

**Recenzja**  
**rozprawy habilitacyjnej oraz pozostałego dorobku naukowego**  
**dr inż. Ewy Markiewicz**

Pani Ewa Markiewicz jest absolwentką Wydziału Elektroniki Politechniki Wrocławskiej. Tytuł zawodowy magistra inżyniera elektronika uzyskała w 1979 r. a stopień naukowy doktora nauk technicznych w 2006 r. w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie na podstawie rozprawy „*Własności elastyczne, piezoelektryczne i dielektryczne tlenoboranu gadolinowo-wapniowego*”, przygotowanej pod kierunkiem doc. dr. hab. Czesława Pawlaczyka. Cały opublikowany dorobek naukowy kandydatki składa się z 48 artykułów naukowych notowanych w bazie Journal Citation Reports (JCR), 8 artykułów spoza bazy JCR i 1 rozdziału w monografii „*Polypropylene*” (aut. E. Markiewicz, D. Paukšta, S. Borysiak). Z tego dorobku 18 prac (notowanych w bazie JCR) i 7 (spoza bazy JCR) opublikowanych zostało przed uzyskaniem stopnia doktora. Do rozprawy habilitacyjnej wybranych zostało 9 prac opublikowanych w latach 2007-2016. Łączna liczba cytowań na dzień 11.08.2016 wg Web of Science wynosi 241 (bez autocytowań 215). Wymieniony dorobek publikacyjny jest wynikiem pracy naukowej ostatnich dwóch dekad. W 2000 r. p. Ewa Markiewicz została zatrudniona w Instytucie Fizyki Molekularnej (IFM) PAN w Poznaniu na stanowisku technicznym a wcześniej pracowała na stanowisku specjalisty konstruktora w firmie elektroakustycznej TONSIL we Wrześni. Pierwszy etap zatrudnienia w IFM PAN polegał na współpracy z Zakładem Ferroelektryków w zakresie opracowywania kompozytów piezoelektrycznych oraz zastosowania detektorów piroelektrycznych na foliach piezopolimerowych w urządzeniach kontroli. Cechą charakterystyczną dorobku naukowego habilitantki jest to, że wszystkie prace są współautorskie, co jest oczywiście naturalne w przypadku zaawansowanych badań eksperymentalnych. Pragnę tu od razu dodać, że dokumentacja zawiera rzetelną ocenę własnego wkładu habilitantki w całość dorobku jak i wymagane oświadczenia współautorów wszystkich wspólnych prac wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej.

Osiągnięcia naukowe habilitantki przedstawione zostały w rozprawie habilitacyjnej pt. „**Wpływ nieporządku strukturalnego na własności dielektryczne perowskitów tlenkowych i wielofazowych układów polimerowych**”. Głównym celem cyklu prac rozprawy był pomiar oraz analiza częstotliwościowych i temperaturowych charakterystyk niesamoistnej (ang. *extrinsic*) składowej efektywnej przenikalności elektrycznej materiałów wymienionych w jej tytule. Ponieważ składowa ta odzwierciedla wpływ nieporządku strukturalnego (wynikającego np. z obecności defektów punktowych, granic domenowych, ziaren lub krystalitów czy też ładunku przestrzennego na granicach ziaren i krystalitów, itp.), dodatkowym celem była identyfikacja źródeł nieporządku w badanych materiałach na podstawie wyników eksperymentalnych, otrzymywanych metodą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej.

## A. Ocena dorobku habilitacyjnego

Recenzowana rozprawa habilitacyjna składa się z cyklu 9 prac opublikowanych w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej (w Journal of Electroceramics – prace [H1, H3, H5, H6], w Phase Transitions – [H7, H8], w Journal of Alloys and Compounds – [H2], w Polymer Engineering & Science – [[H9], i w Acta Physica Polonica A – [H4]). Łączny Impact Factor prac wliczanych do rozprawy IF=12.119. Wszystkie prace poświęcone są analizie wpływu nieporządku strukturalnego w złożonych materiałach (ang. *complex systems*) na ich temperaturowo zależną odpowiedź dielektryczną. Rezultaty badań są wynikiem pracy zespołowej, uważam jednak, że wkład dr inż. Ewy Markiewicz jest oryginalny i znaczący. Sama ocenia swój wkład w prace rozprawy jako mieszczący się w przedziale od 40% do 70%.

Przedstawiony w rozprawie kierunek badań jest interesujący i ważny nie tylko ze względów poznawczych, ale przede wszystkim ze względów aplikacyjnych. Znajomość częstotliwościowo-temperaturowych własności elektrycznych materiałów funkcyjnych (multiferroików o strukturze perowkitu i materiałów wielofazowych) określa bowiem ich przydatność w nowoczesnej elektronice. W celu realizacji postawionych sobie zadań habilitantka współpracowała nie tylko z ośrodkami krajowymi: Instytutem Technologii i Mechatroniki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, Instytutem Fizyki Uniwersytetu Zielonogórskiego oraz Instytutem Technologii Materiałów Politechniki Poznańskiej ale również z zagranicznymi: Instytutem Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu w Rydze, Instytutem Fizyki Ciała Stałego Ukraińskiej Narodowej Akademii Nauk we Lwowie, Instytutem Józefa Stefana w Lublanie, Instytutem Fizyki Akademii Nauk Republiki Czeskiej w Pradze oraz z Forschungszentrum w Juelich (Niemcy).

Wybór materiałów wynikał z ich potencjalnych własności aplikacyjnych:

- zainteresowanie  $\text{BiFeO}_3$  wynikało z poszukiwania multiferroika do zastosowania w pamięciach elektronicznych (prace [H1, H2]);
- modyfikacje materiału  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$  miały na celu poprawę efektu magnetoelektrycznego (prace [H3, H4]);
- próby zmodyfikowania własności dielektrycznych  $\text{BaTiO}_3$  poprzez wprowadzenie nieporządku domieszkowaniem jonami  $\text{Pb}^{2+}$  oraz  $\text{Co}^{3+}$  wynikały z popularności tej ceramiki w elektronice (praca [H5]);
- badania materiałów kompozytowych z zastosowaniem polimerów P(VDF/TFE), PCV, PET i PPS (prace [H6-H9]) pokazały możliwość dobierania ich własności dielektrycznych i kształtów do konkretnych potrzeb.

Z treści dość obszernego i bardzo technicznego Autoreferatu (niestety, również chaotycznie napisanego) wynika, że w dorobku naukowym dr inż. Ewy Markiewicz wyróżnić można jej dwa główne osiągnięcia, a mianowicie techniczne, polegające na:

- optymalizacji warunków syntezy mechano-fizycznej i otrzymania tą metodą proszków  $\text{BiFeO}_3$ ,  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$ ;
- zaprojektowaniu trójfazowego kompozytu z matrycą w postaci mieszaniny polimerów i ferroelektrycznego wypełniacza o małych stratach dielektrycznych w zakresie częstotliwości 100Hz–1GHz ze wskazaniem jego zastosowań w elektro-



nice opakowaniowej (np. do obudowy elementów elektronicznych, pokrycia kabli, podłoża sensorów fal akustycznych, itp.);

- optymalizacji składu kompozytów polimer-relaksor i otrzymanie materiałów o dobrych własnościach piroelektrycznych,

oraz fizyczne, polegające na:

- zidentyfikowaniu tzw. samoistnych (ang. *intrinsic*) i niesamoistnych (ang. *extrinsic*) składowych efektywnej odpowiedzi dielektrycznej w ceramikach wytworzonych z proszków  $\text{BiFeO}_3$  i  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$ ;
- wykryciu stanu relaksorowego w stałych roztworach multiferroika i ferroelektryka o dużej polaryzowalności sieci o strukturze perowskitu;
- analizie odpowiedzi dielektrycznej wynikającej z losowego rozkładu domieszek  $\text{Pb}^{2+}$  w położeniach A i  $\text{Co}^{3+}$  w położeniach B sieci perowskitowej  $\text{ABO}_3$  ferroelektryka  $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3:0.1$  i 1% wag.  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ;
- odkryciu oddziaływań pomiędzy lukami tlenowymi a ścianami domen ferroelektrycznych w nanokrystalitach multiferroelektryka  $\text{BiFeO}_3$  przy braku efektu rozmiarowego.

Nie umniejszając wagi osiągnięć technicznych habilitantki, chciałabym jednak mocniej podkreślić rolę jej rezultatów w zakresie badań i analizy samego zjawiska fizycznego jakim jest *niedebye'owska* (nazywana również *anomalną*) odpowiedź dielektryczna układów o nieporządku strukturalnym. Takie badania i wnioski z nich wynikające stanowią dobrą podstawę do weryfikacji już istniejących stochastycznych modeli anomalnej dynamiki układów złożonych, dlatego, patrząc z teoretycznego punktu widzenia, uważam ten aspekt badań dr inż. Ewy Markiewicz za jej główne i ważne osiągnięcie. Przeprowadzone przez nią badania częstotliwościowo-temperaturowych własności elektrycznych perowskitów i wielofazowych układów polimerowych doprowadziły do identyfikacji czynnika losowego oraz oceny jego wpływu na widma spektroskopowe każdego z badanych materiałów. Takie rezultaty mogą zostać wykorzystane w teoretycznych rozważaniach na temat powszechności występowania niedebye'owskich odpowiedzi dielektrycznych rzeczywistych materiałów, charakteryzującej się „uniwersalnymi” cechami w postaci potęgowych (o ułamkowych wykładnikach) zależności ich przenikalności elektrycznej od częstotliwości.

Do najważniejszych rezultatów naukowych dr inż. Ewy Markiewicz zaliczam badania prowadzące do wykrycia stanu *relaksorowego* w ceramikach:  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3)_{0.5}(\text{PbTiO}_3)_{0.5}$  [H3,H4],  $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$  domieszkowanej jonami kobaltu  $\text{Co}^{3+}$  [H5],  $(\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$  [H6],  $\text{Ba}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$  [H7] i  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$  [H8]. Badania tych materiałów pokazały, że nieporządek strukturalny wynika z losowego rozmieszczenia jonów matrycy i jonów domieszek w pozycjach A oraz B sieci perowskitu  $\text{ABO}_3$ . Losowość położenia jonów, gdy występuje różnica wartościowości pomiędzy jonem domieszki i jonem matrycy, prowadzi do powstania przypadkowych pól elektrycznych. Z kolei różnica ich promieni jest przyczyną występowania przypadkowych pól naprężeń mechanicznych. Oba te efekty powodują pojawianie się w sieci o dużej polaryzowalności nanoobszarów polarnych (NOP) oraz luk tlenowych zapewniających elektryczną neutralność związku. W konsekwencji, w temperaturowych charakterystykach rzeczywistej i urojonej części przenikalności elektrycznej tych materiałów pojawia się *anomalna relaksorowa* polegająca na tym, że w przeciwieństwie do analogicznych charakterystyk ferroelektryków, silna dyspersyjna anomalia dielektryczna nie jest związana z przemianą strukturalną a często-

tliwościowa zależność rzeczywistej i urojonej części przenikalności elektrycznej występuje odpowiednio poniżej i powyżej charakterystycznej temperatury  $T_{\max}$ . Szczegółowa analiza anomalii relaksorowej ceramiek, wykorzystująca wyniki badań klasycznych relaksorów, pozwoliła wyznaczyć zakresy częstotliwości, w których dominujący wkład do absorpcji dielektrycznej wnoszą fluktuacje granic nanoobszarów polarnych (NOP) oraz reorientacje dipoli pomiędzy dozwolonymi w nich kierunkami. W tym miejscu muszę zauważyć, że w pracach [H1-H9] nie znalazłam zależności potęgowych (3) i (4) wymienionych w Autoreferacie jako wynik analizy danych eksperymentalnych. Szkoda, że habilitantka lakonicznym, jednozdaniowym stwierdzeniem skwitowała te potęgowe prawa w oryginalnych pracach i nie pokusiła się o wyznaczenie wykładników potęgowych w przypadku swoich badań. Mimo uznania dla ogromnej pracy wykonanej przez dr inż. Ewę Markiewicz: wykrycie anomalii relaksorowej, analiza dynamiki nanoobszarów polarnych, ocena wpływu luk tlenowych na własności dielektryczne ceramiek, badanie przewodnictwa elektrycznego w zakresie wysokich temperatur, ocena wpływu obecności ziaren/krystalitów oraz ich granic na własności dielektryczne ceramiek, ocena wpływu nieuporządkowania sieci na strukturalne przemiany fazowe, ocena wpływu zawartości ceramiki na wielkość strat dielektrycznych kompozytów oraz na dynamikę procesów relaksacyjnych w matrycy polimerowej, wyznaczenie własności piroelektrycznych kompozytów, nie podoba mi się powtarzanie we wszystkich pracach tego samego schematu analizy danych eksperymentalnych. Uważam, że wyjście poza utarty schemat pozwoliłoby na wykorzystanie zebranych danych do dokładniejszej analizy zjawisk relaksacyjnych. Z teoretycznego punktu widzenia, zapisanie np. odpowiedzi dielektrycznej materiału w postaci sumy dwóch funkcji Cole'a-Cole'a (patrz wzór (10) w Autoreferacie lub praca [H1]) niewiele wnosi do rozumienia dielektrycznych procesów relaksacyjnych. Nie podoba mi się również zbyt inżynierskie, a nawet niepoprawne matematycznie podejście do graficznego przedstawiania temperaturowej zależności przewodnictwa w postaci prawa Arrheniusa (wyjątek stanowi przedstawienie tego prawa w pracy [H5]). Powyższe uwagi krytyczne nie wpływają jednak na moją pozytywną ocenę przedstawionej rozprawy.

## **B. Ocena pozostałego dorobku naukowego**

Pozostały dorobek naukowy habilitantki, przedstawiony w Załączniku Z-6, koncentruje się również wokół metod badawczych szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej mających na celu głównie optymalizację parametrów pod kątem zastosowań badanych materiałów. Prace stanowiące „pozostały dorobek” poświęcone są wyznaczaniu temperaturowo zależnych odpowiedzi dielektrycznych kryształów, ceramiek, polimerów i kompozytów a analiza wyników eksperymentalnych powtarza schemat zaprezentowany w pracach włączonych do rozprawy habilitacyjnej. Na podkreślenie jednak zasługuje poszerzenie tematyki badań. Oprócz badań własności dielektrycznych wymienionych materiałów, dr inż. Ewa Markiewicz bada także ich własności akustyczne [2,7,13, 4 spoza bazy JCR, rozdział w monografii] i piezoelektryczne [3,6,17,18,25,7 spoza bazy JCR]. W tym nurcie działalności wymienić należy opracowanie przez habilitantkę oryginalnej metody pomiaru prędkości dźwięku w elektroaktywnych ceramikach, foliach polimerowych i kompozytach. Nowością tej metody jest możliwość jej zastosowania w przypadku gdy długość fali akustycznej jest dużo większa od parametrów (grubości) próbki. Ciekawą część badań stanowią zaprezentowane modyfikacje własności dielektrycznych i akustycznych biomateriałów w tym celulozy bakteryjnej [13, 4 spoza bazy JCR], przeznaczonej do formowania membran głośnikowych, czy też kompozytów złożonych z polipropylenu PP i celulozy uzyskanej z roślin [rozdział monografii]. Zainteresowanie tymi kompozytami wynikało z możliwości ich zastosowania w budowie ekranów dźwiękochłonnych oraz w



przemysle samochodowym do wytwarzania elementów wyciszających dźwięk. W zakresie badań własności piezoelektrycznych habilitantka opracowała metodę wyznaczania współczynników sprężystości i piezoelektrycznych dla folii PVDF i P(VDF/TrFE) oraz metodę dopasowywania częstotliwości rezonansu piezoelektrycznego membran polimerowych stosowanych w przetwornikach elektroakustycznych.

Badania prowadzone przez dr inż. Ewę Markiewicz wymagają wielkiej staranności i wnikliwości zarówno przy prowadzeniu eksperymentów jak i przy interpretacji wyników. W jej całym dorobku naukowym widać doskonale opanowany warsztat inżynierski sprzężony, niestety, z pewnymi brakami interpretacji fizycznej obserwowanych zjawisk. Negatywne wrażenie sprawia bowiem wspomniany wyżej brak poprawności matematycznej a nawet czasami i fizycznej (np. częstotliwościowo zależna przenikalność elektryczna nie może być nazywana stałą dielektryczną, współczynniki proporcjonalności czy wykładniki potęgowe powinny mieć przypisany sens fizyczny, itp.). Na podkreślenie jednak zasługuje umiejętność wyboru tematyki badawczej łączącej ciekawe problemy fizyczne z możliwością ewentualnego praktycznego wykorzystania uzyskiwanych rezultatów.

Przedstawiając naukową sylwetkę dr inż. Ewy Markiewicz należy zauważyć, że jest ona znanym i cenionym badaczem, czego dowodzi współpraca z grupami fizyków i technologów nie tylko z ośrodka poznańskiego, ale również z grupami z innych ośrodków krajowych i zagranicznych. Szczególnie cenione jest jej duże doświadczenie w przeprowadzaniu badań eksperymentalnych, o czym świadczą ekspertyzy dla przedsiębiorców, wykonane recenzje oraz udział w realizacji 7 grantów. Kandydatka do stopnia doktora habilitowanego nauk fizycznych bierze również aktywny udział w konferencyjno-seminaryjnym życiu naukowym. Dotychczas wygłosiła kilkanaście wykładów i referatów oraz przedstawiła dziesiątki prezentacji plakatowych na konferencjach o randze krajowej i międzynarodowej. Godnym podkreślenia jest jej udział w popularyzacji swoich wyników badawczych na seminariach naukowych w kraju i za granicą, jak również jej udział w kształceniu młodej kadry (należy tu wspomnieć jej pomoc w realizacji prac magisterskich oraz pełnienie roli promotora pomocniczego w obronionej rozprawie doktorskiej mgr inż. Katarzyny Chybczyńskiej pt. „Synteza i własności mikro- i nanostruktur magnetoelektrycznego multiferroika  $\text{BiFeO}_3$ ”).


### C. Konkluzja

Dokonując oceny działalności naukowej dr inż. Ewy Markiewicz można stwierdzić, że prowadzone przez nią badania wzbogaciły w sposób istotny naszą wiedzę o różnych klasach materiałów z nieporządkiem strukturalnym. Pokazały ponadto, że szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna jest bardzo użytecznym narzędziem w badaniach układów niejednorodnych i wieloskładnikowych. Ta metoda eksperymentalna pozwala nie tylko określić własności elektryczne badanych materiałów ale może także służyć do badania i monitorowania zmian w czasie ich fizykochemicznych parametrów. Dzięki takim badaniom, jak te prowadzone przez dr inż. Ewę Markiewicz, spektroskopia dielektryczna staje się obecnie powszechnie stosowaną techniką eksperymentalną dostarczającą informacji o strukturze i dynamice molekularnej w materiałach złożonych.

Podsumowując, rozprawa habilitacyjna jak i pozostały dorobek naukowy dr inż. Ewy Markiewicz stanowi istotny wkład do lepszego zrozumienia anomalnej dynamiki układów złożonych. Rezultaty jej badań mają również duże znaczenie aplikacyjne. Wyniki badań zostały opublikowane w specjalistycznych czasopismach o szerokim zasięgu międzynaro-

dowym oraz zauważone przez specjalistów, o czym świadczą liczne cytowania oraz indeks Hirscha = 10.

Biorąc to wszystko pod uwagę stwierdzam, że recenzowana rozprawa habilitacyjna jak i pozostały dorobek naukowy pani dr inż. Ewy Markiewicz spełnia wszystkie wymogi ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym. Dlatego z przyjemnością wnoszę o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.



*Karina Weron*