

Załącznik nr 2. Autoreferat w języku polskim

Dr Agnieszka Baszczuk

Wrocław 26.04.2017

Politechnika Wroclawska

Wydział Mechaniczny

Katedra Mechaniki i Inżynierii Materiałowej

## Autoreferat

**Synteza i fizykochemiczna natura złożonych tlenków metali o strukturze typu perowskitu i strukturach pokrewnych.**

do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego



Spis treści:

1. Imię i Nazwisko
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe.
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):
  - 4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego
  - 4.2 Wybrane prace do cyklu prac habilitacyjnych
  - 4.3 Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania:
    - Wstęp
    - Cel i zakres pracy
    - Zastosowane metody badawcze
    - Opis uzyskanych rezultatów
    - Podsumowanie
    - Literatura cytowana
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'Banala', is located in the lower right quadrant of the page.

1. Imię i Nazwisko:

AGNIESZKA BASZCZUK

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

**1993** - Technik chemik, Technikum Chemiczne w Jeleniej Górze;

**1997** - Magister chemii, Uniwersytet Wrocławski we Wrocławiu, Wydział Chemii, kierunek: chemia. Tytuł pracy magisterskiej: „Spektroskopia oscylacyjna kryształów  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ ,  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{HSeO}_4$ ,  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ „

**2002** - Doktor chemii, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Tytuł rozprawy doktorskiej: "Struktura i własności fizykochemiczne nowych faz tlenkowo-węglanowych w układzie  $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{BaO}(\text{CO}_2) - \text{CuO}$ ".

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

**2016** - Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, Katedra Mechaniki i Inżynierii Materiałowej, pracownik naukowo-dydaktyczny na stanowisku adiunkta

**01.01.2010 - 2016** Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, pracownik naukowo-dydaktyczny na stanowisku adiunkta

**01.01.2007 - 31.12.2009** Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, pracownik naukowy na stanowisku adiunkta – zatrudnienie w ramach projektu POL-POSTDOC II

**01.01.2003 - 30.12.2006** Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, pracownik naukowo-dydaktyczny na stanowisku adiunkta

**1997 - 2002** studia doktoranckie w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu,

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego:

Syntezy i fizykochemiczna natura złożonych tlenków metali o strukturze typu perowskitu i strukturach pokrewnych.



4.2 Wybrane prace do cyklu prac habilitacyjnych:

H1) **Baszczuk, A.\***, Jasiorski, M., Nyk, M., Hanuza, J., Mączka, M., & Stręk, W. (2005). Luminescence properties of europium activated  $\text{SrIn}_2\text{O}_4$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 394(1), 88-92.

*IF(2005)= 1.26 Liczba cytowań: 33(Web of Science) Wkład osobisty: 65%*

H2) **Baszczuk, A.\***. (2006). Synthesis and crystal structure of two novel layered compounds  $\text{Ba}_3\text{InBiO}_{7-x}$  and  $\text{Ba}_4\text{InBiO}_{8-x}$  and their water containing derivatives. *Journal of Alloys and Compounds*, 414(1), 287-292.

*IF(2006)= 1.17 Liczba cytowań: 2(Web of Science) Wkład osobisty: 100%*

H3) Dabrowski, B., Kolesnik, S., **Baszczuk, A.**, Chmaissem, O., Maxwell, T., & Mais, J. (2005). Structural, transport, and magnetic properties of  $\text{RMnO}_3$  perovskites (R = La, Pr, Nd, Sm,  $^{153}\text{Eu}$ , Dy). *Journal of Solid State Chemistry*, 178(3), 629-637.

*IF (2005)= 1.55 Liczba cytowań: 68(Web of Science) Wkład osobisty: 60%*

H4) Kolesnik, S., Dabrowski, B., Mais, J., Majjiga, M., Chmaissem, O., **Baszczuk, A.**, & Jorgensen, J. D. (2006). Tuning of magnetic and electronic states by control of oxygen content in lanthanum strontium cobaltites. *Physical Review B*, 73(21), 214440.

*IF(2006)= 3.01 Liczba cytowań: 18(Web of Science) Wkład osobisty: 60%*

H5) **Baszczuk, A.\***, Kolesnik, S., Dabrowski, B., Chmaissem, O., & Mais, J. (2007). Structural, transport, and magnetic properties of the cation-ordered cobalt perovskite  $\text{Ho}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{CoO}_{3-\delta}$ . *Physical Review B*, 76(13), 134407.

*IF(2007)= 3.13 Liczba cytowań: 7(Web of Science) Wkład osobisty: 70%*

H6) **Baszczuk, A.\***, Dabrowski, B., Kolesnik, S., Chmaissem, O., & Avdeev, M. (2012). Structural and physical properties of Re substituted B-site ordered and disordered  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$  (x = 0.1, 0.25, 0.5). *Journal of Solid State Chemistry*, 186, 240-246.

*IF(2012)=2.11 Liczba cytowań: 2(Web of Science) Wkład osobisty: 65%*

H7) **Baszczuk, A.\***, Dabrowski, B., & Avdeev, M. (2015). High temperature neutron diffraction studies of  $\text{PrInO}_3$  and the measures of perovskite structure distortion. *Dalton Transactions*, 44(23), 10817-10827.

*IF(2015)= 4.177 Liczba cytowań: 2(Web of Science) Wkład osobisty: 87%*

\* autor korespondencyjny

Oświadczenia współautorów prac zostały umieszczone w Załączniku nr 5. Oświadczenia w imieniu studentów (Manasa Majjiga, Tim Maxwell) z Northern Illinois University DeKalb w USA złożył ich ówczesny opiekun naukowy Profesor Bogdan Dabrowski. Nie załączono oświadczenia Jamesa D. Jorgensena który nie żyje. Autor ten był liderem grupy zajmującej się dyfrakcją neutronów w Argonne National Laboratory w USA. Wkładem Jamesa D. Jorgensena w powstanie pracy H4 było umożliwienie wykonania pomiarów NPD próbek, których właściwości opisane są w pracy H4.

Analiza scjentometryczna (dane z dnia: 26.04.2017):

Sumaryczny Impact Factor (IF) dla 7 publikacji: 16.407 (w roku wydania wg bazy danych JCR)

Średni Impact Factor (IF) na pracę dla 7 publikacji: 2.34

Liczba cytowań dla 7 publikacji:

Web of Science: 132

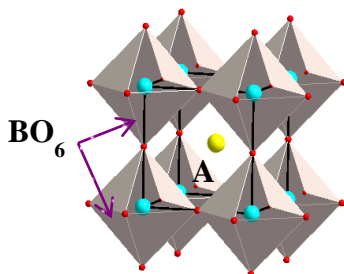
Scopus: 141

#### 4.3 Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników.

*Poniższy opis nie stanowi pełnego omówienia wyników badań uzyskanych i opisanych w cyklu prac habilitacyjnych, jest jedynie omówieniem najważniejszych wynikających z nich osiągnięć. Szczegółowy opis wyników wraz z danymi dotyczącymi przeprowadzonych syntez, pomiarów, danymi krystalograficznymi dotyczącymi poszczególnych faz, zawarty jest w załączonych do rozprawy publikacjach. W poniższym opisie publikacje wchodzące w skład monotematycznego cyklu habilitacyjnego oznaczono symbolami H1 - H7. Pozostałe cytowane publikacje numerowano (liczby arabskie) według kolejności ich występowania w tekście.*

##### o Wstęp

Moje zainteresowania naukowe po uzyskaniu stopnia naukowego doktora koncentrują się wokół materiałów z grupy mieszanych tlenków metali przejściowych, krystalizujących w strukturach typu perowskitu i strukturach podobnych do perowskitowych. Związki perowskitowe opisywane wzorem ogólnym  $ABO_3$ , (gdzie A to jon metalu: alkalicznego, ziem alkalicznych lub ziem rzadkich, a B to jon metalu: przejściowego lub z bloku p układu okresowego) są materiałami wykazującymi różnorodne właściwości fizyczne.



Rys. 1: Schemat komórki elementarnej tlenku  $ABO_3$  o strukturze perowskitu (grupa przestrzenna  $Pm\bar{3}m$ )

Struktura krystaliczna tzw. idealnego związku perowskitowego została schematycznie pokazana na Rys. 1. Mniejsze jony B zajmują pozycję w narożach regularnej komórki elementarnej (grupa przestrzenna  $Pm\bar{3}m$ ) i otoczone są sześcioma atomami tlenu, tworząc w ten sposób oktaedry  $BO_6$ . Każdy ośmiościan foremny dzieli wszystkie sześć wierzchołków tlenowych z kolejnymi ośmiościanami  $BO_6$ , tworząc nieskończoną sieć w której, w przestrzeniach powstałych pomiędzy ośmioma oktaedrami, umieszczone są większe jony metalu A (Rys. 1). Strukturę tę można również opisać jako sieć regularną centrowaną ściennie, w której duże jony A i jony tlenu są gęsto upakowane wzdłuż kierunku [111]. Powstające w rezultacie takiego upakowania wolne przestrzenie są wypełnione małymi kationami B. Wiedząc jak wygląda struktura idealnego perowskitu, można geometrycznie wyznaczyć wielkości jonów A i B które są w stanie ją tworzyć. Wielkości jonów dla idealnej, regularnej struktury powinny spełniać wyznaczoną geometrycznie zależność:  $(r_A + r_O) = \sqrt{2}(r_B + r_O)$ ;

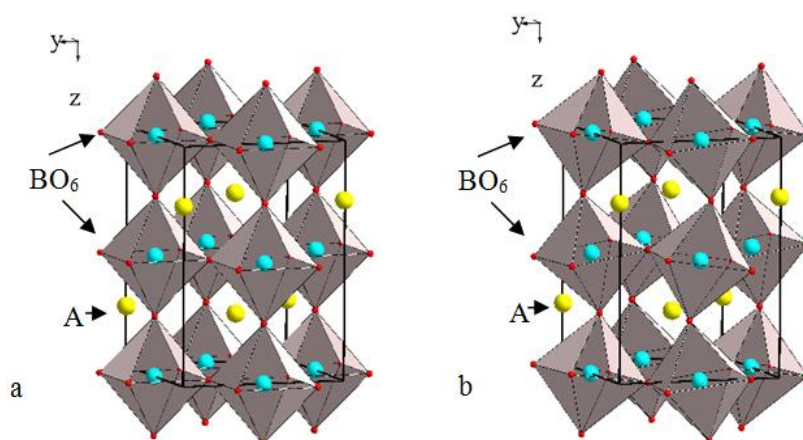
gdzie  $r_O, r_A, r_B$  są promieniami idealnie dopasowanych geometrycznie jonów: tlenu i metali w pozycjach A i B. W rzeczywistości wielkości poszczególnych jonów nie są idealnie dopasowane. Dlatego też, aby lepiej określić możliwy zakres wielkości jonów tworzących strukturę perowskitową, wprowadzono zależność określaną mianem współczynnika tolerancji Goldschmidta  $t$  [1]:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)};$$

Struktura typu perowskitu odznacza się zdolnością do tolerowania sporych odchyień od idealnego (dla  $t = 1$ ) dopasowania jonów, z zachowaniem tego samego przestrzennego uporządkowania struktury. Zakres stabilności struktur typu perowskitu często określa się podając przedział współczynnika tolerancji  $t$  od 1 do 0.75 [2,3]. Mieszane tlenki metali  $ABO_3$  dla których  $t < 0.75$  nie tworzą struktury typu perowskitu, ale często nawet w takim przypadku, specjalnymi metodami syntezy (wysokie ciśnienie, wysoka temperatura) można taki typ uporządkowania struktury uzyskać. W przypadku zbyt małego promienia jonu A ( $t < 1$ ) wolne przestrzenie pomiędzy oktaedrami  $BO_6$  mogą się pomniejszać dopasowując się do rozmiaru jonu A, poprzez nachylenie względem siebie sztywnych oktaedrów (ang. octahedral tilting) [4].<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Nachylenie oktaedrów tlenowych może być realizowane na różne sposoby, prowadzące do różnej koordynacji jonu A. Systematyczna i wygodna do stosowania klasyfikacja wszystkich typów możliwych deformacji sieci utworzonej przez oktaedry  $BO_6$  została wprowadzona przez Glazera [4]. Klasyfikacja ta została oparta na analizie wszystkich możliwych obrotów oktaedrów  $BO_6$  wokół osi (100) (010) (001).



Rys. 2: Schemat fragmentu idealnej struktury perowskitowej (a) oraz struktury zniekształconej poprzez nachylenie ośmiościanów  $\text{BO}_6$  (b)

W wyniku takiej deformacji następuje przejście ze struktury perowskitowej regularnej do struktur o niższej symetrii najczęściej tetragonalnej, romboedrycznej czy rombowej (Rys. 2). Ten ostatni typ struktury jest najczęściej obserwowany wśród związków perowskitowych [5]. Nachylenie się względem siebie sztywnych oktaedrów tlenowych zmienia szerokość pasma przewodnictwa [6,7] i siłę oddziaływań magnetycznych [8] dając tym samym możliwość sterowania elektrycznymi, magnetycznymi i optycznymi właściwościami związków. Nie jest to jednak jedyny możliwy mechanizm odkształcenia idealnej struktury perowskitowej. Deformacja może być również spowodowana przesunięciem jonu B ze swojej centralnej pozycji wewnątrz oktaedru tlenowego. Taka sytuacja najczęściej obserwowana jest dla  $t > 1$ , gdy jon A jest zbyt duży w stosunku do przestrzeni pomiędzy oktaedrami  $\text{BO}_6$ . Deformacja ta wynika nie tylko z niedopasowania wielkości A i B, ale zależy również od struktury elektronowej jonu B i występuje jedynie dla jonów B z pustą podpowłoką  $d^0$  [9]. Opisywany rodzaj deformacji struktury krystalicznej prowadzi do pojawienia się właściwości ferroelektrycznych. Trzecim z możliwych rodzajów deformacji idealnej struktury perowskitowej jest zniekształcenie oktaedrów  $\text{BO}_6$  wynikające ze zmian w strukturze elektronowej jonu metalu przejściowego B, na skutek tzw. efektu Jahn-Tellera. W otoczeniu oktaedrycznym kationy B takie jak np.  $\text{Mn}^{+3}$  czy  $\text{Cu}^{+2}$  mają konfigurację elektronową odpowiednio <sup>2</sup>:  $(t_{2g})^3 (e_g)^1$ ,  $(t_{2g})^6 (e_g)^3$ . Zgodnie

<sup>2</sup> W wyniku działania oktaedrycznego pola krystalicznego jonów tlenu na jon metalu przejściowego zniesiona zostaje degeneracja podpowłoki 3d, wskutek czego pięć poziomów 3d tworzy dwa podpoziomy: 3-krotnie zdegenerowany orbitalnie podpoziom  $t_{2g}$  oraz 2-krotnie zdegenerowany orbitalnie podpoziom  $e_g$



z twierdzeniem Jahna-Tellera stan taki jest nietrwały i musi ulec zaburzeniu poprzez zmianę długości wiązań B-O w oktaedrze tlenowym, zapewniającą obniżenie energii układu. Taka deformacja wielościanu  $\text{BO}_6$  prowadzi nie tylko do obniżenia symetrii struktury perowskitowej, wpływa ona również na przewodnictwo elektryczne i rodzaj oddziaływań magnetycznych [10,11].

Odstępstwa od idealnej struktury perowskitowej mogą być wywołane nie tylko opisanymi powyżej deformacjami struktury wynikającymi z niedopasowania wielkości jonów A i B, czy ze struktury elektronowej jonu B. Ich przyczyną równie często są defekty wywołane, wprowadzanymi najczęściej do podsieci kationowej A lub B, jonami domieszek. W przypadku gdy domieszki charakteryzują się odmienną wartościowością od jonów zastępowanych powodują dodatkowe zdefektowanie podsieci anionowej, w postaci luk w pozycjach tlenowych [7]. Wprowadzenie większej ilości defektów punktowych w postaci domieszek lub luk tlenowych bardzo często prowadzi do ich porządkowania się w strukturze krystalicznej, a przez to do powstania różnego rodzaju nadstruktur. Opisanie powyżej odstępstwa od perowskitowej struktury idealnej, w postaci deformacji struktury wywołanych niedopasowaniem wielkości jonów A i B, jak i defektów wynikających z odstępstw od stechiometrii, współistnieją ze sobą w wielu rzeczywistych związkach perowskitowych. Przykładem takiego współistnienia jest sytuacja kiedy w strukturze perowskitowej  $\text{ABO}_3$  domieszkowane są pozycje kationowe A. Domieszki zmieniają średni promień kationów w tych pozycjach co z kolei prowadzi do nachylania oktaedrów  $\text{BO}_6$ , w celu optymalizacji koordynacji tlenowej kationów A. W konsekwencji zmienia się kąt w wiązaniu B-O-B, którego wartość ma w wielu związkach decydujący wpływ na właściwości magnetyczne i elektronowe.

O tym które z opisanych powyżej odstępstw od perowskitowej struktury idealnej wystąpią w danym układzie decydują nie tylko właściwości atomów tworzących strukturę krystaliczną, czy atomów wprowadzanych do niej w postaci domieszek, ale również warunki w których prowadzona jest synteza związków. Związki perowskitowe otrzymywane są najczęściej metodą wysokotemperaturowej syntezy w ciele stałym. Wysoka temperatura powoduje zwiększenie średnich długości wiązań A-O i B-O, a przez to wpływa na stopień geometrycznego dopasowania wielkości jonów tworzących strukturę  $\text{ABO}_3$ . Co więcej dla wielu związków perowskitowych zawierających w pozycjach B atomy o zmiennej walencyjności, wysoka temperatura może powodować zmianę stechiometrii tlenowej i pojawianie się luk



w pozycjach tlenowych. Zmiana walencyjności powoduje jednocześnie zmianę długości wiązań B-O, a przez to również zmienia stopień dopasowania jonów w strukturze  $ABO_{3-\delta}$ .

Tak więc, wytwarzanie materiałów perowskitowych o pożądanym właściwościach wymaga dwustopniowego podejścia badawczego. Istotne jest zrozumienie zależności właściwości fizycznych związków od ich struktury krystalicznej i charakterystycznych dla niej odstępstw od idealnego uporządkowania typu perowskitu. Jednocześnie niezbędne jest opanowanie metod i parametrów syntez prowadzących do pełnego kontrolowania struktury, a przez to i właściwości fizycznych.

o Cel i zakres pracy:

Wiele właściwości funkcjonalnych związków perowskitowych wykazuje ścisły związek z nawet bardzo subtelnymi odstępstwami od struktury idealnej. Identyfikacja tych niedoskonałości struktury i wyjaśnienie ich powiązania z makroskopowymi właściwościami fizycznymi daje możliwość skutecznego sterowania właściwościami fizycznymi, ma również ogromne znaczenie dla późniejszych zastosowań tych związków. W pracach objętych rozprawą habilitacyjną do badań wybrano opisane powyżej, najczęściej występujące, zaburzenia struktury krystalicznej typu perowskitu związane z: (i) efektami niedopasowania wielkości jonów tworzących sieć, (ii) strukturą elektronową jonu metalu w pozycji B oraz (iii) odstępstwami od stechiometrii. W ostatniej z prac objętych cyklem habilitacyjnym podjęłam równie ważny w tym kontekście temat, dotyczący zmian deformacji struktury perowskitowej, związanej z niedopasowaniem wielkości jonów A i B, w funkcji temperatury. Wiedza o zmianach zachodzących w strukturze krystalicznej pod wpływem temperatury pozwala, poprzez kontrolę temperatury syntezy, stabilizować pożądaną strukturę krystaliczną. Jest równie istotna w przypadku kiedy rozważane są potencjalne wysokotemperaturowe zastosowania materiałów perowskitowych.

o Zastosowane metody badawcze

Realizacja postawionego celu badawczego, sprowadzającego się najogólniej do identyfikacji różnych typów niedoskonałości struktury perowskitowej oraz wyjaśnienia ich powiązania z właściwościami fizycznymi, wymagała zastosowania wielu metod, a wśród nich przede wszystkim dyfrakcyjnych metod badania struktury krystalicznej. W swoich badaniach wykorzystywałam zarówno rentgenowskie jak i neutronograficzne pomiary dyfrakcyjne. Analiza pomiarów neutronograficznych w przypadku tlenkowych związków perowskitowych umożliwia



uzyskanie znacznie dokładniejszych informacji o położeniu i liczbie jonów tlenu. Dodatkowo, pomiary neutronograficzne wykorzystywałam też do wyznaczenia struktur magnetycznych badanych związków. Analizy danych dyfrakcyjnych dokonywałam metodą Rietvelda [12], wykorzystując ogólnodostępne programy komputerowe (GSAS [13], Fullprof [14]). Podczas badania korelacji struktury krystalograficznej z właściwościami fizycznymi związków perowskitowych bardzo istotnym parametrem jest stechiometria tlenowa próbek. W opisanych poniżej badaniach zawartość tlenu kontrolowałam za pomocą precyzyjnych pomiarów termograwimetrycznych, z wykorzystaniem atmosfer różnych gazów. W celu określenia właściwości magnetycznych próbek, przeprowadzono pomiary namagnesowania w funkcji temperatury w stałym polu magnetycznym oraz namagnesowania w funkcji pola magnetycznego w stałej temperaturze. Pomiary przewodnictwa elektrycznego badanych związków i faz typu roztworów stałych wykonano metodą stałoprądową. Dla luminoforów domieszkowanych jonami lantanowców przeprowadzane były również pomiary charakterystyk wzbudzeniowo-emisyjnych oraz pomiary widm ramanowskich.

Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej oraz pomiary spektroskopowe wykonywałam w swoich jednostkach macierzystych (początkowo Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, później Katedra Mechaniki i Inżynierii Materiałowej, Politechniki Wrocławskiej). Pomiary dyfrakcji neutronowej przeprowadzone zostały w ośrodku Argonne National Laboratory w USA oraz w Australian Nuclear Science and Technology Organization (ANSTO) w Australii. Pomiary termograwimetryczne, magnetyczne i elektryczne przeprowadzone były podczas moich kilkakrotnych staży naukowych w Laboratory for Materials Design, Northern Illinois University. Syntezy próbek będących przedmiotem badań cyklu prac objętych rozprawą habilitacyjną dokonałam w swoich jednostkach macierzystych, jak również w Laboratory for Materials Design w USA.

#### Opis uzyskanych rezultatów:

Nieskończona sieć oktaedrycznie skoordynowanych jonów B, z większymi jonami metali A rozmieszczonymi w wolnych przestrzeniach pomiędzy oktaedrami  $\text{BO}_6$ , jest charakterystyczna nie tylko dla związków o strukturach perowskitowych. Przykładem struktur uważanych za podobne do perowskitowej są między innymi tzw. perowskity warstwiczne; brownmilleryty, tlenki Ruddlesdena-Poppera czy też związki o strukturach typu  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . Podstawowym elementem budującym sieć przestrzenną wymienionych związków są oktaedry tlenowe  $\text{BO}_6$

[15], jednak sposób połączenia sąsiednich jednostek  $\text{BO}_6$  odbiega od obserwowanego w idealnym perowskicie. Przykładowo w strukturach warstwicznych jednostki  $\text{BO}_6$  połączone są ze sobą jedynie poprzez cztery wierzchołki tlenowe, co powoduje tworzenie dwuwymiarowych warstw będących wycinkami struktury idealnego perowskitu. Natomiast w strukturach typu  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  oktaedry  $\text{BO}_6$  połączone są w trójwymiarową sieć zarówno poprzez wierzchołki jak i krawędzie. Wytwarzaniu i badaniu właściwości optycznych związku  $\text{SrIn}_2\text{O}_4$ , należącego do ostatniej z wymienionych grup struktur krystalicznych został poświęcony pierwszy z artykułów ujętych w cyklu prac habilitacyjnych.

(H1) **Baszczuk, A.**, Jasiorski, M., Nyk, M., Hanuza, J., Mączka, M., & Stręk, W. (2005). Luminescence properties of europium activated  $\text{SrIn}_2\text{O}_4$ . *Journal of alloys and compounds*, 394(1), 88-92.

Cel pracy zakładał zbadanie wpływu defektów struktury krystalicznej  $\text{SrIn}_2\text{O}_4$  na jego właściwości optyczne. Defekty wytwarzane były w strukturze poprzez celowe wprowadzanie atomów domieszek. W pracy tej jako pierwsi zaproponowaliśmy użycie związku  $\text{SrIn}_2\text{O}_4$ , o strukturze podobnej do perowskitowej, jako matrycy luminescencyjnej emitującej światło czerwone. Emisja luminoforu została uzyskana poprzez wprowadzenie do struktury krystalicznej badanego związku domieszek w postaci jonów europu. W strukturze krystalicznej  $\text{SrIn}_2\text{O}_4$  (grupa przestrzenna  $Pnam$ ) jony  $\text{In}^{+3}$  tworzą z tlenami dwa rodzaje zniekształconych oktaedrów tlenowych  $\text{InO}_6$  połączonych między sobą krawędziami i wierzchołkami. Jony  $\text{Sr}^{+2}$  zajmują wolne przestrzenie powstałe w nieskończonej sieci połączonych ze sobą jednostek  $\text{InO}_6$ , uzyskując w ten sposób ośmiokrotną koordynację z tlenami [16]. Wielkość sześciokrotnie skoordynowanego jonu  $\text{In}^{+3}$  ( $0.8\text{\AA}$ ) w strukturze krystalicznej  $\text{SrIn}_2\text{O}_4$  umożliwia podstawienie w jego pozycję wybranych jonów ziem rzadkich, które mogą służyć jako centra luminescencji. W pracy [H1] wykazaliśmy, że optycznie aktywne domieszki w postaci jonów europu mogą być wprowadzone nie tylko w pozycję krystalograficzne  $\text{In}^{+3}$  ale również  $\text{Sr}^{+2}$ . Analizując widma spektroskopowe dla  $\text{SrIn}_{2-x}\text{O}_4:\text{xEu}$  pokazaliśmy, że podstawienie jonów europu w pozycje strontu wiąże się z jednoczesną redukcją  $\text{Eu}^{+3}$  do  $\text{Eu}^{+2}$ . Biorąc pod uwagę, że w zależności od stopnia utlenienia właściwości spektralne lantanowca różnią się, dając emisję w różnych barwach, zastosowanie jako matrycy związku  $\text{SrIn}_2\text{O}_4$  daje możliwość sterowania barwą emitowanego światła stosując tylko jeden pierwiastek ziem rzadkich jako centrum luminescencji.



W pracy przedstawiliśmy również po raz pierwszy mechanizm redukcji jonów europu w strukturze krystalicznej  $\text{SrIn}_2\text{O}_4$ . Taki mechanizm redukcji nie wymagający użycia atmosfery redukcyjnego gazu, czy też naświetlania wysokoenergetycznym promieniowaniem UV, czy rentgenowskim, został opisany wcześniej tylko dla nielicznych związków takich jak siarczany ( $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$ ) [17], fosforany ( $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$ ) [18], czy borany ( $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ ,  $\text{SrB}_6\text{O}_{10}:\text{Eu}$ ,  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$ ,  $\text{BaB}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}$ ) [19]. Mechanizm ten zakłada, że warunkiem skompensowania ładunków elektrycznych w strukturze krystalicznej matrycy jest wprowadzenie dwóch jonów  $\text{Eu}^{+3}$  w pozycje trzech jonów  $\text{Sr}^{+2}$ . Z tego powodu na każde dwa wprowadzone do struktury jony  $\text{Eu}^{+3}$  tworzą się dwa dodatnie defekty punktowe, związane z jonami europu w pozycji strontu  $[\text{Eu}_{\text{Sr}}]^+$  oraz jeden defekt ujemny, związany z luką w pozycji jonu strontu  $[\text{V}_{\text{Sr}}]^{3-}$ . Dodatnie defekty  $[\text{Eu}_{\text{Sr}}]^+$  stają się akceptorami elektronów, natomiast defekty ujemne, luki w pozycjach strontu  $[\text{V}_{\text{Sr}}]^{3-}$ , ich donorami. Konsekwencją takiej dystrybucji defektów w sieci krystalicznej jest transfer elektronów z luk, do pozycji zajmowanych przez jony europu  $\text{Eu}^{+3}$  i ich redukcja do  $\text{Eu}^{+2}$ . Praca [H1] wywołała duże zainteresowanie środowiska naukowego, czego potwierdzeniem jest sukcesywnie rosnąca liczba jej cytowań.

Odstępstwa od stechiometrii związków perowskitowych powodujące znaczne zdeformowanie sieci krystalicznej najczęściej wynikają z domieszek w podsieci kationowej. Jednakże mogą one również wynikać z interkalacji w puste przestrzenie strukturalne dodatkowych jonów lub cząsteczek. Takie puste przestrzenie charakterystyczne są dla warstwicznych związków typu Ruddlesdena-Poppera (R-P) [21]. Struktury te mogą być opisane jako warstwy perowskitowe  $\text{ABO}_3$ , rozdzielone warstwami AO o strukturze krystalicznej typu chlorku sodu. W grupie tej odkryto wiele związków o bardzo interesujących właściwościach, wśród nich dla struktur R-P interkalowanych cząsteczkami wody, nadprzewodniki wysokotemperaturowe:  $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [22] oraz  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [23] oraz związki wykazujące wysoką fotokatalityczną aktywność w procesie rozkładu wody na tlen i wodór [24]. Z drugiej strony w wielu zastosowaniach warstwicznych związków perowskitowych, takich jak na przykład stałotlenkowe ogniwa paliwowe, interkalacja wody zachodząca w temperaturze pokojowej może okazać się bardzo istotnym zagrożeniem dla trwałości tych urządzeń [25].

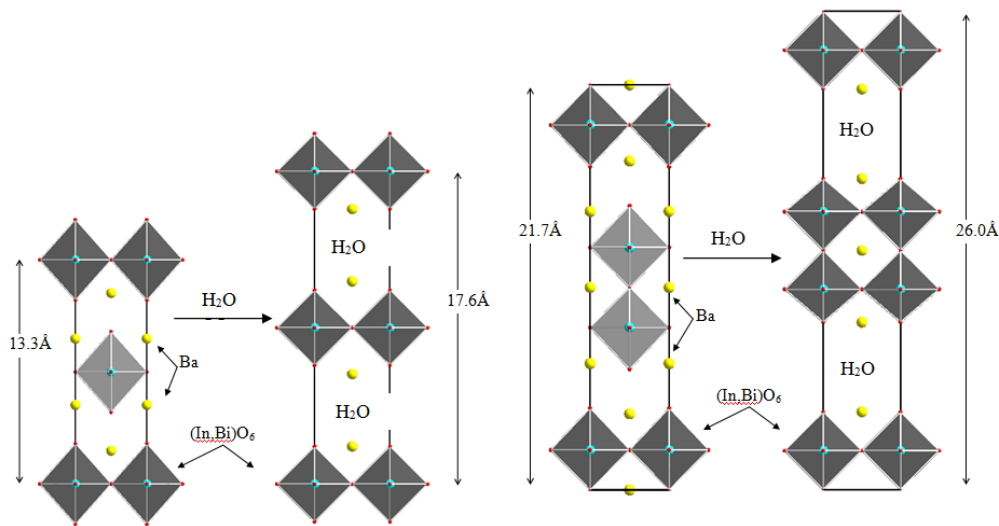
---

<sup>3</sup> Zapis defektu zgodny z notacją Krögera-Vinka [20]. Zapis  $\text{Eu}_{\text{Sr}}$  oznacza, że pozycja jonów strontu podstawiana jest przez jon europu. Zapis  $\text{V}_{\text{Sr}}$  oznacza lukę w podsieci jonów strontu. Indeksy górne ( $^+$  oraz  $^{3-}$ ) oznaczają efektywny dodatni (+1) lub ujemny (-2) ładunek.



(H2) **Baszczuk, A.** (2006). Synthesis and crystal structure of two novel layered compounds  $Ba_3InBiO_{7-x}$  and  $Ba_4InBiO_{8-x}$  and their water containing derivatives. *Journal of Alloys and Compounds*, 414(1), 287-292.

W pracy [H2] przedstawiłam opis syntezy dwóch nie znanych do tej pory związków R-P:  $Ba_3InBiO_{7-x}$  oraz  $Ba_4InBiO_{8-x}$ .



Rys. 3 Schemat struktur krystalicznych nowych związków R-P:  $Ba_3InBiO_{7-x}$  (a),  $Ba_4InBiO_{8-x}$  (b) oraz struktur pochodnych, powstałych na skutek interkalacji cząsteczek wody.

W oparciu o analizę metodą Rietvelda danych uzyskanych z pomiarów dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, przedstawiłam opis ich struktury krystalicznej. Związki o stechiometrii  $Ba_4InBiO_{8-x}$  oraz  $Ba_3InBiO_{7-x}$  krystalizują w grupie przestrzennej  $I4/mmm$  i są kolejnymi członami rodziny R-P, której wzór ogólny można zapisać jako  $Ba_{n+1}(In,Bi)_nO_{2.5n+1}$ . Związek o składzie  $Ba_4InBiO_{8-x}$  ( $Ba_2In_{0.5}Bi_{0.5}O_{4-x}$ ) z  $n = 1$  jest pierwszym członem tej rodziny. Jego struktura krystaliczna może być opisana jako sekwencja powtarzających się w kierunku osi  $c$  warstw złożonych z pojedynczych bloków perowskitowych, rozdzielonych warstwami barowytlenowymi (Rys. 3). W warstwach perowskitowych pozycje A zajmowane są przez jony baru, natomiast pozycje B statystycznie obsadzone są zarówno przez jony indu jak i bizmutu. Związek o składzie  $Ba_3InBiO_{7-x}$  jest drugim członem rodziny R-P z  $n = 2$ . Jego struktura składa się z występujących naprzemiennie, wzdłuż osi  $c$ , warstw Ba-O i warstw zawierających dwa połączone bloki perowskitowe:  $Ba(In,Bi)O_3$ . W strukturze krystalicznej związków:  $Ba_4InBiO_{8-x}$

*Baszczuk*

i  $\text{Ba}_3\text{InBiO}_{7-x}$  sąsiednie warstwy perowskitowe przesunięte są względem siebie o wektor  $(1/2, 1/2, 0)$ .

Wykazałam, że struktury krystaliczne obu faz R-P ulegają w temperaturze pokojowej spontanicznej przemianie fazowej związanej z interkalacją cząsteczek wody. Wykazałam, że po przemianie fazowej, parametr sieci a praktycznie nie zmienia się, natomiast komórka elementarna ulega wydłużeniu wzdłuż osi c. Zmienia się jednocześnie typ centrowania komórki z przestrzennego I na proste P (Rys. 3). Wydłużenie komórki elementarnej związane jest z zwiększeniem odległości pomiędzy sąsiednimi warstwami perowskitowymi, w wyniku wejścia cząsteczek wody w przestrzenie pomiędzy warstwami barowo-tlenowe. Podobne przemiany strukturalne obserwowane były dość rzadko w przypadku związków zawierających jony baru w pozycjach A, znacznie częściej opisywane były dla jednododatnich jonów metali alkalicznych [23,25].

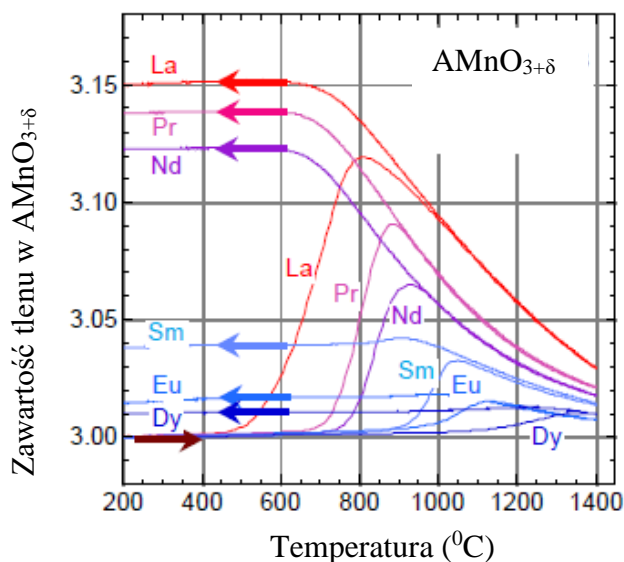
W trzeciej pracy cyklu habilitacyjnego podjęłam wciąż aktualną tematykę dotyczącą jednej z ważniejszych rodzin związków perowskitowych tzw. manganitów  $\text{AMnO}_3$ .

(H3) Dabrowski, B., Kolesnik, S., **Baszczuk, A.**, Chmaissem, O., Maxwell, T., & Mais, J. (2005). Structural, transport, and magnetic properties of  $\text{RMnO}_3$  perovskites (R= La, Pr, Nd, Sm,  $^{153}\text{Eu}$ , Dy). *Journal of Solid State Chemistry*, 178(3), 629-637

Manganity budzą szczególne zainteresowanie badaczy ze względu na ilość i różnorodność odkrytych w tej rodzinie faz magnetycznych i krystalicznych, charakteryzujących się różnymi właściwościami elektrycznymi. Diagramy fazowe manganitów są bardzo bogate, ponieważ udziały poszczególnych faz mogą być regulowane przez temperaturę, pole magnetyczne, ciśnienie i skład chemiczny. Zaburzenia idealnej struktury krystalicznej typu perowskitu obserwowane w tej grupie związków wynikają z dwóch głównych czynników. Pierwszym z nich jest niedopasowanie wielkości jonów  $\text{Mn}^{+3}$  i jonów w pozycji A. Stopień tej deformacji rośnie wraz ze zmniejszającym się promieniem jonów w szeregu  $\text{A} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}$ . Drugim czynnikiem wywołującym zaburzenie idealnej struktury krystalicznej typu perowskitu w manganitach  $\text{AMnO}_3$  są zmiany w strukturze elektronowej jonu  $\text{Mn}^{+3}$  na skutek efektu Jahn-Tellera. Oba rodzaje deformacji wpływają na kąt wiązania Mn-O-Mn, a więc przez to również na efektywność przekrywania się orbitali 3d manganu z orbitalami 2p tlenu i związaną z nim efektywność oddziaływań nadwymiany pomiędzy jonami  $\text{Mn}^{+3}$ .



W manganitach rodziny  $AMnO_3$  możliwe jest również wystąpienie trzeciego czynnika zaburzającego idealną strukturę krystaliczną typu perowskitu. Ten dodatkowy czynnik związany jest z tendencją manganitów do wykazywania odstępstw od idealnej stechiometrii. Podczas konwencjonalnej wysokotemperaturowej syntezy w powietrzu otrzymane fazy wykazują zawartość tlenu większą od idealnej, wynoszącej 3, w  $AMnO_3$  [26]. Ten nadmiarowy tlen jest w strukturze krystalicznej kompensowany poprzez pojawienie się równej liczby luk kationowych ( $[V_{La}]'''$  i  $[V_{Mn}]'''$ )<sup>4</sup> w pozycjach A i B. Z lukami kationowymi związana jest również zmiana stopnia utlenienia części jonów  $Mn^{+3}$  na  $Mn^{+4}$  i w konsekwencji, zmiana rodzaju dominujących w materiale oddziaływań magnetycznych [26]. Ponieważ celem pracy było precyzyjne powiązanie zmian deformacji struktury perowskitowej z obserwowaną zmianą właściwości magnetycznych i transportowych, kluczowym było zapewnienie prawidłowej stechiometrii związków  $AMn^{+3}O_3$ . W pracy [H3] próbki stechiometryczne zostały otrzymane poprzez zastosowanie w ostatnim etapie wysokotemperaturowej syntezy atmosfery pozbawionej tlenu (wygrzewanie w Ar). Pomiary termograwimetryczne pozwoliły potwierdzić prawidłową stechiometrię próbek i przeanalizować proces tworzenia się luk kationowych (Rys. 4).



Rys. 4 Zawartość tlenu w manganitach  $AMnO_{3+\delta}$  w funkcji temperatury. Pomiaru dokonano podczas ogrzewania jednofazowych stechiometrycznych próbek  $AMnO_3$  do 1400 °C (→), a następnie (po 4h wygrzewania w tej temperaturze) podczas chłodzeniu do temperatury pokojowej (←).

<sup>4</sup> Zapis defektów zgodny z notacją Krögera-Vinka

*Banule*



Warto podkreślić, że po raz pierwszy w literaturze, do kompleksowych badań z wykorzystaniem dyfrakcji neutronów związków rodziny  $AMn^{+3}O_3$  został przez nas włączony  $EuMnO_3$ <sup>5</sup>.

Związki perowskitowe są związkami o jonowo-kowalencyjnym charakterze wiązań chemicznych, dlatego też współczynnik tolerancji Goldschmidta wyliczany z promieni jonowych, może być tylko pewnym przybliżeniem, służącym do określania zakresu stabilności struktur perowskitowych. W omawianej pracy wykazaliśmy, że najlepszym parametrem wiarygodnie opisującym wzajemne korelacje struktury krystalicznej z fizycznymi właściwościami związków perowskitowych jest tzw. obserwowany współczynnik tolerancji struktury:  $t = \frac{(A-O)_n}{\sqrt{2}(B-O)}$ ; gdzie: (B-O) i (A-O) są średnimi długościami wiązań, w oktaedrze  $BO_6$  i wielościanie  $AO_{12}$ , wyznaczonymi doświadczalnie z pomiarów dyfrakcyjnych [27]. Dodatkowo w pracy zwróciliśmy uwagę na rozbieżności istniejące w literaturze odnośnie sposobu obliczania obserwowanego współczynnika tolerancji struktury. W przypadku struktur regularnych lub nieznacznie odkształconych od struktury regularnej, nie ma wątpliwości że liczba koordynacyjna kationu A wynosi 12. Natomiast dla związków o silnie zdeformowanej strukturze, długości poszczególnych wiązań A-O w wielościanie  $AO_{12}$  bardzo różnią się od siebie. Część z nich jest bardzo krótka, kilka natomiast staje się nietypowo długich. Uwzględnienie w obliczeniach średniej arytmetycznej najdłuższych wiązań A-O powoduje sztuczne zawyżenie tej wartości. Z tego powodu część autorów prac decyduje się na obniżenie liczby koordynacyjnej kationu A z 12 do 9 lub nawet 8, uwzględniając w obliczeniach współczynnika tolerancji tylko krótsze wiązania [26,28]. Powoduje to dużą niespójność w opisywanych przez różnych autorów, współczynnikach tolerancji tych samych związków [29]. W pracy (H3) zaproponowaliśmy wykorzystanie współczynnika tolerancji struktury wyliczonego z użyciem średniej geometrycznej długości wiązania A-O w wielościanie  $AO_{12}$ . Średnia geometryczna pozwala zmniejszyć, zawyżając sztucznie jej wartość, wkład najdłuższych wiązań A-O. Nie różni się ona od średniej arytmetycznej w przypadku struktur o mniejszej deformacji wielościanów  $AO_{12}$ , natomiast dla struktur silnie zdeformowanych przyjmuje niższe, bardziej realne wartości. Użycie tak zdefiniowanego współczynnika t jest szczególnie przydatne w przypadkach kiedy konieczne jest porównanie stopnia zdeformowania struktury krystalicznej w układach będących roztworami

---

<sup>5</sup> Naturalnie występujący europ jest mieszaniną dwóch izotopów ( $^{151}Eu$  i  $^{153}Eu$ ). Bardziej rozpowszechniony w przyrodzie  $^{151}Eu$  charakteryzuje się dużym przekrojem czynnym na absorpcję neutronów termicznych, co uniemożliwia badania z wykorzystaniem dyfrakcji neutronów. Dlatego też do syntezy próbki  $EuMnO_3$  wykorzystaliśmy tlenek europu wzbogacony w izotop  $^{153}Eu$ .

stałymi, jak na przykład  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , gdzie wraz ze wzrostem stopnia podstawienia  $x$  następuje przejście od struktury regularnej, poprzez nieznacznie zniekształconą tetragonalną, aż po poważnie zdeformowaną strukturę rombowa [30]. Dla związków z rodziny  $\text{AMnO}_3$  wykazaliśmy liniową zależność, wyznaczonego ze średnich geometrycznych, obserwowanego współczynnika tolerancji struktury od kwadratu cosinusa kąta pomiędzy wiązaniami Mn-O-Mn. Co więcej, wykonane pomiary magnetyczne i pomiary oporu w szerokim zakresie temperatur pozwoliły potwierdzić liniową zależność temperatury przejścia związanego z efektem Jahn-Tellera oraz temperatury Neela powyżej której zanika uporządkowanie antyferromagnetyczne, z wartością kwadratu cosinusa kąta pomiędzy wiązaniami Mn-O-Mn, dla całej badanej rodziny stechiometrycznych manganitów  $\text{AMnO}_3$  (z  $A = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy}$ ). Upoważniło to nas do stwierdzenia, że obserwowany współczynnik tolerancji jest najlepszym parametrem wiarygodnie opisującym wzajemne korelacje struktury krystalicznej z właściwościami fizycznymi.

Nie mniej interesującą i popularną wśród badaczy grupą związków perowskitowych są tzw. kobałtyty  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $A$  - jony lantanowców,  $A'$  -  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ). Kobałtyty należą do klasy związków wykazujących silną korelację pomiędzy spinowymi, ładunkowymi, orbitalnymi i strukturalnymi stopniami swobody. Budzą one również zainteresowanie ze względu na unikalną, występującą tylko w tej grupie związków, możliwość zmiany stanu spinowego jonu kobałtu oraz ze względu na mieszany jonowo-elektronowy charakter ich przewodnictwa elektrycznego [31]. Dzięki tej ostatniej właściwości kobałtyty uważane są za jeden z najbardziej obiecujących materiałów do zastosowań w charakterze filtrów tlenu albo wodoru oraz stałych przewodników tych jonów [32,33]. Te atrakcyjne właściwości fizyczne kobałtytów można kształtować poprzez kontrolowaną zmianę ich struktury krystalicznej, dlatego też celem prac oznaczonych w cyklu habilitacyjnym jako [H4] i [H5] było zbadanie wpływu obserwowanych w kobałtytach odstępstw od idealnej struktury perowskitowej na ich właściwości magnetyczne i elektryczne.

(H4) Kolesnik, S., Dabrowski, B., Mais, J., Majjiga, M., Chmaissem, O., **Baszczuk, A.**, & Jorgensen, J. D. (2006). Tuning of magnetic and electronic states by control of oxygen content in lanthanum strontium cobaltites. *Physical Review B*, 73(21), 214440.

(H5) **Baszczuk, A.**, Kolesnik, S., Dabrowski, B., Chmaissem, O., & Mais, J. (2007). Structural, transport, and magnetic properties of the cation-ordered cobalt perovskite  $\text{Ho}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{CoO}_{3-\delta}$ . *Physical Review B*, 76(13), 134407

W grupie kobaltytów obserwuje się dwa rodzaje odstępstw od idealnej struktury typu perowskitu. Pierwszym są deformacje struktury związane z niedopasowaniem wielkości jonów tworzących perowskit. Drugą powszechną przyczyną niedoskonałości sieci krystalicznych kobaltytów są odstępstwa od stechiometrii, polegające na obecności defektów zarówno w podsieci kationowej, jak i anionowej. Wprowadzenie w miejsce trójwartościowych jonów lantanowców, dwuwartościowych jonów np. strontu, skutkuje zmianą wartościowości jonów kobaltu ( $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+4}$ ) oraz/lub wyprowadzeniem z sieci anionowej jonów tlenu, czyli powstaniem luk w pozycjach tlenowych. Zmiany walencyjności jonów kobaltu wpływają na rodzaj dominujących w materiale oddziaływań magnetycznych. Jednakże, właściwości magnetyczne kobaltytów zależą nie tylko od stechiometrii tlenowej. Równie duży wpływ ma stopień uporządkowania podsieci kationowych i anionowej w strukturach krystalicznych tych perowskitów [34,35]. W literaturze poświęconej właściwościom magnetycznym kobaltytów można odnaleźć szereg rozbieżności wynikających głównie z braku kontroli nad zawartością tlenu w próbkach. Wiedza o zależności właściwości kobaltytów od poziomu dotowania, stechiometrii tlenowej i stopnia uporządkowania, zarówno podsieci anionowej jak i kationowej, jak również kontrola stanu spinowego<sup>6</sup> jonów kobaltu pozwala syntezować materiały z pożądanymi właściwościami magnetycznymi, termoelektrycznymi czy katalitycznymi. Dlatego też, do naszych badań [H4] i [H5] wybraliśmy kobaltyty lantanowców  $\text{A}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{A} = \text{La}$ ,  $\text{Ho}$ ) o dużej różnicy promieni jonowy ( $\text{La}^{+3}$ ;  $r = 1.36 \text{ \AA}$  i  $\text{Ho}^{+3}$ ;  $r = 1.12 \text{ \AA}$  [36]), w takim samym stopniu podstawione jonami  $\text{Sr}^{+2}$  ( $r = 1.44 \text{ \AA}$  [36]). Zsyntezowane próbki różniły się precyzyjnie kontrolowaną ilością tlenu (odpowiednio:  $\delta = 0.00 - 0.49$  dla  $\text{A} = \text{La}$  oraz  $\delta = 0.20 - 0.33$  dla  $\text{A} = \text{Ho}$ ). Badania miały na celu między innymi doprecyzowanie rozbieżności, jakie pojawiały się szczególnie często w literaturze, odnośnie  $\text{A}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  z wysoką zawartością jonów strontu dotujących pozycję lantanowca [37,38]. Kobaltyty  $\text{A}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  z  $0.6 < x < 0.9$ , w odróżnieniu od faz tworzących się przy niewielkiej ilości jonów strontu, wykazują silną tendencję do wykazywania ujemnych odstępstw ( $\text{O}_{3-\delta}$ ) od idealnej stechiometrii tlenowej ( $\text{O}_3$ ). Zmieniająca

<sup>6</sup> Oktaedrycznie skoordynowane jony  $\text{Co}^{+3}$  i  $\text{Co}^{+4}$  mogą istnieć w trzech formach: niskospinowej, średniospinowej i wysokospinowej. Gdy jon  $\text{Co}^{+3}$  jest w stanie niskospinowym wszystkie elektrony obsadzają orbitale  $t_{2g}$  (konfiguracja jonu to  $t_{2g}^6e_g^0$ ), a jego wypadkowy moment spinowy jest równy zero ( $S = 0$ ). W stanie średniospinowym konfiguracja jonu ( $t_{2g}^5e_g^1$ ) powoduje wypadkowy moment spinowy  $S = 1$ . Natomiast w stanie wysokospinowym wypadkowy moment spinowy wynosi 2 (konfiguracja:  $t_{2g}^4e_g^2$ ). Jon  $\text{Co}^{+4}$  jest magnetyczny we wszystkich trzech stanach spinowych. Możliwość zmiany stanu spinowego (np. pod wpływem temperatury czy ciśnienia) występuje jedynie w kobaltytach.

się stechiometria tlenowa ma w konsekwencji silny wpływ na ich właściwości magnetyczne i transportowe. Dla kobaltytów  $A_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  z  $0.6 < x < 0.9$  charakterystyczne jest występowanie bardzo różnorodnych struktur krystalicznych, nie tylko w zależności od rozmiaru jonu lantanowca A, czy ilości dotujących jonów Sr, ale również ilości luk tlenowych. Z tego względu badania tych związków wymagają szczególnie dokładnej kontroli stechiometrii tlenowej. Otrzymanie próbek z precyzyjnie wyznaczoną stechiometrią tlenową możliwe było poprzez zastosowanie dla każdej z nich, odpowiedniej procedury syntezy, obejmującej zarówno temperaturę jak i atmosferę wygrzewania (wysokie ciśnienie tlenu, powietrze, argon). Kontrola ilości tlenu w poszczególnych próbkach prowadzona była metodą termogravimetryczną.

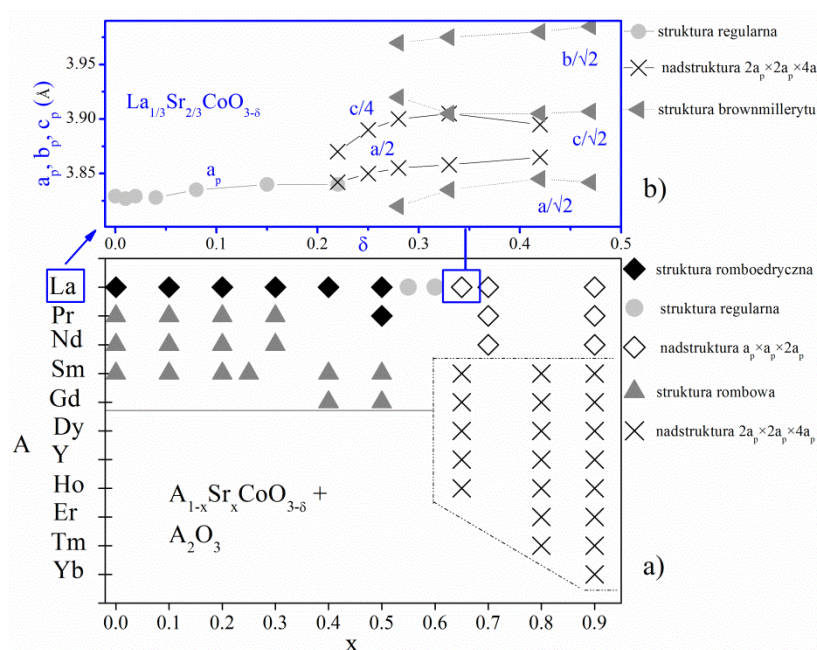
Z naszych badań przedstawionych w pracach [H4] i [H5] wynika, że związki te wykazują silną korelację pomiędzy właściwościami strukturalnymi, magnetycznymi, transportowymi w funkcji zawartości tlenu. W zależności od ilości luk tlenowych zaobserwowaliśmy w układzie  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  trzy rodzaje uporządkowania strukturalnego. W artykule [H4] wykazaliśmy, że otrzymany w syntezie pod wysokim ciśnieniem tlenu, związek  $La_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  pozbawiony luk tlenowych  $\delta = 0$  krystalizuje w strukturze regularnej i jest ferromagnetykiem z temperaturą Curie 274 K, wykazującym przewodnictwo elektryczne o charakterze metalicznym. Wprowadzenie do podsieci tlenowej tego perowskitu o strukturze regularnej coraz większej ilości defektów, aż do ilości  $\delta = 0.15$ , powoduje obniżenie temperatury Curie do 160 K oraz przejście metal-izolator na granicy zakresu istnienia fazy regularnej. Dalsze obniżanie ilości tlenu powoduje (dla  $\delta = 0.25$ ) tworzenie struktury tetragonalnej, a przy  $\delta = 0.5$  pojawienie się struktury rombowej typu brownmillerytu<sup>7</sup> (Rys. 5b).

W pracy [H4] na podstawie analizy, metodą Rietvelda, wyników pomiarów neutronograficznych wykazaliśmy dla fazy ze zdefektowaniem tlenowym wynoszącym  $\delta = 0.25$  tworzenie nadstruktury typu  $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$  ("224") (gdzie  $a_p$  jest parametrem regularnej komórki perowskitowej). Taki rodzaj nadstruktury był poprzednio raportowany jedynie dla kobaltytów  $A_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ;  $0.6 \leq x \leq 0.9$  z małymi jonami lantanowców (A = Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) oraz Y [37,39-43] (Rys.5a). Powstawanie tej nadstruktury tłumaczone było do tej

---

<sup>7</sup> Struktura brownmillerytu  $ABO_{2.5}$  (lub  $A_2B_2O_5$ ) może być wyprowadzona z idealnej struktury perowskitowej poprzez usunięcie jednej szóstej atomów tlenu oraz uporządkowanie powstałych luk tlenowych w kierunku krystalograficznym [110]. Skutkiem takiego porządku w podsieci anionowej jest nadstruktura typu  $\sqrt{2}a_p \times 4a_p \times \sqrt{2}a_p$  (gdzie  $a_p$  jest parametrem regularnej komórki perowskitowej) oraz sekwencja warstw składających się z połączonych wierzchołkami oktaedrów  $BO_6$  na przemian z tetraedrami  $BO_4$ .

pory częściowym porządkiem się, w odmiennych pozycjach krystalograficznych, znacznie różniących się rozmiarem kationów  $A^{+3}$  i  $Sr^{+2}$ . W pracy [H4] wykazaliśmy po raz pierwszy, że porządek pozycji kationowych nie jest jedyną i najważniejszą siłą napędową powodującą stabilizację nadstruktury typu “224”. Wykazaliśmy, że w  $La_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.75}$  jony lantanu i strontu o podobnym rozmiarze nie wykazują porządku obsadzeń, co pozwala dowiedzieć, że za powstawanie nadstruktury typu “224” może odpowiadać wyłącznie uporządkowanie przestrzenne luk tlenowych (Rys. 5a).



Rys. 5 (a) Zakres egzystencji różnych struktur krystalicznych (na podstawie [37]) dla związków  $A_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ . Składy dla których stwierdzono występowanie nadstruktury typu  $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$  ( $a_p$  parametr regularnej komórki perowskitowej) zostały zaznaczone krzyżykiem  $\times$ .

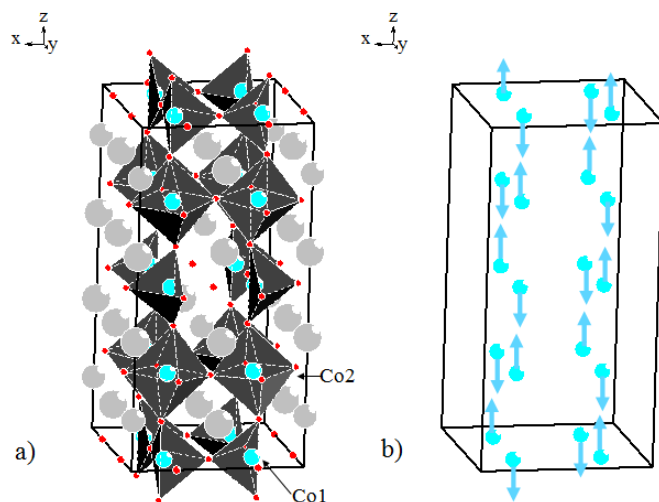
(b) Parametry komórek elementarnych trzech różnych rodzajów struktur krystalicznych obserwowanych dla  $La_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  w funkcji zmian zawartości tlenu  $\delta$ .

Analiza dyfraktogramów neutronowych wykonanych w temperaturze pokojowej dla próbek  $La_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.75}$  pozwoliła zaobserwować oprócz refleksów strukturalnych, dodatkowe refleksy pochodzące od uporządkowania momentów magnetycznych. Analiza Rietvelda pozwoliła określić uporządkowanie magnetyczne, odpowiadające strukturze antyferromagnetycznej typu  $G^8$ , z momentami magnetycznymi jonów kobaltu skierowanymi wzdłuż osi c (Rys. 6b). Taki typ uporządkowania magnetycznego obserwowany był już uprzednio w kobaltytach z małymi jonami w pozycjach krystalograficznych A:  $Ho_{0.33}Sr_{0.67}CoO_{2.76}$  [41],  $Ho_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{2.79}$  [41],

<sup>8</sup> Układ spinowy typu G składa się z uporządkowanych ferromagnetycznie płaszczyzn  $\{111\}$  sprzężonych ze sobą antyferromagnetycznie



$\text{Sr}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{CoO}_{2.79}$  [40],  $\text{Sr}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$  [43] wykazujących nadstrukturę typu “224”. Z powodu występującego w tej nadstrukturze uporządkowania przestrzennego luk tlenowych, jony kobaltu rozmieszczone są w dwóch jednostkach strukturalnych: oktaedrach  $\text{CoO}_6$  oraz tetraedrach  $\text{CoO}_4$ . Obliczone dla tych dwóch rodzajów wielościanów tlenowych średnie odległości Co-O, wykazują w strukturze  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{CoO}_{2.75}$  znaczną różnicę wartości, co pozwoliło nam idąc za autorami prac [37,40] wykazać uporządkowanie ładunkowe jonów  $\text{Co}^{+3}$  i  $\text{Co}^{+4}$ .



Rys. 6 (a) Struktura krystaliczna  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{CoO}_{2.75}$  (nadstruktura typu  $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$  (“224”)).  
(b) Struktura magnetyczna typu G związku  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{CoO}_{2.75}$

Szczegółowe pomiary magnetyczne potwierdziły dla próbek charakteryzujących się nadstrukturą “224” występowanie uporządkowania antyferromagnetycznego typu G w zakresie temperatur od 230 K do około 360 K. Wykazały również, że w niskich temperaturach, zarówno faza typu “224” ( $\delta = 0.25$ ) jak i rombowa typu brownmillerytu, obserwowana dla próbek z największą zawartością luk tlenowych ( $\delta = 0.5$ ), charakteryzują się słabym ferromagnetyzmem typu „odchylony antyferromagnetyk” (ang. canted antiferromagnet) z temperaturami Curie 230 K ( $\delta = 0.25$ ) oraz 120 K ( $\delta = 0.5$ ).

W pracy [H5] przedstawiliśmy badania przeprowadzone na próbkach o stechiometrii  $\text{Ho}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{CoO}_{3-\delta}$  różniących się stopniem zdefektowania sieci tlenowej. Precyzyjne pomiary termogravimetryczne umożliwiły zaplanowanie i przeprowadzenie syntez próbek z różnym stopniem zdefektowania tlenowego ( $\delta = 0.33, 0.29, 0.2$ ). Na podstawie analizy metodą Rietvelda wyników pomiarów neutronograficznych wykazaliśmy, że bez względu na stopień zdefektowania tlenowego, wszystkie próbki wykazują ten sam typ struktury krystalicznej “224”

z tetragonalną, przestrzennie centrowaną komórką elementarną będącą wielokrotnością  $a = 2a_p$ ,  $c = 4a_p$  podstawowej, perowskitowej komórki regularnej  $a_p$ . Dodatkowo dla próbki  $\text{Ho}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{CoO}_{2.67}$ , z największą liczbą luk tlenowych, zaobserwowaliśmy na dyfraktogramach wykonanych w temperaturze pokojowej dodatkowe refleksy pochodzące od uporządkowania momentów magnetycznych. Analiza metodą Rietvelda pozwoliła wykazać uporządkowanie antyferromagnetyczne odpowiadające strukturze magnetycznej typu G, z momentami magnetycznymi jonów kobaltu skierowanymi wzdłuż osi c. Taki typ uporządkowania magnetycznego obserwowany był już uprzednio w kobałtytach wykazujących nadstrukturę typu "224" [41-43] i został przez nas stwierdzony dla związku  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{CoO}_{2.75}$  [H4]. Wartość momentu magnetycznego jonów kobaltu wyznaczona z analizy Rietvelda była bardzo niska ( $0.243(92)\mu_B$ ) co pozwalało przepuszczać, że temperatura Neela dla badanego związku jest bliska temperaturze pokojowej, w której wykonano pomiary dyfrakcyjne. Podobnie jak dla  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{CoO}_{2.75}$  [H4] znaczna różnica w wyliczonych średnich odległościach Co-O w dwóch różnych, obserwowanych w nadstrukturze "224" rodzajach wielościanów tlenowych pozwoliła nam stwierdzić uporządkowanie przestrzenne jonów  $\text{Co}^{+3}$  i  $\text{Co}^{+4}$  w podsieci kationowej B. Pomiary magnetyczne potwierdziły dla wszystkich próbek  $\text{Ho}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\delta = 0.33, 0.29, 0.2$ ), zaobserwowane w pomiarach neutronograficznych, występowanie uporządkowania antyferromagnetycznego typu G z temperaturą Neela rosnącą wraz z rosnącą liczbą luk tlenowych, od  $T_N = 213\text{K}$  dla  $\delta = 0.2$  do  $T_N = 291\text{K}$  dla  $\delta = 0.33$ .

Kolejną pracą poświęconą kobałtytom była pozycja oznaczona w cyklu habilitacyjnym numerem [H6]. Jej głównym celem było określenie wpływu defektów strukturalnych w pozycjach B, zajmowanych przez jony kobaltu, na właściwości fizyczne kobałtytów. Badane defekty strukturalne były wywoływane celowym zastępowaniem części jonów kobaltu jonami metali o wyższej wartościowości.

- (H6) **Baszczuk, A.**, Dabrowski, B., Kolesnik, S., Chmaissem, O., & Avdeev, M. (2012). Structural and physical properties of Re substituted B-site ordered and disordered  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.25, 0.5$ ). *Journal of Solid State Chemistry*, 186, 240-246.

Związek  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  uważany jest za jeden z bardziej interesujących funkcjonalnych materiałów [44,45]. Występuje w trzech odmianach polimorficznych (rombowej, heksagonalnej oraz regularnej) w zależności od temperatury syntezy i liczby luk w pozycjach tlenowych  $\delta$  [46].



Spośród wymienionych odmian najwyższe przewodnictwo jonowe i elektronowe wykazuje wysokotemperaturowa odmiana regularna. Jednakże jej niestabilność, spowodowana przejściem poniżej ok. 900 °C do struktury heksagonalnej typu 2H<sup>9</sup>, jest poważną przeszkodą w praktycznych zastosowaniach [46]. Dlatego też wkłada się wiele wysiłku w stabilizowanie tej fazy w temperaturze pokojowej, poprzez częściowe podstawienie kationów w pozycji A lub/i B. Podniesienie średniej walencyjności jonów w pozycji B w SrCoO<sub>3-δ</sub> poprzez podstawienie w pozycję kobaltu jonu o wyższej walencyjności z powodzeniem stabilizuje pożądaną strukturę perowskitową, jednocześnie umożliwia otrzymanie stechiometrycznej tlenowo próbki, bez potrzeby prowadzenia syntezy w wysokim ciśnieniu tlenu [45,47,48]. W literaturze pokazano różne możliwe kationy metali które mogą być wykorzystane jako podstawienia jonów kobaltu. Podstawienie pozycji B, zajmowanej przez kobalt, jonami metalu przejściowego grup 4d i 5d było jednak do tej pory rzadko badane. W literaturze opisano jedynie dwa kobaltyty strontu podstawiane jonami renu: podwójny perowskit Sr<sub>2</sub>CoReO<sub>6</sub> [49,50] oraz związek o stechiometrii Sr<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>ReO<sub>12</sub> [51]. W pracy [H6] przedstawiliśmy opis syntezy, struktury krystalicznej oraz właściwości fizycznych serii próbek o stechiometrii SrCo<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>, z x wynoszącym odpowiednio: 0.1, 0.25 oraz 0.5. Wykazaliśmy, że podstawienie jonów renu w pozycje jonów kobaltu pozwala, nawet dla minimalnych ilości jonów dotujących, stabilizować pożądaną strukturę perowskitową. Umożliwia również otrzymanie pełnej stechiometrii tlenowej dla niewielkich podstawień jonów Re w pozycje Co (x > 0.1). Dla najniższych podstawień renu SrCo<sub>0.9</sub>Re<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> otrzymaliśmy próbki o różnej stechiometrii tlenowej w zakresie od δ = 0.06 (synteza w wysokim ciśnieniu tlenu) do δ = 0.48 (wygrzewanie w atmosferze argonu). Analizując pomiary dyfrakcji rentgenowskiej oraz neutronowej wykazaliśmy, że wszystkie próbki o stechiometrii SrCo<sub>0.9</sub>Re<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> krystalizują w podstawowej perowskitowej strukturze regularnej, z jonami renu statystycznie podstawionymi w pozycje jonów kobaltu. Obserwowany wzrost wartości parametru sieci a<sub>p</sub> zgodny był z malejącą średnią walencyjnością jonów kobaltu, w zakresie od +3.53 (dla δ = 0.06) do +2.6 (dla δ = 0.48). Wykazaliśmy, że maksymalnie dotleniona próbka o stechiometrii SrCo<sub>0.9</sub>Re<sub>0.1</sub>O<sub>2.94</sub> wykazuje przewodnictwo elektryczne o charakterze metalicznym i podobnie jak wyjściowy związek SrCoO<sub>3</sub>, ferromagnetyczne uporządkowanie, ze znacznie jednak niższą temperaturą przejścia wynoszącą ok. 125 K. Próbka z maksymalnym podstawieniem renu SrCo<sub>0.5</sub>Re<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> została uzyskana poprzez syntezę

<sup>9</sup> Struktura typu BaNiO<sub>3</sub> (grupa przestrzenna P6<sub>3</sub>/mmc)

w atmosferze pozbawionej tlenu (wygrzewanie w argonie). Wykazaliśmy, że krystalizuje w tetragonalnej strukturze tzw. podwójnego perowskitu (grupą przestrzenną  $I4/m$ ) w której jony  $\text{Re}^{+6}$  i  $\text{Co}^{+2}$  zajmują osobne pozycje krystalograficzne, co znacznie lepiej oddaje wzór  $\text{Sr}_2\text{CoReO}_6$ . Związek ten wykazuje uporządkowanie antyferromagnetyczne poniżej temperatury  $\sim 50 - 60$  K. W pracy [H6] wykazaliśmy, że istnieje pewien zakres rozpuszczalności jonów renu zarówno w strukturze uporządkowanej (różne pozycje krystalograficzne jonów kobaltu i renu) jak i nieuporządkowanej (ta sama pozycja krystalograficzna jonów kobaltu i renu). Wykazaliśmy, że podstawienie jonów renu  $x = 0.25$  nie pozwala na uzyskanie, jak sugerowano w pracy [51], jednofazowych próbek  $\text{Sr}_4\text{Co}_3\text{ReO}_{12}$ , wykazujących częściowe uporządkowanie jonów w pozycjach kationowych B. Próbką z  $x = 0.25$  znajduje się w obszarze braku rozpuszczalności jonów renu. Udowodniliśmy, że taki poziom podstawienia renu prowadzi jedynie do uzyskania próbek będących mieszaniną dwóch faz, o różnym porządku strukturalnym i magnetycznym.

W świetle opisanego na wstępie celu rozprawy, sprowadzającego się najogólniej do identyfikacji różnych typów dystorsji struktury perowskitowej oraz wyjaśnienia ich powiązania z właściwościami fizycznymi, praca zamykająca cykl i oznaczona numerem [H7] jest zdecydowanie najobszerniejsza.

(H7) **Baszczuk, A.**, Dabrowski, B., & Avdeev, M. (2015). High temperature neutron diffraction studies of  $\text{PrInO}_3$  and the measures of perovskite structure distortion. *Dalton Transactions*, 44(23), 10817-10827.

Ogromna większość związków perowskitowych krystalizuje w strukturach krystalicznych o symetrii niższej niż, opisana regularną komórką elementarną (z grupą przestrzenną  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) struktura idealna. Podczas ogrzewania, związki te doznają jednak szeregu przemian fazowych związanych z przejściem do struktur o wyższej symetrii [52]. Dokładna wiedza dotycząca stabilności strukturalnej materiałów w szerokim zakresie temperatur jest niezmiernie ważna w przypadku kiedy rozważane są ich potencjalne wysokotemperaturowe zastosowania. Również w kontekście syntezy nowych związków, wiedza ta pozwala, poprzez kontrolę temperatury syntezy, stabilizować pożądaną strukturę krystaliczną. W celu opisanego zmian struktury perowskitowej w funkcji temperatury został w literaturze zaproponowany dla związków perowskitowych  $(\text{A}/\text{A}')\text{MnO}_{3-\delta}$  (A- jony lantanowców, A' -  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ) zmodyfikowany

współczynnik tolerancji Goldschmidta  $t(x,T,\delta)$ , zawierający w swojej definicji zależność od temperatury (T), całkowitej ilości tlenu (3- $\delta$ ) oraz chemicznego składu (x) [29,53]. Możliwość wykorzystania zaproponowanego zmodyfikowanego współczynnika  $t(x,T,\delta)$  do wyznaczania warunków syntezy stabilizującej nowe związki perowskitowe, została pokazana w kilku pracach [54-56]. W układzie (La/Sr/Ba)MnO<sub>3</sub> pokazano, na przykładzie multiferroicznego związku Sr<sub>0.55</sub>Ba<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.15</sub>, że możliwe jest wyznaczenie warunków syntezy stabilizujących perowskitowe fazy nawet powyżej granic rozpuszczalności składników [57]. Jednakże, manganity są przykładem związków w których zmiany struktury krystalicznej są generowane nie tylko zmianą temperatury, ale również zmieniającą się w funkcji temperatury stechiometrią tlenową, a w konsekwencji walencyjnością i wielkością jonu B. W przypadku wybranego przez nas do badań związku PrInO<sub>3</sub>, znajdujący się w pozycji B jon indu ma stałą walencyjność wynoszącą +3. Dlatego też możliwe było badanie na jego przykładzie zależności zmian dystorsji sieci krystalicznej wyłącznie w funkcji temperatury.

Praca [H7] składa się z trzech powiązanych ze sobą części. W pierwszej z nich przeprowadziłam metodą Rietvelda, wykorzystując dane uzyskane z pomiarów dyfrakcji neutronowej, analizę struktury krystalicznej PrInO<sub>3</sub> w temperaturze pokojowej. Wykazałam, że analizowany związek niewątpliwie charakteryzuje się bardzo wysokim stopniem zdeformowania idealnej struktury perowskitowej. W celu ilościowego oszacowania stopnia deformacji struktury posłużyłam się kilkoma, stosowanymi wymiennie w literaturze, parametrami:

- (i) omówionym już w rozprawie obserwowanym współczynnikiem tolerancji<sup>10</sup>
- (ii) parametrem określającym zmianę rozkładu długości wiązań w wielościanach (ang. bond-length distortion parameter)<sup>11</sup>[58]
- (iii) parametrem niestabilności struktury (ang. global instability index (GII))<sup>12</sup> [59] wyznaczanym poprzez zsumowanie dla wszystkich atomów w komórce elementarnej różnic pomiędzy ich

---

<sup>10</sup>  $t_{12} = \frac{\langle A-O \rangle}{\sqrt{2} \langle B-O \rangle}$  gdzie  $\langle A-O \rangle$  i  $\langle B-O \rangle$  są średnimi odległościami w wielościanach AO<sub>12</sub> i BO<sub>6</sub>

<sup>11</sup>  $\Delta = \frac{1}{n} [\sum_i^n (\frac{d_i - d}{d})^2] \times 10^3$ ; gdzie: d - średnia długość wiązania w wielościanie koordynacyjnym, d<sub>i</sub> - długości poszczególnych wiązań, n- ilość wiązań w danym wielościanie

<sup>12</sup>  $GII = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (d_i^2)}{N}}$  gdzie: d<sub>i</sub> = V<sub>i(OX)</sub> - V<sub>i(cal)</sub>, N- liczba atomów w komórce elementarnej, V<sub>i(OX)</sub> - formalna walencyjność atomu, V<sub>i(cal)</sub> - walencyjność wyliczona

formalną walencyjnością a walencyjnością wyliczoną z przyjętego przez Browna [60-62] modelu walencyjności wiązań (ang. BVM – Bond Valence Model)<sup>13</sup>.

Spośród analizowanych kryteriów określających stopień zdeformowania struktury, tylko parametr GII nie wymaga przyjęcia założenia odnośnie koordynacji jonu w pozycji A. Obliczając walencyjność jonu A uwzględnia się zawsze 12 wiązań jakie jon ten tworzy z tlenem, jednak wkład poszczególnych wiązań, ze względu na eksponencjalny charakter zależności, maleje gwałtownie ze wzrostem odległości A-O. W pozostałych analizowanych metodach konieczne jest założenie liczby koordynacyjnej kationu A. W przypadku struktur znacznie odbiegających od idealnej struktury perowskitowej (jak analizowany PrInO<sub>3</sub>) wielu autorów przyjmuje a priori liczbę koordynacyjną A obniżoną do 9, 8 [27,28] lub nawet 6 [63] jak w przypadku SrCeO<sub>3</sub> [64]. Powoduje to dużą niespójność w raportowanych przez różnych autorów współczynnikach tolerancji tych samych związków i dodatkowo, trudności porównywania stopnia deformacji ich struktur krystalicznych. W pracy [H7] przedstawiłam argumenty przemawiające za użyciem współczynnika tolerancji opartego na odległości A-O wyliczonej jako średnia geometryczna wszystkich 12 wiązań w wielościanie AO<sub>12</sub>. Takie podejście pozwala dla silnie zdeformowanych wielościanów AO<sub>12</sub> (podobnie jak w przypadku metody BVM) zmniejszyć wkład długich wiązań do obliczanej średniej.

Druga część pracy [H7] poświęcona jest przeanalizowaniu zmian jakim ulega struktura PrInO<sub>3</sub> w funkcji temperatury. Na podstawie analizy Rietvelda danych z dyfrakcji neutronów wykazałam, że obserwowany anizotropowy charakter temperaturowych zmian parametrów sieci PrInO<sub>3</sub> jest typowy dla związków ABO<sub>3</sub> o strukturach typu GdFeO<sub>3</sub><sup>14</sup> [65-67]. Pokazałam, że zmiany wcześniej zdefiniowanych parametrów określających stopień zdeformowania struktury, w zakresie analizowanych temperatur 303–1123 K, są nieznaczące. Dodatkowo przedstawiłam zależność współczynników: tolerancji *t*, stabilności struktury GII oraz parametru  $\Delta_{PrO_{12}}$  określającego zmianę rozkładu długości wiązań w wielościanach PrO<sub>12</sub> w funkcji  $\cos^2\Theta$  ( $\Theta$  - kąt

<sup>13</sup> Walencyjność  $V_{i(calc)}$  atomu „i” w modelu BVM wylicza się z sumy walencyjności poszczególnych wiązań  $V_{i(calc)} = \sum_j V_{ij}$  jakie ten atom w danej strukturze tworzy. Do wyliczenia walencyjności poszczególnych wiązań ( $v_{ij}$ )

między atomami „i” oraz „j” służy równanie:  $v_{ij} = \exp[(R_0 - d_{ij})/0.37]$ , gdzie:  $d_{ij}$  – odległość między atomami „i” oraz „j”,  $R_0$  – parametr walencyjności wiązania wyznaczony dla każdej z możliwych par atomów „i” oraz „j” na podstawie możliwie szerokiej gamy struktur krystalicznych. Parametry  $R_0$  dla wielu par „i”, „j” ujęte zostały w pracach Browna i O’Keeffe [61,62]

<sup>14</sup>Struktura rombowa, grupa przestrzenna Pnma. Parametry komórki elementarnej w tej strukturze to:  $a = a_a\sqrt{2}$ ,  $b = 2a_p$ ,  $c = a_a\sqrt{2}$ , gdzie  $a_p$  jest parametrem regularnej komórki perowskitowej.

między wiązaniami In-O-In). Uzyskane zależności miały charakter liniowy, zarówno dla współczynnika tolerancji struktury jak i dla współczynnika  $\Delta_{\text{PrO}12}$ . Jednakże tylko ekstrapolacja liniowej zależności współczynnika tolerancji  $t$  w funkcji  $\cos^2\Theta$  do oczekiwanej dla idealnej struktury regularnej wartości  $t = 1$ , dała poprawną wartość kąta In-O-In równą  $180^\circ$ . Pozwoliło to potwierdzić wcześniej już wykazaną przewagę parametru  $t$  nad pozostałymi analizowanymi kryteriami określającymi stopień deformacji struktury.

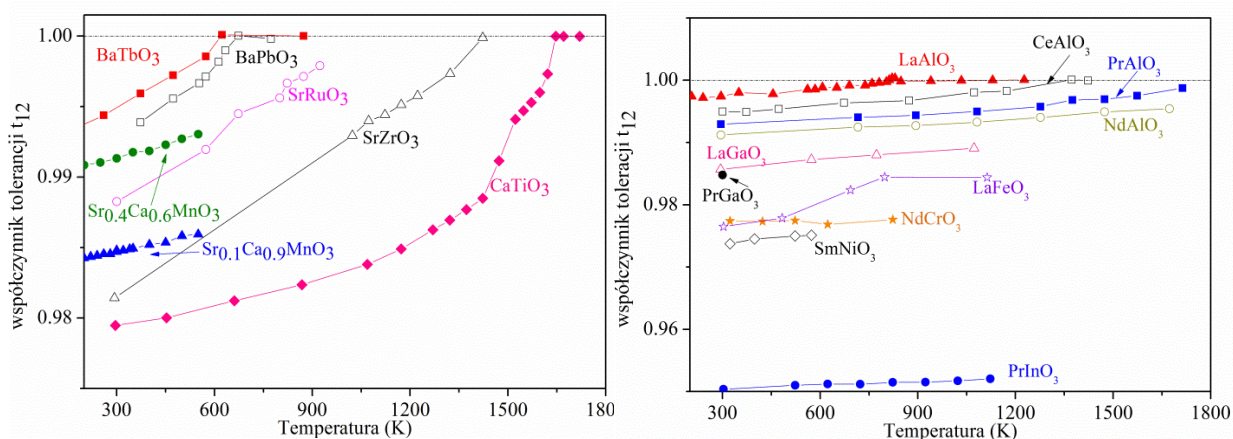
W kolejnej części pracy [H7] przeprowadziłam porównanie obserwowanych dla  $\text{PrInO}_3$  zmian stopnia deformacji struktury w funkcji temperatury, z uzyskanymi z analizy literaturowej danymi dotyczącymi tych zmian dla wybranych związków. Wstępnego porównania dokonałam dla grupy  $\text{PrBO}_3$  ( $B = \text{Al, Ga, In}$ ), pokazując po raz kolejny przewagę współczynnika tolerancji  $t$  nad pozostałymi analizowanymi w pracy kryteriami określającymi stopień deformacji struktury. Następnie rozszerzyłam grupę porównawczą, wybierając do niej wyłącznie związki perowskitowe w których jedynymi możliwymi odstępstwami od idealnej struktury perowskitowej są deformacje wynikające z niedopasowania wielkości jonów metali A i B. Wykluczyłam związki w których zmiany struktury mogą wynikać z odstępstw od idealnej stechiometrii. W związkach takich ze względu na jony metali o zmiennych wartościowościach generowane są luki w podsieci tlenowej. Ilość luk tlenowych i ich rozmieszczenie w strukturze zmienia się wraz z temperaturą. Wykluczyłam również związki wykazujące dystorsję struktury krystalicznej wynikającą ze zmian w strukturze elektronowej jonu metalu przejściowego B (np.  $\text{Mn}^{+3}$ ) na skutek efektu Jahn-Tellera. Dla tak wybranych związków  $\text{ABO}_3$  wyliczyłam zależności temperaturowe współczynników tolerancji  $t_{\text{geom.}}$ , używając w tym celu danych zawartych w krystalograficznej bazie danych ICSD<sup>15</sup>. Przeprowadzona analiza uzyskanych w ten sposób danych, jasno wykazała, że badane związki ze względu na szybkość zmian  $t_{\text{geom}}$  w funkcji temperatury można podzielić na dwie grupy. Perowskity grupy  $\text{A}^{2+}\text{M}^{4+}\text{O}_3$  wykazują znacznie szybszą, termicznie indukowaną redukcję dystorsji strukturalnych, niż związki należące do grupy  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$  (Rys. 7). Wyliczone dla  $\text{PrInO}_3$  bardzo wolne termiczne zmiany  $t_{\text{geom}}(T)$  pokazały, że doskonale wpasowują się one w tendencje obserwowane w grupie  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ . W pracy [H7] pokazałam, że taki podział związków perowskitowych na podgrupy, na podstawie różnic w walencyjności tworzących je kationów metali, zgodny jest z zademonstrowaną po raz pierwszy przez Hazena i Prewitta [68] definicją średniego współczynnika rozszerzalności

<sup>15</sup> Baza danych struktur krystalicznych związków nieorganicznych ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)



termicznej. W 1977 roku autorzy ci empirycznie wyznaczyli matematyczną zależność pomiędzy średnim liniowym współczynnikiem rozszerzalności termicznej  $\bar{\alpha}$  wielościanu metal-tlen, a prostym parametrem z/p zwanym siłą wiązania (ang. bond strength):

$\bar{\alpha} = 32.9 \left(0.75 - \frac{z}{p}\right) \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  [68]; gdzie z- walencyjność kationu metalu w wielościanie, p – liczba koordynacyjna kationu w wielościanie.



Rys. 7 Zależność współczynników tolerancji  $t_{\text{geom}}$  związków perowskitowych  $A^{2+}M^{4+}O_3$  (rysunek z lewej) oraz  $A^{3+}B^{3+}O_3$  (rysunek z prawej) od temperatury.

Bezpośrednią konsekwencją przedstawionej przez Hazena i Prewitta zależności jest w przybliżeniu identyczny średni liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej wielościanów tlenowych zajmowanych przez różne kationy metali, pod warunkiem ich identycznej walencyjności i liczby koordynacyjnej. Średnie współczynniki rozszerzalności termicznej wielościanów  $A^{2+}O_{12}$  i  $B^{4+}O_6$  wyliczone z powyższego równania wynoszą około  $19 \cdot 10^{-6}$  i  $3 \cdot 10^{-6}$ , co daje stosunek rozszerzalności  $\frac{A^{4+}O_{12}}{B^{2+}O_6} \approx 6$ . Dla struktur perowskitów  $A^{3+}B^{3+}O_3$  wyliczony

w ten sam sposób stosunek rozszerzalności termicznej wielościanów  $\frac{A^{3+}O_{12}}{B^{3+}O_6}$  jest około trzy razy niższy. Współczynnik tolerancji struktury jest zależny od stosunku długości wiązań A-O do B-O. Tak więc, znacznie większa rozszerzalność termiczna wielościanu  $AO_{12}$ , w stosunku do rozszerzalności  $BO_6$  w perowskitach typu  $A^{4+}B^{2+}O_3$ , skutkuje znacznie szybszymi zmianami współczynnika tolerancji t w tej grupie związków. Co więcej w obu grupach, w przypadku najsilniej zdeformowanych struktur, średni współczynnik rozszerzalności liniowej wielościanu tworzonego przez kation A będzie obniżony ze względu na zmniejszającą się liczbę koordynacyjną kationu A. W przypadku związków perowskitowych  $A^{3+}B^{3+}O_3$  możliwe jest, dla

*Zanaki*

największego stopnia deformacji struktury, że średnie współczynniki rozszerzalności termicznych wielościanów A i B będą miały porównywalne wartości. W takim wypadku, w związkach takich jak analizowany  $\text{PrInO}_3$ , obserwowana zmiana współczynnika tolerancji struktury z temperaturą  $t_{12}(T)$  jest znikomo mała. W porównaniu ze związkami perowskitowymi  $\text{ABO}_{3-\delta}$  zawierającymi jony metalu B o zmiennej wartościowości, w których znaczne zmiany  $t_{12}$  zachodzą nie tylko w funkcji temperatury, ale także zawartości tlenu w strukturze  $t_{12}(T, \delta)$ , stechiometryczne perowskity  $\text{ABO}_3$  wykazują znacznie mniejszą skłonność do redukcji deformacji struktury perowskitowej z temperaturą. Ta skłonność do redukcji deformacji strukturalnych wynikających z niedopasowania wielkości jonów A i B jest jeszcze bardziej zredukowana w grupie  $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$ . Dla tych związków, szczególnie w przypadku dużego niedopasowania wielkości kationów A i B, typowe jest, że nawet znaczne zmiany temperatury mają minimalny wpływ na stopień dystorsji struktury. Dlatego też, w przypadku syntez związków  $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$ , z niedopasowanymi wielkością kationami A i B, jedynym parametrem mogącym zmniejszyć to niedopasowanie i pozwalającym przez to skutecznie stabilizować pożądaną strukturę perowskitową jest ciśnienie podczas procesu syntezy.

o Znaczenie przeprowadzonych badań

Zainteresowanie materiałami tlenkowymi o strukturze typu perowskitu wynikające z niezwykle atrakcyjnych i różnorodnych właściwości związków tej grupy, spowodowało powstanie ogromnej literatury naukowej, w której liczba publikacji przekroczyła 18000 pozycji (Web of Science 2016). Pomimo to, istnieją ciągle obszary stosunkowo słabo zbadane. Podstawowym celem badań poświęconych związkom perowskitowym zarówno z dziedziny fizyki, chemii jak i inżynierii materiałowej jest poznanie ich właściwości oraz znalezienie sposobu na skuteczne sterowanie tymi właściwościami. Publikacje będące przedmiotem tej habilitacji przyczyniły się do wyjaśnienia niektórych istotnych zagadnień związanych z korelacją pomiędzy procesem syntezy chemicznej, strukturą krystaliczną tych związków, a obserwowanymi właściwościami fizycznymi. W pracach ujętych w rozprawie habilitacyjnej wykazałam, że poznanie korelacji pomiędzy właściwościami magnetycznymi czy elektrycznymi, a budową strukturalną i charakterystycznymi dla tej struktury odstępstwami od idealnego uporządkowania typu perowskitu, daje niepowtarzalną możliwość wpływania na właściwości fizyczne. W celu otrzymania materiałów o pożądanym właściwościach niezbędne jest również opanowanie metod syntezy prowadzących do pełnego kontrolowania struktury a przez to i właściwości fizycznych.





Potwierdzeniem wartości habilitacyjnego dorobku naukowego była publikacja artykułów w wiodących czasopismach naukowych i liczne cytowania w pracach międzynarodowych zespołów badawczych.

Do najważniejszych osiągnięć i elementów nowości naukowej wynikających z przeprowadzonych badań zaliczam:

1)

- Wykorzystanie związku  $\text{SrIn}_2\text{O}_4$  o strukturze perowskito-podobnej jako matrycy luminescencyjnej emitującej światło czerwone, poprzez wprowadzenie do struktury krystalicznej tego związku domieszek europu;
- Pokazanie, że aktywne optycznie domieszki podstawiane są zarówno w formie  $\text{Eu}^{+3}$  jak i  $\text{Eu}^{+2}$ ;
- Wykazanie, że za redukcję jonów europu w strukturze matrycy odpowiadają bezpośrednio luki w pozycjach zajmowanych przez jony strontu;

2)

- Odkrycie w układzie  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-BaO-Bi}_2\text{O}_3$  dwóch nowych potrójnych związków tlenkowych krystalizujących w strukturach perowskito-podobnych typu Ruddlesdena-Poppera;
- Ustalenie struktury krystalicznej tych związków;
- Wykazanie, że w temperaturze pokojowej związki te ulegają przemianie fazowej, związanej ze spontaniczną interkalacją wody w struktury krystaliczne;

3)

- Przeprowadzenie kompleksowych badań strukturalnych, magnetycznych i elektrycznych dla całej rodziny manganitów  $\text{AMnO}_3$  (z  $A = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy}$ ). Po raz pierwszy w literaturze badania te obejmowały  $\text{EuMnO}_3$ ;
- Wykazanie liniowej zależności obserwowanego współczynnika tolerancji struktur  $\text{AMnO}_3$  od  $\cos^2\Theta$  ( $\Theta$ - kąt pomiędzy wiązaniami Mn-O-Mn);
- Wykazanie liniowej zależności temperatury przejścia związanego z efektem Jahn-Tellera oraz temperatury Neela z wartością  $\cos^2\Theta$ . Tak wyznaczone relacje między strukturą krystaliczną, a właściwościami fizycznymi, mogą być użyte do przewidywania właściwości strukturalnych i magnetycznych nowych związków bez konieczności ich syntezy i wykonywania dla nich pomiarów dyfrakcyjnych;



4)

- Wykazanie, po raz pierwszy w literaturze, że tworzenie nadstruktury typu “224” w kobałtytach lantanowców  $A_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  dotowanych strontem  $x > 0.5$  jest możliwe nie tylko w przypadku jonów A o promieniach dużo mniejszych od promienia jonowego Sr, ale również w przypadku dużych jonów lantanu. Tym samym wykazanie, że siłą napędową do tworzenia tej antyferromagnetycznej fazy może być zarówno porządkowanie się przestrzenne pozycji kationowych A, jak i wyłącznie uporządkowanie przestrzenne luk tlenowych.

5)

- Wykazanie, że w przypadku kobałtytów holmu  $Ho_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$  możliwe jest otrzymanie struktury typu “224” w znacznie szerszym zakresie zmian stechiometrii tlenowej ( $0.33 \geq \delta \geq 0.2$ ). Taki szeroki zakres stabilności nadstruktury wynika nie tylko z uporządkowanie przestrzennego luk tlenowych, ale głównie z porządkowania, w odmiennych pozycjach krystalograficznych, znacznie różniących się rozmiarem kationów  $Ho^{+3}$  i  $Sr^{+2}$ ;

6)

- Wykazanie, że podstawienie jonów renu w pozycje jonów kobaltu w strukturze  $SrCoO_{3-\delta}$  pozwala dla minimalnych ilości jonów dotujących, stabilizować idealną, regularną strukturę perowskitową, która po dotlenieniu wykazuje przewodnictwo elektryczne o charakterze metalicznym i podobnie jak wyjściowy związek  $SrCoO_3$  uporządkowanie ferromagnetyczne;
- Wykazanie, że rozpuszczalność jonów renu w strukturze  $SrCoO_3$  wykazuje obszar przerwy, w którym następuje segregacja fazowa na fazy wykazujące odmienny porządek strukturalny i magnetyczny;

7)

- Pokazanie, że w porównaniu ze związkami perowskitowymi  $ABO_{3-\delta}$  zawierającymi jony metalu B o zmiennej wartościowości, struktury krystaliczne stechiometrycznych perowskitów  $ABO_3$  wykazują znacznie mniejszą skłonność w trakcie ogrzewania do redukcji zmian, wynikających z niedopasowania wielkości jonów A i B.
- Wykazanie, że szczególnie w podgrupie  $A^{+3}B^{+3}O_3$ , nawet znaczne zmiany temperatury mają minimalny wpływ na stopień deformacji struktury. Dlatego też, w przypadku syntez

związków  $A^{+3}B^{+3}O_3$ , w przypadku dużego niedopasowania wielkości kationów A i B jedynym parametrem mogącym zmniejszyć to niedopasowanie i pozwalającym przez to skutecznie stabilizować pożądaną strukturę perowskitową jest ciśnienie podczas procesu syntezy.

o Literatura cytowana

- [1] Goldschmidt, V. M. (1958), Oxford University Press, Geochemistry
- [2] Ye, C., Yang, J., Yao, L., Chen, N. (2002). Regularities of formation and lattice distortion of perovskite-type compounds, *Chinese science bulletin*, 47(6), 458-460
- [3] Jiang, L. Q., Guo, J. K., Liu, H. B., Zhu, M., Zhou, X., Wu, P., Li, C. H. (2006). Prediction of lattice constant in cubic perovskites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(7), 1531-1536
- [4] Glazer, A. M. (1972). The classification of tilted octahedra in perovskites, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 28(11), 3384-3392
- [5] Woodward, P. M. (1997). Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 53(1), 32-43
- [6] Eng, H. W., Barnes, P. W., Auer, B. M., Woodward, P. M. (2003). Investigations of the electronic structure of  $d^0$  transition metal oxides belonging to the perovskite family, *Journal of solid state chemistry*, 175(1), 94-109
- [7] King, G., Woodward, P. M. (2010). Cation ordering in perovskites, *Journal of Materials Chemistry*, 20(28), 5785-5796
- [8] Zhou, J. S., & Goodenough, J. B. (2006). Unusual Evolution of the Magnetic Interactions versus Structural Distortions in  $RMnO_3$  Perovskites, *Physical review letters*, 96(24), 247202
- [9] Van Aken, B. B., Palstra, T. T., Filippetti, A., Spaldin, N. A. (2004). The origin of ferroelectricity in magnetoelectric  $YMnO_3$ , *Nature materials*, 3(3), 164-170.
- [10] Goodenough, J. B. (1998). Jahn-Teller phenomena in solids, *Annual review of materials science*, 28(1), 1-27
- [11] Lufaso, M. W., Woodward, P. M. (2004). Jahn-Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 60(1), 10-20
- [12] Albinati, A., & Willis, B. T. M. (1982). The Rietveld method in neutron and X-ray powder diffraction, *Journal of Applied Crystallography*, 15(4), 361-374
- [13] Toby, B. H. (2001). EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of applied crystallography*, 34(2), 210-213
- [14] Rodriguez-Carvajal, J. (1990, July). FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. In *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr* (Vol. 127). Toulouse, France:[sn]
- [15] Aleksandrov, K. S., & Beznosikov, V. V. (1997). Hierarchies of perovskite-like crystals (Review). *Physics of the Solid State*, 39(5), 695-715
- [16] Esther Dali, S., Sai Sundar, V. V. S. S., Jayachandran, M., & Chockalingam, M. J. (1998). Synthesis and characterization of  $Aln_2O_4$  indates,  $A = Mg, Ca, Sr, Ba$ . *Journal of materials science letters*, 17(8), 619-623

- [17] Madhusoodanan, U., Jose, M. T., Lakshmanan, A. R. (1999). Development of BaSO<sub>4</sub>: Eu thermoluminescence phosphor, *Radiation measurements*, 30(1), 65-72
- [18] Tāle, I., Kūlis, P., Kronghauz, V. (1979). Recombination luminescence mechanisms in Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *Journal of Luminescence*, 20(4), 343-347
- [19] Pei, Z., Zeng, Q., Su, Q. (2000). The application and a substitution defect model for Eu<sup>3+</sup> → Eu<sup>2+</sup> reduction in non-reducing atmospheres in borates containing BO<sub>4</sub> anion groups. *Journal of physics and chemistry of solids*, 61(1), 9-12
- [20] Kröger, F. A., & Vink, H. J. (1956). Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid state physics*, 3, 307-435
- [21] Matvejeff, M., Lehtimäki, M., Hirasa, A., Huang, Y. H., Yamauchi, H., Karppinen, M. (2005). New Water-Containing Phase Derived from the Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub> Phase of the Ruddlesden-Popper Structure. *Chemistry of materials*, 17(10), 2775-2779
- [22] Hosomi, T., Suematsu, H., Fjellvåg, H., Karppinen, M., Yamauchi, H. (1999). Identification of superconducting phases in the Ba-Ca-Cu-O system: an unstable phase with T<sub>c</sub> ≈ 126 K and its derivative with T<sub>c</sub> ≈ 90 K. *Journal of Materials Chemistry*, 9(5), 1141-1148
- [23] Takada, K., Sakurai, H., Takayama-Muromachi, E., Izumi, F., Dilanian, R. A., & Sasaki, T. (2003). Superconductivity in two-dimensional CoO<sub>2</sub> layers. *Nature*, 422(6927), 53-55
- [24] Shimizu, K. I., Tsuji, Y., Hatamachi, T., Toda, K., Kodama, T., Sato, M., Kitayama, Y. (2004). Photocatalytic water splitting on hydrated layered perovskite tantalate A<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · n H<sub>2</sub>O (A= H, K, and Rb). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(5), 1064-1069
- [25] Lehtimäki, M., Yamauchi, H., Karppinen, M. (2013). Stability of Ruddlesden–Popper-structured oxides in humid conditions. *Journal of Solid State Chemistry*, 204, 95-101
- [26] Alonso, J. A., Martinez-Lope, M. J., Casais, M. T., & Fernandez-Diaz, M. T. (2000). Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO<sub>6</sub> octahedra in RMnO<sub>3</sub> perovskites (R= Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): a neutron diffraction study. *Inorganic chemistry*, 39(5), 917-923
- [27] Sasaki, S., Prewitt, C. T., & Liebermann, R. C. (1983). The crystal structure of CaGeO<sub>3</sub> perovskite and the crystal chemistry of the GdFeO<sub>3</sub>-type perovskites. *American Mineralogist*, 68(11-12), 1189-1198
- [28] Zhou, J. S., Goodenough, J. B. (2005). Universal octahedral-site distortion in orthorhombic perovskite oxides. *Physical review letters*, 94(6), 065501
- [29] Dabrowski, B., Chmaissem, O., Mais, J., Kolesnik, S., Jorgensen, J. D., Short, S. (2003). Tolerance factor rules for Sr<sub>1-x-y</sub>Ca<sub>x</sub>Ba<sub>y</sub>MnO<sub>3</sub> perovskites. *Journal of Solid State Chemistry*, 170(1), 154-164
- [30] Zhou, Q., Kennedy, B. J. (2006). The nature of the orthorhombic to tetragonal phase transition in Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(11), 3568-3574
- [31] Johnsson, M., Lemmens, P. (2007). Crystallography and chemistry of perovskites. *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials*.
- [32] Kharton, V. V., Yaremchenko, A. A., Kovalevsky, A. V., Viskup, A. P., Naumovich, E. N., & Kerko, P. F. (1999). Perovskite-type oxides for high-temperature oxygen separation membranes. *Journal of Membrane Science*, 163(2), 307-317
- [33] Carter, S., Selcuk, A., Chater, R. J., Kajda, J., Kilner, J. A., & Steele, B. C. H. (1992). Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides. *Solid State Ionics*, 53, 597-605
- [34] Frontera, C., Caneiro, A., Carrillo, A. E., Oró-Solé, J., García-Muñoz, J. L. (2005). Tailoring oxygen content on PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> layered cobaltites. *Chemistry of materials*, 17(22), 5439-5445

- [35] Nakajima, T., Ichihara, M., Ueda, Y. (2005). New A-site Ordered Perovskite Cobaltite LaBaCo<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: Synthesis, Structure, Physical Property and Cation Order–Disorder Effect, *Journal of the Physical Society of Japan*, 74(5), 1572-1577
- [36] Shannon, R. T. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 32(5), 751-767
- [37] James, M., Cassidy, D., Goossens, D. J., Withers, R. L. (2004). The phase diagram and tetragonal superstructures of the rare earth cobaltate phases Ln<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (Ln= La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>). *Journal of Solid State Chemistry*, 177(6), 1886-1895
- [38] Istomin, S. Y., Drozhzhin, O. A., Svensson, G., Antipov, E. V. (2004). Synthesis and characterization of Sr<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub>, Ln= Y, Sm–Tm, 0.1 ≤ x ≤ 0.5. *Solid state sciences*, 6(6), 539-546
- [39] Withers, R. L., James, M., Goossens, D. J. (2003). Atomic ordering in the doped rare earth cobaltates Ln<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (Ln= Y<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup>). *Journal of Solid State Chemistry*, 174(1), 198-208
- [40] Goossens, D. J., Wilson, K. F., James, M., Studer, A. J., & Wang, X. L. (2004). Structural and magnetic properties of Y<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>CoO<sub>2.79</sub>. *Physical Review B*, 69(13), 134411
- [41] Goossens, D. J., Wilson, K. F., James, M. (2005). Structure and magnetism in Ho<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(1), 169-175
- [42] Istomin, S. Y., Grins, J., Svensson, G., Drozhzhin, O. A., Kozhevnikov, V. L., Antipov, E. V., Atfield, J. P. (2003). Crystal structure of the novel complex cobalt oxide Sr<sub>0.7</sub>Y<sub>0.3</sub>CoO<sub>2.62</sub>. *Chemistry of materials*, 15(21), 4012-4020
- [43] Istomin, S. Y., Drozhzhin, O. A., Svensson, G., Antipov, E. V. (2004). Synthesis and characterization of Sr<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub>, Ln= Y, Sm–Tm, 0.1 ≤ x ≤ 0.5. *Solid state sciences*, 6(6), 539-546
- [44] Li, M., Zhou, W., Zhu, Z. (2016). Recent development on perovskite-type cathode materials based on SrCoO<sub>3-δ</sub> parent oxide for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 11(3), 370-381
- [45] Yang, W., Zhang, H., Sun, C., Liu, L., Alonso, J. A., Fernández-Díaz, M. T., Chen, L. (2015). Insight into the structure and functional application of the Sr<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>CoO<sub>3-δ</sub> cathode for solid oxide fuel cells. *Inorganic chemistry*, 54(7), 3477-3484
- [46] De la Calle, C., Aguadero, A., Alonso, J. A., Fernandez-Diaz, M. T. (2008). Correlation between reconstructive phase transitions and transport properties from SrCoO<sub>2.5</sub> brownmillerite: a neutron diffraction study. *Solid State Sciences*, 10(12), 1924-1935
- [47] Primo-Martín, V., Jansen, M. (2001). Synthesis, structure, and physical properties of cobalt perovskites: Sr<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and Sr<sub>2</sub>CoSbO<sub>6-δ</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 157(1), 76-85
- [48] Lindberg, F., Istomin, S. Y., Berastegui, P., Svensson, G., Kazakov, S. M., Antipov, E. V. (2003). Synthesis and structural studies of Sr<sub>2</sub>Co<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>5</sub>, 0.3 ≤ x ≤ 0.8. *Journal of Solid State Chemistry*, 173(2), 395-406
- [49] Kato, H., Okuda, T., Okimoto, Y., Tomioka, Y., Oikawa, K., Kamiyama, T., Tokura, Y. (2004). Structural and electronic properties of the ordered double perovskites A<sub>2</sub>MReO<sub>6</sub> (A= Sr, Ca; M= Mg, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn). *Physical Review B*, 69(18), 184412
- [50] Retuerto, M., Martínez-Lope, M. J., García-Hernández, M., Fernández-Díaz, M. T., & Alonso, J. A. (2008). Crystal and magnetic structure of Sr<sub>2</sub>MReO<sub>6</sub> (M= Ni, Co, Zn) double



perovskites: A neutron diffraction study. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008(4), 588-595

[51] Nag, A., Manjanna, J., Tiwari, R. M., & Gopalakrishnan, J. (2008).  $\text{Sr}_4\text{M}_3\text{ReO}_{12}$  (M= Co, Fe): new ferromagnetic perovskite oxides. *Chemistry of Materials*, 20(13), 4420-4424

[52] Roth, R. S. (1957). Classification of perovskite and other  $\text{ABO}_3$ -type compounds. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 58(2), 75-88

[53] Dabrowski, B., Chmaissem, O., Mais, J., Kolesnik, S. (2004). Design rules for manganites with novel magnetic and electronic properties. *Acta Physica Polonica A*, 105(1-2), 45-56

[54] Chmaissem, O., Dabrowski, B., Kolesnik, S., Mais, J., Brown, D., Kruk, R., Jorgensen, J. D. (2001). Relationship between structural parameters and the Néel temperature in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 1$ ) and  $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{MnO}_3$  ( $y < 0.2$ ). *Physical Review B*, 64(13), 134412

[55] Chmaissem, O., Dabrowski, B., Kolesnik, S., Mais, J., Jorgensen, J. D., Short, S., Stephens, P. W. (2005). Effects of A-site ordering on the structures and properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x \sim 0.5$ ). *Physical Review B*, 72(10), 10442.

[56] Chmaissem, O., Dabrowski, B., Kolesnik, S., Mais, J., Suescun, L., Jorgensen, J. D. (2006). Effects of internal structural parameters on the properties of Ba-substituted  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ . *Physical Review B*, 74(14), 144415

[57] Pratt, D. K., Lynn, J. W., Mais, J., Chmaissem, O., Brown, D. E., Kolesnik, S., Dabrowski, B. (2014). Neutron scattering studies of the ferroelectric distortion and spin dynamics in the type-1 multiferroic perovskite  $\text{Sr}_{0.56}\text{Ba}_{0.44}\text{MnO}_3$ . *Physical Review B*, 90(14), 140401

[58] Sasaki, S., Prewitt, C. T., Bass, J. D., & Schulze, W. A. (1987). Orthorhombic perovskite  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CdTiO}_3$ : structure and space group. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 43(9), 1668-1674

[59] Brown, I. D. (1992). Modelling the structures of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 199(1-4), 255-274

[60] Brown, I. D. (1981). The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding. *Structure and bonding in crystals*, 2, 1-30

[61] Brese, N. E., & O'keeffe, M. (1991). Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 47(2), 192-197

[62] I. D. Brown, Private communication; [http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/i\\_d\\_brown/](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/i_d_brown/).

[63] Li, C., Soh, K. C. K., Wu, P. (2004). Formability of  $\text{ABO}_3$  perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, 372(1), 40-48

[64] Mather, G. C., Figueiredo, F. M., Romero de Paz, J., García-Martín, S. (2008). Strontium superstoichiometry and defect structure of  $\text{SrCeO}_3$  perovskite. *Inorganic chemistry*, 47(3), 921-929

[65] Vasylechko, L., Senyshyn, A., & Bismayer, U. (2009). Perovskite-type aluminates and gallates. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 39, 113-295

[66] Vasylechko, L., Pivak, Y., Senyshyn, A., Savytskii, D., Berkowski, M., Borrmann, H., Paulmann, C. (2005). Crystal structure and thermal expansion of  $\text{PrGaO}_3$  in the temperature range 12–1253K. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(1), 270-278

[67] Zhao, Y., Weidner, D. J., Parise, J. B., & Cox, D. E. (1993). Thermal expansion and structural distortion of perovskite—data for  $\text{NaMgF}_3$  perovskite. Part I. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 76(1), 1-16

[68] Hazen, R. M., & Prewitt, C. T. (1977). Effects of temperature and pressure on interatomic distances in oxygen-based minerals. *American Mineralogist*, 62(3-4), 309-315



## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych:

Okres przed uzyskaniem stopnia doktora:

W latach 1992–1997 studiowałam na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Wrocławskiego na kierunku chemia ogólna, specjalność: fizyka chemiczna. Wykonywana w okresie studiów magisterskich praca badawcza dotyczyła zagadnień związanych z poszukiwaniem nowych ferroelektrycznych materiałów i charakteryzowaniem ich właściwości za pomocą spektroskopii Ramana i spektroskopii w podczerwieni. W trakcie realizacji badań będących przedmiotem pracy dyplomowej otrzymałam w postaci monokryształów i scharakteryzowałam kilka nowych związków między innymi z grupy wodoroselenianów. Pracę magisterską pod tytułem „Spektroskopia oscylacyjna kryształów  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ ,  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{HSeO}_4$ ,  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ ” wykonywałam w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN (INTiBS PAN) pod kierunkiem prof. dr hab. Jana Barana. Tytuł zawodowy magistra chemii uzyskałam w 1997 roku. W tym samym roku rozpoczęłam studia doktoranckie w INTiBS PAN we Wrocławiu w Zakładzie Fizykochemii Nadprzewodników. Pracę doktorską pt „Struktura i własności fizykochemiczne nowych faz tlenkowo-węglanowych w układzie  $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{BaO}(\text{CO}_2) - \text{CuO}$ ” wykonywałam pod kierunkiem doc. dr hab. Adama Zygmunta. Pracę doktorską obroniłam w listopadzie 2002 roku (praca została wyróżniona przez Radę Naukową INTiBS PAN) uzyskując stopień doktora nauk chemicznych w dyscyplinie chemia.

Głównymi celem mojej pracy doktorskiej było dostarczenie nowych dowodów na słuszność istniejących dotychczas hipotez i kryteriów warunkujących pojawienie się nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego w grupie miedzianowęglanów ziem alkalicznych  $[\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}]_2[\text{Cu}_{1+x}(\text{M}, \text{CO}_3)_{1+x}]\text{O}_{2+\delta}$  na przykładzie nowoodkrytych związków miedzianowęglanowych. Obszarem poszukiwań nowych związków tej grupy był dotychczas nieznan układ fazowy  $\text{BaO}(\text{CO}_2)\text{-CuO-In}_2\text{O}_3$ . W wyniku przeprowadzonych badań wykryłam w tym układzie dwa nowe związki o składach:  $\text{Ba}_2\text{CuIn}_x(\text{CO}_3)_{1-x}\text{O}_{2+2.5x+\delta}$ ,  $\text{Ba}_4\text{In}_{0.8}\text{Cu}_{1.6}(\text{CO}_3)_{0.6}\text{O}_{6.2}$  oraz jeden nowy związek w układzie pseudobinarym  $\text{BaO}(\text{CO}_2)\text{-In}_2\text{O}_3$  o składzie  $\text{Ba}_4\text{In}_{2-x}(\text{CO}_3)_{1+x}\text{O}_{6-2.5x}$ . Związki te zawierają w swoich strukturach krystalicznych grupy węglanowe. Dalsze badania miały na celu znalezienie relacji między ich strukturą krystaliczną a właściwościami fizykochemicznymi. W tym celu przeprowadziłam analizę strukturalną opartą na wynikach dyfrakcji rentgenowskiej i elektronowej która pozwoliła poznać dokładną budowę krystaliczną oraz charakter wiązań chemicznych. Przeprowadziłam też





pomiary magnetyczne i elektryczne nowych związków które pozwoliły określić częściowo ich strukturę elektronową.

Wyniki prowadzonych prac badawczych z okresu 1997–2002 zostały przedstawione na kilku konferencjach oraz opublikowane w trzech artykułach naukowych (Załącznik 3), w tym dwóch znajdujących się na liście filadelfijskiej.

Okres po uzyskaniu stopnia doktora.

Po otrzymaniu stopnia doktora zostałam zatrudniona na stanowisku adiunkta w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu w Zespole Fizykochemii Nadprzewodników. W tym czasie podjęłam też współpracę z grupą kierowaną przez prof. dr Bogdana Dąbrowskiego z Wydziału Fizyki, Northern Illinois University DeKalb w USA. W ramach współpracy przebywałam pięciokrotnie na 2 - 3 miesięcznych stażach naukowych w Laboratory for Materials Design kierowanym przez prof. B. Dąbrowskiego. W trakcie tych staży miałam sposobność zapoznać się z nowoczesnymi metodami badawczymi, dorobkiem naukowym grupy oraz przede wszystkim, możliwość czerpania z doświadczenia naukowców. Wyjazdy te pozwoliły również na wzbogacenie wiedzy i warsztatu pracy związanej z rozwiązywaniem struktur krystalicznych metodą Rietvelda, dzięki nawiązanej podczas wyjazdów współpracy z wybitnym specjalistą w zakresie krystalografii i analizy strukturalnej prof. Omarem Chmaissem. Staże naukowe stały się również przyczynkiem do zainteresowania się nowymi technikami wytwarzania materiałów tlenkowych. Z pośród metod niskotemperaturowych umożliwiających stabilizację pożądaných struktur krystalicznych, niemożliwych do osiągnięcia konwencjonalną metodą syntezy w ciele stałym, najbardziej interesująca okazała się być dla mnie metoda zol-żel. Możliwość rozwijania wiedzy i umiejętności w zakresie stosowania metody zol-żel do wytwarzania materiałów tlenkowych dało mi otrzymanie w 2006 roku grantu Ministerstwa i Szkolnictwa Wyższego POL-POSTDOC II. Grant ten oznaczony numerem Nr PBZ/MEiN/01/2006/07 i zatytułowany „Nowe materiały tlenkowe do zastosowań w nowoczesnych urządzeniach elektrochemicznych” pozwolił mi przyłączyć się do grupy badawczej Materiałów zol-żelowych na Wydziale Mechanicznym, Politechniki Wrocławskiej, kierowanej w tamtym czasie przez prof. dr hab. Krzysztofa Maruszewskiego. W grupie tej pracuje do tej pory, realizując szereg zadań badawczych związanych z wytwarzaniem, modyfikowaniem oraz charakterystyką fizykochemiczną



różnorodnych tlenkowych materiałów funkcjonalnych. Zakres mojej działalności naukowej obejmuje syntezy oraz badania zarówno materiałów proszkowych jak i powłok wytwarzanych metodą zol-żel. W ramach prac prowadzonych w zespole współpracujemy z wieloma interdyscyplinarnymi grupami naukowymi łącząc wysiłek badawczy i wiedzę naukowców z różnych dziedzin. Jedną z grup współpracujących jest Oddział Ceramiki CEREL w Boguchwale. Współpraca z tą grupą oparta była między innymi na wspólnej realizacji projektu rozwojowego nr R08 041 02. Projekt ten zatytułowany „Opracowanie technologii wytwarzania perowskitów na membrany tlenowe do otrzymywania czystego tlenu i procesów oxy-spalania” dotyczył opracowania technologii otrzymywania proszków związków perowskitowych na wysokotemperaturowe przegrody tlenowe (membrany). Syntezowane w ramach projektu proszki związków perowskitowych wykazywały mieszane przewodnictwo elektryczne (jonowo – elektronowe). W ramach projektu do wytwarzania próbek stosowano różne metody syntezy: bezpośrednią reakcje w fazie stałej, reaktywne mielenie, metodę zol-żel, współstrącanie, spalanie oraz metodę hydrotermalną.

Inne projekty w których uczestniczyłam jako wykonawca oparte były między innymi na współpracy z Zakładem Naukowym Niekonwencjonalnych Technik i Wyrobów Włókienniczych z Instytutu Włókiennictwa w Łodzi. W ramach współpracy realizowaliśmy projekt kluczowy „Funkcjonalne nano- i mikromateriały włókiennicze” o akronimie NANOMITEX. Celem projektu było prowadzenie badań naukowych i prac rozwojowych związanych z opracowaniem innowacyjnych funkcjonalnych nano- i mikromateriałów włókienniczych, poprawiających bezpieczeństwo i jakość życia. W ramach projektu nasza grupa zajmowała się projektowaniem i wytwarzaniem nanocząstek, głównie metali takich jak srebro i miedź, które znajdowały zastosowanie jako modyfikatorów powierzchni tkanin. Prowadziło to w efekcie do wytworzenia funkcjonalnych wyrobów włókienniczych o specyficznych właściwościach.

W ramach działalności naukowej w Laboratorium Materiałów Zol-Żelowych i Nanotechnologii, Katedry Mechaniki i Inżynierii Materiałowej, PWr wykonuje również analizy składu fazowego i ilościowego materiałów dostarczanych przez różne firmy komercyjne.

Obecnie kontynuuje badania nad złożonymi tlenkami o strukturach krystalicznych typu perowskitu, zajmując się grupą nadprzewodników wysokotemperaturowych (HTS). Materiały tej grupy budzą wciąż zainteresowanie badaczy, między innymi ze względu na ich zastosowanie w elektroenergetyce. Od czasu odkrycia pierwszych związków z grupy nadprzewodników HTS



możliwości ich zastosowań praktycznych budziła duży optymizm. Wiele z pomysłów zostało zrealizowanych, jednakże są one wciąż poniżej oczekiwań. Czynnikiem odpowiedzialnym za to spowolnienie jest między innymi fakt, że ze wszystkich rodzin HTS o temperaturach krytycznych wyższych niż, łatwy i tani w stosowaniu ciekły azot ( $T_c \sim 77K$ ), tylko związki  $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (R - metal ziem rzadkich) wykazują wystarczająco wysokie prądy i pola krytyczne dla urządzeń silnoprądowych. Moje badania, prowadzone przy współpracy z grupą prof. Bogdana Dabrowskiego, dotyczą możliwości zwiększenia gęstości krytycznych prądów w związkach  $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  poprzez wprowadzanie do ich struktury krystalicznej domieszek jonów metali przejściowych takich jak na przykład:  $Mo^{+6}$ ,  $Sc^{+4}$ ,  $Re^{+7}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ . W projekcie jestem odpowiedzialna zarówno za część syntez chemicznych badanych materiałów, jak również za przeprowadzenie analizy struktur krystalicznych dotowanych związków  $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Współpracuję również naukowo z grupą z Katedry Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa PWr. Grupa ta zajmuje się wytwarzaniem ochronnych warstw metalicznych metodą niskociśnieniowego natryskiwania na zimno (ang. LPCS low pressure cold spraying). W ramach współpracy zajmowałam się analizą składu fazowego wytwarzanych warstw oraz produktów korozji warstw w różnych środowiskach ich pracy. Współpraca zaowocowała kilkoma publikacjami w renomowanych czasopismach międzynarodowych. Obecnie podejmujemy wspólne próby wykorzystania metody LPCS do wytwarzania powłok materiałów ceramicznych. W literaturze do tej pory znaleźć można tylko kilka doniesień dotyczących tego typu badań. Jako surowiec do wytwarzania powłok metodą LPCS zamiast proszków dostępnych komercyjnie wykorzystujemy wytwarzane przez nas metodą zol-żel materiały ceramiczne. Daje to możliwość wpływania na morfologię i stopień agregacji proszków, kontrolę struktury krystalicznej surowców a przez to zwiększa szansę na uzyskanie litych warstw ceramicznych.

Podsumowanie dorobku naukowego (dane z dnia 26.04.2017):

Całkowita liczba publikacji: 36 (24 publikacje w czasopismach z bazy JCR)

Sumaryczny impact factor wg listy JCR, zgodnie z rokiem opublikowania:  $IF= 36.542$

Liczba cytowań publikacji według bazy Scopus: 231 (bez autocytowań 226)

Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science: 210 (bez autocytowań 202)

Indeks Hirscha według bazy Scopus: 9

Indeks Hirscha według bazy Web of Science: 7

