



e-mail: [Krystian.Roleder@us.edu.pl](mailto:Krystian.Roleder@us.edu.pl)

UNIwersytet ŚLĄSKI  
Instytut Fizyki im. A. Chełkowskiego  
ul. Uniwersytecka 4  
40-007 Katowice



Zakład Fizyki  
Ferroelektryków

tel.: +48 32 359 1478  
fax: +48 32 258 8431

## Recenzja dorobku naukowego i dydaktycznego dr inż. Ewy MARKIEWICZ kandydatki do stopnia naukowego doktora habilitowanego

Podstawowe dane o awansach zawodowych i naukowych:

- Uzyskanie tytułu magistra inżyniera elektronika: **Politechnika Wrocławska Wydział Elektroniki, Instytut Telekomunikacji i Akustyki, 1979**
- Uzyskanie stopnia naukowego doktora nauk technicznych w zakresie inżynierii materiałowej: **Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych Warszawa, 2006**

Nazwa Rady przeprowadzającej postępowanie w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego:

- **Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu**

Recenzja dorobku dr inż. Ewy Markiewicz została przygotowana na podstawie przygotowanej przez nią dokumentacji zawierającej następujących części:

- A. Kopia odpisu dyplomu doktorskiego z potwierdzeniem zgodności z oryginałem
- B. Autoreferat w języku polskim
- C. Autoreferat w języku angielskim
- D. Kopie artykułów wchodzących w skład osiągnięcia naukowego (9 publikacji)
- E. Oświadczenia współautorów
- F. Spis publikacji i dane bibliometryczne w języku polskim
- G. Spis publikacji i dane bibliometryczne w języku angielskim
- H. Pozostałe informacje o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy z instytucjami, organizacjami i towarzystwami naukowymi w kraju i za granicą oraz działalności popularyzującej naukę.

Wypełniając zapisy ustawy, a w szczególności art.16, który stanowi, że „Do przewodu habilitacyjnego może być dopuszczona osoba, która posiada stopień naukowy doktora i uzyskała znaczny dorobek naukowy lub artystyczny a ponadto przedstawiła rozprawę habilitacyjną” i art.17.1 mówiący, że „Rozprawa habilitacyjna powinna stanowić znaczny wkład autora w rozwój określonej dyscypliny naukowej lub artystycznej” oraz art.17.2 stanowiący, że „Rozprawę habilitacyjną może stanowić powstałe po uzyskaniu stopnia doktora dzieło, opublikowane w całości lub zasadniczej części, albo jednotematyczny cykl publikacji” stwierdzam, iż mgr inż. Ewa Markiewicz przedstawiła rozprawę habilitacyjną w postaci cyklu 9 publikacji.

Z przedstawionej dokumentacji wynika, że działalność dydaktyczna i organizacyjna, liczba ustnych wystąpień konferencyjnych i prezentacji plakatów konferencyjnych, pełnienie funkcji promotora pomocniczego, współpraca naukowo-badawcza z instytucjami zagranicznymi, staże zagraniczne, zaangażowanie w organizacji konferencji, udział w naukowych projektach krajowych i zagranicznych, pełnienie roli recenzenta w czasopiśmie naukowych, wykonywanie ekspertyz naukowych dla przedsiębiorców przekonuje, że dr inż. Ewa Markiewicz

jest osobą posiadającą wszelkie umiejętności niezbędne do wypełniania obowiązków zawodowych, którym powinna podołać osoba posiadająca stopień doktora habilitowanego. Jej umiejętności w zakresie technologii otrzymywania nowych materiałów do badań, stosowanie różnych technik pomiarowych oraz umiejętność budowy układów pomiarowych spełnia kryteria stawiane potocznie zwanemu *samodzielnemu* pracownikowi nauki.

W niniejszej recenzji nie koncentruję się na ocenie dorobku naukowego w oparciu o dane typu liczba publikacji, liczba cytowań, współczynnik h itp. Skądinąd dane te dla dr inż. Markiewicz np. w bazie Web of Science nie budzą zastrzeżeń. Recenzję opieram na komentarzach do poszczególnych publikacji stanowiących podstawę awansu i ich – jak to określa ustawa – „znacznego wkładu w rozwój określonej dyscypliny naukowej”.

### **Publikacja [H1]**

**E. Markiewicz**, B. Hilczer, M. Błaszyk, A. Pietraszko, E. Talik,

*Dielectric properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics obtained from mechanochemically synthesized nanopowders*

Journal of Electroceramics, 27(2011)154-161

Praca dotyczy wytworzenia najintensywniej badanego multiferroika BiFeO<sub>3</sub> nie często stosowaną w przypadku tlenkowych perowskitów metodą wysokoenergetycznej aktywacji mechano-chemicznej. Ukazuje ona możliwość uzyskania bardzo wysokich wartości przenikalności elektrycznej, rzędu kilkuset tysięcy, ale w zakresie niskich częstotliwości. Stwierdzenie dwufazowości otrzymanego materiału, zawierającego podstrukturę Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>, nie do końca przekonuje o proponowanym mechanizmie występowania wspomnianych wysokich wartości przenikalności. Bowiem energia aktywacji procesów przewodności elektrycznej rzędu 0.5-1 eV, niezależnie od obserwowanych relaksacji, wskazuje na główną rolę defektów punktowych (głównie tlenowych) w odpowiedzi dielektrycznej. A wkład do olbrzymich wartości przenikalności w zakresie niskich częstotliwości, rzędu kilku Hz, może pochodzić zarówno od przeskokowego mechanizmu przewodności wskutek występowania w sieci jonów żelaza różnej wartościowości Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, jak i od złącz między granicami ziaren oraz od złącz (o niskiej pojemności) metal-powierzchnia próbki. Istotny wkład tej pracy postrzegałbym jednak w zastosowaniu nowej technologii otrzymywania BiFeO<sub>3</sub>.

### **Publikacja [H2]**

K. Chybczyńska, **E. Markiewicz**, M. Błaszyk, B. Hilczer, B. Andrzejewski,

*Dielectric response and electric conductivity of ceramics obtained from BiFeO<sub>3</sub> synthesized by microwave hydrothermal method*

Journal of Alloys and Compounds, 671(2016)493-501

Głównym osiągnięciem tej pracy jest zauważenie tzw. *size effect* w przypadku BiFeO<sub>3</sub>, czyli stwierdzenie zależności właściwości fizycznych od rozmiaru krystalitów. W tym przypadku zjawisko to dotyczyło badania wpływu wielkości ziaren BiFeO<sub>3</sub> otrzymanego inną niż poprzednio metodą, tj. metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalowo. Grubość krystalitów o kształcie płatków róż była kontrolowana poprzez wprowadzenie polimeru PEG2000. Oprócz otrzymania ciekawego habitu krystalitów, istotnym osiągnięciem było zaobserwowanie, tak jak w poprzedniej publikacji o ceramikach wytwarzanych z nanoproszków, trzech procesów relaksacyjnych o podobnych energiach aktywacji. Przy czym najciekawszą interpretacją było przyporządkowanie wysokiej energii aktywacji, rzędu 1.7 eV, przypisanej oddziaływaniom luk tlenowych wewnątrz ferroelektrycznych/ferroelastycznych ścian domenowych w ziarnach o rozmiarze 160nm i 260nm, przy zastosowaniu prawa skalowania Kittel'a opisującego zależność odległości  $\mu$  między ścianami domenowymi a grubością  $d$  próbki:  $\mu^2 \sim d$ , obowiązującą w zakresie zmian  $d$  o sześć rzędów.



### Publikacja [H3]

**E. Markiewicz**, B. Andrzejewski, B. Hilczer, M. Balcerzak, A. Pietraszko, M. Jurczyk, P. Kuświk,

*Dielectric and magnetic properties of  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$  ceramics prepared by high energy mechanochemical technique*

Journal of Electroceramics, 35(2015)33-44

(b)

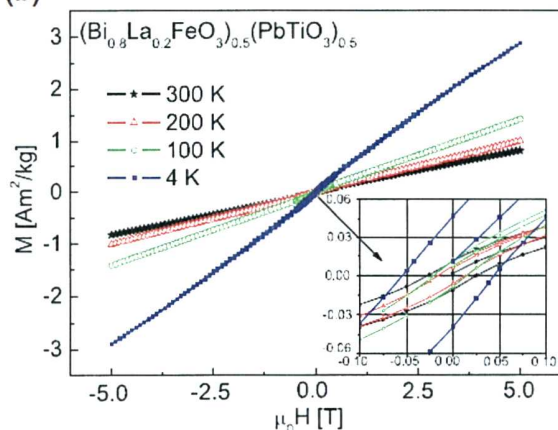


Fig. 12 Magnetization  $M(H)$  versus magnetic field measured for  $(\text{BiFeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$  (a) and  $(\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$  (b) at temperatures of 300, 200, 100 and 4 K

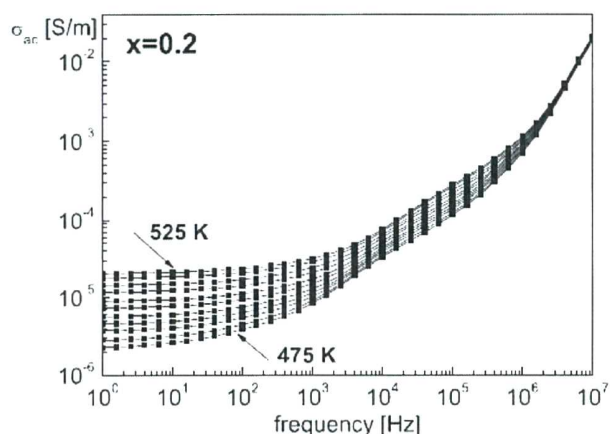


Fig. 10 Frequency dependence of ac conductivity  $\sigma_{ac}$  at constant temperatures in the range from 475 to 525 K for  $(\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$  ceramics

Oprócz zastosowania kolejnej nietradycyjnej technologii otrzymywania ceramik, publikacja zawiera bardzo ciekawy wynik eksperymentalny (*niebieskie* pętle histerezy na rysunku z lewej strony) związany ze współistnieniem w szerokim zakresie temperatur lokalnych właściwości ferromagnetycznych, będących wynikiem nieskompensowania spinowych cyklod z uprządkowaniem antyferromagnetycznym. Choć w pracy mówi się o multiferroiku, nie były przeprowadzone badania właściwości ferroelektrycznych, poza przywołaniem pojęcia obszarów polarnych.

Rysunek obok nie przekonuje do występowania polarnych relaksacji. Raczej jest przykładem powszechności występowania złączeń elektroda-powierzchnia próbki, niekoniecznie związanych z istnieniem ładunku przestrzennego. Charakterystyczna wypukłość na zależności przewodnictwa właściwego w funkcji częstotliwości występuje w zakresie kHz, a zależność od temperatury jak ta widoczna obok, jest obserwowana niezależnie od rodzaju badanego materiału.

Choć komplikacja chemicznego składu badanych próbek raczej oddala od precyzyjnej interpretacji mechanizmów fizycznych, w tym przypadku jest ona bardziej prawdopodobna. Z jednej strony bowiem obecność La w podsieci Bi powinna zapewnić obojętność elektryczną próbki, z drugiej strony  $\text{PbTiO}_3$  jest ferroelektrykiem do  $490^\circ\text{C}$  o dużej wartości polaryzacji spontanicznej i prostej symetrii tetragonalnej. Te dwie właściwości intuicyjnie pozwalają oczekiwać ciekawych zachowań multiferroicznych.

Otrzymanie tej nanoceramiki bez faz obcych i sterowanie jej symetrią poprzez zmianę zawartości La jest niewątpliwie ciekawym osiągnięciem technologicznym, z perspektywą otrzymania funkcjonalnego multiferroika.

## Publikacja [H4]

**E. Markiewicz**, B. Hilczar, M. Balcerzak, M. Jurczyk

*Conductivity of  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$  ceramics obtained from mechanosynthesized nanopowders*

*Acta Physica Polonica A*, 126(2014)971-974

Praca ta jest niejako kontynuacją badań związku z pracy [H3]. Głównie dotyczy temperaturowych zależności przewodności elektrycznej w szerokim zakresie częstości, od 10 mHz do 1 MHz, z punktu widzenia przewodności w objętości ziaren i granic międzyziarnowych. Wpływ na przewodność w niskich częstościach, do 1 kHz, przypisano granicom między ziarnowym. Przejrzysta dyskusja o rodzajach pojawiających się w wyniku domieszkowania La defektów punktowych oraz rzetelnie prezentowane wyniki eksperymentalnych są dużą zaletą tej publikacji. Wyniki wydają się potwierdzać anomalie właściwości fizycznych dla zawartości La, określanej przez  $x=0.18$ , obserwowane w badaniach ramanowskiego rozpraszania światła i przypisane istnieniu granicy morfotropowej. Nie sądzę, by użycie tej nazwy było właściwe. Granice morfotropowa to obszar drastycznych zmian właściwości fizycznych przy małych zmianach domieszki (wartości  $x$ ). Choć współlistnienie faz o różnej symetrii jest cechą granic morfotropowych, to nie jest warunek wystarczający do używania tej nazwy.

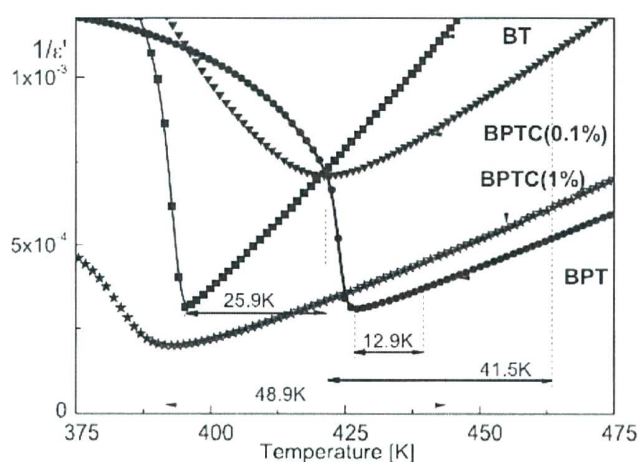
W przypadku tej publikacji nie potrafię jednak pozbyć się wrażenia, że przedstawione skrupulatnie dane eksperymentalne pokazują, że w zakresie niskich częstości o przewodności decyduje złącze elektroda-powierzchnia, a nie granice międzyziarnowe. Tę kwestię rozstrzygnąć mogłyby badania przewodności metodą czteropunktową, która pozwala ominąć wpływ obszarów przyelektrodowych. Niewątpliwie praca dostarcza jednak cennych wyników z rzetelnie przeprowadzonych badań w zakresie niskich częstości. Sprawa interpretacji zjawisk z nimi związanych wymaga chyba jeszcze innych badań, np. badań przewodności dla różnych elektrod i spektroskopii XPS charakteryzującej stan powierzchni po działaniach pól elektrycznych stało- i zmiennie-prądowych.

## Publikacja [H5]

**E. Markiewicz**, R. Bujakiewicz-Korońska, D. Majda, L. Vasylechko, A. Kalvane, M. Matczak,

*Effect of cobalt doping on the dielectric response of  $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$  ceramics*

*Journal of Electroceramics*, 32(2014)92-101



**Fig. 9** Deviation degree  $\Delta T_m$  from the Curie-Weiss law at the frequency of 100 kHz obtained for BT, BPT, BPTC(0.1 %) and BPTC(1 %) ceramics

zrozumienia mechanizmów przejść fazowych w ferroelektrykach i antyferroelektrykach. Tego typu badania mieszczą się w istotnym nurcie obecnych badań w dziedzinie fizyki przejść fazowych w perowskitach  $\text{ABO}_3$ .

(\*) E.K.H. Salje, X. Ding and O. Atkas, *Phys. Stat. Sol. B* 251, 2061 (2014).

To chyba najciekawsza i najważniejsza publikacja dr Ewy Markiewicz. Od kilku lat sprawa mechanizmów przejść fazowych w  $\text{BaTiO}_3$  jest intensywnie badana i dyskutowana. Chodzi tu głównie o zakres temperatur powyżej  $T_c$ , w którym właściwości – z racji otrzymywania kryształów wysokiej jakości – daleko odbiegają od uznanych za dobrze poznane. Chodzi w pewnym sensie o stan współlistnienia faz, a ściślej mówiąc o stan szkła domenowego (\*), poprzedzającego przejście fazowe do stanu ferroelektrycznego. Charakterystyczną i najprostszą cechą tego stanu jest nie spełnienie się prawa Curie-Weissa, tak jak to ma miejsce w badanych przez dr Markiewicz próbkach ceramicznych, niezależnie od stosowanego domieszkowania jonami kobaltu. Uważam ten wynik za istotny wkład do



Jednakże sceptycznie odniósłbym się do postulowania występowania właściwości relaksorowych w niskim zakresie temperatur. Prezentowane zależności  $\epsilon'(f)$  i  $\epsilon''(f)$  świadczą raczej o dyspersji dielektrycznej będącej wynikiem ruchów ścian domenowych pod działaniem zmiennych pól elektrycznych.

#### **Publikacja [H6]**

M. Olszowy, **E. Markiewicz**, Cz. Pawlaczyk, J. Kułek, E. Nogas-Ćwikiel

*Pyroelectric and dielectric properties of lead lanthanum zirconate titanate ( $Pb_{0.92}La_{0.08}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$  P(VDF/TFE)(0.98/0.02) nanocomposites*

Journal of Electroceramics, 23(2009)94-101

Jednym z powodów badań materiałów strukturalnie nieuporządkowanych są ich właściwości elektromechaniczne i piroelektryczne. Z tego punktu widzenia próbuje się najlepsze ferroelektryczne piezoelektryki, jak PZT, wprowadzać do sieci polimerowych, by uniknąć np. tzw. procesów starzenia (ruchów ścian domenowych, depolaryzacji itp.). Takim materiałem jest badany w tej publikacji nanokompozyt PLZTP(VDF/TFE). Istotą jest więc w zasadzie otrzymanie materiału technologicznie ciekawego, o dobrych właściwościach piroelektrycznych. Wybór  $Pb_{0.92}La_{0.08}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$  jest trafny, choć dziwi ciągle fakt, że nie wprowadza się do polimerów związku  $Pb_0(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ , z granicy morfotropowej w PZT, o znacznie lepszych właściwościach piezoelektrycznych i tym samym piroelektrycznych. W ferroelektrykach bowiem zjawisko piroelektryczne wtórne jest o wiele silniejsze od pierwotnego (w pracy nie stosuje takiego rozróżnienia mierząc efekt całkowity) i zależy właśnie od wartości współczynników piezoelektrycznych.

Praca ma więc znaczenie głównie aplikacyjne i niewątpliwie dotyczy związków uznanych za obiecujące z punktu widzenia budowy urządzeń od odzyskiwania energii (tj. zamiany ciepła na energię elektryczną). Trzeba dodać, że chodzi tu o związki o bardzo dużym nieporządku fazowym (strukturalnym).

#### **Publikacja [H7]**

M. Olszowy, **E. Markiewicz**, Cz. Pawlaczyk, E. Nogas-Ćwikiel

*Dielectric response of PVC polymer loaded with  $Ba_{0.3}Na_{0.7}Ti_{0.3}Nb_{0.7}O_3$  ceramic powder*

Phase Transitions, 81(2008)1099-1106

Publikacja zawiera badania materiału nie zawierającego dość powszechnie występującego w perowskitach ołowiu i jest próba uzyskania lepszych od dotychczas stosowanych materiałów kompozytowych do wykorzystania w elektronice opakowaniowej. Dotychczas stosowane materiały, jak np. politetrafluoroetylen (PTFE)/ $Sr_2Ce_2Ti_5O_{16}$  lub PTFE/ $Bi_{3/2}ZnNb_{3/2}O_7$  (BZN), posiadały dużą porowatość i łatwość absorbowania wody. Osiągnięciem tej pracy byłaby zatem lepsza technologia otrzymania kompozytów PET/PPS/BT o mniejszych stratach dielektrycznych. Wynika to z faktu, że ziarna wypełniacza (ceramiki) pokryte są warstwą o właściwościach izolujących.

#### **Publikacja [H8]**

Cz. Pawlaczyk, M. Olszowy, **E. Markiewicz**, E. Nogas-Ćwikiel, J. Kułek

*Dielectric behaviour and pyroelectricity in SBN70-PCV composites*

Phase Transitions, 80(2007)177-183

Podobnie jak poprzednia, publikacja ta dotyczy badań materiałowych, których celem jest uzyskanie jak najlepszych właściwości piroelektrycznych. Badany kompozyt 0-3 w postaci proszku ceramicznego  $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Nb_2O_6$  (SBN70) i polimeru PVC potwierdził, że mniejsza zawartość SBN70 w polimerze pozwala uzyskać znacznie lepsze właściwości piroelektryczne od kompozytów z dużą zawartością ferroelektrycznego  $BaTiO_3$ . Tego typu materiały są kandydatami do czujników i aktuatorów. Poszukiwania tego typu materiałów są uzasadnione z jednego punktu widzenia.

Pozwalają one w dużym stopniu wyeliminować zmiany właściwości „czystych ferroelektryków” w funkcji czasu jaki minął od ich wyprodukowania.

#### **Publikacja [H9]**

M. Konieczna, E. Markiewicz, J. Jurga

*Dielectric properties of polyethylene terephthalate/polyphenylene sulfide/barium titanate nanocomposite for application in electronic industry*

Polymer Engineering & Science, 50(2010)1613-1619

To jeszcze jedna publikacja dotycząca uzyskania atrakcyjnych materiałów typu PET/PPS/BT do elektroniki opakowaniowej. Z punktu widzenia badań podstawowych bardzo ciekawym wynikiem jest przypisanie energii aktywacji rzędu 0.03eV ruchom orientacyjnym grup polarnych w fazie amorficznej polimeru. Tak niskie energie aktywacji świadczą o oddziaływaniach dalekiego zasięgu, a to oznacza, że wprowadzenie BaTiO<sub>3</sub> wzmacnia kooperatywny charakter orientacyjnych ruchów dipoli. Dowodzi to, że wprowadzenie BaTiO<sub>3</sub> może sterować tymi procesami pod kątem uzyskania pożądanych właściwości nanokompozytów, tj. niskich i niezależnych od częstości stratach dielektrycznych oraz stabilnych wartości przenikalności dielektrycznej.

#### **Résumé**

Dokonana powyżej ocena publikacji wybranych przez dr inż. Ewę Markiewicz, jako podstawa kolejnego awansu naukowego pokazuje, że nie zawierają one spektakularnych hipotez naukowych z zakresu badań podstawowych. Przypisany cyklowi publikacji tytuł „*Wpływ nieporządku strukturalnego na własności dielektryczne perowskitów tlenkowych i wielofazowych układów polimerowych*” wydaje się sugerować badania najpierw tego nieporządku, a potem jego wpływ na właściwości dielektryczne. Tymczasem w dużym stopniu celem badań dr inż. Markiewicz jest otrzymywanie jak najlepszych materiałów do zastosowań praktycznych i to materiałów, w których nieporządek nie jest rozumiany jako wynik skomplikowanych oddziaływań bliskiego lub dalekiego zasięgu w sieci krystalicznej, lecz wynika z zasady łączenia związków o zupełnie różnej strukturze i właściwościach polarnych. *Znaczny wkład autora w rozwój określonej dyscypliny naukowej* upatruję w opracowaniu nowych technologii nowych związków, potencjalnie atrakcyjnych aplikacyjnie materiałów, przy wykorzystaniu ich dobrze poznanych właściwości fizycznych, takich jak właściwości ferroelektryczne, magnetyczne, piroelektryczne i magnetyczne. Przykładem może być wytwarzanie nanoceramik, w których rozmiar ziaren jest uzależniony od długości modulacji spinowej cykloidy w BiFeO<sub>3</sub> (*coherence length of cycloidal spin modulation*). Z tego punktu widzenia stosowane przez dr inż. Ewę Markiewicz badania głównie relaksacji dielektrycznej, zespolonej przewodności elektrycznej czy czasów relaksacji, okazały się niezwykle efektywne w określaniu wpływu skomplikowanej budowy ceramiki i kompozytów na jakość i stabilność właściwości dielektrycznych.

Podsumowując ocenę dorobku naukowego, działalności dydaktycznej i organizacyjnej, a także biorąc pod uwagę ogromne doświadczenie w nowych technologiach nowych materiałów, w budowie układów pomiarowych, w prowadzeniu badań eksperymentalnych przy wykorzystaniu różnych technik pomiarowych oraz duże doświadczenie w działalności naukowo-badawczej, **uważam, że dr inż. Ewa Markiewicz spełnia warunki stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora habilitowanego** określone w obowiązującej ustawie o stopniach naukowych.

prof. dr hab. Krystian Roleder  
Instytut Fizyki  
Uniwersytet Śląski w Katowicach

Katowice, 3 lutego 2017