

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Mantas Šimėnas

HIBRIDINIŲ METALO-FORMIATO KARKASŲ TYRIMAI ELEKTRONŲ  
PARAMAGNETINIO REZONANSO SPEKTROSKOPIJA

Daktaro disertacijos santrauka  
Fiziniai mokslai, fizika - 02P

Vilnius, 2018

Disertacija rengta 2014 - 2018 metais Vilniaus universitete.  
Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Jūras Banys (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika - 02P)

Disertacija ginama viešame disertacijos Gynimo tarybos posėdyje:

Pirmininkas:

Prof. habil. dr. Valdas Šablinskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika - 02P).

Nariai:

Prof. habil. dr. Sigitas Tumkevičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03P);

Prof. dr. Stefan Jurga (Poznanės Adomo Mickevičiaus universitetas, Lenkija, fiziniai mokslai, fizika - 02P);

Dr. Audrius Alkauskas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika - 02P);

Doc. dr. Valdemaras Aleksa (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika - 02P).

Disertacija bus ginama viešame disertacijos Gynimo tarybos posėdyje 2018 m. rugsėjo 7 d. 14:00 val. Nacionalinio fizinių ir technologinių mokslų centro A101 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, LT-10257, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2018 m. rugpjūčio 7 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijų mokslų centro bibliotekose ir Vilniaus universiteto interneto svetainėje adresu:

[www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius).

VILNIUS UNIVERSITY  
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Mantas Šimėnas

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY OF  
HYBRID METAL-FORMATE FRAMEWORKS

Summary of doctoral dissertation  
Physical sciences, physics - 02P

Vilnius, 2018

The dissertation work was carried out at Vilnius University from 2014 to 2018.  
The scientific work was supported by the Research Council of Lithuania.

Scientific supervisor:

prof. habil. dr. Jūras Banys (Vilnius University, physical sciences, physics - 02P)

Dissertation is defended in the open session of the Defence council:

Chairman:

Prof. habil. dr. Valdas Šablinskas (Vilnius University, physical sciences, physics - 02P).

Members:

Prof. habil. dr. Sigitas Tumkevičius (Vilnius University, physical sciences, chemistry - 03P);

Prof. dr. Stefan Jurga (Adam Mickiewicz University in Poznań, physical sciences, physics - 02P);

Dr. Audrius Alkauskas (Center for Physical Sciences and Technology, physical sciences, physics - 02P);

Doc. dr. Valdemaras Aleksa (Vilnius University, physical sciences, physics - 02P).

Dissertation will be defended at the public meeting of the defence board on the 7 September 2018 at 14:00 in A101 auditorium of National Center for Physical Sciences and Technology.

Address: Saulėtekio av. 3, Vilnius, LT-10257, Lithuania.

The summary of the dissertation was distributed on 7 August 2018.

The dissertation is available at the libraries of Vilnius University and Center for Physical Sciences and Technology as well as on Vilnius University website:

[www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius).

# Turinys

<b>1</b>	<b>Įvadas</b>	<b>2</b>
1.1	Disertacijos tikslas ir uždaviniai . . . . .	3
1.2	Mokslinis darbo naujumas . . . . .	4
1.3	Ginamieji teiginiai . . . . .	4
1.4	Autoriaus indėlis . . . . .	5
1.5	Autoriaus publikacijos disertacijos tema . . . . .	5
1.6	Kitos autoriaus publikacijos . . . . .	7
1.7	Autoriaus žodiniai pranešimai tarptautinėse mokslinėse konferencijose . . . . .	9
1.8	Autoriaus stendiniai pranešimai tarptautinėse mokslinėse konferencijose . . . . .	9
1.9	Kiti pranešimai mokslinėse konferencijose . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Pagrindiniai rezultatai</b>	<b>13</b>
2.1	DMAZn karkaso EPR spektroskopija . . . . .	13
2.2	MHyZn karkaso EPR spektroskopija . . . . .	21
2.3	BnZn karkaso EPR spektroskopija . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Pagrindinės išvados</b>	<b>30</b>
	<b>Literatūra</b>	<b>32</b>
	<b>Curriculum Vitae</b>	<b>37</b>

## Įvadas

Dauguma kristalinių medžiagų pasižymi struktūriniais faziniais virsmis, kuriuos paprastai lydi anomalūs įvairių fizikinių parametrų pokyčiai [1]. Dalies tokių virsmų metu kristale atsiranda savaiminė elektrinė poliarizacija. Jeigu šią poliarizaciją galima valdyti išoriniu elektriniu lauku, toks kristalas vadinamas feroelektriku [2].

Yra žinoma įvairių skirtingos cheminės kompozicijos feroelektrinių kristalų. Tarp jų vyrauja neorganiniai junginiai, tačiau organiniai feroelektrikai taip pat yra plačiai paplitę [2, 3]. Pastaruoju metu itin didelį susidomėjimą patraukė hibridiniai feroelektrikai ir jiems giminingos medžiagos, kurios dėl organinių bei neorganinių sudedamųjų dalių pasižymi patraukliomis fizikinėmis savybėmis [4]. Didelė tokių hibridinių kristalų klasė yra metalo-organiniai karkasai [5–7]. Šių karkasų sintezė nereikalauja aukštos temperatūros bei slėgio, todėl jų gamyba dažnai yra daug paprastesnė lyginant su neorganiniais junginiais.

Šiuo metu populiariausia hibridinių metalo-organinių karkasų klasė, pasižyminti spontanine elektrine poliarizacija, yra metalo-formiato sistemos  $[A][M(\text{HCOO})_3]_n$ , kur  $A^{n+}$  yra molekulinis alkilamonio katijonas, o  $M^{2+}$  žymi metalo centrą [8–10]. Šiuose junginiuose  $A^{n+}$  katijonai yra izoliuoti karkasų porose, o struktūriniai faziniai virsmai vyksta dėl šių katijonų koreliuoto susitvarkymo bei karkaso deformacijos. Šių medžiagų fazinių virsmų savybės bei prigimtis priklauso nuo konkretaus metalo centro bei molekulinio katijono. Kai kurie iš šių karkasų žemoje temperatūroje taip pat pasižymi ir tolimąja magnetine tvarka, o tai reiškia, kad šie junginiai yra vienos struktūrinės fazės multiferoikai [9, 11, 12]. Ši medžiagų savybė yra itin patraukli didelio duomenų tankio (keturių būsenų) atminties įrenginių, valdomų elektriniu bei magnetiniu laukais, gamybai [13]. Siekiant sėkmingo multiferoikų taikymo, būtina gerai suprasti šių medžiagų magnetinių bei struktūrinių fazinių virsmų savybes. Nepaisant nuoseklių metalo-formiato sistemų tyrimų, išlieka daug neatsakytų klausimų apie šiuose junginiuose vykstančius fazinius virsmus, potencialias feroelektrines savybes bei molekulinį katijonų įtaką.

Magnetinio rezonanso spektroskopiniai metodai, tokie kaip nuolatinės veikos ir impulsinis elektronų paramagnetinis rezonansas (EPR) bei elektronų-branduolių dvigubas rezonansas (angl. electron-nuclear double resonance (ENDOR)), yra galingi fazinių virsmų, struktūros bei dinaminių reiškinų įvairiuose junginiuose

tyrimo įrankiai [1, 14]. Kadangi šie metodai yra jautrūs paramagnetinio centro aplinkos pokyčiams, jų pagalba galima tirti lokalų tvarkos parametą [15]. Tokiems tyrimams pakanka mažų kristalitų bei nereikia elektrodų, tačiau studijuojamos medžiagos turi savyje turėti paramagnetinių centrų. Didelė dalis hibridinių junginių šių centrų neturi, todėl jie paprastai įterpiami legiruojant. Siekiant nepaveikti fazinių virsmų savybių, paramagnetinių dalelių koncentracija turi būti kuo mažesnė. Dažniausiai tokių centrų vaidmenį atlieka pereinamųjų metalų joniai, turintys tokį patį krūvį bei panašų joninį spindulį kaip ir junginį sudarančios dalelės.

## 1.1 Disertacijos tikslas ir uždaviniai

Disertacijos tikslas yra ištirti struktūrinius fazinius virsmus, fazes bei dinamiškus reiškinius  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  (DMAZn),  $[\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  (MHyZn),  $[\text{NH}_4][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  (AmZn) ir  $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]_2$  (BnZn) hibridinėse metalo-formiato sistemose, naudojant EPR bei ENDOR spektroskopinius metodus.

Pagrindiniai uždaviniai šiam tikslui pasiekti:

- atlikti ir išanalizuoti  $\text{Mn}^{2+}$  bei  $\text{Cu}^{2+}$  jonais praturtintų DMAZn, MHyZn ir BnZn nuolatinės veikos EPR eksperimentus;
- atlikti ir išanalizuoti  $\text{Mn}^{2+}$  jonais praturtintų DMAZn ir AmZn kristalų nuolatinės veikos EPR eksperimentus su tuo pačiu metu pridėtu išoriniu elektriniu lauku;
- atlikti ir išanalizuoti  $\text{Mn}^{2+}$  jonais praturtintų DMAZn, MHyZn ir BnZn impulsinius EPR bei ENDOR eksperimentus;
- atlikti ir išanalizuoti  $\text{Cu}^{2+}$  jonais praturtinto DMAZn impulsinius EPR bei ENDOR eksperimentus;
- papildyti EPR rezultatus atliekant plačiaujustės dielektrinės spektroskopijos, virpesinės spektroskopijos, elektrinės poliarizacijos, piro srovės ir BMR eksperimentus bei teorinį Monte Karlo modeliavimą.

## 1.2 Mokslinis darbo naujumas

- Pirmą kartą atlikti  $Mn^{2+}$  bei  $Cu^{2+}$  jonais praturtintų DMAZn, AmZn, MHyZn bei BnZn hibridinių formiato karkasų EPR tyrimai.
- Nuolatinės veikos EPR tyrimai, atlikti plačiame temperatūros intervale, atskleidė  $Mn^{2+}$  ir  $Cu^{2+}$  jonais praturtintų DMAZn, MHyZn ir BnZn karkasų struktūrinių fazinių virsmų tipą ir rūšį bei dinaminis reiškinis aukštos temperatūros fazėse.
- Nuolatinės veikos EPR tyrimai su išoriniu elektriniu lauku atskleidė  $Mn^{2+}$  jonais praturtintų DMAZn ir AmZn karkasų žemos temperatūros fazių prigimtį.
- Impulsiniai EPR tyrimai atskleidė gardelės dinamiką, dinaminis reiškinis bei lokalią  $Mn^{2+}$  ir  $Cu^{2+}$  jonų aplinką šiais jonais praturtintuose DMAZn, MHyZn ir BnZn karkasuose.
- Naudojant impulsinį ENDOR metodą ištirtos  $Mn^{2+}$  ir  $Cu^{2+}$  jonais praturtintų DMAZn, MHyZn ir BnZn karkasų žemos temperatūros fazių struktūros.
- EPR ir ENDOR tyrimai papildyti DMAZn, AmZn, MHyZn ir BnZn karkasų plačiajuostės dielektrinės spektroskopijos, virpesinės spektroskopijos, elektrinės poliarizacijos, piro srovės ir BMR eksperimentais bei teoriniu fazinių virsmų Monte Karlo modeliavimu.

## 1.3 Ginamieji teiginiai

- Nuolatinės veikos EPR spektroskopija leidžia nustatyti struktūrinių fazinių virsmų tipą ir rūšį bei molekulinį katijonų dinamiką  $Mn^{2+}$  ir  $Cu^{2+}$  jonais praturtintuose cinko-formiato karkasuose. DMAZn karkase stebimas stiprus pirmos rūšies fazinis virsmas. MHyZn ir BnZn junginiai pasižymi silpnu pirmos rūšies virsmu, kuris yra arti trikritinės ribos. Skirtinga fazinių virsmų elgsena siejama su molekulinio katijono vandenilinių ryšių skaičiumi.
- Nuolatinės veikos EPR tyrimai su išoriniu elektriniu lauku leidžia tirti feroelektrinę  $Mn^{2+}$  jonais praturtintų cinko-formiato karkasų prigimtį. DMAZn



karkaso žemos temperatūros fazė pasižymi domenine struktūra, kurios neveikia išorinis elektrinis laukas. Tai rodo, kad ši fazė nėra feroelektrinė. AmZn karkase stebimas aiškus elektrinio lauko poveikis.

- Cinko-formiato karkasų metilo grupių judėjimą žemos temperatūros fazėse bei gardelės dinamiką arti fazinių virsmų galima tirti impulsine EPR spektroskopija.
- Impulsinės ENDOR spektroskopijos rezultatai patvirtina protonų padėtis cinko-formiato karkasų struktūriniuose modeliuose.

## 1.4 Autoriaus indėlis

Tirtos medžiagos buvo susintetintos Prof. Dr. Mirosław Maćzka grupėje (Institute of Low Temperature and Structure Research of Polish Academy of Sciences). Autorius atliko bei išanalizavo didžiąją dalį pristatomų EPR eksperimentų. Autorius taip pat atliko fazinių virsmų Monte Karlo modeliavimą. Dielektrinių bei elektrinių medžiagų savybių matavimai buvo vykdyti kartu su Sergejumi Balčiūnu. EPR parametrų tankio funkcionalo skaičiavimus atliko Dr. Kęstutis Aidas.

## 1.5 Autoriaus publikacijos disertacijos tema

1. **M. Šimėnas**, M. Ptak, A. H. Khan, L. Dagys, V. Balevičius, M. Bertmer, G. Völkel, M. Maćzka, A. Pöpl, J. Banys. Spectroscopic Study of  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  Hybrid Perovskite Containing Different Nitrogen Isotopes. *J. Phys. Chem. C* **122**, 10284 (2018).
2. **M. Šimėnas**, A. Ciupa, G. Usevičius, K. Aidas, D. Klose, G. Jeschke, M. Maćzka, G. Völkel, A. Pöpl, J. Banys. Electron Paramagnetic Resonance of a Copper Doped  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  Hybrid Perovskite Framework. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 12097 (2018).
3. **M. Šimėnas**, J. Banys, E. E. Tornau. Screening of Point Defects in Methylammonium Lead Halides: a Monte Carlo Study. *J. Mater. Chem. C* **6**, 1487 (2018).

4. **M. Šimėnas**, L. Macalik, K. Aidas, V. Kalendra, D. Klose, G. Jeschke, M. Maćzka, G. Völkel, J. Banys, A. Pöpl. Pulse EPR and ENDOR Study of Manganese Doped  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  Hybrid Perovskite Framework. *J. Phys. Chem. C* **121**, 27225 (2017).
5. **M. Šimėnas**, S. Balčiūnas, M. Maćzka, J. Banys, E. E. Tornau. Exploring the Antipolar Nature of Methylammonium Lead Halides: A Monte Carlo and Pyrocurrent Study. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 4906 (2017).
6. **M. Šimėnas**, A. Kultaeva, S. Balčiūnas, M. Trzebiatowska, D. Klose, G. Jeschke, M. Maćzka, J. Banys, A. Pöpl. Single Crystal Electron Paramagnetic Resonance of Dimethylammonium and Ammonium Hybrid Formate Frameworks: Influence of External Electric Field. *J. Phys. Chem. C* **121**, 16533 (2017).
7. **M. Šimėnas**, S. Balčiūnas, M. Trzebiatowska, M. Ptak, M. Maćzka, G. Völkel, A. Pöpl, J. Banys. Electron Paramagnetic Resonance and Electric Characterization of a  $[\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  Perovskite Metal Formate Framework. *J. Mater. Chem. C* **5**, 4526 (2017).
8. M. Maćzka, M. Ptak, S. Pawlus, W. Paraguassu, A. Sieradzki, S. Balčiūnas, **M. Šimėnas**, J. Banys. Temperature- and Pressure-Dependent Studies of Niccolite-Type Formate Frameworks of  $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3][\text{M}_2(\text{HCOO})_6]$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Fe}$ ). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 27613 (2016).
9. **M. Šimėnas**, A. Ciupa, M. Maćzka, G. Völkel, A. Pöpl, J. Banys. EPR of Structural Phase Transition in Manganese- and Copper-Doped Formate Framework of  $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]_2$ . *J. Phys. Chem. C* **120**, 19751 (2016).
10. **M. Šimėnas**, S. Balčiūnas, M. Maćzka, J. Banys, E. E. Tornau. Structural Phase Transition in Perovskite Metal-Formate Frameworks: a Potts-Type Model with Dipolar Interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 18528 (2016).
11. **M. Šimėnas**, A. Ciupa, M. Maćzka, A. Pöpl, J. Banys. EPR Study of Structural Phase Transition in Manganese-Doped  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  Metal-Organic Framework. *J. Phys. Chem. C* **119**, 24522 (2015).

12. M. Mendt, **M. Šimėnas**, A. Pöpl. Electron Paramagnetic Resonance in "The Chemistry of Metal-Organic Frameworks, Synthesis, Characterization, and Applications", chapter 21, pages 629-656. Wiley-Blackwell (2016).

## 1.6 Kitos autoriaus publikacijos

1. A. Ibenskas, **M. Šimėnas**, E. E. Tornau. Multiorientation Model for Planar Ordering of Trimesic Acid Molecules. *J. Phys. Chem. C* **122**, 7344 (2018).
2. F. Gheorghiu, **M. Šimėnas**, C. E. Ciomaga, M. Airimioaei, V. Kalendra, J. Banys, M. Dobromir, S. Tascu, L. Mitoseriu. Preparation and Structural Characterization of Fe-Doped BaTiO<sub>3</sub> Diluted Magnetic Ceramics. *Ceram. Int.* **43**, 9998 (2017).
3. A. Ibenskas, **M. Šimėnas**, E. E. Tornau. A Three-dimensional Model for Planar Assembly of Triangular Molecules: Effect of Substrate-Molecule Interaction. *J. Phys. Chem. C* **121**, 3469 (2017).
4. **M. Šimėnas**, R. Matsuda, S. Kitagawa, A. Pöpl, J. Banys. Electron Paramagnetic Resonance Study of Guest Molecule-Influenced Magnetism in Kagome Metal-Organic Framework. *J. Phys. Chem. C* **120**, 27462 (2016).
5. A. Ibenskas, **M. Šimėnas**, E. E. Tornau. Numerical Engineering of Molecular Self-Assemblies in a Binary System of Trimesic and Benzenetribenzoic. *J. Phys. Chem. C* **120**, 6669 (2016).
6. **M. Šimėnas**, B. Jee, M. Hartmann, J. Banys, A. Pöpl. Adsorption and Desorption of HD on the Metal-Organic Framework Cu<sub>2.97</sub>Zn<sub>0.03</sub>(btc)<sub>2</sub> Studied by 3-Pulse ESEEM Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **119**, 28530 (2015).
7. S. Friedlander, **M. Šimėnas**, M. Kobalz, P. Eckold, O. Ovchar, A. Belous, J. Banys, H. Krautscheid, A. Pöpl. Single Crystal Electron Paramagnetic Resonance with Dielectric Resonators of Mononuclear Cu<sup>2+</sup> Ions in a Metal-Organic Framework Containing Cu<sub>2</sub> Paddle Wheel Units. *J. Phys. Chem. C* **119**, 19171 (2015).

8. **M. Šimėnas**, M. Kobalz, M. Mendt, P. Eckold, H. Krautscheid, J. Banys, A. Pöpl. Synthesis, Structure, and Electron Paramagnetic Resonance Study of a Mixed Valent Metal-Organic Framework Containing Cu<sub>2</sub> Paddle-Wheel Units. *J. Phys. Chem. C* **119**, 4898 (2015).
9. **M. Šimėnas**, A. Ibenskas, E. E. Tornau. Coronene Molecules in Hexagonal Pores of Tricarboxylic Acids: A Monte Carlo Study. *J. Phys. Chem. C* **119**, 20524 (2015).
10. Š. Svirskas, **M. Šimėnas**, J. Banys, P. Martins, S. Lanceros-Mendez. Dielectric Relaxation and Ferromagnetic Resonance in Magnetoelectric (Polyvinylidene-Fluoride)/Ferrite Composites. *J. Polym. Res.* **22**, 141 (2015).
11. **M. Šimėnas**, A. Ibenskas, E. E. Tornau. Phase transition properties of the Bell-Lavis model. *Phys. Rev. E* **90**, 042124 (2014).
12. **M. Šimėnas**, A. Ibenskas, E. E. Tornau. Effect of Lattice Coarsening and Exclusion on Phase Transition Properties of the Bell-Lavis Model. *Phase Transitions* **88**, 833 (2014).
13. A. Ibenskas, **M. Šimėnas**, E. E. Tornau. Antiferromagnetic Triangular Blume-Capel Model with Hardcore Exclusions. *Phys. Rev. E* **89**, 052144 (2014).
14. **M. Šimėnas**, E. E. Tornau. A Model of Melamine Molecules Ordering on Metal Surfaces. *J. Chem. Phys.* **141**, 054701 (2014).
15. **M. Šimėnas**, E. E. Tornau. Pin-Wheel Hexagons: A Model for Anthraquinone Ordering on Cu(111). *J. Chem. Phys.* **139**, 154711 (2013).
16. **M. Šimėnas**, A. Ibenskas, E. E. Tornau. Ordering of Triangular Molecules into the Honeycomb Phase: Estimation of Critical Temperature for Different Lattice Models of Self-Assembly. *Phase Transitions* **86**, 866877 (2013).
17. **M. Šimėnas**, R. Sobiestianskas, K. Bormanis, J. Banys, T. Ramoška. Dielectric Relaxation and Conductivity in the PbCo<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> Ceramics. *Solid State Ion.* **247**, 98101 (2013).

## 1.7 Autoriaus žodiniai pranešimai tarptautinėse mokslinėse konferencijose

1. **M. Šimėnas**, M. Gusowska, M. Maćzka, G. Völkel, A. Pöpl, J. Banys. Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy of Hybrid Metal-Formate Perovskites. *LNFK42*, 2017 spalio 4 - 6, Vilnius, Lietuva.
2. **M. Šimėnas**, M. Gusowska, M. Maćzka, G. Völkel, A. Pöpl, J. Banys. EPR of Structural Phase Transitions in Dense Metal-Organic Frameworks. *ICPYS*, 2017 gegužės 29 - June 2, Charkovas, Ukraina.
3. **M. Šimėnas**, M. Gusowska, M. Maćzka, G. Völkel, A. Pöpl, J. Banys. Electron Paramagnetic Resonance of Structural Phase Transitions in Metal-Formate Frameworks, *FMNT-2017*, 2017 balandžio 24 - 27, Tartu, Estija.
4. **M. Šimėnas**, M. Gusowska, M. Maćzka, G. Völkel, A. Pöpl, J. Banys. EPR of Structural Phase Transitions in Dense Metal-Organic Frameworks. *Modern Multifunctional Materials and Ceramics*, 2017 balandžio 19 - 20, Vilnius, Lietuva.
5. **M. Šimėnas**, M. Maćzka, A. Pöpl, J. Banys. EPR Study of Structural Phase Transition in Manganese-Doped  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  Metal-Organic Framework. *COST-TO-BE Spring Meeting 2016*, 2016 balandžio 6 - 9, Vorikas, JK.
6. **M. Šimėnas**, M. Kobalz, H. Krautscheid, J. Banys, A. Pöpl. Electron Paramagnetic Resonance Study of a Mixed Valent Metal-Organic Framework Containing  $\text{Cu}_2$  Paddle-Wheel Units. *Open Readings 2015*, 2015 kovo 24 - 27, Vilnius, Lietuva.

## 1.8 Autoriaus stendiniai pranešimai tarptautinėse mokslinėse konferencijose

1. **M. Šimėnas**, L. Macalik, K. Aidas, V. Kalendra, D. Klose, G. Jeschke, M. Maćzka, G. Völkel, J. Banys, A. Pöpl. Pulse EPR and ENDOR Study of

- Manganese Doped  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  Hybrid Perovskite. *51 RSC ESR*, 2018 balandžio 8 - 12, Londonas, JK.
2. **M. Šimėnas**, M. Gusowska, M. Maćzka, G. Völkel, A. Pöpl, J. Banys. Electron Paramagnetic Resonance of Structural Phase Transitions in Dense Perovskite Metal-Organic Frameworks. *EUROMOF17*, 2017 spalio 29 - lapkričio 1, Delftas, Nyderlandai.
  3. **M. Šimėnas**, S. Balčiūnas, J. Banys, E. E. Tornau. Methylammonium Lead Iodide - a Model for a Sequence of Structural Phase Transitions. *LNFK42*, 2017 spalio 4 - 6, Vilnius, Lithuania.
  4. **M. Šimėnas**, S. Balčiūnas, M. Gusowska, M. Maćzka, Völkel, A. Pöpl, J. Banys. Phase Transitions in Dense Perovskite Formate Frameworks: EPR and Dielectric Study. *IMF17*, 2017 rugsėjo 4 - 8, San Antonijus, JAV.
  5. **M. Šimėnas**, M. Gusowska, M. Maćzka, Völkel, A. Pöpl, J. Banys. Phase Transitions in Dense Perovskite Formate Frameworks: EPR and Dielectric Study. *EUROMAR17*, 2017 liepos 2 - 6, Varšuva, Lenkija.
  6. **M. Šimėnas**, A. Ciupa, K. Aidas, M. Maćzka, A. Pöpl, J. Banys. EPR Study of Structural Phase Transitions in Metal-Formate Frameworks. *Xth EFEPR*, 2016 rugsėjo 4 - 8, Turinas, Italija.
  7. **M. Šimėnas**, A. Ciupa, M. Maćzka, A. Pöpl, J. Banys. EPR Study of Ferroelectric Phase Transitions in Metal-Organic Frameworks Based on Perovskite Topology. *ISAF/ECAPD/PFM*, 2016 rugpjūčio 21 - 25, Darmštatas, Vokietija.
  8. **M. Šimėnas**, M. Maćzka, A. Pöpl, J. Banys. EPR Spectroscopy of Manganese-Doped Perovskite-Type  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  Metal-Organic Framework. *PACIFICHEM*, 2015 gruodžio 15 - 20, Honolulu, JAV.
  9. **M. Šimėnas**, A. Ibenskas, E. E. Tornau. A Monte Carlo Study on Coronene Influence on Self-Assembly of Tricarboxylic Acids. *FMNT-2015*, 2015 spalio 5 - 8, Vilnius, Lietuva.
  10. **M. Šimėnas**, M. Maćzka, A. Pöpl, J. Banys. EPR Spectroscopy of Manganese-Doped  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  Metal-Organic Framework:

- Ferroelectric Phase Transition. *7th Summer School of EFEP*, 2015 rugpjūčio 24 - 31, Berlynas, Vokietija.
11. **M. Šimėnas**, M. Maćzka, A. Pöpl, J. Banys. EPR Spectroscopy of Manganese-Doped Perovskite Metal Formate Framework. *EUROMAR2015*, 2015 liepos 5 - 10, Praha, Čekijos respublika.
  12. **M. Šimėnas**, M. Maćzka, A. Pöpl, J. Banys. EPR Spectroscopy of Manganese-Doped Perovskite-Type  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  Metal-Organic Framework: Order-Disorder Phase Transition. *EMF 2015*, 2015 birželio 28 - liepos 3, Portas, Portugalija.
  13. **M. Šimėnas**, A. Pöpl, M. Kobalz, H. Krautscheid, J. Banys. EPR Spectroscopy of  $[\text{Cu}(\text{I})_2\text{Cu}(\text{II})_2(\text{H}_2\text{O})_2((\text{Me}-\text{trz}-\text{mba})_2\text{thio})_2]\text{Cl}_2$  Metal-Organic Framework. *IXth EFEP*, 2014 rugsėjo 7 - 11, Marselis, Prancūzija.
  14. **M. Šimėnas**, A. Pöpl, M. Kobalz, H. Krautscheid, J. Banys. Continuous Wave EPR Spectroscopy of  $[\text{Cu}(\text{I})_2\text{Cu}(\text{II})_2(\text{H}_2\text{O})_2((\text{Me}-\text{trz}-\text{mba})_2\text{thio})_2]\text{Cl}_2$  Metal-Organic Framework. *PLU 2014*, 2014 rugpjūčio 31 - rugsėjo 4, Vroclavas, Lenkija.

## 1.9 Kiti pranešimai mokslinėse konferencijose

1. F. Gheorghiu (pristatė), C. Ciomaga, **M. Šimėnas**, M. Airimioaei, J. Banys, S. Qiao, L. Mitoseriu. Phase Modifications and Functional Properties of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-x/2}$  Diluted Magnetic Ceramics (žodinis). *Electroceramics XVI*, 2018 liepos 9 - 12, Haseltas, Belgija.
2. D. De Sloovere (pristatė), M. Safari, **M. Šimėnas**, J. Banys, M. K. Van Bael, A. Hardy. Solution Gel Synthesis of a Novel Sodium Titanate/Carbon Composite for Sodium Ion Battery Anodes (stendinis). *EMRS-Spring 2018*, 2018 birželio 18 - 22, Strasbūras, Prancūzija.
3. **M. Šimėnas**, L. Macalik, K. Aidas, V. Kalendra, D. Klose, G. Jeschke, M. Maćzka, G. Völkel, A. Pöpl, J. Banys (pristatė). Pulse EPR and ENDOR Study of Manganese Doped  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  Hybrid Perovskite (kviestinis, žodinis). *RCBJSF*, 2018 gegužės 14 - 18, Sankt Peterburgas, Rusija.

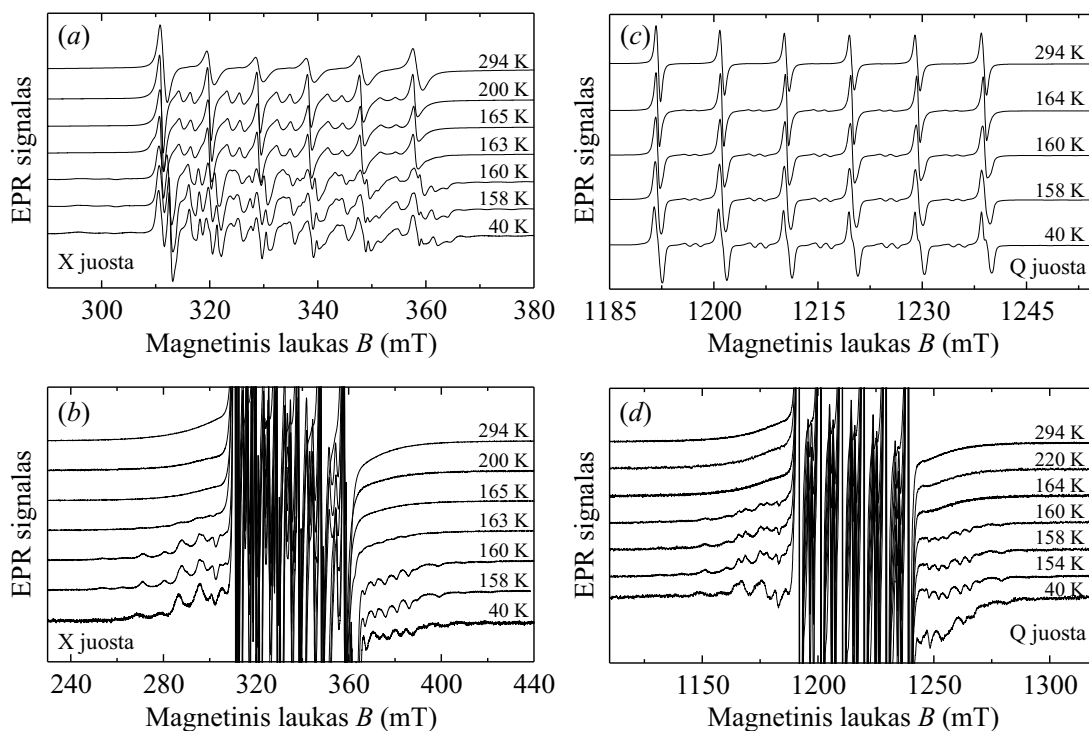
4. **M. Šimėnas**, R. Matsuda, S. Kitagawa, A. Pöpl, J. Banys (pristatė). EPR Study of Guest Molecule-Influenced Magnetism in Kagome Metal-Organic Framework (stendinis). *EUROMAR17*, 2017 liepos 2 - 6, Varšuva, Lenkija.
5. R. Babkin (pristatė), **M. Šimėnas**, A. Pöpl, J. Banys, Y. Pashkevich, D. E. L. Vieira, A. Salak. Electron Paramagnetic Resonance Studies of Cobalt-Based Layered Double Hydroxides (žodinis). *ICPYS*, 2017 gegužės 29 - June 2, Charkovas, Ukraina.
6. **M. Šimėnas**, A. Ciupa, K. Aidias, M. Maćzka, A. Pöpl, J. Banys (pristatė). EPR of Structural Phase Transitions in Formate Metal-Organic Frameworks (stendinis). *LUP 2016*, 2016 rugsėjo 5 - 9, Palanga, Lietuva.
7. **M. Šimėnas**, S. Balčiūnas, M. Maćzka, J. Banys, E. E. Tornau (pristatė). Structural Potts-type Phase Transition in Perovskite Metal-Formate Frameworks: Effect of Dipolar Interactions (kviestinis, žodinis). *LUP 2016*, 2016 rugsėjo 5 - 9, Palanga, Lietuva.
8. V. Kalendra (pristatė), **M. Šimėnas**, F. Gheorghiu, C. Ciomaga, N. Horchidan, L. Mitoseriu, J. Banys. Functional Properties of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics: the Influence of Iron Addition (stendinis). *LUP 2016*, 2016 rugsėjo 5 - 9, Palanga, Lietuva.
9. L. P. Curecheriu (pristatė), C. Ciomaga, N. Horchidan, **M. Šimėnas**, L. Mitoseriu. Effect of Fe Doped in the Ferroelectric-Relaxor Crossover in BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> Ceramics (stendinis). *ISAF/ECAPD/PFM*, 2016 rugpjūčio 21 - 25, Darmštatas, Vokietija.
10. **M. Šimėnas**, A. Ciupa, K. Aidias, M. Maćzka, A. Pöpl, J. Banys (pristatė). EPR of Structural Phase Transitions in Formate Metal-Organic Frameworks (stendinis). *EUROMAR16*, 2016 liepos 3 - 7, Orhusas, Danija.
11. **M. Šimėnas**, M. Maćzka, Pöpl, J. Banys (pristatė). EPR Spectroscopy of Manganese-Doped Perovskite-Type Metal-Organic Framework (stendinis). *DyProSoXXXV*, 2015 rugsėjo 13 - 17, Miunchenas, Vokietija.
12. **M. Šimėnas**, A. Ibenskas, E. E. Tornau (pristatė). Phase Transitions in Antiferromagnetic Triangular Bell-Lavis and Blume-Capel Models (kviestinis, žodinis). *PLU 2014*, 2014 rugpjūčio 31 - rugsėjo 4, Vroclavas, Lenkija.



## 2 Pagrindiniai rezultatai

### 2.1 DMAZn karkaso EPR spektroskopija

Manganu praturtinto DMAZn karkaso (**DMAZn:Mn**) nuolatinės veikos EPR spektrai X ir Q dažnių juostose pateikti 1 pav. Spektuose matomas tipinis  $\text{Mn}^{2+}$  jonų (elektrono sukiny  $S = \frac{5}{2}$ ) signalas, kuriame dominuoja šešios hipersmulkiosios sandaros linijos iš smulkiojo suskilimo centrinių šuolių [14, 16]. Aukštos temperatūros (netvarkioje) fazėje ( $T > 163$  K) išorinės linijos yra susiliejusios dėl ženklaus išplatėjimo, tačiau fazinio virsmo taške ( $T_0 = 163$  K) šis išplatėjimas išnyksta. Drastiškas EPR spektro pokytis rodo, kad  $\text{Mn}^{2+}$  jonai yra itin jautrūs faziniam **DMAZn:Mn** junginio virsmui.



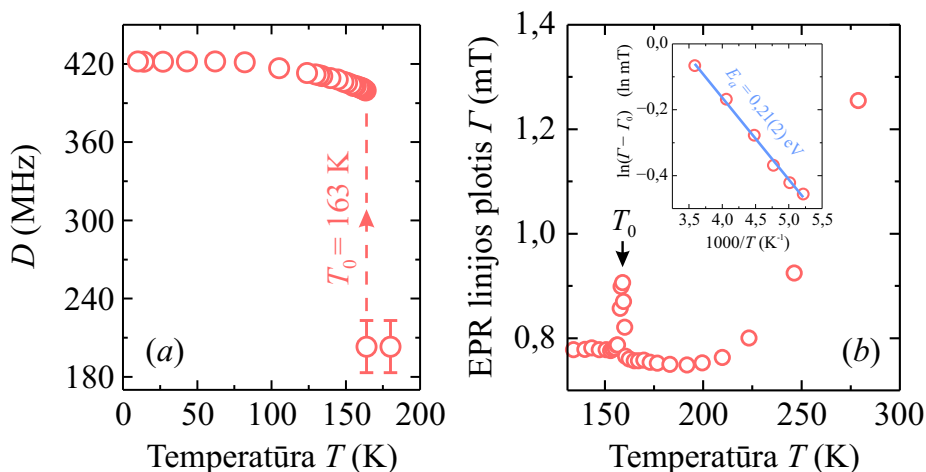
1 pav. **DMAZn:Mn** karkaso miltelių (a), (b) X ir (c), (d) Q dažnių juostų nuolatinės veikos EPR spektrų temperatūrinė priklausomybė. Išryškintos (a), (c) centrinės ir (b), (d) išorinės smulkiosios sandaros linijos.

Išorinių linijų išplatėjimo prigimtis aukštos temperatūros fazėje yra platus nulinio lauko suskilimo parametrų pasiskirstymas [17]. Fazinio virsmo temperatūroje šio

pasiskirstymo plotis tampa artimas nuliui. Tokią sistemą elgseną galima paaikinti  $\text{DMA}^+$  katijonų šokinėjimu tarp trijų pozicijų aukštos temperatūros fazėje. Šis dinaminis procesas per vandenilinius ryšius nuolat deformuoja  $\text{MnO}_6$  oktaedrus, todėl vienu metu sistemoje egzistuoja daugybė  $\text{Mn}^{2+}$  centrų su skirtinga aplinka. Žemos temperatūros (tvarkioje) fazėje  $\text{DMA}^+$  katijonų šokinėjimas sustoja bei nusistovi tolimoji tvarka. Šiuo atveju visi  $\text{MnO}_6$  oktaedrai yra vienodai deformuoti, todėl visi  $\text{Mn}^{2+}$  centrai aprašomi tais pačiais sukininio hamiltoniano parametrais.

Modeliuojant tvarkios fazės spektrus buvo nustatyta, jog  $\text{Mn}^{2+}$  jonų  $\text{DMAZn}$  kristale  $g$ -faktorius yra 2,00053(5), o hipersmulkiosios sąveikos konstanta  $A_{\text{iso}} = -264(1)$  MHz. Šios parametrų vertės yra tipinės Mn–O koordinaciniam ryšiui [14, 18], o tai patvirtina  $\text{MnO}_6$  oktaedrų susidarymą šiame junginyje.

Nustatyta ašinio smulkiosios sandaros  $D$  parametro priklausomybė nuo temperatūros pateikta 2a pav. Šuoliškas šio parametro padidėjimas fazinio virsmo taške  $T_0 = 163$  K rodo stiprų pirmos rūšies virsmą, kurio metu stipriai deformuojami  $\text{MnO}_6$  oktaedrai.

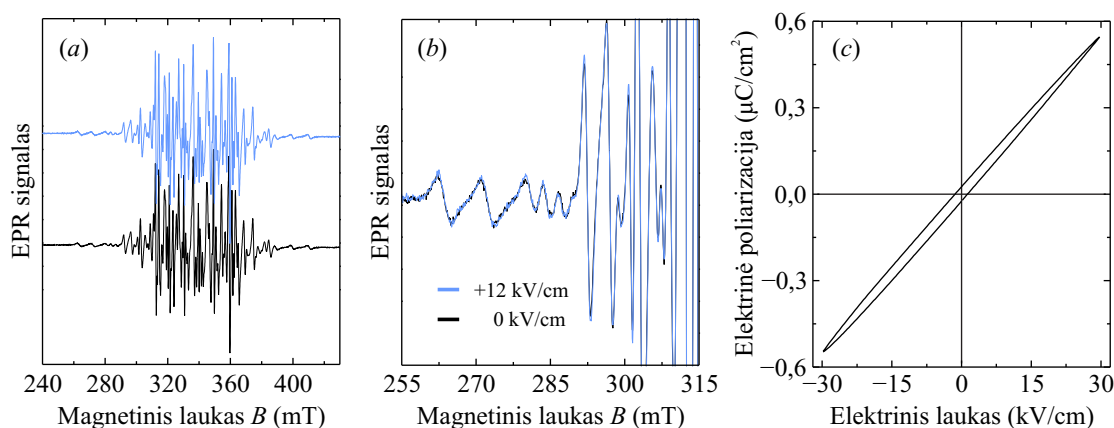


2 pav.  $\text{Mn}^{2+}$  jonų  $\text{DMAZn:Mn}$  karkase temperatūrinė (a)  $D$  parametro bei (b) nuolatinės veikos EPR linijos pločio priklausomybė. Intarpe pateikta linijos pločio logaritmo netvarkioje fazėje priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros.

$\text{Mn}^{2+}$  jonų nuolatinės veikos centrinių EPR linijų pločio priklausomybė nuo temperatūros pateikia 2b pav. Fazinio virsmo taške stebimas ryškus maksimumas dėl tvarkos parametro fluktuacijų [15, 19–21]. Netvarkios fazės linijos pločio tempera-

tūrinė priklausomybė buvo aproksimuota Arenijaus lygtimi su aktyvacijos energija 0,21(2) eV (intarpas 2b pav.). Ši vertė gerai sutampa su aktyvacijos energija nustatyta kitais eksperimentiniais metodais (žr. pagrindinę disertacijos dalį) ir yra priskiriama DMA<sup>+</sup> katijonų šokinėjimui tarp trijų pozicijų [22, 23]. Šis rezultatas patvirtina, kad Mn<sup>2+</sup> jonai yra veikiami šio judėjimo per vandenilinius N–H···O ryšius tarp DMA<sup>+</sup> katijonų ir metalo-formiato karkaso.

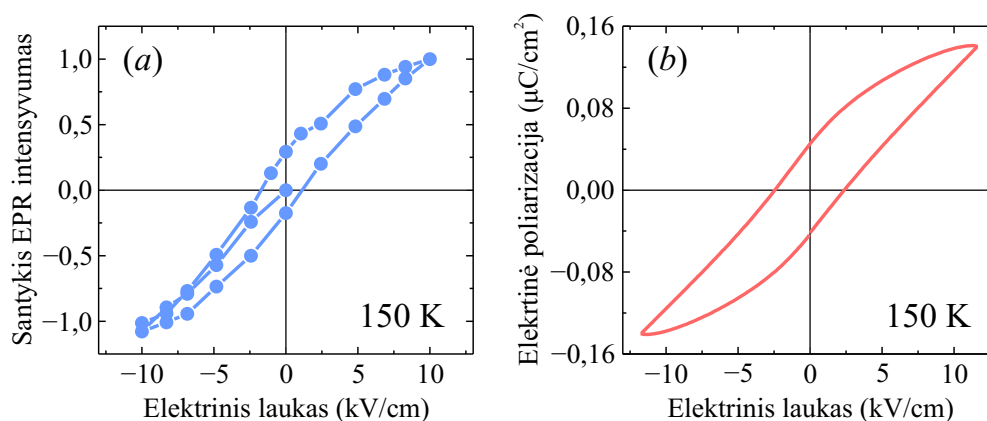
**DMAZn:Mn** kristalo nuolatinės veikos EPR eksperimentai atskleidė šešis skirtingai orientuotus MnO<sub>6</sub> oktaedrus tvarkioje fazėje (žr. pagrindinę disertacijos dalį). Tai patvirtina DMAZn junginio kristalinių dvynių struktūrinį modelį, pasiūlytą remiantis Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimais [24]. Siekiant patikrinti ar šie kristaliniai dvyniai yra feroelektriniai domenai, buvo pagamintas bandinių laikiklis EPR eksperimentams su tuo pačiu metu kristalą veikiančiu išoriniu elektriniu lauku. Atsitiktinai orientuoto **DMAZn:Mn** kristalo EPR spektrai su ir be išorinio elektrinio lauko pavaizduoti 3a ir b pav. Skirtumų tarp spektrų nebuvo pastebėta, o tai rodo, kad kristaliniai dvyniai nereaguoja į išorinį elektrinį lauką. DMAZn kristalo elektrinės poliarizacijos matavimai taip pat nerodo tipinės feroelektrinės histerezės kilpos (3c pav.). Šie eksperimentiniai rezultatai kelia rimtų abejonių dėl DMAZn junginio žemos temperatūros fazės feroelektrinės prigimties.



3 pav. (a), (b) Mn<sup>2+</sup> jonų **DMAZn:Mn** kristale X dažnių juostos nuolatinės veikos EPR spektrai, pamatuoti 130 K temperatūroje su ir be išorinio elektrinio lauko. (c) **DMAZn** kristalo elektrinės poliarizacijos priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko. Matavimas atliktas išilgai [012] krypties 145 K temperatūroje.

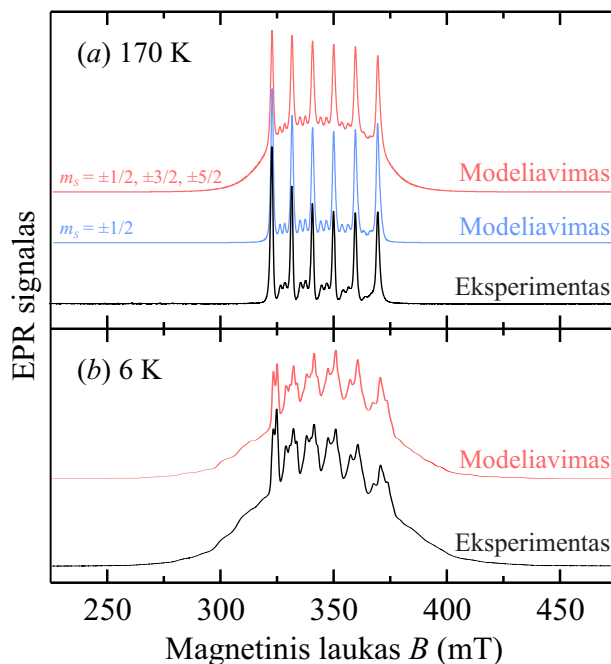
Tokie patys EPR bei elektrinės poliarizacijos eksperimentai buvo atlikti ir su Mn<sup>2+</sup> jonais praturtintu AmZn kristalu (**AmZn:Mn**), kuris yra feroelektrikas

[25]. Nuolatinės veikos EPR spektre stebima aiški ir atsikartojanti linijų intensyvumo (domenų tūrių) priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko (žr. pagrindinę disertacijos dalį). Nustatyta EPR linijų santykinio intensyvumo priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprumo pateikta 4a pav. Ši priklausomybė yra tipinė feroelektrinė histerezė, kuri idealiai sutampa su **AmZn:Mn** kristalo elektrinės poliarizacijos matavimais (4b pav). Taigi šis EPR eksperimentas su išoriniu elektriniu lauku nepriklausomai patvirtinto feroelektrinę tvarkingos AmZn karkaso fazės prigimtį. Tokie eksperimentai yra itin patrauklūs, nes jų metu nepasireiškia nepageidaujamas elektrinio laidumo indėlis, kuris dažnai apsunkina elektrinės poliarizacijos matavimus.



4 pav. (a)  $\text{Mn}^{2+}$  jonų **AmZn:Mn** kristale nuolatinės veikos EPR signalo intensyvumo priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko. (b) **AmZn:Mn** kristalo elektrinės poliarizacijos priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko. Eksperimentai atlikti išilgai kristalinės c ašies 150 K temperatūroje.

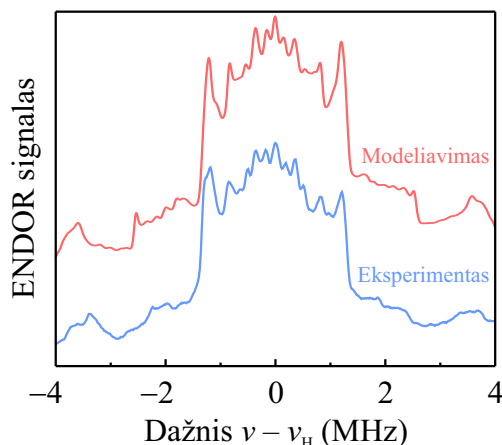
**DMAZn:Mn** karkaso miltelių aukštos bei žemos temperatūros fazių impulsiniai EPR spektrai pateikti 5 pav. Pastarasis spektras buvo sumodeliuotas naudojant sukininio hamiltoniano parametrus, nustatytus iš nuolatinės veikos EPR eksperimentų. Puikus spektrų sutapimas rodo, kad  $\text{Mn}^{2+}$  jonai yra tolygiai pasiskirstę DMAZn kristale. Netvarkios fazės spektro modeliavimas atskleidė, kad jį sudaro tik centrinės smulkiosios sandaros EPR linijos. Tai rodo, kad išoriniai šuoliai turi daug spartesnę relaksaciją dėl  $\text{DMA}^+$  katijonų šokinėjimo, kuris sukelia  $\text{Mn}^{2+}$  centrų energijos lygmenų fluktuacijas. Šis ypatingas reiškinys vadinamas laikiniu nulinio lauko suskilimu ir iki tol buvo stebėtas tik užšaldytame  $\text{Gd}^{3+}$  jonų turinčiame tirpale [26].



5 pav. **DMAZn:Mn** karkaso miltelių X dažnių juostos impulsinis EPR spektras (a) 170 K bei (b) 6 K temperatūroje. Aukštos temperatūros fazės spektro modeliavimas atliktas įtraukiant visus bei tik centrinius smulkiosios sandaros EPR šuolius.

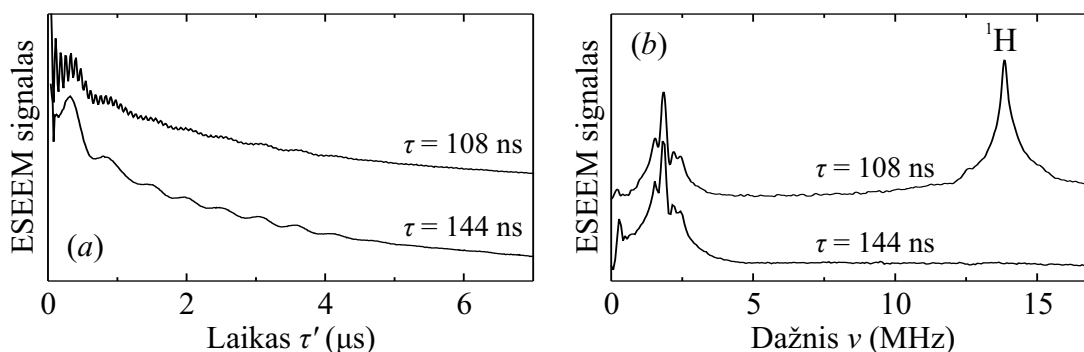
Siekiant nustatyti itin silpnas sąveikas tarp  $\text{Mn}^{2+}$  jonų bei nuo jų nutolusių protonų buvo atlikti impulsiniai ENDOR eksperimentai. 6 pav. pateiktas **DMAZn:Mn** karkaso tvarkios fazės protonų ENDOR spektras, kuriame stebimi megahercų eilės suskilimai dėl hipersmulkiosios sąveikos tarp protonų ir nesuporuotų elektronų. Eksperimentinis spektras buvo sumodeliuotas remiantis šios sąveikos tenzoriais, apskaičiuotais naudojant tankio funkcionalo metodą ir DMAMn kristalinę struktūrą (žr. pagrindinę disertacijos dalį). Puikus teorinio ir eksperimentinio spektrų sutapimas patvirtina  $\text{MnO}_6$  oktaedrų susiformavimą DMAZn karkase bei protonų padėtis šio junginio struktūriniame modelyje [27]. Svarbu pažymėti, kad šias padėtis yra itin sunku nustatyti Rentgeno spindulių difrakcijos metodais.

Silpnos hipersmulkiosios sąveikos tarp nesuporuotų elektronų ir nutolusių branduolių taip pat gali būti nustatytos naudojant ESEEM spektroskopiją. **DMAZn:Mn** junginio žemos temperatūros fazės trijų impulsų ESEEM eksperimento rezultatai pateikti 7 pav. Laikinėje sukiniio aido intensyvumo priklausomybėje stebima aukšto ir žemo dažnių moduliacija. Po Furjė transformacijos



6 pav. **DMAZn:Mn** karkaso X dažnių juostos protonų ENDOR spektras. Teorinis spektro modeliavimas atliktas naudojant hipersmulkiosios sąveikos tarp  $\text{Mn}^{2+}$  jonų bei protonų tenzorius, apskaičiuotus tankio funkcionalo metodu.

gautame spektre matoma linija ties protonų Larmoro dažniu. Šio signalo plotis yra apie 3 MHz, o tai puikiai sutampa su hipersmulkiųjų sąveikų parametrais stebėtais ENDOR eksperimente.

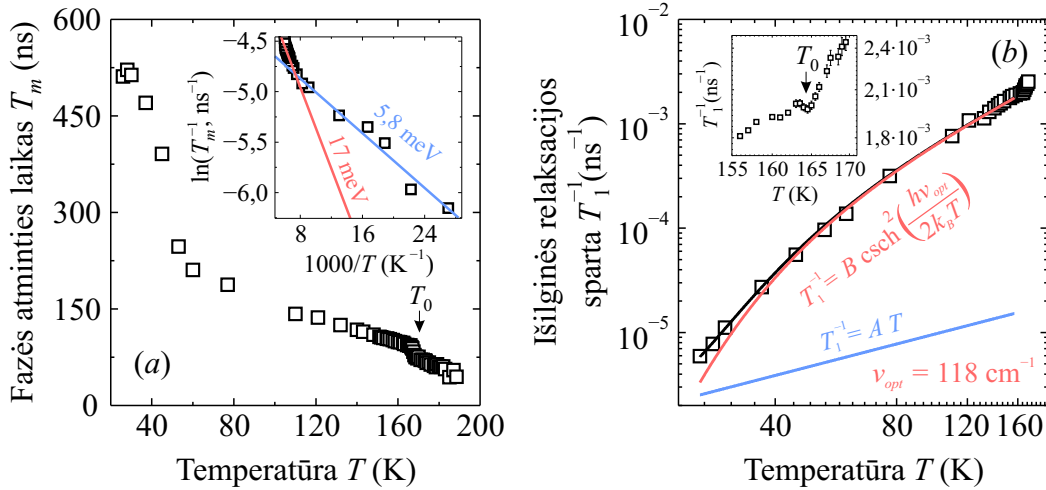


7 pav. **DMAZn:Mn** karkaso trijų impulsų ESEEM eksperimentas X dažnio juostoje. (a) Laikinis ir (b) dažninis signalai. Matavimai atlikti ties 10 K temperatūra ir 325 mT magnetiniu lauku. Eksperimentams naudoti  $\tau = 108$  ir 144 ns tarpimpulsiniai uždelsimai. Protonų linija pažymėta spektre.

ESEEM spektre taip pat stebimos žemo dažnio signalas, kurio maksimumas yra ties 1,85 MHz. Identiškas spektras buvo gautas atliekant eksperimentus X, Q ir W dažnių juostose, o tai rodo, kad jis nepriklauso nuo išorinio magnetinio lauko (žr. pagrindinę disertacijos dalį). Tokia situacija yra unikali ir iki šiol nebuvo stebėta ESEEM spektroskopijoje. Šis signalas pradeda mažėti pasiekus 40 K ir visiškai išnyksta aukščiau 70 K. Tokia elgsena sufleruoja, kad šio signalo prigimtis

yra susijusi su  $\text{DMA}^+$  katijono metilo grupių dinamika.

$\text{Mn}^{2+}$  centrų **DMAZn:Mn** karkase fazės atminties (skersinės)  $T_m$  bei išilginės  $T_1$  relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės pateiktos 8 pav. Fazės atminties relaksacija spartėja didėjant temperatūrai dėl intensyvėjančių lokalių vidinių laukų fluktuacijų. Žemos temperatūros fazės eksperimentiniai taškai buvo aproksimuoti dviem Arenijaus lygtimis, kurių aktyvacijos energijos yra 17(1) ir 5,8(4) meV. Tokios energijų vertės yra tipinės metilo grupių protonų tuneliavimui [28]. Šie procesai taip pat gali būti siejami su ypatingu žemo dažnio ESEEM signalu (7 pav.). Fazinio virsmo taške yra stebima fazės atminties relaksacijos anomalija, kuri sutampa su nuolatinės veikos EPR linijos pločio eksperimentais (žr. 2b pav.).

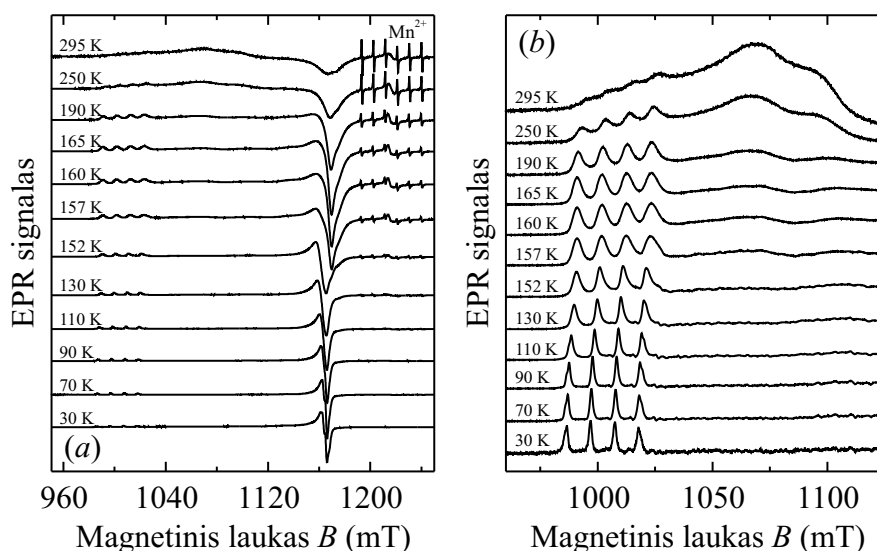


8 pav.  $\text{Mn}^{2+}$  centrų **DMAZn:Mn** karkase (a) fazės atminties relaksacijos bei (b) išilginės relaksacijos spartos temperatūrinės priklausomybės. Eksperimentiniai taškai (b) aproksimuoti relaksacijos modeliu, kuris įtraukia sukinių sąveiką su akustiniais ir optiniais gardelės fononais. Intarpas (a) rodo  $T_m$  relaksacijos taškų aproksimaciją dviem Arenijaus lygtimis. Intarpe (b) pateikta išilginės relaksacijos spartos priklausomybė nuo temperatūros arti fazinio virsmo taško. Matavimai atlikti X dažnio juostoje esant 325 mT išoriniam magnetiniam laukui.

Temperatūrinė  $\text{Mn}^{2+}$  jonų išilginės relaksacijos spartos priklausomybė buvo aproksimuota elektronų sukinių sąveika su akustiniais ir optiniais gardelės fononais (8b pav.). Nustatytas optinių fononų, kurie sukelia  $T_1$  relaksaciją, dažnis yra  $118(10) \text{ cm}^{-1}$ . Ši vertė patenka į formiato karkasų metalo-deguonies oktaedrų virpėjimo dažnių diapazoną, nustatytą virpesine spektroskopija [29] bei apskaičiuotą

molekulinės dinamikos metodais [30]. Išilginės relaksacijos spartos priklausomybė arti fazinio virsmo yra matoma 8b pav. intarpe.  $T_0$  taške yra stebimas nedidelis spartos sumažėjimas dėl optinės modos sąveikos su relaksacine fazinio virsmo moda, kuri virsmo taške ženkliai sulėtėja. Tokia relaksacijos elgsena yra būdinga feroelektrikams [31–33] bei jiems giminingoms [34] medžiagoms.

Vietoj  $\text{Mn}^{2+}$  jonų junginiai yra dažnai praturtinami ir kitais paramagnetiniais pereinamaisiais metalais, kurie gali suteikti papildomos informacijos apie medžiagą. Dėl šios priežasties DMAZn karkasas buvo legiruotas itin žema  $\text{Cu}^{2+}$  jonų (elektrono sukinys  $S = \frac{1}{2}$ ) koncentracija (**DMAZn:Cu**). Šio junginio nuolatinės veikos Q dažnio juostos spektro temperatūrinė priklausomybė pateikta 9 pav. Aukštos temperatūros fazės spektre stebimi du signalai. Pirmasis iš jų yra tipinis  $\text{Cu}^{2+}$  jonų spektras su išskirta hipersmulkiąja sandara  $g_{zz}$  (mažų laukų) srityje. Šio spektro sukulinio hamiltoniano parametrai atitinka ašinę pailgą simetriją [35, 36], kuri yra būdinga DMAcU junginio  $\text{CuO}_6$  oktaedrams [37]. Tai rodo, kad vario jonai DMAZn gardelėje pakeitė cinką ir suformavo  $\text{CuO}_6$  oktaedrus. Šio signalo linijos pločio priklausomybė nuo temperatūros buvo aproksimuota Areniajus lygtimi su 0,16(1) eV aktyvacijos energija (žr. pagrindinę disertacijos dalį), kuri yra artima  $\text{DMA}^+$  katijonų šokinėjimo aktyvacijos energijai, nustatytai iš **DMAZn:Mn** karkaso EPR linijos pločio analizės (2b pav.).

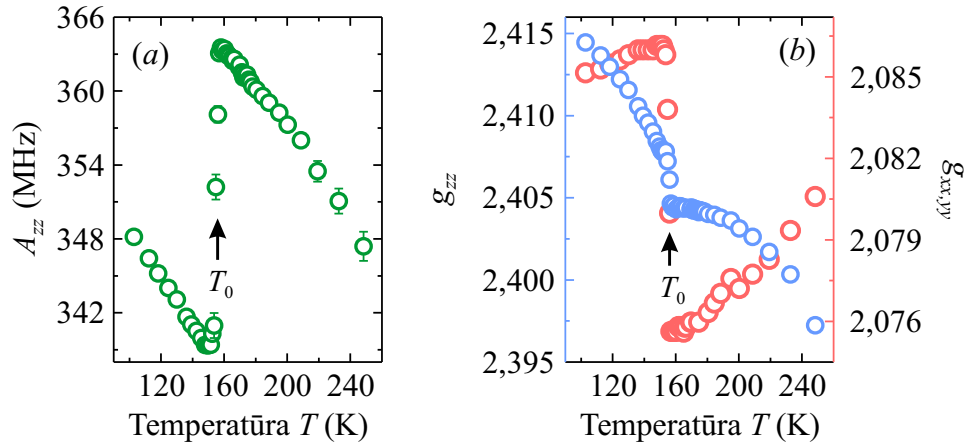


9 pav. (a) **DMAZn:Cu** karkaso miltelių Q dažnio juostos nuolatinės veikos EPR spektrų temperatūrinė priklausomybė. Išdidinta  $g_{zz}$  spektrinė sritis pateikta (b).



Antrasis **DMAZn:Cu** spektre stebimas signalas yra plati linija, kurios maksimumas yra ties 1060 mT. Šios linijos intensyvumas gęsta mažėjant temperatūrai, o tvarkioje fazėje ji yra visai nestebima. Šios linijos prigimtis yra kombinuotas  $\text{Cu}^{2+}$  jonų dinaminio Jano-Telerio [38] bei  $\text{DMA}^+$  katijonų judėjimo efektas, kuris suvidurkina anizotropinį vario spektrą į vieną platų rezonansą (žr. pagrindinę disertacijos dalį).

$\text{Cu}^{2+}$  centrų **DMAZn:Cu** karkase sukininio hamiltoniano parametrų priklausomybė nuo temperatūros pateikta 10 pav. Šuoliškas hipersmulkiosios sąveikos bei  $g$ -tenzoriaus pakitimas  $T_0$  taške rodo stiprų pirmos rūšies fazinį virsmą. Šis rezultatas patvirtina nuolatinės veikos **DMAZn:Mn** karkaso EPR eksperimentus (žr. 2 pav.). Svarbu paminėti, kad šių parametrų priklausomybė toli nuo fazinio virsmo aplinkos yra charakteringa  $\text{Cu}^{2+}$  centrų dinaminiam Jano-Telerio efektui [39].

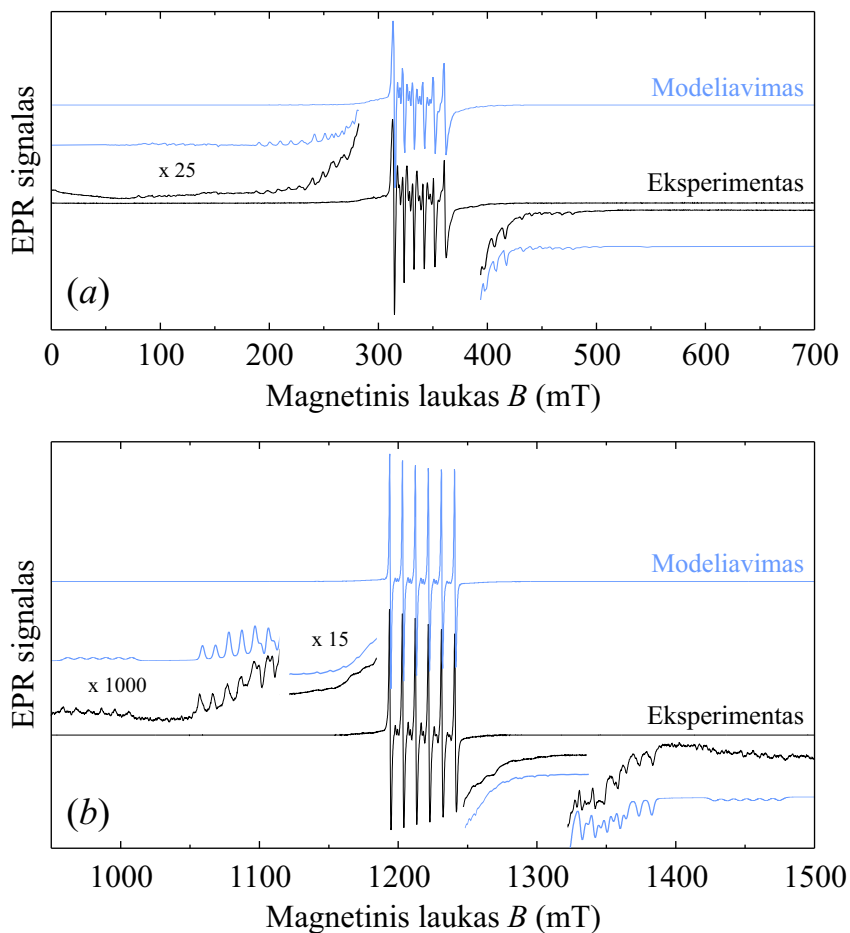


10 pav.  $\text{Cu}^{2+}$  jonų **DMAZn:Cu** karkase sukininio hamiltoniano parametrų temperatūrinė priklausomybė.

## 2.2 MHyZn karkaso EPR spektroskopija

$\text{Mn}^{2+}$  jonais praturtinto MHyZn karkaso (**MHyZn:Mn**) žemos temperatūros fazės nuolatinės veikos EPR spektrai X ir Q dažnių juostose pateikti 11 pav. Spektruose dominuoja hipersmulkusis smulkiosios sandaros centrinio rezonanso suskiliimas. Modeliuojant spektrus buvo nustatyti  $\text{Mn}^{2+}$  centrų  $g$ -faktoriai bei izotropinė hipersmulkiosios sąveikos konstanta:  $g = 2,0002(2)$ ,  $A_{\text{iso}} = -262(1)$  MHz.

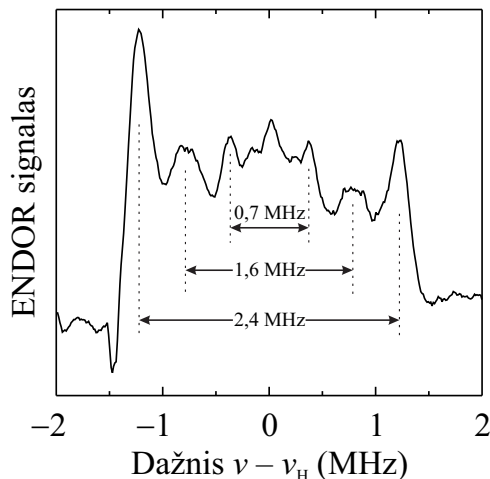
Šios vertės yra tipinės Mn–O koordinaciniam ryšiui, o tai rodo, kad  $\text{Mn}^{2+}$  jonai MHyZn karkase pakaitė cinką bei suformavo  $\text{MnO}_6$  oktaedrus [14, 18]. Šio junginio nuolatinės veikos EPR spektrai nežymiai priklauso nuo temperatūros, todėl tolimesniems tyrimams buvo pasitelkti impulsiniai EPR ir ENDOR eksperimentai.



11 pav. **MHyZn:Mn** karkaso miltelių nuolatinės veikos EPR spektras (a) X ir (b) Q dažnių juostose. Matavimai atlikti 140 K temperatūroje.

**MHyZn:Mn** karkaso tvarkios fazės impulsinis protonų ENDOR spektras pavaizduotas 12 pav. Dėl sąveikos tarp nesuporuotų elektronų ir protonų spektre stebimi trys ryškūs hipersmulkiosios sąveikos suskilimai, kurie atitinka  $A_{\perp}^{\text{H}} = 2,43, 1,5$  ir  $0,73$  MHz. Iš šių parametrų nustatyti atstumai tarp  $\text{Mn}^{2+}$  centrų ir protonų yra  $3,18, 3,7$  ir  $4,76$  Å. Trumpiausias atstumas buvo priskirtas formiato grupės protonams. Struktūriniame MHyZn karkaso modelyje [40] šis atstumas yra tarp  $3,02$  ir  $3,14$  Å.  $3,7$  Å atstumas atitinka protoną iš  $\text{MHy}^+$  katijono amino grupės. Ilgiausias atstumas taip pat gali būti priskirtas šiam katijonui. Geras sutapimas

tarp ENDOR ir Rentgeno spindulių difrakcijos eksperimentų patvirtina  $\text{MnO}_6$  oktaedrų susiformavimą  $\text{MHyZn}$  karkase bei struktūrinį šio junginio modelį [40].

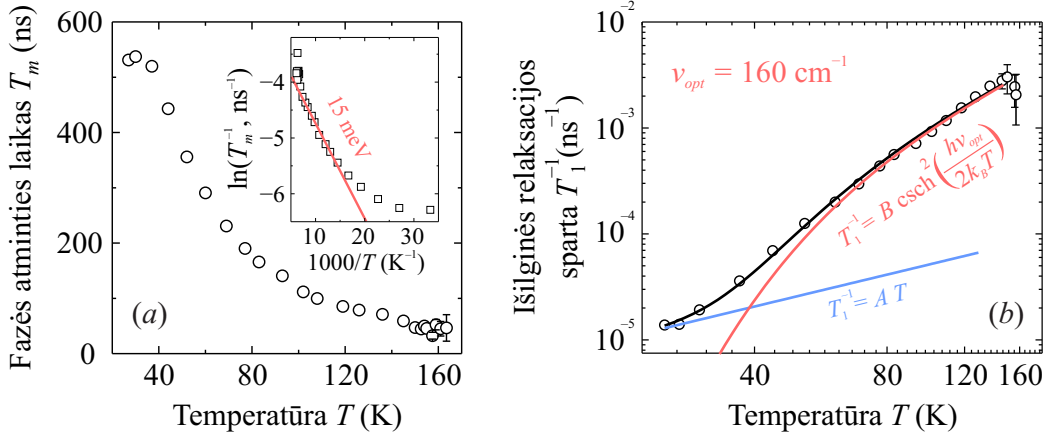


12 pav.  $\text{MHyZn:Mn}$  karkaso X dažnių juostos protonų ENDOR spektras.

$\text{Mn}^{2+}$  jonų fazės atminties  $T_m$  relaksacijos laiko temperatūrinė priklausomybė pateikta 13a pav. Kaip ir  $\text{DMAZn:Mn}$  atveju, relaksacija  $\text{MHyZn:Mn}$  junginyje spartėja didėjant temperatūrai. Matavimai buvo atlikti tik tvarkioje fazėje dėl per trumpo relaksacijos laiko. Eksperimentiniai taškai buvo aproksimuoti Arenijaus lygtimi su 15(1) meV aktyvacijos energija, kuri yra artima tipinėms metilo grupių protonų tuneliavimo energijoms [28]. Nustatyta vertė taip pat gerai sutampa su  $\text{DMAZn:Mn}$  karkaso aktyvacijos energijoms (žr. 8a pav.).

$\text{Mn}^{2+}$  centrų išilginės  $T_1$  relaksacijos laiko kitimas nuo temperatūros pavaizduotas 13b pav. Eksperimentiniai duomenys buvo aproksimuoti elektronų sukinių sąveika su akustiniais ir optiniais gardelės fononais. Nustatytas 160(10)  $\text{cm}^{-1}$  optinių fononų modos dažnis gerai sutampa su virpesinės spektroskopijos matavimais (žr. pagrindinę disertacijos dalį). Ši fononų dažnių sritis atitinka metalo-deguonies oktaedrų virpėjimą [30], kuris ir sukelia išilginę  $\text{Mn}^{2+}$  sukinių relaksaciją. Kaip ir  $\text{DMAZn:Mn}$  atveju, artėjant link fazinio virsmo taško stebimas  $T_1$  laiko ilgėjimas dėl optinių fononų sąveikos su relaksacine fazinio virsmo moda [31–33].

$\text{MHyZn}$  karkasas taip pat buvo praturtintas itin žema paramagnetinių  $\text{Cu}^{2+}$  jonų koncentracija ( $\text{MHyZn:Cu}$ ). Šio junginio nuolatinės veikos EPR spektras pasižymi tokiais pačiais bruožais kaip ir  $\text{DMAZn:Cu}$  atveju. Aukštos temperatūros fazėje stebimas tipinis  $\text{Cu}^{2+}$  signalas bei plati linija, kurios intensyvumas gęsta



13 pav.  $\text{Mn}^{2+}$  centrų **MHyZn:Mn** karkase (a) fazės atminties relaksacijos bei (b) išilginės relaksacijos spartos temperatūrinės priklausomybės. Eksperimentiniai taškai (b) aproksimuoti relaksacijos modeliu, kuris apima sukinių sąveiką su akustiniais ir optiniais gardelės fononais. Intarpas (a) rodo eksperimentinių  $T_m$  relaksacijos taškų aproksimaciją Arenijaus lygtimi. Matavimai atlikti X dažnio juostoje esant 325 mT išoriniam magnetiniam laukui.

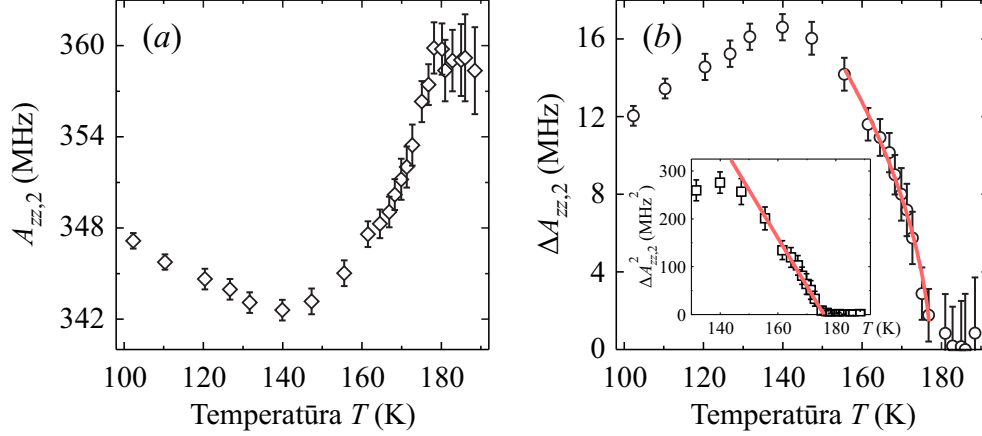
mažėjant temperatūrai (žr. pagrindinę disertacijos dalį). Šios linijos prigimtis yra kombinuotas  $\text{MHy}^+$  katijonų judėjimas ir  $\text{Cu}^{2+}$  centrų dinaminis Jano-Telerio efektas [38].

$\text{Cu}^{2+}$  jonų hipersmulkiosios sąveikos parametro  $A_{zz,2}$  priklausomybė nuo temperatūros yra pateikta 14a pav. Šio dydžio mažėjimas fazinio virsmo taške yra daug nuožulnesnis lyginant su **DMAZn:Cu** karkaso analogiško parametro priklausomybe (žr. 10a pav.). Anomali  $A_{zz,2}$  parametro dedamoji (žr. 14b pav.) buvo aproksimuota lygtimi, nusakančia pirmos rūšies fazinio virsmo tvarkos parametro temperatūrinę priklausomybę [41]:

$$\eta_0^2 = -\frac{\beta}{2\gamma} \left[ 1 \mp \left( 1 - \frac{4\alpha(T - T_c)\gamma}{\beta^2} \right)^{1/2} \right]. \quad (1)$$

Čia  $\alpha, \gamma > 0$  ir  $\beta < 0$  yra sistemą apibūdinantys parametrai. Nustatyta maksimali temperatūrinė tvarkos parametro histerezė yra  $\beta^2/4\alpha\gamma = 0,3$  K. Tokia maža vertė rodo silpną pirmos rūšies fazinį virsmą artimą trikritinei ribai, kur  $\beta \rightarrow 0$ . Šioje riboje  $\Delta A_{zz,2}$  parametro kvadratas turi tiesiškai priklausyti nuo temperatūros. Būtent tokia priklausomybė ir stebima **DMAZn:Cu** junginiui (žr. intarpą 14b). Trikritisinis MHyZn karkaso taškas yra ypatingas, nes jis stebimas atmosferos slėgio

sąlygomis. Įprastai ši riba yra pasiekama tik stipriai slegiant ar tempiant kristalą [3, 42]. Dėl šios priežasties MHyZn gali būti tinkamas kandidatas platesniems šio reiškinių tyrimams.

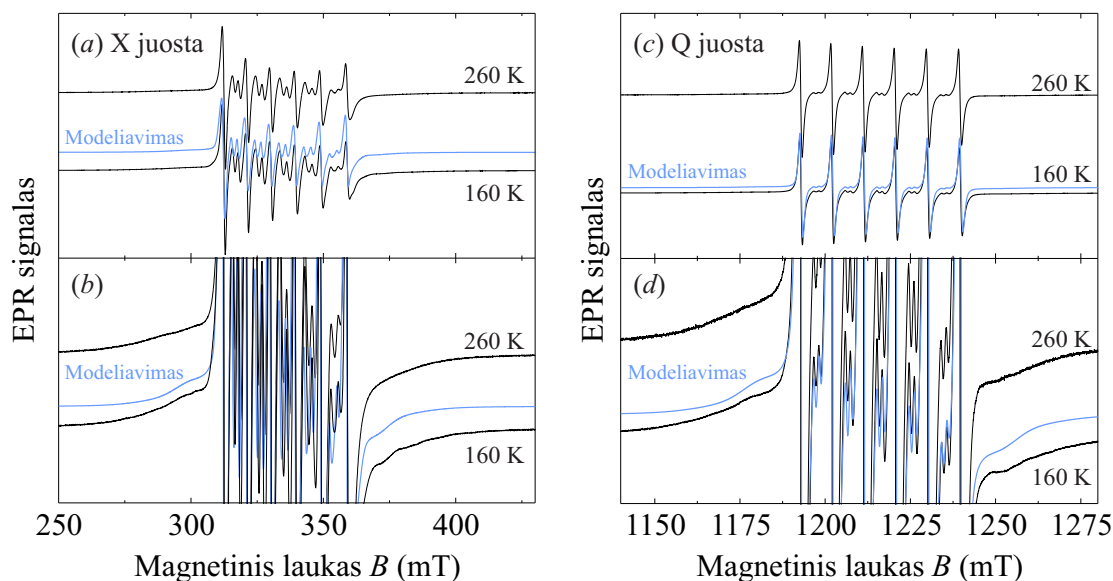


14 pav. **MHyZn:Cu** karkaso  $\text{Cu}^{2+}$  jonų (a)  $A_{zz,2}$  ir (b)  $\Delta A_{zz,2}$  parametrų temperatūrinė priklausomybė.

### 2.3 BnZn karkaso EPR spektroskopija

$\text{Mn}^{2+}$  jonais praturtinto BnZn karkaso (**BnZn:Mn**) aukštos ir žemos temperatūros fazių nuolatinės veikos EPR spektrai pateikti 15 pav. Kaip ir **DMAZn:Mn** bei **MHyZn:Mn** atvejais, spektruose dominuoja hipersmulkiosios sąveikos linijos iš centrinio smulkiosios sandaros šuolio. Išorinės linijos yra susiliejusios abiejose fazėse dėl didelio nulinio lauko suskilimo parametrų pasiskirstymo, kuris rodo skirtingas  $\text{Mn}^{2+}$  jonų aplinkas. Žemos temperatūros fazėje  $\text{Bn}^{2+}$  katijonų judėjimas yra sustojęs, tačiau Rentgeno spindulių difrakcijos eksperimentuose stebimi keli skirtingai deformuoti metalo-deguonies oktaedrai [10]. Spektro modeliavimo pagalba nustatyti  $\text{Mn}^{2+}$  jonų parametrai yra  $g = 2,0016(1)$  ir  $A_{\text{iso}} = -262(1)$  MHz. Šios vertės rodo  $\text{MnO}_6$  oktaedrų susiformavimą **MHyZn:Mn** karkase [14, 18]. Taip pat labai artimos šių parametrų vertės buvo nustatytos ir **DMAZn:Mn** bei **MHyZn:Mn** junginiuose.

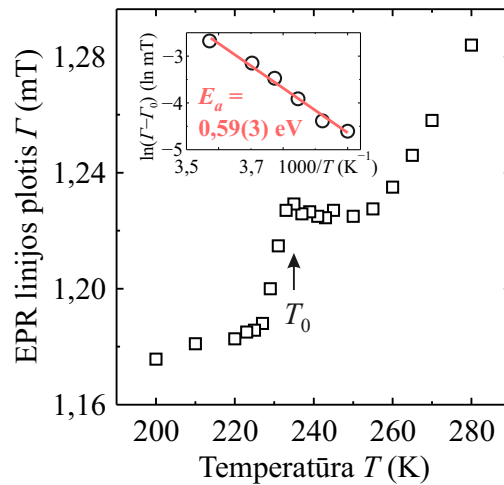
$\text{Mn}^{2+}$  centrų **BnZn:Mn** karkase nuolatinės veikos EPR linijos pločio priklausomybė nuo temperatūros yra pateikta 16 pav. Fazinio virsmo taške matomas šio parametro maksimumas, kuris gali būti siejamas su tvarkos parametro fluktuaci-



15 pav. **BnZn:Mn** karkaso miltelių nuolatinės veikos EPR spektrai (a), (b) X ir (c), (d) Q dažnių juostose. Matavimai atlikti esant 260 K ir 140 K temperatūrai.

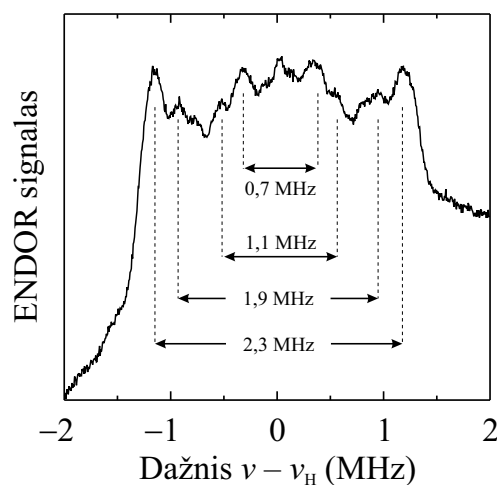
jomis  $T_0$  taške [15, 19–21]. Tai įrodo, kad  $\text{Mn}^{2+}$  jonai yra jautrūs BnZn karkaso faziniam virsmui, nors nulinio lauko suskilimo parametrai ir išlieka plačiai pasiskirstę. Linijos plotis aukštos temperatūros fazėje buvo aproksimuotas Arenijaus dėsnio su aktyvacijos energija 0,59(3) eV (žr. interą 16 pav.). Ši vertė puikiai sutampa su  $\text{Bn}^{2+}$  katijono vartymose energija nustatyta iš dielektrinių BnZn junginio eksperimentų [10]. Verta paminėti, kad ši energija yra daugiau nei dvigubai didesnė už  $\text{DMA}^+$  katijono šokinėjimo energiją **DMAZn:Mn** karkase. Šis skirtumas veikiausiai kyla dėl skirtingų  $\text{Bn}^{2+}$  ir  $\text{DMA}^+$  katijonų dydžių. Skirtingos aktyvacijos energijos taip pat gali būti siejamos su skirtingomis fazinių virsmų temperatūromis.

Siekiant nustatyti lokalią  $\text{Mn}^{2+}$  jono aplinką, buvo atlikti **BnZn:Mn** junginio žemos temperatūros fazės impulsiniai ENDOR eksperimentai. X dažnių juostos ENDOR spektre (17 pav.) stebimi keturi ryškūs suskilimai ( $A_{\perp}^{\text{H}} = 0,7, 1,1, 1,9$  ir  $2,3$  MHz) dėl hipersmulkiosios sąveikos tarp  $\text{Mn}^{+2}$  centrų ir protonų. Iš šių suskilimų apskaičiuoti mangano-protonų atstumai yra 4,8, 4,2, 3,5 ir 3,2 Å. Nuosekli BnZn karkaso struktūrinio modelio [10] analizė atskleidė, kad stipriausiai sąveikaujančių protonų kilmė yra formiato anijonai (modelyje atstumas yra nuo 3,0 iki 3,1 Å). Silpnesnės sąveikos buvo priskirtos amonio bei metileno gru-



16 pav. **BnZn:Mn** karkaso  $\text{Mn}^{2+}$  jonų nuolatinės veikos EPR linijos pločio temperatūrinė priklausomybė. Intarpe pavaizduota netvarkios fazės eksperimentinių taškų aproksimacija Arenijaus dėsnio.

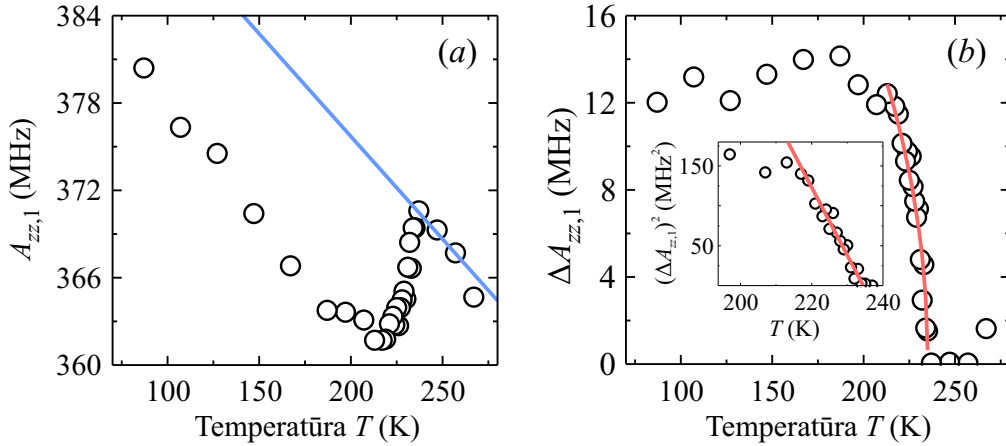
pių protonams iš  $\text{Bn}^{2+}$  molekulinio katijono. Puikus sutapimas tarp ENDOR ir Rentgeno spindulių difrakcijos eksperimentų [10] patvirtina  $\text{Mn}^{2+}$  jonų įterpimą į **BnZn** karkasą bei protonų padėtis struktūriniame šio junginio modelyje. Svarbu paminėti, kad nustatyta stipriausia hipersmulkiųjų sąveika sutampa su suskilimais stebėtais **DMAZn:Mn** (6 pav.) bei **MHyZn:Mn** (12 pav.) karkasuose, kurie turi tuos pačius metalo-formiato struktūrinius elementus. Tai rodo, kad 2,3 MHz hipersmulkiųjų sąveika gali būti panaudota patvirtinti  $\text{MnO}_6$  oktaedrų susidarymą metalo-formiato karkasuose.



17 pav. **BnZn:Mn** karkaso X dažnių juostos protonų ENDOR spektras.

Siekiant ištirti fazinio virsmo savybes, BnZn karkasas taip pat buvo praturtintas paramagnetiniais  $\text{Cu}^{2+}$  jonais (**BnZn:Cu**). Šio junginio netvarkios fazės nuolatinės veikos EPR spektrą sudaro plati linija bei  $\text{Cu}^{2+}$  jonų signalas su gerai išskirta hipersmulkiaja sąveika. Pastarojo signalo sukininio hamiltoniano parametrai atitinka ašinę pailgą simetriją [35, 36], kuri yra būdinga  $\text{CuO}_6$  oktaedrams. Plačios linijos temperatūrinė elgsena yra tokia pati kaip ir **DMAZn:Cu** bei **MHyZn:Cu** karkasuose (žr. pagrindinę disertacijos dalį), todėl ji priskiriama kombinuotam  $\text{Bn}^{2+}$  molekulinio katijono judėjimui bei  $\text{Cu}^{2+}$  jonų dinaminiam Jano-Telerio efektui [38]. Dėl šio dinaminių efekto anizotropinės  $\text{Cu}^{2+}$  centrų sąveikos yra suvidurkinamos į plačią liniją. Žeminant temperatūrą šis dinaminis procesas lėtėja, todėl ir yra stebimas linijos intensyvumo mažėjimas.

$\text{Cu}^{2+}$  centrų hipersmulkiosios sąveikos parametro  $A_{zz,1}$  priklausomybė nuo temperatūros yra pateikta 18a pav. Kaip ir **MHyZn:Cu** atveju (14 pav.), fazinio virsmo taške stebimas gana nuožulnus šios sąveikos sumažėjimas. Anomali  $A_{zz,1}$  parametro dedamoji  $\Delta A_{zz,1}$  buvo aproksimuota (1) lygtimi (18a pav.). Nustatyta maksimali temperatūrinė tvarkos parametro histerezė yra nykstantai siaura:  $\beta^2/4\alpha\gamma < 0.1$  K. Šis rezultatas rodo, kad BnZn karkasas taip pat pasižymi silpnu pirmos rūšies struktūriniu faziniu virsmu arti trikritinės ribos ( $\beta \rightarrow 0$ ) (žr. tarpą 18b pav.) [3, 42].



18 pav. **BnZn:Cu** karkaso  $\text{Cu}^{2+}$  jonų (a)  $A_{zz,1}$  ir (b)  $\Delta A_{zz,1}$  parametru temperatūrinė priklausomybė. Anomali  $\Delta A_{zz,1}$  dedamoji buvo gauta iš  $A_{zz,1}$  priklausomybės atėmus mėlyną tiesę.

DMAZn karkase stebėtas stiprus pirmos rūšies fazinis virsmas ženkliai skiriasi nuo silpnų virsmų MHyZn ir BnZn kristaluose. DMAZn ir MHyZn karkasų perovski-



to tolerancijos faktoriai (struktūros deformacija) yra beveik vienodi [40], todėl tai negali paaiškinti stebėtų virsmų skirtumų. Galima šių skirtumų prigimtis yra vandenilinių ryšių, kuriuos sudaro centrinis molekulinis katijonas su cinko-formiato karkasu, skaičius. MHyZn [40] ir BnZn [10] junginiai turi keturis N–H $\cdots$ O ryšius, o DMAZn karkase stebimi tik du tokie ryšiai [8].

## Pagrindinės išvados

- Nuolatinės veikos EPR eksperimentai atskleidė, kad paramagnetiniai  $Mn^{2+}$  bei  $Cu^{2+}$  centrai pakeitė  $Zn^{2+}$  joną DMAZn, MHyZn ir BnZn karkasuose. Šių junginių EPR spektruose buvo stebimas ženklus linijų išplatėjimas dėl dinaminių katijonų efektų. Netvarkių fazių spektrų linijos pločio temperatūrinės priklausomybės buvo aproksimuotos Arenijaus dėsnio. Nustatytos aktyvacijos energijos gerai sutampa su molekulinų katijonų šokinėjimo energijomis. DMAZn bei BnZn karkasų fazinių virsmų taškuose buvo stebimas anomalus  $Mn^{2+}$  bei  $Cu^{2+}$  jonų EPR linijų išplatėjimas dėl tvarkos parametro fluktuacijų.
- $Mn^{2+}$  ir  $Cu^{2+}$  jonų sukininio hamiltoniano parametrų priklausomybės nuo temperatūros leido nustatyti DMAZn, MHyZn bei BnZn karkasų fazinių virsmų rūšis. DMAZn karkase stebėtas stiprus pirmos rūšies fazinis virsmas, o MHyZn ir BnZn junginiai pasižymi silpnais pirmos rūšies virsmomis arti trikritinės ribos.
- $Mn^{2+}$  jonais praturtinto DMAZn kristalo nuolatinės veikos EPR spektrai atskleidė šešis skirtingai orientuotus  $MnO_6$  oktaedrus žemos temperatūros fazėje. Šis rezultatas patvirtino DMAZn junginio kristalinių dvynių struktūrinį modelį. EPR eksperimentai su išoriniu elektriniu lauku bei elektrinės poliarizacijos matavimai parodė, kad DMAZn kristalas nėra feroelektrikas. Tie patys eksperimentai patvirtino feroelektrinę AmZn kristalo tvarkios fazės prigimtį.
- $Mn^{2+}$  jonais praturtintų DMAZn, MHyZn ir BnZn karkasų impulsinė ENDOR spektroskopija patvirtino formiato bei molekulinų katijonų protonų padėtis struktūriniuose šių junginių modeliuose.
- $Mn^{2+}$  jonais praturtinto DMAZn karkaso netvarkios fazės impulsinis EPR spektras atskleidė daug spartesnę išorinių smulkiosios sandaros šuolių relaksaciją lyginant su centriniais šuoliais. Šio ypatingo efekto prigimtis yra  $MnO_6$  oktaedrų fluktuacijos dėl  $DMA^+$  katijonų šokinėjimo.
- Paramagnetiniais jonais praturtintų DMAZn bei MHyZn karkasų žemos temperatūros fazių ESEEM signale stebėti su nesuporuotais elektronais silpnai sąveikaujantys protonai.  $Mn^{2+}$  jonais praturtinto DMAZn junginio ESEEM signale matomos nuo išorinio magnetinio lauko stiprumo nepriklausantis žė-

mo dažnio signalas. Tikėtina šio spektro prigimtis yra  $\text{DMA}^+$  katijono metilo grupių judėjimas.

- $\text{Mn}^{2+}$  jonais praturtintų DMAZn ir MHyZn junginių fazės atminties relaksacijos laikų matavimai atskleidė metilo grupių dinamiką tvarkiose fazėse. Sukinių išilginės relaksacijos mechanizmas priskirtas akustiniams ir optiniams gardelės fononams. Fazinių virsmų taškuose stebėtas relaksacijos spartos sumažėjimas dėl optinės modos, atsakingos už relaksaciją, sąveikos su relaksacine fazinio virsmo moda.

## Literatūra

- [1] R. Blinc ir B. Žekš. *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics*. North-Holland Publishing Company (1974).
- [2] M. E. Lines ir A. M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford University Press (2001).
- [3] B. A. Strukov ir A. P. Levanyuk. *Ferroelectric Phenomena in Crystals: Physical Foundations*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1998).
- [4] S. Kitagawa, R. Kitaura ir S. Noro. Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334 (2004).
- [5] M. Guo, H.-L. Cai ir R.-G. Xiong. Ferroelectric Metal Organic Framework (MOF). *Inorg. Chem. Commun.* **13**, 1590 (2010).
- [6] W. Zhang ir R.-G. Xiong. Ferroelectric Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **112**, 1163 (2012).
- [7] K. Asadi ir M. A. van der Veen. Ferroelectricity in Metal-Organic Frameworks: Characterization and Mechanisms. *Eur. J. Inorg. Chem.* pages 4332–4344 (2016).
- [8] P. Jain, N. S. Dalal, B. H. Toby, H. W. Kroto ir A. K. Cheetham. Order-Disorder Antiferroelectric Phase Transition in a Hybrid Inorganic-Organic Framework with the Perovskite Architecture. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10450 (2008).
- [9] P. Jain, V. Ramachandran, R. J. Clark, H. D. Zhou, B. H. Toby, N. S. Dalal, H. W. Kroto ir A. K. Cheetham. Multiferroic Behavior Associated with an Order-Disorder Hydrogen Bonding Transition in Metal-Organic Frameworks (MOFs) with the Perovskite ABX<sub>3</sub> Architecture. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 13625 (2009).
- [10] R. Shang, S. Chen, K.-L. Hu, B.-W. Wang, Z.-M. Wang ir S. Gao. A Variety of Phase-Transition Behaviors in a Niccolite Series of [NH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>][M(HCOO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. *Chem. - Eur. J.* **22**, 6199 (2016).

- [11] X.-Y. Wang, L. Gan, S.-W. Zhang ir S. Gao. Perovskite-like Metal Formates with Weak Ferromagnetism and as Precursors to Amorphous Materials. *Inorg. Chem.* **43**, 4615 (2004).
- [12] M. Maćzka, A. Gaġor, B. Macalik, A. Pikul, M. Ptak ir J. Hanuza. Order-Disorder Transition and Weak Ferromagnetism in the Perovskite Metal Formate Frameworks of  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  and  $[(\text{CH}_3)_2\text{ND}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}$ ). *Inorg. Chem.* **53**, 457 (2014).
- [13] W. Eerenstein, N. D. Mathur ir J. F. Scott. Multiferroic and Magnetoelectric Materials. *Nature* **442**, 759 (2006).
- [14] V. K. Jain ir G. Lehmann. Electron Paramagnetic Resonance of  $\text{Mn}^{2+}$  in Orthorhombic and Higher Symmetry Crystals. *Phys. Status Solidi B* **159**, 495 (1990).
- [15] F. J. Owens, C. P. Poole ir H. A. Farach. *Magnetic Resonance of Phase Transitions*. Academic Press (1979).
- [16] A. Abragam ir B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon Press, Oxford (1970).
- [17] S. K. Misra. Estimation of the  $\text{Mn}^{2+}$  Zero-Field Splitting Parameter from a Polycrystalline EPR Spectrum. *Physica B: Condensed Matter* **203**, 193 (1994).
- [18] E. Šimánek ir K. Müller. Covalency and Hyperfine Structure Constant A of Iron Group Impurities in Crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **31**, 1027 (1970).
- [19] K. Nishimura ir T. Hashimoto. ESR Investigation of TGS Doped with  $\text{Cr}^{3+}$  Ions. *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 1699 (1973).
- [20] G. Völkel, W. Brunner ir W. Windsch. Critical Fluctuations in Trissarcosine Calcium Chloride (TSCC) Observed by the Electron Spin Echo (ESE) Method. *Solid State Commun.* **17**, 345 (1975).
- [21] T. von Waldkirch, K. A. Müller ir W. Berlinger. Fluctuations in  $\text{SrTiO}_3$  near the 105-K Phase Transition. *Phys. Rev. B* **7**, 1052 (1973).

- [22] T. Asaji ir K. Ashitomi. Phase Transition and Cationic Motion in a Metal-Organic Perovskite, Dimethylammonium Zinc Formate  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$ . *J. Phys. Chem. C* **117**, 10185 (2013).
- [23] R. Yadav, D. Swain, H. L. Bhat ir S. Elizabeth. Order-Disorder Phase Transition and Multiferroic Behaviour in a Metal Organic Framework Compound  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Co}(\text{HCOO})_3$ . *J. Appl. Phys.* **119**, 064103 (2016).
- [24] M. Sánchez-Andújar, L. C. Gomez-Aguirre, B. Pato Doldan, S. Yáñez-Vilar, R. Artiaga, A. L. Llamas-Saiz, R. S. Manna, F. Schnelle, M. Lang, F. Ritter, A. A. Haghighirad ir M. A. Senarís-Rodríguez. First-Order Structural Transition in the Multiferroic Perovskite-Like Formate  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ . *CrystEngComm* **16**, 3558 (2014).
- [25] G.-C. Xu, X.-M. Ma, L. Zhang, Z.-M. Wang ir S. Gao. Disorder-Order Ferroelectric Transition in the Metal Formate Framework of  $[\text{NH}_4][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$ . *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9588 (2010).
- [26] A. Raitsimring, A. Dalaloyan, A. Collauto, A. Feintuch, T. Meade ir D. Goldfarb. Zero Field Splitting Fluctuations Induced Phase Relaxation of  $\text{Gd}^{3+}$  in Frozen Solutions at Cryogenic Temperatures. *J. Magn. Reson.* **248**, 71 (2014).
- [27] M. Sánchez-Andújar, S. Presedo, S. Yáñez-Vilar, S. Castro-García, J. Shamir ir M. A. Senarís-Rodríguez. Characterization of the Order-Disorder Dielectric Transition in the Hybrid Organic-Inorganic Perovskite-Like Formate  $\text{Mn}(\text{HCOO})_3[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$ . *Inorg. Chem.* **49**, 1510 (2010).
- [28] H. Langen, A. S. Montjoie, W. Muller-Warmuth ir H. Stiller. NMR  $T_1$ -analysis of Methyl Tunnelling in Molecular Crystals at Intermediate Barriers. *Z. Naturforsch.* **42a**, 1266 (1987).
- [29] M. Maćzka, M. Ptak ir L. Macalik. Infrared and Raman Studies of Phase Transitions in Metal-Organic Frameworks of  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  with  $\text{M}=\text{Zn}, \text{Fe}$ . *Vib. Spectrosc.* **71**, 98 (2014).
- [30] K. L. Svane ir A. Walsh. Quantifying Thermal Disorder in Metal-Organic Frameworks: Lattice Dynamics and Molecular Dynamics Simulations of Hybrid Formate Perovskites. *J. Phys. Chem. C* **121**, 421 (2017).

- [31] G. Völkel, H.-E. Müller ir W. Flohrer. Critical Anomaly of the Electron Spin-Lattice Relaxation in X-Irradiated Rochelle Salt. *Phys. Status Solidi B* **108**, 501 (1981).
- [32] G. Völkel, W. Brunner, W. Windsch ir D. Steudel. Electron Spin-Echo (ESE) Investigations of Critical Paramagnetic Relaxation Anomalies in X-Irradiated Triglycine Sulphate (TGS:X). *Phys. Status Solidi B* **95**, 99 (1979).
- [33] R. Böttcher, W. Brunner, B. Milsch, G. Völkel, W. Windsch ir S. Kirillov. EPR, ENDOR and ESE Investigations on Chromium Modified PbTiO<sub>3</sub> Ceramics. *Chem. Phys. Lett.* **129**, 546 (1986).
- [34] A. Pöpl, G. Völkel, J. Hoentsch, S. Orlinski ir A. Klopperpieper. Electron Spin Relaxation of the PO<sub>3</sub><sup>2-</sup> Radical in Ferroelectric Betaine Phosphite and in the Proton Glass Betaine Phosphate/Betaine Phosphite. *Chem. Phys. Lett.* **224**, 233 (1994).
- [35] A. Pöpl, P. Baglioni ir L. Kevan. Electron Spin Resonance and Electron Spin Echo Modulation Studies of the Incorporation of Macrocyclic-Complexed Cupric Ions into Siliceous MCM-41. *J. Phys. Chem.* **99**, 14156 (1995).
- [36] S. Hoffmann, J. Goslar, S. Lijewski, K. Tadzyszak, A. Zalewska, A. Jankowska, P. Florczak ir S. Kowalak. EPR and UV-vis Study on Solutions of Cu(II) dmit Complexes and the Complexes Entrapped in Zeolite A and ZIF-Cu(IM)<sub>2</sub>. *Microporous Mesoporous Mater.* **186**, 57 (2014).
- [37] E. Sletten ir L. H. Jensen. The Crystal Structure of Dimethylammonium Copper(II) Formate, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Cu(OOCH)<sub>3</sub>]. *Acta Crystallogr. B* **29**, 1752 (1973).
- [38] B. Hathaway, M. Duggan, A. Murphy, J. Mullane, C. Power, A. Walsh ir B. Walsh. The Stereochemistry and Electronic Properties of Fluxional Six-Coordinate Copper(II) Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **36**, 267 (1981).
- [39] R. S. Rubins ir J. E. Drumheller. The Temperature Dependence of the EPR Spectrum of Cu<sup>2+</sup> in ZnTiF<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O between 4 and 160 K. *J. Chem. Phys.* **86**, 6660 (1987).

- [40] M. Maćzka, A. Gagor, M. Ptak, W. Paraguassu, T. A. da Silva, A. Sieradzki ir A. Pikul. Phase Transitions and Coexistence of Magnetic and Electric Orders in the Methylhydrazinium Metal Formate Frameworks. *Chem. Mater.* **29**, 2264 (2017).
- [41] L. D. Landau ir E. M. Lifshitz. *Statistical physics*, volume Volume 5, Part 1. Pergamon, 3 edition (1969).
- [42] B. A. Strukov, M. Amin ir V. A. Kopchik. Comparative Investigation of the Specific Heat of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  (DKDP) Single Crystals. *Phys. Status Solidi B* **27**, 741 (1968).



## Curriculum Vitae

### Asmeninė informacija

Vardas/Pavardė	Mantas Šimėnas
Gimimo data	1988 rugsėjo 4
Gimimo vieta	Rokiškis, Lietuva
Pilietybė	Lietuvis
Adresas	Kazio Ulvydo 11, LT-08247 Vilnius

### Išsilavinimas

Rokiškio Juozo Tūbelio gimnazija 1996-2007	Vidurinis išsilavinimas
Vilniaus universitetas 2008-2012	Taikomosios fizikos bakalauras (Cum Laude)
Leipcigo universitetas 2012-2014	Fizikos magistras
Vilniaus universitetas 2014-2018	Fizikos doktorantas

### Darbo patirtis

Vilniaus universitetas 2014-2018	Jaunesnysis mokslo darbuotojas Lektorius
-------------------------------------	---

### Stipendijos ir apdovanojimai

Lietuvos mokslo taryba 2011-2012	Studento stipendija
Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) 2012-2014	Stipendija
Lietuvos mokslo taryba 2014-2018	Stipendija
Lietuvos mokslo taryba 2014-2018	Akademines išvykos

COST Action TO-BE 2015, 2016	STSM išvykos
Lietuvos mokslo akademija 2018	Jaunųjų mokslininkų ir doktorantų konkurso apdovanojimas
<b>ISI publikacijos</b>	28
<b>Pranešimai konferencijose</b>	33