerek, *Phys. Stat. Solidi (a)* 28, 489 (1975)
- [24] R. W. Whatmore and A. M. Glazer, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12, 1505 (1979)
- [25] K. Roleder and J. Dec, *J. Phys.: Condens. Matter* 1, 1503 (1989)
- [26] Z. Ujma, J. Hańderek, *Phase Transitions: A Multinational Journal* 3, 121 (1983)
- [27] Z. Ujma, *Phase Transitions: A Multinational Journal* 4, 169 (1984)
- [28] Z. Ujma, D. Dmytrow, J. Hańderek, *Ferroelectrics* 81, 107 (1988)
- [29] J.-H. Ko, M. Górny, A. Majchrowski, K. Roleder, A. Bussmann-Holder, *Phys. Rev. B* 87, 184110 (2013)
- [30] A. Bussmann-Holder, H. Beige, and G. Völkel, *Phys. Rev. B* 79, 184111 (2009)
- [31] K. Wójcik, Z. Ujma, *Ferroelectrics* 89, 133 (1989)
- [32] Z. Ujma, D. Dmytrow, and M. Pawełczyk, *Ferroelectrics* 120, 211 (1991)
- [33] G. Shirane, E. Sawaguchi, and A. Takeda, *Phys. Rev.* 80, 485 (1950)
- [34] L. Benguigui, *J. Solid State Chem.* 3, 381 (1971)
- [35] L. Goulpeau, *Fiz. Tverd. Tela.* 8, 2469 (1966)
- [36] G. A. Samara, *Phys. Rev. B* 1, 3777 (1970)
- [37] B. A. Scott, G. Burns, *J. Amer. Ceram. Soc.* 55, 331 (1972)
- [38] Z. Ujma, J. Hańderek, *Acta Phys. Polon. A* 53, 665 (1978)
- [39] Z. Ujma, J. Hańderek, *Phase Transitions: A Multinational Journal* 1, 363 (1980)
- [40] J. Frantti, Y. Fujioka, A. Puretzky, Y. Xie, Z. -G. Ye, and A. M. Glazer, *J. Appl. Phys.* 113, 174104 (2013)
- [41] R. G. Burkovsky, Yu. A. Bronwald, A. V. Filimonov, A. I. Rudskoy, D. Chernyshov, A. Bosak, J. Hlinka, X. Long, Z. -G. Ye, S. B. Vakhrushev, *Phys. Rev. Lett.* 109, 097603 (2012)
- [42] D. Phelan, X. Long, Y. Xie, Z. -G. Ye, A. M. Glazer, H. Yokota, P. A. Thomas, P. M. Gehring, *Phys. Rev. Lett.* 105, 207601 (2010)
- [43] N. Zhang, H. Yokota, A.M. Glazer, Z. Ren, D.A. Keen, D.S. Keeble, P.A. Thomas, Z.-G. Ye, *Nature Comm.* 5, 5231 (2014)
- [44] M. A. Geday and A. M. Glazer, *J. Phys. Condens. Matter* 16, 3303 (2004)
- [45] K. Wiczeorek, A. Ziebińska, Z. Ujma, K. Szot, M. Górny, I. Franke, J. Koperski, A. Soszyński, and K. Roleder, *Ferroelectrics* 336, 61 (2008)
- [46] J. H. Kim, J.-Y. Choi, M.-S. Jeong, J.-H. Ko, M. Ahart, Y. H. Ko, K. J. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* 60, 1419 (2012)
- [47] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2, 65 (1969)

- [48] J. Rodriguez-Carvajal, Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter 26, 12 (2001)
- [49] U.V. Waghmare, K.M. Rabe, *Ferroelectrics* 194, 135 (1997)
- [50] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* 52, 12559 (1995)
- [51] R. Kagimura, D.J. Singh, *Phys. Rev. B* 77, 104113 (2008)
- [52] X. Dai, J.-F. Li, D. Viehland, *Phys. Rev. B* 51, 2651 (1995)
- [53] K. Roleder, M. Maglione, M.D. Fontana, J. Dec, *J. Phys. Condens. Matter* 8, 10669 (1996)
- [54] S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, H. Tanaka, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, *J. Phys. Soc. Jpn.* 71, 2353 (2002)
- [55] I. Jankowska-Sumara, M.-S. Jeong, J.-H. Ko, A. Majchrowski, J. Żmija, *Phase Transitions* 89, 768 (2016)
- [56] J. Hlinka, T. Ostapchuk, E. Buixaderas, C. Kadlec, P. Kuzel, I. Gregora, J. Kroupa, M. Savinov, A. Klic, J. Drahokoupil, I. Etxebarria, J. Dec, *Multiple Soft-Mode Vibrations of Lead Zirconate*, *Phys. Rev. Lett.* 112, 197601 (2014)
- [57] T. Ostapchuk, J. Petzelt, V. Zelezny, S. Kamba, V. Bovtun, V. Porokhonsky, A. Pashkin, P. Kuzel, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, B. Gorshunov, M. Dressel, *J. Phys. Condens. Matter* 13, 2677 (2001)
- [58] A.E. Pasto, R.A. Condrate, *J. Am. Ceram. Soc.* 56, 436 (1973)
- [59] C. Rodenbücher, W. Speier, G. Bihlmayer, U. Breuer, R. Waser, and K. Szot, *New J. Phys.* 15, 103017 (2013)
- [60] M. Pilch, A. Molak, K. Szot, *Thermal treatment effects in PbTiO₃ crystals studied by XPS and electric conductivity tests*, *Ferroelectrics* 466, 51 (2014)
- [61] A.Z. Szeremeta, S. Pawlus, M. Pilch, K. Balin, A. Leonarska, A. Molak, M. Paluch, *Ceram. Int.* 43, 11699 (2017)

4.6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowych

(* - autor korespondencyjny)

Prace [P1] i [P18] powstały przed uzyskaniem stopnia doktora.

4.6.1. Prace dotyczące struktur Aurivilliousa

[P1] D. Kajewski*, Z. Ujma, K. Szot, M. Pawełczyk, *Dielectric properties and phase transition in SrBi₂Nb₂O₉-SrBi₂Ta₂O₉ solid solution*, *Ceram. Int.* 35, 2009, pp. 2351-2355

[P2] D. Kajewski*, Z. Ujma, *Electrical properties of SrBi₂(Nb_{0.5}Ta_{0.5})₂O₉ ceramics*, *J. of Phys. and Chem. of Solids* 71, 2010, pp. 24-29

[P3] D. Kajewski*, Z. Ujma, *Impedance analysis and local conductivity measurements of SrBi₂Nb₂O₉ ceramics*, *Phase Trans.* 83, 2010, pp. 897 — 908

[P4] D. Kajewski*, Z. Ujma, *Impedance analysis of thermally modified SrBi₂(Nb_{0.5}Ta_{0.5})₂O₉ ceramics*, *J. Alloys and Comp* 509, 2011, pp. 7532– 7536

[P5] D. Kajewski*, Z. Ujma, *Electrical conductivity of SrBi₂Ta₂O₉ ceramics*, *Ceramics International* 39, 2013, pp. 8213-8218

Prace zawarte w tej grupie przedstawiają spójny obraz przewodnictwa elektrycznego w ceramikach perowskitów warstwowych o strukturze Aurivilliousa $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ i ich roztworów stałych. Prace te wykazują istnienie ścieżek łatwego przewodzenia w warstwach tlenku bizmutu oraz przejścia fazowego ze stanu nisko do wysoko przewodzącego w tych warstwach, wywołującego dyspersję dielektryczną badanych materiałów.

4.6.2. Prace dotyczące cienkich warstw SrTiO_3 domieszkowanych żelazem i manganem

[P6] D. Kajewski*, R. Wrzalik, M. Wojtyniak, M. Pilch, J. Szade, K. Szot, Ch. Lenser, R. Dittmann, R. Waser, *Local conductivity of epitaxial Fe-doped SrTiO_3 thin films*, Phase Transitions 84 (5-6), 2011, pp. 483-488

[P7] J. Kubacki*, D. Kajewski, A. Koehl, M. Wojtyniak, R. Dittmann, J. Szade, *X-ray absorption and resonant photoemission studies of Mn doped SrTiO_3 epitaxial films*, Radiat. Phys. Chem. 93, 2013, pp. 123-128

[P8] A. Koehl*, D. Kajewski, J. Kubacki, Ch. Lenser, R. Dittmann, P. Meuffels, K. Szot, R. Waser, J. Szade, *Detection of Fe^{2+} valence states in Fe doped SrTiO_3 epitaxial thin films grown by pulsed laser deposition*, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 2013, pp. 8311-8317

[P9] J. Kubacki*, D. Kajewski, A. Koehl, Ch. Lenser, R. Dittmann, J. Szade, *X-ray absorption and resonant photoemission studies of electroforming process in Fe-doped SrTiO_3 epitaxial films*, X-ray Spectrometry 44, 2015, pp. 339-343

[P10] J. Kubacki*, D. Kajewski, A. Koehl, R. Dittmann, M. Pilch, A. Zakharov, J. Szade, *LEEM and XPEEM studies of electroforming process in Fe-doped SrTiO_3 epitaxial films*, Synch. Rad. Nat. Sci. 15, 2016, pp. 57-58

[P11] J. Kubacki*, D. Kajewski, J. Goraus, K. Szot, A. Koehl, Ch. Lenser, R. Dittmann, J. Szade, *Impact of Fe doping on the electronic structure of SrTiO_3 thin films determined by resonant photoemission*, J. Chem. Physics 148, 2018, 154702

Prace te powstały, jako efekt badań prowadzonych w ramach projektu ERA-NET Matera mającego na celu poszukiwanie nowych materiałów wykorzystywanych w pamięciach komputerowych bazujących na zjawisku przełączania rezystywnego. W tym celu badano cienkie warstwy SrTiO_3 domieszkowane żelazem i manganem. Badania w których bezpośrednio uczestniczyłem, polegały na analizie rozkładu lokalnego przewodnictwa z użyciem mikroskopu sił atomowych [P6] oraz określeniu chemii defektów i walencyjności atomów domieszek żelaza i manganu z użyciem rezonansowej fotoemisji elektronów rentgenowskich przeprowadzonych podczas dwóch wizyt na synchrotronie MAX-LAB z użyciem linii I311[P7-P11]. Bezpośrednio uczestniczyłem w pomiarach oraz analizie uzyskanych wyników, przeprowadzając także symulacje widm absorpcyjnych dla linii żelaza [P8, P9, P11]. Symulacje te pozwoliły na określenie wartościowości jonów żelaza jako 2+ i 3+ oraz ich wzajemnego stosunku na powierzchni warstwy i w jej wnętrzu, a także na określenie miejsca w którym jony żelaza wbudowują się w strukturę krystaliczną SrTiO_3 .

4.6.3. Prace dotyczące cyrkonianu ołowiu oraz związków na bazie $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$

[P12] D. Kajewski*, Z. Ujma, A. Leonarska, *Ferroelectric to relaxor crossover in antimony doped $(\text{Pb}_{0.80}\text{Ba}_{0.20})(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$ ceramics*, *Ceramics International* 41, 2015, pp. 11482-11488

[P13] I. Lazar*, D. Kajewski, A. Majchrowski, A. Soszyński, J. Koperski, K. Roleder, *A contribution to understanding the complex phase diagram of PZT compounds*, *Ferroelectrics* 500, 2016, 67-75

[P14] P. Vales-Castro*, K. Roleder, L. Zhao, J.-F. Li, D. Kajewski, G. Catalan*, *Flexoelectricity in antiferroelectrics*, *Appl. Phys. Lett.* 13, 2018, art. no. 132903, pp. 1-5

[P15] I. Lazar*, M. Oboz, J. Kubacki, A. Majchrowski, J. Piecha, D. Kajewski, K. Roleder, *Weak ferromagnetic response in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ single crystals*, *J. Mater. Chem. C* 7, 2019, pp. 11085-11089

[P16] A. Z. Szeremeta*, I. Lazar, A. Molak, I. Gruszka, J. Koperski, A. Soszyński, D. Kajewski, *Improved piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$ ceramics doped with non-polar bismuth manganite*, *Ceram. Int.* 15, 2019, pp. 18363-18370

[P17] I. Lazar*, S. H. Oh, J.-H. Ko, P. Zajdel, D. Kajewski, A. Majchrowski, J. Piecha, J. Koperski, A. Soszyński, K. Roleder, *Additional phase transition in a $\text{PbZr}_{0.87}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_3$ single crystal*, *J. Phys., D. Appl. Phys.* 52, 2019, art. no. 115302, pp. 1-8

[P18] P. Vales-Castro*, R. Faye, M. Vellvehí, X. Perpinya, D. Kajewski, K. Roleder, E. Defay, A. Perez-Tomas, G. Catalan*, *Direct measurement of large negative and positive electrocaloric effects in antiferroelectric PbZrO_3* , *Advanced Materials* – w recenzji

[P19] I. Lazar, R. W. Whatmore, A. Majchrowski, A. M. Glazer, D. Kajewski, J. Koperski, A. Soszyński, J. Piecha, B. Loska, K. Roleder*, *Giant piezoelectricity near the $x=0.06$ tricritical point in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ single crystals*, *Nature Communications* – w przygotowaniu.

Prace z tej grupy dotyczą cyrkonianu ołowiu, kryształów cyrkonianu tytanianu ołowiu (PZT) oraz związków bazujących na PZT. Na szczególną uwagę zasługują prace dotyczące monokryształów PZT z dużą zawartością cyrkonu, które zostały uzyskane przez grupę badawczą, której jestem członkiem. Najważniejsze osiągnięcia w tej grupie to wykazanie w pracy [P17] słabych właściwości magnetycznych PZT w związku z występowaniem jonów tytanu na trzecim stopniu utlenienia. Wykazanie istnienia nowego przejścia fazowego w PZT 87/13 [P17], czy też gigantycznego zjawiska piezoelektrycznego występującego w kryształach o koncentracji Ti z okolic punktu trójkrytycznego [P19].

4.6.4. Pozostałe prace

[P20] D. Kajewski*, Z. Ujma, M. Pawełczyk, *Effect of Nb-doping on phase transitions and selected properties of $(\text{Ba}_{0.90}\text{Pb}_{0.10})\text{TiO}_3$ ceramics*, *Phase Trans.* 81, 2008, pp: 51-63

[P21] K. Ćwikiel, D. Kajewski*, *Investigation of domain structure of TGS single crystal after a transverse electric field by piezoresponse force microscopy*, Phase Trans. 83, 2010, pp: 595-600

[P22] E. Malicka*, R. Sitko, B. Zawisza, J. Heimann, D. Kajewski, A. Kita, *Nondestructive analysis of single crystals of selenide spinels by X-ray spectrometry techniques: micro-XRF, EPMA and XPS*, Anal. and Bioanal.Chem. 399 (9), 2011, pp. 3285-3292

[P23] A. Niewiadomski*, D. Kajewski, A. Kania, K. Balin, S. Miga, M. Pawlik, J. Koperski, *Microstructure and characterization of $Ag_{1-x}Li_xNbO_3$ ceramics*, Ceramics International 42, 2016, pp. 4445-4451

[P24] Ch. Funk, J. Kohler*, I. Lazar, D. Kajewski, K. Roleder, J. Nuss, A. Bussmann-Holder, H. Bamberger, J. van Slageren, D. Ensling, T. Justel, T. Schleid*, *Old and new insights into structure and properties of $Eu_2[SiO_4]$* , Cryst. Growth Des. 10, 2018, pp. 6316-6325

W tej grupie prac umieszczono prace, które nie stanowią elementów długofalowych projektów czy badań, a były efektem doraźnej współpracy z innymi grupami badawczymi lub, tak jak praca [P20], stanowiły wyniki badań mojej pracy magisterskiej. Na szczególną uwagę zasługują prace [P21] i [P24]. Praca [P21] po raz pierwszy wykazała zamrożenie polaryzacji w kryształach TGS wskutek działania pola poprzecznego z wykorzystaniem techniki lokalnej piezo-odpowiedzi ze zmodyfikowanym mikroskopem sił atomowych (PFM – Piezoresponse Force Microscopy), które przeprowadziłem osobiście. Natomiast w pracy [P24] przedstawiono wyniki badań materiału rozważanego jako funkcjonalny materiał luminescencyjny.

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

- Nordic Hysitron Laboratory, Helsinki University of Technology, Espoo, Finlandia – 15 maja do 15 lipca 2006 - staż naukowy
- Forshungszentrum Juelich, Niemcy, trzy wizyty po ok. 2 tygodnie między październikiem 2006 a listopadem 2007 – wykonywanie pomiarów do pracy doktorskiej
- Beamline I311 w MaxLab II, Swedish Research Council i University of Lund, Lund, Szwecja, 11-18 października 2010 - badania XPS, XAS i SPELEEM,
- Laboratorium Ceramiki École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lozanna, Szwajcaria, 20 – 30 marca 2011 – staż naukowy w ramach programu „Short Term Scientific Mission” COST SIMUFER MP0904,
- Beamline I311 w MaxLab II, Swedish Research Council i University of Lund, Lund, Szwecja, 17-24 października 2011 - badania XPS, XAS,
- Department of Electronic Physics, Hallym University, Seoul, Korea Południowa, 8-18 lutego 2017 - badania rozpraszania ramanowskiego i Brillouina

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

6.1. Prowadzone zajęcia dydaktyczne:

- Wykłady: Wybrane zagadnienia z optometrii; Podstawy Fizyki: Mechanika
- Ćwiczenia rachunkowe: Podstawy fizyki (Mechanika; Elektryczność i Magnetyzm; Optyka i budowa materii; Fale, Optyka i budowa materii; Termodynamika), Fizyka dla informatyków, Fizyka ogólna dla ekonofizyki
- Konwersatoria: Fizyka Materiałów Półprzewodnikowych; Teaching of Physics in areas of selected specializations; Scientific English; Elementy Matematyki
- Seminaria: Fizyka materiałów półprzewodnikowych, Seminarium Magisterskie
- Laboratoria: Pierwsza Pracownia Fizyczna cz. I i II; Druga Pracownia Fizyczna; Podstawy użytkowania komputerów; Fizyka Materiałów Półprzewodnikowych; Metody Fizyczne w Biologii i Medycynie I i II; Pracownia Magisterska; Pracownia dyplomowa; Elektronika cz I i II; Systemy Informatyczne w Medycynie; Laboratorium Fizyki Medycznej;
- Opiekun praktyk zawodowych

6.2. Promotorstwo, promotorstwo pomocnicze, recenzje prac:

- promotor 1 pracy magisterskiej
- promotor 2 prac dyplomowych
- promotor pomocniczy doktoratu Adriana Niewiadomskiego: Dynamika sieci krystalicznej a pojawianie się ferroelektryczności w wolframianie bizmutu Bi_2WO_6 i antyferroelektryczności w niobianie srebra AgNbO_3 i roztworach stałych na jego bazie, promotor: prof. dr hab. Antonii Kania.
- recenzent 3 prac licencjackich i 5 prac magisterskich

6.3. Prace organizacyjne:

- organizator Laboratorium Cienkich Warstw w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego (demontaż urządzenia w Forschungszentrum Juelich, Niemcy, i ponowny montaż układów próżniowych w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach wraz z ich uruchomieniem) (2006-2007)
- Współorganizator Laboratorium Mikroskopii ze Skanującą Sondą w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego – organizacja laboratorium oraz obsługa mikroskopu AFM/STM działającego w warunkach ultrawysokiej próżni firmy Omicron(2007).
- Członek Rady Instytutu Fizyki w kadencji 2012-15 oraz 2015-19
- Członek Rady Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w kadencji 2012-15 oraz 2015-19
- Członek Kolegium Elektorów Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach w kadencji 2012-15.

6.4. Pozostałe osiągnięcia dydaktyczne:

- Od 2006 do 2013 r. członek zespołu przygotowującego i przeprowadzającego „Osobliwości Świata Fizyki”, co roku organizowanych przez Pracownię Dydaktyki Fizyki Instytutu Fizyki w Uniwersytecie Śląskim
- Udział w 12, 13, 14 i 15 Pikniku Naukowym Polskiego Radia i Centrum Nauki Kopernik (Warszawa) jako członek zespołu reprezentującego Pracownię Dydaktyki Fizyki Instytutu Fizyki w Uniwersytecie Śląskim
- Śląska Noc Naukowców 2009, przygotowanie i przeprowadzenie pokazów pt. „Siła której nie widać”
- Przygotowanie i przeprowadzenie wykładów synchronicznych w ramach projektu „As kompetencji” Uniwersytetu Szczecińskiego (1. „Dziesięć najpiękniejszych eksperymentów z fizyki” – 20.12.2010, 2. „Wszystko w jednym – czyli jak połączyć oddziaływania” – 20.01.2011, 3. „LHC – czy mamy się czego obawiać?” – 10.03.2011)
- Autor scenariuszy jednostek e-learningowych do nauki fizyki na poziomie gimnazjalnym oraz współautor scenariuszy jednostek e-learningowych do nauki fizyki i astronomii na poziomie ponadgimnazjalnym w ramach stworzenia platformy e-learningowej przez firmę DBM sp. z o.o. (2010-2012)
- Szkolenia dla nauczycieli „Analiza i wykorzystywanie wyników egzaminu maturalnego w zakresie przedmiotów matematyczno-przyrodniczych” dla Śląskiego Ośrodka Doskonalenia Nauczycieli „Oświata” w Katowicach na zlecenie Śląskiego Kuratorium Oświaty – łącznie 24 godziny (2011)
- Warsztaty dla nauczycieli „E-nauczyciel, czyli kształcenie kompetencji w zakresie e-learningu” dla Combidata Polska oddział Katowice na zlecenie Śląskiego Kuratorium Oświaty – łącznie 33 godziny (2011)
- Wykład na zaproszenie w ramach IV Konferencji Animatorów Technologii Informacyjnej, p.t. „Lekcja na odległość - czy i jak to możliwe? Praca zdalna synchroniczna z uczniem” (20-22 października 2011, Twardogóra)
- 2 wykłady na zaproszenie, p.t. „Kształcenie synchroniczne i asynchroniczne” w ramach konferencji dla nauczycieli organizowanej przez Śląskie Kuratorium Oświaty „E-szkola nowoczesnych technologii nauczania”, 13 grudnia 2011 Gliwice, 14 grudnia 2011 Sosnowiec
- 10 wykładów na zlecenie Wydawnictwa „ZamKor”, w ramach projektu „Wybieram eFizykę” (2011/2012)
- Wykład na zaproszenie w ramach konferencji poświęconej nowej podstawie programowej, p.t. „Cyfrowa Szkoła” (28 marca 2012r, Regionalny Ośrodek Doskonalenia Nauczycieli „WOM” w Katowicach)
- Współtwórca i Członek Kolegium Naukowego (2009-2013) „Uniwersytetu Śląskiego Dzieci”
- Autor e-podręcznika do kształcenia ogólnego z przyrody (II etap edukacyjny) i fizyki (III i IV etap edukacyjny) w ramach projektu Ministerstwa Edukacji narodowej „Cyfrowa Szkoła”

- Pomysłodawca i twórca projektu edukacyjnego Instytut Odkrywania Tajemnic
- Pomysłodawca i twórca wystawy interaktywnej „Zagadki Optyki”
- Współtwórca wystawy interaktywnej „Szkiełko i oko” dla Humanitarium Ogrody Doświadczeń we Wrocławiu
- Pomysłodawca i twórca wystawy interaktywnej „Autostrada Dźwięku”
- Członek rady konsultacyjnej projektu „Planetarium – Śląskie Centrum Nauki”
- Pomysłodawca i twórca wystawy interaktywnej „Odnawialne źródła energii” dla Humanitarium Ogrody Doświadczeń we Wrocławiu
- Szkolenie dla nauczycieli „Uczenie się poprzez eksperyment w kontekście kształtowania kompetencji kluczowych” dla Śląskiego Ośrodka Doskonalenia Nauczycieli „Oświata” w Katowicach.
- Wykład na zaproszenie na interdyscyplinarnym seminarium „Problem granic w filozofii i nauce”.
- Wykład na zaproszenie w ramach seminarium Polskiego Towarzystwa Fizycznego oddział Katowice.



Dariusz Kajewski