

Autoreferat

1. Imię i Nazwisko

Anna Krztoń-Maziopa

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania.

Stopień doktora	2006 , doktor nauk chemicznych w zakresie chemii, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej,
Rozprawa doktorska	<i>"Heterogeniczne ciecze elektoreologiczne zawierające polimery o sprzężonym układzie wiązań podwójnych"</i> praca doktorska z wyróżnieniem,
Promotor	Prof. dr hab. inż. Janusz Płocharski
Recenzenci	Prof. dr hab. Małgorzata Zagórska, Politechnika Warszawska Prof. dr hab. inż. Mieczysław Łapkowski, Politechnika Śląska/ Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN
Stopień magistra	2000 , magister inżynier technologii chemicznej, specjalizacja: technologia tworzyw sztucznych, Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej
Praca magisterska	"Elektrochemiczna generacja rodników hydroksylowych i wodoronadtlenkowych w rozpuszczalnikach mieszanych"
Promotor	prof. dr hab. inż. Andrzej Sobkowiak

Studia podyplomowe i dodatkowe szkolenia

02. 2017	NCBR, szkolenie specjalistyczne dla ekspertów oceniających wnioski w programach POIR
2013-2014	Studia podyplomowe „Ochrona własności intelektualnej”, Wydział Prawa i Administracji Uniwersytetu Warszawskiego w ramach projektu (UDA.POKL.04.02.00-00-019/09-00)
09-11.2014	Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, <i>Kurs Ochrony Radiologicznej w Radiometrii i Medycynie</i> , w ramach projektu <i>Fizyka wobec wyzwań XXI wieku</i> nr POKL.04.01.01-00-150/09-02
11.2014	Warsztaty Aktywnej Dydaktyki, Wydział Chemiczny PW
09.2012-02.2014	Cykl szkoleń, prowadzonych przez Europoint w ramach Projektu

„Zarządzanie własnością intelektualną – klucz do sukcesu w relacjach nauki z biznesem”, realizowanych w okresie od 01.09.2012 r. do 28.02.2014 r

14-17.03.2011 Micro-XRF workshop, Ametek/EDAX, Wiesbaden, Niemcy

2003-2004 Międzywydziałowe Studium Pedagogiczne (2 semestry), Politechnika
Warszawska, Wydział Chemiczny

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych.

od 04. 2006 **Adiunkt**, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii
Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego

06.11-06.12.2017 **Guest Scientist**, Paul Scherrer Institut, NUM/LMX, Villigen, Szwajcaria

02.2014 -04.2014 **Guest Scientist**, Paul Scherrer Institut, NUM/LDM Solid State Chemistry
Group, Villigen, Szwajcaria

07.2013-08.2013 **Guest Scientist**, Paul Scherrer Institut, NUM/LDM Solid State Chemistry
Group, Villigen, Szwajcaria

11. 2010 – 09. 2012 **Postdoc**, Paul Scherrer Institut, NUM/LDM Solid State Chemistry
Group, Villigen, Szwajcaria

2001 - 2005 **doktorantka**, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra
Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego

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

a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

Wpływ ciśnienia chemicznego na strukturę, właściwości elektryczne i magnetyczne warstwowych chalcogenków metali przejściowych

b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa),

** oznaczyłam autora do korespondencji*

H1. A. Krzton-Maziopa, Z. Shermadini, E. Pomjakushina, V. Pomjakushin, M. Bendele, A. Amato, R. Khasanov, H. Luetkens, K. Conder*, Synthesis and crystal growth of $\text{Cs}_{0.8}(\text{FeSe}_{0.98})_2$: a new iron-based superconductor with $T_c = 27$ K, J. Phys. Condens. Matter 23 (2011) 052203.

(IF₂₀₁₁ = 2,546)

Mój wkład polegał na uczestnictwie w stworzeniu koncepcji pracy, zaplanowaniu eksperymentu, opracowaniu metod syntezy i przeprowadzeniu krystalizacji nowego nadprzewodnika, jego wstępnej charakteryzacji (badania rentgenograficzne, analiza składu pierwiastkowego, badania kalorymetryczne), opracowaniu otrzymanych wyników, udziale w przygotowaniu tekstu manuskryptu oraz przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

Szacowany udział własny = 45 %; liczba cytowań: 244

H2. A. Krzton-Maziopa, E. Pomjakushina, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov, D. Chernyshov, V. Svitlyk, K. Conder*, The synthesis, and crystal and magnetic structure of the iron selenide BaFe_2Se_3 with possible superconductivity at $T_c = 11$ K, J. Phys. Condens. Matter, 23 (2011) 402201.

(IF₂₀₁₁ = 2,546)

Mój wkład polegał na stworzeniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i przeprowadzeniu syntezy monokryształów, ich charakteryzacji (morfologia, badania rentgenograficzne, analiza składu pierwiastkowego, badania kalorymetryczne), zaplanowaniu i wykonaniu pomiarów zmiennoprądowej podatności magnetycznej, opracowaniu otrzymanych wyników, przygotowaniu części tekstu pracy, przygotowaniu części odpowiedzi na recenzje.

Szacowany udział własny = 55 %; liczba cytowań: 32

H3. Z. Shermadini, A. Krzton-Maziopa, M. Bendele, R. Khasanov, H. Luetkens, K. Conder, E. Pomjakushina, S. Weyeneth, V. Pomjakushin, O. Bossen, A. Amato*, Coexistence of Magnetism and Superconductivity in the Iron-Based Compound $\text{Cs}_{0.8}(\text{FeSe}_{0.98})_2$, Phys. Rev. Letters 106 (2011) 117602.

(IF₂₀₁₁ = 7,37)

Mój wkład polegał na uczestnictwie w stworzeniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu syntez monokryształów do badań, ich charakteryzacji (morfologia, badania rentgenograficzne, analiza składu pierwiastkowego, badania kalorymetryczne, badania podatności magnetycznej), opracowaniu otrzymanych wyników, przygotowaniu materiału do badań metodą spektroskopii mionowej, opracowaniu dyskusji wyników, udziale w przygotowaniu tekstu manuskryptu.

Szacowany udział własny = 35 %; liczba cytowań: 141

H4. V. Yu. Pomjakushin*, E. V. Pomjakushina, A. Krzton-Maziopa, K. Conder, Z. Shermadini, Room temperature antiferromagnetic order in superconducting $X_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$ (X = Rb, K): a neutron powder diffraction study, J. Phys. Condens. Matter 23 (2011) 156003.

(IF₂₀₁₁ = 2,546)

Mój wkład polegał na zaplanowaniu eksperymentu, przeprowadzeniu syntez odpowiednich monokryształów do badań i ich charakteryzacji pod względem czystości fazowej, składu oraz właściwości nadprzewodzących, opracowaniu otrzymanych wyników, przygotowaniu próbek do badań neutronograficznych, uczestnictwie w badaniach neutronowych, dyskusji wyników, udziale w przygotowaniu tekstu manuskryptu i części odpowiedzi na recenzje.

Szacowany udział własny = 40 %; liczba cytowań: 36

H5. A. Krzton-Maziopa, E. Pomjakushina, K. Conder*, Single crystal growth of novel alkali metal intercalated iron chalcogenide superconductors, J. Cryst. Growth 360 (2012) 155.

(IF₂₀₁₂ = 1,552)

Mój wkład polegał na stworzeniu koncepcji pracy zaplanowaniu eksperymentu, przeprowadzeniu syntez odpowiednich monokryształów do badań i ich charakteryzacji pod względem czystości fazowej, składu chemicznego oraz zaplanowaniu i wykonaniu badań właściwości nadprzewodzących, analizie i dyskusji otrzymanych wyników, opracowaniu chemicznych diagramów fazowych dla kryształów $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (A= K, Rb, Cs), przygotowaniu tekstu pracy oraz odpowiedzi na recenzje.

Szacowany udział własny = 70 %; liczba cytowań: 9

H6. A. Krzton-Maziopa*, E. V. Pomjakushina, V. Yu. Pomjakushin, F. von Rohr, A. Schilling, K. Conder, Synthesis of a new alkali metal–organic solvent intercalated iron selenide superconductor with $T_c \sim 45$ K, J. Phys. Condens. Matter 24 (2012) 382202.

(IF₂₀₁₂ = 2,355)

Mój wkład polegał na stworzeniu koncepcji pracy, opracowaniu nowego nadprzewodnika hybrydowego, zaplanowaniu eksperymentu, przeprowadzeniu syntez materiałów polikrystalicznych, opracowaniu metodyki pracy i przeprowadzeniu interkalacji polikrystalicznych matryc nieorganicznych aminowymi adduktami metali alkalicznych, charakteryzacji otrzymanych materiałów pod względem czystości fazowej, składu chemicznego oraz zaplanowaniu i wykonaniu badań właściwości nadprzewodzących, opracowaniu otrzymanych wyników, przygotowaniu tekstu pracy, korespondencji z edytorem, odpowiedzi na recenzje.

Szacowany udział własny = 70 %; liczba cytowań: 61

H7. V. Yu Pomjakushin*, A. Krzton-Maziopa, E. V. Pomjakushina, K. Conder, D. Chernyshov, V. Svitlyk, A. Bosak, Intrinsic crystal phase separation in the antiferromagnetic superconductor $\text{Rb}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$: a diffraction study, J. Phys. Condens Matter 24 (2012) 435701.

(IF₂₀₁₂ = 2,355)

Mój wkład polegał na uczestnictwie w stworzeniu koncepcji pracy, zaplanowaniu eksperymentu i przeprowadzeniu syntez odpowiednich monokryształów do badań, zaplanowaniu i przeprowadzeniu wygrzewania monokryształów w odpowiednim reżimie temperaturowym i czasowym, charakteryzacji otrzymanych materiałów pod względem czystości fazowej, składu oraz właściwości nadprzewodzących, opracowaniu otrzymanych wyników, przygotowaniu próbek do badań neutronograficznych, uczestnictwie w badaniach neutronowych, dyskusji wyników oraz przygotowaniu części tekstu pracy.

Szacowany udział własny = 40 %; liczba cytowań: 24

H8. M. Kanagaraj, A. Krzton-Maziopa, G. K. Selvan, E. Pomjakushina, K. Conder, S. Weyeneth, R. Puzniak, S. Arumugam*, Effect of external pressure on T_c of as-grown and thermally treated superconducting $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ single crystals, Physica Status Solidi RRL 7, No.3 (2013) 218.

(IF₂₀₁₃ = 2,343)

Mój wkład polegał na zaproponowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu sekwencji eksperymentów, przeprowadzeniu syntez odpowiednich monokryształów do badań, zaplanowaniu i przeprowadzeniu wygrzewania monokryształów w odpowiednim reżimie temperaturowym i czasowym, charakteryzacji otrzymanych materiałów pod względem czystości fazowej, składu chemicznego oraz właściwości nadprzewodzących, opracowaniu i dyskusji wyników, przygotowaniu części tekstu manuskryptu, korekcie edytorskiej tekstu, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.

Szacowany udział własny = 50 %; liczba cytowań: 2

H9. P. K. Biswas*, A. Krzton-Maziopa, R. Khasanov, H. Luetkens, E. Pomjakushina, K. Conder, A. Amato*, Two-Dimensional Superfluid Density in an Alkali Metal-Organic Solvent Intercalated Iron Selenide Superconductor $Li(C_5H_5N)_{0.2}Fe_2Se_2$, Phys. Rev. Letters 110 (2013) 137003.

(IF₂₀₁₃ = 7,728)

Mój wkład polegał na zaproponowaniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu syntez materiałów do badań, wraz z ich szczegółową charakteryzacją, zaplanowaniu i wykonaniu badań właściwości nadprzewodzących, opracowaniu otrzymanych wyników, przygotowaniu materiału do badań metodą spektroskopii mionowej, dyskusji wyników, udziale w przygotowaniu tekstu pracy i części odpowiedzi na recenzje.

Szacowany udział własny = 40 %; liczba cytowań: 15

H10. A. Krzton-Maziopa*, Z. Guguchia, E. Pomjakushina, V. Pomjakushin, R. Khasanov, H. Luetkens, P. K. Biswas, A. Amato, H. Keller, K. Conder, Superconductivity in a new layered bismuth oxyselenide: $LaO_{0.5}F_{0.5}BiSe_2$, J. Phys. Condens. Matter 26 (2014) 215702.

(IF₂₀₁₄ = 2,346)

Mój wkład polegał na stworzeniu koncepcji pracy, opracowaniu i zsyntetyzowaniu nowego warstwowego nadprzewodnika $LaO_{0.5}F_{0.5}BiSe_2$ dającego początek nowej rodzinie nadprzewodzących oksyselenków bizmutu i jego analogów, zaplanowaniu eksperymentów, przeprowadzeniu syntez materiałów polikrystalicznych, charakteryzacji otrzymanych materiałów pod względem czystości fazowej i składu chemicznego oraz zaplanowaniu i wykonaniu badań właściwości nadprzewodzących, opracowaniu otrzymanych wyników, przygotowaniu tekstu manuskryptu, korespondencji z edytorem, odpowiedzi na recenzje.

Szacowany udział własny = 70 %; liczba cytowań: 34

H11. K. Komędera, A.K. Jasek, A. Błachowski, K. Ruebenbauer*, M. Piskorz, J. Żukrowski, A. Krzton-Maziopa, E. Pomjakushina, K. Conder, "Magnetism of $BaFe_2Se_3$ studied by Mössbauer spectroscopy" Solid State Commun. 207 (2015) 5.

(IF₂₀₁₅ = 1,458)

Mój wkład polegał na udziale w stworzeniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i przeprowadzeniu syntezy monokryształów, ich charakteryzacji (morfologia, badania rentgenograficzne, analiza składu pierwiastkowego, badania kalorymetryczne), zaplanowaniu i wykonaniu pomiarów podatności

magnetycznej, opracowaniu otrzymanych wyników, udziale w przygotowaniu tekstu manuskryptu, przygotowaniu części odpowiedzi na recenzje.

Szacowany udział własny = 35 %; liczba cytowań: 3

H12. K. Komędera, A.K. Jasek, A. Błachowski, K. Ruebenbauer*, J. Żukrowski, A. Krzton-Maziopa, K. Conder "Structural disorder in $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ and $\text{Cs}_x\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ superconductors studied by Mössbauer spectroscopy" JMMM, 406 (2016) 244.

(IF₂₀₁₆ = 2,63)

Mój wkład polegał na udziale w stworzeniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i przeprowadzeniu syntezy interkalowanych materiałów polikrystalicznych oraz monokryształów, ich charakteryzacji (morfologia, badania rentgenograficzne, analiza składu pierwiastkowego, badania kalorymetryczne), zaplanowaniu i wykonaniu pomiarów zmiennoprądowej podatności magnetycznej, opracowaniu otrzymanych wyników, udziale w przygotowaniu tekstu manuskryptu, przygotowaniu części odpowiedzi na recenzje.

Szacowany udział własny = 40 %; liczba cytowań: 1

H13. A. Krzton-Maziopa, V. Svitlyk, E. Pomjakushina, R Puzniak and K. Conder* "Superconductivity in alkali metal intercalated iron selenides" J. Phys. Condens. Matter 28 (2016) 293002.

(IF₂₀₁₆ = 2,678)

Mój wkład polegał na zaproponowaniu koncepcji pracy, opracowaniu konspektu pracy (outline), przygotowaniu części tekstu manuskryptu (rozdziały dotyczące matryc chalcogenkowych, metod wzrostu kryształów, domieszkowania, procesów interkalacji, właściwości związków interkalowanych, napisaniu wstępu do pracy oraz podsumowania), udziale w redakcji całości manuskryptu, korekcie edytorskiej tekstu, przygotowaniu części odpowiedzi na recenzje.

Szacowany udział własny = 45 %; liczba cytowań: 8

Sumaryczny *impact factor* jednotematycznego cyklu publikacji wchodzącego w skład rozprawy habilitacyjnej według listy Journal Citation Reports, zgodnie z rokiem opublikowania:

40,453

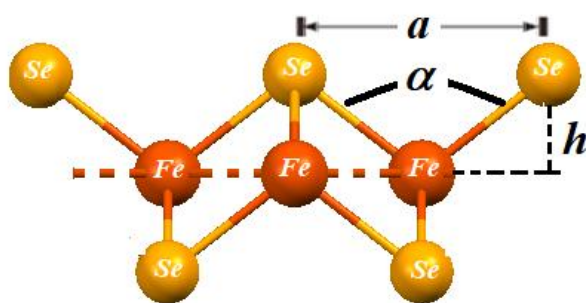
Liczba cytowań prac wchodzących w skład cyklu (wg. Web of Science z dnia 17.01.2018):

610

c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Wprowadzenie

Niестechiometryczny selenek żelaza, FeSe_{1-y} , jest materiałem, który wzbudza szerokie zainteresowanie środowisk badawczych, nie tylko ze względu na jego odkryte w 2008 roku właściwości nadprzewodnikowe z temperaturą krytyczną nadprzewodnictwa, T_c , wynoszącą około 8,5K dla $\text{FeSe}_{0,98}$, ale także jako potencjalny materiał zastępujący platynę w fotowoltaicznych ogniwach barwnikowych, czy też, z uwagi na łatwość odwracalnej interkalacji jonami metali alkalicznych i wiążącymi się z tymi procesami wysokimi współczynnikami dyfuzji, jako materiał elektroaktywny do zastosowań w np. ogniwach litowych. Selenek żelaza FeSe_{1-y} krystalizuje w strukturze tetragonalnej, składającej się z naprzemiennie ułożonych warstw żelazowo-selenowych. Poszczególne warstwy zbudowane są z połączonych ze sobą krawędziami tetraedrów FeSe_4 . Szczegółowy opis właściwości związków z grupy selenków żelaza i jego analogów zawierających siarkę i tellur $\text{Fe}_{1+x}\text{Se}_{(1-y)}\text{Ch}_y$ ($\text{Ch} = \text{S}$ lub Te) zamieszczony został w pracy [H13]. Podczas badań nad właściwościami nadprzewodzącymi warstwowych chalcogenków żelaza, stwierdzono, że w tych materiałach, podobnie jak w odkrytych wcześniej nadprzewodzących pniktydkach^[1], występuje istotna zależność między geometrią tetraedru żelazowo-selenowego, a temperaturą przejścia w stan nadprzewodzący. Geometrię tetraedru FeSe_4 , schematycznie przedstawioną na Rys. 1, charakteryzuje kilka parametrów takich jak: kąty (α) między wiązaniami Se–Fe–Se, długości wiązań Fe–Se, odległości między anionami w warstwie selenowej (a) oraz empiryczny parametr (h) określający odległość między warstwą atomów żelaza a warstwą anionową. Wartości tych parametrów ulegają zmianie pod wpływem przyłożonego ciśnienia zewnętrznego, co w znaczący sposób wpływa na temperaturę krytyczną przejścia do stanu nadprzewodzącego.



Rys.1. Parametry strukturalne wpływające na temperaturę krytyczną nadprzewodnictwa w warstwowych chalcogenkach żelaza.

Przykładowo, dla FeSe_{1-y} , krystalizującego w strukturze tetragonalnej, ze wzrostem ciśnienia hydrostatycznego, przy zmianie ciśnienia od atmosferycznego do około 7,5 GPa, temperatura krytyczna nadprzewodnictwa wzrasta od 8,5K do 36,5K. Te efekty przypisywane

¹ S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, et al., *Phys. Rev. B* 80, 064506 (2009)

są właśnie indukowanym przez ciśnienie zewnętrzne modyfikacjom geometrii tetraedru żelazowo-selenowego. Pod ciśnieniem normalnym tetraedr ten jest zniekształcony i kąty Se-Fe-Se odbiegają znacznie od tetraedrycznych, zaś działanie ciśnienia zewnętrznego wymusza tutaj zmiany geometryczne odkształconych tetraedrów w kierunku większej ich regularności. Można więc hipotetycznie przyjąć, że bardziej regularna geometria powinna skutkować wyższymi temperaturami krytycznymi. Modyfikacje geometryczne struktury można także uzyskać poprzez podstawienia izowalencyjne po stronie selenu. Wprowadzenie jonów o większym/mniejszym promieniu powoduje odkształcenie tetraedru FeSe_4 i w konsekwencji wpływa na temperaturę krytyczną nadprzewodnictwa. Przez analogię do działania ciśnienia zewnętrznego, efekt nacisku, jaki podstawienie jonu (atomu) o innym promieniu wywiera na sąsiednie atomy, powodując odkształcenia struktury krystalicznej, określany jest w literaturze mianem ciśnienia chemicznego.

Częściowe podstawienie selenu w FeSe_{1-y} jonem o większym promieniu (np. tellurem) generuje ujemne ciśnienie chemiczne wskutek ekspansji sieci krystalicznej (wzrost wymiarów komórki elementarnej), zaś podstawienie jonem o mniejszym promieniu (np. siarką) wywołuje efekt odwrotny - czyli dodatnie ciśnienie chemiczne, przejawiające się kontrakcją sieci krystalicznej. Eksperymenty przeprowadzone na trójskładnikowych fazach $\text{Fe}_{1+x}\text{Se}_{1-y}\text{Ch}_y$ (Ch = S lub Te) pokazały jednak, że wpływ takiego podstawienia na temperaturę krytyczną nadprzewodnictwa jest mniejszy niż oczekiwano. Przy optymalnej zawartości siarki ($y \sim 0,2$) uzyskano wzrost T_c do około 10,5K, zaś dla podstawienia tellurem ($y \sim 0,5$) do około 14K. Niemniej jednak, ciśnienie chemiczne można traktować jako jeden z czynników pozwalających na prognozowanie zmian właściwości fizycznych materiałów. Dotyczy to w szczególności warstwowych układów takich jak omawiane tutaj nadprzewodniki żelazowe i materiały pokrewne.

Nowym, bardziej efektywnym podejściem pozwalającym na wywieranie silniejszego wpływu na strukturę i właściwości nadprzewodzące warstwowych tych materiałów okazało się wprowadzenie jonów metali alkalicznych między warstwy żelazowo-selenowe. Wpływ obecności jonu interkalującego na strukturę i właściwości fizyczne można także rozważać w kategoriach ciśnienia chemicznego, jako efekt nacisku interkalantu ulokowanego w przestrzeniach van der Waalsa na sąsiednie warstwy Fe-Se. Interkalacja metalami alkalicznymi, poza efektami modyfikacji struktury, daje również możliwość wprowadzenia dodatkowych nośników ładunku do układu, co korzystnie wpływa na T_c .

Pierwsza publikacja dotycząca nadprzewodzącego selenku żelaza zawierającego w swej strukturze interkalowane jony potasu pojawiła się w listopadzie 2010 roku^[2]. Nowy nadprzewodnik $\text{K}_{0,8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, krystalizujący w warstwowej strukturze tetragonalnej o symetrii $I4/mmm$, wykazywał temperaturę krytyczną $T_c \sim 31\text{K}$. Doniesienie o materiale, który wykazywał niemal czterokrotnie wyższą temperaturę krytyczną nadprzewodnictwa w stosunku do fazy macierzystej FeSe_{1-y} , wywołało ogromne zainteresowanie grup badawczych zajmujących się tą tematyką i zapoczątkowało nowy nurt badań nad nowymi fazami nadprzewodzącymi o ogólnym wzorze: $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, gdzie A - metal alkaliczny. Fazy te

² J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, X. Chen, *Phys. Rev. B* **82**, 180520(R) (2010)

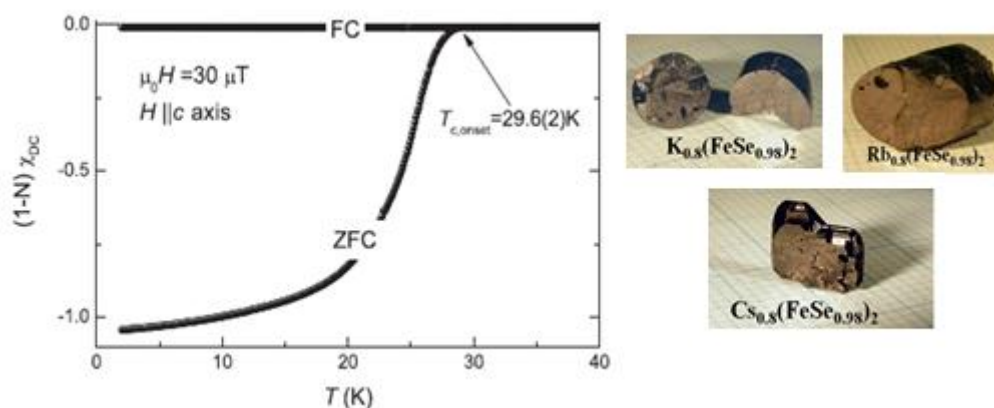
nazwane zostały później interkalowanymi selenkami żelaza typu 122, aczkolwiek należy podkreślić, że nazwa ta w odniesieniu do tych materiałów nie jest prawidłowa, ponieważ nie są one syntezowane metodami klasycznej interkalacji, lecz otrzymywane metodami wysokotemperaturowymi przez krystalizację ze stopu. Nazwa ta jednak przyjęta się w literaturze i jest ogólnie stosowana do określania tej grupy materiałów.

Pojawienie się nowych nadprzewodników żelazowych stało się także inspiracją badań, które prowadziłam w ramach mojej pracy habilitacyjnej. Celem moich prac było przede wszystkim otrzymanie nowych materiałów nadprzewodzących z grupy $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ i opracowanie efektywnych metod syntezy monokrystalicznych faz 122 oraz zidentyfikowanie przyczyn leżących u podstaw tak drastycznej zmiany temperatury krytycznej nadprzewodnictwa, zbadanie wpływu stechiometrii i rodzaju interkalantu wprowadzanego między warstwy żelazowo-selenowe (badania wpływu ciśnienia chemicznego wywołanego przez interkalację) na strukturę, właściwości elektryczne i magnetyczne otrzymanych materiałów. Ponadto, w trakcie swoich badań poszukiwałam także innych materiałów nadprzewodzących zawierających w swej strukturze warstwy selenkowe.

Omówienie wyników badań własnych

Celem moich badań w ramach pracy habilitacyjnej były poszukiwania nowych nadprzewodników opartych o warstwowe selenki metali przejściowych oraz badania wpływu modyfikacji strukturalnych (wpływ ciśnienia chemicznego wywołanego podstawieniami i interkalacją) na temperaturę krytyczną nadprzewodnictwa i właściwości magnetyczne otrzymanych materiałów. Prace badawcze nad nowymi materiałami rozpoczęłam w listopadzie 2010 roku podczas realizacji rocznego projektu badawczego "Chemical pressure in FeSe superconductors" w ramach programu SCIEX NMS. Projekt ten realizowałam w grupie prof. Kazimierza Condera w Instytucie Paula Scherrera (PSI) w Szwajcarii. W pierwszym etapie badań nad warstwowymi chalkogenkami żelaza zajęłam się opracowaniem efektywnych metod otrzymywania monokryształów faz $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ zawierających w swej strukturze jony innych metali alkalicznych. Prace te zaowocowały odkryciem nowego interkalowanego cezem nadprzewodnika o nominalnym składzie $\text{Cs}_{0.8}(\text{FeSe}_{0.98})_2$ **[H1]**. Otrzymane przez mnie duże monokryształy tego materiału umożliwiły wykonanie szczegółowych badań strukturalnych zrealizowanych we współpracy zespołem dr V. Pomjakushina (Laboratory for Neutron Scattering (LNS), PSI) oraz dr V. Svitlykiem (ESRF, Grenoble, Francja), które umożliwiły wyznaczenie dokładnej struktury krystalicznej nowego materiału. Nowy nadprzewodnik $\text{Cs}_{0.8}(\text{FeSe}_{0.98})_2$, podobnie jak odkryty kilka tygodni wcześniej analog potasowy $(\text{K}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2)^{[2]}$, krystalizuje w strukturze tetragonalnej, i wykazuje temperaturę krytyczną wynoszącą około $\sim 28\text{K}$. W dalszej kolejności, we współpracy z Laboratory for Muon Spin Spectroscopy, PSI w Szwajcarii wykonane zostały badania właściwości magnetycznych i nadprzewodzących kryształów $\text{Cs}_{0.8}(\text{Fe}_{1-y}\text{Se})_2$. Szczegółowe badania strukturalne, składu chemicznego oraz pomiary oporności właściwej i podatności magnetycznej w funkcji temperatury potwierdziły występowanie nadprzewodnictwa w całej objętości kryształu poniżej temperatury krytycznej $T_c = 28.4\text{ K}$. Ponadto, w oparciu o badania

właściwości magnetycznych z wykorzystaniem spektroskopii rotacji spinu mionu i oraz charakterystyki temperaturowe wykonane przy pomocy różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) zaobserwowano występowanie w tym materiale dość niezwykłego uporządkowania antyferromagnetycznego poniżej $T_N = 478.5\text{K}$ [H3]. Na Rys.2 przedstawiono zależność podatności magnetycznej od temperatury dla interkalatu cesowego.

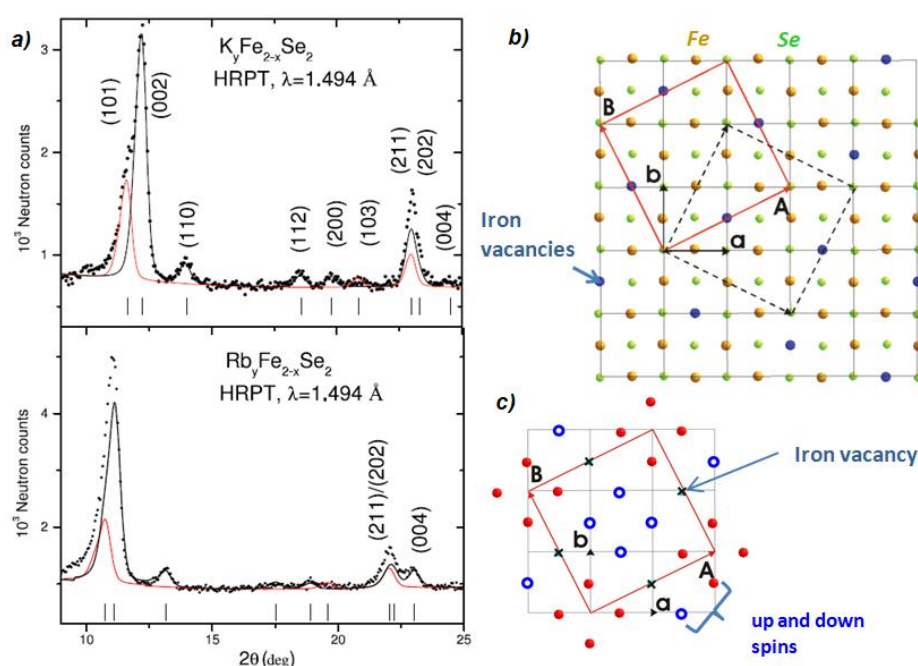


Rys.2. Zależność podatności magnetycznej od temperatury dla kryształu $\text{Cs}_{0.8}(\text{FeSe}_{0.98})_2$ [H3] oraz fotografie kryształów wyhodowanych w zamkniętych ampułach kwarcowych metodą Bridgmana [H1, H5, H13].

Należy tutaj podkreślić, że synteza nadprzewodzących kryształów z grupy $\text{A}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), między innymi z uwagi na to, że nadprzewodnictwo występuje tylko w materiałach niestechiometrycznych, w dość wąskim zakresie zawartości metalu alkalicznego i żelaza [H5] oraz konieczność prowadzenia wzrostu kryształu w obecności par metali alkalicznych, nie jest trywialna i wymaga jednoczesnego kontrolowania szeregu parametrów. Proces krystalizacji prowadzi się zazwyczaj metodą Bridgmana w zamkniętych dwuściennych ampułach kwarcowych stosując jako reagenty polikrystaliczny selenek żelaza (lub dobrze zhomogenizowaną mieszaninę Fe i Se w odpowiednich proporcjach molowych) oraz metal alkaliczny. Pary metali alkalicznych działają agresywnie na powierzchnię kwarcu i w przypadku braku zabezpieczenia powierzchni ampuł np. warstwą węglową, konieczne jest wprowadzenie odpowiedniego nadmiaru metalu alkalicznego (innego dla każdego układu), z przeznaczeniem na straty w reakcji ubocznej z kwarcem. Należy także odpowiednio kontrolować proces homogenizacji stopu oraz parametry wzrostu kryształu. Zwykle kontrolowana jest szybkość chłodzenia, która nie powinna być niższa niż $5^\circ\text{C}/\text{h}$. Najlepsze właściwości nadprzewodzące uzyskiwano dla kryształów, które charakteryzowały się stosunkowo dużym nieporządkiem strukturalnym [H4, H13].

Dalsze badania neutronograficzne przeprowadzone na kryształach $\text{A}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$) (we współpracy z LNS/PSI oraz ESRF/Grenoble), wykazały, że w tych materiałach, podobnie jak w otrzymanych wcześniej kryształach interkalowanych ceszem, występuje specyficzna nadstruktura będąca, efektem porządkowania się wakancji żelazowych (Rys.3a). To porządkowanie się wakancji żelazowych wpływa istotnie na właściwości magnetyczne i nadprzewodzące kryształów $\text{A}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$. Zaobserwowanej nadstrukturze wakancji żelazowych w badanych układach przypisane zostały odpowiednio symetrie P42/n oraz I4/m [H4].

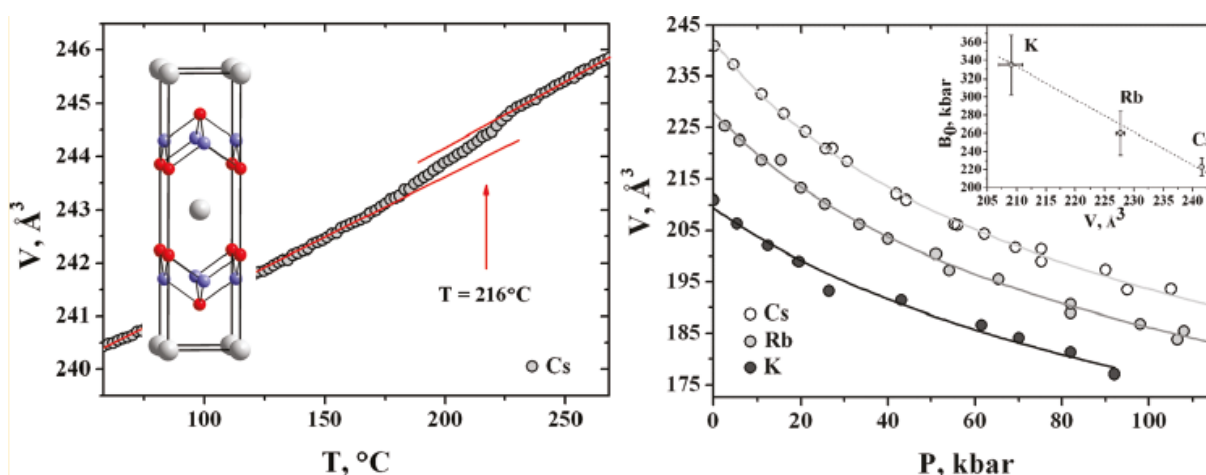
Następnie uwzględniając uporządkowanie występujących w materiale wakancji Fe, na podstawie danych neutronograficznych określono uśrednione składy chemiczne badanych układów $A_yFe_{2-x}Se_2$ wyznaczając wartości $x = 0.30(1)$, $y = 0.83(2)$ dla kryształów rubidowych oraz $x = 0.34(1)$, $y = 0.83(1)$ dla kryształów potasowych. Otrzymane parametry są zbliżone z danymi otrzymanymi dla kryształów interkalowanych cezem, o podobnej stechiometrii, dla których te parametry wynoszą: $x = 0.29$ oraz $y = 0.83$. Dodatkowo, w oparciu o dane strukturalne zaproponowano również możliwe symetrie dla orientacji momentów magnetycznych w warstwach żelazowo-selenowych wynikające z obecności wakancji Fe i uporządkowania antyferromagnetycznego [H4]. Schematy przedstawiające nadstrukturę wakancji Fe i wynikające z niej orientacje momentów magnetycznych przedstawiono na Rys.3b,c.



Rys.3. a) Neutronogramy zarejestrowane w temperaturze pokojowej dla sproszkowanych kryształów $(K, Rb)_yFe_{2-x}Se_2$ przy $\lambda=1.494\text{\AA}$. Krzywa czerwona - położenia refleksów dla struktury magnetycznej. b) Transformacja komórki elementarnej o symetrii $I4/mmm$ (122) w nową większą tetragonalną superkomórkę o symetrii $(I4/m)$ (w temperaturach $T < 500\text{K}$), c) rzut jednej warstwy Fe na płaszczyznę (ab) pokazujący uporządkowanie antyferromagnetyczne w $(K,Rb)_yFe_{2-x}Se_2$, niebieskie i czerwone symbole pokazują antyrównoległe ułożenie spinów w płaszczyźnie [H4, H13].

Współistnienie nadprzewodnictwa i uporządkowania magnetycznego z nadzwyczaj wysoką temperaturą Néela jest zjawiskiem niezwykłym i stanowi bezpośredni dowód występowania uporządkowania antyferromagnetycznego długiego zasięgu w badanych materiałach. Badania neutronograficzne umożliwiły wskazanie bezpośredniego związku między strukturą krystaliczną i właściwościami magnetycznymi oraz ujawniły przyczyny występowania uporządkowania magnetycznego w interkalowanych metalami alkalicznymi selenkach żelaza.

Badania procesów transportu elektrycznego (rezystancji właściwej próbek kryształów w funkcji temperatury) pod wysokim ciśnieniem przeprowadzone na kryształach $\text{Cs}_y(\text{Fe}_{1-x}\text{Se})_2$ (we współpracy z Uniwersytetem w Genewie) wykazały praktycznie stałą wartość temperatury krytycznej T_c , aż do 5 GPa, po czym, powyżej 8 GPa zaobserwowano jej ostry spadek i zanik nadprzewodnictwa przy wyższych ciśnieniach, dodatkowo zaobserwowano częściową degradację materiału przy stosowaniu wysokich ciśnień [H13], co zasugerowało konieczność zbadania wpływu ciśnienia na strukturę tych materiałów. Badania wpływu ciśnienia hydrostatycznego i temperatury na strukturę $\text{Cs}_{0.83}(\text{Fe}_{0.86}\text{Se})_2$ przeprowadzone z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego (we współpracy z dr V Svitlykiem ze Swiss-Norwegian Beamlines, ESRF, Grenoble we Francji) potwierdziły występowanie przemiany fazowej pierwszego rzędu (I4/m na I4/mmm) przy około 490K związanej z nieuporządkowaniem wakancji żelazowych (Rys.4).

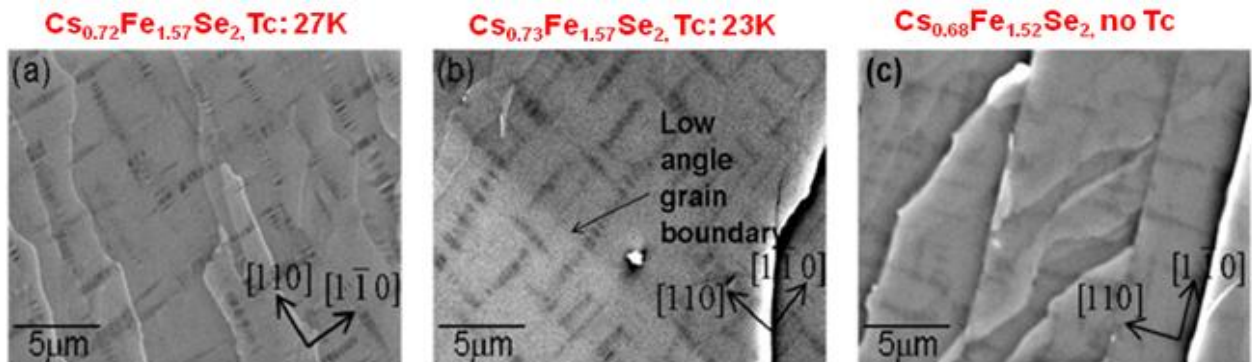


Rys.4. Przejście strukturalne (I4/m do I4/mmm) w temperaturze 490K związane z nieuporządkowaniem wakancji Fe zaobserwowane w $\text{Cs}_{0.83}(\text{Fe}_{0.86}\text{Se})_2$ podczas badań dyfrakcji promieniowania synchrotronowego [H13].

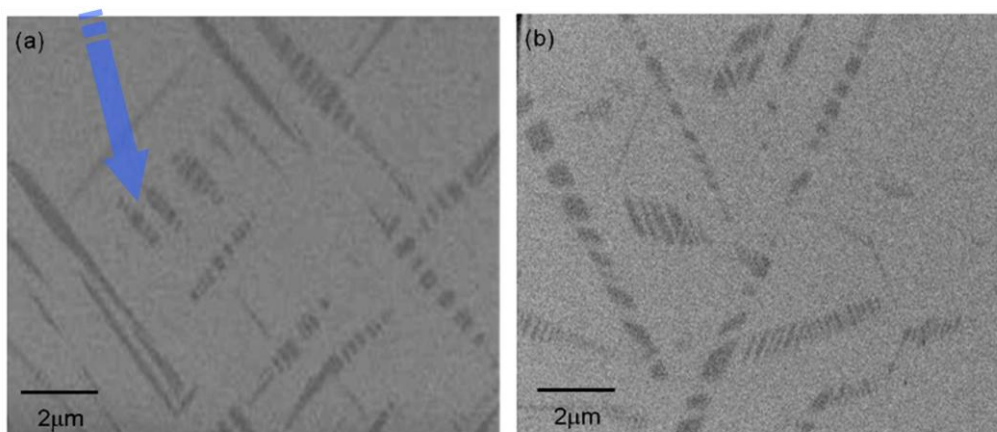
Częściowa nieodwracalność tej przemiany wynika najprawdopodobniej z podwyższonej w tej temperaturze mobilności jonów metalu alkalicznego w strukturze. Badania przeprowadzone nad kryształami interkalowanymi rubidem potwierdziły występowanie podobnej zależności w funkcji przyłożonego ciśnienia zewnętrznego [H8]. Z kolei przeprowadzając badania wpływu ciśnienia zewnętrznego na strukturę krystaliczną $\text{Cs}_{0.83}(\text{Fe}_{1-y}\text{Se})_2$, $\text{Rb}_{0.85}(\text{Fe}_{1-y}\text{Se})_2$, i $\text{K}_{0.8}(\text{Fe}_{1-y}\text{Se})_2$ ($y \sim 0.14$) stwierdzono, że refleksy, charakterystyczne dla symetrii I4/m, pochodzące od nadstruktury uporządkowanych wakancji są widoczne nawet przy wysokim ciśnieniu wynoszącym 12 GPa [H13]. Potwierdza to istnienie charakterystycznego uporządkowania wakancji żelazowych w tych materiałach zarówno w stanie nadprzewodzącym jak i podstawowym.

Niezwykle intrygującym i nie do końca wyjaśnionym zjawiskiem, które towarzyszy nadprzewodnictwu w interkalowanych metalami alkalicznymi nadprzewodnikach żelazowo-selenowych jest występująca w nich mezoskopowa separacja fazowa, która pojawia się w materiałach otrzymywanych podczas wysokotemperaturowej krystalizacji ze stopu. Efekt

separacji fazowej jest widoczny na obrazie mikroskopowym świeżo rozłupanych próbek w postaci charakterystycznego obrazu obejmującej cały kryształ sieci przestrzennej, zbudowanej z płytek fazy wolnej od wakancji żelazowych i uboższej w metal alkaliczny [H13]. Przykładowy obraz z elektronowego mikroskopu skaningowego dla kryształów $Cs_x(Fe_{1-y}Se)_2$ przedstawiono na Rys.5.



Rys.5. a, b, c) Mikrofotografie SEM –BSE z powierzchni świeżo rozłupanych kryształów → wyraźnie widoczna nadstruktura tworząca się podczas chłodzenia w procesie krystalizacji $Cs_xFe_{2-y}Se_2$. [H13]



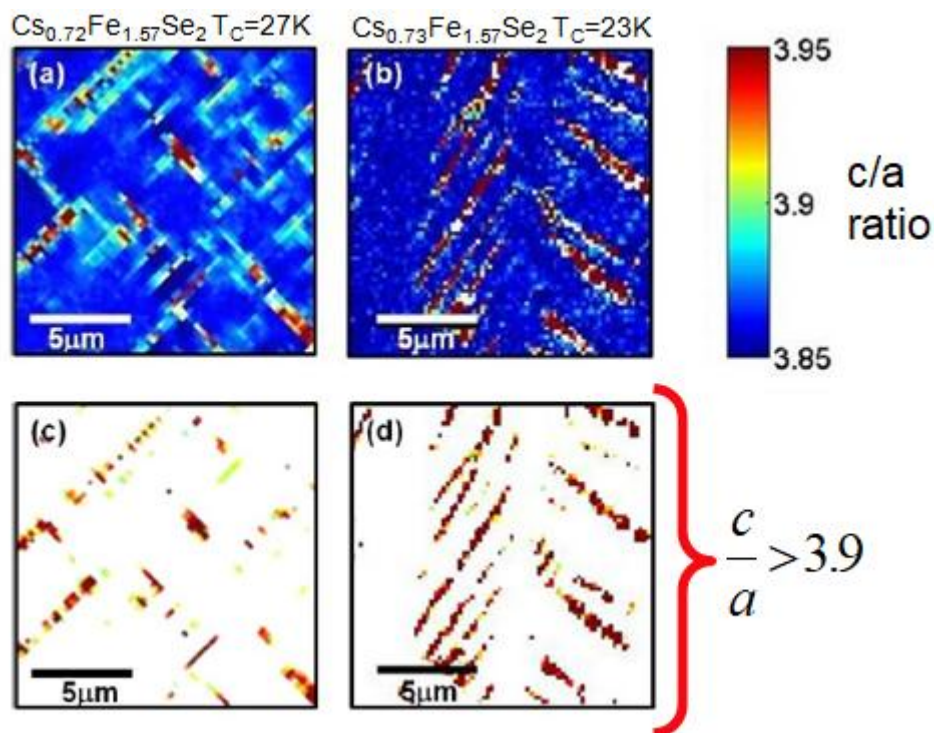
Low-loss backscattered electron micrographs taken at 1kV on FIB cross-sections on (a) (100) plane and (b) (110) plane.

Rys.6. Mikrofotografie SEM –BSE z powierzchni kryształów wyciętych wiązką jonową (FIB) w płaszczyznach 001 (a) oraz 110 (b) [H13].

Powstające podczas krystalizacji struktury domenowe mają rozmiary rzędu mikrometrów i są zbudowane z niewielkich płytek układających się wzdłuż płaszczyzny habitus {113} i skręconych względem siebie o kąt 30°, co jest wyraźniej widoczne na Rys. 5 a, b. Szczegółowe badania takiej separacji fazowej w kryształach FeSe interkalowanych Cs (przeprowadzone we współpracy z Oxford University, UK) potwierdziły istnienie dwóch odseparowanych przestrzennie, wzajemnie przenikających się faz o złożonej mikrostrukturze, różniących się stechiometrią oraz rozmiarem komórki elementarnej.

Na Rys. 7 przedstawiono mapy przedstawiające zmiany anizotropii komórki elementarnej (stosunek stałych sieciowych c/a) charakterystyczne dla próbek kryształów cesowych, otrzymane z wykorzystaniem wysokorozdzielczej dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (HR-EBSD). Z otrzymanych danych wyraźnie widać, że w fazie macierzystej materiału badanego występują wtrącenia fazy mniejszościowej charakteryzującej się większą

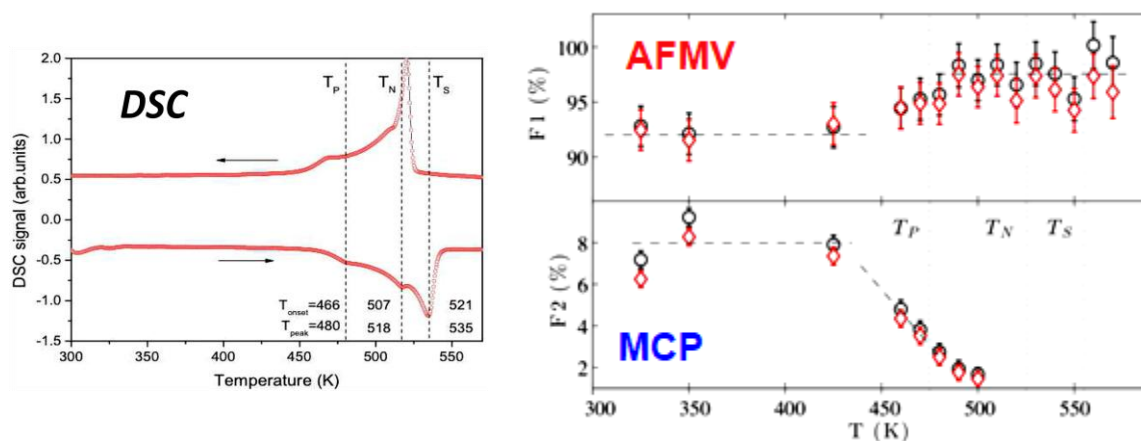
anizotropią komórki elementarnej ($c/a > 3,9$). Faza mniejszościowa występuje w postaci ścieżek biegnących w całej objętości kryształu. Na podstawie analizy obrazów rozkładu mikronaprzeżeń (Rys. 7), stwierdzono że zawartość fazy mniejszościowej w badanych materiałach wynosi około 10% [H13].



Rys.7. Mapy zmian anizotropii komórki elementarnej dla nadprzewodzących kryształów cesyjnych, wykonane z wykorzystaniem wysokorozdzielczej dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (HR-EBSD). Wyraźnie widoczne są charakterystyczne linearne struktury zorientowane w kierunku $\langle 110 \rangle$.^[3]

Podobnych obserwacji dokonano także podczas badań kryształów $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ z wykorzystaniem dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych, neutronograficznych oraz spektroskopii rotacji spinu mionu μSR [H3, H4, H7, H8, H13]. Stwierdzono ponadto, że wielkość domen wolnej od wakancji fazy uboższej w metal alkaliczny można w znaczący sposób modyfikować dobierając odpowiednio parametry procesu wygrzewania kryształów w zamkniętych pod próżnią ampułach kwarcowych. Na Rys. 8 przedstawiono przykładowy termogram zarejestrowany dla próbki interkalowanej rubidem z zaznaczonymi temperaturami charakterystycznymi oraz temperaturową zależność zjawiska separacji fazowej w próbkach kryształów $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$.

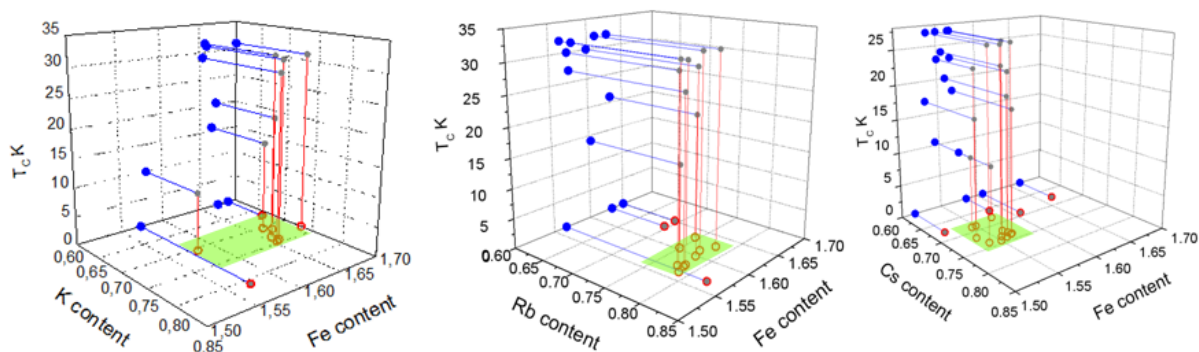
³ S C Speller, et al., Supercond. Sci. Technol. **25**, 084023 (2012)



Rys.8. Termogram zarejestrowany dla próbki interkalowanej rubidem z zaznaczonymi temperaturami charakterystycznymi: T_p - temperatura separacji fazowej, T_N - temperatura Néela, T_s - temperatura przejścia strukturalnego typu porządek-nieporządek, związana z porządkowaniem się wakancji żelazowych. Na prawym panelu pokazano temperaturową zależność zjawiska separacji fazowej w próbkach kryształów $Rb_xFe_{2-y}Se_2$. F1, F2 - oznaczają udziały objętościowe poszczególnych faz: AFMV - faza większościowa z uporządkowaną antyferromagnetycznie z nadstrukturą wakancji żelazowych, MCP - faza mniejszościowa - wolna od wakancji (na Rys. 4, 5 i 6 to ona tworzy charakterystyczny obraz struktur występujących w całej objętości kryształu). [H7, H13]

Kilkugodzinne wygrzewanie kryształów w okolicach temperatury separacji faz powoduje istotne zmiany w charakterze przejścia do stanu nadprzewodzącego i staje się ono bardziej ostre. Nie wpływa to jednak na zawartości obu faz [H13]. Obecnie przyjmuje się, że za właściwości nadprzewodzące odpowiada wolna od wakancji faza mniejszościowa (MCP), która w stanie nadprzewodzącym współistnieje z fazą uporządkowaną antyferromagnetycznie (AMFV). Zawartość fazy MCP w materiałach otrzymywanych metodami wysokotemperaturowymi nie przekracza 12%, stąd poszukuje się innych możliwości, tzn., niskotemperaturowych solwotermalnych lub elektrochemicznych metod syntezy pozwalających na ominięcie etapu separacji fazowej w tych materiałach, który zawsze ma miejsce podczas krystalizacji wysokotemperaturowej.

W trakcie swoich badań opracowałam efektywne metody krystalizacji wysokotemperaturowej interkalowanych metalami alkalicznymi selenków żelaza, umożliwiające otrzymanie dużych kryształów (do $\sim 1,5\text{cm}^3$) nowych faz nadprzewodnikowych. Ponadto przeprowadziłam syntezy szeregu materiałów z grupy $A_x(Fe_{1-y}Se)_2$ o różnej stechiometrii i sporządziłam chemiczne diagramy fazowe dla interkalatów zawierających w swej strukturze następujące metale alkaliczne: K, Rb i Cs. Opracowane przez mnie chemiczne diagramy fazowe, przedstawione na Rys. 9, wskazują zakresy zawartości żelaza i metalu alkalicznego, przy których można spodziewać się występowania nadprzewodnictwa w kryształach $A_x(Fe_{1-y}Se)_2$ ($A = K, Rb, Cs$) [H5, H13].



	K	Rb	Cs
metal alkaliczny	0.70-0.75±0.009	0.74-0.79±0.008	0.67-0.75±0.01
Fe	1.57-1.69±0.018	1.56-1.63±0.019	1.52-1.58±0.018

Rys.9. Chemiczne diagramy fazowe dla $A_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Se})_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). W tabeli wskazano zakresy zawartości żelaza i metalu alkalicznego, dla których w badanych próbkach występowało przejście nadprzewodzące [H5, H13].

Dodatkowo otrzymałam także nadprzewodzące kryształy interkalowanych rubidem i potasem selenków żelaza z częściowym podstawieniem siarką i tellurem w miejsce selenu. Materiały częściowo podstawione siarką (częściowe podstawienie selenu siarką generuje dodatnie ciśnienie chemiczne w warstwie żelazowo-selenowej) mają temperaturę krytyczną porównywalną do związków bez podstawienia po stronie anionu, tzn. $\sim 32,3\text{K}$ dla kryształu potasowego oraz 32K dla rubidowego. Wykazują one, zgodnie z pomiarami zmiennoprądowej podatności magnetycznej 100% zawartości fazy nadprzewodzącej. Z kolei w przypadku materiałów zawierających tellur, w których intencjonalnie generujemy ujemne ciśnienie chemiczne w warstwie żelazowo-chalkogenkowej, zawartość fazy nadprzewodzącej nie przekracza na ogół 20%. Wynika stąd, że ekspansja sieci krystalicznej będąca wynikiem podstawieniem anionu o większym promieniu w płaszczyźnie ab niweluje częściowo, korzystne dla nadprzewodnictwa efekty ściskania płaszczyzn Fe-Ch, wywoływane obecnością jonu interkalującego między warstwami matrycy chalkogenkowej. Kryształy z częściowymi podstawieniami siarką i tellurem po stronie anionu poddawane są obecnie szczegółowym badaniom mikrostrukturalnym w Oxford University w celu określenia wpływu obecności domieszek na zjawiska mikroseparacji fazowej i ustalenia rozkładów mikronaprężeń w sieci krystalicznej.

Kolejną cechą charakterystyczną interkalowanych nadprzewodników żelazowo-selenowych jest występowanie znacznych momentów magnetycznych, wynoszących około $3.3\mu_B$ na atom żelaza oraz unikalnym uporządkowaniem wakancji żelazowych w podsieci Fe [H4, H7]. Pojawianie się nadprzewodnictwa z relatywnie wysokimi temperaturami krytycznymi w obecności fazy magnetycznej wydaje się co najmniej intrygujące, a mechanizm jego powstawania, mimo intensywnych badań ciągle nie jest wyjaśniony. Wprawdzie wiadomo, że nadprzewodnictwo w takich materiałach, podobnie jak w silnie skorelowanych fazach elektronowych, można modyfikować poprzez wpływ na naprężenia wewnętrzne w strukturze krystalicznej, czy zmianę typu lub charakteru domieszki, w tym

jednak przypadku charakter zmian opisywany jest zazwyczaj w sposób intuicyjny. Ze względu na poszukiwanie nowych materiałów z coraz wyższymi temperaturami krytycznymi, badania w tym kierunku prowadzone są na ogół dość chaotycznie i skupiają się przede wszystkim na fazach, które wykazują przejście do stanu nadprzewodzącego. Brakuje systematycznych prac prowadzonych w obszarze materiałów nie wykazujących nadprzewodnictwa, a należących do tej samej grupy. W praktyce uniemożliwia to sformułowanie mechanizmu leżącego u podstaw zjawiska.

Badania nad interkalowanymi chalkogenkami żelaza przeprowadzone za pomocą spektroskopii rotacji spinu mionu (μ SR), skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) i spektroskopii Ramana pokazały istnienie szczególnych powiązań między nadprzewodnictwem a magnetyzmem w tych materiałach [H3, H7, H8, H13]. W literaturze pojawiają się także kontrowersje dotyczące źródeł właściwości nadprzewodnikowych oraz nieścisłości dotyczące rzeczywistej stechiometrii faz nadprzewodzących w $A_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Se})_2$. Występowanie w kryształach tych materiałów odwracalnej mezoskopowej separacji faz magnetycznej i nadprzewodzącej, dodatkowo komplikuje cały układ i nie pozwala jednoznacznie określić czynników warunkujących właściwości nadprzewodzące. Ponadto, przejście ze stanu nadprzewodzącego do nieprzewodzącej fazy antyferromagnetycznej wiąże się ściśle ze stechiometrią materiału, która w istocie odbiega od idealnej 1:2:2 [H5, H13] i jest niezwykle trudna do kontrolowania w warunkach syntezy przy pomocy konwencjonalnych metod wysokotemperaturowych. Kwestie dotyczące rzeczywistej stechiometrii faz nadprzewodzących w interkalatach selenku żelaza zainicjowały dalsze badania nad poszukiwaniem alternatywnych niskotemperaturowych metod syntezy. Pierwsze doniesienia dotyczące nadprzewodzącego FeSe interkalowanego metalami alkalicznymi i metalami ziem alkalicznych z ich roztworów w ciekłym amoniaku wskazały na istnienie materiałów charakteryzujących temperaturami krytycznymi $T_c \sim 40 - 46\text{K}$ (blisko 25% wyższymi od obserwowanych w fazach wysokotemperaturowych). Jednak zawartości faz nadprzewodzących w tych interkalatach były stosunkowo niskie i nie przekraczały 30% [H13]. Prace nad poprawą efektywności metody amonothermalnej, umożliwiły wkrótce potem otrzymywanie materiałów z blisko 80% zawartością fazy nadprzewodzącej. Interkalaty te wywołały kolejną dyskusję w kręgach naukowych między innymi z powodu problemów z identyfikacją składu chemicznego interkalujących indywiduów. Twierdzono, między innymi, że w strukturę mogą się wbudowywać addukty metalu alkalicznego z amoniakiem, amidek litu bądź obie te formy jednocześnie. Zasadniczo skład wbudowującego się interkalantu jest różny i w ogromnej mierze zależy od stężenia metalu alkalicznego w roztworze stosowanym do interkalacji [H13].

Nadprzewodniki z syntez amonothermalnych posiadają strukturę tetragonalną przestrzennie centrowaną o symetrii $I4/mmm$ z nieco mniejszą stałą sieciową a i wydłużoną c w porównaniu do innych interkalowanych związków z grupy 122. Materiał ten jednak nie jest wolny od wad, gdyż lotne cząsteczki rozpuszczalnika, tak korzystnie wpływające na T_c , bardzo łatwo ulegają deinterkalacji i układ stopniowo traci właściwości nadprzewodnikowe. W trakcie swoich badań zauważyłam, że zamiana amoniaku na inny, mniej lotny związek o

charakterze donorowym, np. na heterocykliczne aminy może stanowić dobrą alternatywę prowadzącą do otrzymania materiału o poprawionych parametrach.

Przeprowadziłam zakończone sukcesem próby wprowadzenia adduktów litowo-pirydynowych między warstwy żelazowo-selenowe i otrzymałam pierwszy hybrydowy organiczno-nieorganiczny nadprzewodnik żelazowy $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$, o temperaturze krytycznej 45K [H6]. Poza litem, inne metale alkaliczne rozpuszczają się także w bezwodnej pirydynie i w zależności od stosunku molowego metalu alkalicznego do pirydyny mogą powstawać różnego rodzaju połączenia, wśród nich także addukty typu $\text{A}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ i/lub sole anionorodnikowe [H6, H13]. Obie formy, jak też i cząsteczki czystej pirydyny mogą być interkalowane między warstwy Fe-Se, co w efekcie daje hybrydowy organiczno/nieorganiczny materiał z temperaturą krytyczną przekraczającą 40K [H6]. W trakcie w trakcie moich prac nad układami pirydynowymi zsyntezowałam także analogi zawierające inne metale alkaliczne: Na, K, Rb. Spośród nich dla materiału zawierającego Li zaobserwowano przejście nadprzewodzące przy $T_c \sim 45\text{K}$, oraz zawartość fazy nadprzewodzącej sięgającą 80%. Temperatury krytyczne pozostałych układów były niższe (35K oraz 10K dla materiałów zawierających odpowiednio Na oraz Rb i K) i zawierały one mniejsze zawartości faz nadprzewodzących [H6]. Wykorzystując spektroskopię Mössbauera (we współpracy z zespołem dr hab. A. Błachowskiego z LSM/UP Kraków) przeprowadzone zostały szczegółowe badania porównawcze nieporządku strukturalnego w niewygrzewanych i wygrzewanych próbkach interkalatu hybrydowego $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ oraz kryształów interkalowanych ceszem otrzymanych metoda Bridgmana $\text{Cs}_x\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ [H12]. Podatność magnetyczna próbek $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ bezpośrednio po syntezie jest niewielka i słabo zależna od temperatury. Przebieg krzywych podatności magnetycznej w funkcji temperatury sugeruje istnienie niewielkiej ilości fazy o uporządkowaniu ferromagnetycznym i niewielkiej anizotropii magnetycznej i poza niewielkim spadkiem podatności magnetycznej w okolicy 40K nie widać przejścia do stanu nadprzewodzącego [H6, H12]. Zachowanie materiału ulega dramatycznej zmianie po wygrzewaniu: wyraźnie widoczne jest przejście do stanu nadprzewodzącego w tej samej temperaturze. Podobne zachowanie odnotowano w specjalnie przygotowanych próbkach kryształów $\text{Cs}_x\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$, przy czym w przypadku cesowego interkalatu nie obserwuje się dodatniej podatności magnetycznej powyżej $T_c = 25\text{K}$, tutaj jest ona bliska zeru i praktycznie niezależna od temperatury. Wskazuje to na znacznie wyższą anizotropię magnetyczną w przypadku $\text{Cs}_x\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ niż $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$. Analizując widma ^{57}Fe Mössbauera dla $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ zebrane w różnych temperaturach stwierdzono, że materiał hybrydowy charakteryzuje się minimalną liczbą wakancji żelazowych dzięki czemu lokalny wzrost pola praktycznie nie wpływa na nadprzewodnictwo materiału. W interkalacie $\text{Cs}_x\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ badanym w niskich temperaturach stwierdzono pojawianie się dodatkowego uporządkowania magnetycznego wynikającego z obecności wakancji żelazowych [H12]. Badania magnetyzmu w nowym materiale hybrydowym przeprowadzone z wykorzystaniem spektroskopii μSR wykazały, że około 50% materiału porządkuje się antyferromagnetycznie w postaci wyraźnie przestrzennie separowalnych domen, co więcej, to uporządkowanie nie zanika w temperaturach poniżej T_c i współlistnieje

z fazą nadprzewodzącą [H9]. Znaczne rozsuniecie warstw związku macierzystego w hybrydowym interkalacie $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ [H6] z kolei sugeruje, że również inne np. poliaromatyczne związki mogą być wykorzystane do syntezy tego rodzaju materiałów, co przyczyni się do dalszego rozwoju nowych materiałów jakimi są organiczno/nieorganiczne nadprzewodniki hybrydowe. Prace nad tego rodzaju układami kontynuowałam po powrocie na macierzysty wydział w ramach kierowanego przez mnie projektu NCN OPUS "Hybrid organic-inorganic superconductors based on layered chalcogenides" nr DEC-2013/09/B/ST5/03391; realizowanego w latach 2014-2016. Głównym celem projektu było poszerzenie istniejącej i pozyskanie nowej wiedzy o relacjach między nadprzewodnictwem i właściwościami chemicznymi, oraz strukturą występujących w nadprzewodnikach hybrydowych opartych na selenkach żelaza i ich analogach. Do najważniejszych osiągnięć w ramach realizacji tego projektu zaliczam opracowanie i optymalizację solwotermalnych metod otrzymywania interkalatów warstwowych chalcogenków metali przejściowych typu $[\text{AX}]_x\text{Fe}_{2-y}\text{TM}_y\text{Se}_2$ ([AX] = donor organiczny lub addukt metalu alkalicznego z pirydyną, 2-metylopirydyną, 4-metylopirydyną, 4-etylopirydyną oraz etylenodiaminą, TM= Mn, Co, Ni) oraz ich analogów podstawionych tellurem lub siarką w miejsce selenu. Identyfikację mechanizmu leżącego u podstaw mezoskopowej separacji faz w kryształach chalcogenów żelaza interkalowanych metalami alkalicznymi [H13].

Ponadto, prowadząc badania nad efektami ciśnienia chemicznego wywoływanego interkalacją różnorodnych jonów metali między warstwy macierzystego selenku żelaza, otrzymałam monokrystały związku BaFe_2Se_3 (skład pierwiastkowy oznaczony dla tego materiału metodą mikrofluorescencji rentgenowskiej to $\text{Ba}_{0.992}\text{Fe}_{1.998}\text{Se}_3$). Okazało się, że monokrystałów tego związku nikt wcześniej nie otrzymał, znane były jedynie materiały polikrystaliczne, jestem zatem autorką metody krystalizacji tego materiału [H2]. Badania neutronograficzne wykazały, że materiał ten zawiera analogiczne tetraedry żelazowo-selenowe, FeSe_4 , podobnie jak badane wcześniej związki z grupy $\text{A}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Se})_2$ i krystalizuje w strukturze ortorombowej, w której występują podwójne łańcuchy połączonych ze sobą krawędziami tetraedrów FeSe_4 biegnące wzdłuż osi *b* w warstwach *b-c* Fe_2Se_3 . Między warstwami ulokowane są kationy Ba. Poniżej $T_N \sim 240\text{K}$ widoczne jest uporządkowanie antyferromagnetyczne (AFM). Struktura AFM składa się z bloków ferromagnetycznych z 4 spinami zorientowanych antyrównolegle w stosunku do łańcuchów Fe_2Se_3 z momentem magnetycznym $\text{Fe} \sim 2,1\mu\text{B}$ wzdłuż osi *a*. Dodatkowo, zaobserwowane w badaniach zmiennoprądowej podatności magnetycznej przejście diamagnetyczne w okolicach $T_{\text{onset}} \sim 11\text{K}$ sugeruje istnienie stanu nadprzewodzącego w tym materiale [H2]. Komplementarne badania struktury elektronowej przeprowadzone z wykorzystaniem rezonansowego nieelastycznego rozpraszania promieniowania X (RIXS) na krawędzi pasma $\text{Fe } L_3$ (we współpracy z Research Department Synchrotron Radiation and Nanotechnology, Paul Scherrer Institut, Fritz-Haber-Institut der Max Planck Gesellschaft oraz Diamond Light Source, Harwell Science and Innovation Campus, Didcot, Oxfordshire), wykazały mieszany charakter struktury elektronowej tego materiału, charakteryzujący się współistnieniem pasm i zlokalizowanych stanów elektronowych, aż do temperatury przejścia

antyferromagnetycznego. Dało to podstawy do przeprowadzenia badań właściwości magnetycznych tego materiału metodą spektroskopii Mössbauera (we współpracy z grupą dr hab. A. Blachowskiego z LSM Uniwersytetu Pedagogicznego w Krakowie), które wskazały również na obecność mieszanych stanów walencyjnych dla żelaza oraz potwierdziły istnienie uporządkowania magnetycznego o podobnym charakterze jak obserwowane wcześniej w badaniach neutronowych [H2, H11].

Kolejną grupą materiałów, którymi zajmowałam się w trakcie moich badań nad warstwowymi selenkami o właściwościach nadprzewodzących, były związki z rodziny $RO_{1-x}F_xBiS_2$ (R = La, Ce, Nd, Pr). Wzbudziły one szczególne zainteresowanie badaczy w roku 2012, kiedy to pojawiły się doniesienia o nadprzewodnictwie z temperaturą krytyczną około 8,6K w $Bi_4O_4S_3$ krystalizującym w strukturze $ZrCuSiAs$. Struktura krystaliczna $Bi_4O_4S_3$ składa się z naprzemiennie ułożonych "nadprzewodzących" warstw BiS_2 przedzielonych tzw. "blokującymi" warstwami o składzie $Bi_4O_4(SO_4)_{1-x}$. W takim sposobie ułożenia warstw można doszukiwać się pewnych analogii strukturalnych do znanych wysokotemperaturowych nadprzewodników takich jak warstwowe miedziany, czy opisane wyżej interkalowane nadprzewodniki żelazowe. Zarówno w miedzianach jak i warstwowym pniktydkach czy chalkogenkach żelaza T_c można podwyższyć zmieniając lub wpływając, przez odpowiednie domieszkowanie na skład "warstwy blokującej". W opisywanym przypadku wymiana warstwy zaowocowała syntezą nowego nadprzewodnika z warstwami BiS_2 : $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$. Pod normalnym ciśnieniem $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ wykazuje niewielką zawartość fazy nadprzewodzącej, i T_c około 3.8K, ale staje się nadprzewodnikiem objętościowym pod działaniem wysokich ciśnień. Dodatkowo, podobnie jak w oksopniktydkach czy chalkogenkach żelaza, T_c rośnie ze wzrostem ciśnienia zewnętrznego osiągając wartość 10.6 K. Niemal natychmiast po pierwszym doniesieniu o nadprzewodnictwie w $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ pojawiła się grupa tych związków z różnymi ziemiami rzadkimi: Ce, Pr, Nd, Yb podstawionymi w miejsce lantanu^[4,5,6]. Okazało się, również, że z uwagi na podobieństwa strukturalne, podobnie jak w przypadku $LaO_{1-x}F_xFeAs$, nadprzewodnictwo może się w nich pojawić w efekcie częściowego podstawienia fluorem w miejsce tlenu. Co więcej, nadprzewodnictwo w tej grupie związków można indukować poprzez domieszkowanie elektronowe, podstawiając np. Th, Zr, Hf czy Ti w miejsce lantanu. $RO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$, podobnie jak omówione wcześniej warstwowe układy jest niezwykle wrażliwy na modyfikacje struktury. Przyłożenie ciśnienia hydrostatycznego wywołuje wzrost T_c w $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ do 10.6K, $PrO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ do 7.6K i 6.4K dla $NdO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ w taki sam sposób jak w warstwowym pniktydkach i chalkogenkach. Wszystkie związki z tej grupy ze wzrostem ciśnienia wykazują podobne tendencje zmian temperatur krytycznych przejawiające się gwałtowną transformacją fazy o niskim T_c w fazę wysokotemperaturową, z charakterystycznym minimum przy ciśnieniach w zakresie 1.5 - 2.5 GPa. Do 2014 roku otrzymano wiele materiałów z podstawieniem w warstwie blokującej,

⁴ Jha R, Kumar A, Singh S and Awana V 2013 *J. Supercond. and Novel Magn.* **26** 499

⁵ Demura S, Mizuguchi Y, Deguchi K, Okazaki K, Hara H, Watanabe T, Denholme S, Fujioka M, Ozaki T, Fujihisa H, Gotoh Y, Miura O, Yamaguchi T, Takeya H and Takano Y 2013 *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 033708

⁶ Xing J, Li S, Ding X, Yang H and Wen H 2013 *Phys. Rev. B* **86** 214518

natomiast nie było wykonywanych żadnych prac nad podstawieniami po stronie warstwy BiS_2 . Biorąc pod uwagę dostępne możliwości modyfikacji warstwy BiS_2 , przeprowadziłam zakończone sukcesem wysokotemperaturowe syntezy nowych, nieznanych wcześniej związków o nominalnej stechiometrii: $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$, $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiTe}_2$ oraz $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{SbS}_2$ [H10] Spośród nich tylko $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ wykazuje przejście do stanu nadprzewodzącego z temperaturą krytyczną około 2,8K pod ciśnieniem normalnym. Pozostałe materiały nie wykazują cech nadprzewodnictwa aż do temperatury 1.7K. Właściwości nadprzewodzące i magnetyczne nowego materiału zostały zbadane metodą zmiennoprądowej podatności magnetycznej i oporności właściwej w funkcji temperatury oraz techniką μSR . Co ciekawe, w przeciwieństwie do analogu siarkowego, nowy układ selenkowy wykazywał metaliczny charakter przewodnictwa w niskich temperaturach.

Zanik nadprzewodnictwa przy całkowitym podstawieniu antymonem w warstwach BiS_2 , oraz tellurem w miejsce selenu w układach $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiTe}_2$ oraz $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{SbS}_2$, można wytłumaczyć w oparciu o spadek ciśnienia chemicznego w płaszczyźnie ab , wywołany wymianą bizmutu na antymon o mniejszym promieniu jonowym.

Materiały, które otrzymałam dały początek nowemu nurtowi badań nad podstawieniami w warstwie bizmutowo-chalkogenkowej i są obecnie rozwijane, nie tylko z powodu nadprzewodnictwa, ale również ze względu na odkryte niedawno właściwości termoelektryczne warstwowych oksychalkgenków bizmutu.

Podsumowując:

Celem moich badań, które wybrałam jako osiągnięcie naukowe było przede wszystkim otrzymanie nowych materiałów nadprzewodzących z grupy $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ i opracowanie efektywnych metod syntezy monokrystalicznych faz 122 oraz zidentyfikowanie przyczyn leżących u podstaw tak drastycznej zmiany temperatury krytycznej nadprzewodnictwa, zbadanie wpływu stechiometrii i rodzaju interkalantu wprowadzanego między warstwy żelazowo-selenowe (badania wpływu ciśnienia chemicznego wywołanego przez interkalację) na strukturę, właściwości elektryczne i magnetyczne otrzymanych materiałów. Ponadto, w trakcie swoich badań poszukiwałam także innych materiałów nadprzewodzących zawierających w swej strukturze warstwy selenkowe. Analizując wyniki badań nad wpływem podstawienia oraz interkalacji na właściwości warstwowych nadprzewodników na bazie selenku żelaza i materiałów pokrewnych, można stwierdzić, że ciśnienie chemiczne generowane zarówno przez podstawienie jonami o odmiennych promieniach bezpośrednio w warstwie żelazowo-chalkogenkowej, jak i efekty wywołane wbudowywaniem interkalantu między warstwy Fe-Se działają korzystnie na poprawę właściwości nadprzewodzących badanych materiałów. Czynnikiem ten można traktować jako pomocnicze kryterium przy projektowaniu nowych materiałów i prognozowaniu kierunku zmian ich właściwości. W przypadku materiałów interkalowanych rozbudowanymi przestrzennie adduktami metaloorganicznymi obserwuje się silniejsze zmiany temperatury krytycznej nadprzewodnictwa w porównaniu do faz $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. Sugeruje to, że modyfikacja strukturalna prowadząca do spłaszczenia warstw Fe-Ch wskutek nacisku sąsiadujących

warstw może powodować skrócenie odległości między płaszczyznami żelaza i anionowymi (modyfikację wartości parametru h w kierunku wartości optymalnej). Otwiera to dalsze możliwości kontroli właściwości nadprzewodzących w warstwowych nadprzewodnikach żelazowych i układach pokrewnych.

Do szczególnych osiągnięć uzyskanych w trakcie realizacji badań zaliczam:

- 1). Otrzymanie kryształów nowych nadprzewodników żelazowo-selenowych interkalowanych cezem, ustalenie jego struktury krystalicznej i zbadanie relacji między nadprzewodnictwem a magnetyzmem w tym materiale.
- 2). Otrzymanie monokrystalicznego BaFe_2Se_3 , potwierdzenie struktury krystalicznej i zbadanie jego właściwości magnetycznych.
- 3). Opracowanie nowych hybrydowych warstwowych nadprzewodników żelazowo-selenowych interkalowanych adduktami metali alkalicznych z aminami aromatycznymi (w szczególności z pirydyną i jej pochodnymi). Wykonanie badań współistnienia magnetyzmu i nadprzewodnictwa w tych układach.
- 4). Zaproponowanie, zsyntetyzowanie, określenie struktury krystalicznej i zbadanie właściwości nowego nadprzewodnika $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$. Otrzymanie analogów tellurowych oraz antymonowych tego związku i zbadanie ich właściwości.
- 5). Opracowanie chemicznych diagramów fazowych dla niestechiometrycznych selenków żelaza interkalowanych metalami alkalicznymi $\text{A}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$ ($X = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Identyfikację przyczyn odpowiedzialnych za pojawianie się mezoskopowej separacji faz w kryształach selenku żelaza interkalowanego metalami alkalicznymi, co w znacznej mierze przyczyni się do zrozumienia mechanizmów leżących u podstaw zjawiska nadprzewodnictwa w materiałach magnetycznych
- 6). Opracowanie efektywnych metod otrzymywania nowych materiałów o interesujących właściwościach elektrycznych i magnetycznych, takich jak hybrydowe układy typu $[\text{AX}]_x\text{Fe}_{2-y}\text{TM}_y\text{Se}_2$ ($[\text{AX}] =$ donator organiczny lub addukt metalu alkalicznego z pirydyną, 2-metylopirydyną, 4-metylopirydyną, 4-etylopirydyną oraz etylenodiaminą, $\text{TM} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) oraz ich analogów podstawionych tellurem lub siarką w miejsce selenu.

Współpraca z innymi instytucjami naukowymi

Prace badawcze nad warstwowymi nadprzewodnikami realizowałam we współpracy z następującymi zespołami naukowo-badawczymi:

1. Laboratory for Developments and Methods, SSC Group, PSI, 5232 Villigen, Switzerland (prof. K. Conder (group leader), dr E. Pomjakushina)

2. Laboratory for Neutron Scattering, PSI, 5232 Villigen, Switzerland (dr V. Pomjakushin (group leader), dr D. Cheptiakov)
3. Laboratory for Muon Spin Spectroscopy, PSI, 5232 Villigen, Switzerland (dr A. Amato (laboratory head), dr. H Luetkens (group leader), dr R. Khasanov, dr Z. Shermadini (PhD student/now postdoc))
4. Physik-Institut der Universität Zurich, Superconductivity and Magnetism Group, Winterthurerstrasse 1090, 8057 Zurich, Switzerland (prof. H. Keller (group leader), dr Markus Bendele, dr Z. Guguchia, dr S. Weyeneth)
5. Physik-Institut der Universität Zurich, Phase Transitions, Materials and Applications Group Winterthurerstrasse 1090 CH-8057 Zürich Switzerland (prof. dr A. Schilling, dr. F von Rohr)
6. DPMC - University of Geneva, Quai Ernest Ansermet 24, 1211 Geneva 4, Switzerland (
7. Laboratorium Spektroskopii Mössbauerowskiej, Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie ul. ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków (dr hab. A. Błachowski (kierownik laboratorium), prof. K. Ruebenbauer)
8. Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa (prof. R. Puźniak, dr hab P. Dłużewski)
9. Swiss-Norwegian Beamlines at ESRF, BP 220, 38043 Grenoble, France (dr hab. V. Svitlyk, dr hab. A. Bosak, dr D. Chernyshov)
10. Department of Materials, University of Oxford, Oxford OX1 3PH, United Kingdom (dr S. Speller, prof. C.R.M. Grovenor)

Obecnie nadal kontynuuję współpracę z tymi zespołami badawczymi. Nawiązałam ponadto współpracę z Dr. Alexandrossem Lappasem z Institute of Electronic Structure and Laser (IESL), Foundation for Research and Technology - Hellas (FORTH), P.O. Box 1385, Vassilika Vouton, 711 10 Heraklion, Crete, GREECE, z którym w 2017 roku złożyliśmy wniosek o wspólny 3-letni projekt badawczy pt. *Deciphering the Workings of Molecule Intercalated Iron Chalcogenides* do Long Range Broad Agency Announcement (BAA) for Navy and Marine Corps Science and Technology. Zgodnie z decyzją nr ONRG - NICOP grant - N62909-17-1-2126 z dnia 4 września 2017 otrzymaliśmy dofinansowanie na jego realizację. W niniejszym projekcie pełnię rolę Kierownika Projektu w PW.

Ane Kubi-Meyre