

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

**Wpływ struktury krystalicznej na właściwości fizykochemiczne  
M-heksaferrytu oraz wybranych polimerów koordynacyjnych  
– potencjalnych materiałów multiferroicznych**

mgr Katarzyna Pasińska

Promotor: dr hab. Anna Gągor

Promotor pomocniczy: dr Andrzej Hilczner (IFM PAN)

Rozprawa doktorska wykonana w Oddziale Badań Strukturalnych

W rozprawie doktorskiej przedstawiono opis syntezy oraz wyniki badań własności strukturalnych, magnetycznych, dielektrycznych i spektroskopowych dwóch klas materiałów. Pierwszą z nich są magnetoelektryczne heksaferryty strontowe typu M o wzorze sumarycznym  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (**SrM**) czyste oraz domieszkowane jonami  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ . Drugą grupę związków stanowią ferroelektryczne szczawiany metali:  $[\text{H}_2\text{dabco}][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (gdzie:  $M(\text{II})$ : Mg, Co, Zn). Szczawiany kobaltu(II) wykazują dodatkowo uporządkowanie magnetyczne, z tego powodu zalicza się je do grupy materiałów magnetoelektrycznych.

Heksaferryty **SrM** oraz **SrM: Nd<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>** zostały otrzymane w postaci nanokrystalicznej za pomocą metody mikrofalowo-hydrotermalnej, **SrM: Nd<sup>3+</sup>** otrzymano metodą strąceniowo-spaleniową natomiast **SrM: Nd<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>** metodą zol-żel. Tak dobrane metody syntezy pozwoliły otrzymać materiały o zróżnicowanym pokroju i wielkości krystalitów, co umożliwiło określić wpływ morfologii i wielkości krystalitów, domieszkowania oraz defektów struktury krystalicznej na własności fizykochemiczne. Próbki zostały scharakteryzowane metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Zostały wykonane badania własności dielektrycznych oraz magnetycznych w szerokim zakresie pól i

temperatur. We wszystkich próbkach domieszkowanie zaburza uporządkowanie magnetyczne, zmienia lokalnie pole krystaliczne oraz wzmacnia wychylenia jonów żelaza z centrum sfery koordynacyjnej indukując lokalne dipole elektryczne. Morfologia wpływa na wielkość anizotropii magnetycznej, spiny powierzchniowe oraz magnetyczną strukturę domenową.

Heksaferryty należą do grupy multiferroicznych tlenków metali przejściowych. Od ponad dekady trwają jednakże poszukiwania nowych materiałów magnetoelektrycznych w grupie związków organiczno-nieorganicznych. Ich główną zaletą jest wyjątkowa różnorodność struktur krystalicznych, która zwiększa prawdopodobieństwo otrzymania faz z uporządkowaniem dalekiego zasięgu oraz stosunkowo prosta synteza, która nie wymaga stosowania wysokich temperatur, tak jak w przypadku materiałów tlenkowych.

Przedstawione w pracy szczawiany metali:  $[H_2dabco][M(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$  (gdzie:  $M(II)$ : Mg, Co, Zn) otrzymano w postaci monokrystalicznej poprzez krystalizację z ośrodka żelowego. W serii związków udokumentowano przemianę fazową z paraelektrycznej fazy ( $P2_1/n$ ) do ferroelektrycznej fazy ( $P2_1$ ). Na podstawie analizy wyników pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej, kalorymetrycznych oraz dielektrycznych określono mikroskopowy mechanizm przemiany fazowej, który związany jest ze zmianą uporządkowania wody krystalicznej oraz reorganizacją wiązań wodorowych  $O-H \cdots O$ . Ponadto na podstawie pomiarów magnetycznych zidentyfikowano w szczawianie kobaltu(II)  $[H_2dabco][Co(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$  przemianę fazową paramagnetyk-antyferromagnetyk, która wynika z oddziaływań nadwymiernych między jonami  $Co^{2+}$  w łańcuchu polimeru koordynacyjnego. Z uwagi na współistnienie ferroelektryczności oraz antyferromagnetyzmu  $[H_2dabco][Co(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$  jest pierwszym multiferroicznym homometalicznym polimerem koordynacyjnym w rodzinie organiczno-nieorganicznych szczawianów metali.