

Warszawa, 24 stycznia 2017

Prof. dr hab. Radosław Przeniosło
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

Recenzja rozprawy habilitacyjnej oraz dorobku naukowego dr inż. Ewy Markiewicz

Pani dr inż. Ewa Markiewicz ukończyła studia na Wydziale Elektroniki Politechniki Wrocławskiej w 1979 roku. W latach 1982–2000 pracowała na pełnym etacie w laboratoriach firmy elektroakustycznej Tonsil we Wrześni. Od 1996 roku podjęła współpracę naukową dotyczącą m. in. kompozytów piezoelektrycznych z Zakładem Ferroelektryków Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu, gdzie pracuje naukowo na pełnym etacie od 2000 roku do chwili obecnej. W 2006 roku dr inż. Ewa Markiewicz przedstawiła pracę doktorską pt. „Własności elastyczne, piezoelektryczne i dielektryczne tlenoboranu gadolinowo-wapniowego”, której promotorem był dr hab. Czesław Pawlaczyk. Stopień doktora nauk technicznych nadała jej Rada Naukowa Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie w listopadzie 2006 roku.

Rozprawę habilitacyjną pt. „Wpływ nieporządku strukturalnego na własności dielektryczne perowskitów tlenkowych i wielofazowych układów polimerowych” stanowi zbiór dziewięciu wieloautorskich artykułów opublikowanych w latach 2007–2016 w czasopismach z listy filadelfijskiej. Do zbioru prac dołączone jest dwudziestostronicowe omówienie.

Prace H1 i H2 dotyczyły czystego związku BiFeO_3 otrzymywanego różnymi metodami, tj. dla materiałów o różnych rodzajach mikrostruktury. W pracy H1 zastosowano metodę syntezy mechanicznej i otrzymano nanokryształy o średnich rozmiarach kryształitów około 26 nm – 64 nm. W pracy H2 zastosowano metodę syntezy hydrotermalnej i otrzymano porowate struktury o kształcie kulistym, o średnicy około 10 μm (tzw. „ball-like flowers”) złożone z niewielkich płytek o grubości od 160 nm do 260 nm. Badania metodą XPS pokazały interesujące zjawisko wspólne dla mechanicznie H1 i hydrotermalnie H2 syntetyzowanych nanokryształów BiFeO_3 : w warstwie przypowierzchniowej o grubości około 3nm stwierdzono jednakowe zawartości Fe^{3+} oraz Fe^{2+} , pomimo że dla nominalnej stechiometrii BiFeO_3 powinny być obecne jedynie jony Fe^{3+} . Badanie podatności dielektrycznej także pokazało podobne wyniki dla mechanicznie H1 i hydrotermalnie H2 syntetyzowanych nanokryształów BiFeO_3 . Zależności $\epsilon'(f,T)$ oraz $\epsilon''(f,T)$ pokazały trzy

anomaliae tzw. low-, middle- oraz high- temperature dielectric relaxation określane odpowiednio jako: LTDR, MTDR oraz HTDR H1,H2. W pracy H2 pokazano, że energia aktywacji dla procesów LTDR oraz MTDR są dla wszystkich badanych materiałów podobne H1,H2, natomiast energia aktywacji procesu HTDR dla próbek otrzymywanych hydrotermalnie H2 jest znacząco większa niż dla próbek otrzymanych metodą syntezy mechanicznej H1. Stanowi to interesującą obserwację dotyczącą własności dielektrycznych nanostruktur BiFeO₃.

Prace H3,H4 dotyczą kompozytu składającego się z multiferroika BiFeO₃ domieszkowanego lantanem oraz dielektrycznego tytanianu ołowiu. Badane nanokrystaliczne próbki miały skład: (Bi_xLa_{1-x}FeO₃)_{0.5}-(PbTiO₃)_{0.5} i średnie rozmiary krystalitów między 15nm a 28nm H3,H4. Autorzy pracy stwierdzili, że struktura krystaliczna badanego układu może być opisana przy pomocy symetrii tetragonalnej (grupa przestrzenna P4mm). Własności dielektryczne pokazują dwie anomalie: około 225 K układ zachowuje się jak typowy relaksor, a około 400K występuje anomalia związana z migracją luk tlenowych oraz luk w podsieci Bi/La, co silnie zależy od zawartości La w materiale. Pomiar podatności magnetycznej (Bi_xLa_{1-x}FeO₃)_{0.5}-(PbTiO₃)_{0.5} pokazały istnienie uporządkowania antyferromagnetycznego z dodatkiem słabego ferromagnetyzmu. Zaobserwowane własności magnetyczne zostały przedyskutowane w porównaniu z własnościami dużych polikryształów BiFeO₃, w których obserwowane jest uporządkowanie antyferromagnetyczne wraz z modulacją kierunków momentów magnetycznych jonów Fe³⁺. Domieszkowanie La/Bi oraz dodatek PbTiO₃ istotnie modyfikują własności magnetyczne i wywołują słabą składową ferromagnetyczną. Tego typu zachowanie jest znane w literaturze dotyczącej nanokryształów BiFeO₃, niemniej wyniki pracy H3 dostarczają istotnych nowych faktów. W pracy H4 badano przewodnictwo elektryczne kompozytów (Bi_xLa_{1-x}FeO₃)_{0.5}-(PbTiO₃)_{0.5} oraz potwierdzono, że anomalie dielektryczne H3 są stowarzyszone z istotnymi zmianami przewodnictwa. Całościowa analiza badań pokazuje, że jest duże prawdopodobieństwo współistnienia fazy romboedrycznej oraz tetragonalnej dla składów $0.16 \leq x \leq 0.32$.

W pracach H1-H4 autorzy podają trafne modelowe wyjaśnienia obserwowanych anomalii dielektrycznych oparte o reorientację dipoli Fe²⁺-Fe³⁺, wpływ granic ziaren oraz migrację luk tlenowych. Zaobserwowany wkład ferromagnetyczny został trafnie przypisany efektom powierzchniowym. Tę część pracy oceniam dobrze. Z obowiązku krytycznego recenzenta nie zgadzam się natomiast ze spekulacjami na temat wpływu modulowanej struktury magnetycznej BiFeO₃ na własności w/w nanokryształów i kompozytów. Nie ma dowodów na występowanie tej modulacji w nanokryształach albo kompozytach. Uważam że analiza struktury krystalicznej przedstawiona w pracy H3 nie jest jednoznaczna (dopasowania metoda Rietvelde w tabeli 2 wskazują na strukturę tetragonalną, natomiast tekst pracy H3

(“X-ray high resolution profiles speak in favor of the rhombohedral R3c structure”) mówi coś przeciwnego.

W pracy H5 opisano badania rodziny związków $Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$ domieszkowanych kobaltem. Tym razem były to polikrystaliczne materiały o rozmiarach kryształitów znacznie powyżej 100 nm. Poza typowymi w tej rozprawie habilitacyjnej badaniami przewodnictwa oraz przenikalności elektrycznej, przedstawiono badania dyfrakcyjne wykonane przy pomocy dyfrakcji promieniowania synchrotronowego we współpracy z ośrodkiem HASYLAB w Hamburgu. W pracy H5 ilościowa analiza struktury krystalicznej jest na znakomitym poziomie. Autorzy H5 pokazali że z punktu widzenia struktury krystalicznej domieszkowanie kobaltem jedynie nieznacznie zmienia charakter przejścia fazowego między strukturą regularną (grupa przestrzenna Pm-3m) a strukturą tetragonalną (grupa przestrzenna P4mm). Obydwie fazy współistnieją w zakresie temperatury o szerokości około 100K. Domieszkowanie kobaltem zmienia natomiast w istotny sposób własności dielektryczne układu $Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$. Wąskie (w skali temperatur) anomalie dielektryczne w niedomieszkowanym $Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$ poszerzają się znacznie po domieszkowaniu Co. Różnice własności dielektrycznych zostały wyjaśnione przez założenie o istnieniu tzw. „polar nanoregions”. Uważam, że praca H5 jest najlepiej udokumentowanym przykładem badania związku nieporządku strukturalnego i własności dielektrycznych wśród prac przedstawionych w niniejszej habilitacji.

Seria prac H6-H9 jest poświęcona badaniom własności dielektrycznych oraz efektu piroelektrycznego kompozytów, tj. ziaren ceramiki wkomponowanych w matrycę kopolimerów. Badane układy na bazie ceramik mieszanych tlenków tytanu, niobu, ołowiu, baru i strontu pokazują jakościowo podobne zjawiska. Zarówno wartość podatności elektrycznej, jak i współczynnik piroelektryczny, rosną wraz ze wzrostem zawartości ceramiki w kompozycie (do około 0.15-0.20 zawartości objętościowej). Autorzy zwracają uwagę na potencjalne znaczenie badanych kompozytów np. w budowie kondensatorów oraz innych układów elektronicznych. Uzyskany kompozyt ma korzystne własności dielektryczne i piroelektryczne, zachowując przy tym własności elastyczne podobne do czystego kopolimeru. Wnioski prac H6-H9 są solidnie udokumentowane i nie widzę tu żadnych istotnych uchybień. Powstrzymam się jednak od szczegółowej oceny tej części rozprawy, ponieważ kompozyty ceramiki i polimeru są stosunkowo odległe od mojej działalności badawczej i nie potrafię ocenić na ile te prace się wyróżniają.

Prace przedstawione w niniejszej habilitacji opisują ważne zjawiska w kilku materiałach ceramicznych i kompozytowych. Wiodący wkład dr inż. Ewy Markiewicz został jednoznacznie potwierdzony przez współautorów. Stwierdzam, że przedstawione prace mogą być pozytywnie ocenione jako podstawa rozprawy habilitacyjnej.

Niezależnie od dziewięciu prac wchodzących w skład habilitacji dr inż. Ewa Markiewicz opublikowała jeszcze 18 prac przed doktoratem oraz 21 prac po doktoracie. Tematyka tych prac była ściśle związana z badaniami własności dielektrycznych, piezoelektrycznych oraz akustycznych. Można wskazać kilka prac o charakterze technicznym, związanych z elektroakustyką, np. badanie prędkości dźwięku w oparciu o układ mikrofonu, którego membrana jest wykonana z badanego materiału [2]; opracowanie optymalnych własności biocelulozy do zastosowania w membranach głośnikowych [14] albo opracowanie metody dopasowania częstotliwości rezonansu piezoelektrycznego w przetwornikach elektroakustycznych. Dr inż. Ewa Markiewicz prowadziła też prace o charakterze bardziej podstawowym, np. badanie relaksacji dielektrycznej w nanokompozytach PZT-VDF [8] (najbardziej cytowana praca – 59 cytowań) oraz relaksacji dielektrycznej w celulozie i związkach pochodnych [14] (trzecia z kolei praca – 19 cytowań). Należy także zwrócić uwagę, że wyniki pracy doktorskiej, tj. badania własności elastycznych i piezoelektrycznych monokryształów $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ [18] wzbudziły znaczne zainteresowanie (druga z kolei praca – 21 cytowań). Sumaryczne wskaźniki bibliometryczne, tj. 48 prac w czasopismach z LF, 215 obcych cytowań (4.5 cyt./praca) oraz indeks Hirscha $H=10$ są niezbyt wysokim wynikiem dla osoby aktywnej naukowo przez ostatnie 20 lat.

Dr inż. Ewa Markiewicz aktywnie uczestniczyła w krajowych i międzynarodowych konferencjach oraz była recenzentem w czasopismach z listy filadelfijskiej. Odbyła kilka krótkoterminowych staży naukowych m. in. w Juelich, Pradze, Lublanie oraz Lwowie. Była wykonawcą kilku grantów m. in. KBN, COST oraz 5 PR UE.

Dorobek w zakresie dydaktyki jest stosunkowo niewielki, ale zadowalający. Wiadomo, że pracownik instytucji badawczej nie ma możliwości prowadzenia regularnych zajęć ze studentami. Mimo tego dr inż. Ewa Markiewicz prowadziła wykłady dla Studium Doktoranckiego IFM PAN (rok 2013/14), a także prowadziła szkolenia dotyczące spektroskopii dielektryków na Politechnice Poznańskiej (2014). Była także promotorem pomocniczym doktoratu mgr Katarzyny Chybczyńskiej w IFM PAN (obrona odbyła się w grudniu 2015), a także opiekunem pracy inżynierskiej i magisterskiej pana Macieja Chudaka, studenta Politechniki Poznańskiej. Dr inż. Ewa Markiewicz była także zaangażowana we współpracę naukową przy realizacji czterech prac magisterskich na Wydziale Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej (w latach 2002 – 2006) oraz wspierała realizację czterech prac doktorskich Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (w latach 2011 – 2016).

Stwierdzam, że dr inż. Ewa Markiewicz spełnia ustawowe i zwyczajowe warunki stawiane kandydatom do habilitacji i dlatego wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Radosław Przeniosło