Załącznik 2A do Wniosku

AUTOREFERAT

**przedstawiający opis osiągnięć naukowych,
w szczególności określonych w art. 16 ust. 2 ustawy
w formie papierowej w języku polskim**

dr Michał Pilch

**Zakład Fizyki Ferroelektryków
Instytut Fizyki im. A. Chełkowskiego,
Uniwersytet Śląski,
Chorzów 2019**

SPIS TREŚCI

1. IMIĘ I NAZWISKO 3

2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE - z podaniem nazwy, miejsca i roku oraz tytułu pracy..... 3

3. lNFORMACJE o ZATRUDNIENIU w jednostkach naukowych.....3

4. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA* wynikającego z art.16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.).....4

5. POZOSTAŁA DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA.....41

5.1. Przed uzyskaniem stopnia doktora 41
5.2. Po uzyskaniu stopnia doktora.....42
5.3. Zrealizowane i przyszłe plany badawcze i naukowe.....48
6. PODSUMOWANIE DOROBKU NAUKOWEGO 50
6.1. Bibliometria - lnformacje o całkowitym dorobku naukowym.....50
7. LITERATURA 53

1.Imię i nazwisko

MICHAŁ PILCH

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe - z podaniem nazwy, miejsca i roku oraz tytułu pracy

2010 - doktor nauk fizycznych w zakresie fizyki - Uniwersytet Śląski, lnstytut Fizyki, czerwiec.2010,

Tytuł pracy: „Rola domieszki La w monokryształach tytanianu strontu"

Promotor: Prof. zw. dr hab. Krzysztof SZOT
Recenzent: Prof. dr hab. Sławomir Mielcarek
Recenzent: Prof. zw. dr hab. Krystian Roleder

2005 – praca magisterska – Uniwersytet Śląski Instytut Fizyki, lipiec 2005

Tytuł pracy: „Wpływ domieszki La na wybrane własności fizyczne cienkich polikrystalicznych warstw tytanianu strontu"

Promotor Prof. zw. dr hab. Krzysztof SZOT

3.lnformacje o zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

Studia doktoranckie – stypendium rektorskie – Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego.

październik 2005- czerwiec 2010

Kontrakt na stanowisku pracownika naukowego – Forschungszentrum Jülich, IFF-6

wrzesień 2007- kwiecień 2008

Umowa o pracę na stanowisku fizyk – Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego.

kwiecień-wrzesień 2010

Umowy na zastępstwa na stanowisku adiunkta - Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego.

październik 2010-wrzesień 2012

Cztery umowy, w tym jedna w wyniku wygranego konkursu na stanowisku adiunkta - Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego.

październik 2012-nadal

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz.U. z 2016 r. poz. 1311.):

a)Tytuł osiągnięcia naukowego.

Jako osiągnięcie naukowe zgłaszam jednotematyczny cykl publikacji pt.:

„Zmiany właściwości aplikacyjnych materiałów tlenkowych, wywołane procesami fizykochemicznymi, obserwowane w strukturze elektronowej"

b) Jednotematyczny cykl publikacji stanowiący osiągnięcie naukowe (autor/autorzy, rok wydania , nazwa wydawnictwa) w kolejności chronologicznej.

[H1]. Journal of Alloys and Compounds (IF = 2.999; MNiSW 35pkt)(85%)

"Resistivity switching induced in ferroelectric phase of $PbTiO_3$ studied by XPS and electric conductivity tests"

Pilch M., Molak A.

Volume 586, 2014, Pages 488-498

DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.10.103

[H2]. Ferroelectrics (IF = 0.469; MNiSW 15pkt)(90%)

„**Thermal Treatment Effects in $PbTiO_3$ Crystals Studied by XPS and Electric Conductivity Tests"**

M. Pilch, A. Molak, K. Szot

Volume 466, Issue 1, 2014, 51-62

DOI: 10.1080/00150193.2014.894866

[H3]. Ferroelectrics (IF = 0.469; MNiSW 15pkt) (60%)

„Resistance Switching induced in $BiMnO_3$ Ceramics"

A. Molak, Z. Ujma, M. Pilch, I. Gruszka, M. Pawełczyk

Volume 465, Issue 1, 2014, 59-71

DOI: 10.1080/00150193.2014.892815

[H4]. Ferroelectrics (IF = 0.551; MNiSW 15pkt) (40%)

"**PLZT microfibers volume gradients and anisotropy"**

L. Kozielski, M. Pilch, T. Lusiola, F. Clemens

Volume 498, Issue 1, 2016, Pages 102-110
DOI: 10.1080/00150193.2016.1169059

[H5]. Journal of Applied Physics (IF = 2.068; MNiSW 35pkt)(80%)

"Visible light absorbance enhanced by nitrogen embedded in the surface layer of Mn doped sodium niobate crystals, detected by ultra violet - visible spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and electric conductivity tests"

A. Molak, M. Pilch

Volume 119, (2016), Pages: 204901-1-10

DOI: 10.1063/1.4948937

[H6]. Phase Transitions (IF = 1.028; MNiSW 20pkt) (80%)

"Influence of nitrogen flow during sintering of bismuth manganite ceramics on grain morphology and surface disorder"

M. Pilch, A. Molak, J. Koperski, P. Zajdel

DOI: 10.1080/01411594.2016.1219737

Volume 90, 2017 , 112-124

[H7]. Journal of Alloys and Compounds (IF = 3.133, MNiSW 35pkt) (40%)

"Uniaxial extrusion as an enhancement method of piezoelectric properties of ceramic micro fibers"

L. Kozielski, F. Clemens, T. Lusiola, M. Pilch,

Volume 687, 2016, Pages 604-610

[H8]. Phase Transitions (IF = 0.954; MNiSW 20pkt) (90%)

"Resistance switching in rejuvenated $NaNbO_3$:Mn"

M. Pilch, A. Molak

Volume 87, Issue 10-11, 2014, 1114-1128

DOI: 10.1080/01411594.2014.953518

[H9]. Ceramics International (IF = 1.789; MNiSW 40pkt) (25%)

"Comparison study of macro and micro scale AC and DC conductivity measurements with Impedance Spectroscopy and Atomic Force Microscopy techniques applied in PBZT ceramics"

L. Kozielski, M. Adamczyk, M. Pilch
Volume 38, Issue 4, May 2012, Pages 3105–3109

http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.010

[H10]. Proceedings of 2012 21st IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics held jointly with 11th IEEE European Conference on the Applications of Polar Dielectrics and IEEE PFM, ISAF/ECAPD/PFM 2012 , art. no. 6297814;(85%)

"Resistive switching in $Sr_{1-0.05}La_{0.05}TiO_3$"

M. Pilch, K. Szot

DOI: 10.1109/ISAF.2012.6297814

[H11]Archives of Metallurgy and Materials (IF = 1.09; MNiSW 30pkt) (80%)

"Influence of thermal treatment on relaxor properties of $BaBi_2Nb_2O_9$ ceramics"

M. Adamczyk, M. Pilch, M. Pawełczyk

Volume 60, Issue 2A, 2015, Pages 545-550

DOI: 10.1515/amm-2015-0012

* Impact factor IF i ilość punktów ministerialnych zostały podane zgodnie z danymi odpowiadającymi publikacjom w danym roku. Dla artykułów z roku 2017 wzięte zostały pod uwagę wartości z roku poprzedzającego.

Sumaryczny IF dla publikacji z cyklu [**H1-H11**]: **260 punktów MNiSW (średnio 25,56/23,64 za pracę)**

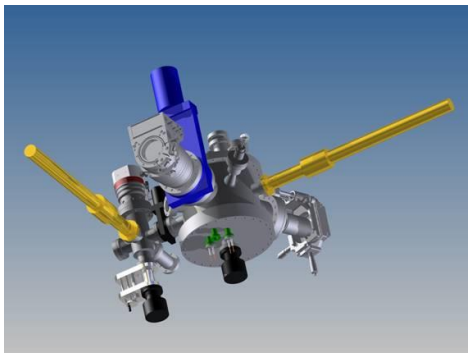
Sumaryczna ilość punktów ministerialnych dla publikacji z cyklu [**H1-H11**]: **14,55 IF (średnio 1,496/1,32 za pracę)**

Szczegółowy wykaz opublikowanych prac naukowych wraz z oświadczeniami współautorów określające indywidualny wkład każdego z nich oraz określenie mojego indywidualnego wkładu w powstanie wymienionych wyżej publikacji znajdują się w załącznikach **3** oraz **4**. Kopie publikacji z cyklu [**H1-H11**] znajdują się załączniku **5**.

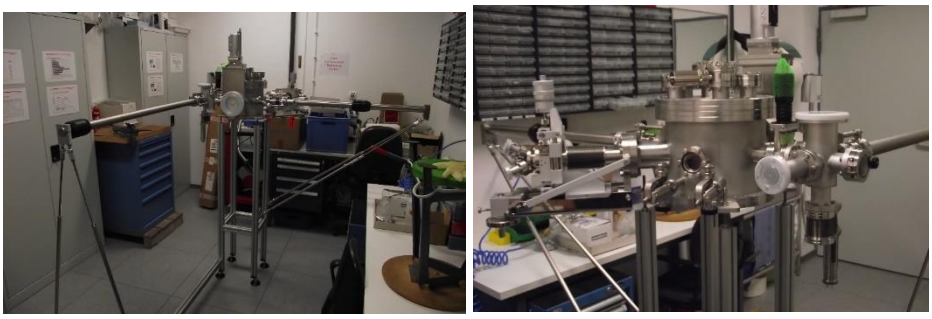
c) Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.
Wprowadzenie:

Badania związków tlenkowych o charakterystycznej formule ABO_3 były wstępem do stworzenia unikatowego klastra próżniowego do badań bardziej złożonych roztworów stałych związków tlenkowych o właściwościach ferro- i antyferroelektrycznych. W tym celu, sprostałem warunkom wygranego konkursu w Zakładzie Fizyki Ferroelektryków w październiku 2012r., i zmieniłem całkowicie zainteresowania naukowe oraz grupę materiałów, które były kompletnie niezwiązane z badanymi w dysertacji doktorskiej i pracy magisterskiej, wykonanej w FZ-Jülich Peter Grünberg Institute, związkami tytanianu strontu. Oprócz zmiany tematyki musiałem **zbudować własnoręcznie swoje laboratorium ultrawysokiej próżni.** Opracowanie koncepcji i podjęcie próby zakupu komponentów z FZ-Jülich (Rys.1-5) było możliwe, ponieważ posiadałem już doświadczenie zdobyte podczas pracy na kontraktach w Niemczech.

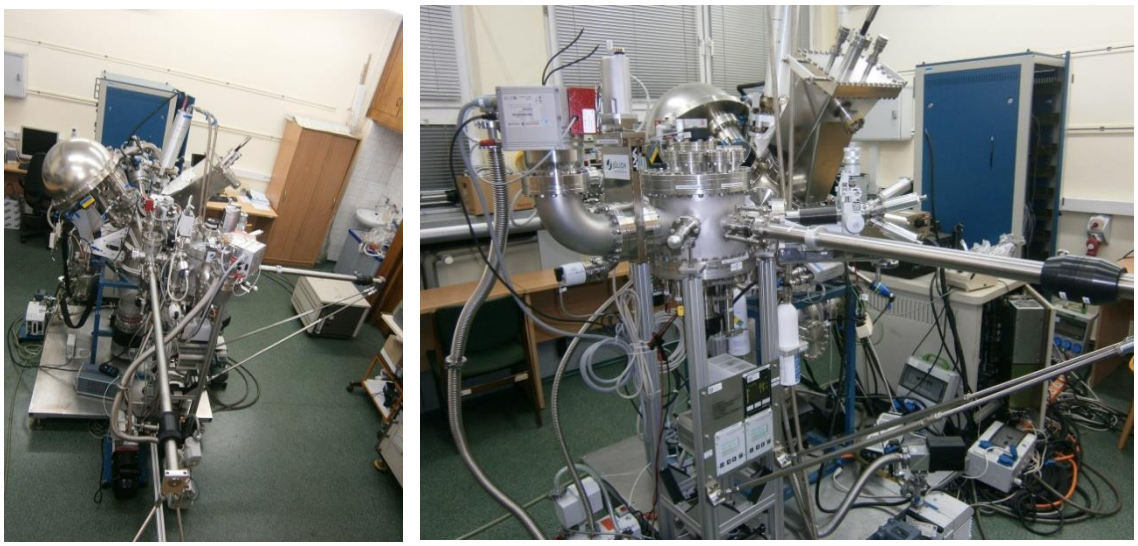
Rysunek 1. ETAP I- Sprowadzony i uruchomiony przeze mnie Spektrometr Fotoelektronów PHI 5600



Rysunek 2. ETAP II- Projekt komory preparacyjnej z uwzględnieniem przebudowy spektrometru PHI 5600



Rys.3. ETAP III- Wykonana komora preparacyjna –stan faktyczny



Rys. 4. ETAP IV- sprowadzona i uruchomiona komora preparacyjna.

Rys.5. ETAP V – przeprowadzenie i uruchomienie spektrometru w Śląskim Międzyuczelnianym Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych Uniwersytetu Śląskiego.

Cele badawcze

Celami prezentowanymi w cyklu publikacyjnym [H1-H11] są zmiany struktury elektronowej, które wywołują następujące procesy:

1.**rejuvenacja** w kontekście recyclingu materiałów, szczególnie niebezpiecznych (Pb, Bi)

2.**modyfikacja termiczna** służąca poprawie struktury krystalicznej materiału

3.**nitryfikacja –purging, sparging** – oczyszczająca materiały i przybliżająca możliwość aplikacji w fotowoltaice.

4.**aging** – służący optymalizacji parametrów progowych w kontekście zastosowań materiałów

5.**synteza i sintering w fazie ferrolelektrycznej i paraelektrycznej** – na przykładach relaksorów i materiałów pamięci ReRAM.

6.**elektroformowanie** – proces krokowego zmniejszania oporu w materiale za pomocą niskich napięć DC (RS)

7.**przejście izolator metal** - jako potwierdzenie gotowości materiału do nałożenia masek i testowania cyklowania

8.**efekty domieszkowania hetero i homowalentnego** – poprawiające parametry relaksorów, półprzewodników, fotoelementów, transducerów, pamięci (metody mokre, suche, z fazy gazowej - implementacja jonowa)

9.**procesy samopolaryzacji** (w UHV) – dające szansę na zrozumienie mechanizmu transformacji energii z promieniowania jonizującego i odpowiedzi struktury elektronowej na zaburzenia

10.**resistive switching** – jako wielokrotny zapis/odczyt krzywych I/V w różnych ekstremalnych warunkach dla danego materiału nadającego się na pamięci RAM, FLASH.

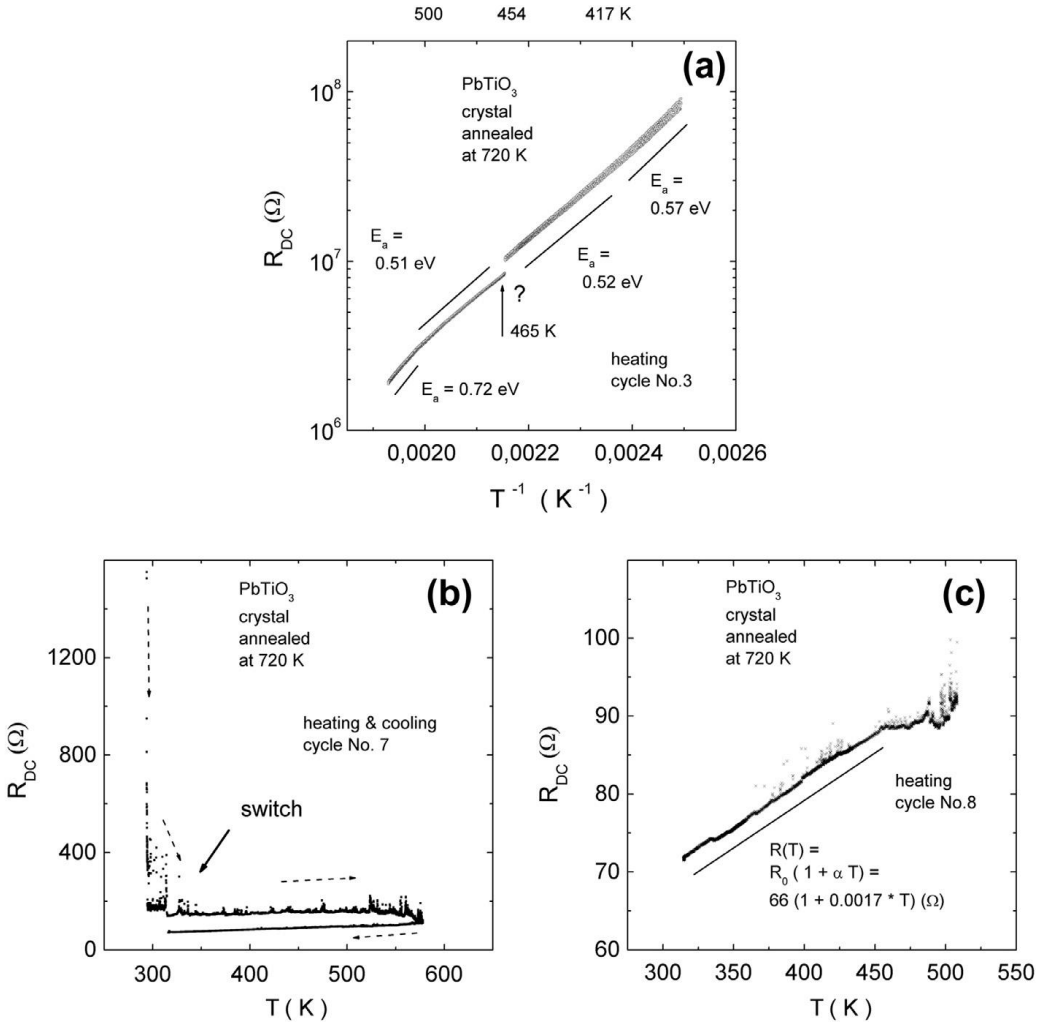
11.**Wychwytywanie metali ciężkich** za pomocą nowoczesnych filtrów zbudowanych z modyfikowanego tlenku grafenu.

Do opisu wyżej wymienionych procesów użyto oprócz techniki XPS, również Spektroskopię Impedancyjną, Skaningowy Mikroskop Elektronowy z przystawką EDS, metodę XRD, LC-AFM, pomiary oporu elektrycznego (stałoprądową i czteropunktową), a także całą stworzoną kontrolowaną komputerowo infrastrukturę laboratoryjną do spreparowania próbek w wysokich temperaturach i różnych otoczeniach gazowych (*in situ* i *ex situ*).

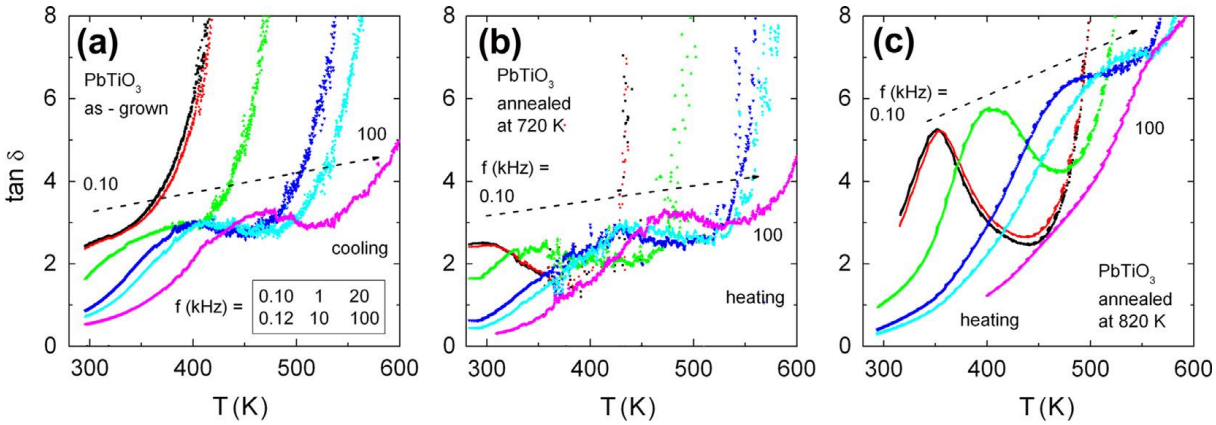
Szczegółowy opis prac w cyklu

Samodzielność i efektywność działań konstruktorskich w krótkim czasie przyniosły wymierne efekty. Przeniesienie umiejętności i doświadczeń z laboratoriów zagranicznych wraz

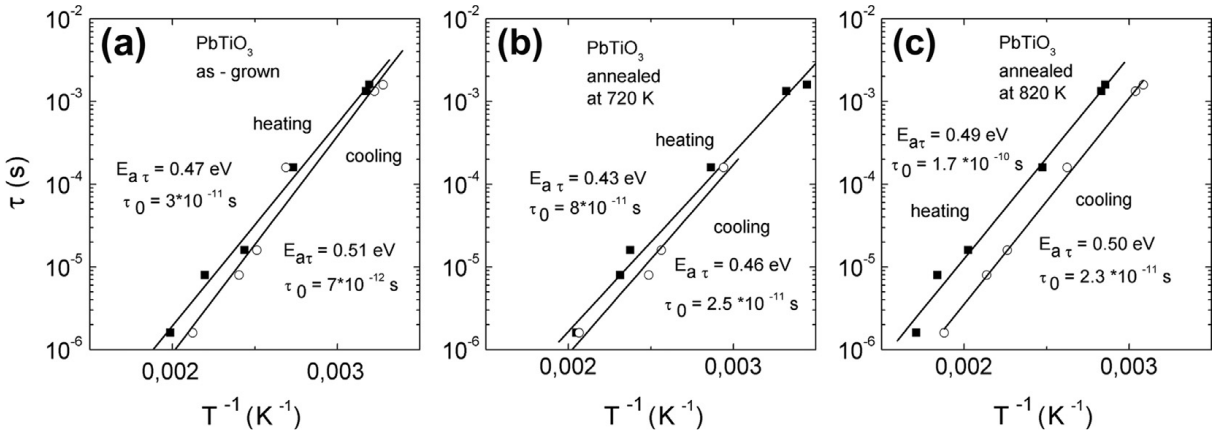
z zainteresowaniem i otwartością na rozwiązywanie nowych dylematów naukowych zaowocowały nawiązaniem szerokich kontaktów naukowych i współpracą badawczą nie tylko z fizykami, ale również chemikami, biotechnologami, technologami i materiałowcami. Począwszy od materiałów para-, ferro-, antyferroelektrycznych, multiferroików, materiałów polimerowych, nanokompozytów i nanoproszków zająłem się badaniem : $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, - $NaNbO_3$, $BiMnO_3$, $PbZrO_3$, faz Aurivilliusa BBN, modyfikowanego tlenku grafenu, modyfikowanego tlenku tytanu. Próbki miały formę: monokryształów, ceramik, cienkich warstw, fibrów, nanoproszków, kompozytów, pianek (scaffold). Za pomocą skonstruowanego przez siebie spektrometru fotoelektronów XPS wraz z float gunem, ion gunem, pieca do nitryfikacji, komory preparacyjnej do wygrzewania i elektroformowania oraz pomiarów metodą czteropunktową starałem się stworzyć komplementarny obraz skutków konkretnych procesów fizykochemicznych. Pierwszym w cyklu publikacyjnym artykułem jest artykuł poświęcony $PbTiO_3$ oraz zmianom wywołanym przez procesy wygrzewania monokryształów w fazie ferroelektrycznej. Obserwowane zmiany struktury elektronowej były także dyskutowane wraz z oceną przewodnictwa stałoprądowego, spektroskopii impedancyjnej oraz analizą za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Artykuł, którego liczba cytowań w pierwszych trzech latach przekroczyła 20, co było powodem zaproszenia mnie do Uniwersytetu w Hasselt (Belgia) oraz w Uniwersytetu w Nowym Sadzie (Serbia) na wykłady o tej tematyce. Bazowym założeniem wykonania tychże badań było udowodnienie, że możliwa jest rejuvenacja/ odmładzanie kryształów 24 lata po ich hodowli. Przedyskutowanie wyników elektrycznych na bazie wcześniejszych publikacji oraz własnych badań uzupełniłem o scharakteryzowanie zmian w strukturze elektronowej, która w literaturze dotychczas nie występowała[1-5]. Komplementarna interpretacja procesów wygrzewania oraz określenie parametrów rejuvenacji [6-7] pozwoliło na odcięcie się od szeregu dyskutowanych w literaturze wyników otrzymywanych bezwiednie dla zestarzonych (aged) kryształów. Po raz pierwszy jako referencję użyto ceramiki $PbTiO_3$ z hodowli hydrotermalnej wyhodowanej bezpośrednio przed pomiarem. Interpretacja wyników pozwala określić preparatykę materiałów tak, żeby opór elektryczny zmniejszył się o kilka rzędów, tzn. rezystywne przełączanie indukowane w fazie ferroelektrycznej dla $PbTiO_3$ [H1,H2]. Wyindukowane stany o obniżonym poziomie oporu odpowiadały stanom o obniżonej walencyjności Pb^{2+} oraz Pb^0.



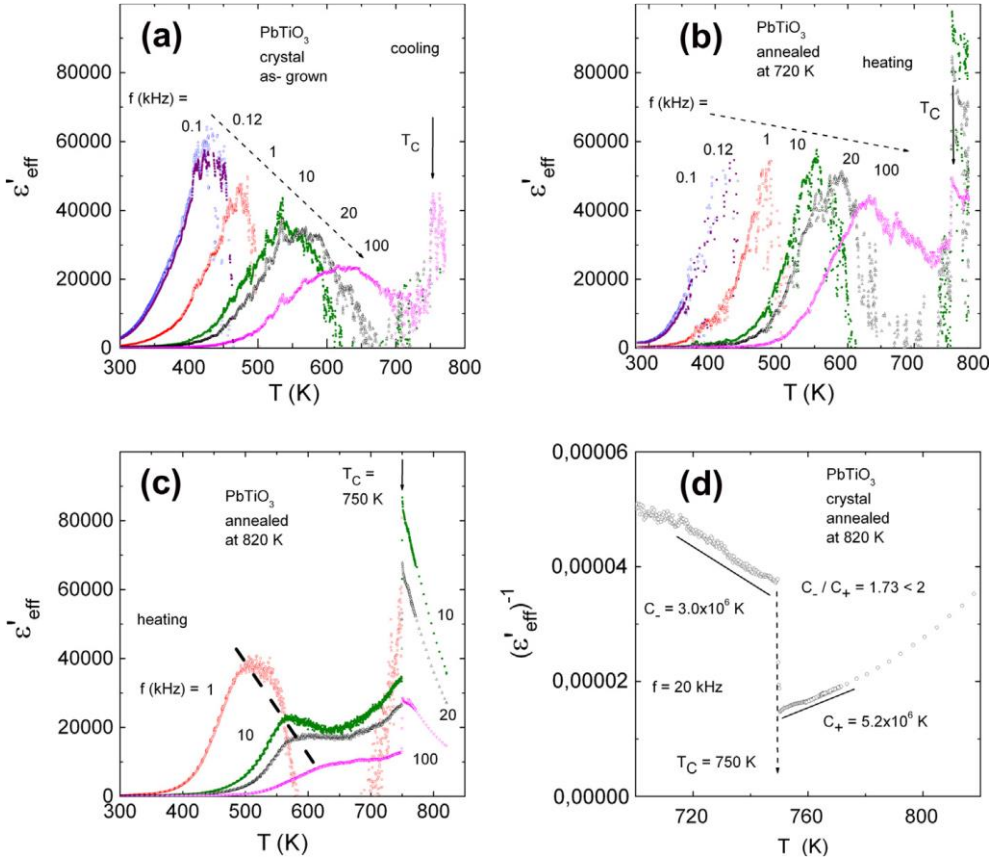
Rysunek 6. Opór elektryczny R_{DC} zmierzony dla $PbTiO_3$ kryształów wygrzanych w fazie ferroelektrycznej 720 K. (a) półprzewodnikowy charakter R_{DC} vs. T^{-1} zmierzony dla trzeciego cyklu wygrzewania. (b) Przełączanie rezystywne zmierzone dla siódmego cyklu wygrzewania. (c) stałoprądowy pomiar oporu R_{DC} vs. T zmierzony dla ósmego cyklu przedstawiający zależność liniową, metaliczną zależność temperaturową.



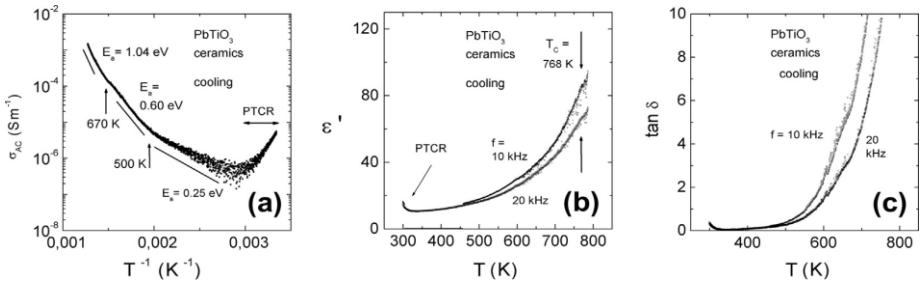
Rysunek 7. Temperaturowy współczynnik strat tanδ = ε''/ε' dla kryształów $PbTiO_3$: (a) as-grown i zestarzony, (b) wygrzewany w fazie ferroelektrycznej w 720 K, oraz (c) wygrzewany w fazie paraelektrycznej w 820 K.



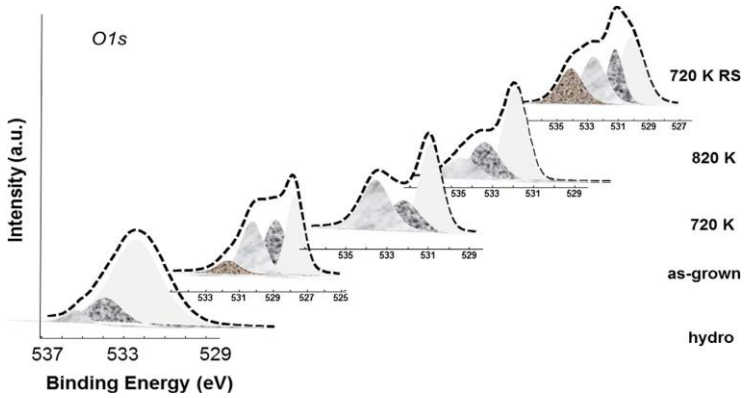
Rysunek 8. Wykres Arrheniusa relaksacji czasów przewodnictwa, wyznaczonego z pozycji maksimum na wykresie tanδ(T) dla kryształów $PbTiO_3$.



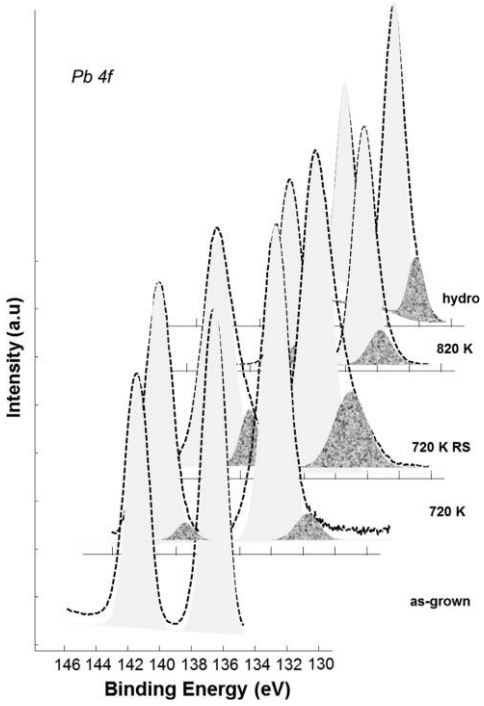
Rysunek 9. Efektywna podatność elektryczna ε'_{eff} (T) otrzymana dla kryształów $PbTiO_3$: (a) *as-grown* i zestarzone, (b) wygrzane w fazie ferroelektrycznej w 720 K, (c) wygrzane w fazie paraelektrycznej w 820 K oraz (d) wykres odwrotności przenikalności $(\varepsilon'_{eff})^{-1}$ vs. T ukazujący zależność Curie–Weissa w pobliżu przejścia fazowego FE-PE dla próbki wygrzanej 820K.Wysokie wartości świadczyć też mogą o zmianie pojemności chemicznej próbek [7-8].



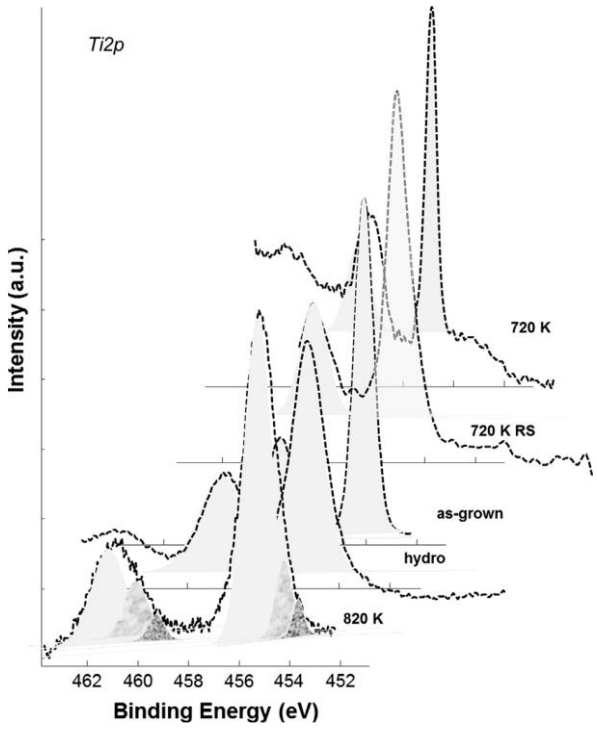
Rysunek 10. Przewodnictwo elektryczne σ_{AC} vs. odwrotność temperatury (a), podatność elektryczna ε'(T) (b), tangens strat tanδ(T) otrzymany dla ceramik $PbTiO_3$.



Rysunek 11. Linie XPS O1s dla ceramiki hydrotermalnej $PbTiO_3$ oraz kryształów.



Rysunek 12. Linie XPS Pb 4f dla $PbTiO_3$: referencyjnej świeżej ceramiki z hodowli hydrotermalnej, zestarzonego kryształu (as-grown and aged), kryształu wygrzewanego w fazie FE (720 K), kryształu wygrzewanego w fazie PE (820 K), kryształu wygrzanego w 720 K i rezystywnie przełączonego do stanu przewodzącego (720 K RS).

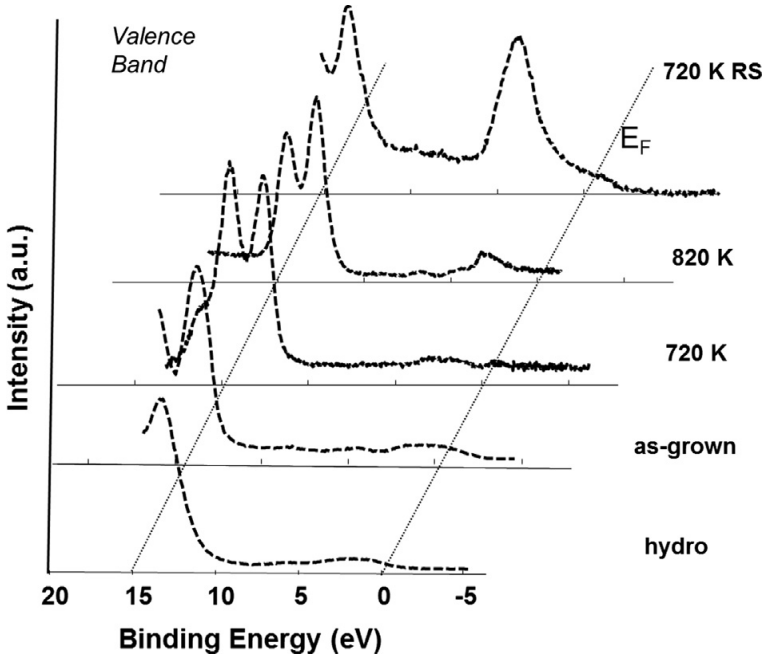


Rysunek 13. Rozplot dubletu Ti 2p dla próbek $PbTiO_3$ wkład dominujący Ti^{4+} oraz odpowiednio dla niższej energii wiązania Ti^{3+} oraz Ti^{2+}.

Trzecim materiałem o podobnych tendencjach do wyindukowywania niższego stanu utlenienia ołowiu były włókna (fibry) wykonane dla materiału $PbZrO_3$+La przez szwajcarską grupę dr Franka Clemensa z EMPA Switzerland (dwie prace). Prace z grupą szwajcarską kontynuuję do chwili obecnej, ale zajęliśmy się nowymi włóknami $KNaNbO_3$. Oprócz tego zająłem się również porównaniem pomiarów w makroscali i nanoskali dla ceramik PBZT **[H9].**

Genezą mojego zainteresowania się związkami zawierającymi ołów była chęć udowodnienia, że tego typu zakazany metal ciężki jako składnik materiałów do aplikacji może rokować i być bezpiecznym dla środowiska, pod względem użytkowania w kontrolowanych warunkach temperatury i napięcia elektrycznego, a także ułatwionego procesu odmładzania w alternatywie do klasycznego kosztochłonnego recyclingu.

Moje badania wykonywane były w reżimie rezystywnego przełączania, w celu udowodnienia stawianej tezy.

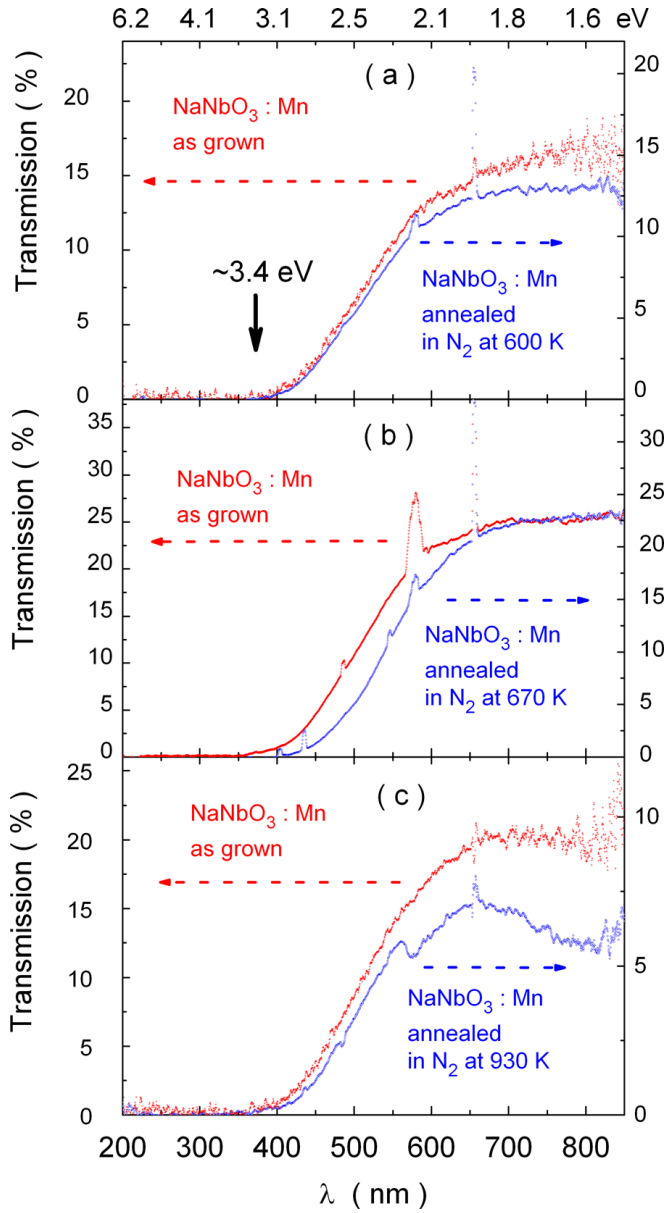


Rysunek 14. Pasmo walencyjne dla próbek $PbTiO_3$

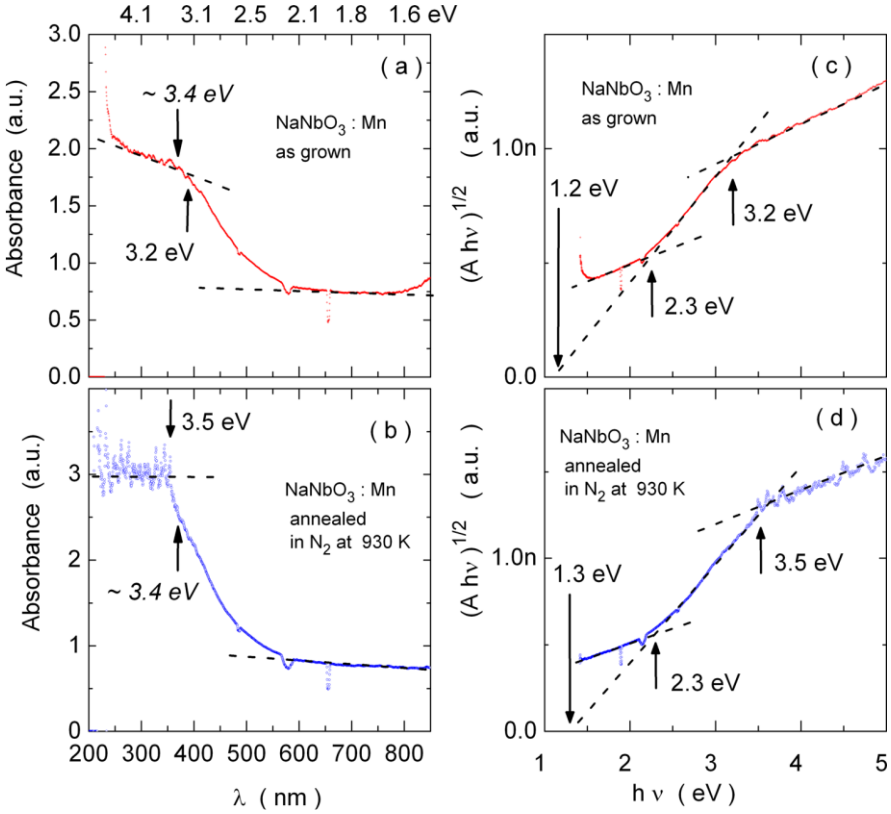
Związki tlenkowe z ołowiem zainteresowały również kilku z moich dyplomantów, którzy zajęli się kontynuacją badań konkretnych próbek i udowodnili, że obserwowane procesy są powtarzalne, bez względu na badacza (Kacper Wieteska - praca inżynierska, Anna Październiok - praca magisterska, Grzegorz Chwolik – praca magisterska w przygotowaniu, Katarzyna Misztal – praca magisterska w przygotowaniu).

Sformułowane wnioski nie powstrzymały mnie przed poszukiwaniem alternatywnych materiałów bezołowiowych. Pierwszym z nich był manganian bizmutu (dwie prace), który ze względu na swoje możliwości aplikacyjne również wykazał rezystywne przełączanie wyindukowane po drugim spieku **[H3]**. Dodatkowym argumentem w dyskusji było zaobserwowanie w strukturze elektronowej jako Mn^{4+}, Mn^{3+}, Mn^{2+}. Omawiana praca również doczekała się 17 cytowań. W następnym kroku postanowiłem zmienić warunki wygrzewania i zastąpiłem, dotychczas stosowaną przez naukowców atmosferę, przepływem konwekcyjnym przez reaktor/piec par azotu (gradient temperatury 78 K i 1000 K w piecu = > gradient 900K). Wzbogacenie mieszaniny w azot pozwoliło na zmiany wielkości ziaren, energii aktywacji, czyli przede wszystkim możliwości aplikacyjnych. Tworząc diagram fazowy udowodniliśmy jak azot wpływa na strukturę krystaliczną oraz proporcję faz w wytwarzanym kompozycie **[H6]**. Tego typu zmiany dawały szansę na ustalenie energii aktywacji i przenikalności elektrycznej na żądanym poziomie.

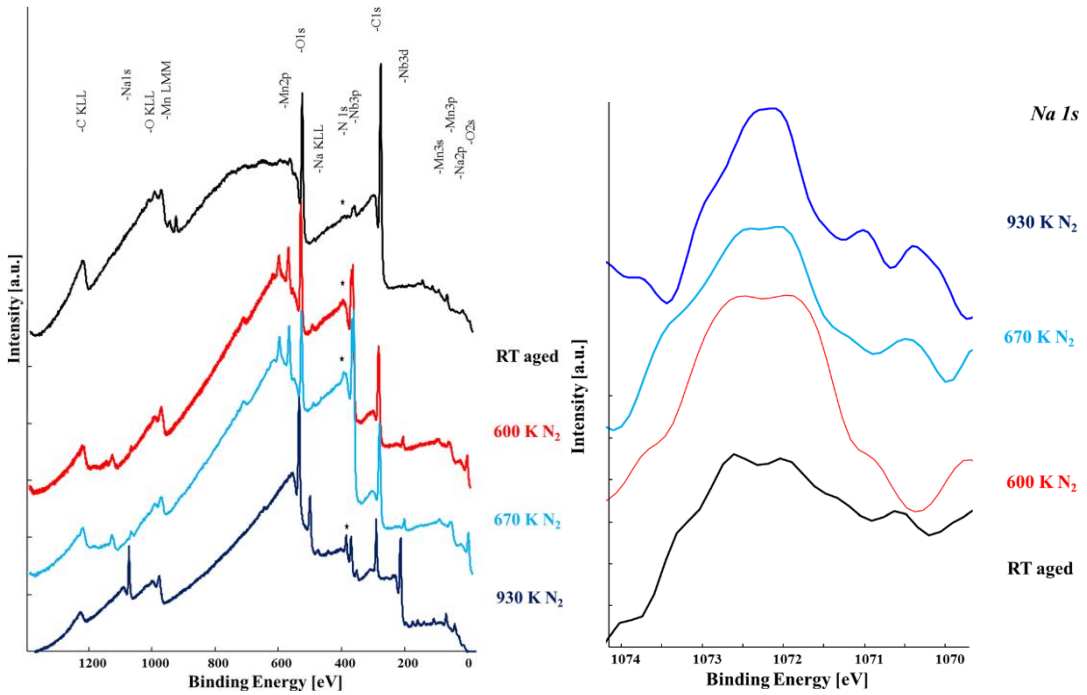
Skupiając się coraz bardziej na procesach elektrochemicznych postanowiłem sprawdzić czy półprzewodnikowe kryształy antyferroelektryczne $NaNbO_3$ również będą podatne na purging/sparging w azocie. Dostosowując temperaturę i czas wygrzewania w azocie udało się opublikować dwie pracę, których tematyką było opisanie procesów purgingu/spargingu, sparametryzowanie zmian **[H5]** oraz wskazanie możliwości aplikacyjnych i ich dostosowanie do wymogów współczesnego rynku ogniw solarnych drugiej generacji. W tym celu porównano pasmo walencyjne i zastosowano model Tauca do opisu krawędzi absorbcji wyznaczonej w badaniach UV-VIS **[H5].**



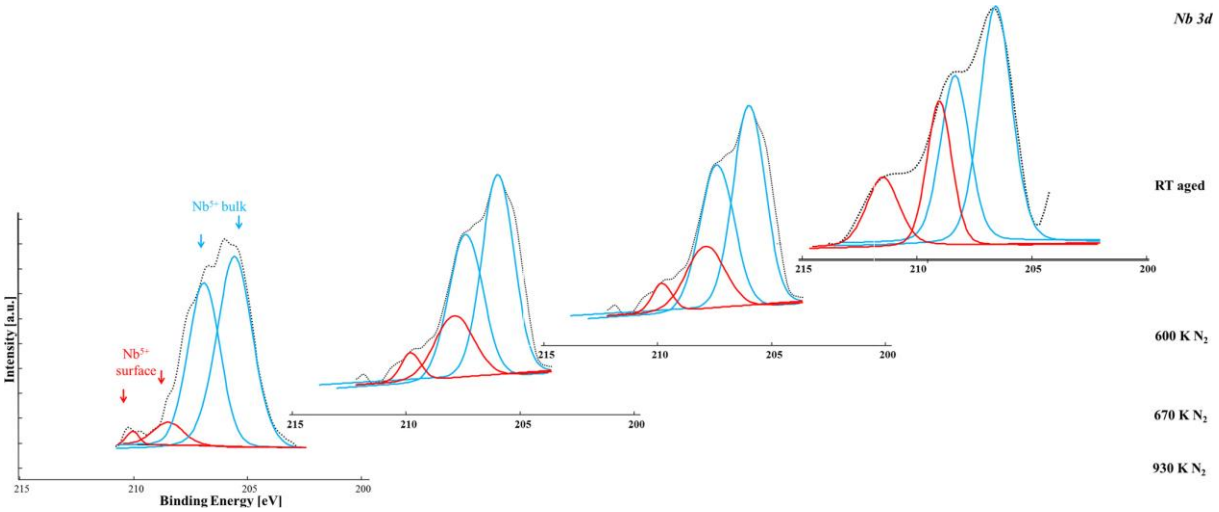
Rysunek 15. Wykres transmisji otrzymany dla kryształów as-grown $Na(NbMn)O_3$ (a)–(c) i kryszału $Na(NbMn)O_{3-x}N_x$ wygrzewanego w N_2 w T_A=600K (a), 670K (b), and 930K (c).



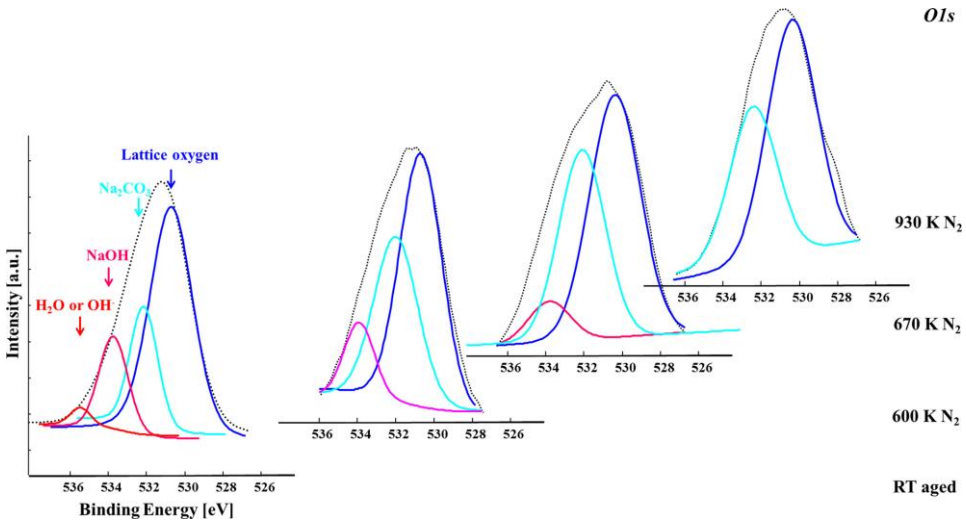
Rysunek 16. Widmo absorbancji otrzymane dla kryształów as-grown $Na(NbMn)O_3$ (a) wygrzewanych w N_2 w T_A=930K, (b) Zależność Tauca $(\alpha h\upsilon)^{1/n}$ vs. energii fotonu $h\upsilon$, (c) i(d) odpowiednia.



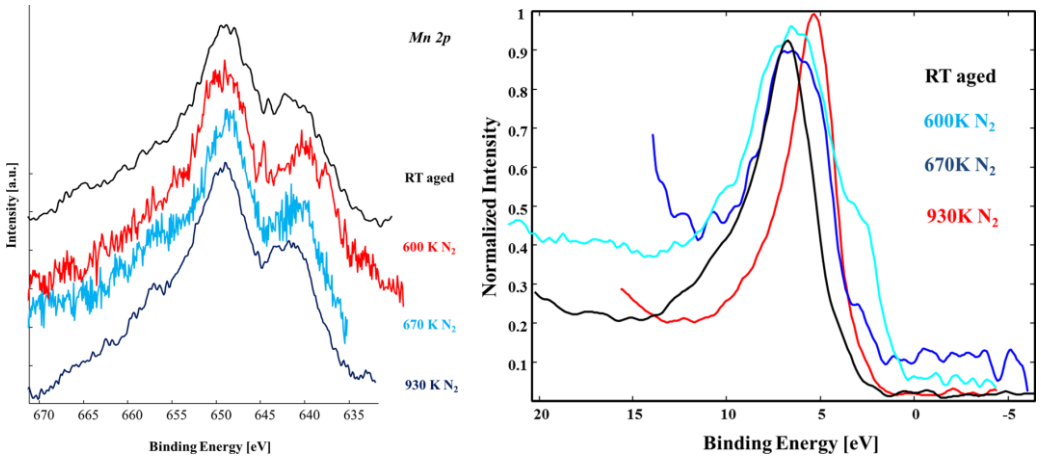
Rysunek 17 i 18. Widmo przeglądowe oraz Na 1s otrzymane dla kryształów $Na(NbMn)O_3$ wygrzewanych w przepływie N_2 w 600, 670 i 930 K i zestawione z referencyjnym kryształem zestarzonym w RT.



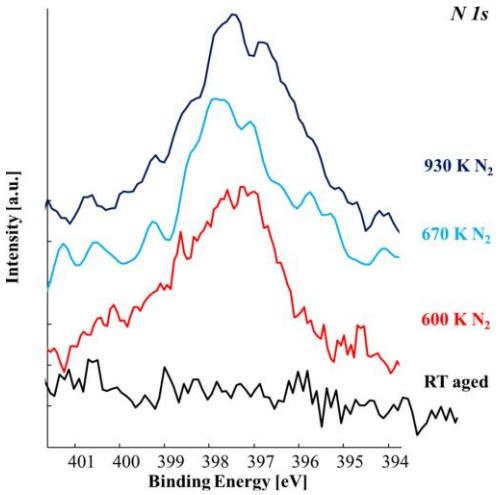
Rysunek 19. Linie Nb 3d otrzymane dla kryształów Na(NbMn)O_3 wygrzewanych w przepływie N_2 w 600, 670 i 930 K. Spektra dla kryształów *as-grown* i zestarzonego zestawione z referencyjnym zestarzonym w RT kryształem.



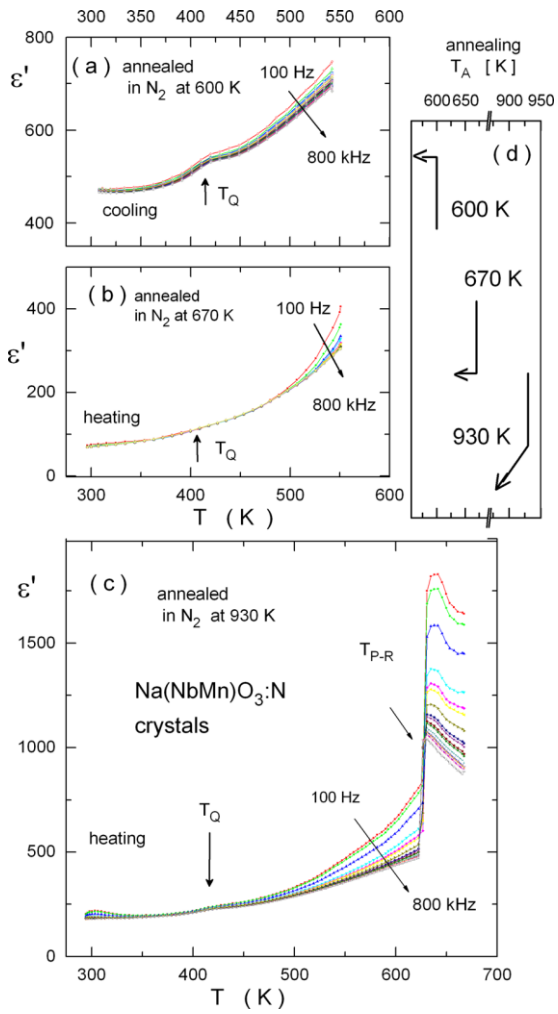
Rysunek 20. Linie O1s otrzymane dla kryształów Na(NbMn)O_3 wygrzewanych w przepływie N_2 w 600, 670 i 930 K. Spektra dla kryształów *as-grown* i zestarzonego zestawione z referencyjnym zestarzonym w RT kryształem.



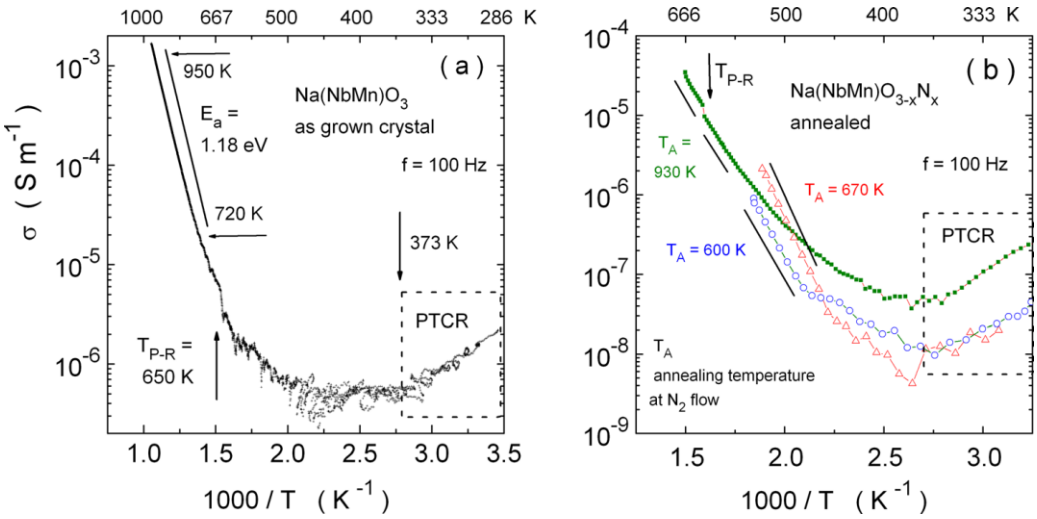
Rysunek 21. Linie Mn 2p oraz pasmo walencyjne otrzymane dla kryształów Na(NbMn)O_3 wygrzewanych w przepływie N_2 w 600, 670 i 930 K. Spektra dla kryształów *as-grown* i zestarzonego zestawione z referencyjnym zestarzonym w RT kryształem.



Rysunek 22. Linie N1s otrzymane dla kryształów Na(NbMn)O_3 wygrzewanych w przepływie N_2 w 600, 670 i 930 K. Spektra dla kryształów *as-grown* i zestarzonego zestawione z referencyjnym zestarzonym w RT kryształem.



Rysunek 23. Podatność elektryczna dla kryształów $Na(NbMn)O_3$ wygrzewanych w przepływie N_2 w 600, 670 i 930 K.



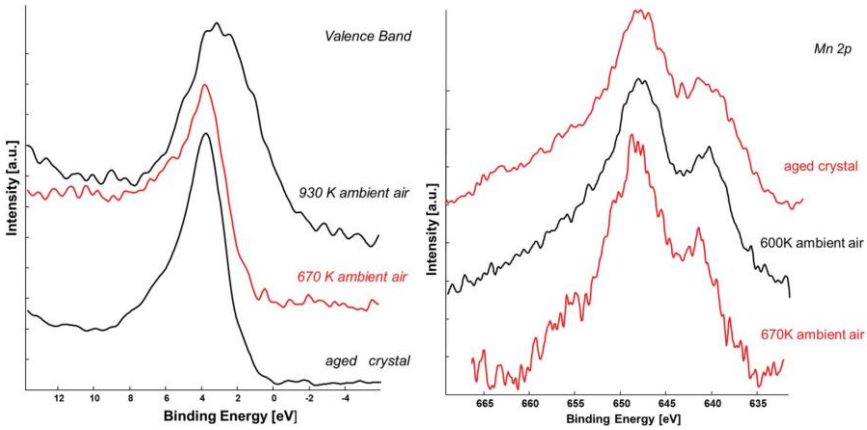
Rysunek 24. Przewodnictwo elektryczne σ vs. T^{-1} dla kryształów $Na(NbMn)O_3$. Proste linie dopasowują dopasowane numerycznie przedziały energii aktywacji. Wykresy zostały wykonane dla kryształów: *as-grown* (a) i wygrzewanych (b) w N_2 w T_A=930K (□), 670K (Δ), i 600K (O).

Kolejną grupą materiałów były kryształy niobianu sodu domieszkowane Mn, które były wygrzewane w azocie (N_2) w temperaturze 600, 670 i 930K. W tej publikacji równocześnie określono rolę jonów Mn i wygrzewania w azocie służącą poprawie właściwości fotowoltaicznych niobianu sodu [21]. Transmisja w ultrafiolecie była mierzona w temperaturze pokojowej (Rys. 15). Krawędź absorbcji wynosi pomiędzy 3.4 a 2.3eV [17-20]. Przerwa optyczna wynosi natomiast 1.2-1.3eV i została wyznaczona za pomocą relacji Tauca (Rys. 16) **[H5]**.

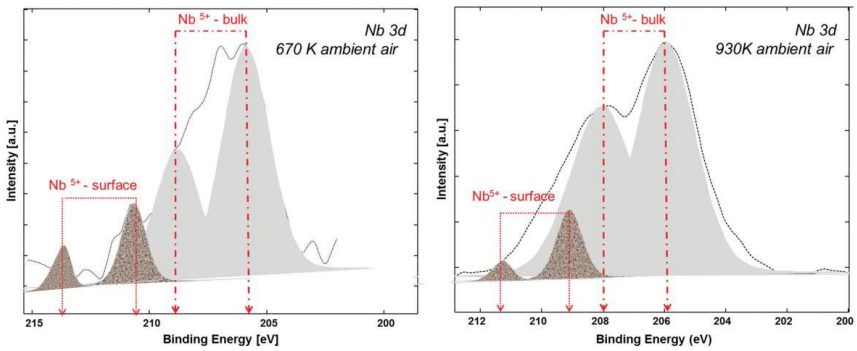
Kryształ wygrzewany w 670K i 930K wykazuje dodatkowe przesunięcie krawędzi absorpcji o 20-40nm w stronę większej długości fali. Optyczna przerwa energetyczna zawęża się poprzez superpozycję efektów domieszkowania Mn i N (Rys.17-22). Pomiary za pomocą spektroskopii fotoelektrycznej wykazały wbudowanie się/przyłączenie przez warstwę powierzchniową jonów azotu. Pasmo walencyjne zbudowane jest ze stanów O2p zhybrydyzowanych ze stanami Nb 4d, Mn 3d i N 2s (Rys 21). Nieporządek powstający w otoczeniu jonów Nb i O zmniejsza się podczas wygrzewania (Rys. 19-20). Energia wiązania jonów tlenu usytuowanych w warstwie powierzchniowej wynosiła 531 eV (Rys. 20). Dodatkowe wkłady opisane zostały jako „zanieczyszczenia molekularne". Pik stanu położonego przy 535,5eV znika podczas wygrzewania w 600K i 670K. Stan położony przy 534eV znika po wygrzewaniu w 930K. W wyniku wygrzewania w azocie obserwujemy częściowe usunięcie związków węgla z tlenem z warstwy powierzchniowej. W przedziale temperaturowym 480-950K energia aktywacji wynosiła E_a od 0.7-1.2eV (Rys. 24) i jest porównywalne z przerwą optyczną E_{gap}. Podatność elektryczna ukazywała dyspersję w obszarze 0.1-800kHz co odpowiada obecności defektów **[H5]**.

W przypadku, gdy kryształy $NaNbO_3$:Mn wygrzewano w powietrzu powyżej i poniżej antyferroelektrycznego przejścia fazowego zaobserwowano rezystywne przełączanie. Proces rejuvenacji/odmładzania znacząco wpływa na badania spektroskopią dielektryczną obniżając dyspersję. W wyniku wygrzewania zaobserwowano wpływ na strukturę elektronową, a przede wszystkim zmiany w kształtu linii Na2s, Nb3d, O1 s i Mn2p oraz ich energii wiązania (Rys. 25-28). Obserwacji dokonano dla kryształów zestarzonych as-grown i kryształów odmłodzonych. Linia Nb wskazuje na obecność wakansji tlenowych w warstwie powierzchniowej (Rys. 26). W procesie rejuvenacji jony Na migrują w stronę powierzchni. Próbki odmłodzone w ten sposób wykazują przełączanie rezystywne pomiędzy stanem wysokiego oporu (izolującym) a stanem pośrednim średniej wartości oporu (półprzewodnikowym) i finalnie stanem niskiego oporu (metalicznym) (Rys. 29-32) [22,23].

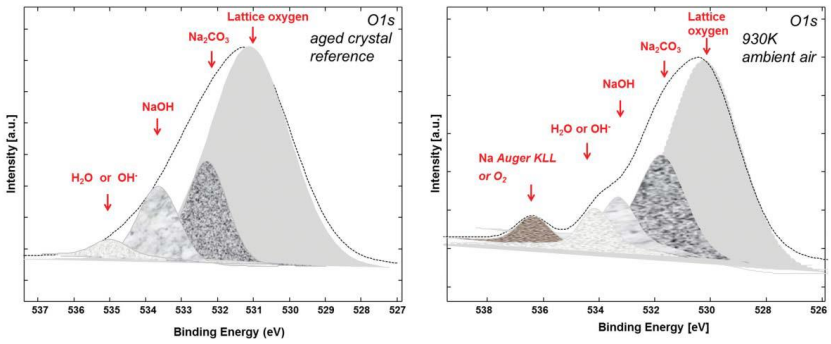
Wyindukowanie tego rodzaju stanów pozwala zastosować do ich interpretacji model defektów rozciągłych. Natomiast aliowalentna domieszka jonów Mn stabilizuje wakansje tlenowe i umożliwia rezystywne przełączanie **[H8]**.



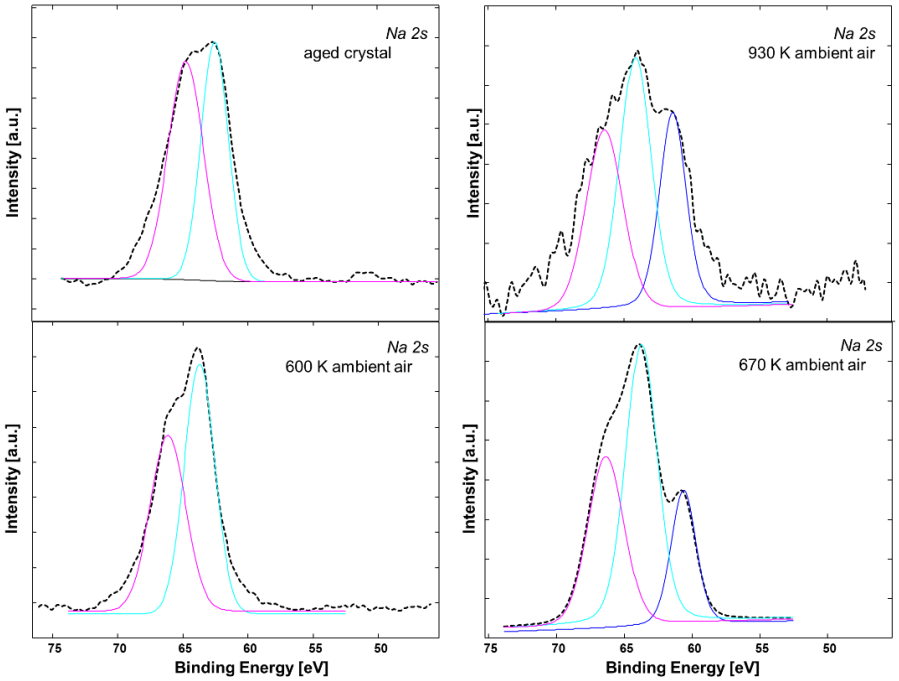
Rysunek 25. Pasmo walencyjne i linie Mn 2p dla referencyjnego i odmłodzonych kryształów $NaNbO_3$:Mn. Poszerzony dublet Mn 2p położony w 641eV i 650eV sugeruje, że jony manganu znajdują się w nieuporządkowanym sąsiedztwie strukturalnym.



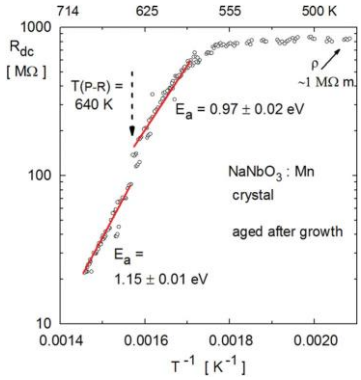
Rysunek 26. Widmo XPS dla Nb 3d linii rdzenia. Dominujący dublet pochodzi od stanu sieciowego Nb^{5+}. Drugi dublet pochodzi od związanego w warstwie powierzchniowej Nb^{5+}.



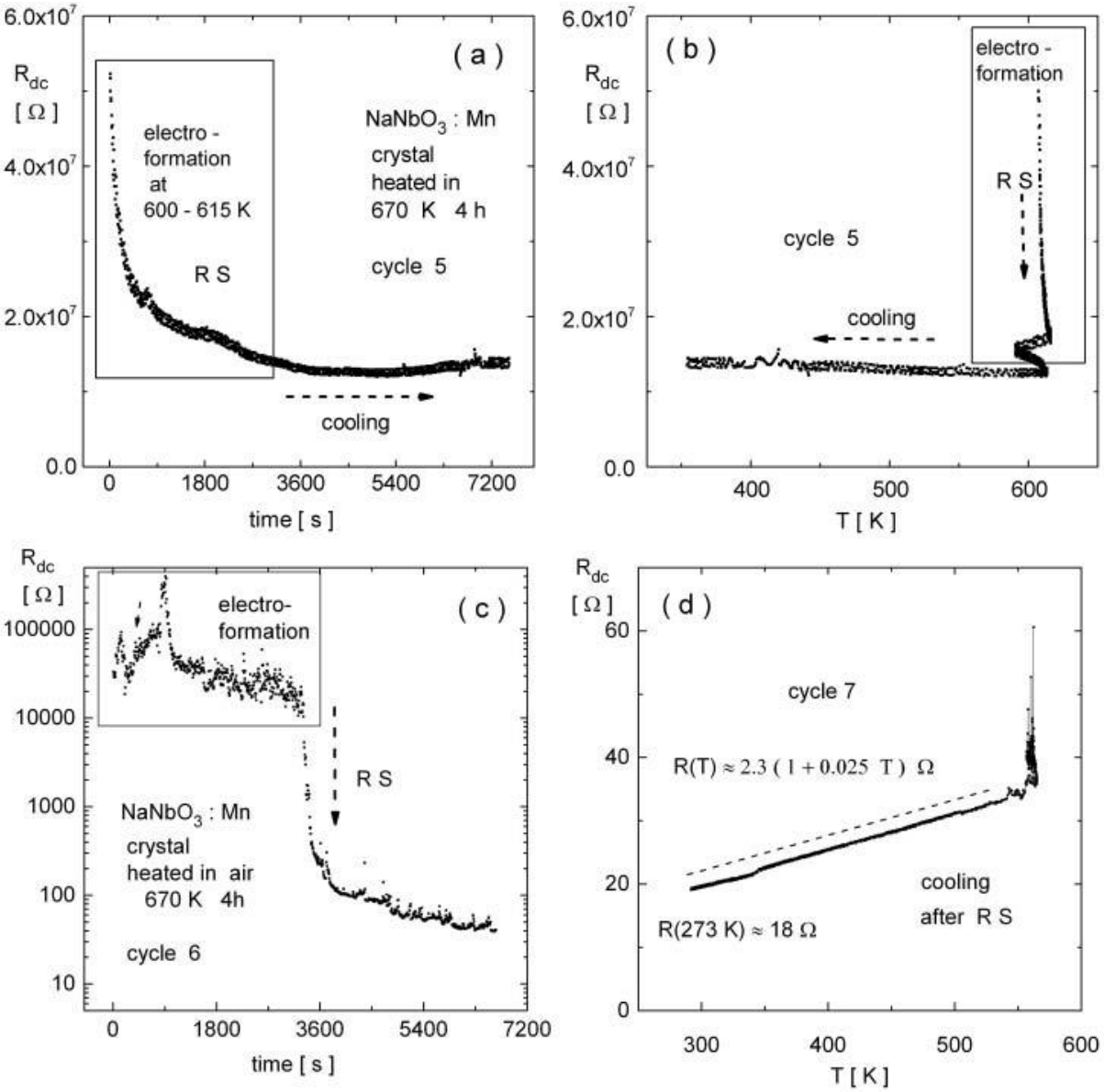
Rysunek 27. Widmo XPS dla O1s z dopasowaniem I położeniem głównego piku w 531eV dla kryształu zestarzonego i odmłodzonego w 930K.



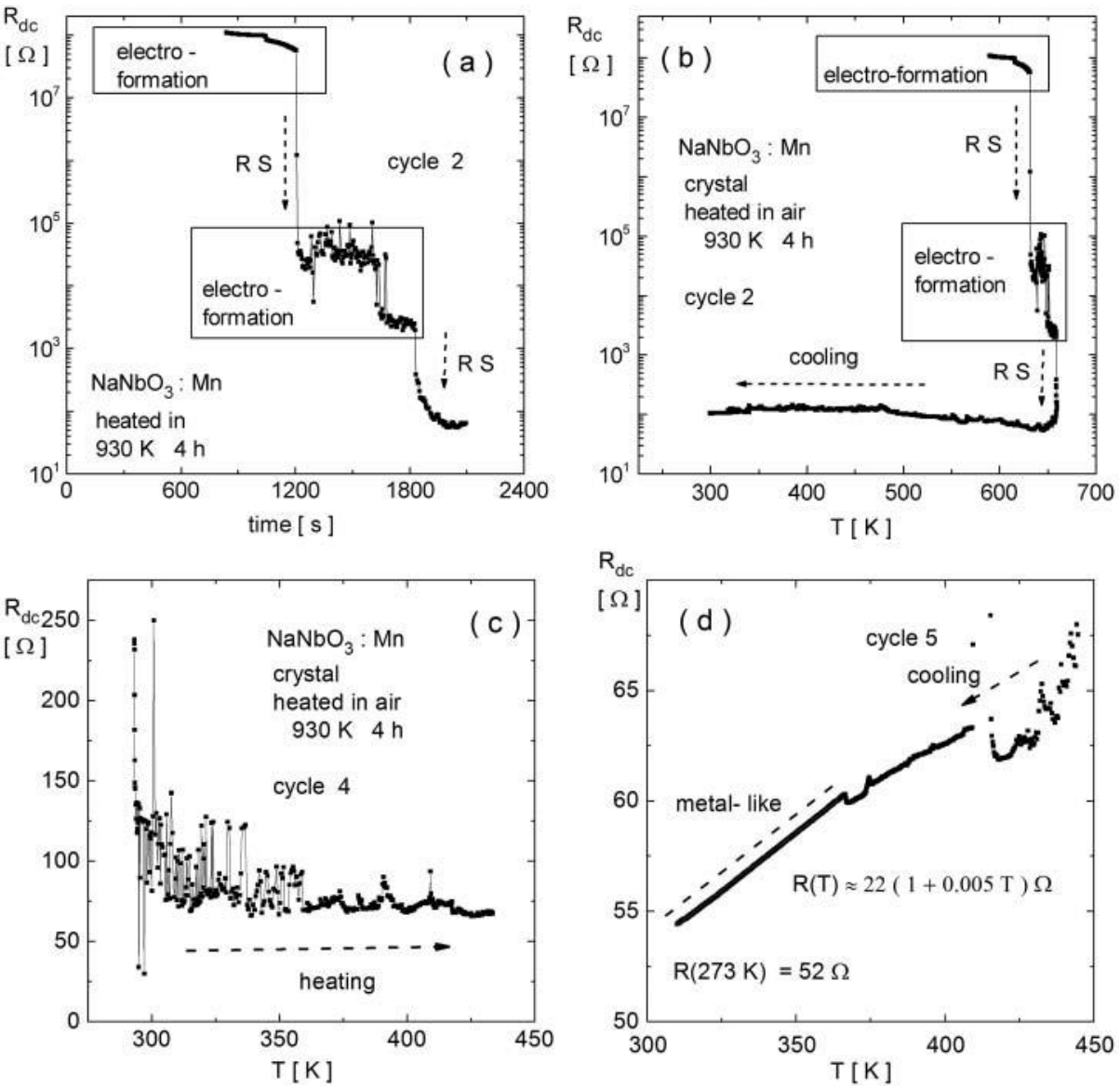
Rysunek 28. Widmo XPS dla linii rdzeniowej Na 2s z zaznaczeniem największego wkładu jonów Na wbudowanych w cieć krystaliczną litego materiału.



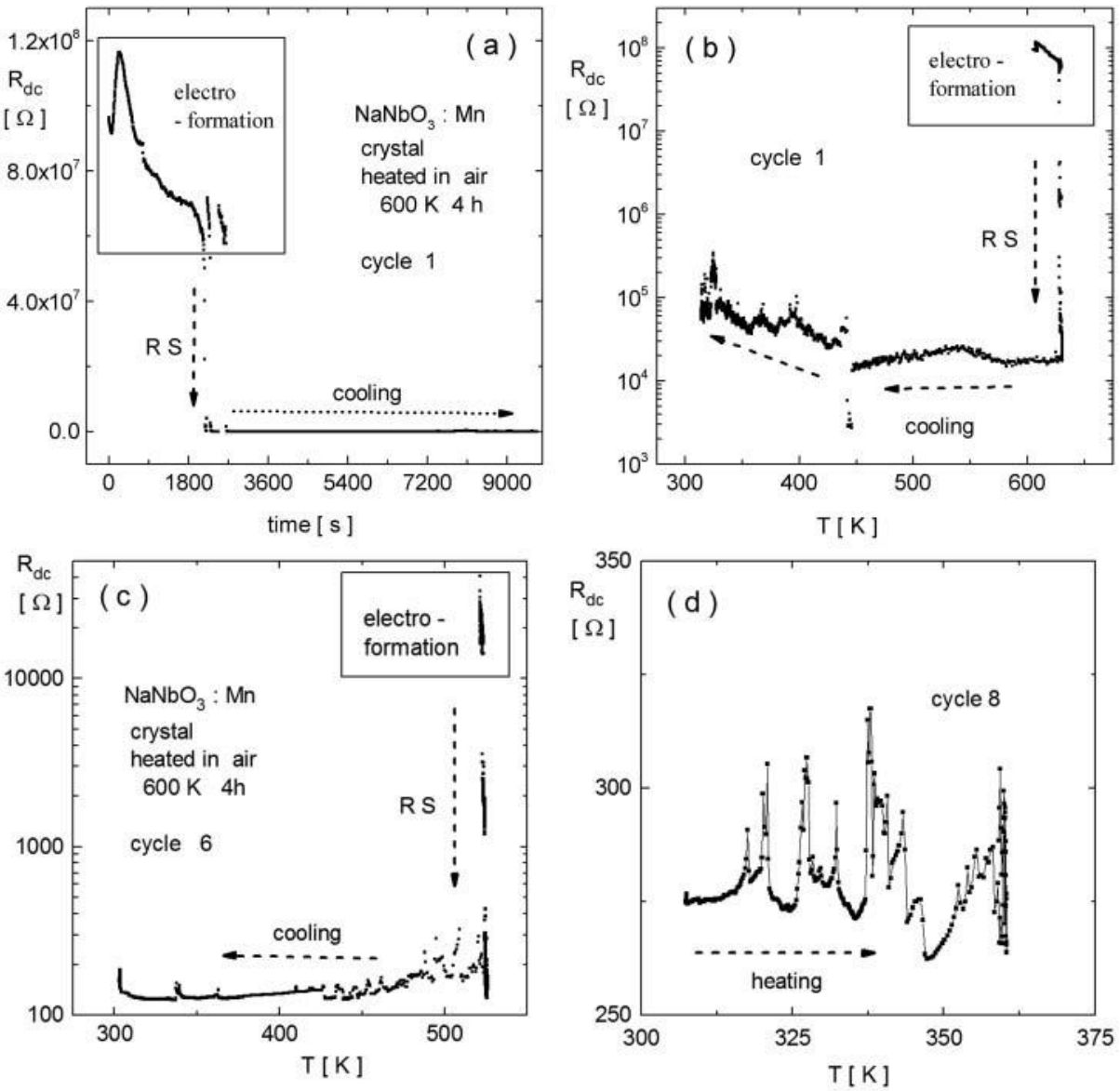
Rysunek 29. Zależność temperaturowa oporu elektrycznego $R_{dc}(T)$ otrzymana dla kryształów $NaNbO_3$:Mn: referencyjnego, *as-grown* i zestarzonego. Prosta linia odzwierciedla aktywowanie temperaturowe. Zaznaczono również przejście pomiędzy antyferroelektrycznymi fazami.



Rysunek 30. Zależność oporu elektrycznego $R_{dc}(t)$ i $R_{dc}(T)$ otrzymana dla próbek $NaNbO_3$:Mn: odmłodzonych w 670 K. Zmiany oporu R_{dc} względem czasu (t) i temperatury (T) (b) otrzymanych dla procesów elektroformowania odpowiadającemu przełączaniu rezystywnemu do stanu średniego oporu. Charakterystyka $R_{dc}(t)$ otrzymana przed i po następnym elektroformowaniu pomiędzy średnim stanem oporu a stanem niskiego oporu (c). Wykres $R_{dc}(T)$ dopasowany do zależności przewodnictwa metalicznego (d).



Rysunek 31. Zależność oporu elektrycznego $R_{dc}(t)$ i $R_{dc}(T)$ otrzymana dla próbek $NaNbO_3$:Mn: odmłodzonych w 930 K. Zmiany oporu R_{dc} względem czasu (t) (a) i temperatury (T) (b) otrzymanych w kolejnych procesach elektroformowania prowadzących do przełączania rezystywnego do stanu średniego i niskiego oporu. Charakterystyka $R_{dc}(T)$ przedstawia fluktuacje (c). Wykres $R_{dc}(T)$ dopasowany do zależności przewodnictwa metalicznego (d).



Rysunek 32. Zależność oporu elektrycznego $R_{dc}(t)$ (a) i $R_{dc}(T)$ (b) otrzymana dla elektroformowanych i przełączonych rezystywnie próbek $NaNbO_3$:Mn: odmłodzonych w 600 K. Zmiany oporu R_{dc} względem temperatury (T) otrzymanych w kolejnych przebiegach temperaturowych (c) i (d).

Zestarzone *as-grown* kryszały (24lata) $PbTiO_3$ zostały poddane obróbce termicznej w 720 K i 820 K. W ten sposób spreparowane kryształy sprawdzono metodą spektroskopii dielektrycznej (ε'(T,f) and σ_{AC}(T,f))w zakresie częstotliwości radiowych (Rys.7-9) i metodą XPS. Kryształy wygrzewane w 720 K wykazywały rezystywne przełączanie do stanu metalicznego w pomiarze σ_{AC}(T). Rezystywne przełączanie zostało potwierdzone za pomocą stałoprądowego pomiaru oporu R_{DC}(T) (Rys.6). Próbki wygrzewane w 820 K zostały odmłodzone

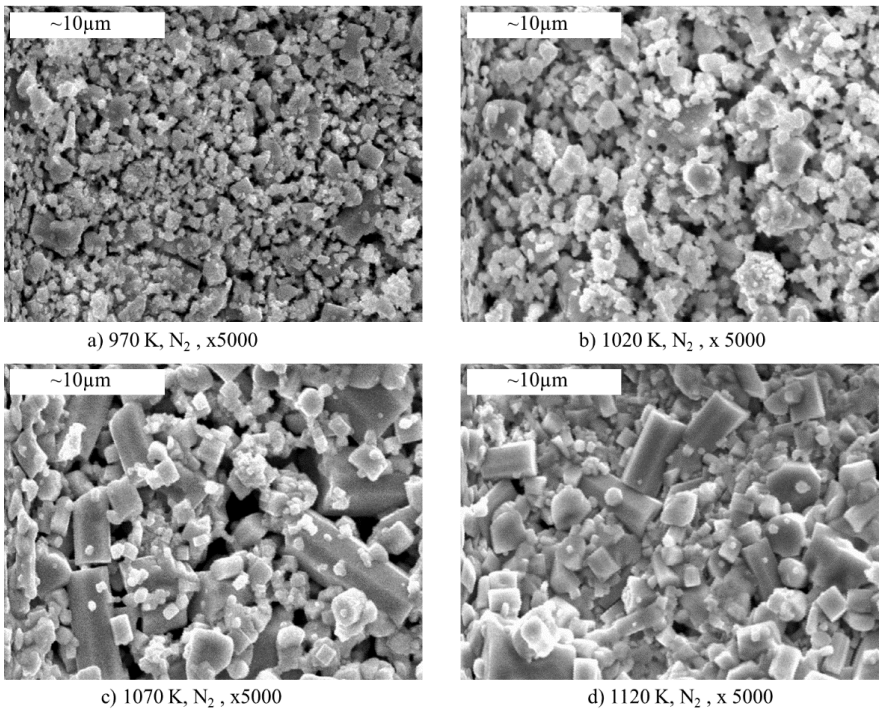
i wykazywały zależność Curie-Weissa powyżej T_C=750 K i przewodnictwo półprzewodnikowe (Rys. 9). Wygrzewanie wywołało zmiany kształtu linii Pb 4f, Ti 2p, O1s i VB (Rys.11-14). Zaproponowany model migracji jonów w kierunku ferroelektrycznych ścian domenowych i vortexów, które umożliwiają tworzenie się kanałów przewodzących.

Następnie chcąc porównać stopień odmłodzenia kryształów z materiałem, bezpośrednio po hodowli, wytworzono metodą hydrotermalną ceramikę $PbTiO_3$. W celu odmłodzenia kryształów zbudowałem układ do wygrzewania i dobrałem eksperymentalnie dwie temperatury: 720 K (faza ferroelektryczna) oraz 820 K (faza paraelektryczna). Rezystywne przełączanie do stanu metalicznego pojawiło się w kryształach wygrzewanych w fazie ferroelektrycznej. Natomiast kryształy zestarzone, wygrzewane w fazie paraelektrycznej oraz „świeża" ceramika wykazywały właściwości półprzewodnikowe (Rys. 10). Relaksacja przewodnictwa elektrycznego jest związana z defektami. Struktura elektronowa była testowana na zbudowanej przeze mnie aparaturze UHV. Wygrzewanie zmieniło zatem stany utlenienia jonów Pb, Ti oraz O. Przedyskutowano również rezystywne przełączanie w zgodzie z modelami literaturowymi, które oparte są na dryfcie defektów i kreacji kanałów przewodzących wzdłuż vortexów uformowanych przez ściany domenowe.

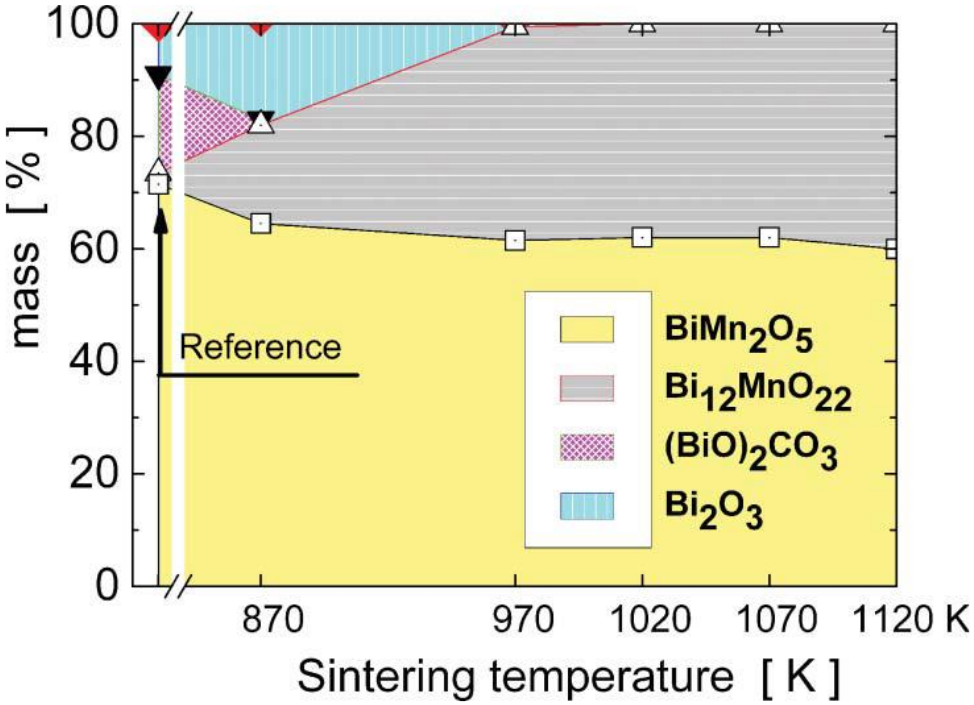
Charakteryzując możliwości procesów wygrzewania w azocie materiałów podczas syntezy, skupiono się na modyfikacji ceramiki manganianu bizmutu poprzez obserwację tworzących się faz regularnej (cubic I23) oraz ortorombowej (Pbam), które znane były z wcześniejszych prac dla ceramik spiekanych w powietrzu.

W tym celu sproszkowane ceramiki były wygrzewane w przepływie gazowego azotu w stabilizowanej temperaturze od 870 K do 1120 K przez 4h. Zmiany struktury ziaren i skład chemiczny sprawdzono za pomocą skaningowego elektronowego mikroskopu SEM (Rys. 33). Ciekawostką było zaobserwowanie zwiększającej się ilości heksagonalnych słupków wraz ze wzrostem temperatury procesu. Badania strukturalne metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wyróżniły dominującą fazę ortorombową $BiMn_2O_5$ (Rys.34A). Lokalny nieporządek był sprawdzony za pomocą spektroskopii fotoelektronów, a w szczególności analiza rozplotów wieloskładnikowych linii O1s, Mn 2p, Bi 4f. Stosunki intensywności poszczególnych wkładów były skorelowane z warunkami wygrzewania, Opór elektryczny został zmierzony dla zakresu 200-750 K z użyciem dwóch rodzajów elektrod: srebrnej i indowej. Wykazano, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania wzrosła również energia aktywacji.

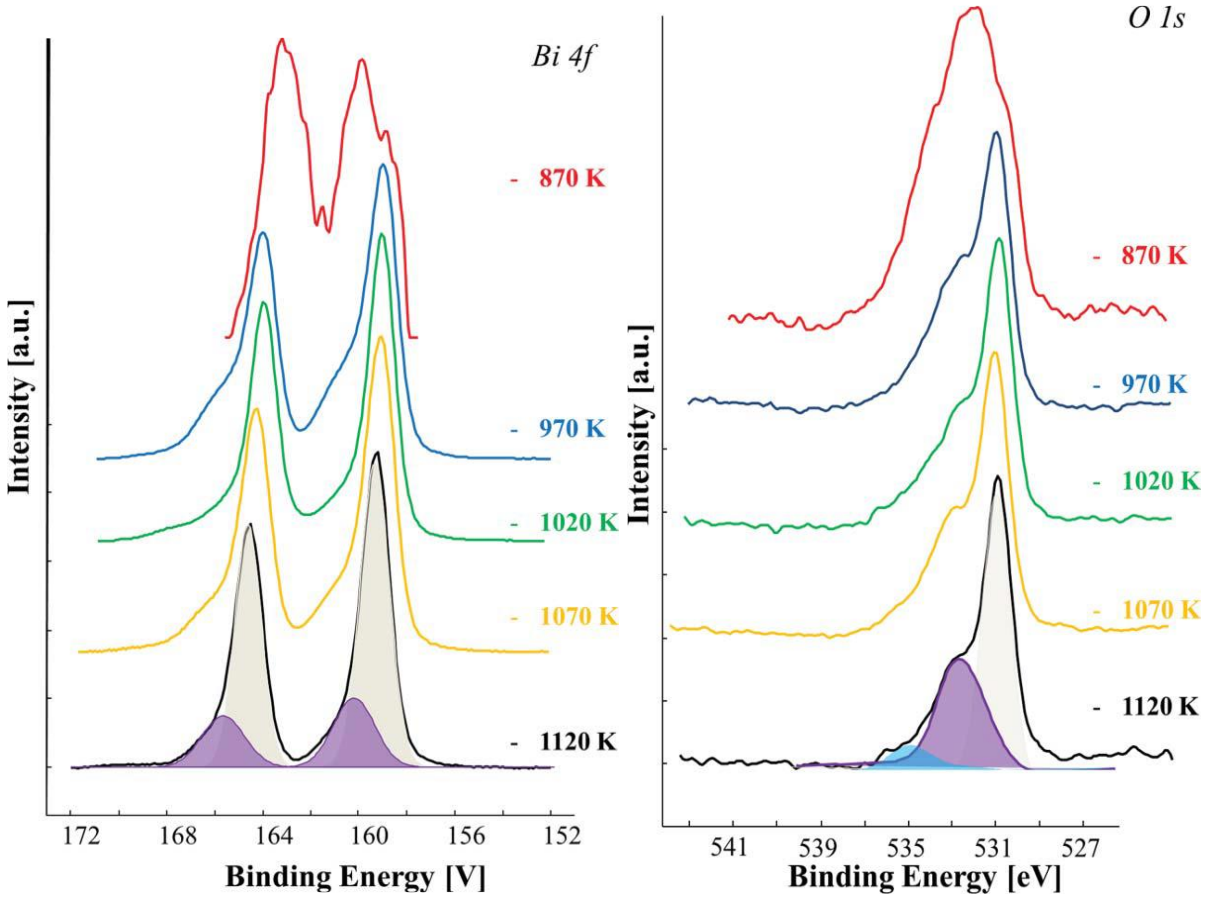
Dodatkowo należy podkreślić, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania w azocie całkowicie zanikają w ceramice składniki Bi_2O_3 i $(BiO)_2CO_3$. Zaobserwowane zmiany składu chemicznego metodami XPS i SEM odpowiadają współistnieniu dwóch faz. Obrazy dla ceramik wygrzewanych w 970 K wykazują dominującą obecność równoległościanów o podstawie sześcioboku (Rys. 33). Średni rozmiar krystalitów rośnie wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Wyższe temperatury wygrzewania sprzyjają zatem tworzeniu się fazy $BiMn_2O_5$ i fazy o strukturze silenitu $Bi_{12}MnO_{20}$. Precypitacja tlenkiem bizmutu nie została odnotowana dla tej serii próbek. Badania XPS (Rys. 34 B, C) wykazują występowania manganu na dwóch stopniach utlenienia: Mn^{3+} i Mn^{4+}, co odpowiada odpowiednio strukturze oktaedrycznej, piramidalnej oraz tetraedrycznej. Temperaturowa zależność oporu wskazuje na termicznie aktywowany charakter oporu elektrycznego ceramik BMO. Udowodniono, że rezystywne przełączanie jest możliwe dla próbek z dużą koncentracją wakansji tlenowych, co umożliwia dyfuzję nośników ładunku. Kolejno, występowanie wakansji tlenowych powoduje spadek wartości oporu i wartości energii aktywacji. Spiekanie ceramik w strumieniu azotu nieznacznie wpłynęło na właściwości elektryczne manganianu bizmutu, tzn. wartość energii aktywacji wzrosła podczas, gdy wartość oporu też wzrosła. Stąd spiekanie w azocie stabilizowało właściwości elektryczne manganianu bizmutu i nie indukowała przełączania rezystywnego (Rys. 34 D, F).



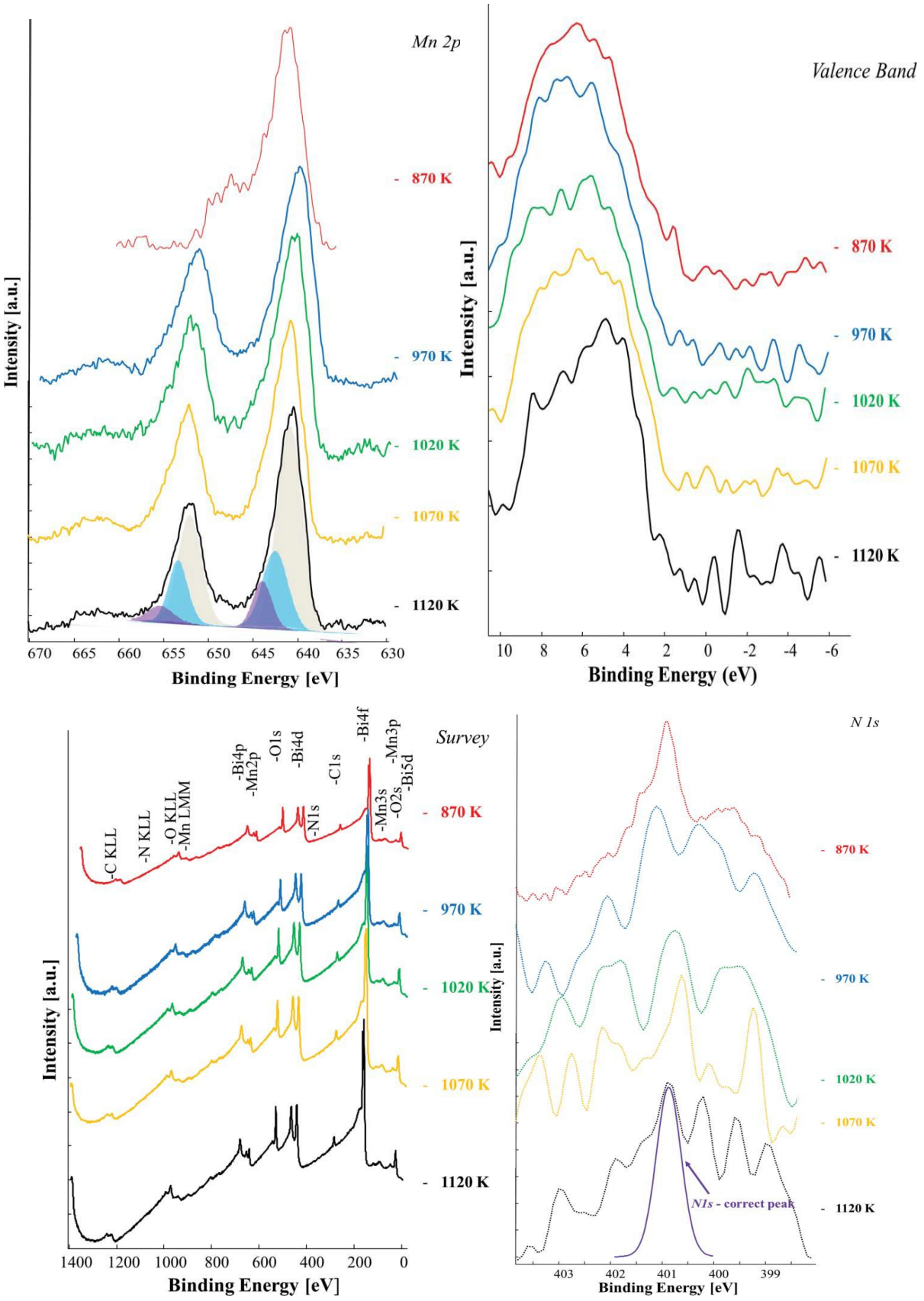
Rysunek 33. Obrazy SEM dla ceramik manganianu bizmutu po 4h wygrzewania w przepływie N_2 w (a) 970K, (b) 1020 K, (c) 1070 K oraz (d) 1120 K.



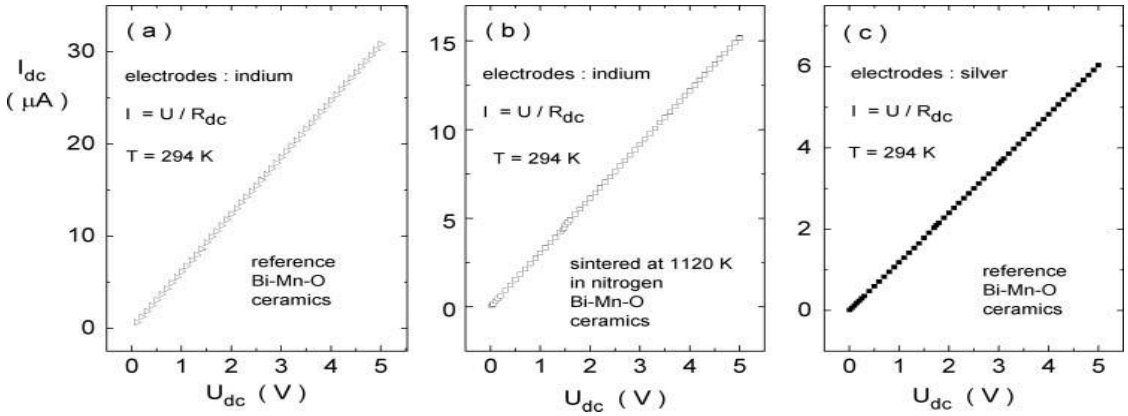
Rysunek 34A. Diagram fazowy dla badanych związków manganianu bizmutu [13-16].



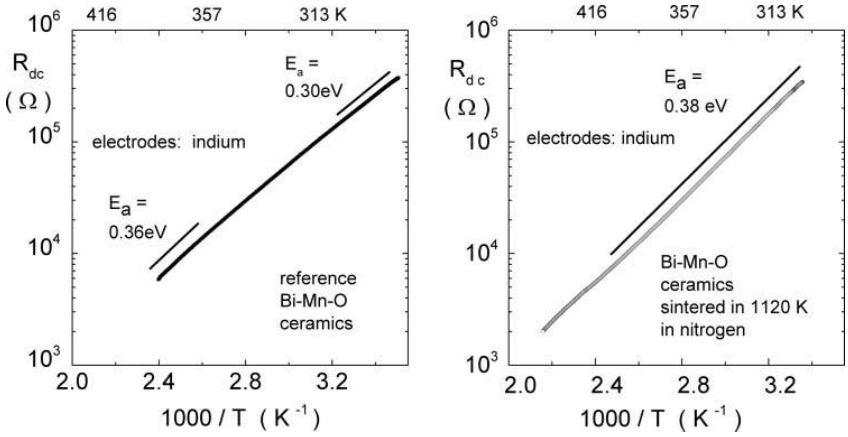
Rysunek 34B. Linie XPS Bi 4f otrzymane dla ceramik manganianu bizmutu wygrzewanych w przepływie azotowym N_2 w 870, 970, 1020, 1070 i 1120 K. Dwa rozplecione dublety pochodzą od stanów Bi^{3+} w różnych otoczeniach sieciowych. Linie XPS O1s z głównym pikiem ~531 eV oraz widocznymi dodatkowymi stanami.



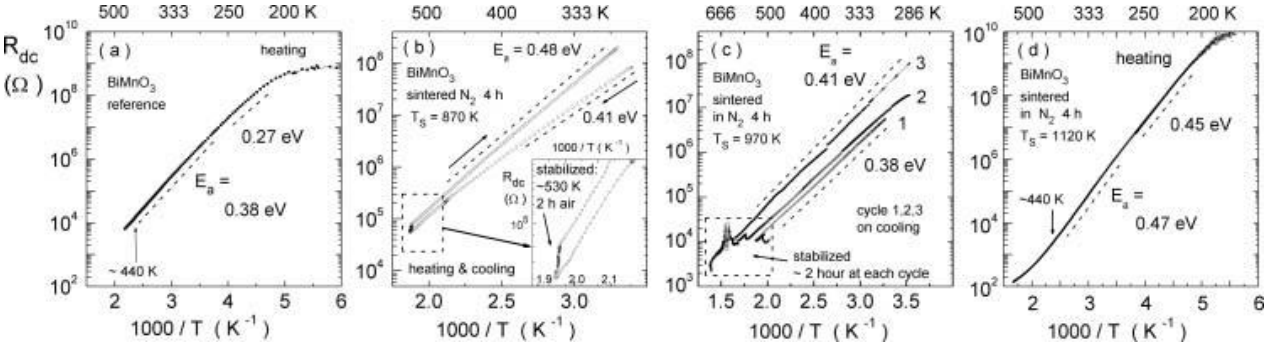
Rysunek 34C. XPS linie Mn 2p, VB, N1s i widma przeglądowe dla ceramik manganianu bizmutu wygrzewanych w przepływie azotowym N_2 w temperaturze 870, 970, 1020, 1070 i 1120 K.



Rysunek 34D. Wykresy prąd vs. napięcie I_{DC} vs. U_{DC}, zmierzone w temperaturze pokojowej. Wykresy wykonano dla referencyjnego BMO z elektrodą indową (a), BMO wygrzane w azocie w 1120 K, z indową elektrodą (b) oraz referencyjne BMO z elektrodą srebrną (c).



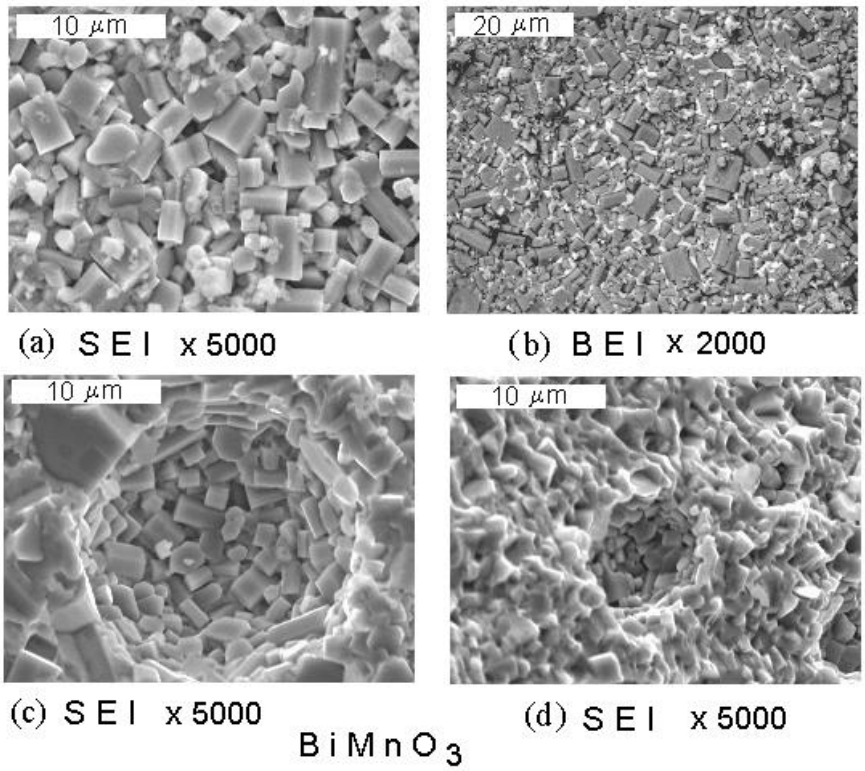
Rysunek 34E. Pomiar zależności temperaturowej oporu R_{dc} dla próbek BMO z elektrodą indową i srebrną: (a) referencyjne BMO i (b) BMO wygrzane w 1120 K.



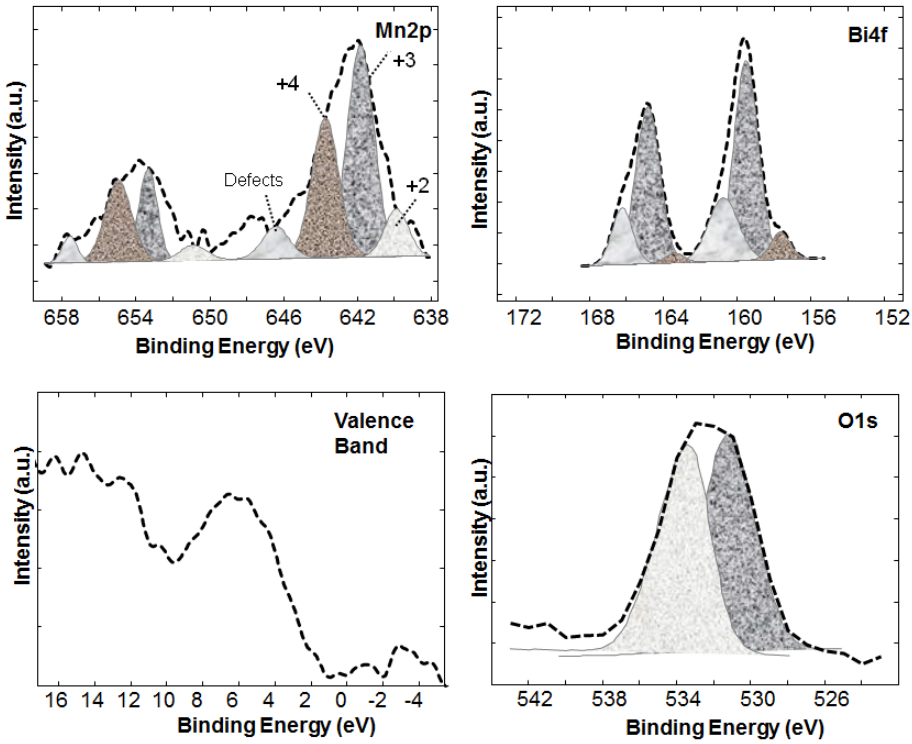
Rysunek 34F. Zależność temperaturowa oporu otrzymana dla próbek BMO ze srebrną elektrodą: (a) próbka referencyjna i próbki wygrzane w przepływie gazu N_2: (b) T_S=870 K, (c) T_S=970 K i (d) TS=1120 K.

Zrealizowanym i opisanym w kolejnym artykule sposobem wygrzewania ceramik są użyte w kolejnym artykule pellety (12mm średnicy) sprasowane przy p=28MPa i wygrzewanych w 1173 K przez 2h. Następnie pellety były ponownie mielone przez 6h, suszone i prasowane.

Kolejne wygrzewanie w T_s=1173K trwało 1h. Czas wygrzewania skrócony był ze względu na intensywne parowanie tlenku bizmutu. Tak spieczone ceramiki były twarde i grafitowo czarne. Badania struktury krystalograficznej wykazały, że ceramiki posiadają symetrię jednoskośną (monoclinic) i centrosymetryczną. Za pomocą SEM (Rys.35) określono strukturę ziaren i skład chemiczny, podczas gdy lokalny nieporządek określono za pomocą XPS (Rys. 36). Prąd upływu zdominował pętlę histerezy D-E. Przewodnictwo elektryczne zostało zmierzone w zakresie 85-770K. Świeżo spreparowana ceramika wykazywała właściwości półprzewodnikowe. Stwierdzono występowanie mechanizmu charge-order [10,11]. Pomiary stałoprądowe oporu R_{DC} wykazały występowanie przełączania rezystywnego adekwatnego z modelem charakteryzującym elektroformowanie w wysokim zakresie temperatur. Efekt ten był odwracalny, a materiał odzyskuje właściwości półprzewodnikowe w wyniku działania temperatury i pola elektrycznego **[H3]**.

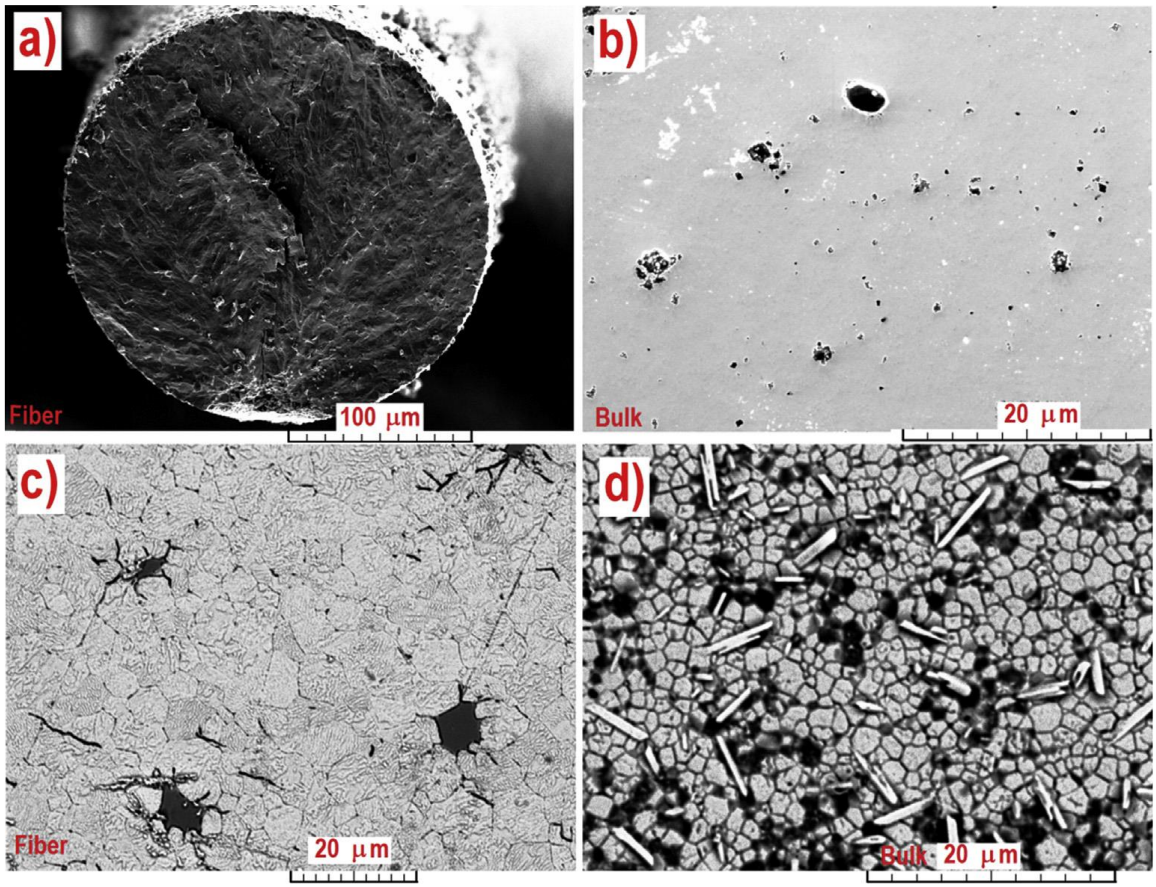


Rysunek 35. Obrazy (a) SEI dla ceramik $BiMnO_3$; (b) BEI COMPO ceramiki wzbogaconej w Bi-O jako kontrastujące na biało wtrącenia; (c) and (d) pusta przestrzeń widoczna dla przełamanej powierzchni.

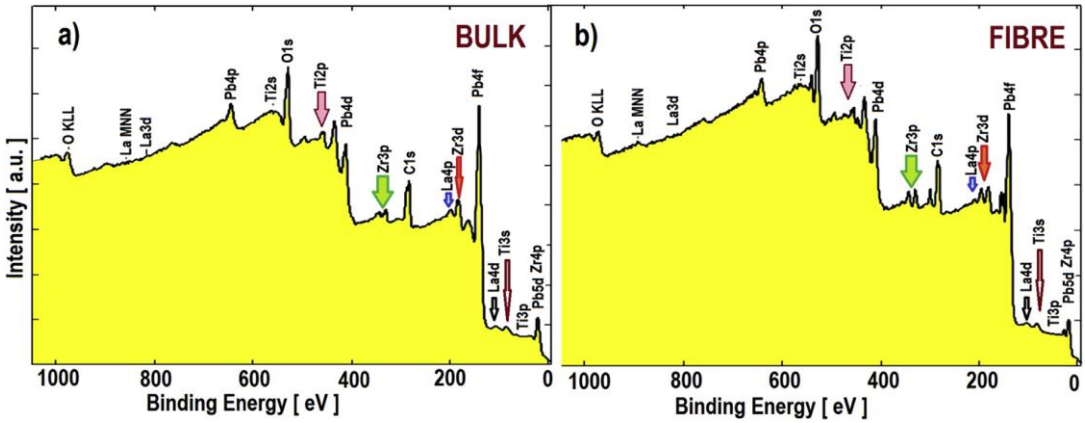


Rysunek 36. Rozplot linii eksperymentalnych XPS dla Mn 2p, Bi 4f, VB i O1s wraz z identyfikacją różnych stanów ładunkowych [12].

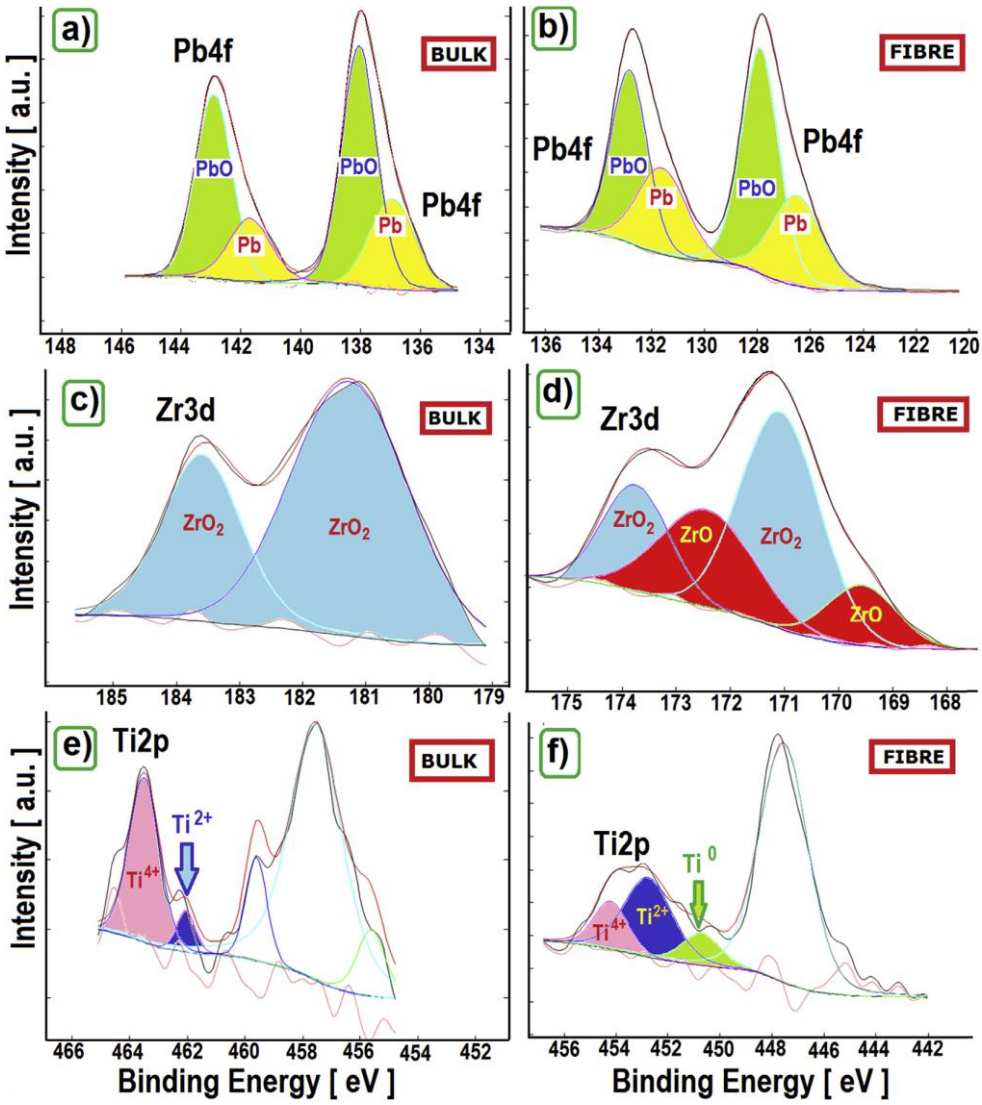
Kolejną pracą porównującą właściwości ceramik i nowoczesnych form materiałów jest praca opisująca mikrowłókna $(Pb_{0.97}La_{0.03})(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$. Posiadają one większą sprawność konwersji fotoelektrycznej, a oprócz tego mikrowłókna posiadają większą powierzchnię boczną w relacji do swojej objętości. W tym celu włókna wytłaczane ze stopu PLZT są badane w celu skutecznego przekształcenia światła z energii słonecznej w energię elektryczną [25-28]. Oprócz niejednorodności chemicznej ujawnionej w analizie XPS (Rys.38,39), wytworzone przez jednoosiowe wytłaczanie mikrowłókna wykazywały znaczną teksturę, co skutkowało polaryzacją resztkową aż do 45,4 mC/cm^2, co stanowi 10% więcej niż kiedykolwiek odnotowano w literaturze dotyczącej nie teksturowanej ceramiki.



Rysunek 37. Obrazy (SEM) dla PLZT (3% La) ceramik w włóknach. Obraz SEM dla przekroju poprzecznego ceramiki (a) i odpowiednia struktura ziaren (c). Szlifowana powierzchnia ceramiki (b) oraz chemicznie trawiona struktura powierzchni ceramicznej (d).



Rysunek 38: Widma przeglądowe XPS dla ceramik PLZT (3% La) wytworzonej w atmosferze wzbogaconej w PZ+P dla ceramiki (a) oraz włókna (b).

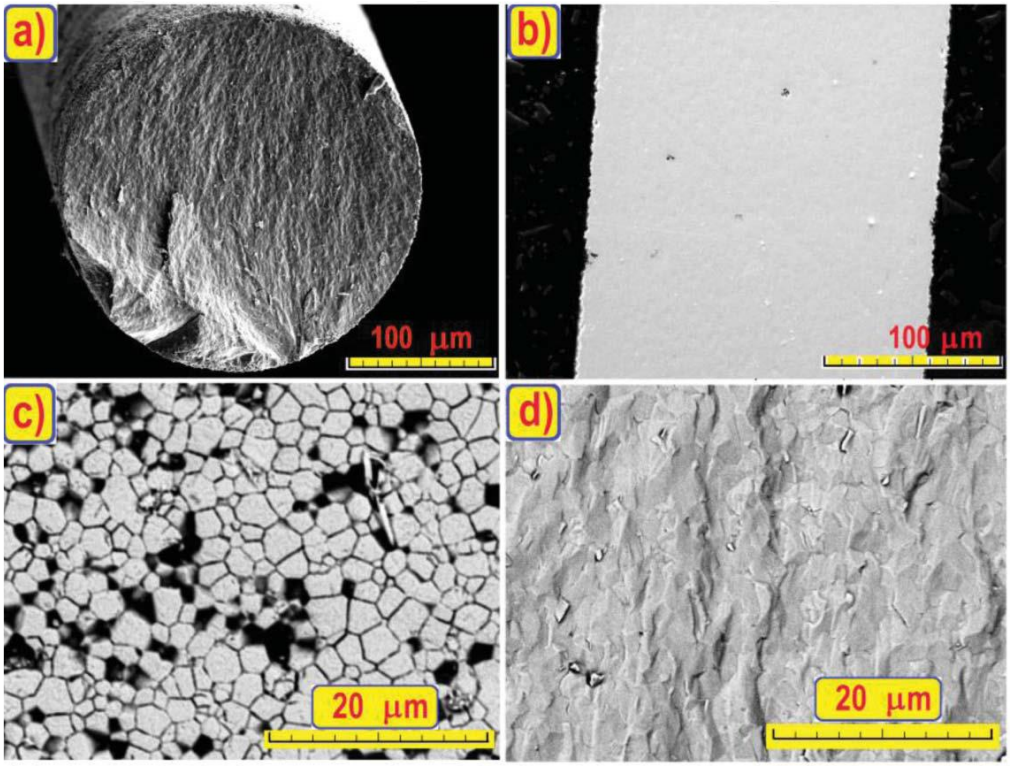


Rysunek 39: Linie rdzeniowe XPS Pb 4f, Zr 3d, Ti 2p dla ceramiki i włókna PLZT (3% La) wytworzonej w atmosferze wzbogaconej w PZ+P.

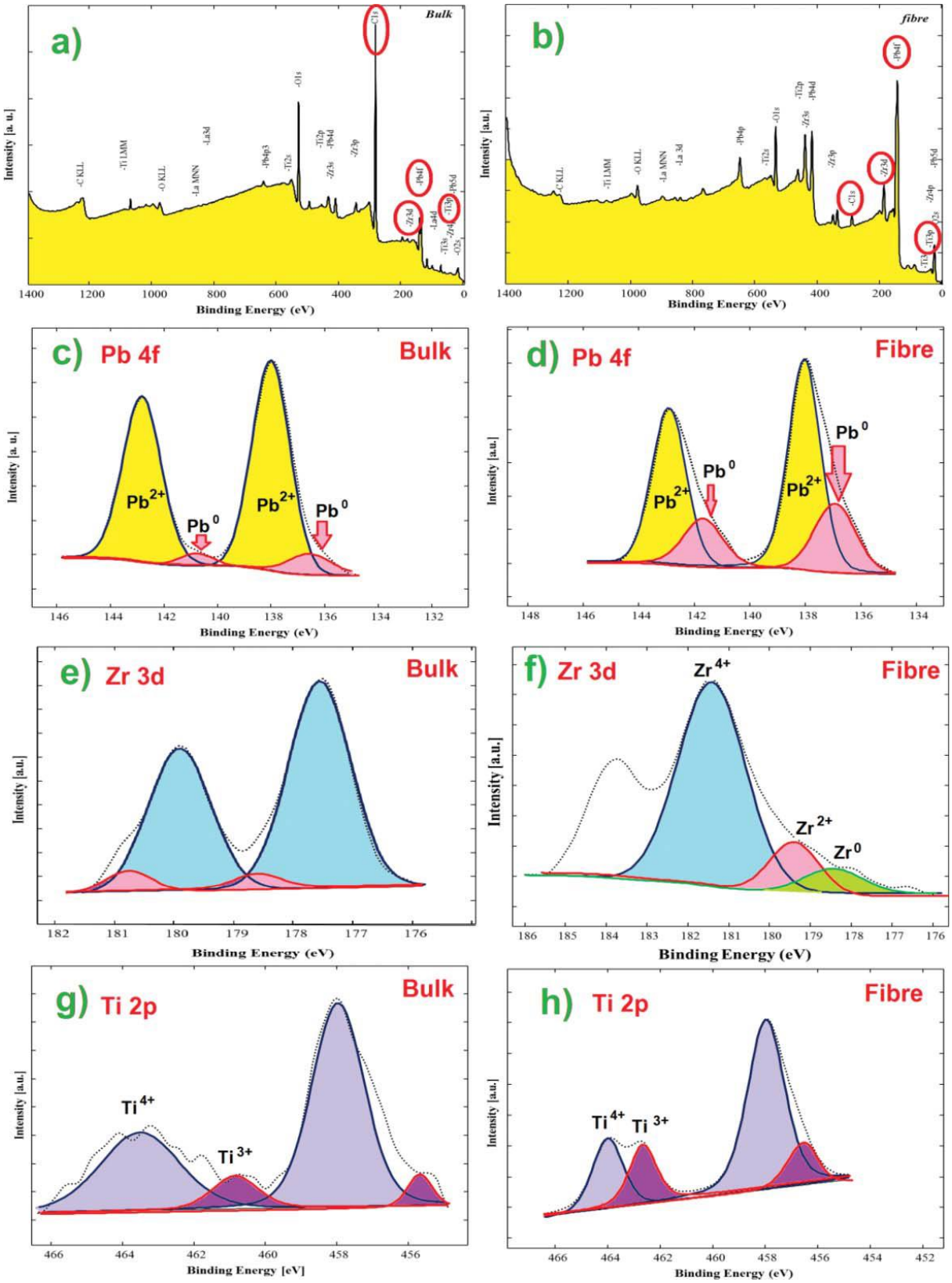
Zaobserwowano zaskakująco wysokie napięcie indukowane polem elektrycznym wynoszące 0,63% przy 3 kV / mm, co jest prawie porównywalne z kryształem PMN-24%PT i wynosi 0,75%. Stosując odpowiednie warunki, wzbogacone w ołów i cyrkon, uzyskano pojedyncze fazy perowskitu PLZT zarówno dla włókien, jak i próbek objętościowych, ujawniając zachowanie podobnej zawartości ołowiu w obu geometriach (Rys.37), co ostatecznie potwierdzono metodą XPS (Rys. 38,39) **[H7]**

W celu sprawdzenia jaką rolę odgrywa zawartość domieszki La przygotowano ceramiki, z których wytworzono mikrowłókna $(Pb_{0.93}La_{0.07})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$, które wykazywały większy współczynnik pyroelektryczny. Potwierdzając fakt, że mikrowłókna mają najbardziej obiecujące pod względem aplikacji cechy wymienić należy: małą pojemność cieplną i szybki

czas odpowiedzi dla nanosekundowego lasera. Przedstawiona koncepcja dostarcza spójny zestaw badań właściwości strukturalnych, ferroelektrycznych i piezoelektrycznych przebudowanej ceramiki w postaci włókien i jej analizy porównawczej do masy w celu uzyskania praktycznej wiedzy o procesach zachodzących podczas wytwarzania włókien, aby skutecznie zapobiec jej zniszczeniu **[H4].**



Rysunek 40. Obrazy (SEM) dla PLZT (7% La) ceramiki i włókna. Obraz SEM dla przekroju poprzecznego włókna (a) i odpowiednia struktura ziaren (c). Szlifowana powierzchnia próbki objętościowej (b) oraz chemicznie trawiona struktura powierzchni ceramiki objętościowej (d).



Rysunek 41. Widma przeglądowe i rozploty widm XPS dla PLZT ceramik i włókien (7% La) przygotowanych we wzbogaconej atmosferze w PZ+P (cyrkonian ołowiu i tlenek ołowiu) (a, b) dublet Pb4f ; (c, d) Zr3d ; (e, f) Ti2p (g, h) [24].

W prezentowanych pracach opracowano i wdrożono techniki kontroli właściwości piezoelektrycznych cienkich włókien i przeprowadzono analizę porównawczą między włóknistą i objętościową formą tego samego materiału PLZT 7/65/35, żeby wyjaśnić ogromne różnice występujące we właściwościach strukturalnych, ferroelektrycznych i odkształceniach (Rys. 40). Przedstawiony eksperyment wykazał, że duże modyfikacje składu chemicznego włókien 7/65/35 PLZT podczas syntezy wysokotemperaturowej prawdopodobnie powodują gwałtowny wzrost polaryzacji resztkowej - najważniejszy parametr ceramiki elektrokalorycznej dla nowej generacji elementów chłodzących.

Wykazano również, że spadek zmierzonej stałej dielektrycznej dla próbek objętościowych jest wynikiem procesów dyfuzji wakansji tlenowych i jest odpowiedzialny za wzrost przewodnictwa z powodu pojedynczego stanu walencyjnego Zr, podczas gdy zarejestrowane trzy stany utlenienia cyrkonu w włóknach PLZT 7/65/35. Dodatkowo domieszkowanie donorowe prowadzi do modyfikacji struktury elektronowej i wartościowości tytanu (Rys. 41), co prowadzi do przejścia izolator-metal. Ostatecznie jedynym możliwym wyjaśnieniem obserwowanej lepszej wydajności piezoelektrycznej włókien PLZT, pomimo silnie zmienionego składu, jest tekstura widoczna na zarejestrowanych widmach XRD **[H4]**.

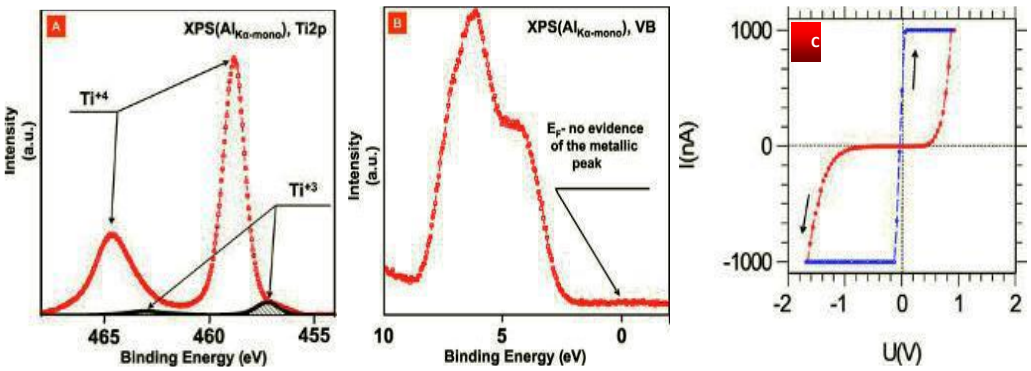
W dalszych badaniach skupiłem się na stworzeniu komory *in situ* do badań *in statu nascendi* zapostulowanych w poprzednich pracach modeli badań *ex situ* i rozszerzenie badań na jeszcze bardziej skomplikowane pod względem ilości składników kompozyty. We wszystkich badanych materiałach pojawiał się w śladowych ilościach mangan, który jako stabilizator reakcji syntezy często pozostawał w materiale ($PbTiO_3$ i $NaNbO_3$) na poziomie 1%. Reasumując po kilku latach badań mogę stwierdzić, że mieszana walencyjność Mn miała dominujący wpływ na właściwości badanych materiałów.

Zafascynowany problemem przedostawania się metali ciężkich do ekosystemu (np. Pb) nawiązałem współpracę z kilkoma grupami chemików, którzy projektowali nowe materiały na filtry oparte o modyfikowany tlenek grafenu, żeby zwiększyć szansę na wychwycenie zanieczyszczeń metali ciężkich z różnych akwenów wodnych (4prace). Znajomość zachowania par ołowiu pomogła dostosować stworzony przeze mnie klaster UHV do kompletnie nowych badań dla materiałów zawierających aktywny tlenek grafenu GO, GO-IDA, GO-Gly, GO-MoS_2, GO-amino.

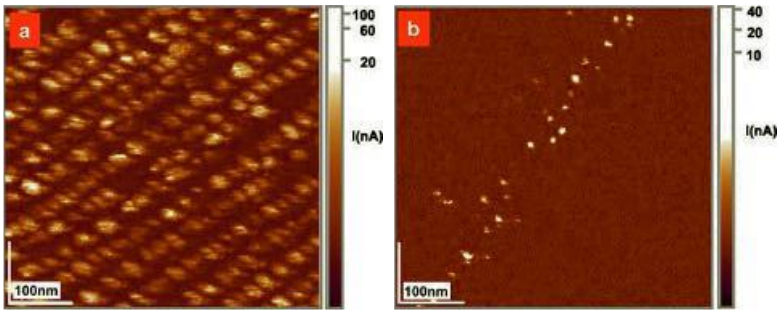
Ogromnym wyzwaniem dla badań w ultrawysokiej próżni było nawiązanie współpracy z WBiOŚ Uniwersytetu Śląskiego i rozpoczęcie badań modyfikowanych związków

polimerowych. Obok zanieczyszczeń metalami ciężkimi pojawiło się również zainteresowanie optymalizacją oraz kombinacją procesów bio-termo, kompo degradacji związków polimerowych. W tym celu wraz z dyplomantką (Ewelina Antosiewicz z grupy Prof. Nowak) scharakteryzowaliśmy kilkanaście kombinacji procesów recyclingowych materiałów polimerowych LDPE, $LDPE_{oxo}$, LDPE/PLA. Preparacja i przygotowanie próbek do pomiarów w UHV, a także właściwa obserwacja życia biologicznego bakterii odpowiedzialnych za ten proces udowodniła jak wszechstronne adaptacyjnie jest stworzone przeze mnie laboratorium. Indykatorem zmian na poszczególnych etapach recyclingu były związki azotu wytwarzane przez specjalnie zaangażowane w procesy degradacji bakterie tlenowe i beztlenowe.

Możliwości aplikacyjne na bazie rezystywnego przełączania w kryształach tytanianu strontu domieszkowanego 5% lantanu $Sr_{1-0.05}La_{0.05}TiO_3$ były tematem wystąpienia na konferencji w Aveiro ECAPD w 2012r. Stwierdzenie tego faktu zostało udowodnione pojawieniem się dodatkowych elektronów spowodowanych obniżeniem walencyjności tytanu z Ti^{4+} na Ti^{3+} (Rys.42). Równocześnie potwierdziliśmy brak piku metalicznego blisko poziomu Fermiego (XPS). Przewodnictwo elektryczne wykazało typowy dla półprzewodników charakter zmian. Badania stanęły zatem w opozycji do tezy makroskopowego przejścia izolator-metal w SLTO o mniejszej zawartości domieszki La. Badania lokalnego przewodnictwa LC-AFM wykazały niehomogeniczność w mapach przewodnictwa *in plane* w nanoskali oraz możliwość lokalnej ingerencji w opór elektryczny za pomocą elektroformowania (RS resistive switching) (Rys.43). Zaobserwowana niehomogeniczność jest związana z niejednorodną dystrybucją domieszki La i wysoką gęstością defektów rozciągłych w kryształach SLTO **[H10].**

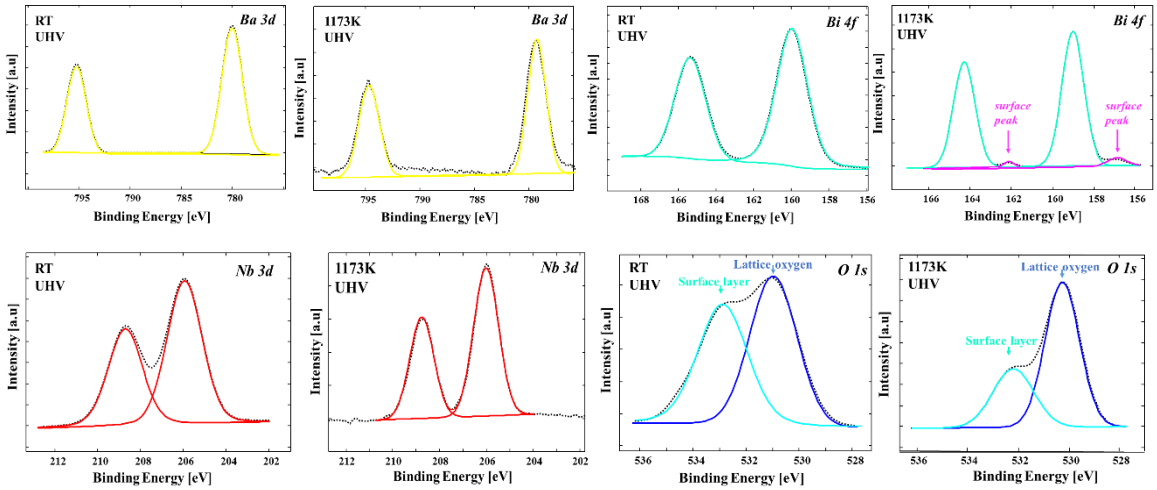


Rysunek 42. Linie rdzenia Ti 2p z dopasowaniem dwoma dubletami Ti^{4+} oraz Ti^{3+}(a) oraz pasmo walencyjne bez dodatkowych stanów blisko E_F (b) oraz histerezy I/V (c).



Rysunek 43. Zmiana charakterystyki dystrybucyjnej przewodzących klasterów (LC-AFM *in-plane*) dla SLTO w dwóch różnych pozycjach (a,b) dla łupanej powierzchni.

Kolejnym etapem charakteryzacji termicznej ceramiki $BaBi_2Nb_2O_9$ było wygrzewanie w warunkach wysokiej próżni (5×10^{-11} bar) w temperaturze 1173K. Analiza struktury elektronowej zmierzonej metodą XPS przed jak i po obróbce cieplnej ujawniły dyfuzję jonów bizmutu ku powierzchni próbki (co było oczekiwane) i prawie całkowity zanik jonów baru na modyfikowanej powierzchni (Rys.44). Analiza EDS i XPS sugeruje, że jony baru dyfundują do wnętrza próbki i najprawdopodobniej wbudowują się w strukturę krystaliczną w miejsca bizmutu, co zgadza się z wynikami badań rentgenowskich – objętość komórki elementarnej. Zmiany w koncentracji jonów wpływają również na właściwości dielektryczne oraz zachowania charakterystyczne dla ferroelektrycznych relaksorów, a także kształt charakterystyk temperaturowych prądów termicznie stymulowanej depolaryzacji (TSDC) obserwowanych w ceramice BBN **[H11]**.



Rysunek 44. Struktura elektronowa BBN wygrzewanego i zmierzonego w UHV w RT (temperaturze pokojowej) i 1173K. Linie rdzeniowe Ba 3d, Bi 4f, Nb 3d oraz O1s.

Podczas swojej kilkuletniej pracy adiunkta starałem się sprostać wyzwaniom poznania nie tylko różnorodnych materiałów pod względem chemicznym, ale również dostosować sprzętowo/wyjustować własną aparaturę do pomiarów: monokryształów (łamanych, drapanych i *as received*), cienkich warstw polikrystalicznych i epitaksjalnych, ceramik, kompozytów, nanoproszków, materiałów biologicznych. Rozbudowa hardware'u w tym celu była prawdziwą próbą udowodnienia jak uniwersalny może być spektrometr fotoelektronów. Mnogość zagadnień i potrzeby znajomości wielu modeli potwierdza ilość, jakość i odzew opublikowanych w tak krótkim czasie prac. Otwierają się zatem różnorodne możliwości kontynuacji badań w wielu zespołach badawczych. Autentyczność i własnoręczność wykonanych pomiarów, a także prac konstruktorskich i eksploatacyjnych podkreśla fakt transferu mojego laboratorium (jako jedynego w ostatnim etapie) do Śląskiego Międzyuczelnianego Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych w Chorzowie.

5. Opis pozostałej działalności naukowej

5.1. Przed uzyskaniem stopnia doktora

Zajmowałem się monokryształami, cienkimi polikrystalicznymi oraz epitaksjalnymi warstwami tytanianu strontu.

Zainteresowanie koncepcją pomiarów i aparaturą pozwoliło podczas moich wielokrotnych pobytów w Forschungszentrum Jülich wykonać szereg eksperymentów i doświadczeń. Do najbardziej spektakularnych można zaliczyć opis efektów neutralizacji podczas pomiarów fotoemisyjnych izolatorów - monokryształów tytanianu strontu [P2]. Długoterminowe pomiary linii fotoemisyjnych wskazywały na kolosalną zmianę energii wiązania. Prąd emisji w relacji do zaobserwowanego systematycznego zmniejszenia się ładunku powierzchniowego odpowiadał wzrostowi przewodnictwa próbek. Opór próbki skalował z jej grubością. Zaproponowany model opierał się o dobrze przewodzące filamenty połączone z powierzchnią i prawidłowo uziemionym holderem próbek. Model był podobny do hipotezy wyjaśniającej rezystywne przełączanie w monokryształach i cienkich warstwach STO. W naszym modelu zmiany lokalnej stechiometrii tlenowej są napędzane przez potencjał powierzchniowy, pole elektryczne, gradient chemiczny, co powodowało elektroredukcję i elektromigrację wzdłuż defektów rozciągłych kryształu [P2], czy rezystywne przełączanie [P3, P4] [29-32].

Kolejnym aspektem wpływającym na strukturę elektronową było niskoenergetyczne bombardowanie jonami Ar+, bombardowanie jonami platyny podczas nanoszenia elektrod na dobrze zdefiniowany monokryształ $SrTiO_3$. Skład atomowy zmienia się podczas chemicznej rekonstrukcji powierzchni STO, co pozwala rozszerzyć spektrum aplikacyjności tego materiału [33-39]. Korelacja występowała pomiędzy pojawieniem się przewodnictwa, niższym stopniem utlenienia tytanu w paśmie walencyjnym i liniach rdzenia. Efektywność procesu była również badana dla kryształów STO domieszkowanych La (3,75%), które były bardziej zmodyfikowane poprzez proces nanoszenia metalu (Pt) niż dla niedomieszkowanego STO [P1]. Podobne problemy związanie z nanoszeniem elektrod opisałem w artykule poświęconemu kryształom $NaNbO_3$ i różnic w pomiarach elektrycznych dla elektrod nanoszonym metodą mokrą (pasta srebrna) i elektrod indowych wprasowywanych w próbki [H8].

5.2. Po uzyskaniu stopnia doktora

Zainteresowania materiałami ferroelektrycznymi rozpocząłem od badań faz Aurivilliusa $BaBi_2Nb_2O_9$ domieszkowanych wanadem. Ceramiki BBN +V zostały przebadane przy użyciu zarówno techniki nanoindentacji, jak i pomiaru prędkości rozchodzenia się fal ultradźwiękowych w materiale. Wykazano, że domieszka wanadu znacznie poprawia własności mechaniczne ceramiki. Niewielka zawartość domieszki nie wpływa w znaczący sposób na własności dielektryczne ceramiki, jednak wpływ ten jest zauważalny. Mianowicie wzrasta wartość maksymalna przenikalności dielektrycznej przy jednoczesnym przesunięciu odpowiadającej jej temperatury ku wyższym wartościom [40,41]. Oprócz tego obecność wanadu powoduje zmniejszenie stopnia rozmycia przejścia fazowego γ oraz wpływa na własności relaksorowe ceramiki. [P8, P12].

Kolejnym artykułem dotyczącym jednofazowych ceramik $BaBi_2Nb_2O_9$ domieszkowanym wanadem była praca w Ceramics International [P5], gdzie z badań dyfrakcji rentgenowskiej wyznaczono parametry sieciowe. Parametry sieciowe nie zmieniały się, co dowodziło że jony wanadu porządkowały strukturę krystaliczną powodując zmniejszenie ilości defektów [42,43]. Konkluzja pozostawała w zgodzie z rezultatami dielektrycznie i termicznie stymulowanej depolaryzacji widocznej w pomiarach. Niedomieszkowane ceramiki BBN [P7, P12], jak

również te domieszkowane V, wykazywały zależną od częstotliwości odpowiedź dielektryczną typową dla relaksorów ferroelektrycznych, znaczącą redukcję energii aktywacji. Domieszkowanie wanadem powodowało zatem zmniejszenie parametrów opisujących własności relaksorowe [P5].

Wpływ wygrzewania ceramik z terminacją bizmutu, a przede wszystkim $BaBi_2Nb_2O_9$ zostało zmarginalizowane, z powodu właściwości dielektrycznych i relaksorowych, ponieważ było to związane silnie ze stopniem heterogeniczności. Wpływ defektów, a w szczególności koncentracji wakansji tlenowych na właściwości ceramik BBN zostało przedyskutowane w kontekście utleniania (1373K, 1173K), w pierwszym etapie post-sinteringu [44, 45], jako nie dające wyraźnego odzwierciedlenia w parametrach charakterystycznych dla relaksora ferroelektrycznego. Efekty bowiem były widoczne dopiero, gdy stosunek Ba/Bi uległ zmianie [P9].

Kolejnym etapem charakteryzacji termicznej ceramiki było wygrzewanie w warunkach wysokiej próżni $BaBi_2Nb_2O_9$. Analiza struktury elektronowej zmierzonej metodą XPS przed jak i po obróbce cieplnej (5×10^{-11} bara w temperaturze 1173K) ujawniły kolejny raz dyfuzję jonów bizmutu ku powierzchni próbki i zanik jonów Ba w warstwie powierzchniowej [46,47]. Jony Ba najprawdopodobniej wbudowują się w strukturę krystaliczną w miejsca Bi we wnętrzu próbki, co zgadza się z wynikami badań rentgenowskich (objętość komórki elementarnej). Zmiany w koncentracji jonów wpływają również na właściwości dielektryczne oraz zachowania charakterystyczne dla ferroelektrycznych relaksorów, a także kształt charakterystyk temperaturowych prądów termicznie stymulowanej depolaryzacji (TSDC) obserwowanych w ceramice BBN [P8, P16, H11].

Następnym krokiem prowadzącym do znalezienia nowego relaksora było wykonanie nowej bezołowiowej ceramiki $(1-x)Bi_3TiNbO_{9-x}BaBi_2Nb_2O_9$ (x=0; 1; 2; 3 mol). Wpływ stosunku $Bi_3TiNbO_9/BaBi_2Nb_2O_9$ na właściwości dielektryczne i strukturalne zostały zbadane w szerokim spektrum temperatury. Zmiany w koncentracji poszczególnych faz spowodowały zmniejszenie maksymalnej wartości stałej dielektrycznej i przesunięcie temperatury dla ε'_{max} do niższych wartości, co wywołało liniowy spadek średnicy ziaren liniowy wzrost gęstości ceramik [48-52]. Rezultaty wskazują na zwiększenie stopnia upakowania i zmniejszenie ilości porów wraz ze wzrostem zawartości fazy $BaBi_2Nb_2O_9$. Oprócz tego dla ceramik $0.7Bi_3TiNbO_9$-$0.3BaBi_2Nb_2O_9$ dielektryczne przejście fazowe jest rozmyte i pojawiły się właściwości relaksorowe [Grant N507504338 MNiSW, wykonawca] [P16].

Kolejną metodą uruchomioną podczas pracy na stanowisku technicznym było LC-AFM, czyli pomiary lokalnego przewodnictwa za pomocą przewodzącej igły PtIr w rozdzielczości atomowej. Pomiary lokalnego przewodnictwa prowadziłem realizując jako wykonawca grantu ERA-NET MATERA. W ramach projektu realizowanego wraz z Niemcami i Łotyszami badaliśmy cienkie warstwy $SrTiO_3$ domieszkowane 1 at.%, 2 at.% Fe. Cienkie epitaksjalne warstwy miały grubości 15-50nm i osadzone były metodą PLD (Pulsed Laser Deposition) na monokrystalicznych substratach $SrTi_{0.99}Nb_{0.01}O_3$. Badania metodą LEED (Low Energy Electron Diffraction) wykazały, że warstwy są monokrystaliczne. Badania igłą LC-AFM przy użyciu napięcia powyżej 6V wykazały niehomogeniczne przewodnictwo elektryczne oraz tendencję do rezystywnego przełączania [53-57]. Domieszkowanie żelazem miało wpływ na charakter przełączania i proces elektroformowania obserwowany za pomocą LEEM i XPEEM [P6, P14].

Inną próbą porównania przewodnictwa w makro i nanoskali była podjęta w Ceramics International dyskusja pomiarów spektroskopii impedancyjnej z LC-AFM. W tym znaczeniu udowodniliśmy, że opór elektryczny mierzony metodą IS dawał nam sygnał z całej objętości próbki, natomiast warstwa powierzchniowa mogła być zobrazowana wyłącznie za pomocą XPSu i LC-AFMu. Przede wszystkim lokalne zmiany koncentracji Pb/Ba i Zr/Ti wraz z zaobserwowanymi defektami rozciągłymi powodowały, że lokalna niehomogeniczność składu i przebudowa powierzchni wpływa na właściwości aplikacyjne **[H9]**. Dodatkowo obliczona energia aktywacji dla granic międzyziarnowych była mniejsza, niż dla samych ziaren. Potwierdziło to zatem spostrzeżenie, że przy podwyższonej temperaturze granice międzyziarnowe przewodziły lepiej niż wnętrza ziaren. Dostrzeżone zmiany w energii aktywacji posłużyć mogą w dalszej pracy służącej tworzeniu aplikacji na bazie ceramik $PbBaZrTiO_3$ [H9]. Poszukiwanie alternatywnych materiałów skłoniło do produkcji nowych ceramik $(1-x)Pb(Zr_{0.70}Ti_{0.30})O_{3-x}BiMn_2O_5$ (PZT-BM), gdzie x = 0, 0.02, 0.055, 0.11, 0.15, 0.22 i 1 [58-60]. Rozszerzenia współpracy o zespół Prof. zw. dr hab. Mariana Palucha pozwoliło na przeprowadzenie bardzo żmudnych pomiarów, które pomogły zoptymalizować skład chemiczny niepolarnych wkładów od BM wpływających na właściwości elektryczne ferroelektrycznych ceramik PZT, wykorzystywanych jako kondensatory lub przetworniki elektryczne [P17] [61-65]. Pomiary spektroskopii impedancyjnej w szerokim zakresie temperatur i częstotliwości zostały wykonane dla kilku składów, tak aby zidentyfikować poszczególne składowe i ich pochodzenie. Przekrój stanów

relaksorowych był obserwowany dla ceramik PZT-BM poprzez wnikliwą analizę domieszek jonami Bi i Mn. Czasy relaksacji dla relaksacji przewodnictwa elektrycznego i relaksacji dipolowej były wyznaczone z reprezentacji modułów elektrycznych. Energia aktywacji procesów przewodnictwa wyznaczona dla T>510K zmniejsza się z 0.82 do 0.37eV, gdy zawartość składnika BM rośnie. Występowanie wysokoczęstotliwościowej relaksacji dipolowej było przypisane transferowi jonów Ti^{3+}/Ti^{4+}, Zr^{3+}/Zr^{4+} and Mn^{3+}/Mn^{4+}. Występowanie relaksacji ferroelektrycznej zostało wyznaczone z zależności nie Arrheniusowskiej czasów relaksacji. Superpozycja wkładów relaksorowych i relaksacji elektrycznej prowadzi do zwiększenia wartości przenikalności ε′ powyżej 1000 w szerokim zakresie temperatur (~ 250–573 K). Zaobserwowany efekt odpowiada nieporządkowi i precypitacji jonów, które zostały przeze mnie zidentyfikowane i opisane dzięki moim pomiarom XPS. Dodatkiem do tych analiz było przedyskutowanie wyników z rezultatami pomiarów ToF-SIMS [P17]. W pracy stworzonej w kooperacji z Uniwersytetem Pedagogicznym w Krakowie zająłem się charakteryzacją struktury elektronowej ceramik $BaTiO_3$ [66-70] domieszkowanej 2% Eu_2O_3 [P18]. Elektromechaniczna odpowiedź dla BTO+Eu była analizowana ze względu na bliskie sąsiedztwo przejścia fazowego z układu tetragonalnego do regularnego w funkcji temperatury i przykładanego pola elektrycznego. Eksperymenty elektrochemiczne były wykonywane od RT przez obszary Curie w fazie paraelektrycznej używając dwóch metod dynamicznej i quasistatycznej. Wkłady efektu piezoelektrycznego, elektrostrykcji i przełączania domen do wytworzenia naprężenia podczas przykładania alternatywnego pola elektrycznego zostały przedyskutowane przez opisanie pętli elektrycznego naprężenia (S-E). Współczynniki s_{11}, k_{31}, d_{31} i d_{33} zostały obliczone. Współczynnik elektrostrykcji M_{11} został wyprowadzony z zależności S(E) w fazie paraelektrycznej. Zaobserwowane w zależności temperaturowej anomalie współczynnika piezoelektrycznego wewnątrz zakresu temperaturowego od RT do T_C były znalezione dzięki występowaniu w BTO domieszki Eu. Zostało również zaobserwowane, że jony Eu doprowadzają do utworzenia nowej fazy pośredniej. Przygotowane serie pomiarów XPS potwierdziły, że Eu jest na dwóch stopniach utlenienia 2+ i 3+ oraz zajmują pozycję A/ i lub B w sieci perowskitowej. Rezultaty analizy struktury elektronowej zmierzały do udowodnienia, że ostatecznie badany związek BTO+Eu kompensował się ładunkowo [P18].

Mikroskopia z fluorescencyjnym czasem zaniku została wykorzystana w następnym artykule do badań dystrybucji donorów w monokryształach $SrTiO_3$, będącego przyszłością dla ReRAM lub transparentnych przewodników [1-2,71-73]. Na powierzchni domieszkowanego

Nb i La tytanianu strontu z różną intensywnością i czasem życia, które zależały od koncentracji Ti 3p. Dodatkowo zaobserwowana niehomogeniczna dystrybucja donorów spowodowana jest niejednorodnością przewodnictwa na powierzchni, co komplikowało wytworzenie potencjału dla urządzeń elektrycznych przez tlenkową cienką warstwę na wierzchniej stronie monokryształów. Praca sugerowała użycie FLIM jako konwencjonalnej techniki (długość fali 11nm) do charakteryzacji jakości domieszkowanych powierzchni tlenkowych, co może pomóc identyfikacji odpowiednich materiałów na substraty [P11].

Podwójne tlenki ceramik La_2CrMnO_6 były wygrzewane w wysokiej temperaturze w powietrzu. Komórki w układzie ortorombowym (Pbnm) charakteryzują się nieporządkiem pomiędzy jonami Cr i Mn (proszkowy dyfraktometr rentgenowski) . Morfologia ziaren, porowatość i skład chemiczny zbadano metodą scaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Badania rentgenowskiej spektroskopii fotoelektrycznej (XPS) posłużyły do przeanalizowania poszczególnych wkładów w liniach rdzeniowych O1s, La 3d, Mn 2p i Cr 2p związanych ze złożoną rozbudowaną konfiguracją chemiczną jonów [74-76]. Pomiary XPS tak złożonego związku były bardzo żmudne, a późniejsza analiza widm wymagała dalszych pomiarów ze względu na przekrywanie się linii eksperymentalnych. Przenikalność elektryczna, moduł, zmienno- i stałoprądowe przewodnictwo było zmierzone w zakresie częstotliwość 20Hz-1MHz i zakresie temperatur od 76-440K. Mechanizm transportu elektrycznego związany jest z polaronami. Zaobserwowane w zakresie temperatur 170-440K anomalie pochodzą z hoppingu pomiędzy najbliższymi sąsiadami. Zmienny zakres hoppingu przypisany do właściwości szkła Fermiego i nieporządku został zaobserwowany w zakresie od 100-160K. Procesy relaksacji w odniesieniu do niezależnej od temperatury energii aktywacji były wyznaczone z modułu elektrycznego [P19].

Kolejnym elementem mojej pracy naukowej było rozszerzenie zainteresowań na współpracę z grupą chemików z Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego, którym zależało na wnikliwej analizie struktury elektronowej ich modyfikowanych materiałów na bazie tlenku grafenu. W szeregu prac udowadniamy, że nanomateriały tlenku grafen skutecznie wyłapują zanieczyszczenia metalami z roztworów wodnych (modele różnych akwenów wodnych). Notabene jony te były przeze mnie charakteryzowane od lat jako składniki funkcjonalnych związków tlenkowych, co z pewnością ułatwiło przebudowanie aparatury do tego konkretnego zadania.

Nowatorski, selektywny sorbent do ekstrakcji w fazie stałej został zsyntetyzowany przez chemiczną funkcjonalizację tlenku grafenu za pomocą glicyny. Strukturę tego nanomateriału, określaną jako GO-Gly, potwierdzono za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej i skaningowej mikroskopii elektronowej. GO-Gly był używany do wstępnego zatężania jonów chromu, cynku i miedzi z próbek wody przed ich oznaczeniem za pomocą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej dyspersyjnej energii (EDXRF). Proponowana procedura opiera się na rozproszeniu mikro ilości GO-Gly w próbkach wodnych. Po adsorpcji jonów metali na jego powierzchni próbki przesączono pod próżnią, a następnie filtry membranowe poddano bezpośrednio pomiarom rentgenowskiej fluorescencji spektrometrycznej z dyspersją energii. Aby uzyskać optymalne warunki wstępnego zatężania, zbadano niektóre parametry wpływające na proces sorpcji, takie jak pH, ilość GO-Gly, czasy sorpcji i objętość próbki [77-79]. W optymalnych warunkach krzywe kalibracji były liniowe w zakresie 1–150 ng mL^{-1} z odzyskiem wyższym niż 97%. Uzyskane granice wykrywalności dla oznaczeń Cr (III), Zn (II) i Cu (II) wynoszą odpowiednio 0,15, 0,07 i 0,08 ng mL^{-1}. Względne odchylenie standardowe proponowanej procedury (na poziomie 10 ng mL^{-1} dla n = 10) jest niższe niż 2,3%. Zaproponowana metoda została z powodzeniem zastosowana do oznaczania jonów Cr (III), Zn (II) i Cu (II) w próbkach wody [P15].

Kolejnym charakteryzowanym za pomocą XPS nowatorskim adsorbent był tlenek grafenu zmodyfikowany kwasem 2,2'-iminodioctowym (GO-IDA), zsyntetyzowano przez nukleofilowe podstawienie chlorowodorku dimetylo-2,2'-iminodioctanu na powierzchnię tlenku grafenu (GO). Został on zastosowany w ekstrakcji mikro-stałej fazy dyspersyjnej (DMSPE) do równoczesnego wstępnego zatężania wybranych jonów metali ciężkich z próbek wody przed oznaczeniem za pomocą spektrometrii rentgenowskiej fluorescencji dyspersyjnej energii (EDXRF). Eksperymenty pokazują, że przy pH 6,5 GO-IDA można stosować do ilościowej adsorpcji jonów Cr (III), Cu (II) Zn (II) i Pb (II) z próbek wody. Stwierdzono, że pojemności adsorpcyjne GO-IDA względem jonów Cr (III), Cu (II), Zn (II) i Pb (II) wynoszą odpowiednio 117,1, 108,4, 119,6 i 80,7mg g^{-1}. Dane eksperymentalne są lepiej dopasowane przez model Langmiura niż przez model Freundlicha [80-84]. W optymalnych warunkach wstępnego zatężania liniową odpowiedź między stężeniem analitu a intensywnością promieniowania fluorescencji obserwowano w zakresie 1-200 ng mL^{-1} dla Cr (III) i Cu (II), 1-140 ng mL^{-1} dla Zn (II) i 1 -100 ng mL^{-1} dla jonów Pb (II). Niepewność opracowanej metody nie przekracza 4,3%. Granice wykrywalności wynoszą odpowiednio 0,11, 0,06, 0,07

i 0,08ngmL^{-1} dla odpowiednio Cr (III), Zn (II) Cu (II) i Pb (II). Współczynniki wzbogacenia uzyskane dla próbki o objętości 50 ml mieszczą się w zakresie 450−1465. Procedurę DMSPE-EDXRF zastosowano do oznaczania różnych typów próbek wody Cr (III), Cu (II), Zn (II) i Pb (II). Dokładność procedury potwierdzono analizą Certyfikowanego Materiału Referencyjnego: NIST 1640a (Trace elementy w wodzie naturalnej) [P20].

Kolejną modyfikacją był tlenek grafenu (GO), który został sfunkcjonalizowany chemicznie przez 5-amino-1,10-fenantroliną. Powstały koniugat (phen-GO) scharakteryzowałem za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS). Doświadczenia pokazują, że phen-GO ma wysokie powinowactwo do ekstrakcji znanych dla mnie jonów Pb (II). Izotermy i kinetyka pasują do modelu Langmuira i równań pseudo-drugiego rzędu. Używając fen-GO jako sorbentu, jony Pb (II) można ilościowo adsorbować przy pH 6,0. Wydajność adsorpcji wynosi 548 mg g^{-1} [85-89]. Po desorpcji z 2mol L^{-1} HNO_3, Pb (II) oznaczono ilościowo za pomocą optycznej spektrometrii emisyjnej z indukcyjnie sprzężoną plazmą. Zoptymalizowano wpływ wartości pH, typu eluentu, czasu sorpcji, objętości próbki i jonów matrycy. Dokładność metody potwierdzono analizą materiałów referencyjnych DOLT-3 (wątroba kolenia) i SRM 1640a (woda naturalna). W optymalnych warunkach wykresy kalibracyjne pokrywają zakres stężeń 0,25 do 500 ngm^{-1} Pb (II). Metodę tę z powodzeniem zastosowano do analizy wzbogaconej wody i próbek biologicznych. 46 ng L^{-1} i względne odchylenie standardowe <5% [P21].

Oprócz technologii suchych starałem się też charakteryzować strukturę elektronową dla modyfikacji metodą wymiany protonowej Li^+/H^+ w roztworze kwasu HNO_3 kryształów $LiTaO_3$ oraz $LiNbO_3$ [90-94]. Charakterystyka tego procesu pozwoliła określić wraz z Prof. zw.dr. hab. Krzysztofem Szotem nowy nurt badań w dziedzinie ogniw paliwowych [P13].

5.3. Plany badawcze i naukowe:

A:Zrealizowane

1. Otrzymanie pomieszczenia na założenie laboratorium 2011.
2. Rozpoczęcie negocjacji z Forschungszentrum Jülich i zakupienie aparatury UHV PHI 5600 z deklaracją własnoręcznego demontażu po stronie polskiej.
3. Wyjazd na demontaż spektrometru, spakowanie i przetransportowanie go do Katowic tirem specjalistycznym.

4. Przygotowanie wraz z Warsztatami Doświadczalnymi IF konstrukcji stelaża do montażu spektrometru oraz doprowadzenie wszystkich mediów (zasilanie trójfazowe, wzmocnienie stropu, instalacja wodna i klimatyzacyjna oraz remont ogólnobudowlany)
5. Uruchomienie spektrometru i rozpoczęcie zajęć ze studentami ostatnich lat studiów (WMFiCH, WBiOŚ, WNOZ –ok. 600h) w ramach zajęć laboratoryjnych w 2014r.
6. Uruchomienie dodatkowego zmonochromatyzowanego źródła promienowania Al. K_{alpha} i rozpoczęcie pomiarów wysokorozdzielczych.
7. Otrzymanie grantu ministerialnego SPUB MNiSW oraz przebudowa układu pompowego z użyciem zakupionej pompy jonowej oraz pompy turbomolekularenej.
8. Doposażenie i uruchomienie Float Gun –Działa elektronowego marki Physical Electronics-ULVAC – JAPAN do badań próbek słabo przewodzących.
9. Uruchomienie działa Jonowego (ION GUN) Ar+ do sputteringu marki PHI-ULVAC.
10. Projekt komory preparacyjnej do badań in-situ procesów elektroformowania oraz redox (1300st C) 2016-2017r.
11. Budowa zasilaczy oraz zakup trzech nowych specjalistycznych mierników KEYSIGHT i AGILENT do uruchomienia metody czteropunktowej.
12. Uruchomienie metody pomiaru czteropunktowego Oporu w komorze preparacyjnej.
13. Rozpoczęcie badań własnych oraz rozszerzenie ich na współpracę z Uniwersytetem Pedagogicznym w Krakowie, Politechniką Poznańską, Instytutem Chemii, Instytutem Nauki o Materiałach, EMPA Switzerland, FZJ Germany oraz kilkadziesiąt publikacji z listy JCR
14. Projekt i wykonanie alternatywnego zespołu zasilania spektrometru oraz całej elektroniki, dwa działające prototypy zastąpione skonstruowanymi wg specyfikacji stabilnymi zasilaczami przemysłowymi wykonanymi na zamówienie przez Politechnikę Śląską w Gliwicach (Zakład Doświadczalny Elektroniki i Mechaniki Precyzyjnej (ZDEMP) oraz Ośrodek Doświadczalno-Rozwojowy Techniki Zasilaczowej Politechniki Śląskiej (ODR-TZ))
15. Kwalifikacja sprzętu przez kilka komisji rektorskich oraz firmę specjalistyczną do przetransferowania do SMCEBI – nowego kampusu Uniwersytetu Śląskiego w Chorzowie na podstawie ogłoszonego przetargu.
16. Audyt - specjalistyczne testy odbiorowe wszystkich parametrów pracy klastra próżniowego i kwalifikacja do przeniesienia.
17. Transfer sprzętu i kompletnej infrastruktury oraz uruchomienie przez firmy specjalistyczne (od lipiec 2018r.-nadal)

18. Projekt i rozbudowa klastra próżniowego o komorę buforową.
19. Wieloletnie samodzielne serwisowanie aparatury i prowadzenie na niej specjalistycznych pracowni oraz prac dyplomowych.
20. Przygotowanie stanowisk dla studentów na zajęcia laboratoryjne w ramach pracowni specjalistycznych na ostatnich latach studiów.

B. Przyszłościowe:

1. Uruchomienie pomiarów kątowych XPS oraz EELS w zakresie temperatur LN_2 – 1500K w UHV do pełnego scharakteryzowania przejść fazowych materiałów łamanych i drapanych *in situ*;

2. Kontynuacja badań z zakresu badań: implantów kości (pierwsze prace w druku-foam TiO_2), multiferroików, tlenku grafenu, etc.

3. Powrót do badań w skali atomowej wysokiej jakości kryształów oraz wytworzonych warstw epitaksjalnych o strukturze perowskitu i dokończenie, zaniechanych na cały okres habilitacji, wdrożeń związanych z optymalizacją zapisu informacji (1BIT ~ 2nm).

4. Podjęcie próby opatentowania procesów uszlachetniania materiałów kompozytowych pod kątem aplikacyjnym.

5. Powołanie grupy badawczej i stworzenie dla niej dodatkowej infrastruktury (ToF SIMS, LC-AFM oraz sondę Kelvina) w celu kontynuacji badań w nanomateriałów wytwarzanych nowymi metodami długotrwałego mielenia w niskich temperaturach.

6. Skupienie się na badaniach procesów elektroformowania, wymiany jonowej metodą czteropunktową Valdesa w różnych ciśnieniach parcjalnych gazów, którą już uruchomiłem w komorze preparacyjnej XPSa.

7. Podjęcie starań dotyczących zorganizowania specjalnej ścieżki kształcenia studentów niepełnosprawnych jako pierwszy na Śląsku program przeciwko wykluczeniu społecznemu. Organizacja specjalistycznych szkoleń dla kadry z metod kształcenia osób o specjalnych potrzebach.

6. PODSUMOWANIE DOROBKU NAUKOWEGO

6.1. Bibliometria - lnformacje o całkowitym dorobku naukowym - Stan na 02.04.2019

Całkowita ilość publikacji (JCR): **28** (w tym 2 przed uzyskaniem stopnia doktora)

Sumaryczny impact factor : **48.823** (1,74367 na pracę)

Liczba puktów MNiSW **789pkt** (średnio 28 na pracę)

Corresponding author : **7** [5_JCR].

Liczba cytowań wg WoS : **130** lndeks Hirscha wg WoS: **8**

Liczba cytowań wg Scopus : **151** lndeks Hirscha wg Scopus: **8**

WYKAZ opublikowanych prac naukowych lub twórczych prac zawodowych oraz INFORMACJA o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki	Wypełnienie kryterium TAK/NIE/ILOŚĆ
I. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy	
Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego	TAK/11
II. Wykaz innych (nie wchodzących w skład osiągnięcia wymienionego w pkt I) opublikowanych prac naukowych oraz wskaźniki dokonań naukowych	
A) Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JRC)	TAK/28
B) Wynalazki oraz wzory użytkowe i przemysłowe, które uzyskały ochronę i zostały wystawione na międzynarodowych lub krajowych wystawach lub targach	NIE/0
C) Monografie, publikacje naukowe w czasopismach międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie, o której mowa w pkt II A	TAK/4
D) Opracowania zbiorowe, katalogi zbiorów, dokumentacja prac badawczych, ekspertyz, utworów i dzieł artystycznych	TAK/1
H) Kierowanie międzynarodowymi i krajowymi projektami badawczymi oraz udział w takich projektach	TAK/5
I) Międzynarodowe i krajowe nagrody za działalność naukową albo artystyczną	TAK/2+(nominacja)
J) Wygłoszenie referatów na międzynarodowych i krajowych konferencjach tematycznych	TAK/33
III. Dorobek dydaktyczny i popularyzatorski oraz informacja o współpracy międzynarodowej habilitanta	
A) Uczestnictwo w programach europejskich oraz innych programach międzynarodowych i krajowych	TAK/5
B) Aktywny udział w międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych	TAK/17
C) Udział w komitetach organizacyjnych międzynarodowych i krajowych konferencji naukowych	TAK/3
D) Otrzymane nagrody i wyróżnienia inne niż wymienione w pkt II - I	NIE/0
E) Udział w konsorcjach i sieciach badawczych	TAK/3
F) Kierowanie projektami realizowanymi we współpracy z naukowcami z innych ośrodków polskich i zagranicznych oraz we współpracy z przedsiębiorcami, innymi niż wymienione w pkt II H	NIE/0
G) Udział w komitetach redakcyjnych i radach naukowych czasopism	NIE/0
H) Członkostwo w międzynarodowych i krajowych organizacjach oraz towarzystwach naukowych	NIE/0
I) Osiągnięcia dydaktyczne i w zakresie popularyzacji nauki lub sztuki	TAK/6
J) Opieka naukowa nad studentami i lekarzami w toku specjalizacji	TAK/5
K) Opieka naukowa nad doktorantami w charakterze opiekuna naukowego lub promotora pomocniczego	NIE/0

L) Staże w zagranicznych i krajowych ośrodkach naukowych lub akademickich	TAK/4
M) Wykonane ekspertyzy lub inne opracowania na zamówienie	TAK/2
N) Udział w zespołach eksperckich i konkursowych	TAK/2
O) Recenzowanie projektów międzynarodowych i krajowych	NIE/0
P) Recenzowanie publikacji w czasopismach międzynarodowych i krajowych	TAK/9
Q) Inne osiągnięcia, nie wymienione w pkt III A – III P	NIE/0

7. Literatura

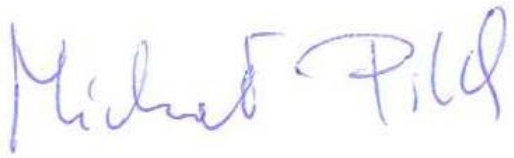
[1] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot, Adv. Mater. 21 (2009) 2632–2663.
[2] A. Sawa, Mater. Today 11 (2008) 28–36.
[3] A. Molak, K. Szot, A. Kania, J. Friedrich, H.J. Penkalla, Phase Trans. 81 (2008) 977–986.
[4] A. Molak, M. Pawełczyk, J. Kubacki, K. Szot, Phase Trans. 82 (2009) 662–682.
[5] A. Molak, K. Szot, Phys. Status Solidi (RRL)-Rapid Res. 3 (2009) 127–129.

[6] D.C. Lupascu, Y.A. Genenko, N. Balke, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 224–229.
[7]] Y.A. Genenko, Phys. Rev. B 78 (2008). 214103-1-7.

[8] J. Bisquert, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 5360–5364.
[9] J. Jamnik, J. Maier, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 1668–1678.

[10] 21. C. R. Serrao, J. R. Sahu, and A. Ghosh, Charge-order driven multiferroic and magneto-dielectric properties of rare earth manganates. *Bull Mater Sci.* **33**, 169–178 (2010).
[11] H. Yang, Y. Zhang, Y. Qin, C. Ma, H. Tian, and J. Li, Electronic ferroelectricity, charge ordering and structural phase transitions in LuFe2O4(LuFeO3)n (n = 0 and 1). *Phys Stat Sol B.* **247**, 870–876 (2010).
[12] T. A. Vanderah, M. W. Lufaso, A. U. Adler, I. Levin, J. C. Nino, V. Provenzano, and P. K.Schenck, Subsolidus phase equilibria and properties in the system Bi_2O_3:Mn_2O_3±x:Nb_2O_5. *J Solid State Chem.* **179**, 3467–77 (2006).
[13] Wang J, Neaton JB, Zheng H, et al. Epitaxial BiFeO3 multiferroic thin film heterostructures. Science. 2003;299:1719_1722.
[14] Valant M, Suvorov D. A stoichiometric model for sillenites. Chem Mater. 2002;14:3471_3476.
[15] Nguyen N, Legrain N, Ducouret A, et al. Distribution of Mn3C and Mn4C species between octahedral and square pyramidal sites in $Bi_2Mn_4O_{10}$ _ type structure. J Mater Chem. 1999;8:731_734.
[16] Munoz A, Alonso JA, Casais MT, et al. Magnetic structure and properties of BiMn2O5 oxide: a neutron diffraction study. Phys Rev B. 2002;65:144423.
[17]C. Wang, H. Qiu, T. Inoue, and Q. Yao, Int. J. Hydrogen Energy 39, 12507 (2014).
[18][P. Li, H. Abe, and J. Ye, Int. J. Photoenergy 2014, 380421.
[19]D. W. Hwang, H. G. Kim, J. S. Lee, J. Kim, W. Li, and S. H. Oh, J. Phys.Chem. B 109, 2093 (2005).
[20] D. Wang, J. Ye, T. Kako, and T. Kimura, J. Phys. Chem. B 110, 15824 (2006).
[21] J. T. Mefford, W. G. Hardin, S. Dai, K. P. Johnston, and K. J. Stevenson, Nat. Mater. 13, 726 (2014).
[22] Szot K, Speier W, Bihlmayer G, Waser R. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO3. Nat Mater. 2006;5:312_320.
[23] Genenko YA, Hirsch O, Erhart P. Surface potential at a ferroelectric grain due to asymmetric screening of depolarisation fields. J Appl Phys. 2014;115:104102.
[24] S. Ji, I. Chang, Y. H. Lee, J. Park, J. Y. Paek, M. H. Lee, S. W. Cha Fabrication of low-temperature solid oxide fuel cells with a nanothin protective layer by atomic layer deposition. Nanoscale Res Lett. 8, 48–55 (2013).
[25]. G. Singh, V. S. Tiwari Electro-caloric effect in relaxor and ferroelectric compositions of Pb(Mg(1¡x)/3Nb2(1¡x)/3Zrx)O3 ceramics. J Alloy Compd. 523, 30–35 (2012).
[26]. R. Pirc, Z. Kutnjak, R. Blinc, Q. M. Zhang: Electrocaloric effect in relaxor ferroelectrics. J Appl. Phys. 110, 0741131–20 (2011).

[27]. S. G. Lu, B. Rozic, Q. M. Zhang, Z. Kutnjak, R. Pirc, M. Lin, X. Li, L. Gorny Comparison of directly and indirectly measured electrocaloric effect in relaxor ferroelectric polymer. Appl Phys.Lett. 97, 2029011–3 (2010).
[28]. L. J. Dunne, M. Valant, A. K. Axelsson, G. Manos, N. M. Alford Statistical mechanical lattice model of the dual-peak electrocaloric effect in ferroelectric relaxors and the role of pressure. J.Phys D: Appl Phys. 44(37): 3754041–5 (2011).
[29] 1. K. van Benthem, C. Elsaesser, J. Appl. Phys. **90**, 6156 (2001).
[30]. R. Astala, P.D. Bristowe, J. Phys: Condens. Mater. **14**, 13635 (2002).
[31]. J. Yamanaka, Mater. Trans. JIM **40**, 915 (1999)
[32]. B.S. Thomas, N.A. Marks, B.D. Begg, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **254**, 211 (2007).
[33] Bersuker G, Zeitzoff P, Brown G, Huff HR. Mater Today 2004; January:26.
[34] van Benthem K, Elsaesser C. J Appl Phys 2001;90:6156.
[35] Astala R, Bristowe PD. J Phys Cond Mater 2002;14:13635.
[36] Hashimoto S, Kindermann L, Poulsen FW, Mogensen M. J Alloys Comp 2005;397:245.
[37] Muta H, Kurosaki K, Yamanaka S. J Alloys Comp 2005;392:306.
[38] Ohly C, Hoffmann-Eifert S, Szot K, Waser R. J Eur Ceramic Soc 2001;21:1673.
[39] Henrich VE. Prog Surf Sci 1995;50:77.
[40] C. Miranda, M.E.V. Costa, M. Avdeev, A.L. Kholkin, J.L. Baptista, J. Europ. Ceram. Soc.**21**, 1303-1306 (2001).
[41] D. Nuzhnyy, S. Kamba, P. Kuzel, S. Veljko, V. Bovtun, M. Savinov, J. Petzelt, H. Amorin, M.E. Costa, A.L. Kholkin, Ph. Boullay, M. Adamczyk, Physical Review B **74**(13), 134105 (2006).
[42] C. Karthik, K.B.R. Varma, Influence of vanadium doping on the processing temperature and dielectric properties of barium bismuth niobiate ceramics, Materials Science and Engineering B 129 (2006) 245.
[43] Kaushik Das, C. Karthik, K.B.R. Varma, U. Ramamurty, Nano- and micro-indentation studies on lithium borate-barium bismuth niobate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 3793.
[44] D. Mohan, R. Prasad, and S. Banerjee, Effect of post sinter annealing on the dielectric constants of PMN and PFN, Ceramics Int. 27 (2001), pp. 243–246.
[45] F. Xia and X. Yao, Postsintering annealing induced extrinsic dielectric and piezoelectric responses in lead–zinc–niobate-based ferroelectric ceramics, J. Appl. Phys. 92(5) (2002), pp. 2709–2716.
[46] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, S.N. Popov, Ferroelectrics on the Oxygen-Octahedral Type with Layered Structure Sov. Phys. Solid State **3**, 651-655 (1961).
[47] E.C. Subbarao, A family of ferroelectric bismuth compounds, Journal of Physics and Chemistry of Solids **23**, 665-676 (1962).
[48] T. Tadashi, Ceramics Japan **40**, 586-597 (2005).
[49] R. Zachariasz, D. Bochenek, Arch. Metall. Mater. **54,** 895-903(2009).
[50] D. Bochenek, Ferroelectrics **417**, 41-45 (2011).
[51] M. Nanao, M. Hirose, T. Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys. **40,** 5727-5730 (2001).1164
[52] R.C. Turner, P.A. Fuierer, R.E. Newnham, T.R. Shrout, Appl. Acoustic, **41,** 299-312 (1994).
[53] R. Waser (ed.), *Nanotechnology*, Vol. 3, Wiley-VCH, Wienheim, 2008.
[54] R. Waser, M. Ano, *Nanoionics-based resistive switching memories*, Nature Mater. 6 (2007), pp. 833- 840.
[55] D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Steward, R.S. Williams, *The missing memristor found*, Nature 453 (2008), pp. 80-83.

[56] I.G. Meijer, *Who wins the non-volatile memory race?*, Science 319 (2008), pp. 1625-1626.
[57] P.W.M Blom, R.M. Wolf, J.F.M. Cillessen, M.P.C.M. Krijn, *Ferroelectric Schottky Diode*, Phys. Rev. Lett. 73 (1994), pp. 2107-2110.
[58] Y. Yu, R.N. Singh, Effect of composition and temperature on field-induced properties in the lead strontium zirconate titanate system, J. Appl. Phys. 88 (12) (2000) 15.
[59] G.H. Haertling, in: R.C. Buchanan (Ed.), Ceramics Materials for Electronics, Marcel Dekker, New York, 1991, , CH.3..
[60] N. Cereceda, B. Noheda, J.A. Gonzalo, Investigations of the character of the phase transitions in Nb-doped Zr rich PZT by pyroelectric and dielectric measurements, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (6) (1999) 1201.
[61] K. Uchino, Politico-engineering−politically–initiated engineering in piezoelectric devices, SOJ Mater. Sci. Eng. 1 (2013) 1–10.
[62] T. Wang, L. Jin, C. Li, Q. Hu, X. Wei, Relaxor ferroelectric BaTiO3–Bi(Mg2/3Nb1/3) O3 ceramics for energy storage application, J. Am. Ceram. Soc. 98 (2015) 559–566.
[63] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L.E. Cross, Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite, Phys. Rev. B 63 (2000) 014103.
[64] A.A. Bokov, Z.-G. Ye, Dielectric relaxation in relaxor ferroelectrics, J. Adv. Dielectr. 2 (2012) (1241010–1–24).
[65] C. Elisade, J. Ravez, Ferroelectric ceramics: defects and dielectrics relaxations, J. Mater. Chem. 11 (2001) 1957–1967.
[66] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic, London, 1971.
[67] G.H. Kwei, A.C. Lawson, S.J.L. Billinge, S.W. Cheong, Structures of the ferroelectric phases of barium titanate, J. Phys. Chem. 97 (1993) 2368.
[68] D. Berlincourt, H. Jaffe, Elastic and piezoelectric coefficients of single-crystal barium titanate, Phys. Rev. 111 (1958) 143.
[69] H. Kishi, Y. Mizuno, H. Chazono, Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors: past, present and future perspectives, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 42 (2003) 1.
[70] T. Takenaka, H. Nagata, Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2693e2700.
[71]. Reagor and V. Butko, Nature Mater. 4, 593 (2005).
[72] C. Rodenbuecher, S. Wicklein, R. Waser, and K. Szot, Appl. Phys. Lett. 102, 101603(2013).
[73] Y. Huang, H. Lu, H. Guo, L. Liu, M. He, Z. Chen, Y. Zhou, K. Zhao, K. Jin, and G. Yang, Chin. Sci. Bull. 51, 2035–2037 (2006).
[74]. K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, Nature 395(6703), 677–680 (1998)
[75]. H. Kawanaka, I. Hase, S. Toyama, Y. Nishihara, J. Phys. Soc. Jpn.68(9), 2890–2893 (1999)
[76]. K.I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura,Phys. Rev. B Condens. Matter 59(17), 11159–11162 (1999).
[77] Waste Water-Treatment Technologies and Recent Analytical Developments, ed. F. S. Garc´ıa Einschlag and L. Carlos,
InTech, 2013, DOI: 10.5772/3443 (open access).
[78] K. Pyrzy´nska and M. Trojanowicz, Crit. Rev. Anal. Chem., 1999, 29, 313–321.
[79] ´E. A. Souza-Silva, R. Jiang, A. Rodr´ıguez-Lafuente, E. Gionfriddo and J. Pawliszyn, Trends Anal. Chem., 2015,71, 224–235.
[80] S.F. Zakrzewski, Principles of Environmental Toxicology, American Chemical Society, Washington, 1991.
[81] B. Helena, R. Pardo, M. Vega, E. Barrado, J.M. Fernandez, L. Fernandez, Temporal

evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga river, Spain) by principal component analysis, Water Res. 34 (2000) 807–816.
[82] H.J. Chan, Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea, J. Hydrol. 253 (2001) 194–210.
[83] J.G. Dean, F.L. Bosqui, K.H. Lanouette, Removing heavy metals from waste water, Environ. Sci. Technol. 6 (1972) 518–522.
[84] C.L. Arthur, J. Pawliszyn, Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, Anal. Chem. 62 (1990) 2145–2148.
[85]. JiaW, Lu S (2014) Few-layered graphene oxides as superior adsorbents for the removal of Pb(II) ions from aqueous solutions. Korean J Chem Eng 31:1265–1270
[86]. World Health Organization (1996) Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva
[87]. Su S, Chen B, He M, Hu B (2014) Graphene oxide–silica composite coating hollow fiber solid phase microextraction online coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace heavy metals in environmental water samples. Talanta 123:1–9
[88]. Zhu X, Cui Y, Chang X, Wang H (2016) Selective solid-phase extraction and analysis of trace-level Cr(III), Fe(III), Pb(II), and Mn(II) ions in waste water using diethylenetriaminefunctionalized carbon nanotubes dispersed in graphene oxide colloids. Talanta 146:358–363
[89]. Aghagoli MJ, Shemirani F (2017) Hybrid nanosheets composed of molybdenum disulfide and reduced graphene oxide for enhanced solid phase extraction of Pb(II) and Ni(II). Microchim Acta 184: 237–244
[90] I. E. Barry, G. W. Ross, P. G.,R. Smith, and R. W. Eason, Fabrication of Ridge Waveguides in Lithium Niobate by Differential Etching Following Spatially Selective Domain Inversion. *Univ.Southampton ORC Paper.* **1717**, 1–5 (1999).
[91] J. L. Jackel, C. E. Rice, and J. J. Veselka, Proton exchange for high index waveguides in $LiNbO_3$. *Appl. Phys. Lett.* **41**, 607–608 (1982).
[92]. N. Niizeki, T. Yamada, and H. Toyoda, Growth Ridges, Etched Hillocks, and Crystal Structure of Lithium Niobate. *Jpn. J. Appl. Phys.* **6**, 318–327 (1967).
[93]. T. Volk, and M. W¨ohlecke, Lithium Niobate Defects, *Photorefraction and Ferroelectric Switching:Introduction*. Springer Series in Materials Science, 1–7 (2008).
[94]. R. S. Weis, and T. K. Gaylord, Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure. *Appl. Phys. A.* **37**, 191–203 (1985).