

KATEDRA FIZYKI DOŚWIADCZALNEJ
WYDZIAŁ PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA

AUTOREFERAT

Efekty rozmiarowe oraz właściwości fizyczne ferroicznych i multiferroicznych nanokompozytów wytworzonych na bazie szkieł porowatych.

DR INŻ. AGNIESZKA CIŻMAN

Przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych, w szczególności określonych w 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

Wrocław, 2017

ciżman Agnieszka

Spis treści

1	Informacje ogólne.....	3
2	Przebieg dotychczasowej pracy badawczej.....	4
2.1	Opis działalności naukowej przed uzyskaniem stopnia doktora.....	4
2.2	Opis działalności naukowej po uzyskaniu stopnia doktora	6
3	Lista publikacji publikacji stanowiących rozprawę habilitacyjną.....	6
4	Omówienie celu naukowego.....	10
4.1	Tło motywacyjne prowadzonych badań naukowych.....	10
4.1.1	Sodowo borowokrzemianowe szkła porowate jako matryce.....	11
4.1.2	Nanokompozyty ferroiczne na bazie szkieł porowatych.....	12
4.2	Omówienie osiągnięć naukowych ww. wymienionych prac i osiągniętych wyników.....	16
4.2.1	Kompozyty ferroiczne otrzymywane na bazie szkieł porowatych.....	16
4.2.2	Kompozyty multiferroiczne otrzymywane na bazie magnetycznych szkieł porowatych.....	28
4.2.3	Podsumowanie.....	32
5	Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.....	32
5.1	Publikacje naukowe.....	32
5.2	Monografie i rozdziały w książkach.....	35
5.3	Stypendia, nagrody, granty.....	35
5.4	Stáže zagraniczne.....	36
5.5	Recenzowanie publikacji w czasopismach naukowych.....	36
5.6	Współpraca naukowa.....	36
5.7	Udział w konferencjach naukowych.....	37
6	Dorobek dydaktyczny i popularyzatorcki habilitanta – omówienie osiągnięć.....	38
6.1	Udział w konferencjach poświęconych dydaktyce fizyki.....	38
6.2	Publikacje pokonferencyjne poświęcone dydaktyce fizyki.....	39
6.3	Udział w komitetach organizacyjnych.....	39
6.4	Członkostwo w organizacjach.....	40
6.5	Prowadzone zajęcia dydaktyczne.....	40
6.6	Opieka naukowa nad studentami.....	40
6.7	Wkład w tworzenie zaplecza dydaktycznego.....	40
6.8	Popularyzacja fizyki.....	41
6.9	Opracowanie ekspertyz i opinii.....	41

1. Informacje ogólne

Imię i Nazwisko Agnieszka Ciżman

Informacje osobiste	Data i miejsce urodzenia: 27.06.1979, Przemyśl
Wykształcenie	
1998 – 2004	Studia dzienne inżynierskie: Politechnika Wrocławska, Wydział Podstawowych Problemów Techniki – kierunek Fizyka Techniczna, specjalność: Fizyka Komputerowa.
2001 – 2004	Studia dzienne magisterskie: Politechnika Wrocławska, Wydział Podstawowych Problemów Techniki – kierunek Fizyka, specjalność: Fizyka Ciała Stałego.
Czerwiec 2004	Uzyskanie stopnia magister fizyki
2004 – 2008	Studia doktoranckie: Politechnika Wrocławska, Wydział Podstawowych Problemów Techniki – kierunek Fizyka, specjalność: Fizyka Ciała Stałego.
Czerwiec 2008	Otrzymanie stopnia naukowego: doktor nauk fizycznych.
2010 – 2011	Uniwersytet Wrocławski, Centrum Edukacji Nauczycielskiej Studia podyplomowe w zakresie przygotowania pedagogicznego
2011	Centralna Komisja Egzaminacyjna OKE Wrocław Kurs egzaminatorów egzaminu maturalnego z fizyki i astronomii
Doświadczenie zawodowe	
2008 - 2010	Politechnika Wrocławska, Instytut Fizyki Stanowisko: Asystent naukowo-dydaktyczny
2010 –	Politechnika Wrocławska, Instytut Fizyki Stanowisko: Adiunkt
2011 –	Czynny egzaminator egzaminu maturalnego z fizyki i astronomii na poziomie podstawowym i rozszerzonym

2. Przebieg dotychczasowej pracy badawczej.

2.1. Opis działalności naukowej przed uzyskaniem stopnia doktora.

Studia magisterskie na Politechnice Wrocławskiej na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki na kierunku Fizyka rozpoczęłam w 2001 roku. W 2004 obroniłam pracę magisterską pt. „Układ do badania dwójfomności spontanicznej”, która powstała pod kierunkiem prof. dr hab. Ryszarda Poprawskiego. Dzięki opracowaniu konstrukcji i wykonaniu układu do badania dwójfomności spontanicznej w ramach pracy magisterskiej możliwe są badania właściwości optycznych materiałów ferroelektrycznych [1]. W tym samym roku rozpoczęłam studia doktoranckie w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej, pod opieką naukową prof. dr hab. Ryszarda Poprawskiego. Obrona publiczna pracy doktorskiej pt. „Właściwości fizyczne i struktura kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ ” odbyła się 19 czerwca 2008 roku. Zainteresowania naukowe, które stanowiły podstawę mojej dysertacji doktorskiej, skupione były na syntezie i badaniu właściwości fizycznych wybranych kryształów ferroelastycznych oraz ferroelektrycznych. W wyniku syntezy, polegającej na izotermicznym procesie krystalizacji z roztworu nasyconego, otrzymałam monokryształy ferroiczne $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{MnCl}_4$ ($\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$), które stały się obiektem kompleksowych badań eksperymentalnych. Analiza właściwości fizycznych otrzymanych monokryształów obejmowała badania dylatometryczne, elektryczne (przede wszystkim przenikalność dielektryczna i polaryzacja spontaniczna), pomiary kalorymetryczne, strukturalne, optyczne (widma ramanowskie oraz podczerwieni), pomiary magnetyczne i pomiary EPR. Część pomiarów wykonałam w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej, a część w ramach współpracy naukowej w innych ośrodkach w kraju i zagranicą.

Pomiary strukturalne kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ zostały wykonane we współpracy z dr Alicją Waśkowską z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Pomiary te pozwoliły na określenie struktury fazy wysokotemperaturowej, zależności parametrów sieciowych od temperatury oraz kierunku deformacji spontanicznej kryształu. Pomiary spektroskopii Ramana i IR zostały wykonane we współpracy z prof. dr hab. Mirosławem Mączką z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. W wyniku badań spektroskopowych Ramana i IR stwierdzono, że przejście fazowe w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ jest związane z porządkowaniem się grup TEA, natomiast porządkowanie grup MnCl_4 obserwuje się dopiero w temperaturach helowych. Potwierdzono także, że kation TEA przyjmuje konfigurację krzyża nordyckiego [2]. Ponadto podczas stażu w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu wykonane zostały pomiary spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ we współpracy z prof. dr hab. Stefanem Wapłakiem oraz dr

¹ A. Ciżman, R. Poprawski, *Optica Applicata*, XXXV (2005)

² M. Mączka, A. Ciżman, R. Poprawski, J. Hanuza, *J. Raman Spectroscopy*, 38 (2007) 1632

Adamem Ostrowskim. Natomiast w Międzynarodowym Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur we Wrocławiu wykonane zostały pomiary magnetyczne we współpracy z prof. Viktorem Nizhankovskim. Na podstawie tych pomiarów wykazałam paramagnetyzm kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ [3],[4]. Wykonano pomiary kalorymetryczne, na podstawie których wyznaczono temperaturową zależność ciepła właściwego kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w przedziale 4.2 – 300 K. Liniowa kombinacja funkcji Debye'a i Einsteina, opisująca zależność ciepła sieciowego od temperatury, pozwoliła wyznaczyć liczby falowe fononów wnoszących podstawowy wkład do ciepła właściwego. Liczby falowe fononów są zgodne z wartościami wyznaczonymi na podstawie badań Ramana i IR. Korzystając z wyników badań kalorymetrycznych, wyznaczono również skoki entropii dla kryształów podczas przemian fazowych. Pozwoliło to na stwierdzenie, że obie przemiany fazowe są typu porządek–nieporządek [4], [5]. Z kolei na podstawie otrzymanych wyników badań dylatometrycznych [6] i kalorymetrycznych wyznaczono pochodne temperaturowe przemian fazowych względem ciśnienia. Stwierdzono, że w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ należy oczekiwać punktu potrójnego [4] przy ciśnieniu około 45 MPa, w temperaturze około 265 K.

W tym czasie brałam również udział w badaniach właściwości fizycznych innych materiałów ferroicznych, niebędących bezpośrednio związanych z tematyką pracy doktorskiej. Wykonałam pomiary właściwości optycznych kryształów ferroelektrycznych $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ i $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Br}_{11}$, wykorzystując zestaw do badania dwójtomności spontanicznej, wykonany przeze mnie w ramach pracy magisterskiej [7],[8]. Brałam udział w badaniach właściwości dielektrycznych materiałów $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ [9], oraz podczas stażu naukowego w Clarendon Laboratory w Oxfordzie w 2004 roku brałam uczestniczyłam w badaniach właściwości optycznych $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ [10].

³ A. Ostrowski, **A. Ciżman** Physica B Condensed Matter, 403 (2008) 3110

⁴ **A. Ciżman**, R. Poprawski, D. Włosewicz, V.I. Nizhankovskii, Ferroelectrics 369 (2008) 10

⁵ **A. Ciżman**, D. Włosewicz, R. Poprawski, A. Sieradzki, Phase Transition, iFirst 79 (2006) 343

⁶ **A. Ciżman**, R. Poprawski, A. Sieradzki, Ferroelectrics, 363 (2008)

⁷ **A. Ciżman**, A. Sieradzki, R. Poprawski, Ferroelectrics 336 (2006) 101

⁸ **A. Ciżman**, R. Poprawski, A. Sieradzki, Phase Transition, 80 (2007) 171

⁹ A. Sieradzki, **A. Ciżman**, J. Komar, Phase Transitions, 81 (2008) 999

¹⁰ A. Sieradzki, **A. Ciżman**, R. Poprawski, V. Shuvaeva, A.M. Glazer, Phase Transition 78 (2005) 351

2.2. Opis działalności naukowej po uzyskaniu stopnia naukowego doktora.

Po obronie pracy doktorskiej, 1 października 2008 zostałam zatrudniona na stanowisku asystenta naukowo-dydaktycznego. Od roku 2010 pracowałam na stanowisku adiunkta w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej. Po rocznym urlopie macierzyńskim i wychowawczym, kontynuowałam pracę naukowo-dydaktyczną w Katedrze Fizyki Doświadczalnej WPPT Politechniki Wrocławskiej. Od tego czasu moje zainteresowania naukowe skupiły się na tematyce związanej z wytwarzaniem i badaniem właściwości fizykochemicznych nanokompozytów ferroicznych i multiferroicznych. Nowa tematyka badań, podjęta wtedy przeze mnie, wpisuje się w obserwowany w nauce trend, w szczególności w fizyce ciała stałego i inżynierii materiałowej, poszukiwania materiałów przyszłości dla wydajnych pamięci nieulotnych, odnawialnej energii i elektroniki kwantowej. Obecnie wytwarzanie nisko-wymiarowych struktur stało się priorytetem nanotechnologii, będącym jednym z ważniejszych obszarów dzisiejszej nauki. W ostatnich latach zainteresowanie materiałami w skali nanometrowej znacznie wzrosło ze względu na obiecujące właściwości, których nie wykazują w skali makro. Przeprowadzone dotychczas badania pokazały, iż stabilność wytwarzanych nanostruktur ferroicznych silnie zależy od ich wielkości i kształtu. Tworząc dzisiejsze urządzenia, wykorzystujące własności ferroelektryczne, należy znać odpowiedź na fundamentalne pytanie: jakie są granice występowania fazy ferroelektrycznej? Innymi słowy, należy dokładnie określić obszar stabilności wytwarzanych materiałów w skali nanometrowej. Określenie rozmiarów krytycznych jest ważne ze względu na szerokie możliwości zastosowania materiałów ferroicznych i multiferroicznych w różnego typu urządzeniach. Z tego powodu zajęłam się wytwarzaniem nowych materiałów ferroicznych i multiferroicznych oraz ich badaniem, włączając w to badanie efektów rozmiarowych. Podjęłam owocną współpracę z dr hab. Ewą Rysiakiewicz-Pasek z Katedry Fizyki Doświadczalnej Politechniki Wrocławskiej, prof. Dirk Enke z Instytutu Technologii Chemicznych Uniwersytetu z Lipska oraz z prof. Tatianą Antropową z Instytutu Chemii Krzemianów RAS w St. Petersburgu.

3. Lista publikacji stanowiących rozprawę habilitacyjną

Analiza bibliometryczna

Liczba artykułów naukowych	10
Sumaryczny <i>Impact factor</i>	25.954^a
Liczba cytowań	65 ^b

Liczba cytowani niezależnych 49^b

h-index 5^b

^a według listy Journal of Citation Report (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania

^b według bazy Web of Science (WoS), stan na 3.11.2017

Zestawienie publikacji z zakresu fizyki doświadczalnej dotyczących wytwarzania i badania właściwości fizykochemicznych oraz efektów rozmiarowych nanomateriałów ferroicznych wytwarzanych na bazie szkielek porowatych. Cykl 10 publikacji stanowiących rozprawę habilitacyjną w raz z informacją o współczynniku IF oraz punktacją ministerialną z roku 2017.

A.1. A. Ciżman, E. Rysiakiewicz-Pasek, M. Krupiński, M. Konon, T. Antropova, M. Marszałek, *The effect of Fe on the structure and electrical conductivity of sodium borosilicate glasses*, Physical Chemistry Chemical Physics, 19 (2017) 23318; [Impact factor: **4.242**, Lista MNiSW = **40**]

Opracowanie metodologii eksperymentów. Przeprowadzenie pomiarów dielektrycznych. Opracowanie wyników pomiarów. Wyznaczenie parametrów niezbędnych do analizy procesów relaksacyjnych i procesów przewodnictwa. Przygotowanie artykułu do publikacji obejmujące badania literaturowe, opracowanie graficzne oraz redakcję tekstu.

Szacowany wkład osobisty: 65%

A.2. E. Rysiakiewicz-Pasek, **A. Ciżman**, I. Drozdova, I. Polyakova, T. Antropova, *Synthesis, structure and properties of mixed KNO₃-NaNO₃ embedded into nanoporous silica glasses*, Composites Part B, 91, (2016) 291 - 295; [Impact factor = **4.644**, Lista MNiSW = **45**]

Synteza ferroelektrycznych nanokompozytów KNO₃ - NaNO₃. Przeprowadzenie pomiarów ciepła właściwego oraz pomiarów dielektrycznych. Opracowanie wyników pomiarów kalorymetrycznych i dielektrycznych. Współudział w redakcji pracy oraz opracowanie graficzne pracy. Szacowany wkład osobisty: 40%

A.3. A. Ciżman, K. Rogacki, E. Rysiakiewicz-Pasek, T. Antropova, O. Pshenko, R. Poprawski, *Magnetic properties of novel magnetic porous glass-based multiferroic nanocomposites*, Journal of Alloys and Compounds 649 (2015) 447 - 452; [Impact factor = **2.808**, Lista MNiSW = **35**].

Opracowanie technologii wytwarzania nanokompozytów na bazie szkieł porowatych. Synteza multiferroicznych nanokompozytów. Opracowanie metodologii eksperymentu. Przeprowadzenie pomiarów dielektrycznych. Pomiarzy ferroelektrycznych pętli histerezy. Opracowanie wyników pomiarów dielektrycznych i magnetycznych. Przygotowanie artykułu do publikacji obejmujące badania literaturowe, opracowanie graficzne oraz redakcję tekstu.

Szacowany wkład osobisty: 60%

A.4. A. Ciżman, W. Bednarski, T.V. Antropova, O. Pshenko, E. Rysiakiewicz-Pasek, S. Wapłak, R. Poprawski, *Structural, dielectric, Thermal and electron magnetic resonance studies of magnetic porous glasses filled with ferroelectrics*, Composites Part B 64 (2014) 16 - 22; [Impact factor = **3.242** , Lista MNiSW = **45**].

Opracowanie technologii wytwarzania nanokompozytów na bazie szkieł porowatych. Synteza multiferroicznych nanokompozytów. Opracowanie metodologii eksperymentu. Przeprowadzenie pomiarów dielektrycznych. Współdział w pomiarach ferroelektrycznych pętli histerezy. Przeprowadzanie pomiarów ciepła właściwego. Opracowanie wyników pomiarów dielektrycznych, pętli histerezy oraz ciepła właściwego. Przygotowanie artykułu do publikacji obejmujące badania literaturowe, opracowanie graficzne oraz redakcję tekstu.

Szacowany wkład osobisty: 60%

A.5. O. A. Pshenko, I. A. Drozdova, I. G. Polyakova, K. Rogacki, **A. Ciżman**, R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, T. V. Antropova, *Ferromagnetic Iron -Containing Porous Glasses*, Glass Physics and Chemistry 40 (2014) 167 - 172; [Impact factor: **0.542**, Lista MNiSW = **25**].

Opracowanie metodologii eksperymentu. Przeprowadzenie pomiarów dielektrycznych szkieł magnetycznych. Opracowanie wyników pomiarów dielektrycznych i magnetycznych. Współdział w redakcji artykułu.

Szacowany wkład osobisty: 35%

A.6. A. Ciżman, T. Antropova, I. Anfimova, I. Drozdova, E. Rysiakiewicz-Pasek, E.B. Radojewska, R. Poprawski, *Size-driven ferroelectric-paraelectric phase transition in TGS nanocomposites*, Journal of Nanoparticle Research 15 (2013) 1807 - 1812;

[Impact factor: **2.927**, , Lista MNiSW = **30**].

Opracowanie technologii wytwarzania nanokompozytów na bazie szkieł porowatych. Synteza ferroicznych nanokompozytów. Opracowanie metodologii eksperymentu. Przeprowadzenie pomiarów dielektrycznych. Opracowanie wyników pomiarów dielektrycznych oraz opracowanie diagramu fazowego. Przygotowanie artykułu do publikacji obejmujące badania literaturowe, opracowanie graficzne oraz redakcję tekstu.

Szacowany wkład osobisty: 60%

A.7. A. Ciżman, T. Marciniszyn, D. Enke, A. Barascu, R. Poprawski, *Phase transition in NH_4HSO_4 – porous glasses nanocomposites*, Journal of Nanoparticle Research 15 (2013) 1756 - 1763; [Impact factor: **2.927**, Lista MNiSW = **30**].

Opracowanie technologii wytwarzania nanokompozytów na bazie szkieł porowatych. Synteza ferroicznych nanokompozytów. Opracowanie metodologii eksperymentu. Przeprowadzenie pomiarów dielektrycznych. Opracowanie wyników pomiarów dielektrycznych i diagramów fazowych. Przygotowanie artykułu do publikacji obejmujące badania literaturowe, opracowanie graficzne oraz redakcję tekstu.

Szacowany wkład osobisty: 65%

A.8. A. Ciżman, T. Marciniszyn, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, T.V. Antropova, R. Poprawski, *Size effect in KDP-porous glass ferroelectric nanocomposites*, Phase Transition 86 (2013) 910 - 916 ; [Impact factor: **0.818**, Lista MNiSW = **20**].

Opracowanie technologii wytwarzania nanokompozytów na bazie szkieł porowatych. Synteza ferroelektrycznych nanokompozytów KDP. Opracowanie metodologii eksperymentu. Przeprowadzenie pomiarów dielektrycznych. Opracowanie wyników pomiarów dielektrycznych i diagramu fazowego. Udział w opisie fenomenologicznym efektu rozmiarowego. Przygotowanie artykułu do publikacji obejmujące badania literaturowe, opracowanie graficzne oraz redakcję tekstu.

Szacowany wkład osobisty: 60%

A.9. A. Ciżman, T. Marciniszyn, R. Poprawski, *Pressure effect on the ferroelectric phase transition in nanosized NH_4HSO_4* , Journal of Applied Physics 112 (2012) 034104 - 9;

[Impact factor = **2.220**, , Lista MNiSW = **35**].

Opracowanie technologii wytwarzania nanokompozytów na bazie szkieł porowatych. Synteza ferroelektrycznych nanokompozytów NH_4HSO_4 . Opracowanie metodologii eksperymentu. Przeprowadzenie pomiarów dielektrycznych oraz ciepła właściwego. Współudział w opracowaniu wyników pomiarów dielektrycznych oraz opracowanie wyników kalorymetrycznych. Udział w określeniu wpływu naprężeń na temperaturę przemiany fazowej. Przygotowanie artykułu do publikacji obejmujące badania literaturowe, opracowanie graficzne oraz redakcję tekstu.

Szacowany wkład osobisty: 70%

A.10. E. Rysiakiewicz-Pasek, J. Komar, **A. Ciżman**, R. Poprawski, *Calorimetric investigation of $NaNO_3$ and $NaNO_2$ embedded into porous glasses*, Journal of Non-Crystalline Solid 356 (2010) 661 - 663: [Impact factor = **1.583**, Lista MNiSW = **35**]

Opracowanie technologii wytwarzania nanokompozytów na bazie szkieł porowatych. Synteza ferroelektrycznych nanokompozytów $NaNO_3$ and $NaNO_2$. Przeprowadzenie pomiarów ciepła właściwego. Współudział w opracowaniu wyników pomiarów kalorymetrycznych. Współudział w redakcji pracy oraz opracowanie graficzne pracy.

Szacowany wkład osobisty: 35%

4. Omówienie celu naukowego

4.1. Tło motywacyjne prowadzonych badań naukowych

Możliwość wytwarzania materiałów w skali nanometrowej otworzyła nowe możliwości zarówno w przemyśle jak i na polu badań naukowych. Główną przyczyną miniaturyzacji jest niewątpliwie nacisk ze strony przemysłu, który stawia wysokie wymagania co do rozmiarów jak i właściwości fizycznych, chemicznych oraz mechanicznych nowych materiałów. Poszukiwanie nanomateriałów o interesujących, ze względu na zastosowania techniczne, właściwościach wymaga doskonalenia technik ich wytwarzania oraz szerokiej charakteryzacji z wykorzystaniem wielu metod pomiarowych.

Świat inżynierii materiałowej w ostatnich latach stał się niezwykle interesującą dziedziną nauki ze względu na tworzone nowe materiały i opracowywania zaawansowanych technologii ich wytwarzania. Pojęcie nanomateriałów przypisywane jest różnym materiałom, dla których po przekroczeniu pewnej granicy rozmiaru obserwuje się pojawienie nowych jakościowo właściwości. Wytwarzanie nanomateriałów stanowi niezwykle istotną dyscyplinę naukową w wielu laboratoriach na całym świecie. Nanomateriały wytwarzane są min. w postaci cienkich warstw, proszków czy izolowanych cząstek. Istnieje wiele sposobów wytwarzania materiałów w skali nanometrowej np.:

- mechaniczna synteza czy wysokoenergetyczne rozdrabnianie, polegające na generowaniu dużej liczby defektów struktury krystalicznej w materiałach polikrystalicznych;
- metody polegające na osadzaniu atomów lub cząstek, m.in. metoda CVD, MOCVD, PVD (chemiczne, molekularne i fizyczne osadzanie) oraz różne odmiany epitaksji;
- metoda zol-żel;
- metoda polegająca na procesie krystalizacji z metastabilnych lub niestabilnych faz skondensowanych;
- metody polegające na otrzymywaniu izolowanych cząstek nanometrycznych m.in. poprzez rozkłady związków chemicznych, osadzanie z fazy gazowej czy wydzielanie z roztworów;
- wprowadzanie różnego typu materiałów do matryc porowatych.

Ciekawe właściwości nanomateriałów i dostępne metody ich wytwarzania były motywacją do podjęcia badań naukowych w tej właśnie dziedzinie.

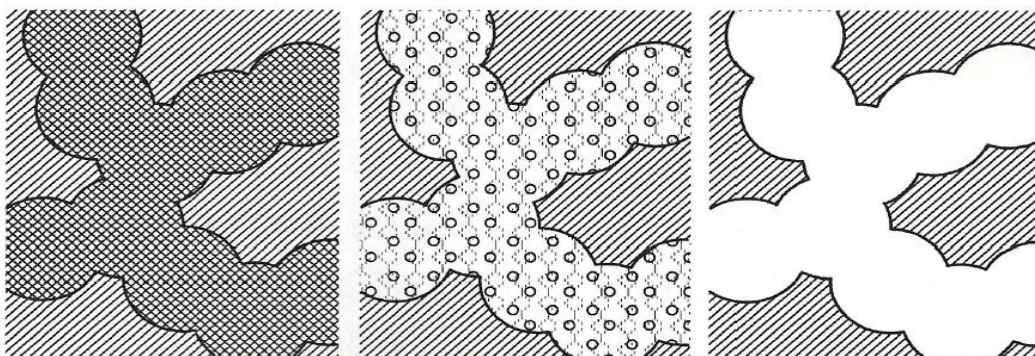
4.1.1 Sodowo borowokrzemianowe szkła porowate jako matryce

Niewątpliwie jedną z najważniejszych cech warunkujących szerokie zastosowanie nanomateriałów jest koszt ich wytwarzania. Jedną z prostych i stosunkowo tanich metod wytwarzania nanokompozytów jest metoda polegająca na wprowadzeniu materiału funkcjonalnego do porowatej matrycy. W ostatnich latach obserwuje się gwałtowny wzrost zainteresowania materiałami porowatymi i ich wykorzystaniem jako matryc. Szkła porowate są szeroko stosowane zarówno w badaniach naukowych, jak i w technologii ze względu na ich unikatowe własności (wysoka chemiczna, termiczna i mechaniczna stabilność) [11, 12, 13].

¹¹ E. Yariv, R. Reisfeld, *Optical Materials*, 13 (1999) 49.

¹² H.S. Monsun et al. *J. Inter. Ads. Soc.* 7 (2001) 105.

¹³ M.A. Aleksashkina, B.I. Venzel, L.G. Svatovskaya, *Glass Phys. Chem.* 31 (2005) 269



Rys. 1 Diagram ilustrujący separację faz w szkle sodowo borowkrzemianowym [13]

Proces wytwarzania szkieł porowatych składa się z kilku etapów: (a) wybór szkła wyjściowego, (b) obróbka termiczna, (c) ekstrakcja (ługowanie). Obróbka cieplna alkaliczno-borowkrzemianowych szkieł w zakresie temperatur od 500 do 580°C inicjuje rozdział faz. W wyniku tej obróbki otrzymuje się dwie wzajemnie połączone fazy (Rys.1a): (i) pierwsza faza bogata w bor, mniej stabilna chemicznie, rozpuszczalna w gorących kwasach mineralnych, wodzie lub alkoholach, (ii) druga to prawie czysta krzemionka. Obydwie fazy zawierają wszystkie składniki szkła, jednak w różnych proporcjach: w fazie borowej znajduje się w zależności od temperatury obróbki szkła wyjściowego od 35 – 60 % boranu sodu, podczas gdy faza (ii), bogata w krzemionkę zawiera 80 – 85% SiO₂ [13,14,15]. Po przeprowadzeniu ługowania uzyskuje się szkła porowate w których mniej stabilna faza (i) zostaje usunięta, podczas gdy faza (ii) pozostaje w zasadzie bez zmian. W wyniku tego procesu uzyskuje się szkła porowate w większości zawierające krzemionkę (95%) (Rys.1b). Główna część krzemionki w fazie (ii) pozostaje w otworach sieci krzemionkowej i formuje zdyspergowane cząstki koloidalne [13].

Własności struktury szkieł porowatych są ściśle określone przez (i) skład szkła wyjściowego, (ii) warunki obróbki cieplnej (temperatura, czas) oraz (iii) warunki ługowania [16]. Technologia otrzymywania szkieł porowatych została już na tyle opanowana, że pozwala uzyskać pory w szerokim zakresie rozmiarów.

4.1.2 Nanokompozyty ferroiczne na bazie szkieł porowatych

Ferromagnetyki, interesujące ze względu na możliwość magnesowania za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego i ferroelektryki, interesujące ze względu na możliwość

¹⁴ D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger, Micro. Mezo. Mater. 60 (2003) 19

¹⁵ P.T. Sotomayor, et al., Sensors Actuators B 74 (2001) 157

¹⁶ K. Kuraoka, Y. Chujo, T. Yazawa, Journal of Membrane Science 182 (2001) 139.

zmiany polaryzacji elektrycznej zewnętrznym polem elektrycznym [17] stanowią przedmiot intensywnych badań w wielu ośrodkach badawczych na całym świecie w aspekcie badawczym i aplikacyjnym. Od wielu lat materiały ferroiczne znajdują zastosowanie m.in. jako elektromechaniczne przetworniki (dzięki własnościom piezoelektrycznym), piroelektryczne detektory podczerwieni oraz kamery termowizyjne (dzięki własnościom piroelektrycznym). Dzięki interesującym właściwościom optycznym znajdują zastosowanie w układach optoelektronicznych oraz w fotonice, a ze względu na histerezę polaryzacji spontanicznej są stosowane jako materiały do budowy pamięci nieulotnych FRAM [18, 19]. W ostatnich latach, ze względu na wymagania stawiane przez nowoczesne technologie, obserwuje się coraz większe zainteresowanie materiałami ferroicznymi w skali nanometrowej. Miniaturyzacja urządzeń wykorzystujących materiały ferroiczne powoduje wzrost zainteresowania badaniami jedno- i wielofazowych układów ferroicznych o rozmiarach nanometrowych. Obserwowany trend prowadzący do miniaturyzacji urządzeń wymusza szukania odpowiedzi na temat wpływu rozmiaru ferrooika na jego własności ferroiczne, krytycznych rozmiarów oraz przejść fazowych. W tym celu niezwykle ważne są szczegółowe badania teoretyczne i doświadczalne. Opracowane teorie pozwalają na opis efektów rozmiarowych w nanokrystalitach umieszczonych w pustej przestrzeni (tzw. swobodnych nanocząstek), jednakże wyniki analityczne otrzymuje się tylko dla cienkich warstw [20, 21]. Do dnia dzisiejszego nie ma pełnego teoretycznego opisu efektów rozmiarowych nanocząstek ferroicznych rozłożonych periodycznie i wbudowanych w matryce [22]. W przypadku materiałów ferroicznych niezwykle istotne jest zbadanie wpływu naprężeń powstałych między matrycą a nanocząsteczkami ferroicznymi na właściwości fizyczne oraz wpływu ciśnienia na efekt rozmiarowy. Obserwowane eksperymentalnie przesunięcia temperatur przemian fazowych w kryształach wbudowanych w matryce szkielec porowatych są superpozycją efektów rozmiarowych oraz wpływu naprężeń wywieranych przez matrycę na nanokryształy. Naprężenia wynikające z różnicy rozszerzalności termicznej matrycy oraz nanokryształów powodują przesunięcia temperatur przemian fazowych. Efekty ciśnieniowe są szczególnie istotne w materiałach wykazujących przemiany fazowe pierwszego rodzaju w których obserwowany jest duży skok objętości komórki elementarnej podczas przejścia fazowego. W celu opisu własności fizycznych materiałów ferroicznych o ograniczonej geometrii należy uwzględnić wpływ powierzchni na ich właściwości. W tym celu do teoretycznego opisu przejść fazowych w

¹⁷ J. Valasek, Phys. Rev. 17 (1920) 537.

¹⁸ J.C. Burfoot, G.W. Taylor, Polar dielectrics and their applications. London: The Macmillan Press; 1979.

¹⁹ J.F. Scott, Ferroelectric memories. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag; 2000.

²⁰ R. Kretschmer, K. Binder, Physical Review B 20 (1979) 1065.

²¹ W.L Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu, Physical Review B 50 (1994) 698.

²² E.V. Charnaya, A.L. Pirozerskii, C. Tien, M.K. Lee, Ferroelectrics 350 (2007) 75.

ramach teorii Landau-Ginsburg-Devonsier'a należy dodać człon związany z gęstością energii [21, 22]. Jak wykazano w pracach [21, 22] całkowitą energię swobodną dla układów o ograniczonej geometrii można zapisać następująco:

$$\emptyset = \int \left[\frac{1}{2} \alpha (T - T_0) P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 + \frac{1}{2} D (\nabla P)^2 \right] dV + \int \frac{1}{2} D \delta^{-1} P^4 dS \quad 1.1$$

gdzie: P oznacza polaryzację; T_0 – temperatura Curie-Weiss dla litego kryształu; α, β, γ , oraz D – stałe oraz δ – długość ekstrapolacji, zdefiniowana jako teoretyczną odległość od powierzchni, dla której polaryzacja spadałaby do zera.

Jeśli polaryzacja przy powierzchni jest większa niż w objętości, wówczas δ jest ujemna.

Współczynnik D jest związany z długością korelacji ξ , $D = \xi^2 A (T - T_0)$.

Zależność temperatury przemiany fazowej od rozmiaru cząstek [21] można opisać równaniem

$$T_c = T_{c\infty} - \frac{6D}{\delta \alpha d} \quad 1.2$$

gdzie: d jest rozmiarem krystalitu; α i D – współczynniki równania (1.1); δ to długość ekstrapolacji.

Istnieje wiele metod wytwarzania ferroików w skali nanometrowej tj. nanoszenie cienkich warstw, metoda sol-gel czy wbudowanie ferroika w matryce szkieł porowatych [23, 24]. Obecna technologia wytwarzania szkieł porowatych umożliwia wytwarzanie matryc porowatych o średnich kontrolowanych parametrach m.in. o zadanych rozmiarach i kształcie porów. Należy zaznaczyć, iż dzięki tej technologii możliwe jest wytwarzanie szkieł porowatych o rozmiarach porów z przedziału od 5 do 1000 nm. Jak wspomniałam, nanokompozyty uzyskane poprzez wprowadzenie do porowatej matrycy różnych materiałów funkcjonalnych wykazują szereg właściwości fizycznych interesujących zarówno ze względów naukowych jak i zastosowań praktycznych, dlatego są przedmiotem intensywnych badań w wielu ośrodkach naukowych. Otrzymywanie nanokompozytów na bazie szkieł porowatych o różnych rozmiarach porów pozwala na badanie właściwości fizycznych w zależności od rozmiarów nanokrystalitów. Należy podkreślić, że właściwości fizyczne nanokompozytów ferroicznych różnią się od właściwości materiałów litych, a oddziaływanie między materiałem funkcjonalnym (w szczególności ferroelektrycznym) i powierzchnią porów często prowadzi do nowych zjawisk.

W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie otrzymaniem materiałów multiferroicznych - multiferroików. Materiały multiferroiczne to takie materiały w których obserwuje się dwa lub więcej stany orientacyjne, których orientację można zmieniać za pomocą

²³ Y. Kumzerov, S. Vakhrushev, Nanostructures within porous materials. In: Nalwa HS, editor. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. Vol. 7. Los Angeles: American Scientific Publishers; 2004. p. 811–850.

²⁴ E. Rysiakiewicz-Pasek, P. Lukaszewski, J. Bogdańska, Optica Applicata. 30 (2000)173.

czynnika zewnętrznego. W takich materiałach np. możemy jednocześnie obserwować zarówno ferromagnetyczną jak i ferroelektryczną pętlę histerezy. Co więcej pole magnetyczne może wpływać na własności ferroelektryczne i na odwrót polem elektrycznym możemy zmieniać własności ferromagnetyczne [25, 26, 27, 28]. Jednym z lepiej poznanych multiferroików jest BiFeO_3 , który jako jedyny jednofazowy układ wykazuje w temperaturze pokojowej własności ferromagnetyczne [29]. Materiały multiferroiczne są niezwykle interesujące ze względu na ich szerokie zastosowanie do budowy czujników, przetworników oraz elektromagnetycznych elementów pamięci. Dotychczas nie znaleziono multiferroika jednofazowego, o interesujących ze względu na zastosowania praktyczne, właściwościach fizycznych w temperaturze pokojowej. Ze względu na fakt iż istnieje nieliczna grupa materiałów jednofazowych wykazujących własności multiferroiczne, celowe wydaje się poszukiwanie metod wytwarzania materiałów multifunkcyjnych dwu lub trójfazowych. Jedną z metod wytwarzania trójfazowych materiałów multiferroicznych jest wbudowanie ferroelektryka w magnetyczne matryce szkieł porowatych. Liczne badania szkieł krzemianowych zawierających żelazo wykazały własności magnetyczne tych szkieł co stanowiło podstawę dla zaproponowania magnetycznej matrycy porowatej jako bazy do wytwarzania nanokompozytów multiferroicznych. Po wprowadzeniu ferroelektryków do takiej matrycy można będzie otrzymać materiał wykazujący równocześnie własności ferroelektryczne i ferromagnetyczne. Można oczekiwać, że w tych materiałach można będzie zmieniać własności magnetyczne działając polem elektrycznym oraz własności ferroelektryczne za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego. Takie materiały kompozytowe mogą znaleźć zastosowanie nie tylko w mikroelektronice ale w różnych sensorach i spinotronice. W celu uzyskania magnetycznych matryc porowatych w Instytucie Chemii Krzemianów RAS w St. Petersburgu, w 2010 roku, opracowano technologię wytwarzania dwufazowego alkaliczno boro-krzemianowego szkła domieszkowanego Fe_2O_3 , z którego po obróbce chemicznej uzyskano magnetyczne matryce porowate [30, 31]. Wstępne badania matryc wykazały obecność aglomeratów o właściwościach magnetycznych. Należy podkreślić, że po raz pierwszy na świecie otrzymano makroskopowe próbki szkieł porowatych wykazujących w szerokim przedziale temperatur, w tym w temperaturze pokojowej, własności ferromagnetyczne i zawierających

²⁵ B.B. Van Aken, T.T. M. Palstra, A. Filippetti, N.A. Spaldin Nature Materials 3 (2004) 164.

²⁶ A.S. Gibbs, K.S. Knight Phys Rev. B 83 (2011) 094111.

²⁷ J.F. Scott, Nature Materials 6 (2007) 256.

²⁸ M. Gajek et al. Nature Materials 6 (2007) 296.

²⁹ Y.E. Roginskaya et al. Kristallografiya 8 (1963) 610.

³⁰ M.Yo. Konon et al., Glass Physics and Chemistry 41 (2015) 116.

³¹ O.A. Pshenko et al. Glass Physics and Chemistry 42 (2016) 33.

magnetyczne nanoklastery w szkielecie samej matrycy. Wcześniejsze doniesienia literaturowe wskazują jedynie na próby wprowadzenia żelaza do wnętrza porów.

W mojej pracy naukowej związanej z wytwarzaniem nanokompozytów na bazie szkieł porowatych wykorzystywałam szkła porowate wykonywane przez dr hab. Ewę Rysiakiewicz-Pasek z Katedry Fizyki Doświadczalnej Politechniki Wrocławskiej, prof. Dirk Enke z Instytutu Technologii Chemicznych Uniwersytetu w Lipska oraz przez grupę prof. Tatiany Antropovej z Instytutu Chemii Krzemianów RAS w Rosji. Szkła były wykorzystywane w ramach współpracy naukowej. Magnetyczne szkła porowate wytworzone zostały tylko w grupie prof. Antropovej i zostały użyte do syntezy multiferroicznych nanokompozytów.

4.2 Omówienie osiągnięć naukowych ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

4.2.1 Kompozyty ferroiczne otrzymywane na bazie szkieł porowatych

Tematyka badań, podjętych po otrzymaniu stopnia naukowego doktora nauk fizycznych, ukierunkowana była na poszukiwanie nowych materiałów multiferroicznych i związana była z wytwarzaniem nanokompozytów ferroicznych. Podjęte badania miały na celu wyznaczenie podstawowych parametrów termodynamicznych przemian fazowych i ich opis oraz zbadanie wpływu efektów rozmiarowych na właściwości fizyczne wytworzonych nanokompozytów.

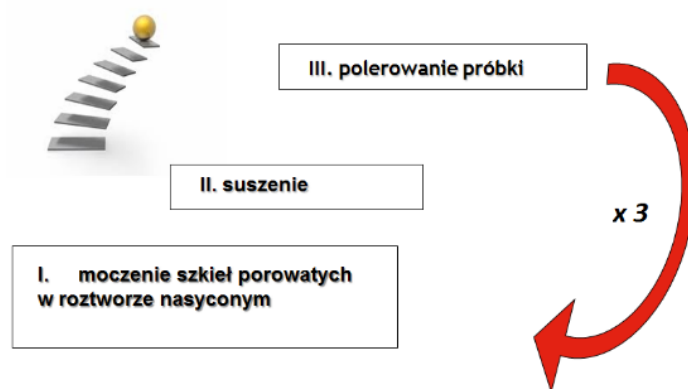
Pierwsza część moich badań przedstawia otrzymywanie i charakterystykę własności fizycznych materiałów ferroelektrycznych wbudowanych w matryce porowatych szkieł sodowo borowo-krzemianowych. Badano materiały ferroelektryczne wprowadzone w matryce szkieł porowatych o różnych średnich rozmiarach porów. Niezwykle interesującym materiałem ferroelektrycznym, ze względu na własności polarne (ferroelektryczność, piezo-efekt), znajdującym szerokie zastosowanie w optyce nieliniowej, jest diwodorofosforan potasu (KDP). Z tego też względu podjęto badania nanokompozytów KDP wytworzonych na bazie szkieł porowatych [A8]. Celem pracy było wytworzenie nanokompozytów KDP o różnych średnich rozmiarach porów, zbadanie właściwości fizycznych i efektów rozmiarowych. Do wytworzenia materiałów nanokompozytowych wykorzystano szkła porowate o czterech różnych średnich rozmiarach porów. Charakterystyczne parametry tych szkieł przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1 Podstawowe parametry szkieł porowatych

Kod szkła porowatego	Średni rozmiar porów r [nm]	Powierzchnia właściwa S [m ² /g]	Porowatość W [%]	Wymiary szkła $a \times b \times c$ [mm ³]
PG23	23	28.9	50	10 x 10 x 0.5
PG71	71	12.4	52	10 x 10 x 1
PG160	160	5.9	48	10 x 10 x 0.5
PG312	312	3.9	50	10 x 10 x 0.5

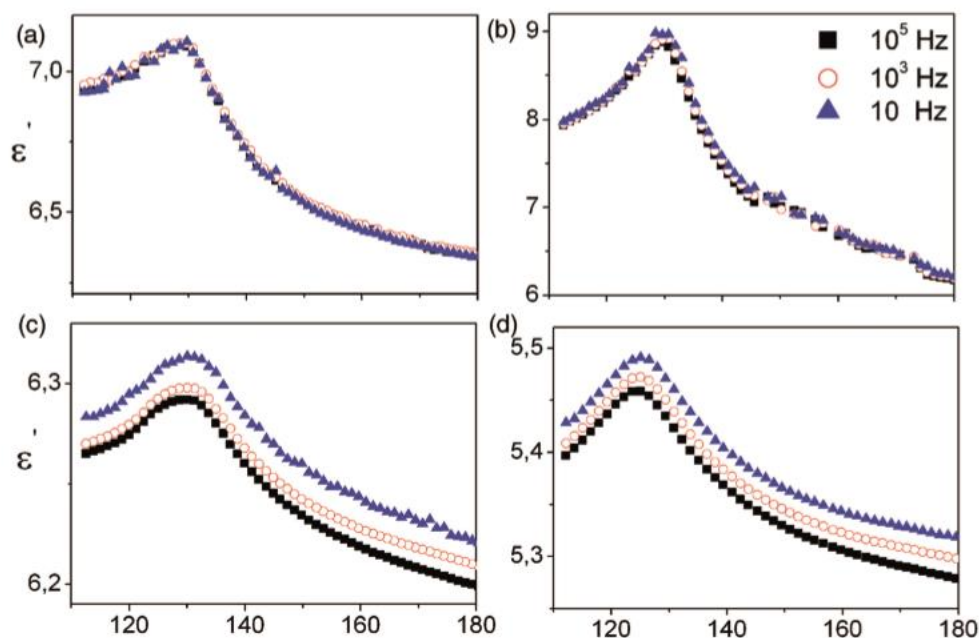
Kryształ ferroelektryczny KDP został wprowadzony do porów szkieł sodowo borowo-krzemianowych z roztworu wodnego. Schematyczny diagram procesu wprowadzania do szkieł porowatych przedstawiono na Rys.2.

Rys. 2 Diagram ilustrujący proces wprowadzania ferroelektryka z roztworu wodnego do szkieł porowatych.



Szkieł porowate zostały umieszczone w roztworze nasyconym KDP (99% Aldrich) o temperaturze 340K. Po 2 h szkła poddano procesowi suszenia w celu usunięcia wody z powierzchni i częściowo wypełnionych porów. Następnie wysuszone szkła polerowano w celu usunięcia nanokrystalitów z ich powierzchni. Cały proces powtarzano 3 razy w celu zwiększenia współczynnika wypełnienia porów. Współczynnik wypełnienia porów, określony metodą wagową, wynosił dla wszystkich wytworzonych kompozytów powyżej 90%. W pracy przedstawiono wyniki pomiarów przenikalności dielektrycznej wytworzonych nanokompozytów ferroelektrycznych KDP. We wszystkich nanokompozytach o różnych

średnich rozmiarach porów zaobserwowano anomalie przenikalności dielektrycznej. Na Rys. 3 przedstawiono zależności przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury dla nanokompozytów KDP. Badania wykazały, że zależność temperatury przemiany fazowej, określonej jako maksimum przenikalności elektrycznej, od rozmiarów krystalitów zmienia się niemonotonicznie.



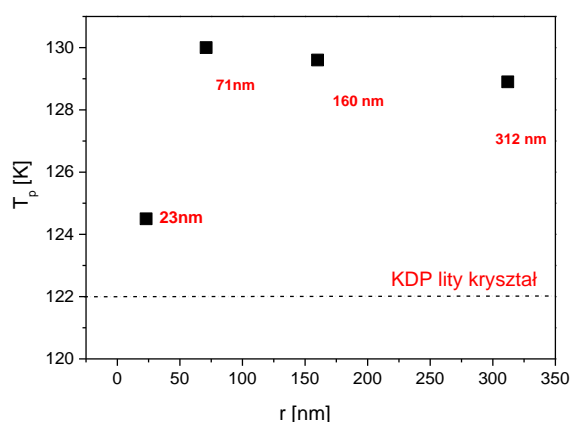
Rys. 3 Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury dla kryształów KDP wbudowanych w matryce szkieł porowatych PG312 (a), PG160 (b), PG71 (c) oraz PG23 (d) [32].

Wyniki wcześniejszych prac, dotyczących własności ferroelektryka KDP wbudowanego w pory opali o średnich rozmiarach porów 20 i 100 nm oraz szkieł porowatych o rozmiarach porów 7 nm, sugerowały obniżanie się temperatury przemiany fazowej wraz ze zmniejszaniem rozmiarów krystalitów KDP [33]. Wyniki pracy [A8] wykazały tendencję niezgodną z prezentowaną w pracy [33]. W pracy [A8] wykazano, iż wraz ze zmniejszaniem rozmiarów krystalitów obserwujemy przesunięcie temperatury przemiany fazowej w stronę wyższych temperatur, co związane jest ze wzrostem polaryzacji przy powierzchni. Dopiero po osiągnięciu pewnego rozmiaru przez krystality temperatura przemiany fazowej zaczyna przesuwać się w stronę niższych temperatur (Rys.4.) . Należy zaznaczyć, iż wyniki prezentowane w pracy [33] dotyczyły badań nanokompozytów KDP wbudowanych w różnego typu materiały porowate. Istnieje znacząca różnica kształtu porów w opalach i szkiełach porowatych, która implikuje różny wpływ na własności fizyczne i temperatury przejść fazowych materiałów w wbudowanych. Wydaje się, iż porównywanie temperatur przemian fazowych ferroelektryków KDP wbudowanych w różne struktury

³² A.Cizman et al. Phase Transition, **86** (2013) 910

³³ E.V. Colla et al. Solid State Communication, **103** (1997) 127.

porowate jest niezasadne, gdyż jak wspomniano struktura porów w opalach, szkiełkach porowatych czy azbestów ma inną naturę i inny wpływ na właściwości wbudowywanych w nie materiałów.



Rys. 4 Diagram fazowy przedstawiający temperaturę ferroelektrycznej przemiany fazowej nanokompozytów KDP od średnich rozmiarów porów [32].

Obserwowaną zależność temperatury przemiany fazowej od rozmiaru kryształitów ferroelektryka można wyjaśnić w oparciu o fenomenologiczny model zaprezentowany w pracach [21, 22]. Wpływ rozmiaru kryształitów na temperaturę przemiany fazowej opisany jest równaniem (1.2). W równaniu tym δ , zdefiniowana jako odległość ekstrapolacji, zależy zarówno od kształtu jak i od rozmiaru cząstek. Dla cząstek sferycznych otrzymanych z kryształów należących do układu regularnego o stałej sieci a , δ możemy zdefiniować następująco:

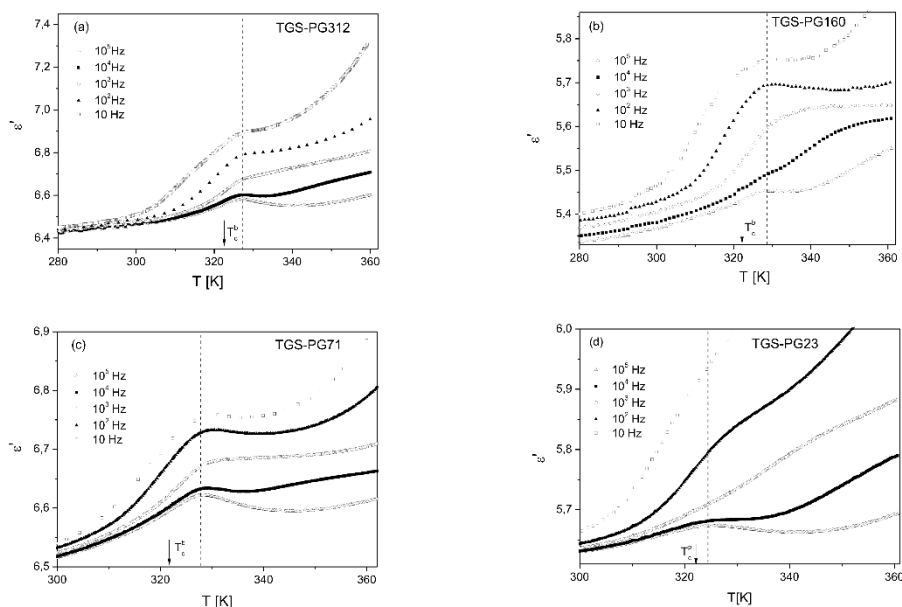
$$\frac{1}{\delta} = \frac{5J - 4J_s}{aJ} \quad 1.3$$

gdzie J i J_s oznaczają współczynniki oddziaływania wewnątrz i na powierzchni kryształu. Zgodnie z równaniami (1.2) oraz (1.3) jeżeli $\delta > 0$ temperatura przemiany fazowej przesuwana się w stronę niższych temperatur wraz ze zmniejszaniem rozmiarów kryształitów. Jeżeli zaś $\delta < 0$ obserwuje się niemonotoniczny charakter zmian temperatury przemiany fazowej wraz ze zmniejszaniem rozmiarów kryształitów tzn. zmniejszenie rozmiarów kryształitu na początku powoduje wzrost temperatury przemiany fazowej a następnie dalsze zmniejszanie rozmiarów powoduje obniżanie temperatury przemiany fazowej. Otrzymany diagram fazowy dla nanokompozytów KDP wbudowanych w matrycę szkła porowate sugeruje, iż w przypadku otrzymanych nanokompozytów oraz w oparciu o model zaproponowany w pracach [21, 22] odległość ekstrapolacji jest mniejsza od zera ($\delta < 0$).

Obok dość licznej liczby grupy dotyczących badań właściwości soli NaNO_2 wbudowanych w materiały porowate takie jak kobalt, opal oraz szkła porowate pojawiały się nieliczne prace, których przedmiotem

badan były inne ferroelektryki takie jak NaNO_3 , TGS czy KNO_3 wbudowane w pory matrycy. Na podstawie badań dyfrakcji promieni RTG i badań dielektrycznych określono rozmiary klasterów soli Seignette'a na powierzchni porów i podano rozmiar krytyczny cząstki poniżej którego znika uporządkowanie ferroelektryczne. Przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku podczerwieni w materiale kompozytowym NaNO_2 -opal, NaNO_2 -zeolit – Balabinskaya [34] powiązała z pojawieniem się efektu kwantowego. Borisov i współpracownicy [35] na podstawie wyników badań dyfrakcji neutronów w kompozytach NaNO_2 wprowadzonych w pory azbestu zbadali zależność parametru porządku od temperatury w fazie ferroelektrycznej i wykazali, że zależność ta różni się od zależności dla litego kryształu.

Praca [A6] obejmowała swoim zakresem opracowanie technologii wprowadzenia do szkła porowatego (o różnych rozmiarach porów) kryształów siarczanu trójglicyny TGS oraz uzyskanie informacji o zmianach temperatur przejść fazowych w otrzymanych nanokompozytach ferroelektrycznych. Do wytworzenia nanokompozytów wykorzystano aż sześć szkieł o różnych średnich rozmiarach promieni porów tj. 5, 12, 23, 71, 160 oraz 312 nm. TGS wbudowano w matryce szkieł z roztworu wodnego zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys.2. Dokonano pomiarów zależności przenikalności elektrycznej od temperatury w szerokim zakresie częstotliwości oraz określono na ich podstawie temperatury przemian fazowych.



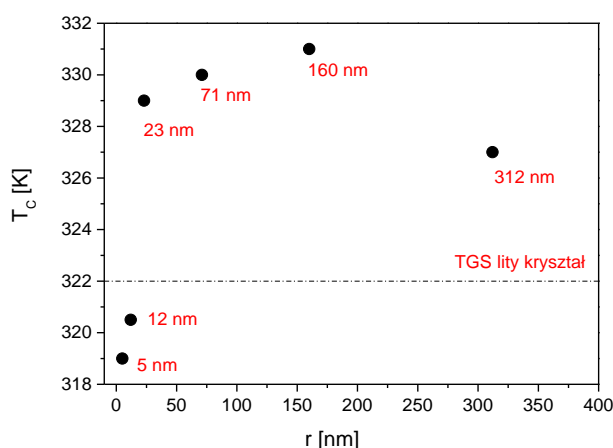
Rys. 5 Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury dla nanokompozytów TGS wbudowanych w szkła porowate o różnych średnich rozmiarach porów [36]

³⁴ A.S. Balabinskaya et.al. Glass Physics and Chemistry, **31** (2005) 330–336

³⁵ B.F. Borisov et.al. Phys. Rev. **B58** (1998) 5329

³⁶ A.Cizman et al. J.Nanopart. Res. **15** (2013) 1807

W pracy wykazano, że we wszystkich nanokompozytach obserwuje się własności ferroelektryczne charakterystyczne dla litych kryształów (Rys.5.). W pracy stwierdzono wpływ rozmiarów porów na wartość temperatury przejść fazowych. Pokazano, że w szklach porowatych wypełnionych TGS obserwowany jest efekt rozmiarowy. Podobnie jak dla nanokryształów KDP obserwuje się niemonotoniczny charakter zmian temperatury przemiany fazowej wraz ze zmniejszaniem rozmiarów kryształitów (Rys.6).

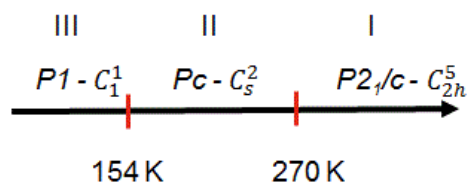


Rys. 6 Diagram fazowy przedstawiający zależność temperatury przemiany fazowej od rozmiarów nanokryształitów TGS. Linia przerywana określa temperaturę przemiany fazowej dla litego kryształu TGS [36].

Warte podkreślenia jest, iż po raz pierwszy otrzymano diagram fazowy dla tak dużej liczby różnych rozmiarów nanokryształitów.

W pracach [A7] oraz [A9] opisano własności fizyczne kryształów ferroelektrycznych NH_4HSO_4 (AHS) wbudowanych w szkła porowate o różnych średnich rozmiarach porów. Zbadano również własności matryc porowatych. Kryształy NH_4HSO_4 wykazują dwie przemiany fazowe (Rys.7.): drugiego rodzaju przejście fazowe z fazy I do II w temperaturze 270 K oraz przejście pierwszego rodzaju z fazy II do III w temperaturze 154 K [37]. Ze względu na wiązania wodorowe kryształ ten jest bardzo interesującym materiałem należącym do obszernej rodziny kryształów o ogólnym wzorze MHSO_4 (gdzie M – K, Rb, Cs, NH_4).

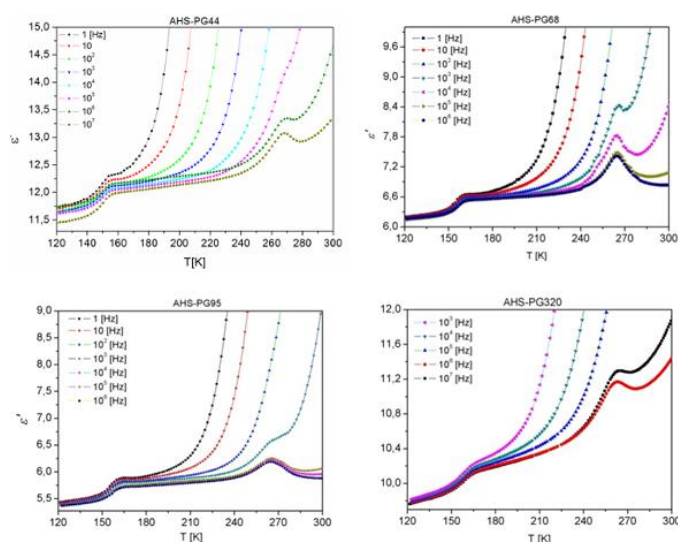
³⁷ R. Pepinsky et al. Phys. Rev.,111 (1958) 1508



Rys. 7 Diagram ilustrujący sekwencję przejść fazowych w kryształach NH_4HSO_4 .

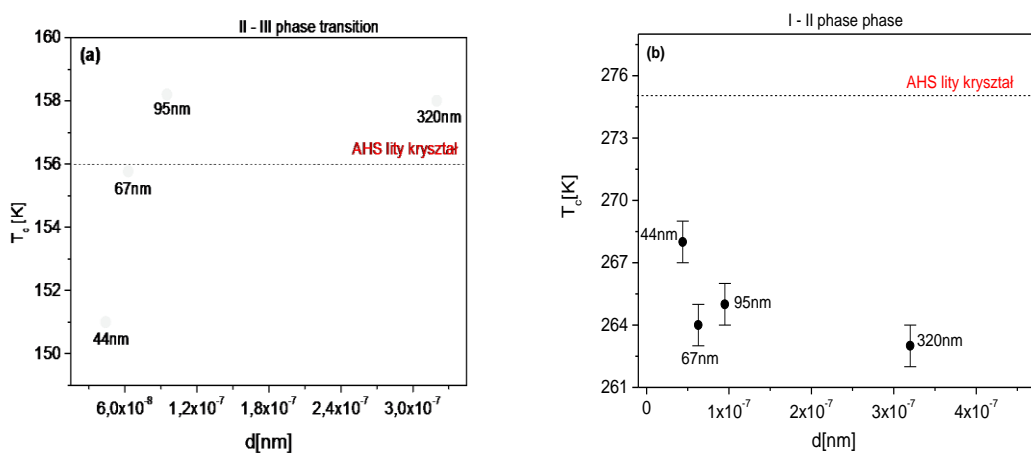
Kryształy AHS zostały wprowadzone do szkieł porowatych z roztworu wodnego. Otrzymano nanokompozyty o współczynniku wypełnienia większym niż 90%.

W pracy [A7] zmierzono zależność przenikalności dielektrycznej czystych szkieł porowatych o średnich wielkościach średnic porów 44, 68, 95 oraz 320 nm oraz nanokompozytów NH_4HSO_4 wytworzonych na bazie tych szkieł. W pracy przedstawiono również pomiary ciepła właściwego wytworzonych szkieł. Na podstawie pomiarów dielektrycznych wykazano, iż w czystych szklach porowatych nie obserwuje się żadnych anomalii przenikalności w funkcji temperatury oraz słabą zależność od częstotliwości. Obserwowany wzrost przenikalności przy dużych wartościach częstotliwości, może być związany z pojawieniem się rezonansu piezoelektrycznego w mikrokryształach kwarcu, tworzących strukturę szkieł porowatych. Wyniki badań dielektrycznych nanokompozytów NH_4HSO_4 jednoznacznie wykazały występowanie dla wszystkich nanokompozytów anomalii przenikalności dielektrycznej (Rys.8).



Rys. 8 Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury dla nanokompozytów NH_4HSO_4 dla wybranych częstotliwości [38]

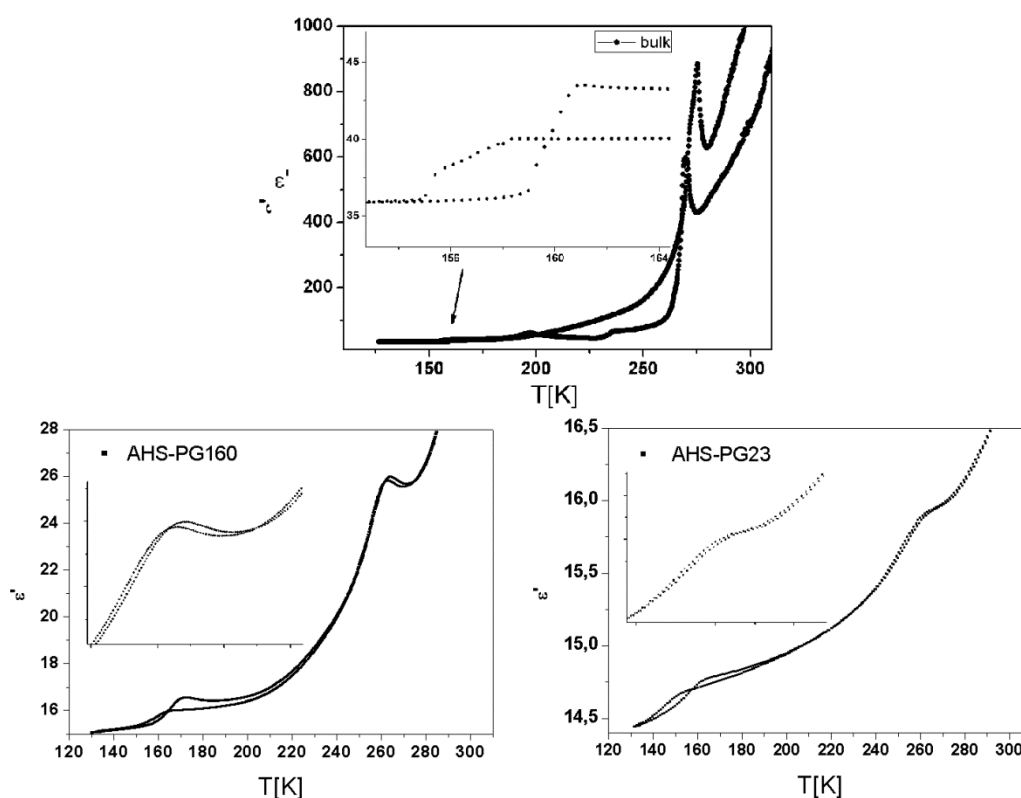
Obserwowane anomalie pomiędzy fazami I → II oraz II → III są typowe dla rozmytych przejść fazowych odpowiednio II-go i I-go rodzaju. Na podstawie otrzymanych wyników temperatur przemian fazowych wykreślono diagram fazowy dla nanokompozytów AHS. Na Rys.9 przedstawiono zależność temperatur przemian fazowych w funkcji średnicy kryształów AHS.



Rys. 9 Diagram fazowy przedstawiający zależność temperatur przemian fazowych (a) II-go rodzaju (b) I-go rodzaju od średnich rozmiarów kryształów AHS [38].

Dla niskotemperaturowej przemiany fazowej zaobserwowano niemonotoniczny charakter zmian temperatury wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów kryształów. Otrzymana tendencja zmian jest charakterystyczna dla ferroelektryków, dla których obserwuje się ujemną wartość odległości ekstrapolacji ($\delta < 0$). Należy zaznaczyć, iż podobną zależność zaobserwowano w pracach [A6] oraz [A8], w których badano nanokompozyty ferroelektryczne KDP oraz TGS. Na Rys. 9(b) przedstawiono zależność temperatury przemiany fazowej od rozmiarów kryształów AHS w przypadku wysokotemperaturowej przemiany. W tym przypadku zależność ta nie jest niemonotoniczna, tak jak w przypadku przemiany niskotemperaturowej. Obserwowaną zależność można wyjaśnić na podstawie równania 1.2. W równaniu tym parametr δ określający gradient polaryzacji przy powierzchni kryształu, może przyjmować wartości dodatnie lub ujemne. Jeżeli polaryzacja przy powierzchni jest większa od polaryzacji wewnątrz kryształów wówczas długość ekstrapolacji (δ) przyjmuje wartości dodatnie. W takim przypadku, jeżeli $\delta > 0$, zgodnie z [21, 22] zmniejszanie rozmiarów nanocząstek ferroelektrycznych spowoduje przesuwanie się temperatury przemiany fazowej w stronę niższych temperatur w porównaniu z temperaturą przemiany obserwowaną dla litego kryształu.

W pracy [A9] przedstawiono dodatkowo wyniki badań ciepła właściwego otrzymanych metodą DSC, energię aktywacji procesów relaksacyjnych obserwowanych w nanokompozytach AHS oraz przeprowadzono dyskusję obserwowanej zmiany charakteru wysokotemperaturowej przemiany fazowej z przejścia fazowego II rodzaju, obserwowanego w przypadku litego kryształu, na przejście fazowej I-go rodzaju, obserwowanego w przypadku nanokompozytów. Interesującym, wynikiem analizowanym w pracy okazała się zmiana charakteru przemiany fazowej wysokotemperaturowego przejścia fazowego występującego w litym kryształ w temperaturze 270 K. Na Rys.10 przedstawiono zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury dla litego kryształu (Rys.10a) oraz dla nanokompozytów AHS-PG160 (Rys.10b) oraz AHS-PG23 (Rys.10c).



Rys. 10 Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury dla (a) litego kryształu AHS, (b) AHS-PG160 oraz (c) AHS-PG23 [39].

Dla nanokompozytów AHS w wysokich temperaturach obserwuje się anomalię przenikalności, jednakże charakter tych zmian jest inny niż w przypadku litego kryształów, w których obserwuje się anomalie charakterystyczną dla przejść fazowych II-go rodzaju. Zgodnie z modelem fenomenologicznym

³⁹ A.Cizman et al. J.Appl. Phys. 112 (2012) 034104

zaproponowanym w pracach Zhong [21] oraz Morozovskiej [40] efekt rozmiarowy nie ma wpływu na zmianę charakteru przemiany fazowej. W równaniu (1.1) będącym termodynamicznym opisem przejść fazowych układów o ograniczonej geometrii, współczynniki rozwinięcia nie zależą od rozmiarów nanokrystalitów. Należy więc przypuszczać iż zmiana charakteru przemiany fazowej obserwowana w nanokompozytach AHS może być związana z efektem ciśnieniowym. Jak już wspomniano wcześniej, proces wytwarzania nanokompozytów z wykorzystaniem szkieł porowatych odbywa się poprzez wprowadzanie materiału ferroicznego w matrycę szkieł porowatych z nasyconych roztworów wodnych w temperaturach znacznie różniących się od temperatur przemian fazowych w litych materiałach ferroicznych. Ze względu na występującą różnicę współczynników rozszerzalności termicznej matrycy porowatej oraz wprowadzonego do niej materiału obserwuje się powstanie pewnego ciśnienia, które może wpływać na przesunięcie temperatury przemiany fazowej. Badania dielektryczne litych kryształów AHS wykazały możliwość zmiany rodzaju przemiany fazowej pod wpływem ciśnienia [41], [42]. Niemniej jednak ciśnienie przy jakim przewiduje się przejście przez punkt trójkrytyczny jest dość niskie ok. 60 MPa. Niestety do tej pory nie zbadano własności elastycznych litych kryształów AHS. Ze względu na brak informacji np. o module Younga, dokładna analiza zmiany lub wpływu ciśnienia na charakter przemiany fazowej spowodowanej przez matrycę szkieł porowatych jest dzisiaj niemożliwa. Możemy przypuszczać, iż rząd wielkości rozszerzalności termicznej kryształu jest podobny do rozszerzalności innych tego typu kryształów, a więc większy niż matrycy. Oznacza to, że przy obniżaniu rozmiaru kryształów skurczy się bardziej niż matryca a ciśnienie panujące w kryształach będzie wobec tego ujemne. Ciśnienie hydrostatyczne wpływa na wartości oraz znak współczynników rozwinięcia w równaniu (1.1) a co za tym idzie może spowodować zmianę rodzaju przemiany fazowej (zmiana znaku β).

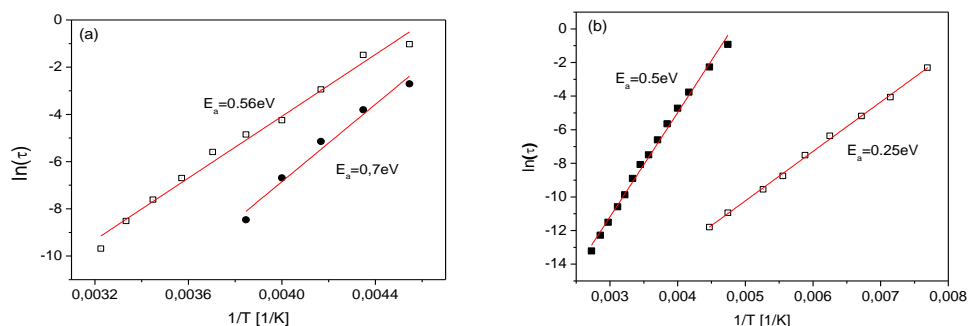
W pracy wyznaczono czasy relaksacji oraz energie aktywacji. Na Rys.11 przedstawiono zależności czasów relaksacji oraz energii aktywacji dla nanokompozytów AHS-PG160 oraz AHS-PG23. W obydwu nanokompozytach obserwuje się dwie różne energie aktywacji, związane z różnymi procesami relaksacyjnymi obserwowanymi w AHS-PG. W obydwu nanokompozytach obserwuje się proces relaksacyjny o zbliżonej energii aktywacji 0.56 eV dla AHS-PG160 oraz 0.50 eV dla AHS-PG23. Ten proces relaksacyjny najprawdopodobniej związany jest z ruchem jonów sodu w szkle porowatym, dla których obserwuje się proces o podobnej energii. Drugi proces relaksacyjny, nieobserwowany w czystych szklach, o energiach 0.7 eV dla AHS-PG160 oraz 0.23 eV dla AHS-PG23 jest związany najprawdopodobniej z oddziaływaniem matryca – ferroelektryk. Warto zwrócić uwagę, iż dla

⁴⁰ A.M. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk, *Physica B*, 387 (2007) 358.

⁴¹ I.N. Polandov et al. *Soviet Physics Solid State* 10 (1969) 1754

⁴² K. Gesi, K. Ozawa, *Journal of Physical Society of Japan*, 43 (1977) 563

obserwowanych procesów relaksacyjnych widoczne jest obniżenie energii aktywacji wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów krystalitów.



Rys. 11 Zależność czasów relaksacji od temperatury dla nanokompozytów (a) AHS-PG160 (b) AHS-PG23 wyznaczonych z reprezentacji moduła elektrycznego [39].

Dodatkowo zbadano zależność ciepła właściwego od temperatury dla litego kryształu oraz dla nanokompozytów AHS-PG160 i AHS-PG23. Można oszacować wpływ matrycy porowatej na wartość ciepła właściwego nanokompozytów i określić parametry termodynamiczne przemian fazowych nanokryształów wbudowanych w matryce szkieł porowatych. Efektywne ciepło właściwe materiału wbudowanego w matryce porowatą można zdefiniować następująco

$$(Cp_{an})_{in} = Cp_{an} \cdot \rho \quad 4.1$$

gdzie Cp_{an} oznacza iloczyn anomalnej części ciepła właściwego nanokompozytu, natomiast ρ oznacza współczynnik zdefiniowany jako $\rho = \frac{\rho_m + \rho_f}{\rho_m}$ gdzie ρ_m i ρ_f oznaczają odpowiednio gęstości porowatej matrycy oraz litego kryształu. Wartość współczynnika ρ wyznaczona dla opisywanego przypadku wynosi 1.52. Wyniki te potwierdzają wpływ rozmiaru nanokrystalitów na temperaturę przemiany fazowej. Dodatkowo, otrzymane rezultaty potwierdzają, iż w tym przypadku wysokotemperaturowa przemiana fazowa obserwowana dla litego kryształu w temperaturze 270 K, zmienia się z drugiego rodzaju na bliską pierwszego rodzaju. Charakter anomalii ciepła właściwego obserwowany zarówno dla litego materiału AHS jak i dla nanokompozytu AHS-PG160 świadczy o przemianie fazowej drugiego rodzaju. Niemniej jednak charakter zmian ciepła właściwego obserwowany dla wysokotemperaturowego przejścia fazowego w nanokompozytach AHS-PG23 wydaje się być charakterystyczny dla przemiany I-go rodzaju. Warto zaznaczyć, iż w przypadku niskotemperaturowej przemiany fazowej, temperatura przemiany na początku przesuwana jest w stronę wyższych temperatur (157 K) wraz z obniżaniem rozmiarów nanokrystalitów i następnie przy dalszym obniżaniu rozmiarów

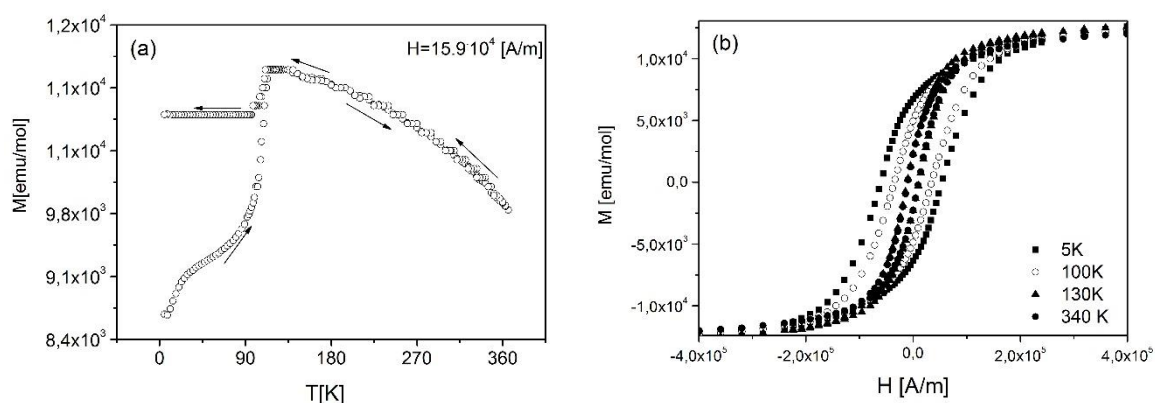
cząsteczek, dla AHS-PG23, temperatura zaczyna się obniżać (147.9 K). Zgodnie z modelem LGD oraz równaniem (1.2) w przypadku nanokompozytów AHS współczynnik korelacji wzrasta i co więcej, jak zaobserwowano dla AHS-PG23 temperatura przemiany fazowej jest mniejsza niż w przypadku litego kryształu, co oznacza, iż współczynnik korelacji zmienia znak na przeciwny (zgodnie z równaniem 1.2).

Warto zaznaczyć, iż wyniki przedstawione w pracach [A9] – [A6] są pierwszymi eksperymentalnymi wynikami potwierdzającymi niemonotoniczną zależność temperatury przemiany fazowej od rozmiarów cząstek [21,22].

Kolejną grupą materiałów ferroicznych badanych pod względem wpływu efektów rozmiarowych na właściwości fizyczne była grupa azotanów: azotan potasu KNO_3 , azotan sodu NaNO_3 oraz azotyn sodu NaNO_2 . Materiały te ze względu na duże pole koercji jakie występuje w litym materiale, są częstym obiektem badań w skali nanometrowej. Zmniejszenie pola koercji, spowodowane efektem rozmiarowym (azotany w nanoskali) pozwoli na wykorzystanie nanomateriałów do wielu interesujących zastosowań min. ze względu na niskie napięcie i szybki czas przełączania mogą być wykorzystane jako pamięci nieulotne, fotowoltaiczne baterie lub akumulatory. Od wielu lat układy KNO_3 - NaNO_3 używane są w instalacjach solarnych jako materiały magazynujące ciepło (eg *heat spring materials*). Ze względu na duże możliwości praktycznego zastosowania azotanów oraz ich kombinacji, niezwykle interesującym aspektem naukowych wydaje się zbadanie własności fizycznych i wpływu efektów rozmiarowych na własności ferroelektryczne otrzymanych nanocząstek. Prace [A2] oraz [A10] obejmowały swoim zakresem opanowanie technologii wprowadzenia NaNO_2 , NaNO_3 , KNO_3 do szkła porowatego (o różnych rozmiarach porów) oraz uzyskanie informacji o zmianach temperatur przejść fazowych w tych nanoferroelektrykach. Materiały te wprowadzono w matryce szkielek porowatych zarówno z roztworów wodnych jak i ze stopu. Dokonano pomiarów kalorymetrycznych nanokompozytów NaNO_2 , NaNO_3 [A10] oraz pomiarów przenikalności dielektrycznej, ciepła właściwego, a także badania strukturalne nanokompozytów KNO_3 - NaNO_3 [A2]. Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów wykazano, że w otrzymanych materiałach kompozytowych obserwowane są właściwości ferroelektryczne charakterystyczne dla litych kryształów. Stwierdzono wpływ rozmiaru porów na wartość temperatury przejść fazowych. Stwierdzono, że przesunięcie temperatury przemiany fazowej jest superpozycją efektu rozmiarowego oraz ciśnienia wywieranego przez matryce szkła porowatego na nanokryształy znajdujące się wewnątrz porów. Na podstawie badań kalorymetrycznych pokazano, że charakter anomalii ciepła właściwego w otoczeniu przemian fazowych szkielek porowatych wypełnionych NaNO_2 i NaNO_3 jest inny niż w kryształach litych.

4.2.2 Kompozyty multiferroiczne otrzymywane na bazie magnetycznych szkieł porowatych

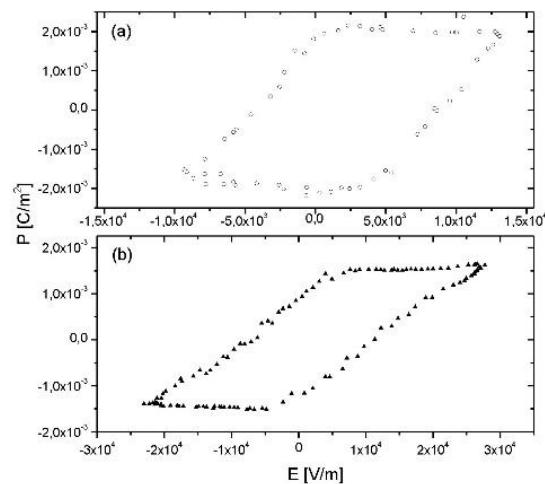
Druga część moich badań opisuje własności fizyczne ferromagnetycznych szkieł oraz multiferroicznych nanokompozytów wytworzonych na bazie tych szkieł. Magnetyczne szkła porowate zostały otrzymane przez grupę prof. Tatiany Antorpovej z St. Petersburga. Niezwykle interesujące zarówno ze względów poznawczych jak i aplikacyjnych jest problem wytwarzania multiferroicznych materiałów, szczególnie takich które wykazują jednocześnie własności ferroelektryczne jak i ferromagnetyczne. W pracach [A1], oraz [A3] - [A5] przedstawiono metodykę wytwarzania magnetycznych szkieł oraz nanokompozytów multiferroicznych wytwarzanych na bazie szkieł porowatych wykazujących własności ferromagnetyczne. W pracach [A3] - [A5] przedstawiono wyniki badań strukturalnych, magnetycznych oraz dielektrycznych czystych szkieł porowatych zawierających tlenki żelaza oraz nanokompozytów. W pracy badano własności dwóch typów porowatych szkieł magnetycznych o średnich rozmiarach porów 5 nm (Fe₂O₃MAP) oraz 5 i 50nm (Fe₂O₃MIP). Na podstawie pomiarów XRD oraz SEM określono skład chemiczny szkieł porowatych oraz nanokompozytów. Wykazano obecność nanoklastrów magnetytu we wszystkich badanych próbkach. Na podstawie pomiarów magnetycznych tj. magnetyzacji w funkcji temperatury oraz pola magnetycznego zaobserwowano własności ferromagnetyczne (magnetyczna pętla histerezy) czystych szkieł porowatych. Na Rys. 12 przedstawiono zależność magnetyzacji w funkcji temperatury oraz magnetyczne pętle histerezy szkła Fe₂O₃MAP dla różnych temperatur .



Rys. 12 (a) Zależność magnetyzacji od temperatury dla szkła porowatego zawierającego Fe₂O₃, (b) Magnetyczne pętle histerezy zarejestrowane w różnych temperaturach [43].

⁴³ A.Cizman et al. J. Alloys Compounds 649 (2015) 447

Na podstawie pomiarów magnetycznych wykazano, że dla obydwóch szkieł porowatych tj. Fe₂₀MIP oraz Fe₂₀MAP obserwuje się anomalię magnetyzacji w temperaturze ok. 110 K. Należy podkreślić, iż dla litego magnetytu w temperaturze 120 K obserwuje się ferromagnetyczną przemianę fazową Verwey'a. Oznacza to, że w przypadku badanych szkieł porowatych obserwuje się ferromagnetyczną przemianę fazową, jednak przesuniętą w stronę niższych temperatur, co związane jest z efektem rozmiarowym nanocząstek magnetytu występujących w szklach oraz obecnością domieszek. Pomiarów dielektrycznych pozwoliły na określenie przewodnictwa elektrycznego szkieł magnetycznych. Wykazano, iż w przypadku szkieł porowatych Fe₂₀MAP przenikalność elektryczna jest mniejsza niż w przypadku szkła Fe₂₀MIP co związane jest z mniejszą zawartością żelaza w szklach Fe₂₀MAP. Dodatkowo, pomiary dielektryczne wykazały, iż w przypadku szkieł magnetycznych zawierających Fe₂O₃ wartość przewodnictwa elektrycznego jest kilka rzędów mniejsza, niż w przypadku litego magnetytu. Wynik ten jest niezwykle ważny ze względów naukowo-poznawczych. Tak mała wartość przewodnictwa związana jest z faktem iż nanocząsteczki magnetytu oddzielone są dielektryczną matrycą co powoduje iż całkowite przewodnictwo jest stosunkowo małe. Tak małe przewodnictwo elektryczne umożliwia zarówno badania właściwości dielektrycznych jak i magnetoelektrycznych szkieł magnetycznych oraz trójskładnikowych nanokompozytów multiferroelektrycznych. W pracach [A3] – [A5] przedstawiono własności magnetyczne i dielektryczne nanokompozytów multiferroicznych wytworzonych poprzez wprowadzenie do matrycy ferromagnetycznej Fe₂₀MAP oraz Fe₂₀MIP z roztworów wodnych materiałów ferroelektrycznych NaNO₂, TGS, KNO₃. Zaobserwowano przesunięcie temperatury przemiany ferromagnetycznej w nanokompozytach względem niewypełnionego magnetycznego szkła porowatego, co może świadczyć o wpływie wbudowanego w pory szkła materiału na jego właściwości magnetyczne. Na podstawie pomiarów magnetycznych (M(T)) dla wszystkich nanokompozytów wykazano anomalię, świadczącą o ferromagnetycznej przemianie fazowej. Dodatkowo, w pracy [A3] przedstawiono magnetyczną pętlę histerezy potwierdzającą jednoznacznie własności ferromagnetyczne nanokompozytów NaNO₂-Fe₂₀MAP oraz TGS-Fe₂₀MIP. Pomiary dielektrycznej przenikalności nanokompozytów wykazały obecność przemiany ferroelektrycznej obserwowanej w litych materiałach. Wykazano, że temperatury przemian fazowych są przesunięte względem litego materiału, co związane jest z efektem rozmiarowym opisanym w pracach [A6]- [A10]. W pracach [A4] oraz [A3] przedstawiono zaobserwowaną dla NaNO₂-Fe₂₀MAP oraz NaNO₂-Fe₂₀MIP ferroelektryczną pętlę histerezy, co jest jednoznacznym potwierdzeniem własności ferroelektrycznych w tych nanokompozytach. Na Rys.13 przedstawiono ferroelektryczne pętle histerezy dla nanokompozytów NaNO₂-Fe₂₀MAP oraz NaNO₂-Fe₂₀MIP.



Rys. 13. Ferroelektryczna pętla histerezy dla (a) $\text{NaNO}_2\text{-Fe20MIP}$ (b) $\text{NaNO}_2\text{-Fe20MAP}$ zarejestrowana w 380K [44].

Ze względu na to, że na wartość przewodnictwa elektrycznego szkieł porowatych ma wpływ między innymi zawartość żelaza, w pracy [A1] zbadano szkła sodowo borowokrzemianowe z różną zawartością żelaza od 3 do 10%. Wykonano pomiary dielektryczne, XRD oraz spektroskopii Mössbauera. Na podstawie badań spektroskopowych wykazano, że we wszystkich badanych szklach magnetyt występuje w postaci nanoklasterów. Dodatkowo, potwierdzono iż atomy żelaza występują w dwóch fazach: faza nanokrystalitów magnetycznych oraz w amorficznej matrycy szkła. Na podstawie pomiarów dielektrycznych wyznaczono przewodnictwo oraz przeprowadzono analizę procesów relaksacyjnych i przewodnictwa obserwowanych w badanych szklach magnetycznych. Na podstawie pomiarów wyznaczono energie aktywacji oraz parametry charakterystyczne tych procesów. W tabeli 2 przedstawiono energie aktywacji procesów relaksacyjnych E_M , przewodnictwa E_{DC} oraz czasy relaksacji τ_σ szkieł magnetycznych.

⁴⁴ A.Cizman et al. Composites: Part B 64 (2014) 16

Tabela 2 Energie aktywacji procesów relaksacyjnych E_M , przewodnictwa E_{DC} oraz czasy relaksacji τ_σ szkieł magnetycznych z różną zawartością żelaza [45]

Glass	E_M [eV] $\pm 0.5\%$	E_{DC} [eV] $\pm 0.5\%$	τ_σ [s]	Fe_2O_3 (mol %)	FeO (mol %)
SBS-Fe10	0.96	0.97	0.024	7.13	5.18
SBS-Fe6	0.94	0.94	0.023	4.76	2.30
SBS-Fe4	0.90	0.90	0.016	3.23	1.04
SBS-Fe3	0.89	0.88	0.004	2.76	0.69
SBS	0.90	0.85	0.003	-	-

Wykazano, iż wraz ze wzrostem zawartości żelaza zarówno wartość przewodnictwa jak i wartość energii aktywacji przewodnictwa wzrastają, co wskazuje na wpływ zawartości żelaza na strukturę szkieł. Zwiększanie zawartości żelaza w szkle sodowo borowo-krzemianowym powoduje zmniejszenie zawartości czterokoordynacyjnego boru ($BO_{4/2}$) oraz zwiększenie zawartości boru trójkoordynacyjnego ($BO_{3/2}$). W tym samym czasie maleje liczba nie-mostkowych atomów tlenu, powodując rozluźnienie struktury szkła oraz wzrost mobilności atomów sodu Na^+ , co wpływa na wzrost przewodnictwa. Wzrost zawartości żelaza powoduje tworzenie się $[FeO^{4/2}]Na^+$ w których jony sodu są silniej związane niż w przypadku grup $[BO^4]Na^+$, co odpowiada za obserwowany wzrost energii aktywacji. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, iż obecność żelaza w szklach sodowo borowo-krzemianowych pełni rolę modyfikatora struktury a obserwowany, mechanizm przewodnictwa jest najprawdopodobniej związany z ruchem jonów sodu. W pracy wykazano również, iż przewodnictwo zmiennoprądowe opisane jest prawem potęgowym $\sigma_{AC} = A \cdot \omega^s$ oraz wyznaczono zależność współczynnika s od temperatury. Wartość współczynnika s określona dla wszystkich szkieł jest typowa dla materiałów o jonowym mechanizmie przewodnictwa.

⁴⁵ A.Cizman et al. J.Phys.Chem.Chem.Phys. 19 (2017) 23318

4.2.3 Podsumowanie

W pracach stanowiących podstawę wniosku przedstawiono wyniki badań właściwości fizycznych i efektów rozmiarowych nanokompozytów ferroelektrycznych i multiferroicznych wytwarzanych na bazie szkieł porowatych. Wykazano, iż dla wszystkich ferroelektryków, będących przedmiotem, wbudowanych w matryce szkieł porowatych o różnych średnich rozmiarach porów obserwuje się przesunięcie temperatury przemiany fazowej w odniesieniu do litego kryształu. Po raz pierwszy przedstawiono diagramy fazowe dla tak dużej liczby rozmiarów nanokrystalitów. Prezentowane wyniki badań były pierwszym eksperymentalnym potwierdzeniem wniosków wynikających z teorii fenomenologicznej przemian fazowych ferroików o ograniczonej geometrii, przewidujących niemonotoniczną zależność temperatury przemiany fazowej od rozmiarów nanocząstek ferroika. Otrzymane wyniki są jednoznacznie z wykazaniem, że polaryzacja elektryczna warstwy powierzchniowych materiałów ferroelektrycznych wbudowanych w matryce szkieł porowatych jest większa niż w objętości (warstwy powierzchniowe są „superspolaryzowane”). Po raz pierwszy wytworzono multiferroiczne nanokompozyty na bazie magnetycznych szkieł porowatych oraz wykazano występowanie w nich właściwości ferroelektrycznych i ferromagnetycznych. Wykazano, iż we wszystkich multiferroicznych nanokompozytach obserwuje się mniejsze o kilka rzędów, w porównaniu z litym magnetytem, przewodnictwo elektryczne.

5 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych.

5.1 Publikacje naukowe

		A	B
2005			
1	A. Sieradzki, A. Ciżman , R. Poprawski, V. Shuvaeva, A.M. Glazer <i>Birefringence imaging of phase transition in ferroelastic Li_2TiGeO_5</i> , Phase Transition 78 (2005) 351 <i>Udział w pomiarach dwójłomności spontanicznej, analizie wyników oraz redakcji pracy: 35%.</i>	IF - Lista MNiSW= 20	IF = 1.06 Lista MNiSW= 20
2	A. Ciżman , R. Poprawski <i>Setup of spontaneous and induced birefringence measurement</i> , Optica Applicata, Vol. XXXV, (2005) No.1 <i>Budowa układu do badania dwójłomności spontanicznej, przetestowanie układu przez wykonanie szeregu badań właściwości optycznych kryształów ferroelektrycznych, analiza wyników, redakcja pracy: 70%.</i>	IF -brak Lista MNiSW= 15	IF = 0.641 Lista MNiSW= 15
2006			
3	A. Ciżman , D. Włosewicz, R. Poprawski, A. Sieradzki <i>Calorimetric investigation of $(TEA)_2MnCl_4$ crystals</i> , Phase Transition 79 (2006) 343 <i>Synteza ferroicznych kryształów TEA_2MnCl_4, analiza pomiarów kalorymetrycznych, redakcja pracy: 60%.</i>	IF - brak Lista MNiSW= 20	IF = 1.06 Lista MNiSW= 20
4	A. Ciżman , A. Sieradzki, R. Poprawski <i>Ferroelectric phase transition in $(CH_3NH_3)_5Bi_2Cl_{11}$ - excess entropy and spontaneous birefringence</i> , Ferroelectrics 336 (2006) 101 <i>Pomiary dwójłomności spontanicznej, analiza wyników pomiarów, redakcja pracy: 65%.</i>	IF - brak Lista MNiSW= 15	IF = 0.53 Lista MNiSW= 15

2007			
5	A. Ciżman, R. Poprawski, A. Sieradzki <i>Ferroelectric phase transition in $(CH_3NH_3)_5Bi_2Cl_{11}$ and $(CH_3NH_3)_5Bi_2Br_{11}$ crystals</i> , Phase Transition 80 (2007) 171 <i>Wykonanie pomiarów dwójłomności, transmisji oraz ich analiza. Analiza pomiarów ciepła właściwego, redakcja pracy naukowej: 65%.</i>	IF = 0.630 Lista MNiSW= 20	IF = 1.06 Lista MNiSW= 20
6	E. Rysiakiewicz-Pasek, R. Poprawski, A. Sieradzki, A. Ciżman J. Polańska <i>Dielectric properties of KNO_3 embedded into porous glasses</i> , Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 4457 <i>Udział w pomiarach dielektrycznych i analizie wyników oraz redakcji pracy: 20%</i>	IF = 1.494 Lista MNiSW= 30	IF = 1.926 Lista MNiSW= 30
7	M. Mączka, A. Ciżman, R. Poprawski, J. Hanuza <i>Temperature – dependent vibrational studies of TEA_2MnCl_4 crystals</i> , J. Raman Spectroscopy 38 (2007)1632 <i>Synteza materiału, udział w analizie wyników i redakcji pracy: 30%</i>	IF = 2.840 Lista MNiSW = 30	IF = 2.969 Lista MNiSW = 30
2008			
8	A. Ostrowski, A. Ciżman <i>EPR studies of linewidth anomalies and phase transition in $(C_2H_5)_4MnCl_4$</i> , Physica B Condensed Matter 403 (2008) 3110 <i>Synteza materiału, udział w pomiarach EPR oraz analizie wyników, udział w redakcji pracy: 40%</i>	IF = 0.782 Lista MNiSW= 20	IF = 1.352 Lista MNiSW= 20
9	A. Ciżman, R. Poprawski, A. Sieradzki <i>Dilatometric Investigations of Phase Transitions in TEA_2MnCl_4</i> , Ferroelectrics 363 (2008) Issue 1 <i>Synteza materiału, wykonanie pomiarów dylatometrycznych, analiza wyników i redakcja pracy: 65%.</i>	IF = 0.507 Lista MNiSW= 15	IF = 0.53 Lista MNiSW= 15
10	A. Ciżman, R. Poprawski, D. Włosewicz, V.I. Nizhankovskii <i>Physical properties of $(TEA)_2MnCl_4$ crystals</i> , Ferroelectrics 369 (2008) 10 <i>Synteza materiału, udział w pomiarach magnetycznych, analiza wyników, redakcja pracy: 60%</i>	IF = 0.507 Lista MNiSW= 15	IF = 0.53 Lista MNiSW= 15
11	A. Sieradzki, A. Ciżman, J. Komar <i>Pressure dependence of dielectric properties of the $LiNaGe_4O_9$ ferroelectric</i> , Phase Transitions, 81 (2008) 999 <i>Udział w pomiarach dielektrycznych oraz w redakcji pracy: 30%.</i>	IF = 1.002 Lista MNiSW= 20	IF = 1.06 Lista MNiSW= 20
2010			
12	E. Rysiakiewicz-Pasek, J. Komar, A. Ciżman, R. Poprawski <i>Calorimetric investigation of $NaNO_3$ and $NaNO_2$ embedded into porous glasses</i> , Journal of Non-Crystalline Solids, 356 (2010) 661 <i>Synteza nanokompozytów, pomiary ciepła właściwego, udział w redakcji pracy: 35%</i>	IF = 1.583 Lista MNiSW= 30	IF = 1.926 Lista MNiSW= 30
13	A. Sieradzki, J. Komar, A. Ciżman, R. Poprawski <i>Calorimetric Investigations of Phase Transitions in KNO_3 Embedded into Porous Glasses</i> , Ferroelectrics, 402 (2010) 60 – 65 <i>Synteza nanokompozytów, udział w pomiarach kalorymetrycznych oraz w redakcji pracy: 35%</i>	IF = 0.537 Lista MNiSW= 15	IF = 0.53 Lista MNiSW= 15
14	M. Suszyńska, M. Szmida, A. Ciżman <i>Structure and hardness of the copper-doped soda-lime silica glass</i> , Journal of Physics C 10 (2010) 246-249 <i>Pomiary rozszerzalności termicznej, analiza wyników, udział w redagowaniu pracy: 35%</i>	Poza listą MNiSW	Poza listą MNiSW
2011			
15	A. Sieradzki, A. Ciżman, R. Poprawski, T. Marcinişzyn and E. Rysiakiewicz-Pasek <i>Electrical conductivity and phase transitions in KDP- and ADP-porous glass nanocomposites</i> Journal of Advanced Dielectrics 1 (2011) 337 - 343 <i>Synteza materiałów, udział w pomiarach dielektrycznych i w redagowaniu pracy: 25%</i>	Poza listą MNiSW	Poza listą MNiSW
2012			
16	Suszyńska, M. Szmida, A. Ciżman <i>Mechanical characteristics of doped soda-lime silica glass</i> World Journal of Engineering 9 (2) (2012) 103-108 <i>Pomiary rozszerzalności termicznej, analiza wyników, udział w redagowaniu pracy: 35%</i>	Poza listą MNiSW	Poza listą MNiSW

17	A. Sieradzki, A. Ciżman , A. Strzęp, R. Poprawski and W. Ryba-Rymanowski Synthesis and Optical Properties of Pure and Doped M_2TiGeO_5 (M = Li and Na) Ceramics Ferroelectrics 429 (2012) 56-61 <i>Synteza ceramik M_2TiGeO_5 oraz udział w redakcji pracy: 15%</i>	IF = 0.440 Lista MNiSW = 15	IF = 0.53 Lista MNiSW = 15
18	A. Sieradzki, D. Szewczyk, M. Nankiewicz, A. Jeżowski, R. Poprawski, A. Ciżman Evidence of the ferroelastic phase transition in Na_2TiGeO_5 ceramics Phase Transitions, (2012) <i>Synteza ceramik M_2TiGeO_5, udział w pomiarach rozszerzalności termicznej oraz w redakcji pracy: 15%</i>	IF = 0.818 Lista MNiSW= 20	IF = 1.06 Lista MNiSW= 20
19	A. Ciżman , T. Marcinişzyn, and R. Poprawski Pressure Effect on the ferroelectric phase transition in nanosized NH_4HSO_4 . Journal of Applied Physics 112 (2012) 034104 <i>Synteza nanokompozytów NH_4HSO_4, pomiary dielektryczne i kalorymetryczne, analiza wyników, redakcja pracy: 70%.</i>	IF = 2.220 Lista MNiSW = 35	IF = 2.588 Lista MNiSW = 35
20	A. Ciżman , J. Komar, T. Marcinişzyn, R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki Size effect and dielectric properties of $NH_4H_2PO_4$ — porous glass composites Materials Science-Poland 30 (2012) 143-150 <i>Synteza nanokompozytów $NH_4H_2PO_4$, pomiary dielektryczne i dylatometyczne, analiza wyników, redakcja pracy: 60%.</i>	IF = 0.383 Lista MNiSW = 15	IF = 0.610 Lista MNiSW = 15
2013			
21	A. Ciżman , T. Marcinişzyn, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, T.V. Antropova, R. Poprawski, <i>Size effect in KDP-porous glass ferroelectric nanocomposites,</i> Phase Transition 86 (2013) 910 <i>Synteza nanokompozytów KDP, pomiary dielektryczne, redakcja pracy: 60%</i>	IF = 0.818 Lista MNiSW= 20	IF = 1.06 Lista MNiSW= 20
22	M. Suszyńska, L. Krajczyk, A. Ciżman , J. Serafińczuk Microstructure and microprecipitation in copper-doped soda-lime silicate, glass Physica Status Solidi. C, Current Topics in Solid State Physics 10 (2013) 246-249, <i>Pomiary dylatometyczne, analiza wyników, udział w redakcji pracy: 25%</i>	Poza listą MNiSW	Poza listą MNiSW
23	A. Ciżman , T. Antropova, I. Anfimova, I. Drozdova, E. Rysiakiewicz-Pasek, E. Radojewska, R. Poprawski, Size-driven ferroelectric-paraelectric phase transition in TGS nanocomposites. Journal of Nanoparticle Research. 15 (2013) 1807: 1-6. <i>Synteza nanokompozytów TGS, pomiary dielektryczne analiza wyników, redakcja pracy, 60%.</i>	IF = 2.927 Lista MNiSW: 30	IF = 2.020 Lista MNiSW: 30
24	A. Ciżman , Rysiakiewicz-Pasek E., Kutrowska J., Poprawski R., Novel KDP-ADP nanocomposites. Solid State Phenomena 200 (2013) 144-148. <i>Synteza nanokompozytów KDP-ADP, pomiary dielektryczne analiza wyników, redakcja pracy: 65%.</i>	Poza listą MNiSW	Poza listą MNiSW
25	A. Ciżman , T. Marcinişzyn, D. Enke, A. Barascu, R. Poprawski, Phase transition in NH_4HSO_4 -porous glasses nanocomposites., Journal of Nanoparticle Research. 15 (2013) 1756 :1-7 <i>Synteza nanokompozytów $NH_4H_2HSO_4$, pomiary dielektryczne, analiza wyników, redakcja pracy: 65%.</i>	IF = 2.927 Lista MNiSW = 30	IF = 2.020 Lista MNiSW = 30
2014			
26	A. Ciżman , W. Bednarski, T. Antropova, O.A. Pshenko, E. Rysiakiewicz-Pasek, S. Waplak, R. Poprawski, Structural, dielectric, thermal and electron magnetic resonance studies of magnetic porous glasses filled with ferroelectrics, Composites. Part B, Engineering. 64 (2014) 16-23 <i>Synteza nanokompozytów multiferroicznych, pomiary dielektryczne, kalorymetryczne, pomiary ferroelektrycznej pętli histerezy, analiza wyników, redakcja pracy: 60%.</i>	IF = 3.242 Lista MNiSW = 45	IF = 4.644 , Lista MNiSW = 45
27	O.A. Pshenko, I. Drozdova, I.G. Polyakova, K. Rogacki, A. Ciżman , R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, T. Antropova Ferromagnetic iron-containing porous glasses Glass Physics and Chemistry. 40 (2014) 167-172 <i>Pomiary dielektryczne, analiza wyników dielektrycznych i magnetycznych, udział w redakcji pracy: 35%</i>	IF = 0.542 Lista MNiSW = 25	IF = 0.538 , Lista MNiSW = 25
2015			
	A. Ciżman , K. Rogacki, E. Rysiakiewicz-Pasek, T. Antropova, O.Pshenko, R. Poprawski, <i>Magnetic properties of novel magnetic porous glass-based multiferroic nanocomposites,</i>	IF = 2.808 Lista MNiSW = 35	IF = 2.919 Lista MNiSW = 35

28	Journal of Alloys and Compounds 649 (2015) 447-452; <i>Synteza nanokompozytów multiferroicznych, pomiary dielektryczne, pomiary ferroelektrycznej pętli histerezy, analiza wyników dielektrycznych i magnetycznych, redakcja pracy: 60%.</i>		
2016			
29	E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Ciżman , I. Drozdova, I. Polyakova, T. Antropova, <i>Synthesis, structure and properties of mixed KNO₃-NANO₃ embended into nanoporous silica glasses</i> , Composites Part B, 91, (2016) 291-295; <i>Pomiary dielektrycznej kalorymetryczne udział w redakcji pracy: 40%.</i>	IF = 4.644 , Lista MNiSW = 45	IF = 4.644 , Lista MNiSW = 45
2017			
31	A. Piecha-Bisiorek, A. Gągor, R. Jakubas, A. Ciżman , R. Janickia, W. Medycki <i>Ferroelectricity in bis(ethylammonium) pentachlorobismuthate(III): synthesis, structure, polar and spectroscopic properties</i> Inorg. Chem. Front., 4 (2017) 1281–1286 <i>Pomiary ferroelektrycznej pętli histerezy, analiza wyników: 10%</i>	IF = 4.036, Lista MNiSW = 40	IF = 4.036, Lista MNiSW = 40
32	A. Ciżman , E. Rysiakiewicz-Pasek, M. Krupiński, M. Konon, T. Antropova, M. Marszałek, <i>The effect of Fe on the structure and electrical conductivity of sodium borosilicate glasses</i> , Physical Chemistry Chemical Physics, 19 (2017) 23318; <i>Pomiary dielektryczne, analiza wyników pomiarów oraz procesów relaksacyjnych i przewodnictwa na podstawie wyników pomiarów, redakcja pracy: 65%</i>	IF = 4.242 Lista MNiSW = 40	IF = 4.242 Lista MNiSW = 40
Sumaryczny impact factor		38.671	42.049

A- *impact factor* według listy Journal Citation Report, zgodnie z rokiem publikacji

B- *impact factor* według listy Journal Citation Report, stan na 10.11.2017 r.

5.2 Monografie i rozdziały w książkach

	Tytuł opracowania	
1	E. Rysiakiewicz-Pasek, R. Poprawski, A. Ciżman , A. Sieradzki, <i>Nanocomposite materials: ferroelectric nanoparticles incorporated into porous matrix</i> <i>Synteza nanokompozytów, udział w pomiarach dielektrycznych, analiza wyników: 25%</i>	Nanodevices and nanomaterials for ecological security / ed. by Yuri N. Shunin, Arnold E. Kiv. Dordrecht : Springer, cop. 2012. s. 171-181
2	A. Ciżman , R. Poprawski, A. Sieradzki, <i>Dielectric physics: introduction to selected problems of dielectric physics</i> <i>Autor rozdziałów: Introduction to the phase transition oraz Theory of the phase transition – Landau theory: 40%</i>	Łódź, PRINTPAP (2011) ISBN 978-83-62098-54-5

5.3 Stypendia, nagrody, granty

- Stypendium STRAT FNP 2009/2010
- grant MNiSW nr N N507481338 tytuł: „*Synteza i charakteryzacja ceramik i kryształów M₂TiGeO₅ czystych i domieszkowanych –nowych materiałów dla optoelektroniki*”
wykonawca
- Wewnętrzny Grant Politechniki Wrocławskiej 2007/2008 „*Własności fizyczne i przejścia fazowe w kryształach TEA₂MnCl₄*”, wykonawca

5.4 Staże zagraniczne

Miejsce	Data	Kraj
Clarendon Laboratory, Oxford UK	Marzec 2004/ 14 dni	Wielka Brytania/Oxford
Instytut Fizyki Molekularnej PAN	Czerwiec 2007/ 7dni	Polska/Poznań
Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences,	Czerwiec 2013/ 9 dni	Rosja/ Petersburg
Helmholtz-Zentrum Berlin	Czerwiec/Lipiec 2016/ 7 dni	Niemcy/Berlin

5.5 Recenzowanie publikacji w czasopismach naukowych

Do obecnej chwili recenzowałam ~14 publikacji min. w takich czasopismach jak

Journal of Nanoparticle Research

Journal of Alloys

Composites Part B

Indian Journal

Journal of Non-Crystalline Solid

Ferroelectrics

5.6 Współpraca naukowa

- Clarendon Laboratory, Oxford University, Prof. M. A. Glazer, United Kingdom.
- Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences, Prof. T.A. Antropova
- Universität Leipzig, Institut für Technische Chemie, Linnéstr. 3, 04103 Leipzig, prof. D.Enke
- Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Dr A. Barascu
- Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Dr Anna Piecha-Bisiorek
- Wydział Fizyki i Astronomii, Uniwersytet Wrocławski, Dr Piotr Staniorowski
- Instytut Fizyki Jądrowej, PAN Kraków, Dr M. Krupiński
- Instytut Fizyki Molekularnej, PAN Poznań, Prof. dr hab. S. Wapłak, Dr hab. W. Bednarski, Dr. A. Ostrowski
- Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, PAN Wrocław, prof. dr hab. K. Rogacki

5.7 Udział w konferencjach naukowych

Lp.	Data	Konferencja	Miejsce konferencji	Forma uczestnictwa
1	Wrzesień 2004	International School on Ferroelectricity	Ustroń Zdrój, Polska	prezentacja
2	Czerwiec 2005	European Summer University The Challenge of Quantum Mechanics	Strasburg, Francja	
3	Maj 2005	Workshop phonon spectroscopy	Puszczykowo Polska	prezentacja
4	Wrzesień 2005	International School on Ferroelectric Physics (współorganizacja)	Szklarska Poręba, Polska	prezentacja
5	Maj 2006	XVII Czech-Polish Seminar Structural and Ferroelectric Phase Transitions	Znojmo, Czechy	prezentacja
6	Wrzesień 2006	VIII Ukrainian – Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics	Lwów, Ukraina	prezentacja
7	Wrzesień 2007	XI European meeting on Ferroelectricity	Bled, Słowenia	prezentacja
8	Maj 2007	XVIII Polish-Czech Seminar Structural and Ferroelectric Phase Transitions	Zakopane, Polska	prezentacja
9	wrzesień 2008	IX Polish-Ukrainian Meeting and XXIX International School on Ferroelectrics Physics	Kraków, Polska	prezentacja
10	Wrzesień 2009	XXX Jubilee International School on Ferroelectrics Physic (współorganizacja)	Przesieka Polaska	Prezentacja
11	Wrzesień 2010	I Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Ferroelectrics Physics	Taijeny Litwa	Wykład / Prezentacja
12	Wrzesień 2011	Tenth Seminar "Porous Glasses-Special Glasses" PGL'2011,	Wrocław Polska	Wykład
13	Wrzesień 2012	EMF-12th European Meeting on Ferroelectricity	Bordeous Francja	Prezentacja
14	Wrzesień 2012	XX Polish-Czech Seminar on Structural and Ferroelectric Phase Transition	Ustoń Polska	Prezentacja
15	Wrzesień 2015	EMF - 13th European Meeting on Ferroelectricity	Porto Portugalia	Wykład

17	Maj 2015	Nanoin - Konferencja Studencka	Szklarska Poręba Polska	Wykład zaproszony
18	Czerwiec 2016	Meeting in Mesoporous Materials	Praga Czechy	Wykład zaproszony
19	Czerwiec 2016	Prague Meeting Energy Materials Nanotechnology	Praga Czechy	Wykład zaproszony
20	Czerwiec 2017	GlasSP2017	Petersburg Rosja	Wykład

6 Dorobek dydaktyczny oraz popularyzatorski habilitanta - omówienie osiągnięć dydaktycznych

6.1 Udział w Konferencjach poświęconych dydaktyce fizyki

Lp.	Data	Konferencja	Miejsce konferencji	Forma uczestnictwa
1	Czerwiec 2005	XIV Konferencja Nauczanie Fizyki w Wyższych Szkołach Technicznych	Bydgoszcz Polska	Prezentacja doświadczeń
2	Czerwiec 2005	4th International Conference on Physics Teaching in Engineering Education PTEE,	Brono Czechy	Prezentacja doświadczeń
3	Lipiec 2007	XV Konferencja Nauczanie Fizyki w Wyższych Szkołach Technicznych,	Kraków Polska	Wykład Prezentacja
4	Październik 2007	The 12th International Conference on Multimedia in Physics Teaching and Learning	Wrocław Polska	Wykład
5	Wrzesień 2009	Proceedings of the 4th International Conference on Physics Teaching in Engineering Education,	Wrocław Polska	Prezentacja doświadczeń
6	Maj 2017	Physics Teaching in Engineering Education PTEE,	Zilina Słowenia	Prezentacja doświadczeń
7	Wrzesień 2017	44 Zjazd Fizyków Polskich	Wrocław Polska	Warsztaty Prezentacja doświadczeń

6.2 Publikacje pokonferencyjne poświęcone dydaktyce

Publikacje poświęcone dydaktyce		
1	A. Ciżman , A. Sieradzki, R. Poprawski <i>Zestaw do badań prawa Malusa, zjawiska Pockelsa i Kerra</i> A. Ciżman , R. Poprawski, M. Więclawski <i>Dwójtomność spontaniczna</i>	XVI Konferencji w Bydgoszczy "Nauczanie Fizyki w Wyższych Szkołach Technicznych" 2004
2	R.Poprawski, A.Kolarz, A.Cizman <i>Kilka doświadczeń z kawałkiem drutu</i>	V Spotkanie Ogólnopolskiego Klubu Demonstratorów Fizyki, Wrocław 2005
3	<i>Physics through computer science and programming laboratory,</i> E.B. Radojewska, A. Sieradzki, A. Ciżman , B. Chodor Ciżman Agnieszka, Poprawski Ryszard, Sieradzki Adam Setup for spontaneous and induced birefringence measurements.	4th International Conference on Physics Teaching in Engineering Education PTEE, Brno/Czechy 2005
4	A. Ciżman , R. Poprawski, A. Sieradzki, V. 29G, p. 7-10 <i>Set-up for spontaneous and induced birefringence measurements</i>	European Society for Engineering Education
5	A. Ciżman , R. Poprawski, s. 85-92 <i>Ferroelektryki w laboratoriach studenckich</i> A. Kolarz, A. Ciżman , R. Poprawski, , s. 203-210 <i>Proste i tanie zestawy w Laboratorium Podstaw Fizyki Politechniki Wrocławskiej</i>	XV Konferencja w Krakowie "Nauczanie Fizyki w Wyższych Szkołach Technicznych" 2007 ISBN 978-83-921064-9-4
6	(a) R. Poprawski, J. Komar, A. Kolarz, A.Cizman , A. Sieradzki, <i>On the electric capacity in multipurpose experiments – from theory to applications</i> , s.41-45 (b) R.Poprawski, A.Cizman , A.Kolarz, J.Komar, T.Marciniszyn, B.Naglik, A.Sieardzki, <i>Practical application of Peltier moduli in student laboratories</i> , s. 46-50 (c) J.Szatkowski, A.Hajdusianek, A.Cizman , B.Radojewska <i>Born to be an engineer - an initiative of Wrocław physics to help young people in growing up with substantial knowledge of physics and technology</i> , s. 205-208	Physics Teaching in Engineering Education, PTEE Wrocław/Polska 2007 ISBN:978-83-929400-0-5
7	(a) E.B. Radojewska, R. Poprawski, W. Poprawski, A. Ciżman Physics experiments recommended for engineering education (1): the Peltier effect in heat pumps and thermoelectric coolers HYSICS EXPERIMENTS RECOMMENDED FOR ENGINEERING EDUCATION (1): THE PELTIER EFFECT IN HEAT PUMPS AND THERMOELECTRIC COOLERS , s. 44-53 (b) E.B. Radojewska, R. Poprawski, W. Poprawski, A. Ciżman Physics experiments recommended for engineering education (2): The Seebeck effect in electric thermogenerators, s. 54-60	Physics Teaching in Engineering Education, PTEE <i>Zilina, Slovakia, May 18-19, 2017</i> ISBN: 978-80-554-1322-8
8	R.Poprawski, A.Ciżman , E.B.Radojewska <i>Warsztaty: Zjawiska termoelektryczne w pracowni fizycznej</i> , s.29	<i>Zjazd Fizyków Polskich, Wrzesień, Wrocław 2017</i> ISBN 978-83-7493-990-4

6.3 Udział w komitetach organizacyjnych

- Physics Teaching in Engineering Education 10-12 wrzesień 2009 Wrocław,
- International School on Ferroelectric Physics, wrzesień 2005
- XXX Jubilee International School on Ferroelectrics Physics, wrzesień 2010, Przesieka
- XVI Spotkanie Ogólnopolskiego Klubu Demonstratorów Fizyki, czerwiec 2016, Wrocław

6.4 Członkostwo w organizacjach

European Society for Engineering Education SEFI - Członek organizacji międzynarodowej

6.5 Prowadzone zajęcia dydaktyczne

Wykłady

Fizyka ogólna – Wydział Budownictwa Lądowego i Wodnego (studia stacjonarne)

Wydział Górniczy (studia zaoczne)

Ferroelectronic – Wydział Podstawowych problemów Techniki (studia stacjonarne)
wykład w j. angielsku

Odnawialne źródła energii – Wydział podstawowych Problemów Techniki
wykład autorski

Zajęcia ćwiczeniowe i laboratoryjne

Fizyka ogólna – Wydział Budownictwa Lądowego i Wodnego, Wydział Górniczy

Fizyki Ciała Stałego- zajęcia laboratoryjne

Fizyki Dielektryków- zajęcia laboratoryjne

Czujniki i przetworniki wielkości nieelektrycznych na elektryczne - zajęcia laboratoryjne

Odnawialne źródła energii – zajęcia laboratoryjne

Zajęcia laboratoryjne z Fizyki Ciała Stałego w języku angielskim prowadzone w ramach projektu pt.: Współpraca polsko - francuska w kształceniu fizyków, Uniwersytetu Ludwika Pasteura ze Strasburga Politechniki Wrocławskiej

6.6 Opieka naukowa nad studentami

Opiekun dwóch prac magisterskich w tym jedna praca realizowana w języku angielskim przez studenta z wymiany międzynarodowej

Opiekun 4 prac inżynierskich

6.7 Wkład w tworzenie zaplecza dydaktycznego

1. Badanie dwójtomności spontanicznej kryształów.- Budowa i uruchomienie układu pomiarowego.
2. Badanie wymuszonej dwójtomności oraz sprawdzanie prawa Malusa- budowa i uruchomienie zestawów pomiarowych
3. Uruchomienie stanowisk w Laboratorium Odnawialnych Źródeł Energii
4. Opracowanie materiałów dydaktycznych do kilku ćwiczeń w laboratoriach specjalistycznych

6.8 Popularyzacja Fizyki

(a). wykłady z pokazami min. „Elektryczność i magnetyzm”, „Własności materii”, „Optyka”, „Fizyka wody”, „Kinematyka i dynamika”, „Nie taki azot zimny”, „Dlaczego warto uczyć się nauk ścisłych”. Wykłady organizowane na Politechnice dla młodzieży gimnazjalnej i ponadgimnazjalnej

(b) . festiwale nauki

Wielokrotny udział w Dolnośląskim Festiwalu nauki z wykładami i pokazami min: Magiczne spotkania z fizyką, Nie wszędzie gdzie jest woda, muszą być fizycy; ale gdzie słychać fizyków, tam jest LANIE WODY"

(c). akcje promocyjne (np. w liceach etc.) w tym opracowanie materiałów informacyjnych

(d). współudział w przygotowaniu pomocy naukowych w postaci zestawów laboratoryjnych dla szkół ponadgimnazjalnych;

(e). warsztaty i laboratoria prowadzone w szkołach na terenie dolnego śląska

(f). Wielokrotnie członek jury w międzynarodowym konkursie Turniej Fizyków, popularyzującym fizykę wśród młodzieży ponadgimnazjalnej.

(g) . wykłady prowadzone dla Akademii Młodych Odkrywców- AMO Politechniki Wrocławskiej

6.9 Opracowanie ekspertyz i opinii

- Wykonana została ekspertyza naukowa pt. *“Chemical Analysis and Magnetic Measurements Report of ferrite magnets”* dla Whirpool Polska SA. W ramach ekspertyzy wykonane zostały pomiary magnetyczne oraz analiza chemiczna, na podstawie, których chemiczno-fizyczne własności badanych elementów.
- Wykonana została ekspertyza naukowa pt. *„Opracowanie optymalnych parametrów termicznych właściwości materiałów izolacyjnych do celów budowlanych”* dla firmy Korff Izolmatic Sp. z o.o. W ramach analizy wykonane zostały pomiary ciepła właściwego oraz współczynnika przewodzenia ciepła, na podstawie, których została przeprowadzona analiza termiczna materiałów izolacyjnych. Raport wykonany w ramach *Dolnośląskiego bonu na Innowację*.
- Wykonana została ekspertyza naukowa pt. *„Opracowanie raportu z analizy termicznej materiałów budowlanych”* dla firmy Termat Sp. z o.o. W ramach analizy wykonane zostały pomiary współczynnika przewodzenia ciepła na podstawie których została przeprowadzona charakterystyka własności cieplnych materiałów budowlanych. Raport wykonany w ramach *Dolnośląskiego bonu na Innowację*.

Lizeta Agnieszka