

Prof. dr hab. Bożena Hilczer
Emerytowany pracownik
Instytutu Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk
ul. Mariana Smoluchowskiego 17
60-179 Poznań

**Ocena
osiągnięcia i dorobku naukowego
doktora Dariusza P. Kajewskiego
w związku z postępowaniem w sprawie nadania
stopnia doktora habilitowanego**

1. Dane ogólne

Dariusz Kajewski odbył studia wyższe na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach uzyskując w roku 2005 dyplom magistra fizyki na podstawie pracy *Wpływ domieszki niobu na przejścia fazowe i właściwości dielektryczne ceramiki (Ba,Pb)TiO₃*.

Dnia 26 maja 2009 r. otrzymał stopień naukowy doktora nauk fizycznych w zakresie fizyki nadany uchwałą Rady Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach na podstawie rozprawy *Wybrane właściwości ferroelektryków o strukturze Aurivilliusa SrBi₂Nb₂O₉ i SrBi₂Ta₂O₉ oraz ich roztworów stałych*, której promotorem był prof. dr hab. Zbigniew Ujma.

Od stycznia 2008 do września 2009 był zatrudniony na stanowisku technika w Instytucie Fizyki na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Od października 2009 do września 2019 był zatrudniony na stanowisku adiunkta w Zakładzie Fizyki Ferroelektryków Instytutu Fizyki na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego, a od października 2019 do chwili obecnej jest zatrudniony na stanowisku adiunkta w Instytucie Fizyki na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego.

W latach 2013 – 2015 był zatrudniony na Uniwersytecie Przyrodniczym we Wrocławiu na stanowisku specjalisty ds. związanych z dydaktyką - autor e-podręcznika do kształcenia ogólnego.

W 2006 roku odbył trzymiesięczny staż naukowy w Nordic Hysitron Laboratory w Espoo w Finlandii. W latach 2006 – 2007 uczestniczył trzy razy w dwutygodniowych badaniach w Forshungszentrum Juelich w Niemczech. W roku 2010 i 2011 wykonywał pomiary XPS, XAS i SPELEEM na Swedich Research Council University of Lund w Szwecji. W 2011 odbył dziesięciodniowy staż naukowy w ramach programu *Short Term Scientific Mission* COST SIMUFER MP0904 w Szwajcarii. W 2017 roku wykonywał badania rozpraszania Ramana i Brillouina w Department of Electronic Physics, Hallym University w Korei Południowej.

2. Ocena Osiągnięcia Naukowego

W związku z postępowaniem w sprawie nadania stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie fizyka, doktor Dariusz Kajewski przedstawił swoje osiągnięcie naukowe w postaci 7 publikacji oraz autoreferatu, który zawiera również spis publikacji i doniesień konferencyjnych oraz informacje o działalności dydaktycznej i popularyzatorskiej. Do publikacji wieloautorskich dołączono oświadczenia autorów o ich merytorycznym udziale w powstaniu pracy. Z oświadczeń tych wynika, że jest on autorem hipotezy badawczej, którą udowodnił zarówno wykonanymi przez siebie pomiarami dielektrycznymi jak i piezo- i piroelektrycznymi. W celu wyjaśnienia obserwowanych anomalii makroskopowych zaproponował on badania lokalnej struktury krystalicznej i elektronowej metodami spektroskopii Ramana, Brillouina oraz XPS jak również brał czynny udział w interpretacji wyników.

Osiągnięcie naukowe doktora Dariusza Kajewskiego pod tytułem *Defekty a niestabilność sieci krystalicznej w antyferroelektrycznym PbZrO₃* stanowi zbiór siedmiu opublikowanych jednotematycznych prac:

[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 PbZrO₃ 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 PbZrO₃ 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 Compd. 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 Nb⁵⁺ ions on phase transitions and polar disorder above T_C in PbZrO₃ 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 PbZrO₃ 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 PbZr_{0.70}Ti_{0.30}O₃ ceramics and their properties driven by high temperature local polarity*, Ceram. Int. 8, 2019, pp. 9871-9877

Przedmiotem badań, których wyniki są przedstawione w wyżej wymienionych publikacjach jest analiza struktury i dynamiki sieci w pobliżu przemiany z fazy paraelektrycznej (PE) do antyferroelektrycznej (AF) w cyrkonianie ołowiu (PbZrO₃). Związek ten należy do grupy ferroicznych tlenków metali o strukturze perowskitu, których przedstawicielem jest tytanian baru BaTiO₃ o własnościach ferroelektrycznych (FE) odkryty na początku II Wojny Światowej. Związki ABO₃ oraz B'_{1-x}B''_xO₃ (A=Ba, Pb; B=Ti, Zr) stały się szybko materiałem strategicznym, szeroko stosowanym w sensorach, aktuatorach i przetwornikach piezoelektrycznych. Miniaturyzacja i zintegrowanie z technologią półprzewodnikową tych układów w latach 90. ubiegłego wieku zwiększyły jeszcze możliwości stosowania tych materiałów funkcyjnych w układach pamięciowych.

Pomimo olbrzymich nakładów badawczych dopiero niedawno wyjaśniono występowanie nieliniowych własności takich jak elektrostrykcja czy efekt elektrootpyczny w tych materiałach nawet kilkadziesiąt stopni powyżej punktu Curie. Dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod badania struktury i dynamiki lokalnej (spektroskopia Ramana, Brillouina i dielektryczna) pokazano, że w tych materiałach o dużej polaryzowalności elektrycznej sieci krystalicznej fluktuacje termiczne prowadzą do lokalnego złamania symetrii w fazie o strukturze regularnej (poniżej tzw. temperatury Burns'a). Wielkość tych polarnych klastrów zwiększa się z obniżaniem temperatury aż do temperatury Curie. Dotąd badania takie były prowadzone w pobliżu przemiany z fazy PE do fazy FE. Doktor Kajewski podjął badania dynamiki sieci w pobliżu przemiany PE do AF i wpływu defektów sieci na tę dynamikę.

Z pośród swoich głównych osiągnięć dr Kajewski wyróżnia bardzo sensownie cztery zagadnienia. Pierwsze zagadnienie dotyczy wpływu defektów na strukturę i występowanie fazy przejściowej w PbZrO₃. Małe zaburzenia energii elektrycznej i sprężystej sieci w zakresie jej niestabilności przy przemianie PE-AF mają wpływ na fazę przejściową obserwowaną tuż poniżej temperatury $T_{\epsilon'_{max}}$. Warunki występowania tej fazy były przedmiotem wielu wcześniejszych badań. W latach 1965 – 70 badałam wpływ defektów punktowych wprowadzonych napromieniowaniem szybkimi neutronami na pojawienie się fazy polarnej

indukowanej polem elektrycznym poniżej $T_{\varepsilon'_{max}}$ [B. Hilczer, J. Kułek, Acta Phys. Polon. A 40, 229, 1971, *Effect of pile neutron irradiation on the dielectric properties of PbZrO₃*; B. Hilczer, Mater. Sci. 2, 3, 1976, *Influence of lattice defects on the properties of ferroelectrics*]. Stwierdziłam, że ze wzrostem koncentracji defektów (do kilka razy 10^{19} cm^{-3}) temperatura przemiany PE-AF maleje o około 75 K a zakres występowania fazy przejściowej przesuwa się w stronę wyższych temperatur. Pięćdziesiąt lat temu nie było jednak metod eksperymentalnych badania dynamiki i struktury lokalnej. W roku 2013 J.-H. Ko, M. Górny, A. Majchrowski, K. Roleder, A. Bussmann-Holder, [Phys. Rev. B 87, 184110, 2013] pokazali, że faza przejściowa w PbZrO₃ jest koegzystencją fazy PE i AF. Dr Kajewski podjął badania wpływu defektów punktowych wprowadzonych przez wygrzewanie PbZrO₃ w wysokich temperaturach (luki tlenowe i ołowiowe) na stabilność fazy przejściowej. Z badań wynika, że defekty zmieniają głównie energię sprężystą fazy przejściowej.

Drugim interesującym zagadnieniem podjętym przez doktora Kajewskiego było zbadanie wpływu podstawienia jonu Zr⁴⁺ jonem Nb⁵⁺ o większej wartościowości lecz niewiele mniejszym promieniu jonowym. Stwierdził On, że podstawienie to indukuje dodatkową fazę przejściową IM2, która współistnieje z fazą AF. Badania metodą spektroskopii Brillouina i spektroskopii ramanowskiej w zakresie niestabilności sieci pokazały, że powyżej temperatury Curie istnieje sprzężenie pomiędzy drganiami akustycznymi LA i drganiami optycznymi sieci krystalicznej PbZrO₃:Nb. W polu elektrycznym fazy te mają charakter polarny a nieliniowe własności elektrooptyczne obserwuje się jeszcze daleko powyżej zakresu niestabilności faz przejściowych. Świadczy to o tym, że lokalne złamanie symetrii występuje spontanicznie w sieci o dużej polaryzowalności elektrycznej. Zwiększenie koncentracji domieszki Nb wpływa znacząco na poszerzenie zakresu, w którym występują klastry polarne (dla przykładu przy koncentracji Nb wynoszącej 0.13 % wag., klastry polarne występują aż do około 270 °C a zwiększenie tej koncentracji do 0.22 % wag. przesuwa tą temperaturę do 320 °C). Dr Kajewski zaobserwował również długoczasową relaksację strukturalną dla domieszkowanego Nb cyrkonianu ołowiu.

Za interesujące uważam również trzecie zagadnienie dotyczące procesów segregacji defektów wywołanej silnym przemiennym polem elektrycznym. Dr Kajewski zbadał segregację jonów Nb⁵⁺ we wnętrzu i na powierzchni kryształu PbZrO₃ i określił warunki tzw. „czyszczenia” kryształu.

Dr Kajewski interesował się również wpływem bardziej złożonych defektów na zakres temperaturowy występowania polarnych klastrów w fazie o średniej symetrii regularnej w $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Zbadał on wpływ domieszkowania związku o $x = 0.3$ jonami Bi^{3+} o wartościowości jonów mniejszej od wartościowości jonów Zr^{4+} oraz Ti^{4+} lecz o znacznie większym promieniu jonowym. Wyniki temperaturowych badań własności dielektrycznych oraz dwójłomności optycznej pokazały, że złożone defekty (również luki ołowiowe) poszerzają znacznie zakres temperatur powyżej punktu Curie, w którym występuje lokalne złamanie symetrii regularnej (polarne klastry).

3. Ocena dorobku naukowego

Całkowity dorobek naukowy doktora Dariusza Kajewskiego po doktoracie obejmuje: 29 oryginalnych prac naukowych, opublikowanych w renomowanych czasopismach (3 prace w *J. Alloys Compd.*; 4 prace w *Phase Trans.*; 6 prac w *Ceram. Int.*; po jednej pracy w *J. Mat. Chem. C*; *J. Phys. Chem. Solids*; *Phys. Rev. B*; *J. Am. Ceram. Soc.*; *Radiat. Phys. Chem.*; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; *X-ray Spectrometry*; *Synch. Rad. Nat. Sci.*; *J. Chem. Phys.*; *Ferroelectrics*; *Appl. Phys. Lett.*; *J. Phys. D*; *Anal. Bioanal. Chem.*; *Cryst. Growth Des.*; *J. Mater. Chem.*; *Crystals*).

Z pośród publikacji 2 ukazały się przed doktoratem, 7 stanowi rozprawę habilitacyjną a pozostałe są wynikiem badań prowadzonych wspólnie z grupą prof. Z. Ujmy i grupą prof. K. Roledera z Uniwersytetu Śląskiego, oraz z grupą prof. R. Dittmann z Forschungszentrum Juelich w Niemczech.

Cztery publikacje z prof. Z. Ujmą, w których dr D. Kajewski jest pierwszym autorem, zawierają wyniki badań przewodnictwa elektrycznego w perowskitach o strukturze Aurivilliousa i ich stałych roztworach. Za najważniejsze osiągnięcie w tej grupie badań uważam znalezienie ścieżek łatwego przewodzenia i przemiany ze stanu nisko do wysoko przewodzącego w warstwach bizmutu.

Sześć opublikowanych prac (w jednej pracy jest pierwszym autorem) dotyczyło otrzymywania i badania monokryształów PbZrO_3 oraz ceramik $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Jako interesujące uważam odkrycie własności magnetycznych w tym układzie związanych z jonami Ti^{3+} oraz gigantycznego efektu piezoelektrycznego o koncentracji $x = 0.06$ bliskiej koncentracji krytycznej. Z tej tematyki jedna praca jest w recenzji a jedna w przygotowaniu.

Współpraca z grupą niemiecką (7 publikacji, w jednej publikacji jest pierwszym autorem) dotyczyła przełączania rezystywnego w cienkich warstwach SrTiO_3 domieszkowanych żelazem i manganem. Dr Kajewski pracował w laboratorium mikroskopii sił atomowych oraz przy pomiarach synchrotronowych i uczestniczył w analizie wyników. Badania te pozwoliły na wyznaczenie stosunku ilości jonów żelaza trój- i dwuwartościowego zarówno na powierzchni i we wnętrzu warstwy.

Pozostałe 4 prace były wynikiem udziału dr Kajewskiego w badaniach następujących związków chemicznych: $(\text{Ba}_{0.90}\text{Pb}_{0.10})\text{TiO}_3$, $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ oraz siarczanu triglicyny).

Do aktywności Dr Kajewskiego na konferencjach naukowych zaliczyć należy dwa wystąpienia na zaproszenie (K. Szot, D. Rytz, I. Lazar, D. Kajewski, K. Roleder, *The macro- and nanoscale phenomena in BaTiO_3 single crystal* – 14th Meeting on Ferroelectricity, San Antonio, Stany Zjednoczone Ameryki Północnej oraz K. Roleder, A. Majchrowski, I. Lazar, J-H. Ko, D. Kajewski, J. Piecha, J. Koperski, A. Soszyński, *Giant Piezoelectricity in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ Single Crystals With Low Ti Content* – The 5th International Conference on Advanced Electromaterials, Jeju, Republika Korei), 6 wystąpień na konferencjach (European Meeting on Ferroelectricity 2011, Join Symposium ISAF-ECAPD-PFM 2012, 13th International Meeting on Ferroelectricity, E-MRS 2014 Fall Meeting, ISFD-13, European Meeting on Ferroelectricity 2019) oraz 6 prezentacji posterów na konferencjach. Poza tym doktor Kajewski jest współautorem 4 doniesień konferencyjnych oraz 4 posterów na konferencjach specjalistycznych.

4. Ocena dorobku dydaktycznego, organizacyjnego i popularyzatorskiego

Działalność dydaktyczna dr Dariusza Kajewskiego obejmuje dydaktykę na poziomie studenckim oraz kształcenie młodej kadry naukowej. Prowadził on wykłady (Wybrane zagadnienia z optometrii, Podstawy Fizyki: Mechanika), ćwiczenia rachunkowe (Podstawy fizyki, Fizyka dla informatyków oraz 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) oraz był opiekunem praktyk zawodowych.

Dr Kajewski był organizatorem Laboratorium Cienkich Warstw w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, współorganizatorem Laboratorium Mikroskopii ze Skanującą Sondą w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, członkiem Rady Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego (2012 – 2015 i 2015 – 2019), członkiem Rady Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego (2012 – 2015 i 2015 – 2019), członkiem Kolegium Elektorów Uniwersytetu Śląskiego (2012 – 2015) oraz członkiem komitetu organizacyjnego 13th Meeting on Ferroelectricity w Krakowie.

Dr Kajewski uczestniczył również jako wykonawca w następujących grantach: N N202 195540 *Rola defektów sieci krystalicznej w procesie lokalnego łamania symetrii w związkach ABO_3 o strukturze perowskitu*; NCBiR/ERA-NET-MATERA/3/2009; 2016/21/B/ST3/02242 *Współlistnienie i niestabilność dalekozasięgowych oddziaływań w ferro-, antyferro- i multiferroikach o strukturze perowskitu ABO_3* .

Do działalności popularyzatorskiej dr Kajewskiego można zaliczyć m. in.: czynne uczestnictwo w tzw. Piknikach Naukowych Polskiego Radia i Centrum Nauki Kopernik, jest autorem scenariuszy jednostek e-learningowych do nauki fizyki na poziomie gimnazjalnym, prowadził szkolenia dla nauczycieli i był współtwórcą i członkiem Kolegium Naukowego Uniwersytetu Śląskiego Dzieci.

5. Uwagi

Na zakończenie recenzji pozwalam sobie przedstawić dwie uwagi, które jednak nie mają wpływu na moją wysoką ocenę osiągnięcia i dorobku naukowego doktora Dariusza Kajewskiego. Pierwsza dotyczy polskiej nomenklatury: autor używa terminu przenikalność dielektryczna natomiast poprawną formą jest przenikalność elektryczna. Druga uwaga związana jest literaturą cytowaną zarówno w publikacjach jak i autoreferacie. W spisie publikacji brakuje moim zdaniem cytowania dwóch podstawowych prac przeglądowych: G.A. Samara, *Ferroelectricity Revisited - Advances in Materials and Physics*, Solid State Physics 56, 239 – 458, 2001, wydawcy: H. Ehrenreich, F. Spaepen, Academic Press, New York 2001 oraz G.A. Samara, *The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites*, J. Phys.: Condens. Matter 15, R367 – R411, 2003.

6. Podsumowanie

Stwierdzam, że tematyka pracy habilitacyjnej doktora Dariusza Kajewskiego dobrze się wpisuje w nowoczesny nurt podejścia do przemian fazowych w układach o dużej

polaryzowalności elektrycznej sieci krystalicznej a otrzymane wyniki wnoszą istotny wkład zarówno do fizyki przemian fazowych w ferroicznych perowskitach jak i wpływu domieszkowania na nieliniowe własności makroskopowe ważne dla zastosowań (elektrostrykcja, dwójłomność optyczna).

Za największe osiągnięcia doktora Dariusza Kajewskiego uważam:

1. Zbadanie fazy przejściowej ze stanu paraelektrycznego do antyferroelektrycznego w PbZrO_3 . Wyniki badań nowoczesnymi metodami pomiarowymi pozwoliły Mu określić, że w fazie przejściowej współistnieją uporządkowanie antyferroelektryczne i faza paraelektryczna o symetrii regularnej.
2. Udowodnienie, że klastry polarne występujące w PbZrO_3 w fazie o średniej symetrii regularnej (powyżej T_C) są wynikiem spontanicznego lokalnego złamania symetrii na skutek fluktuacji termicznych.
3. Pokazanie, że defekty różnego rodzaju (luki tlenowe, luki ołowiowe, podstawienia obcych atomów do oktaedrów tlenowych, defekty bardziej złożone) i związane z nimi przypadkowe pola elektryczne i sprężyste w PbZrO_3 , nie są przyczyną klastrów polarnych w fazie o średniej symetrii regularnej. Defekty te powodują poszerzenie zakresu temperatur występowania klastrów polarnych.
4. Otrzymane wyniki pozwalają na wybór domieszek (sposobu defektowania), które stabilizują zakres temperatur występowania klastrów polarnych. Klastry te są odpowiedzialne za ważne dla zastosowań własności nieliniowe (elektrostrykcyjne i elektrooptyczne) powyżej temperatury T_C .

Dr Dariusz P. Kajewski ma również dobry dorobek naukowy i dydaktyczny po uzyskaniu stopnia doktora, co świadczy bardzo pozytywnie o Jego aktywności naukowej.

Stwierdzam, że Osiągnięcie Naukowe doktora Dariusza P. Kajewskiego pod tytułem *Defekty a niestabilność sieci krystalicznej w antyferroelektrycznym PbZrO_3* oraz Jego dorobek naukowy i dydaktyczny spełniają warunki określone w obowiązującej Ustawie i wnoszę o dopuszczenie doktora Dariusza P. Kajewskiego do dalszego etapu postępowania habilitacyjnego.

Poznań, 12.02.2021

Burc Hea