

**Recenzja osiągnięcia naukowego *Efekty rozmiarowe oraz właściwości fizyczne ferroicznych i multiferroicznych nanokompozytów wytworzonych na bazie szkieł porowatych* oraz ocena dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego  
dr inż. Agnieszki Ciżman**

**Sylwetka naukowa Habilitantki.**

Dr inż. Agnieszka Ciżman ukończyła studia na kierunku fizyka na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej w 2004 roku, uzyskując tytuł zawodowy magistra inżyniera po obronie pracy *Układ do badania dwójłomności spontanicznej*, wykonanej pod opieką prof. dr hab. Ryszarda Poprawskiego. Na tej samej uczelni, w latach 2004-2008, Habilitantka odbywała studia doktoranckie na specjalności fizyka ciała stałego. Pracę doktorską *Właściwości fizyczne i struktura kryształów  $TEA_2MnCl_4$* , której promotorem był również prof. dr hab. Ryszard Poprawski, obroniła w czerwcu 2008 r. Następnie zatrudniona została początkowo na stanowisku asystenta, a od roku 2010 na stanowisku adiunkta. Po rocznym urlopie macierzyńskim i wychowawczym, dr inż. A. Ciżman kontynuowała pracę naukowo-dydaktyczną w Katedrze Fizyki Doświadczalnej na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej. W tym czasie, Habilitantka zainteresowała się tematyką nanokompozytów ferroicznych i multiferroicznych, w badaniu której bardzo pomogło nawiązanie kontaktów naukowych z dr hab. Ewą Rysiakiewicz-Pasek z macierzystej uczelni, prof. Dirk Enke z Instytutu Technologii Chemicznych Uniwersytetu w Lipsku oraz z prof. Tatianą Antropową z Instytutu Chemii Krzemianów w St. Petersburgu.

**Recenzja osiągnięcia naukowego.**

Osiągnięcie naukowe dr inż. Agnieszki Ciżman stanowi cykl dziesięciu, spójnych tematycznie publikacji naukowych. Prace opublikowane zostały w latach 2010-2017 w recenzowanych czasopismach znajdujących w bazie JCR (*Journal Citation Reports*). Najbardziej prestiżowe z nich to publikacja [A1] w *Physical Chemistry Chemical Physics*, artykuły [A2] i [A4] w *Composites Part B* oraz praca [A9] w *Journal of Applied Physics*. W trzech z tych prac dr inż. Agnieszka Ciżman jest pierwszym autorem. Pozostałe prace ukazały się w: *Journal of Alloys and Compounds* [A3], *Glass Physics and Chemistry* [A5],

*Journal of Nanoparticle Research* [A6] i [A7], *Phase Transitions* [A8] oraz w *Journal of Non-Crystalline Solids* [A10]. Należy zauważyć, że *Phase Transitions* oraz *Glass Physics and Chemistry*, pomimo dość niskich indeksów (IF odpowiednio 1.06 oraz 0.538), są czasopismami wybitnie specjalistycznymi, dlatego też zamieszczenie w nich artykułów poświęconych ferroicznemu przejściom fazowym oraz szkłom porowatym, jest jak najbardziej uzasadnione.

Prace stanowiące osiągnięcie naukowe dr inż. Agnieszki Cizman są wieloautorskie. Wynika to ze złożoności poruszanej w nich problematyki, której realizacja wymagała syntezy nanokompozytów, ich charakteryzacji strukturalnej oraz wykonania badań za pomocą różnorodnych metod eksperymentalnych. W siedmiu pracach Habilitantka jest pierwszym autorem, natomiast w sześciu z nich również autorem korespondencyjnym, co dowodzi jej wiodącej roli w cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe. Dominujący udział dr inż. A. Cizman potwierdzają także oszacowania wkładu własnego, który w siedmiu artykułach został określony na równy lub większy od 60%, a w trzech pozostałych na 35÷40%. Szacunki te, z wyjątkiem jednej publikacji, są zgodne z oświadczeniami współautorów oraz Habilitantki. Stwierdza ona na przykład, że w pracy [A1] wykonała: *„Opracowanie metodologii eksperymentów. Przeprowadzenie pomiarów dielektrycznych. Opracowanie wyników pomiarów. Wyznaczenie parametrów niezbędnych do analizy procesów relaksacyjnych i procesów przewodnictwa. Przygotowanie artykułu do publikacji....”* natomiast w pracy [A4] *„Opracowanie technologii wytwarzania nanokompozytów na bazie szkieł porowatych. Synteza multiferroicznych nanokompozytów. Opracowanie metodologii eksperymentu. Przeprowadzenie pomiarów dielektrycznych. Współudział w pomiarach ferroelektrycznych pętli histerezy. Przeprowadzenie pomiarów ciepła właściwego. Opracowanie wyników pomiarów... Przygotowanie artykułu do druku...”*.

Zastrzeżenia budzi natomiast wysokość deklarowanego udziału w pracy [A5], w której Habilitantka będąc na piątej pozycji (na ośmiu współautorów) szacuje swój wkład na 35%. Przy niealfabetycznym porządku listy autorów, spodziewać się można, że procentowy udział pierwszych czterech współautorów nie jest mniejszy. Z załączonych oświadczeń wynika również, iż współautorzy artykułu wnieśli do niego dość dużą ilość pracy; od syntezy magnetycznych szkieł porowatych poprzez badania XRD, TEM, badania magnetyczne aż do interpretacji znacznej części wyników.

Cykl prac tworzących osiągnięcie, stanowi spójny program naukowy; zakładający zbadanie borowo-krzemianowych szkieł porowatych ze szczególnym uwzględnieniem nowych szkieł

magnetycznych oraz wytworzonych na ich bazie nanokompozytów ferroelektrycznych i multiferroicznych.

Szkła porowate stanowiły matrycę, w której osadzone były nanomateriały ferroelektryków. Ponieważ właściwości szkieł borowo-krzemianowych są dość dobrze poznane, dlatego też były one badane jedynie, aby oddzielić efekty pochodzące od porowatej matrycy od efektów występujących w uwieczonych w niej nanomateriałach ferroicznych [A7, A8]. Habilitantka wykonała syntezę szeregu nanokompozytów, napełniając szklane matryce roztworami materiałów ferroelektrycznych  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ , TGS,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , KDP [A2, A6÷A9] lub stopionymi solami  $\text{NaNO}_3$  i  $\text{NaNO}_2$  [A10].

W tak wytworzonych nanokompozytach ferroicznych, najciekawsze moim zdaniem wyniki dr inż. A. Ciżman uzyskała dla szkieł porowatych z ferroelektrykami KDP, TGS [A6, A8], odkrywając w nich niemonotoniczny efekt rozmiarowy, w którym temperatura przejścia do stanu ferroelektrycznego początkowo rośnie a następnie maleje wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów nanocząstek. Efekt ten wyjaśniła w ramach fenomenologicznej teorii Landaua-Ginsburga-Devonshire'a zakładając oddziaływanie pomiędzy matrycą a materiałem ferroelektrycznym prowadzące do wzrostu polaryzacji przy powierzchni oraz do ujemnej wartości tzw. długości ekstrapolacji  $\delta$ . Efekt rozmiarowy nie wpływał na rodzaj przejścia ferroelektryk-paraelektryk, z wyjątkiem  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , w którym powodował on zmianę charakteru przejścia pomiędzy fazami II-III z rodzaju II, obserwowanego w materiałach litych na przejście I rodzaju [A7, A9]. Zjawisko to Habilitantka wyjaśniła zakładając efekt ciśnieniowy spowodowany różną rozszerzalnością termiczną matrycy oraz osadzonego w porach ferroelektryka. Niemonotoniczny efekt rozmiarowy w  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  występował natomiast dla przemiany I rodzaju pomiędzy fazami I-II. Kolejnym ciekawym wynikiem było zaobserwowanie w nanokompozytach z  $\text{NaNO}_2$ , fazy modulowanej w znacznie szerszym zakresie temperatur niż dla materiałów litych [A10]. Faza modulowana nie pojawiała się natomiast, gdy okres modulacji był porównywalny z rozmiarem porów (23nm).

Magnetyczne szkła porowate, zawierające tlenki żelaza stanowiły matryce do otrzymywania nanokompozytów multiferroicznych. Poznanie ich właściwości było bardzo istotne, gdyż współdecydowały one o zachowaniu całego nanokompozytu.

Do najciekawszych wyników badań szkieł magnetycznych zaliczam wykazanie przez Habilitantkę, iż hematyt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) w procesie syntezy szkieł przekształca się w nanokrystaliczny magnetyt ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [A1, A5]. Wielkość nanoklasterów magnetytu 17÷18

nm [A4] jest na granicy przejścia od zachowania ferromagnetycznego do superparamagnetycznego, co potwierdziły badania rezonansu ferromagnetycznego [A4]. Dodatkowo występowały również jony żelaza rozproszone w amorficznej matrycy szkła [A1]. W magnetycznych szklach dr inż. A. Ciżman zaobserwowała ponadto przejście Verwey'a oraz typowe dla ferrimagnetyków pętle histerezy i zależności namagnesowania od temperatury. Obecność żelaza powodowała również modyfikację struktury szkła, wpływając na wartość przewodnictwa elektrycznego. Efekt ten był związany ze zwiększeniem zawartości boru trój-koordynacyjnego ( $\text{BO}_{3/2}$ ) kosztem boru cztero-koordynacyjnego ( $\text{BO}_{4/2}$ ) oraz rosnącą mobilnością jonów sodu  $\text{Na}^+$ . Magnetyczne szkła porowate wykazywały zatem przewodnictwo typu jonowego, przy zaniedbywanym udziale przewodnictwa elektronowego związanego z przeskokami elektronów pomiędzy jonami  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  w nanoklasterach magnetytu.

Kompozyty oraz nanokompozytów multiferroiczne, wobec niespełnionych nadziei pokładanych w materiałach jednofazowych, są obecnie preferowanym kierunkiem rozwoju multiferroików. Należy podkreślić, iż dr inż. Agnieszka Ciżman, jako pierwsza wytworzyła kompozytowe nanomateriały multiferroiczne w postaci ferroelektryków  $\text{NaNO}_2$ , TGS oraz  $\text{KNO}_3$  osadzonych w magnetycznych szklach porowatych. Potwierdziła również współistnienie właściwości ferromagnetycznych z ferroelektrycznymi w nanokompozytach z  $\text{NaNO}_2$  [A3]. Innym bardzo ciekawym wynikiem jest zaobserwowanie zmiany temperatury przejścia Verwey'a w szklach nanoporowatych wypełnionych ferroelektrykami. Świadczy to o pojawieniu się oddziaływania magnetoelektrycznego – właściwości niezwykle pożądanej dla przyszłych zastosowań multiferroików. Nanokompozyty charakteryzowały się również niskim przewodnictwem elektrycznym, co jest cechą sprzyjającą zarówno badaniom ich właściwości jak też praktycznym zastosowaniom.

Podsumowując recenzję osiągnięcia naukowego, podkreślam, że dr inż. Agnieszka Ciżman:

- pierwsza zaobserwowała niemonotoniczny efekt rozmiarowy w nanoferroelektrykach
- wykonała pionierskie syntezy nanokompozytów multiferroicznych otrzymywanych na bazie magnetycznych szkieł porowatych
- w nanokompozytach multiferroicznych potwierdziła współistnienie uporządkowania magnetycznego i ferroelektrycznego oraz sprzężenia magnetoelektrycznego

Na tej podstawie, z przekonaniem mogę stwierdzić, że osiągnięcie naukowe dr inż. A. Ciżman stanowi jej oryginalny dorobek naukowy i wnosi istotny wkład w rozwój fizyki ciała stałego.

## Ocena dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego.

Dr inż. Agnieszka Ciżman jest współautorką 32 artykułów naukowych, z czego 28 opublikowanych w recenzowanych czasopismach z bazy *Journal Citation Reports (JCR)*, jednego rozdziału oraz jednej monografii. Siedem z tych prac ukazało się przed doktoratem, a 25 po obronieniu doktoratu. W 15-stu pracach dr inż. A. Ciżman jest pierwszym autorem. Według danych z bazy *Web of Science* artykuły te były cytowane 65 razy, a 49 razy bez uwzględnienia autocytowań. Indeks Hirscha charakteryzujący dorobek publikacyjny Habilitantki wynosi  $h=5$ , natomiast sumaryczny impact factor wszystkich prac 46,085. Są to wskaźniki dość niskie jak na habilitację. Oprócz tego Habilitantka prezentowała 12 plakatów konferencyjnych, wygłosiła 4 prezentacje ustne, wykład na zaproszenie podczas konferencji studenckiej *Nanoin* oraz dwa wykłady prośzone na mityngach *EMN* w Pradze.

Habilitantka była stypendystką programu START Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej w latach 2009-2010 oraz wykonawcą dwóch grantów – grantu MNiSW „*Synteza i charakteryzacja ceramiki i kryształów  $M_2TiGeO_5$  czystych i domieszkowanych – nowych materiałów dla optoelektroniki*” oraz grantu wewnętrznego Politechniki Wrocławskiej „*Własności fizyczne i przejścia fazowe w kryształach  $TEA_2MnCl_4$* ”.

W czasie swojej kariery naukowej dr inż. A. Ciżman czterokrotnie wyjeżdżała na krótkie staże naukowe, między innymi do prestiżowych ośrodków takich jak Clarendon Laboratory w Oksfordzie oraz Helmholtz-Centrum w Berlinie. Prowadziła także aktywną współpracę naukową z instytucjami w kraju (z Uniwersytetem Wrocławskim, Instytutem Fizyki Jądrowej w Krakowie, Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych we Wrocławiu, Instytutem Fizyki Molekularnej w Poznaniu) i za granicą (z Clarendon Laboratory w Oksfordzie, Uniwersytetem w Lipsku, Instytutem Chemii Nieklasycznej w Lipsku, z Instytutem Chemii Krzemianów w St. Petersburgu).

Habilitantka posiada bogaty dorobek dydaktyczny. Jako pracownik Politechniki Wrocławskiej wygłaszała wykłady *Fizyki Ogólnej* na Wydziale Budownictwa i Wydziale Górniczym, wykłady na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki *Odnawialne Źródła Energii* oraz *Ferroelectronic* w języku angielskim. Prowadziła także ćwiczenia i zajęcia laboratoryjne, między innymi z *Fizyki Ogólnej*, *Fizyki Ciała Stałego*, *Fizyki Dielektryków*, czy też z *Fizyki Ciała Stałego* w języku angielskim, w ramach współpracy polsko-francuskiej. Ponadto, dr inż. A. Ciżman posiada znaczący wkład w tworzenie zaplecza dydaktyczno-laboratoryjnego. Była także opiekunem dwóch prac magisterskich i czterech prac inżynierskich. Docenić należy również to, że Habilitantka jest współautorem ośmiu publikacji

naukowych poświęconych dydaktyce fizyki, aktywnie uczestniczy w krajowych i międzynarodowych konferencjach dydaktycznych, jest także czynnym egzaminatorem egzaminu maturalnego z fizyki i astronomii.

Bogaty jest także dorobek popularyzatorski Habilitantki. Brała ona wielokrotnie udział w *Dolnośląskim Festiwalu Nauki*, wygłaszała wykłady z pokazami dla młodzieży gimnazjalnej i ponadgimnazjalnej, dla *Akademii Młodych Odkrywców* Politechniki Wrocławskiej, prowadziła warsztaty i laboratoria w szkołach na terenie Dolnego Śląska, była też członkiem jury w międzynarodowym konkursie *Turniej Fizyków*.

Na działalność organizacyjną dr inż. A. Ciżman składa się natomiast udział w komitetach organizacyjnych konferencji *Physics Teaching in Engineering Education*, Wrocław 2009; *International School on Ferroelectrics*, Wrocław 2005; *XXX Jubilee International School on Ferroelectric Physics*, Przesieka 2009 czy też w komitecie *XVI Spotkania Ogólnopolskiego Klubu Demonstratorów Fizyki*, Wrocław 2009.

#### **Wniosek.**

**Przedstawione mi do recenzji osiągnięcie naukowe dr inż. Agnieszki Ciżman *Efekty rozmiarowe oraz właściwości fizyczne ferroicznych i multiferroicznych nanokompozytów wytworzonych na bazie szkieł porowatych* składa się z cyklu dziesięciu powiązanych tematycznie, współautorskich publikacji, które prezentują ciekawe i oryginalne wyniki. Tematyka tych prac obejmuje ważne i aktualne zagadnienia fizyki ferroelektryków, multiferroików oraz nanokompozytów.**

**Biorąc także pod uwagę pozostałe osiągnięcia naukowe, dorobek dydaktyczny i organizacyjny dr inż. Agnieszki Ciżman stwierdzam, iż spełnione zostały ustawowe warunki wymagane do uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego. Dlatego też wnoszę o dopuszczenie dr inż. Agnieszki Ciżman do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.**

*B. Andryjewska*