



Politechnika Wrocławska

Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Dziedzina: Nauki ścisłe i przyrodnicze

Dyscyplina: Nauki fizyczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Synteza i badania właściwości fizycznych
oraz przemian fazowych przełączalnych
zewnętrznym polem elektrycznym
hybrydowych związków
organiczno-nieorganicznych.

mgr inż. Ewelina Jach

Promotor: Dr hab. inż. Agnieszka Ciżman, prof. ucz.

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania mojej Promotorce,

Dr hab. inż. Agnieszce Ciżman, prof. ucz.

za merytoryczne wsparcie, życzliwość i cenne wskazówki, które towarzyszyły mi na każdym etapie pracy nad rozprawą.

Dziękuję za inspirację, cierpliwość oraz stworzenie przestrzeni do rozwoju naukowego i osobistego.

Serdeczne podziękowania dla:

Dr Doroty Kowalskiej

z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, za pomiary strukturalne kryształów.

Dr hab. inż. Natalii Wójcik, prof. ucz.

z Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Gdańskiej, za opiekę podczas stażu naukowego.

Dr inż. Marka Gusowskiego

za pomoc w syntezie kryształów.

Dr inż. Adama Ostrowskiego

z Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, za pomoc w pomiarach i opiekę podczas stażu naukowego.

Z całego serca dziękuję

moim Bliskim

za nieustające wsparcie, cierpliwość i wiarę we mnie w trakcie całej drogi prowadzącej do powstania tej rozprawy.

*Wasza obecność, dobre słowo i wyrozumiałość
miały dla mnie ogromne znaczenie,
zarówno w chwilach sukcesu, jak i wątplenia.*

Spis treści

1. Związki organiczno-nieorganiczne	7
1.1 Wprowadzenie	7
1.2 Charakterystyka ogólna materiałów organiczno-nieorganicznych.....	10
1.3 Chinuklidyna (Quinuclidyne-Q).....	11
2. Motywacja badań	13
3. Przejścia fazowe	15
3.1 Materiały ferroiczne	15
3.2 Teoria przejść fazowych	16
4. Synteza kryształów	18
4.1 Synteza kryształów Q_2CoCl_4 , Q_2CuCl_4 oraz $Q_4Pb_3Cl_{10}$	19
4.2 Synteza kryształów Q_2CoBr_4 , Q_2MnBr_4 , Q_2CdBr_4 , Q_2CuBr_4	20
5. Metody eksperymentalne	21
5.1 Badania strukturalne	21
5.2 Pomiary termiczne (DSC)	21
5.3 Pomiary dielektryczne (BDS).....	24
5.4 Pomiary impedancji (IS).....	28
5.4 Pomiary elektronowego rezonansu magnetycznego (EPR).....	30
6. Wyniki pomiarów	31
6.1 Analiza strukturalna.....	31
6.1.1 Kryształy Q_2CoCl_4 , Q_2CuCl_4 oraz $Q_4Pb_3Cl_{10}$	31
6.1.2 Kryształy Q_2CoBr_4 , Q_2MnBr_4 , Q_2CdBr_4 oraz Q_2CuBr_4	37
6.2 Wyniki pomiarów termicznych (DSC).....	47
6.2.1 Kryształy Q_2CoCl_4 , Q_2CuCl_4 oraz $Q_4Pb_3Cl_{10}$	47
6.2.2 Kryształy Q_2CoBr_4 , Q_2MnBr_4 , Q_2CdBr_4 oraz Q_2CuBr_4	50
6.3 Wyniki pomiarów dielektrycznych (BDS)	53
6.3.1 Kryształy Q_2CoCl_4 , Q_2CuCl_4 oraz $Q_4Pb_3Cl_{10}$	53
6.3.2 Kryształy Q_2CoBr_4 , Q_2MnBr_4 , Q_2CdBr_4 oraz Q_2CuBr_4	58
6.4 Analiza impedancji (IS).....	67

6.5 Analiza pomiarów elektronowego rezonansu paramagnetycznego kryształów Q_2MnBr_4 oraz Q_2CuBr_4	71
7. Wnioski	75
8. Literatura.....	77

1. Związki organiczno-nieorganiczne

1.1 Wprowadzenie

Świat materiałów multifunkcyjnych stał się w ostatnich latach niezwykle interesującą częścią nauki, dzięki nowym materiałom i rozwojowi zaawansowanych technologii ich wytwarzania. Nowe struktury materiałowe powinny być projektowane pod kątem uzyskania właściwości fizykochemicznych wymaganych do konkretnych zastosowań, i głównie z tego powodu wytwarzanie takich materiałów stało się priorytetem nauki i technologii współczesnych czasów. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie hybrydowymi materiałami organiczno-nieorganicznymi, ponieważ materiały te wykazują bardzo interesujące właściwości fizyczne. Rozprawa doktorska dotyczy komplementarnych badań charakteryzujących właściwości fizykochemiczne materiałów hybrydowych związków organiczno-nieorganicznych (HOICs- hybrid organic-inorganic compounds), które zyskały wyjątkową uwagę ze względu na interesujące właściwości elektryczne, optyczne czy też magnetyczne. [1–9] Ogólna notacja chemiczna tych związków to A_nMX_m , gdzie A to kation organiczny, który jest utrzymywany przez wiązania wodorowe w szkielet utworzonym przez centra metalowe (M) i łączniki (X). [8,9] Główna cecha tych związków to różnorodność składników A, M i X, co pozwala na uzyskanie materiałów o różnych właściwościach chemicznych/fizycznych w stosunkowo prostej strukturze krystalicznej. Charakter przejść fazowych (porządek–nieporządek lub przesunięcie) można kontrolować między innymi poprzez rozmiar i ładunek kationu organicznego oraz typ wnęki utworzonej przez jednostkę nieorganiczną. Współzależne zachowanie miejsc A, M i X prowadzi do wielu ważnych właściwości hybrydowych związków organiczno-nieorganicznych, np. ferroelektryczności, interakcji magnetycznych lub własności multiferroicznych. [10] Wiele funkcji, które wykazują HOICs, takich jak multiferroiczność, przełączanie dielektryczne lub modulowanie przewodności, jest związane z obecnością wiązań wodorowych w tych związkach. [11–13] Dodatkowo, wiązanie wodorowe odgrywa kluczową rolę w modulowaniu przewodnictwa elektrycznego oraz właściwości dielektrycznych. W tym kontekście kompleksy oparte np. na kationach 1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktanu (dalej zwane Dabco H_2^{2+} lub w skrócie Dabco) były szeroko badane ze względu na bistabilność wiązań wodorowych oraz możliwości kontrolowania polaryzacji tych wiązań przez reorientację kationów Dabco. [14,15] Bistabilne wiązania wodorowe mogą występować w dwóch stabilnych stanach energetycznych i mogą przyczyniać się do zmian strukturalnych oraz wpływać na funkcjonowanie materiałów molekularnych, np. zachowanie optyczne, elektryczne lub magnetyczne. Należy podkreślić, że interesujące właściwości HOIPCs (nieobserwowane np. w perowskitach nieorganicznych) są możliwe w wyniku przejść fazowych. Przykładami są hybrydowe perowskity halogenkowe, które charakteryzują się interesującymi właściwościami fotowoltaicznymi i właściwościami emitującymi światło [16], perowskity formiowe, które dodatkowo wykazują kontrolowane właściwości mechaniczne [17], oraz perowskity dicyanamidowe, które wykazują dużą rozszerzalność termiczną. [18].

Ponadto, wykazano, że w materiałach ABX_3 , gdzie kationy organiczne amonowe (A) są polarne, np. MA (metylamonium) lub DMA (dimetylamonium), jednoczesny wpływ wiązań wodorowych na orientację kationów powoduje elektryczne uporządkowanie, które ujawnia właściwości ferroelektryczne lub antyferroelektryczne. Moment dipolowy i siła wiązań wodorowych tych polarnych kationów wpływają na obserwowane uporządkowanie elektryczne. [19] Hybrydowe perowskity halogenkowe, dzięki swojemu potencjałowi prowadzą do niskokosztowej produkcji energii elektrycznej i stanowią potencjalne materiały fotowoltaiczne. Mimo, że hybrydowe ogniwa słoneczne mają potencjał do osiągania wysokich efektywności konwersji energii, obecnie uzyskiwane efektywności są dość niskie. [20] Wiadomo, że stosowanie materiału nieorganicznego jako akceptora elektronów w ogniwach słonecznych jest kluczowe dla działania urządzenia. Jednym z pierwszych dobrze znanych hybrydowych halogenków, wykorzystywanych jako materiały optoelektroniczne, były $MAPbBr_3$ i $MAPbCl_3$. [21, 22] Dla $MAPbBr_3$ ogniwa słoneczne wykazywały mniej niż 5% efektywności konwersji światła na elektryczność. [23] W 2013 roku, uzyskano warstwę absorbującą światło na bazie $MAPbI_3$ o efektywności wynoszącej około 15%. [24] Z uwagi na to, że kationy M mogą być wybierane spośród metali Pb i Sn, a aniony X są wybierane spośród halogenków Cl^- , Br^- lub I^- , tylko najmniejsze kationy organiczne (A) takie jak metyloamina (MA) i formamidyna (FA), mogą być umieszczane w MX_3^- . Niemniej jednak, z powodu ograniczeń związanych z toksycznością i polityką ochrony środowiska realizowaną w skali globalnej, hybrydowe związki organiczno-nieorganiczne zawierające np. Pb muszą być eliminowane w produkcji na dużą skalę. Z tego powodu badania skoncentrowano na poszukiwaniach proekologicznych, stabilnych hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych. Przedstawiono pewne rozwiązania z mieszanymi halogenkami perowskitu lub perowskitów 2-warstwowych jako alternatywę dla hybrydowych związków organiczno-nieorganicznych z Pb. [25] Innym podejściem było zastąpienie Pb przez Ge i syntezywanie związków $MAGeI_3$ i $FAGeI_3$. Niestety, ze względu na wartość przerwy energetycznej, hybrydy z Ge są mniej atrakcyjne niż te z Pb. [26] Innym podejściem w poszukiwaniach potencjalnie proekologicznych związków jest stosowanie podwójnej struktury perowskitów generowanych przez substitucję Pb lub Ge monowartościowymi oraz trójwartościowymi metalami. Wykazano, że materiał taki jak $(MA)_2[KBiCl_6]$ wykazuje dobrą stabilność termiczną i mechaniczną. [27, 28] Kolejną interesującą grupą są związki składające się z kationów organicznych i grup anionowych utworzonych przez kompleksy jonów metali i jonów halogenków, które wyróżniają się jako unikalna grupa hybryd wrażliwych na bodźce, ponieważ składnik organiczny jest zazwyczaj bardziej wrażliwy na czynniki zewnętrzne, co skutkuje przejściem fazowym typu ciało stałe-ciało stałe. Dla metali przejściowych 3d można wyróżnić dwa podstawowe typy stechiometrii, tj. bloków budulcowych w kształcie czworościanu o ogólnej formule A_2BX_4 i polimery koordynacyjne ABX_3 z krawędziowym lub powierzchniowym połączeniem. Szerokie klasy materiałów hybrydowych gdzie A: kation organiczny monowartościowy lub dwuwartościowy; B: Mn, Fe, Co, Cd, Mo, Cu, Sn, Pb oraz X: Cl, Br lub I z interesującymi właściwościami elektrycznymi i fotoluminescencyjnymi też mogą być zaliczane do tych struktur. [29–31]

Ferroelektryczność i właściwości półprzewodnikowe, a także przełączanie między poszczególnymi stanami dielektrycznymi są głównie określone przez zmiany w dynamice polarnego kationu w pobliżu temperatury przejścia fazowego (PT). Odpowiednio uformowana sieć anionowa sprzyja tworzeniu hybryd organiczno-nieorganicznych wrażliwych na bodźce. Ostatnio zaobserwowano zwiększone zainteresowanie materiałami hybrydowymi opartymi na kompleksach halo-Cd, głównie ze względu na ich interesujące właściwości fotoluminescencyjne. [32, 33] Wykazano, że materiały te wykazują emisję światła białego, podczas gdy niektóre kompleksy halogenokadmianu(II) wykazują właściwości półprzewodnikowe, co czyni je atrakcyjnymi materiałami jako potencjalne źródła światła oraz w aplikacjach oświetlenia stałego, oświetlenia kolorowego lub wyświetlaczy. Dodatkowo wysoka stabilność termiczna kryształów pozwala na wielokrotne przełączanie między niskimi i wysokimi stanami dielektrycznymi, co może być wykorzystane w urządzeniach elektronicznych. [34]

Parametry przełączania między dwoma stanami, („OFF” -niski stan i „ON” -wysoki stan), można kontrolować przez typ organicznego kationu w pozycji A. Wybór kationów z trwałym momentem dipolowym gwarantuje przejście, które będzie aktywne dielektrycznie, co zostało wykazane przez Zhang et al. w dwóch kryształach. [35,36] Kryształy tworzyły dwa rodzaje cząsteczek gościa wewnątrz klatki zbudowanej z jednostek $K-N\equiv C-Fe$: a) kation guanidynowy (niepolarny), b) kation acetamidyniowy (polarny). Oba kryształy wykazują przejścia fazowe, ale tylko w przypadku pochodnej acetamidyniowej przejścia te były aktywne dielektrycznie. [37-40] Wcześniejsze badania wykazały, że kompleksy oparte na kationach 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanowym (Dabco) lub tetrametyloamoniowych pozwalały na dynamiczną rotację, reorientację lub zamrożenie tych kationów. [14, 15, 41]

Dynamikę ruchu molekularnego badano również w kryształach, w których jednostki zbudowane są z kulistych cząsteczek chinuklidyny (oznaczana dalej jako Q). Uzyskano różne materiały ferroelektryczne $[Q]IO_4$ i $[Q]ReO_4$, używając Q jako jednostki budulcowej, w których mogą stabilnie istnieć ciekawe konfiguracje topologiczne wir-antywir. [42] Wykazano również, że zmieniająca się w zależności od temperatury przełączalna przenikalność dielektryczna, rejestrowana podczas kilku cykli przełączania ON/OFF, może być osiągnięta w organiczno-nieorganicznych hybrydach Q_2MnCl_4 . [43] Szczegółowa analiza struktury kryształów i spektroskopii wibracyjnej wskazuje, że właściwości przełączalne związane są z przejściem fazowy typu porządek-nieporządek wywołanego rotacją jonów chinuklidyny. Badania potwierdziły, że nowa organiczno-nieorganiczna hybryda Q_2MnCl_4 wykazuje przełączalną przenikalność dielektryczną indukowaną temperaturą. Dla tych materiałów zarejestrowano prawie niezmienną amplitudę przenikalności dielektrycznej podczas kilku cykli przełączania ON/OFF, co wskazuje, że własności dielektryczne pozostają zarówno odwracalne, jak i stabilne. Materiał ten może być więc wykorzystany jako potencjalny materiał do urządzeń typu przełączniki elektrycznie lub w materiałach elektronicznych.

1.2 Charakterystyka ogólna materiałów organiczno-nieorganicznych

Organiczne i nieorganiczne hybrydy to materiały składające z faz organicznych i nieorganicznych. Każda faza materiałów hybrydowych ma skalę od 1 do 100 nm, a rodzaje materiałów hybrydowych obejmują kompleksy donor-akceptor na poziomie molekularnym po nanokompozyty wzmocnione włóknem, które są zależne od wymiaru każdej fazy. Pod koniec XX wieku rozwinęła się obecna koncepcja organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych, tzw. funkcjonalnych materiałów hybrydowych. W dziedzinie biomedycyny hybrydy nieorganiczno-organiczne również cieszą się dużym zainteresowaniem, ponieważ każdy składnik może się wzajemnie uzupełniać. Tymczasem w przyrodzie występują również liczne przypadki organicznych i nieorganicznych struktur hybrydowych, takie jak sole mineralne, muszle czy kości. Sugeruje to również, że organiczne i nieorganiczne materiały hybrydowe mają duży potencjał w dziedzinie biomedycyny.

Hybrydowe organiczno-nieorganiczne materiały można podzielić ze względu na fazę dominującą, czyli materiały organiczno-nieorganiczne lub nieorganiczno-organiczne. Jednak nie jest to ogólnie akceptowane, ponieważ istnieje wiele przypadków pośrednich. Materiał hybrydowy można odróżnić od zwykłych nanokompozytów, ponieważ nie jest mieszaniną fizyczną, a pomiędzy każdą fazą zachodzą reakcje chemiczne. Zatem klasyfikacji materiałów hybrydowych dokonuje się zwykle na podstawie charakteru interakcji pomiędzy fazami organicznymi i nieorganicznymi. [44,45]

Klasa pierwsza organiczno-nieorganicznych materiałów oznacza hybrydy, które nie zawierają wiązania kowalencyjnego lub jonowo-kowalencyjnego pomiędzy fazą organiczną i nieorganiczną. Zamiast tego każdy składnik oddziałuje jedynie poprzez słabe siły fizykochemiczne, takie jak wiązanie wodorowe, wiązanie van der Waalsa, oddziaływanie $\pi - \pi$ lub siły elektrostatyczne. [46-48] W przeciwieństwie do klasy pierwszej, hybrydy klasy drugiej odnoszą się do materiałów, w których część składników organicznych i nieorganicznych jest połączona ze sobą silnymi wiązaniami chemicznymi, takimi jak wiązania kowalencyjne lub jonowo-kowalencyjne. [49, 50]

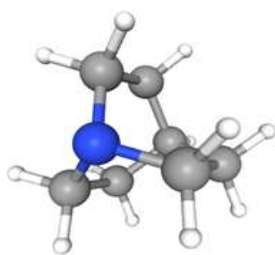
Naturalnie, wiele materiałów hybrydowych zawiera zarówno silnie, jak i słabo połączone powierzchnie organiczne i mineralne, ale biorąc pod uwagę wpływ, jaki silne wiązania chemiczne mają na właściwości końcowego materiału hybrydowego, ten rodzaj hybryd będzie również klasyfikowany jako klasa druga. [51]

Ciekawym przykładem hybrydowych związków organicznych i nieorganicznych są hybrydowe organiczno-nieorganiczne tzw. materiały o strukturze perowskitu (HOIP), które zyskują ogromną popularność dzięki wielofunkcyjności i zastosowaniu jako ogniwa słoneczne. HOIP mogą składać się z różnych halogenków, azydków, mrówczanów, dicyjanamidów, cyjanów i dicyjanometalanów. Oprócz tradycyjnej architektury perowskitu ABX_3 , materiały te zawierają także kationy amin organicznych, które zajmują miejsca A. [52]

1.3 Chinuklidyna (Quinuclidyne-Q)

Chinuklidyna, $C_7H_{13}N$ (znana również jako 1-azabicyklo[2.2.2]oktan, (abco), Q) to związek chemiczny o strukturze bicyklicznej, w której znajduje się atom azotu. W jej budowie chemicznej obecny jest układ dwóch pierścieni oktanowych z azotem umieszczonym w centralnej części tej struktury. Notacja „2.2.2” wskazuje na rozmieszczenie atomów w bicyklicznym układzie, gdzie w każdej z trzech pozycji wokół pierścienia znajdują się po dwa atomy. [53]

Związek ten jest szeroko badany pod kątem swojej unikalnej budowy, przypominającej strukturę bicykliczną i odgrywa istotną rolę w chemii organicznej oraz farmakologii. Jako rdzeń strukturalny, może być wykorzystywany w syntezie różnych związków chemicznych, szczególnie tych stosowanych w medycynie. [54] Związki oparte na szkielecie azabicyklo[2.2.2]oktanowym, w tym chinuklidyna i jej pochodne, mogą mieć znaczące zastosowanie w chemii medycznej. Cząsteczki te mogą oddziaływać z układami neuroprzekaźników, wpływając na neurochemię, choć ich działanie zależy od grup funkcyjnych związanych ze strukturą bicykliczną. [55]



Rys. 1.1 Cząsteczka chinuklidyny. [56]

W publikacji naukowej w czasopiśmie *CrystEngComm* przedstawiono nowy materiał hybrydowy (3-oksochinuklidyna)[$FeCl_4$]. [57] Związek ten wykazuje interesujące właściwości magnetyczne i elektryczne, które można modyfikować poprzez kontrolowanie obecności wody w strukturze. Dodanie cząsteczek wody prowadzi do zmiany właściwości magnetycznych, co może mieć znaczenie w projektowaniu materiałów z przełączalnymi właściwościami magnetycznymi. [57]

Innym materiałem opartym na chinuklidynie jest związek ((R)-(-)-3-hydroksychinuklidyna)[$FeCl_4$] [58], który wykazuje właściwości ferroelektryczne i magnetyczne. Zespół badawczy z Uniwersytetu w Kantabrii zastosował kation homochiralny, co pozwoliło na uzyskanie struktury niecentrosymetrycznej i indukcję ferroelektryczności. [58]

Przejście fazowe obserwowane były również w warstwowym tlenku wanadu z wbudowanymi kationami chinuklidyny. Związek ten wykazuje zmiany strukturalne w okolicy 200-230 K. Zmiany te są związane z reorganizacją warstw i segregacją stanów utlenienia wanadu. [59]

Ferroelektryczne przejście fazowe obserwowane było w związku soli kwasu periodowego z chinuklidyną. Związek ten wykazuje przemianę fazową w temperaturze około 322 K z fazy paraelektrycznej do ferroelektrycznej, co zostało potwierdzone za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), spektroskopii dielektrycznej i generacji drugiej harmonicznej (SHG). [60]

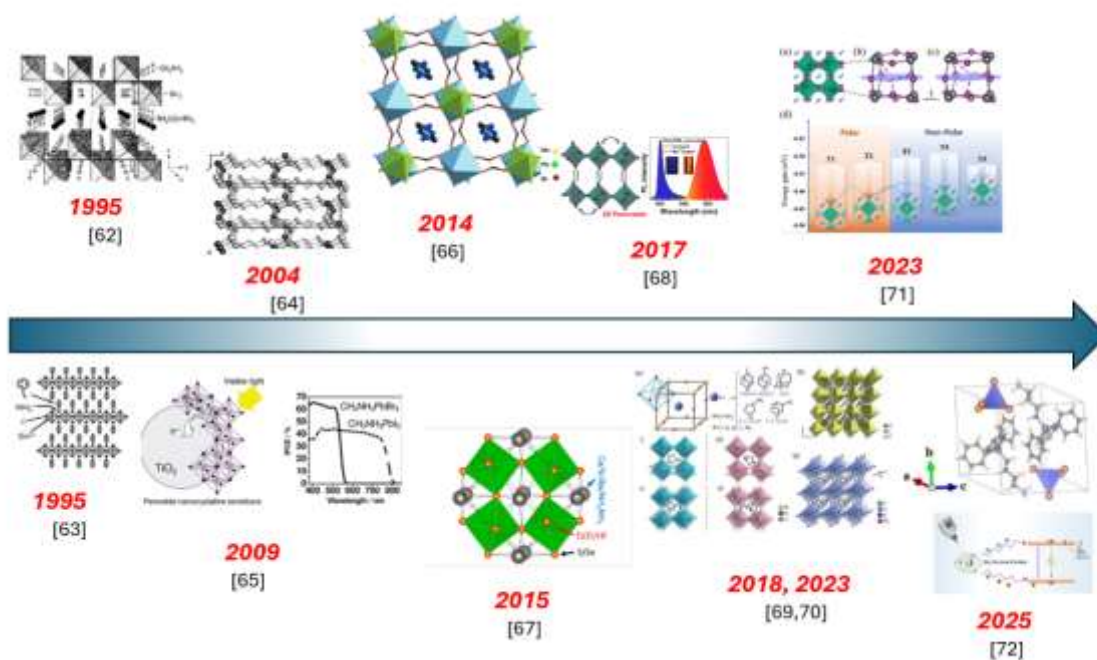
Innym związkiem na bazie chinuklidyny, wykazującym interesujące własności fizyczne jest związek na bazie chinuklidyny z chlorkiem kobaltu(II). [61] W wyniku syntezy otrzymano dwie formy tego samego związku: formę bezwodną i uwodnioną. Obie formy mogą się wzajemnie przekształcać pod wpływem zmian wilgotności. Poza własnościami związanymi z wilgotnością, otrzymany materiał wykazuje również przejścia fazowe indukowane temperaturą. Dla fazy bezwodnej zaobserwowano trzy różne fazy temperaturowe z których każda wykazuje właściwości ferroelektryczne. Badania wykazały, że zmiany strukturalne są wynikiem „miękkiego” upakowania w sieci krystalicznej, wynikającego z oddziaływań niekowalencyjnych. Dzięki strukturalnej elastyczności, autorzy osadzili ten materiał na podłożu. Otrzymano cienkowarstwowe metaliczno-organiczne warstwy, krystalizujące w określonym kierunku krystalograficznym na podłożach Si(100) oraz szkle pokrytym warstwą ITO, tworząc jednorodne i uporządkowane warstwy.

Choć istnieje kilka badań dotyczących materiałów hybrydowych opartych na chinuklidynie, temat ten wciąż pozostaje stosunkowo mało zgłębiany. Brakuje kompleksowych badań porównujących różne własności tych materiałów, takich jak ich struktura, właściwości elektryczne, magnetyczne czy optyczne. Dodatkowo, stosunkowo niewiele jest badań dotyczących wpływu modyfikacji chemicznych chinuklidyny na właściwości tych materiałów. W związku z ograniczoną liczbą dostępnych badań zdecydowałam się poświęcić tematowi chinuklidyny swoją rozprawę doktorską, koncentrując się na badaniach, których wyniki mogą być pomocne w projektowaniu nowych materiałów hybrydowych o określonych właściwościach funkcjonalnych.

2. Motywacja badań

Współczesna nauka o materiałach stoi przed wyzwaniem tworzenia coraz bardziej zaawansowanych funkcjonalnych materiałów, które mogą aktywnie reagować na bodźce zewnętrzne – takie jak pole elektryczne, temperatura, ciśnienie czy światło (Rys. 2.1). Materiały tego typu są niezbędne w wielu dziedzinach nowoczesnych technologii, w tym w elektronice, fotonice, mechatronice czy inżynierii sensorów.

Od kilkudziesięciu lat szczególne zainteresowanie wzbudzają materiały ferroiczne, które wykazują możliwość przełączania stanu uporządkowania (np. polaryzacji, namagnesowania, odkształcenia) pod wpływem działania zewnętrznego pola. Wśród nich, ferroelektryki posiadają zdolność do spontanicznego uporządkowania dipoli elektrycznych w stanie podstawowym oraz jego odwracalności przy zmianie kierunku zewnętrznego pola elektrycznego. Cecha ta jest kluczowa m.in. w konstrukcji pamięci nieulotnych (FeRAM), mikrosensorów, elementów elektrooptycznych i piezoelektrycznych oraz układów MEMS.



Rys. 2.1 Rozwój organiczno-nieorganicznych hybryd na przestrzeni lat. [62-72]

Tradycyjne ferroelektryki, takie jak tytanian baru (BaTiO_3) czy PZT (ceramiki oparte na $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$), choć dobrze poznane, mają swoje ograniczenia – są często sztywne, kruche, zawierają toksyczne pierwiastki (np. ołów) i są trudne do integracji z elastyczną elektroniką. W związku z tym rośnie zainteresowanie nową klasą materiałów – hybrydowymi związkami organiczno-nieorganicznymi, które łączą w sobie zalety składników organicznych (elastyczność, możliwość modyfikacji chemicznej, mała gęstość) oraz nieorganicznych (stabilność, uporządkowana sieć krystaliczna, często wyższa przewodność elektryczna i trwałość).

Związki te wykazują wiele interesujących właściwości – w tym także przemiany fazowe przełączalne zewnętrznym polem elektrycznym, co czyni je kandydatami na nowoczesne, lekkie i zintegrowane materiały ferroelektryczne nowej generacji.

Pomimo rosnącej liczby publikacji w tym obszarze, mechanizmy odpowiedzialne za ferroicność w związkach hybrydowych nie są jeszcze w pełni zrozumiane. Brakuje także kompleksowych badań korelujących strukturę krystaliczną z właściwościami fizycznymi w funkcji temperatury oraz pola elektrycznego. Istnieje zatem potrzeba prowadzenia systematycznych badań obejmujących zarówno kontrolowaną syntezę, jak i charakteryzację właściwości fizycznych oraz przemian fazowych tych materiałów.

Podjęcie się badań nad syntezą i analizą przełączalnych przemian fazowych w związkach organiczno-nieorganicznych ma na celu:

- poszerzenie wiedzy na temat właściwości fizycznych i chemicznych tej klasy materiałów,
- zrozumienie zależności między strukturą a funkcjonalnością materiałów,
- ocenę ich potencjalnej użyteczności w zastosowaniach technologicznych,
- zaproponowanie nowych podejść do projektowania funkcjonalnych materiałów na potrzeby przyszłych urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych.

Zarówno aspekt poznawczy, jak i potencjalna aplikacyjność, sprawiają, że temat ten jest aktualny, wartościowy i wart głębszego zgłębienia w ramach rozprawy doktorskiej.

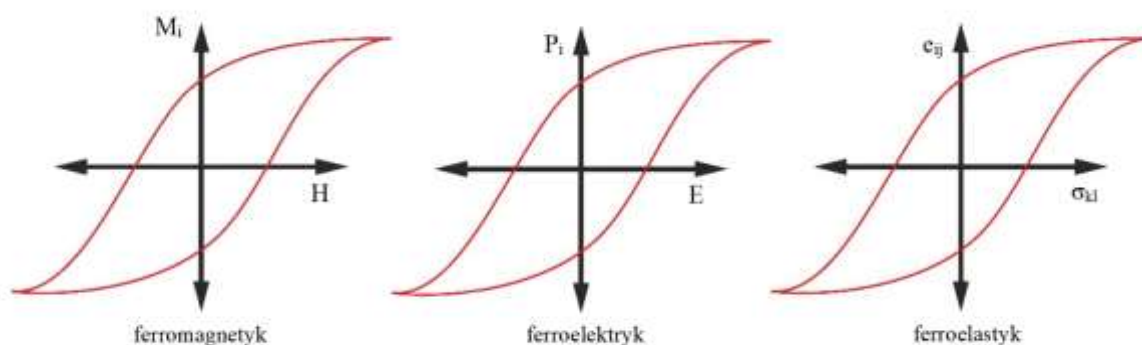
3. Przejścia fazowe

3.1 Materiały ferroiczne

Materiały ferroiczne to substancje charakteryzujące się spontanicznym uporządkowaniem i możliwością zmiany tego stanu pod wpływem pola zewnętrznego. W zależności od rodzaju oddziaływania, materiały te dzielimy na trzy główne grupy: ferromagnetyki, ferroelektryki oraz ferroelastyki.

Ferromagnetyki charakteryzują się zdolnością do trwałego namagnesowania oraz możliwością zmiany kierunku namagnesowania. Nazwa tej grupy pochodzi od łacińskiego słowa *ferrum*, oznaczającego żelazo. Poniżej charakterystycznej temperatury Curie, ferromagnetyki wykazują właściwości ferromagnetyczne, natomiast powyżej tej temperatury zachowują się jak paramagnetyki. Drugą grupą ferroików są ferroelektryki, które wykazują spontaniczną polaryzację elektryczną w dwóch równoważnych kierunkach. Kierunek tej polaryzacji może być zmieniany w sposób odwracalny poprzez przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego. Trzecią klasę stanowią ferroelastyki, odznaczające się spontanicznymi deformacjami pod wpływem naprężeń mechanicznych. [73]

Cechą wspólną wszystkich ferroików jest występowanie pętli histerezy (Rys. 3.1), która opisuje zależność zmiennego parametru porządku od odpowiedniego czynnika zewnętrznego. Dla ferromagnetyków jest to zależność namagnesowania M od pola magnetycznego H , dla ferroelektryków — zależność polaryzacji elektrycznej P od natężenia pola elektrycznego E , a dla ferroelastyków — deformacja e_{ij} od naprężeń mechanicznych σ_{kl} . [74, 75]



Rys. 3.1 Porównanie pętli histerezy w materiałach ferroicznych różnych typów.

3.2 Teoria przejść fazowych

Do analizy materiałów, w których zachodzą przejścia fazowe, najczęściej wykorzystuje się dwa podejścia teoretyczne: model Isinga oraz teorię Landaua–Ginzburga–Devonshire’a (LGD). W praktyce znacznie częściej stosuje się jednak opis oparty na teorii LGD, ponieważ pozwala on na dokładniejsze określenie wielu właściwości fizycznych w pobliżu temperatury przemiany fazowej. [76, 77]

W ramach teorii Landaua–Ginzburga–Devonshire’a energia swobodna (G) w pobliżu temperatury przemiany fazowej jest rozwijana w szereg potęgowy względem parametru porządku (η). W przypadku ferroelektryków parametrem porządku jest polaryzacja spontaniczna (P_s), ferromagnetyków namagnesowanie spontaniczne (M_s) a w ferroelastyków deformacja spontaniczna (e_{ij}).

Dla jednoskładnikowych ferroików, u których zachodzi przemiana fazowa drugiego rodzaju, rozwinięcie energii swobodnej przyjmuje postać:

$$G = \frac{1}{2} A(T - T_c) \eta^2 + \frac{1}{4} B \eta^4 - \varepsilon \circ \eta \quad (3.1)$$

gdzie:

A i B są współczynnikami rozwinięcia (przy czym $B > 0$ zapewnia istnienie rzeczywistych rozwiązań),

T – temperatura,

T_c – temperatura Curie–Weissa,

ε – pole zewnętrzne.

Aby wyznaczyć wartość równowagowego parametru porządku (tj. przy braku zewnętrznego pola), należy skorzystać z warunku minimum energii swobodnej, który przyjmuje postać:

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0 \quad (3.2)$$

Z rozwiązania powyższego równania otrzymujemy:

$$\eta = \pm \sqrt{\frac{-A(T - T_c)}{B}} \text{ oraz } \eta = 0 \quad (3.3)$$

Rozwiązanie $\eta = 0$ odpowiada stanowi równowagi powyżej temperatury przemiany fazowej T_c . Natomiast poniżej T_c to rozwiązanie reprezentuje maksimum energii swobodnej, a zatem jest niestabilne. W tym zakresie temperatur stabilne są dwa rozwiązania różniące się znakiem, co oznacza, że parametr porządku może przyjąć jedną z dwóch równoważnych wartości.

Przejście fazowe następuje dokładnie w temperaturze T_c a sama zmiana parametru porządku zachodzi w sposób ciągły, co jest charakterystyczne dla przejścia fazowego drugiego rodzaju (ciągłe przejście fazowe wg. klasyfikacji Landaua).

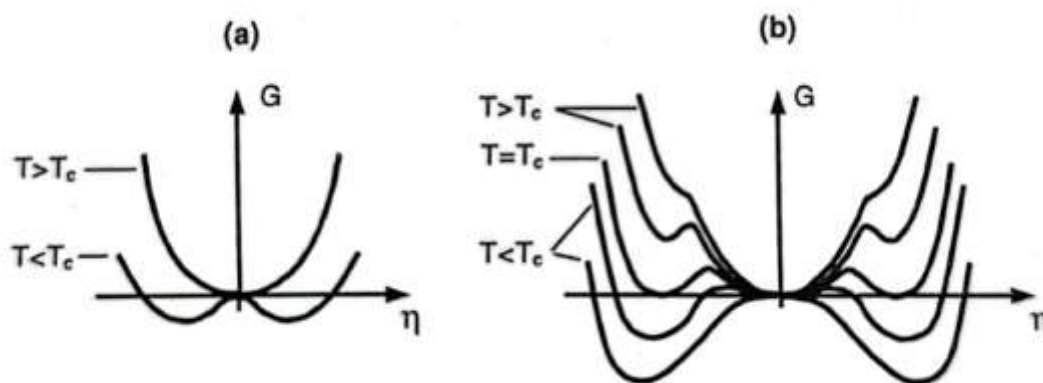
Analizę można rozszerzyć, wyznaczając m.in. entropię czy inne wielkości termodynamiczne w pobliżu przemiany fazowej.

W przypadku przejścia fazowego pierwszego rodzaju, rozwinięcie (3.1) nie jest już wystarczające – konieczne jest uwzględnienie wyższych rzędów rozwinięcia energii swobodnej. Wprowadza się wówczas dodatkowy człon z szóstą potęgą:

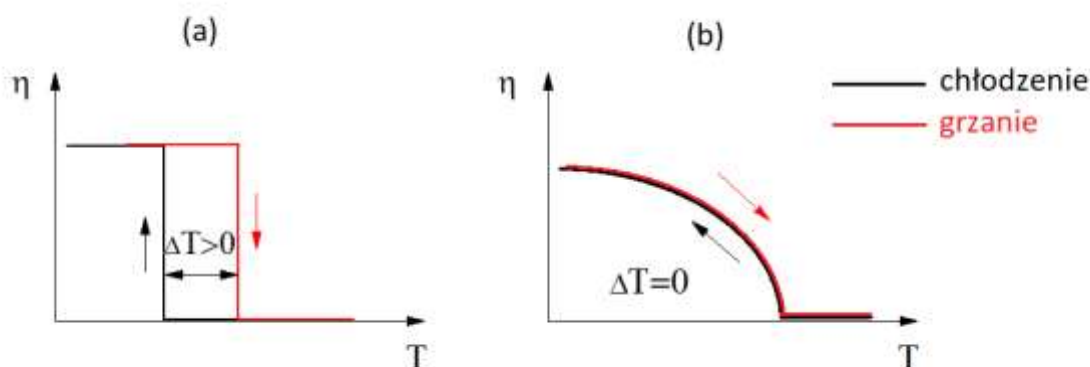
$$G = \frac{1}{2} A(T - T_c) \eta^2 + \frac{1}{4} B \eta^4 + \frac{1}{6} C \eta^6 - \varepsilon \circ \eta \quad (3.4)$$

gdzie: $B < 0$ a $C > 0$.

Taka postać funkcji energii pozwala opisać nieciągłą zmianę parametru porządku, typową dla przemian fazowych pierwszego rodzaju.



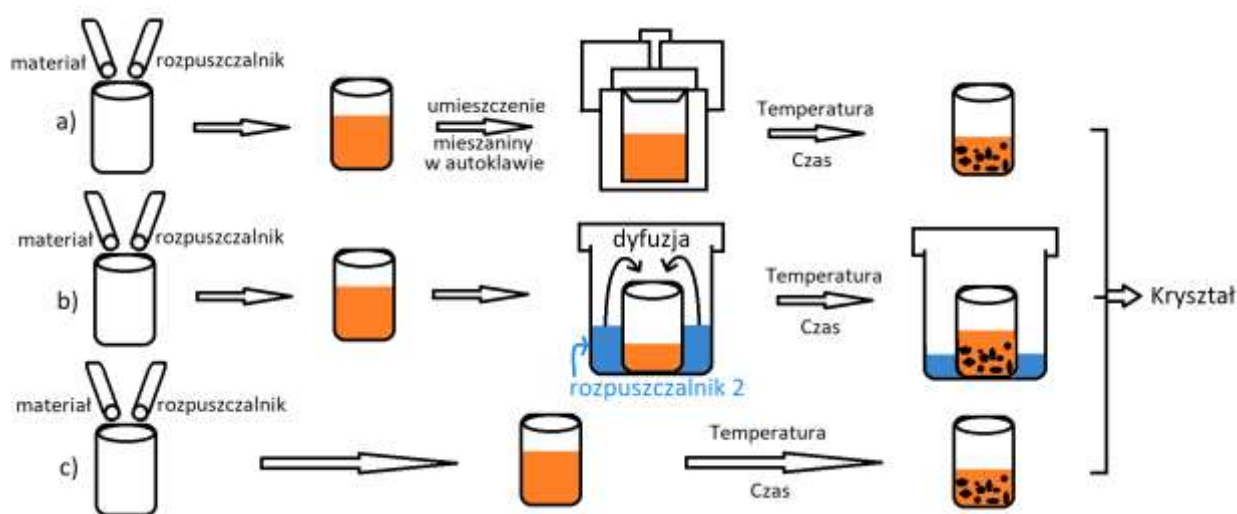
Rys. 3.2 Zależność energii swobodnej od parametru porządku dla (a) przemiany II-go rodzaju (ciągłej) i (b) przemiany I-go rodzaju (nieciągłej). [77]



Rys. 3.3 Zależność polaryzacji spontanicznej w funkcji temperatury dla (a) nieciągłej przemiany fazowej i (b) ciągłej przemiany fazowej.

4. Synteza kryształów

Synteza organiczno-nieorganicznych materiałów może odbywać się za pomocą różnych technik, które są kluczowe dla uzyskania materiałów krystalicznych o wysokiej czystości i dużej jakości dyfrakcyjnej. Jednymi z najbardziej powszechnie stosowanych metod syntezy są: metoda hydrotermalna (Rys. 4.1a), dyfuzja rozpuszczalników w fazie ciekłej (Rys. 4.1b) oraz klasyczna metoda powolnego odparowywania rozpuszczalnika (Rys. 4.1c). [78-80]



Rys. 4.1. Schematyczne przedstawienie metod syntezy: a) metoda hydrotermalna b) powolna dyfuzja rozpuszczalników w fazie ciekłej c) metoda powolnego odparowywania.

W metodzie hydrotermalnej wykorzystuje się autoklaw hydrotermalny spełniający rolę urządzenia wysokociśnieniowego do przeprowadzania reakcji syntezy w podwyższonych temperaturach i ciśnieniach. Przeprowadzanie reakcji w takich warunkach umożliwia uzyskanie złożonych związków chemicznych, które wymagają specyficznych warunków. [81-82] Możliwość dokładnego monitorowania ciśnienia pozwala na precyzyjne prowadzenie procesów chemicznych oraz powoduje zwiększenie rozpuszczalności reagentów, co sprzyja ich interakcji. Podwyższenie temperatury i ciśnienia często przyspiesza reakcje, co może prowadzić do zwiększenia wydajności procesu syntezy. Technika ta jest często wykorzystywana do syntez związków ceramicznych, materiałów krystalicznych oraz nanomateriałów. [83, 84]

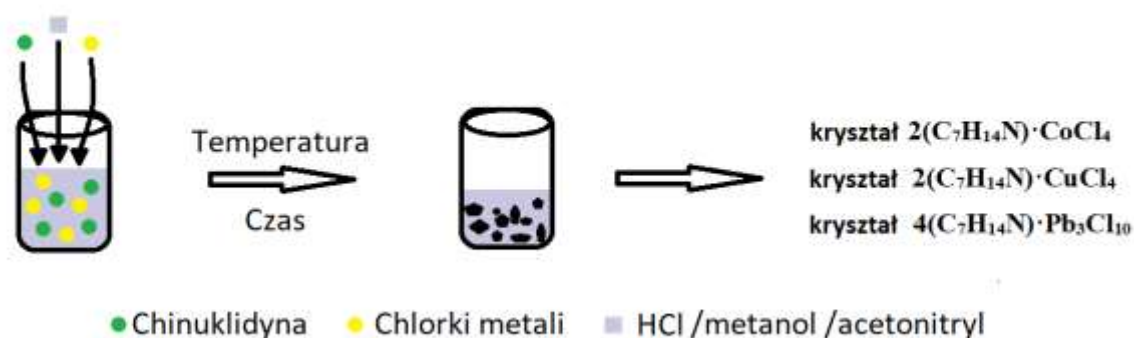
W metodzie dyfuzji w fazie ciekłej używane są dwa naczynia (jedno wewnątrz drugiego) wypełnione różnymi cieczami (rozpuszczalnikami). Częsteczki rozpuszczalnika znajdującego się w większym naczyniu wnika do cząsteczek substancji znajdującej się w umieszczonym wewnątrz naczyniu. Synteza ta jest procesem, w którym rozpuszczalnik odgrywa kluczową rolę, ułatwiając reakcje, stabilizując reagenty lub/i umożliwiając krystalizację związku finalnego. Kluczowym elementem jest wybór rozpuszczalników o odpowiedniej temperaturze wrzenia, która może wpływać na efektywność reakcji oraz na uzyskanie czystych produktów. Metoda ta jest bardzo często wykorzystywana w syntezach nanomateriałów lub w procesach katalitycznych. [85, 86]

Metoda powolnego odparowywania z rozpuszczalnika jest najbardziej popularną metodą syntezy. Metoda ta zapewnia wysoki stopień kontroli nad procesem krystalizacji, co skutkuje dobrze zdefiniowanymi strukturami krystalicznymi, wielkością cząstek i morfologią [87-89], co ma kluczowe znaczenie w różnych zastosowaniach naukowych i przemysłowych. Dodatkowo metoda ta charakteryzuje się dużą powtarzalnością, umożliwiającą uzyskiwanie produktu czy materiału w dużych ilościach bez znaczących różnic między kolejnymi syntezami tego samego związku. Dodatkowo, mniejsze szybkości parowania zmniejszają ryzyko uwięzienia zanieczyszczeń w sieci krystalicznej lub strukturze nanocząstek, co prowadzi do czystszych produktów końcowych. Metodę powolnego odparowywania można wykorzystywać do celów produkcji przemysłowej, co czyni ją opłacalnym wyborem w wielu zastosowaniach. [43, 90-93, 94]

W celu realizacji rozprawy doktorskiej wykorzystano metodę powolnego odparowania. Kryształy na bazie organicznej chinuklidyny z nieorganicznymi chlorkami kobaltu, miedzi i ołowiu oraz bromkami kobaltu, manganu, kadmu i miedzi zostały wyhodowane w Laboratorium Zaawansowanych Materiałów Dielektrycznych Politechniki Wrocławskiej.

4.1 Synteza kryształów Q_2CoCl_4 , Q_2CuCl_4 oraz $Q_4Pb_3Cl_{10}$

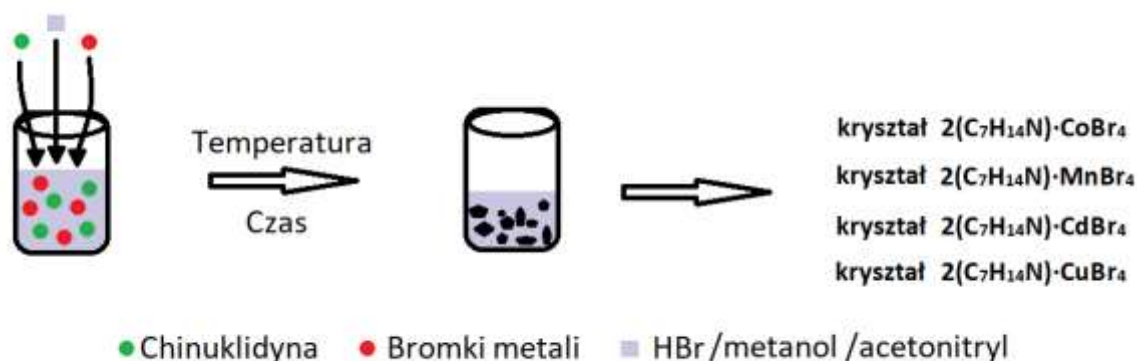
Aby uzyskać związki chinuklidyny z odpowiednimi metalami: MCl_2 ($M^{2+} = Cu^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}$) przyjęto stosunek molowy 2:1 chinuklidyny i MCl_2 . Etapy syntezy schematycznie zaprezentowano na Rys. 3.2. Chinuklidynę (2 mmol, 222 mg) rozpuszczono w 30 ml roztworu metanolu/acetonitrylu (1:1 v/v), którego zadaniem jest rozproszenie ciepła podczas konwersji chinuklidyny do soli QCl i uzyskanie odpowiedniego środowiska reakcji. Do chinuklidyny w roztworze metanolu/acetonitrylu dodawano kroplami kwas chlorowodorowy (ok. 2 ml) w celu uzyskania silnie kwaśnego środowiska o $pH \sim 1$. Odpowiedni chlorek MCl_2 (1 mmol) rozpuszczono, ciągle mieszając powstającą zawiesinę za pomocą mieszadła magnetycznego, w 30 ml roztworu metanolu/acetonitrylu (1:1 v/v) z dodatkiem kilku kropli HCl . Po uzyskaniu jednorodnej, przezroczystej cieczy roztwór pozostawiono do odparowania. Po kilku dniach zebrano docelowe materiały w postaci drobnych kryształów o regularnych kształtach.



Rys. 4.2 Schemat syntezy kryształów z chlorkami kobaltu, miedzi oraz ołowiu.

4.2 Synteza kryształów Q_2CoBr_4 , Q_2MnBr_4 , Q_2CdBr_4 , Q_2CuBr_4

Związki $(\text{chinuklidyna})_2: \text{MBr}_2$ ($M^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) otrzymano, podobnie jak w przypadku wyżej opisanej grupy związków, przyjmując stosunek molowy 2:1 odpowiednio dla chinuklidyny i MBr_2 . Etapy syntezy schematycznie przedstawiono na Rys. 4.3. W celu uzyskania wymaganego środowiska reakcji, chinuklidynę (2 mmol, 222 mg) rozpuszczono w 30 ml roztworu metanolu/acetonitrylu (1:1 v/v). Do chinuklidyny w roztworze metanolu/acetonitrylu dodawano kroplami kwas bromowodorowy (ok. 2 ml) w celu uzyskania silnie kwaśnego środowiska o $\text{pH} \sim 1$. Odpowiedni MBr_2 (1 mmol) rozpuszczono, ciągle mieszając powstającą zawiesinę za pomocą mieszadła magnetycznego, w 30 ml roztworu metanolu/acetonitrylu (1:1 v/v) z dodatkiem kilku kropli HBr . Po uzyskaniu jednorodnej, przezroczystej cieczy roztwór pozostawiono do odparowania. Po kilku dniach zebrano materiały w postaci drobnych kryształów.



Rys. 4.3 Schematyczne przedstawienie syntezy kryształów z bromkami kobaltu, manganu, kadmu oraz miedzi.

5. Metody eksperymentalne

5.1 Badania strukturalne

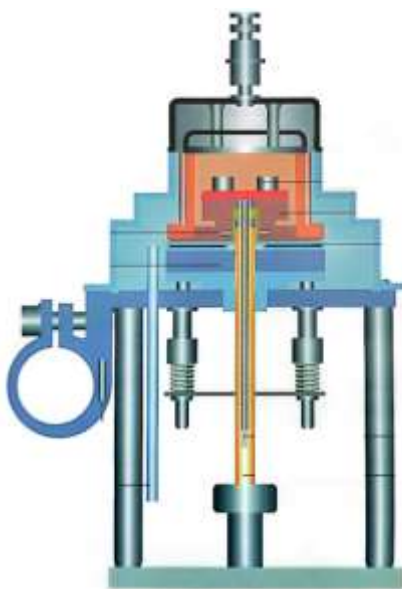
Dobrej jakości kryształy związków chinuklidyny z chlorkami i bromkami metali wybrano do pomiarów dyfrakcyjnych na czteroosiowym dyfraktometrze Oxford X'Calibur z wykorzystaniem grafitowo-monochromatycznego promieniowania Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Instrument wyposażono w detektor CCD Atlas, a do utrzymania temperatur innych niż temperatury otoczenia użyto kriochłodziwy Oxford Cryosystem serii 800.

Struktury krystaliczne organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych dla wszystkich znalezionych faz zostały wyznaczone metodą bezpośrednią i udoskonalone metodą najmniejszych kwadratów. [95] Wyznaczenie położenia atomów wodoru w strukturach z wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów polegało na określeniu współrzędnych oraz amplitud oscylacji niewodorowych atomów. [96] Wszystkie atomy inne niż wodór były oczyszczone anizotropowo, z wyjątkiem tych, które były nieuporządkowane. Parametry atomu H zostały ograniczone za wyjątkiem fazy I struktur Q₂CuCl₄ i Q₄Pb₃Cl₁₀, w której atomy wodoru nie zostały uwzględnione ze względu na obecne znaczące zaburzenie. Atomy H kationów Q udoskonalono za pomocą stałej odległości D-H. Graficzne reprezentacje struktur kryształów powstały przy pomocy programu Diamond. Aby potwierdzić czystość fazową próbek, przeprowadzono proszkowe pomiary dyfrakcyjne (PXRD). Wzory kryształów zebrano w trybie odbicia z dyfraktometrem PANalytical X'Pert wyposażonym w półprzewodnikowy detektor liniowy PIXcel wykorzystujący promieniowanie Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Dane strukturalne zostały zebrane w Tabelach 6.1, 6.2 oraz 6.3.

5.2 Pomiary termiczne (DSC)

Pomiary kalorymetryczne mają na celu określenie zależności podstawowych parametrów termodynamicznych, takich jak zależność ciepła właściwego oraz entropii od temperatury czy ciśnienia. Wśród najczęściej stosowanych metod kalorymetrycznych wyróżniają się techniki DTA (Differential Thermal Analysis- różnicowa analiza termiczna) oraz DSC (Differential Scanning Calorimetry- różnicowa kalorymetria skaningowa). Metoda DSC, za pomocą której dokonuje się pomiaru poprzez pomiary przepływu mocy, jest podobna do metody DTA. W obu przypadkach zarówno próbka badana, jak i próbka odniesienia znajdują się w tym samym układzie grzewczym o kontrolowanej temperaturze. Mierzony sygnał to różnica temperatur pomiędzy próbką wzorcową a badaną. [97]

Badania kalorymetryczne przeprowadzono za pomocą układu DSC- firmy METTLER TOLEDO. Cechą charakterystyczną tego układu jest ceramiczny czujnik temperaturowy, składający się z 120 termopar, który pozwala na przeprowadzenie pomiarów w zakresie temperatur od 120 K do 770 K. Podczas pomiarów szybkość zmian temperatury może być zmieniana od 0.02-300 K/min przy grzaniu oraz 0.02–50 K/min przy chłodzeniu, przy czym rozdzielczość tej metody wynosi 0.01 μ W. Schemat układu pomiarowego DSC został przedstawiony na Rys. 5.1.



Rys. 5.1. Układ pomiarowy DSC. [98]

W celu wykonania eksperymentu, analizowane w rozprawie doktorskiej kryształy zostały zważone a następnie umieszczone w tyglach aluminiowych. Pomiary zostały wykonane w szerokich przedziałach temperatur pozwalających wyznaczyć anomalie związane z przemianami fazowymi w badanych związkach. Szybkość zmiany temperatury podczas wykonywania pomiarów wynosiła 10 K/min.

Bezpośrednim wynikiem eksperymentu DSC jest temperaturowa zależność przepływu ciepła (H_f), która wyraża się następującą zależnością:

$$H_f = m_p * C_w * \frac{dT}{dt} \quad (5.1)$$

gdzie:

H_f – przepływ ciepła [mW],

m_p - masa próbki [mg],

C_w - ciepło właściwe [$\frac{J}{K \cdot g}$],

$\frac{dT}{dt}$ - szybkość zmian temperatury [$\frac{K}{s}$].

Równanie 5.1 umożliwia wyznaczenie ciepła właściwego badanych związków na podstawie poniższej zależności:

$$C_w = \frac{H_f}{m_p \frac{dT}{dt}} \quad (5.2)$$

oraz ciepło anomalne:

$$C_{anom} = C_w - C_{latt} \quad (5.3)$$

gdzie:

C_{anom} - ciepło anomalne [$\frac{J}{K \cdot g}$],

C_w - ciepło właściwe [$\frac{J}{K \cdot g}$],

C_{latt} - ciepło sieciowe [$\frac{J}{K \cdot g}$].

Znajomość zależności anomalnego ciepła właściwego od temperatury umożliwia oszacowanie zmian anomalnej części entropii ΔS :

$$\Delta S(T) = \int_{T_0}^T \frac{C}{T} dT \quad (5.4)$$

gdzie T_0 oznacza temperaturę, poniżej której anomalne ciepło jest pomijalnie małe.

5.3 Pomiary dielektryczne (BDS)

Spektroskopia impedancyjna (ang. Broadband Dielectric Spectroscopy, BDS) to technika pomiarowa, która służy do analizy właściwości elektrycznych materiałów i układów poprzez pomiar ich impedancji w funkcji częstotliwości. Technika ta pozwala na uzyskanie cennych informacji o energiach aktywacji procesów relaksacji i ich charakterystycznych czasach oraz, przy pewnych modyfikacjach układu, również informacji na temat parametru porządku. W ogólności metoda ta sprowadza się do skonstruowania kondensatora z badanego materiału i pomiarze jego impedancji/pojemności w funkcji częstotliwości, temperatury, natężenia pola elektrycznego jak i również ciśnienia.

Pomiary dielektryczne przeprowadzono za pomocą analizatora ALPHA firmy Novocontrol z możliwością sterowania temperatury za pomocą przystawki QUATTRO (Rys. 5.2). Układ regulacji temperatury umożliwia pomiary w zakresie od 130 K do 670 K przy stałej jak i liniowej zmianie temperatury. Zmiany częstotliwości mieszczą się w zakresie od 3 μ Hz do 30 MHz, z możliwością regulacji napięcia pomiarowego w zakresie od 0.01 mV do 3 V.

Przygotowanie kryształów do pomiarów dielektrycznych jest kluczowym etapem, który zapewnia uzyskanie wiarygodnych i precyzyjnych wyników. Wysuszone monokryształy utarto na proszek a następnie za pomocą pracy hydraulicznej wykonano pastylkę. W celu przeprowadzenia pomiarów dielektrycznych na badany materiał nałożono elektrody z pasty srebrnej zapewniające kontakt elektryczny. W efekcie końcowym uzyskano kondensator płaski, którego pojemność elektryczną można opisać zależnością:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon' S}{d} \quad (5.5)$$

gdzie:

C- pojemność kondensatora płaskiego,

ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni,

ϵ' - względna przenikalność dielektryczna materiału,

S- powierzchnia okładek kondensatora,

d- odległość między okładkami kondensatora.

a)



b)

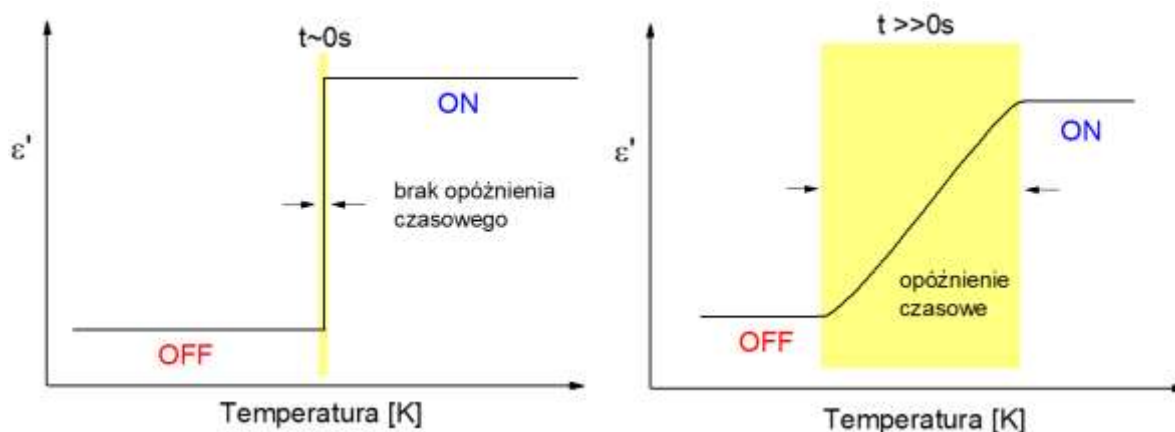


Rys. 5.2 Elementy układu pomiarowego do badań dielektrycznych.

Część rzeczywistą przenikalności elektrycznej próbki wyznaczono korzystając z zależności

$$\varepsilon' = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S} \quad (5.6)$$

W materiałach dielektrycznych, w wyniku polaryzacji powstaje wewnętrzne pole elektryczne, które częściowo równoważy zewnętrzne pole, a miarą tego zjawiska jest przenikalność elektryczna. Zmiana tej wielkości jest istotna przy przełączaniach między stanem „ON” a „OFF”, zwłaszcza w kontekście materiałów dielektrycznych, takich jak kondensatory czy izolatory, w których przenikalność może zmieniać się w zależności od warunków czasowych. [99] Badanie stabilności przenikalności dielektrycznej w okolicy przemiany fazowej, podczas wielokrotnego przechodzenia pomiędzy stanem „ON” i „OFF” jest kluczowe z punktu widzenia zastosowania nowo wytwarzanych materiałów.



Rys. 5.3 Schematyczne zachowanie się przenikalności dielektrycznej podczas przełączania między stanem „ON” a „OFF” dla zerowego (a) i niezerowego czasu opóźnienia (b).

Dla zerowego czasu opóźnienia ($t = 0$), przełączanie między stanem „ON” a „OFF” odbywa się w zasadzie natychmiastowo, bez jakiejkolwiek opóźnienia w odpowiedzi materiału. Oznacza to, że materiał przechodzi ze stanu o wysokiej przenikalności dielektrycznej (stan „ON”) do stanu o niskiej przenikalności dielektrycznej (stan „OFF”) lub odwrotnie w sposób skokowy, a reakcja materiału na zmianę pola elektrycznego jest niemal natychmiastowa (Rys. 5.3 a). [100-102] Jeśli czas opóźnienia nie jest zerowy, przełączanie stanu może nastąpić w sposób bardziej stopniowy, w zależności od czasu, w jakim materiał potrzebuje, aby przejść z jednego stanu w drugi. Może to być związane z różnymi mechanizmami odpowiedzi materiału na zmiany pola elektrycznego, takimi jak polaryzacja dielektryczna (Rys. 5.3 b). [103] W takim przypadku, przełączanie może prowadzić do efektów takich jak:

- Zjawiska histerezy, gdzie materiał może zachować część swojej poprzedniej przenikalności przez pewien czas po przełączeniu.
- Opóźnienie czasowe w reakcji na zmianę pola elektrycznego, co może prowadzić do niestabilności lub stopniowego dostosowywania się przenikalności do nowego stanu.

Czasowa zmienność przenikalności dielektrycznej może występować, gdy materiał nie reaguje natychmiast na zmiany w polu elektrycznym, szczególnie w przypadku materiałów, które wykazują właściwości dielektryczne zależne od czasu (np. materiały o dużym współczynniku strat dielektrycznych czy materiały polimerowe). Efekty te mogą być szczególnie ważne w kontekście kondensatorów czy innych elementów elektronicznych, gdzie czas przełączania ma wpływ na ich parametry pracy. [104]

Dla badanych związków w pracy doktorskiej przeprowadzono analizę mechanizmów relaksacji w oparciu o formalizm modułu elektrycznego. Złożony formalizm modułu elektrycznego jest alternatywnym podejściem i jedną z powszechnie stosowanych technik badania mechanizmu relaksacji elektrycznej w kontekście mechanizmów hoppingu nośników ładunku i/lub jonów. Główną zaletą analizy złożonych widm modułów elektrycznych jest możliwość badania procesów elektrycznych z uwzględnieniem relaksacji przewodnictwa czy polaryzacji elektrod. [105]

Rzeczywistą i urojoną część modułu elektrycznego obliczono przy użyciu poniższych zależności:

$$M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (5.7)$$

$$M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (5.8)$$

gdzie:

ε' - część rzeczywista przenikalności elektrycznej,

ε'' - część urojona przenikalności elektrycznej.

Analiza zespolonego modułu elektrycznego ($M^* = M' + iM''$) pozwoliła na przedstawienie właściwości relaksacji wszystkich analizowanych kryształów. Wykazano charakterystyczne dla procesu relaksacji zachowanie termiczne urojonej części modułu elektrycznego (M'') w różnych przedziałach temperaturowych. Zależność maksymalnej częstotliwości relaksacji (f_{max}) od temperatury (T) oraz energii aktywacji E_M można przedstawić za pomocą następującej zależności:

$$f_{max} = f_{M0} \cdot e^{-\frac{E_M}{k_B T}} \quad (5.9)$$

gdzie:

f_{max} - częstość relaksacji,

f_{M0} - częstość drgań cieplnych,

E_M - energia aktywacji procesu relaksacyjnego,

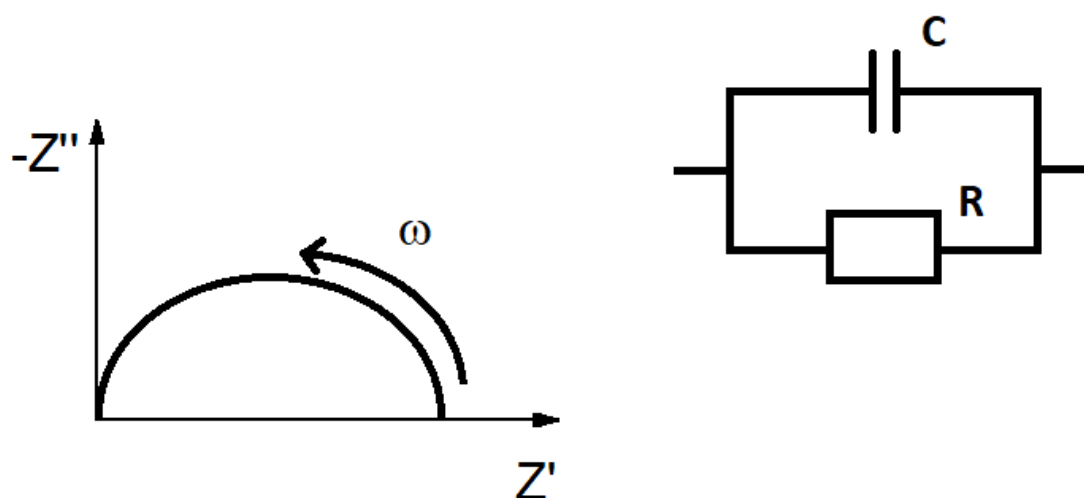
k_B - stała Boltzmanna,

T - temperatura.

5.4 Pomiary impedancji (IS)

Spektroskopia impedancyjna (IS) jest wszechstronną techniką badania właściwości elektrycznych różnych materiałów, takich jak materiały jonowe, półprzewodnikowe, czy izolatory [106]. Technika ta opiera się na pomiarze zależności impedancji w funkcji częstotliwości, a następnie jej analizie z zastosowaniem równoważnych obwodów modelujących właściwości elektryczne układu. Istnieją zasadniczo dwa różne podejścia do pozyskiwania danych impedancji, które różnią się w zależności od sygnału wzbudzenia. [107, 108] Pierwsza i najpowszechniejsza technika (ciągła fala IS) polega na pomiarze impedancji w funkcji częstotliwości poprzez przyłożenie do układu pojedynczego napięcia sinusoidalnego o małej amplitudzie i określonej częstotliwości i zarejestrowanie odpowiadającego mu prądu. Drugie podejście (transformacja Fouriera IS) wykorzystuje przejściowy sygnał wzbudzenia, który jest stosowany do układu elektrochemicznego. Odpowiedź układu jest rejestrowana w reżimie czasowym, a następnie przekształcana do dziedziny częstotliwości przez transformację Fouriera. [109]

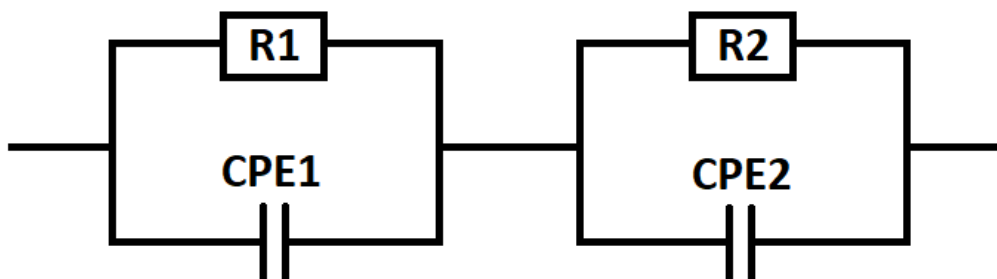
Diagram Nyquista i diagram Cole'a-Cole'a są powszechnie stosowane dla prezentacji graficznych na płaszczyźnie zespolonej. Wykres Nyquista to graficzna prezentacja części rzeczywistej i urojonej impedancji Z w określonym zakresie częstotliwości. Najczęściej wykres ten jest półkołem, co oznacza proces przenoszenia ładunku, a rozmiar półkola wskazuje na opór przenoszenia ładunku.



Rys. 5.4 Wykres Nyquista równoległego obwodu RC.

Strzałka wskazuje rosnące częstotliwości kątowe.

Analiza wyników pomiarów impedancji związków będących tematem rozprawy doktorskiej została wykonana za pomocą układu zastępczego przedstawionego jako sumy dwóch szeregowych połączeń relacji Cole'a-Cole'a (Rys.5.5). Takie dopasowanie pozwoliło na rozdzielenie składowych przewodnictwa w procesach zachodzących w różnych obszarach częstotliwości.



Rys. 5.5 Schemat modelowania impedancji badanych związków.

Zależność urojonej impedancji od częstotliwości wyraża następująca zależność [110]:

$$Z^* = \frac{R}{1+(j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (5.10)$$

gdzie:

Z^* – impedancja,

R – rezystancja,

j – jednostka zespolona,

ω – częstotliwość kątowna,

τ – czas relaksacji,

α – parametr określający stopień anizotropowości.

Wraz ze zmniejszaniem się parametru α można zaobserwować węższy rozkład czasu relaksacji, a struktura materiału staje się bardziej uporządkowana. Dla $\alpha = 0$ relacja staje się odpowiedzią Debye'a ponieważ opisuje pojedynczy czas relaksacji $\tau = RC$.

Pomiary impedancji dla wszystkich związków przeprowadzono w zakresie częstotliwości od 10 Hz do 1000 Hz, stosując U_{AC} o wartości 3 V_{rms}, w różnych zakresach temperatur. Pomiary przeprowadzono zarówno podczas procesu grzania, jak i chłodzenia, przy mniejszych zmianach temperatury w okolicy przejść fazowych.

5.4 Pomiary elektronowego rezonansu magnetycznego (EPR)

Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) – znana również jako rezonans spinów elektronowych (ESR) – to technika wykorzystywana do analizy materiałów zawierających niesparowane elektrony. Zasady działania EPR są zbliżone do tych stosowanych w jądrowym rezonansie magnetycznym (NMR), z tą różnicą, że w przypadku EPR badane są spiny elektronów, a nie jąder atomowych. Ta metoda jest szczególnie przydatna w badaniach kompleksów metali oraz rodników organicznych. [111, 112]

Spektroskopia EPR polega na badaniu oddziaływania niesparowanych elektronów z zewnętrznym polem magnetycznym. Elektrony mają spin, który może przyjmować jedną z dwóch wartości: $m_s = +1/2$ lub $m_s = -1/2$. Kiedy materiał jest wystawiony na działanie zewnętrznego pola magnetycznego, momenty magnetyczne elektronów ustawia się w sposób zależny od kierunku pola, co prowadzi do rozszczepienia poziomów energetycznych (efekt Zeemana). W wyniku tego rozszczepione elektrony mogą pochłaniać energię w postaci promieniowania elektromagnetycznego przy określonych częstotliwościach, które zależą od siły pola magnetycznego i charakterystyki elektronów. [113]

Pomiary spektroskopii EPR dokonuje się poprzez pomiar pierwszej pochodnej absorpcji, co prowadzi do uzyskania charakterystycznego widma. Aby zwiększyć stosunek sygnału do szumu, stosuje się modulację pola magnetycznego. W tym przypadku, pole magnetyczne oscyluje z częstotliwością 100 kHz, co pozwala na uzyskanie wyraźniejszego sygnału. [114]

Pomiary EPR zostały wykonane w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu przy użyciu spektrometru ELEXSYS firmy Bruker, pracującego w paśmie X i wyposażonego w rezonator ER 4102ST. Próbkę były umieszczone w rurce kwarcowej wraz z termoparą, pozwalającą na odczyt temperatury z dokładnością ± 0.1 K. Temperaturę regulowano i stabilizowano za pomocą przepływowego dewaru kwarcowego umieszczonego w rezonatorze oraz precyzyjnego kontrolera temperatury ER4131RT firmy Bruker, wykorzystując do chłodzenia pary azotu. Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur obejmującym zarówno wartości poniżej, jak i powyżej temperatury przemiany fazowej.

6. Wyniki pomiarów

6.1 Analiza strukturalna

6.1.1 Kryształy Q_2CoCl_4 , Q_2CuCl_4 oraz $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$

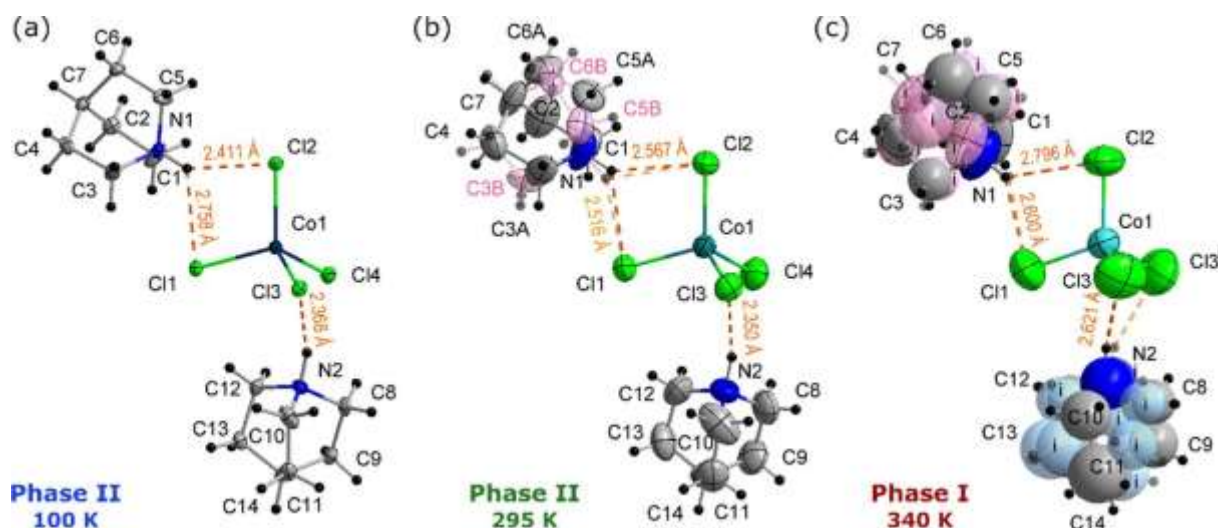
Podstawowe parametry badanych kryształów, uzyskane w wyniku pomiarów strukturalnych dla związków Q_2CoCl_4 , Q_2CuCl_4 oraz $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ przedstawiono w Tabeli 6.1.

	Q_2CoCl_4		Q_2CuCl_4		$\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$	
Faza	II	I	II	I	II	I
Formuła	$2(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}) \cdot \text{CoCl}_4$		$2(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}) \cdot \text{CuCl}_4$		$4(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}) \cdot \text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$	
M_r	425.11		429.72		1424.83	
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Rombowy	Jednoskośny	Rombowy	Rombowy	Rombowy
grupa przestrzenna	$P2_1/n$	$Pnma$	$P2_1/n$	$Pnma$	$Pbcn$	$Cmce$
T (K)	100	340	100	365	100	295
a, b, c (Å)	9.443(3), 12.154(4), 16.227(5)	12.642(6), 9.609(5), 16.331(7)	9.469(3), 16.052(5), 12.164(4)	12.594(6), 9.504(5), 16.524(7)	20.037(5), 9.289(2), 21.907(6)	9.495(2), 22.170(6), 20.212(5)
α, β, γ (°)	90, 93.52(3), 90	90, 90, 90	90, 93.88(3), 90	90, 90, 90	90, 90, 90	90, 90, 90
V (Å ³)	1858.9(10)	1983.8(16)	1844.6(10)	1977.8(16)	4077.4(17)	4254.7(18)
Z	4		4		4	
μ (mm ⁻¹)	1.49	1.40	1.76	1.63	13.04	12.49
Rozmiar (mm)	$0.28 \times 0.22 \times 0.17$		$0.21 \times 0.20 \times 0.15$	$0.19 \times 0.18 \times 0.13$	$0.20 \times 0.16 \times 0.15$	

Tabela 6.1 Podstawowe dane rentgenograficzne dla kryształów Q_2CoCl_4 , Q_2CuCl_4 oraz $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$.
[94]

6.1.1.1 Struktura kryształu Q_2CoCl_4 .

Strukturę krystaliczną Q_2CoCl_4 wyznaczono odpowiednio w temperaturach 295 K i 340 K. Podczas przejścia fazowego symetria kryształu zmienia się czemu towarzyszy rosnący stopień zaburzenia w strukturze kryształu (Rys. 6.1).

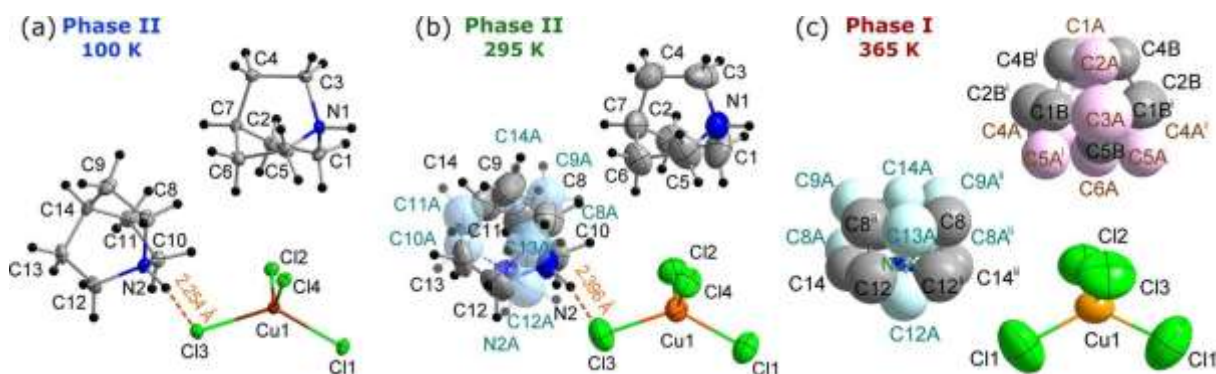


Rys. 6.1 Jednostka asymetryczna Q_2CoCl_4 w dwóch fazach: (a) faza **II** w temperaturze 100 K (b) faza **II** w temperaturze pokojowej oraz (c) faza **I** w temperaturze 340 K. Wiązania $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ przedstawiono pomarańczowymi liniami przerywanymi. Nieuporządkowane części Q są pokazane przezroczystym różowym i niebieskim kolorem w podpunkcie (c). [94]

Grupa przestrzenna Q_2CoCl_4 w fazie niskotemperaturowej została wyznaczona jako $P2_1/n$. Niezależna część struktury jest w pełni uporządkowana i składa się z dwóch protonowanych kationów chinolidyny (Q) i jednego kobaltu (II) oraz tetrachlorkowego anionu (CoCl_4^{2-}). Podczas ogrzewania kryształu do temperatury 295 K, jeden z jonów Q ulega rotacji, które objawiają się elipsoidą termiczną, składającą się z trzech atomów C (C3, C5 i C6). Przejściu fazowemu do wysokotemperaturowej fazy **I** towarzyszy zmiana symetrii kryształu z $P2_1/n$ na $Pnma$, której towarzyszy zmiana osi kryształu: $a_{\text{I}} = b_{\text{II}}$, $b_{\text{I}} = a_{\text{II}}$ i $c_{\text{I}} = c_{\text{II}}$. W fazie **I** oba jony Q stają się nieuporządkowane w płaszczyźnie lustrzanej prostopadłej do kierunku b_{I} (Rys. 6.1 c). W obu fazach wiązania wodorowe $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ łączą kationy i aniony w tej samej warstwie bc (faza **II**), która staje się warstwą ac w fazie **I** ze względu na transformację komórki. [94]

6.1.1.2 Struktura kryształu Q_2CuCl_4 .

Kryształ Q_2CuCl_4 jest izostruktralny do kryształu Q_2CoCl_4 , w którego strukturze można wyodrębnić dwie fazy: wysokotemperaturową fazę **I** oraz niskotemperaturową fazę **II**. W fazie niskotemperaturowej kryształ należy do grupy przestrzennej $P2_1/c$, podczas gdy w temperaturze 100 K struktura jest całkowicie uporządkowana i jej niezależna część składa się z dwóch kationów Q i jednego anionu $CuCl_4^{2-}$ (Rys. 6.2 a). [94]

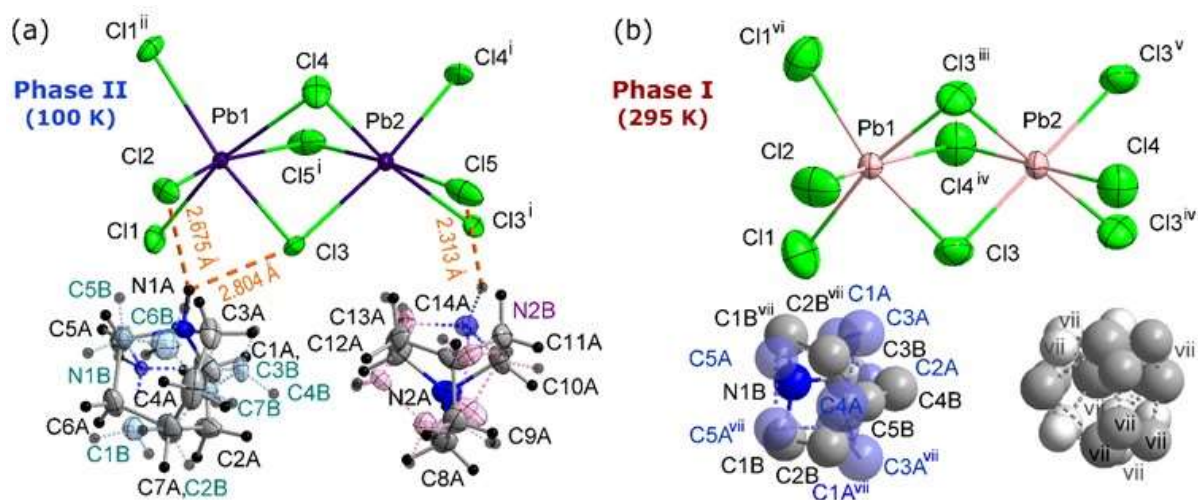


Rys. 6.2. Jednostka asymetryczna Q_2CuCl_4 a) w temperaturze 100 K w fazie **II**, b) w temperaturze 295 K w fazie **II** i c) w temperaturze 365 K w fazie **I**. Wiązania N—H...Cl przedstawiono pomarańczowymi liniami przerywanymi. Nieuporządkowane części Q pokazano w kolorach różowym i niebieskim w podpunktach (b) i (c). [94]

W temperaturze pokojowej zaobserwowano szereg widm o wysokiej gęstości elektronowej w pobliżu jednego z kationów Q. Ich obecność sugeruje duże ruchy dynamiczne jonu Q, które zmieniają jego położenie w strukturze co skutkuje powstaniem nowych wiązań N—H...Cl z sąsiednimi anionami w warstwie *bc*. Należy zaznaczyć iż faza **II** Q_2CuCl_4 jest izomorficzna z fazą **II** związku Q_2MnCl_4 [43], w której kation Q ma trzy możliwe położenia, podczas gdy dla Q_2CuCl_4 tylko dwa (Rys. 6.3). Po przejściu z fazy **II** do fazy **I** struktura Q_2CuCl_4 ulega przemianom i kryształ przechodzi do układu rombowego grupy przestrzennej $Pnma$, w którym też następuje zmiana osi krystalicznych: $a_I = c_{II}$, $b_I = a_{II}$ i $c_I = b_{II}$. Podobnie jak faza **II**, faza **I** jest również izomorficzna do fazy **I** Q_2MnCl_4 . [43] Ze względu na aktywowane obroty oba kationy Q są nieuporządkowane i w fazie **II** przyjmują więcej niż jedną możliwą pozycję w strukturze.

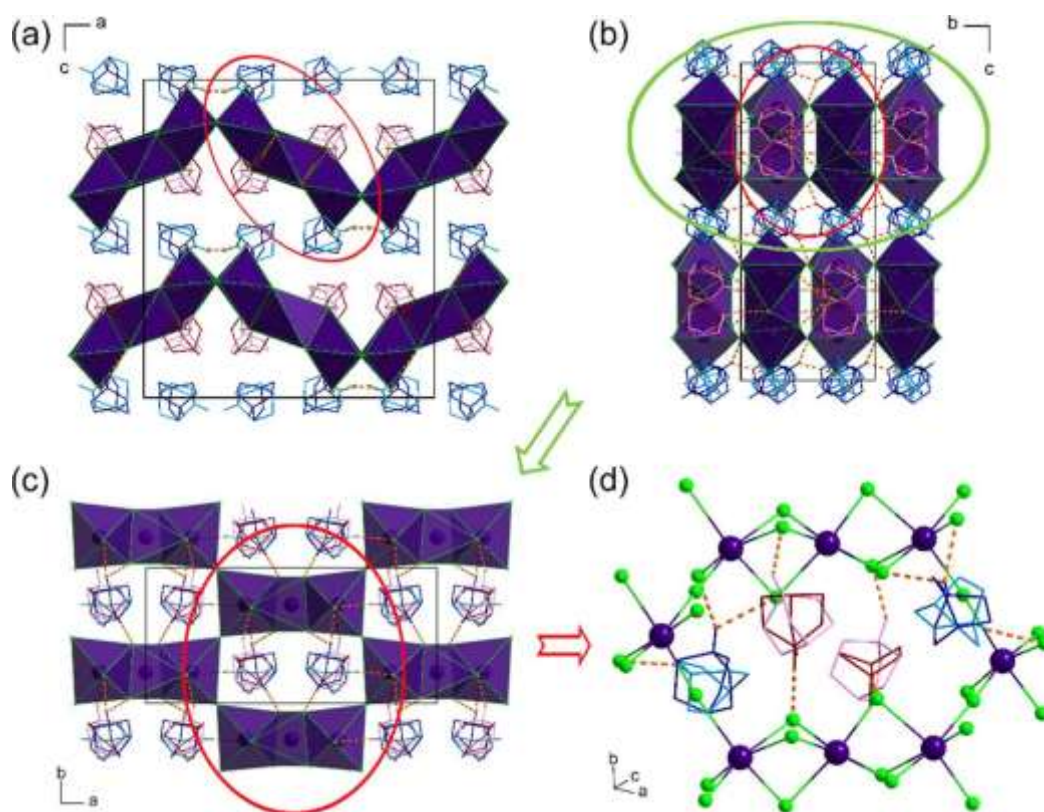
6.1.1.3 Struktura kryształu $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$.

Kryształ $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ w temperaturze pokojowej (Faza I) krystalizuje w układzie rombowym o symetrii $Cmce$. Część nieorganiczna struktury tworzy dwuwymiarową (2D) sieć rozciągającą się prostopadle do kierunku krystalograficznego b , w której ośmiościany PbCl_6 są pogrupowane w trójelementowe grupy. W każdej grupie ośmiościany te łączą się ze wspólną ścianą, która jest utworzona przez dwa atomy Cl3 i jeden atom Cl4. Każda trzecia grupa łączy się z drugą za pomocą jednego wierzchołka (atom Cl1) tworząc w ten sposób dwie warstwy ac .



Rys. 6.3 Struktura kryształu $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ (a) w fazie II w temperaturze 100 K i (b) w fazie I. Wiązania $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ przedstawiono jako pomarańczowe linie przerywane. [94]

W komórce elementarnej znajdują się dwa strukturalnie rozróżnialne jony Q (zaznaczone na różowo i niebieski na rysunkach 6.4 a-d). Jedna grupa znajduje się w warstwie ac , a druga pomiędzy warstwami nieorganicznymi.



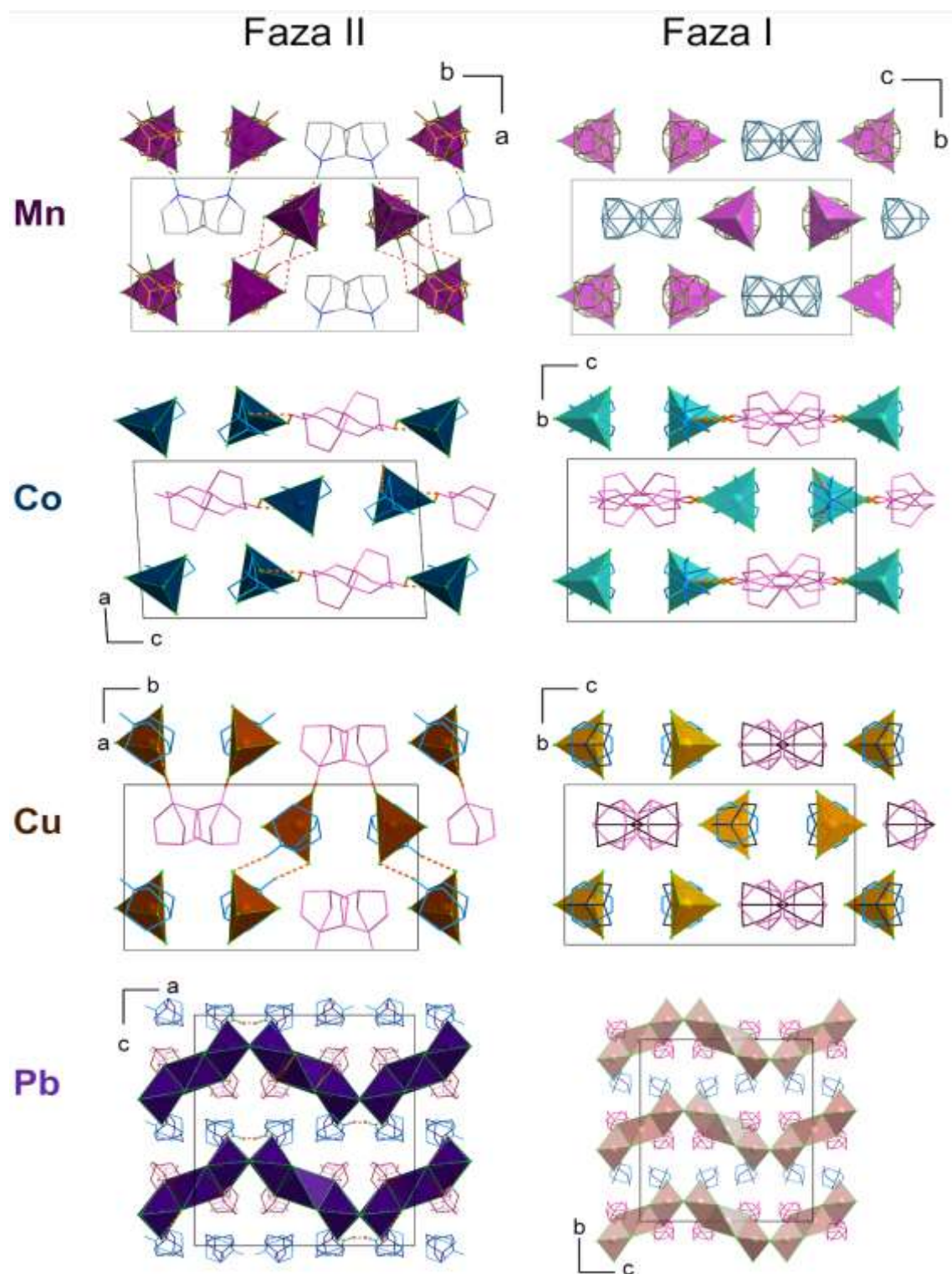
Rysunek 6.4 Struktura kryształu $Q_4Pb_3Cl_{10}$ w fazie II w temperaturze 100 K w kierunkach krystalograficznych b (a) i a (b), przedstawiająca warstwy ab utworzone przez oktaedry $PbCl_6$ i znajdujące się pomiędzy nimi jony Q. (c) Pojedyncza warstwa ac , otoczona zieloną linią w podpunkcie (b), przedstawia wzór 2D utworzony przez ośmiościany $PbCl_6$. (d) Fragment warstwy ac (zakreślony czerwoną linią w podpunktach (a) – (c)) pokazuje dwie różne pozycje nieuporządkowanych jonów Q. [94]

W temperaturze pokojowej jony Q są umieszczone w dwóch krystalograficznie rozróżnialnych pozycjach: jedna oznaczona kolorem niebieskim (jasnym oraz ciemnym w przypadku dwóch pozycji nieuporządkowanych), druga oznaczona kolorami ciemnoczerwonym i różowym.

W fazie nieuporządkowanej niskotemperaturowej struktura kryształu pozostaje w układzie rombowym zmieniając symetrię na grupę przestrzenną $Pbcn$. W fazie niskotemperaturowej oba jony Q są nieuporządkowane ale wszystkie ich pozycje są dobrze określone. Jednak jeden z jonów Q ma dominującą orientację względem drugiego i przyjmuje dwie możliwe pozycje w strukturze (kolor ciemny i jasnoniebieski Rys. 6.4). [94]

Drugi jon Q ma również dwie możliwe pozycje, chociaż ich dopasowane wartości położenia są dość bliskie 1:1 (0.527(14):0.473(14), (czerwony i różowy na Rys. 6.4). Wiązania $N-H\cdots Cl$ łączą część organiczną z nieorganiczną zarówno w kierunku b , jak i a , co skutkuje brakiem mocnego oddziaływania pomiędzy dwiema warstwami. [94]

Graficzne porównanie struktur kryształów Q_2CoCl_4 , Q_2CuCl_4 oraz $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ w fazach I i II ze związkiem Q_2MnCl_4 [43] przedstawiono na Rys. 6.5.



Rys. 6.5 Struktury kryształów Q_2MnCl_4 , Q_2CoCl_4 , Q_2CuCl_4 oraz $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ w fazach I i II.

6.1.2 Kryształy Q_2CoBr_4 , Q_2MnBr_4 , Q_2CdBr_4 oraz Q_2CuBr_4

Szczegółowe dane dotyczące wyznaczonych parametrów struktury badanych kryształów w fazach **I** i **II** zebrano w tabelach 6.2 i 6.3.

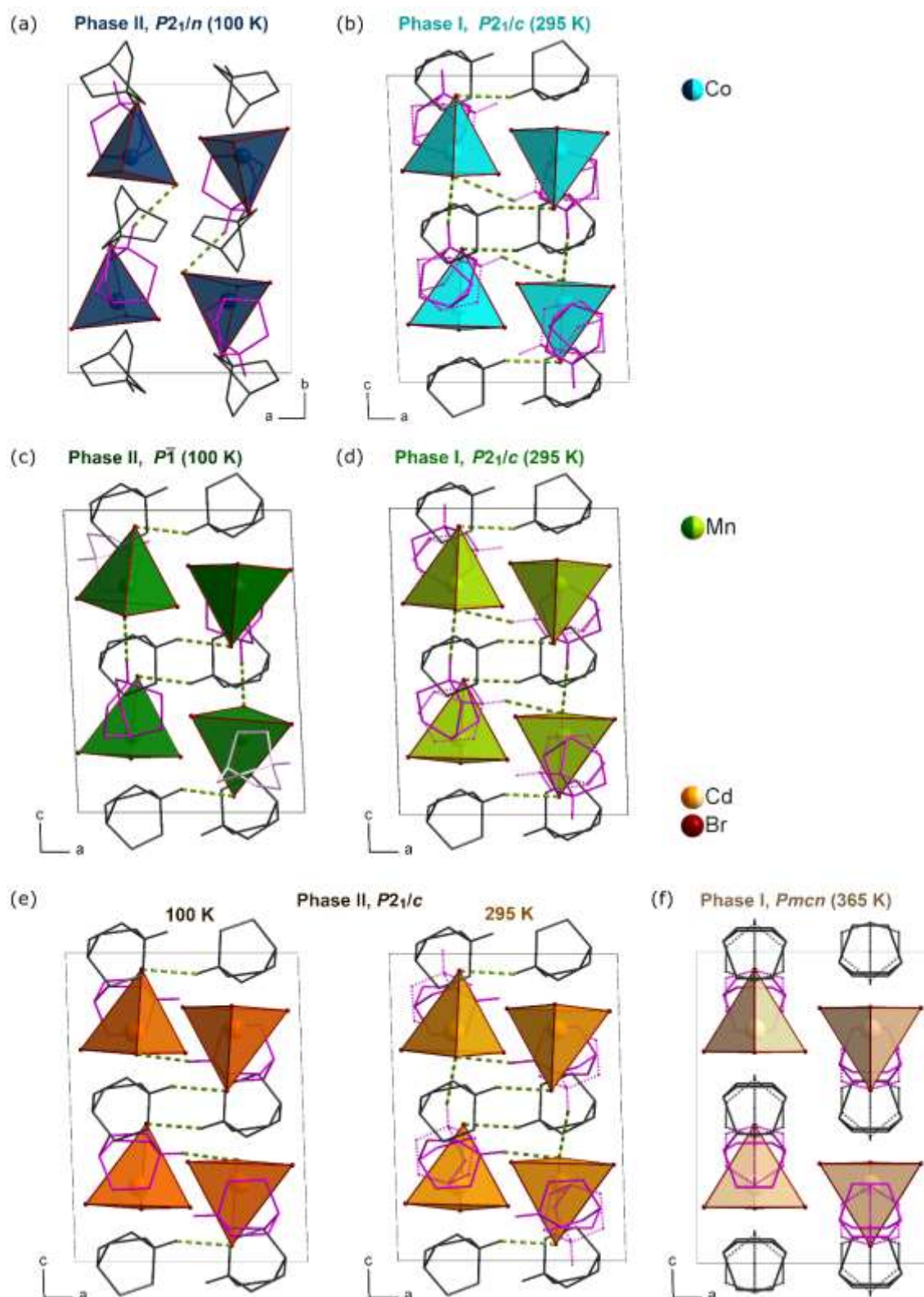
	Q_2CoBr_4		Q_2MnBr_4	
Faza	II	I	II	I
Formuła	$2(C_7H_{14}N) \cdot CoBr_4$		$2(C_7H_{14}N) \cdot MnBr_4$	
M_r	602.95		598.96	
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Jednoskośny	Trójskośny	Jednoskośny
grupa przestrzenna	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
T (K)	100	295	100	295
a, b, c (Å)	9.617(3), 12.461(4), 16.716(5)	9.559(3), 17.120(5), 12.789(4)	9.488(3), 17.051(5), 12.650(4)	9.608 (3), 17.187 (4), 12.929 (4)
α, β, γ (°)	90, 93.28(3), 90	90, 92.26(3), 90	91.41(3), 92.84(3), 88.87(3)	90, 91.91(3), 90
V (Å ³)	1999.9(11)	2091.3(11)	2043.0(11)	2133.8 (11)
Z	4		4	
μ (mm ⁻¹)	8.85	8.46	8.47	8.11
Rozmiar (mm)	$0.31 \times 0.22 \times 0.19$		$0.44 \times 0.32 \times 0.28$	

Tabela 6.2 Podstawowe dane rentgenograficzne dla kryształów Q_2CoBr_4 oraz Q_2MnBr_4 . [115]

	Q₂CdBr₄		Q₂CuBr₄	
Faza	II	I	II	I
Formuła	2(C ₇ H ₁₄ N)·CdBr ₄		2(C ₇ H ₁₄ N)·CuBr ₄	
<i>M_r</i>	656.42		607.56	
Układ krystalograficzny grupa przestrzenna	Jednoskośny <i>P2₁/c</i>	Rombowy <i>Pmcn</i>	Jednoskośny <i>Pc</i>	Jednoskośny <i>P2₁/c</i>
<i>T</i> (K)	295	365	100	295
<i>a, b, c</i> (Å)	9.625(3), 17.181(5), 12.997(4)	9.746(4), 17.224(6), 13.128(5)	9.450(2), 16.929(4), 12.435(3)	9.608 (3), 17.187 (4), 12.929 (4)
<i>α, β, γ</i> (°)	90, 91.60(3), 90	90, 90, 90	90, 94.15(2), 90	90, 91.91(3), 90
<i>V</i> (Å ³)	2148.4(11)	2203.7(15)	1984.1(8)	2133.8 (11)
<i>Z</i>	4		4	
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	8.45	8.24	9.15	8.11
Rozmiar (mm)	0.28 × 0.17 × 0.14		0.29 × 0.23 × 0.17	

Tabela 6.3 Podstawowe dane rentgenograficzne dla kryształów Q₂CdBr₄ oraz Q₂CuBr₄. [115, 116]

Badania strukturalne wykazały, że związki Q₂MBr₄ w temperaturze pokojowej krystalizują w układzie jednoskośnym centrosymetrycznym i grupie przestrzennej *P2₁/c*. [115, 116]

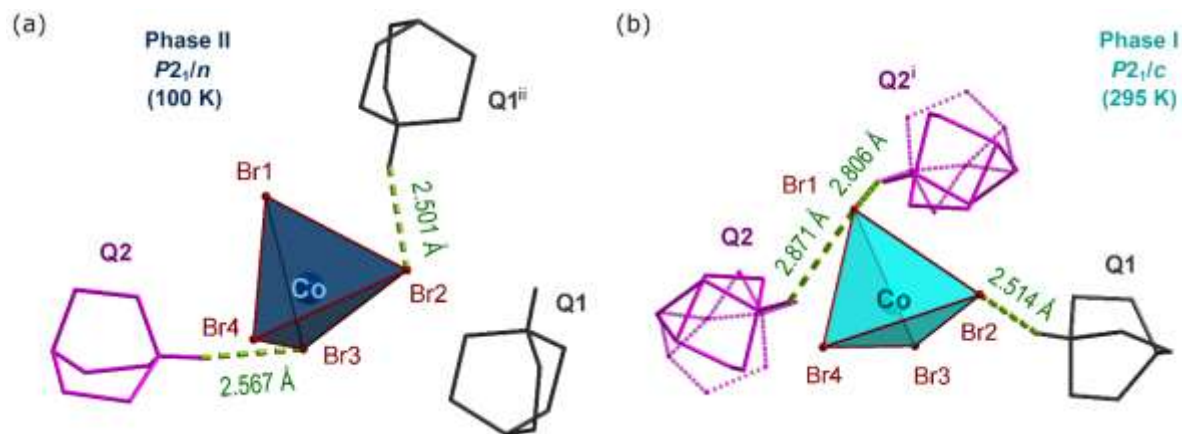


Rys. 6.6 Porównanie związków Q_2CoBr_4 , Q_2MnBr_4 oraz Q_2CdBr_4 w dwóch fazach. Nieuporządkowane kationy są zaznaczone liniami przerywanymi. Wiązania N—H···Br przedstawiono zielonymi liniami przerywanymi. [115]

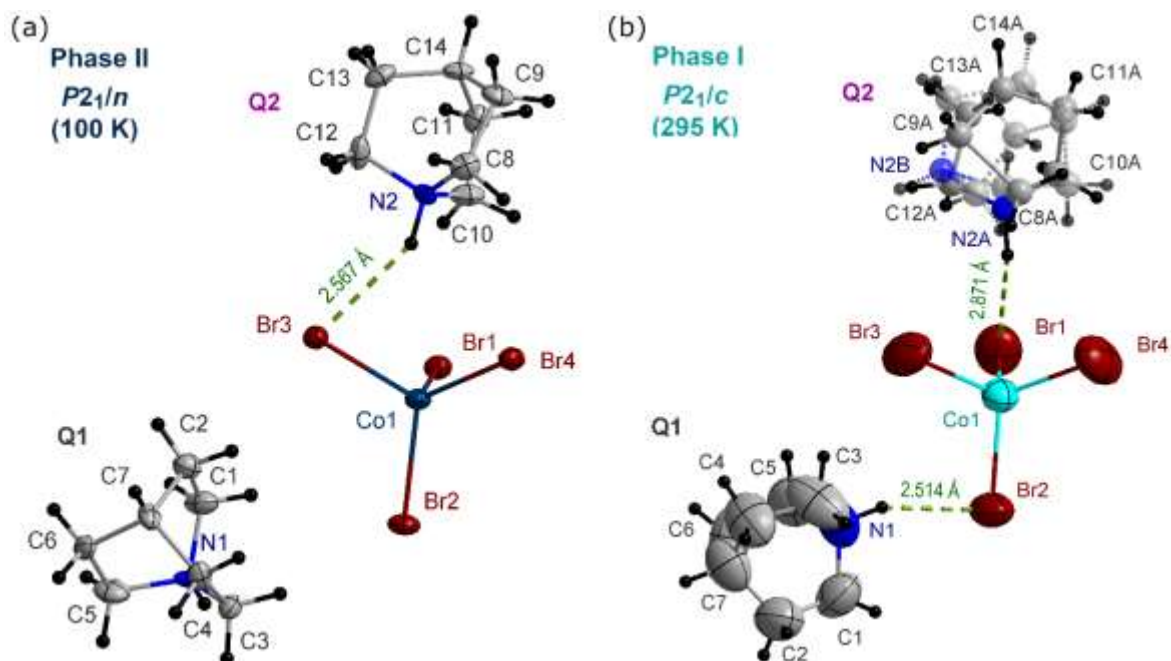
Wiązania wodorowe $N-H\cdots Br$ łączą jony Q z czworoscianami wzdłuż kierunków krystalograficznych a i c . Te warstwy ac są także połączone wzdłuż kierunku krystalograficznego b przez $C-H\cdots Br$. Chociaż związki Q_2CoBr_4 , Q_2MnBr_4 oraz Q_2CdBr_4 są izostrukuralne w temperaturze pokojowej, ich struktury ulegają różnym zmianom podczas przejść fazowych. [115]

6.1.2.1 Kryształ Q_2CoBr_4

Skokowa zmiana objętości komórki elementarnej w okolicy temperatury przemiany fazowej potwierdza badania DSC z których wynika, że występująca przemiana jest pierwszego rodzaju. [115] Po reorientacji kationów niskotemperaturowa, uporządkowana struktura fazy **II** jest opisana w grupie przestrzennej $P2_1/n$. Modyfikacja osi kryształu jest następująca: $a_I = a_{II}$, $b_I = c_{II}$, $c_I = b_{II}$. Podczas przejścia fazowego kation Q2 zmienia pozycję, tworząc nowy, krótszy kation o wymiarach 2.57 Å (w porównaniu z 2.81 i 2.87 Å w fazie **I**) z innym jonem Br z czworoscianu koordynowanego kobaltu, $N_2-H_2\cdots Br_3$. Jednocześnie jon Q1 również się przechyla, tworząc wiązanie wodorowe z innym $CoBr_4^{2-}$ niż to ma miejsce w fazie **I** (Rys. 6.7 a,b). Po tych reorientacjach w strukturze nie występują już wiązania $N-H\cdots Br$ wzdłuż kierunku krystalograficznego a (Rys. 6.7 a). [115]



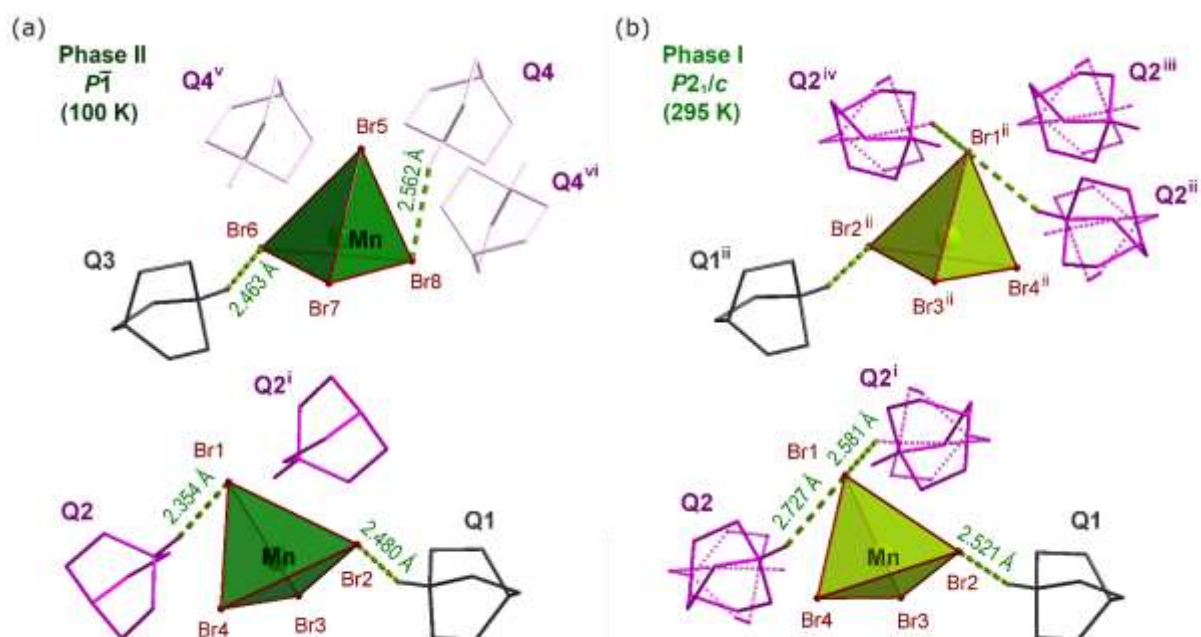
Rys. 6.7 Struktura Q_2CoBr_4 przedstawiająca anion $CoBr_4^{2-}$ z sąsiadującymi kationami Q a) w fazie **II** w temperaturze 100 K oraz b) fazie **I** w temperaturze 295 K. Wiązania $N-H\cdots Br$ przedstawiono zielonymi liniami przerywanymi. Nieuporządkowane kationy Q2 przedstawiono różowymi liniami przerywanymi. [115]



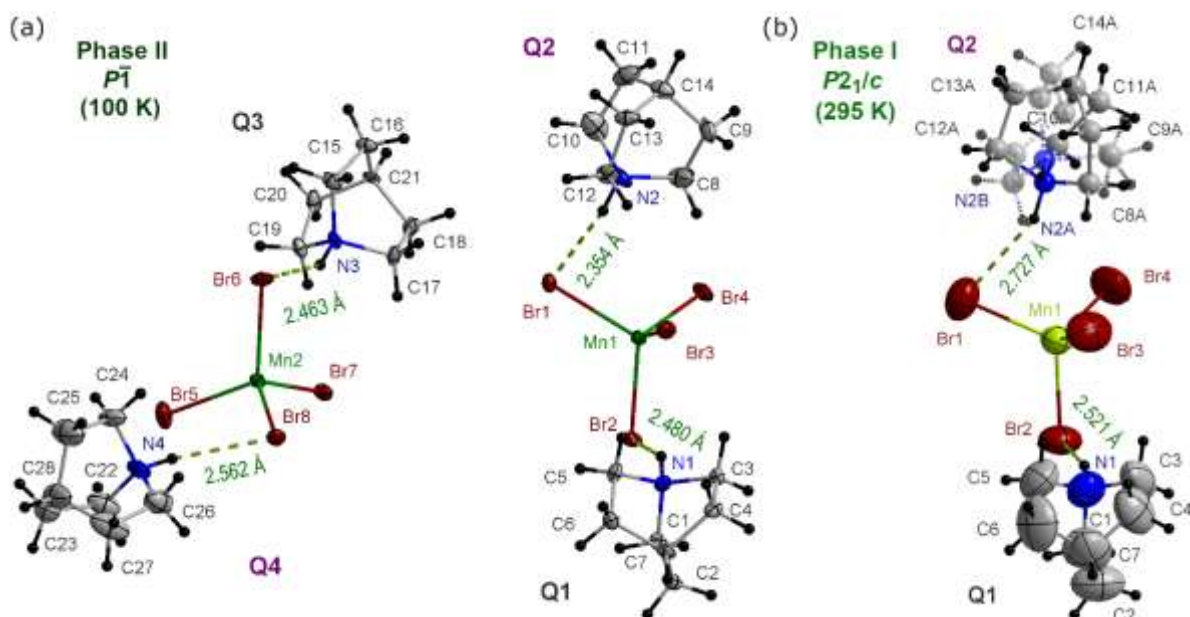
Rys. 6.8 Jednostka asymetryczna Q_2CoBr_4 : (a) uporządkowana faza **II** w temperaturze 100 K i (b) faza **I** w temperaturze 295 K z nieuporządkowanym kationem Q2 (przedstawionym przezroczystym kolorem i wiązaniami reprezentowanymi przez przerywane linie). Wiązania N—H···Br przedstawiono zielonymi liniami przerywanymi. [115]

6.1.2.2 Kryształ Q_2MnBr_4

Przejście fazowe w kryształ Q_2MnBr_4 jest przemianą drugiego rodzaju, o czym świadczy stopniowa zmiana objętości komórki elementarnej w pobliżu temperatury przemiany fazowej. [115] Strukturę niskotemperaturowej fazy **II** opisano w grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Jednostka asymetryczna zawiera dwa razy więcej atomów niż w fazie **I**. Podobnie jak w przypadku Q_2CoBr_4 , struktura staje się uporządkowana, ale mechanizm przy przejściu fazowym jest inny. Połowa pozycji Q2 pozostaje zachowana, druga połowa (Q4) jest pochylona, natomiast pozycja Q1 (Q3) pozostaje niezmienną (Rys. 6.9). Ugrupowanie Q4 jest usytuowane inaczej niż odpowiadające mu jony Q2 w fazie **I**, tworząc nowe wiązanie N—H···Br z czworościanem Mn w sąsiedniej komórce elementarnej (Rys. 6.6 c). W rezultacie wiązania N—H···Br występują zarówno w kierunkach krystalograficznych a , jak i c , w fazie **II**. [115]



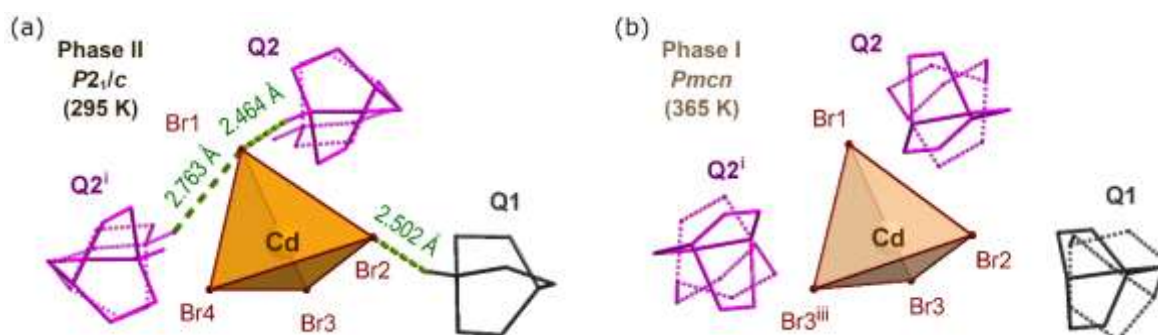
Rys. 6.9 Struktura Q_2MnBr_4 przedstawiająca aniony $MnBr_4^{2-}$ z sąsiadującymi kationami Q (a) w fazie II w temperaturze 100 K oraz (b) fazie I w temperaturze 295 K. [115]



Rys. 6.10 Jednostka asymetryczna Q_2MnBr_4 : (a) uporządkowana faza II w temperaturze 100 K i (b) faza II w temperaturze 295 K z nieuporządkowanym kationem Q2 (przedstawionym przezroczystym kolorem i wiązaniami reprezentowanymi przez linie przerywane). Wiązania N—H...Br przedstawiono zielonymi liniami przerywanymi. [115]

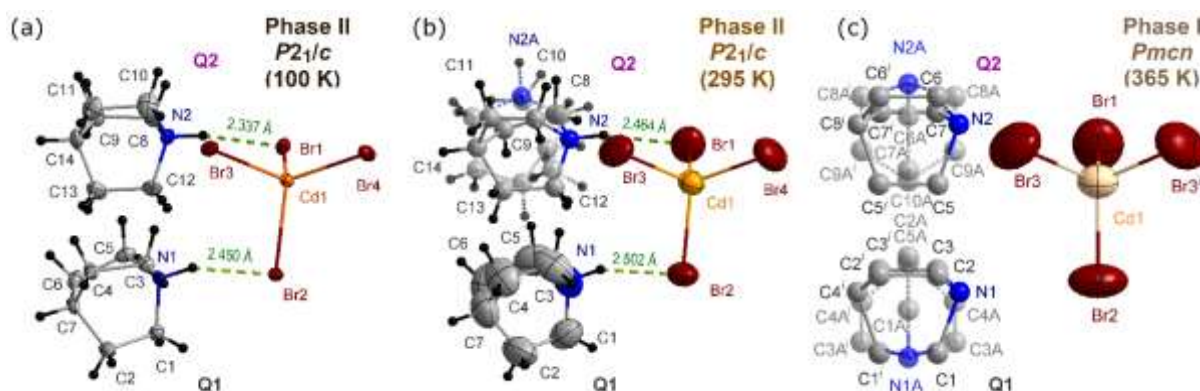
6.1.2.3 Kryształ Q_2CdBr_4

Kryształ Q_2CdBr_4 różni się znacząco od dwóch wcześniej opisanych związków, ponieważ nie ulega przemianie fazowej podczas chłodzenia od temperatury pokojowej. Jednakże zaburzenie jonu Q2 zostaje zamrożone w jednej z dwóch możliwych pozycji. W rezultacie, w odróżnieniu od Q_2CoBr_4 lub Q_2MnBr_4 , wiązania wodorowe $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ utrzymują się jedynie w kierunku krystalograficznym a (Rys. 6.6 e). Po przejściu wysokotemperaturowym do fazy I struktura uzyskuje symetrię grupy przestrzennej $Pmcn$. W temperaturze 365 K oba kationy Q są nieuporządkowane w dwóch równoważnych pozycjach. W fazie I również nieuporządkowany jon Q1 jest przechylony i prawdopodobnie wzdłuż kierunku krystalograficznego c tworzą się dodatkowe $\text{N-H}\cdots\text{Br}$. Jednakże ze względu na nieodłączne zaburzenie struktury w tej temperaturze, atomy H nie zostały uwzględnione w modelu struktury. Mechanizm przejścia fazowego jest podobny do tego obserwowanego w strukturze Q_2CuCl_4 . [94] Różnicę można jednak zauważyć w kierunku przechylenia jonu Q2 w fazie II. W Q_2CuCl_4 powstają wiązania $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ z dwoma różnymi jonami Cl (Cl2 i Cl3) od wielościanów, podczas gdy w strukturze Q_2CdBr_4 powstają z tego samego jonu Br (Br1) z czworościanów CdBr_4 (Rys. 6.11). [115]



Rys. 6.11 (a) Struktura Q_2CdBr_4 w fazie II w temperaturze 295 K przedstawiająca anion CdBr_4^{2-} z trzema sąsiadującymi kationami Q i wiązaniami $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ przedstawiona jako zielone linie przerywane. (b) Struktura Q_2CdBr_4 w fazie I w temperaturze 365 K. Nieuporządkowane kationy przedstawiono liniami przerywanymi, szarymi dla ugrupowań Q1 i różowymi dla ugrupowań Q2.

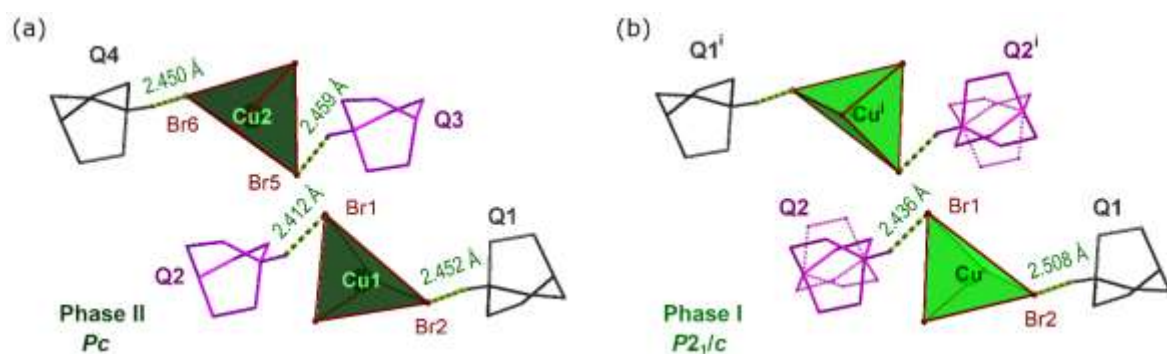
[115]



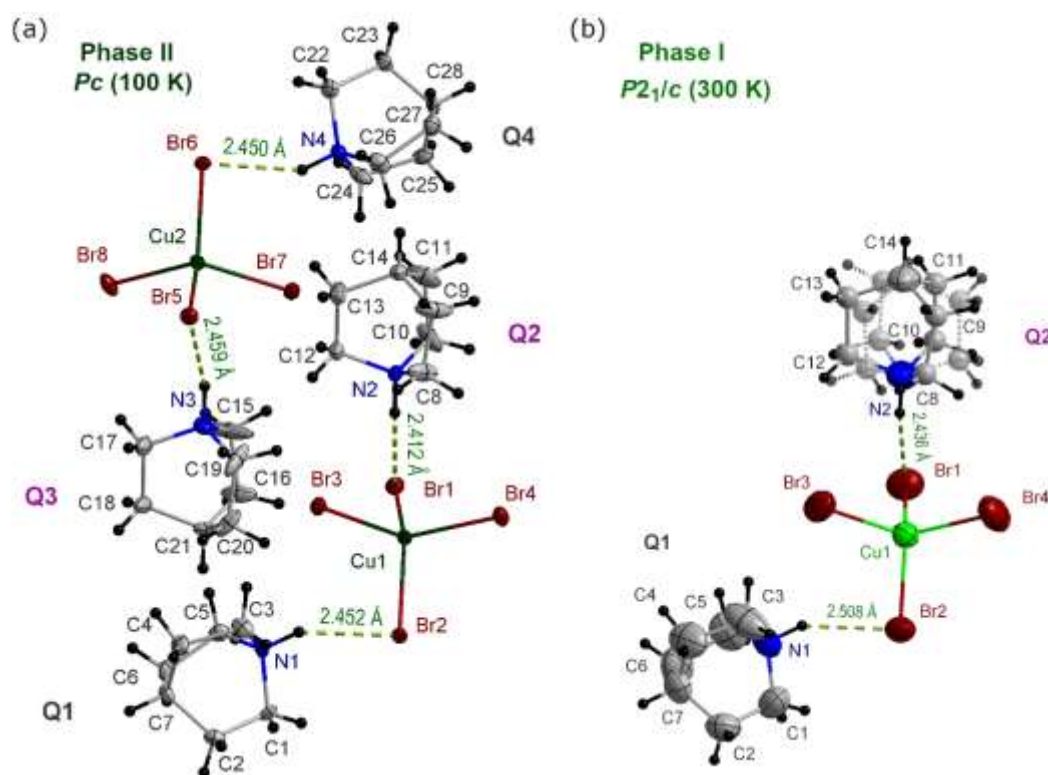
Rys. 6.12 Jednostka asymetryczna Q_2CdBr_4 (a) w fazie **II** w temperaturze 100 K z zamrożonym ruchem ugrupowania Q2, (b) w fazie **II** w temperaturze 295 K z zaburzeniem Q2 i (c) w fazie **I** w temperaturze 365 K. Nieuporządkowane jony Q1 i Q2 przedstawiane w przezroczystym kolorze z wiązaniami jako linie przerywane. Wiązania N—H $\cdots$ Br przedstawiono zielonymi liniami przerywanymi. [115]

6.1.2.4 Kryształ Q_2CuBr_4

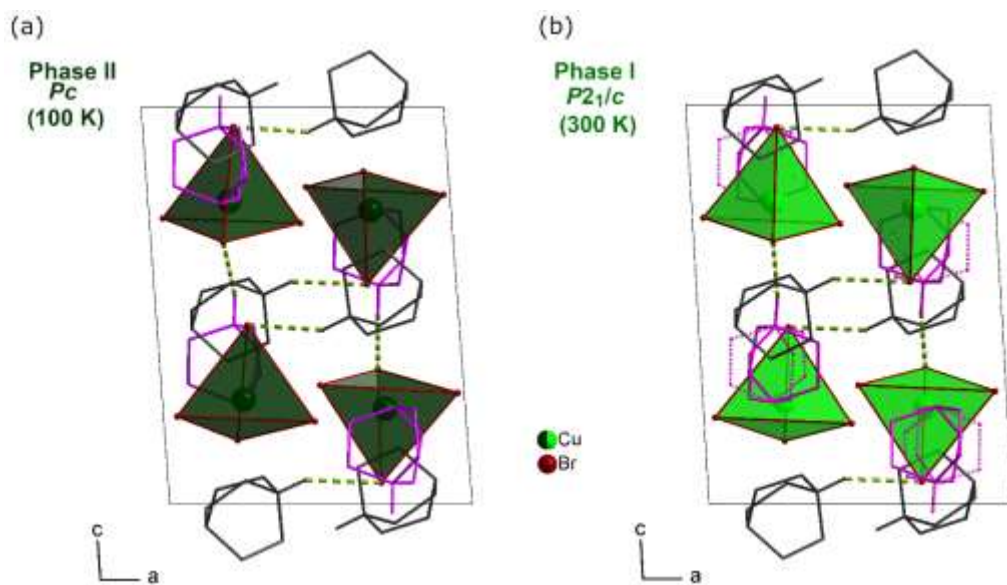
Q_2CuBr_4 krystalizuje w tej samej grupie przestrzennej co opisane wcześniej związki Q_2CdBr_4 i Q_2CoBr_4 , tzn. $P2_1/c$. Jednostka asymetryczna składa się również z dwóch organicznych kationów Q oraz jednego anionu CuBr_4^{2-} . Jeden z jonów Q (Q1) jest uporządkowany w fazie **I**, drugi (Q2) jest nieuporządkowany i zajmuje dwie pozycje (Rys. 6.11), podobnie jak miało to miejsce w fazie **I** dla związków Q_2CdBr_4 i Q_2CoBr_4 . Główna różnica między wspomnianymi związkami polega na zachowaniu nieuporządkowanego kationu. W przypadku związku Q_2CuBr_4 , nieuporządkowanie kationu Q2 polega na obrocie jego części wokół osi tworzonej przez atomy N2 i Br4 (Rys. 6.13), [116] a nie na jego pochyleniu, jak miało to miejsce w przypadku Q_2CdBr_4 oraz Q_2CoBr_4 . Z tego powodu w strukturze występuje mniejsza liczba wiązań N—H $\cdots$ Br. Jon Q2 i CuBr_4^{2-} są połączone wiązaniem N2—H2 $\cdots$ Br1 o długości 2.44 Å. Ta wartość jest wyraźnie krótsza niż porównywalne opisanych związkach: 2.76 Å w Q_2CdBr_4 i 2.87 Å w Q_2CoBr_4 . Po przejściu do fazy **II**, struktura Q_2CuBr_4 jest opisana w niesymetrycznej grupie przestrzennej Pc . Wszystkie atomy w tej fazie są uporządkowane. Pozycja jonu Q2 w fazie **II** jest teraz rozdzielona na dwie: jony Q2 i Q3 (Rys. 6.13). Każdy z nich zajmuje jedną z nieuporządkowanych pozycji jonu Q2 w fazie **I**. Skutkuje to utratą osi śrubowej dwuosiowej w strukturze, a tym samym obniżeniem symetrii. Jednostka asymetryczna w fazie **II** składa się z dwa razy większej liczby jonów niż w fazie **I**, tzn. czterech organicznych kationów (Q1-Q4) i dwóch nieorganicznych anionów (Rys. 6.12). W fazie **II** występują dwie długości wiązań odpowiadające wiązaniu N2—H2 $\cdots$ Br1 w fazie **I**: 2.41 Å dla N2—H2 $\cdots$ Br1 i 2.46 Å dla N3—H3 $\cdots$ Br5. Cechą, która odróżnia strukturę Q_2CuBr_4 , od pozostałych opisywanych tutaj struktur są zniekształcenia wielościanów. Interakcje międzycząsteczkowe prowadzą do zmian wartości kątów oraz zniekształceń tetraedrów, które są najbardziej wyraźne w Q_2CuBr_4 .



Rys. 6.13 (a) Struktura Q_2CuBr_4 w fazie II w temperaturze 100 K (b) Struktura Q_2CuBr_4 w fazie I w temperaturze 300 K. Anion $CuBr_4^{2-}$ z trzema sąsiednimi kationami Q oraz wiązania N—H...Br przedstawione jako zielone przerywane linie. Nieuporządkowane kationy Q2 przedstawione są jako różowe przerywane linie. [116]



Rys. 6.14 Jednostka asymetryczna Q_2CuBr_4 (a) uporządkowana faza II w temperaturze 100 K i (b) faza I w temperaturze 300 K z nieuporządkowanym kationem Q2 (przedstawionym w kolorze przezroczystym z wiązaniami reprezentowanymi przez linie przerywane). Wiązania N—H...Br przedstawione są jako zielone przerywane linie. [116]

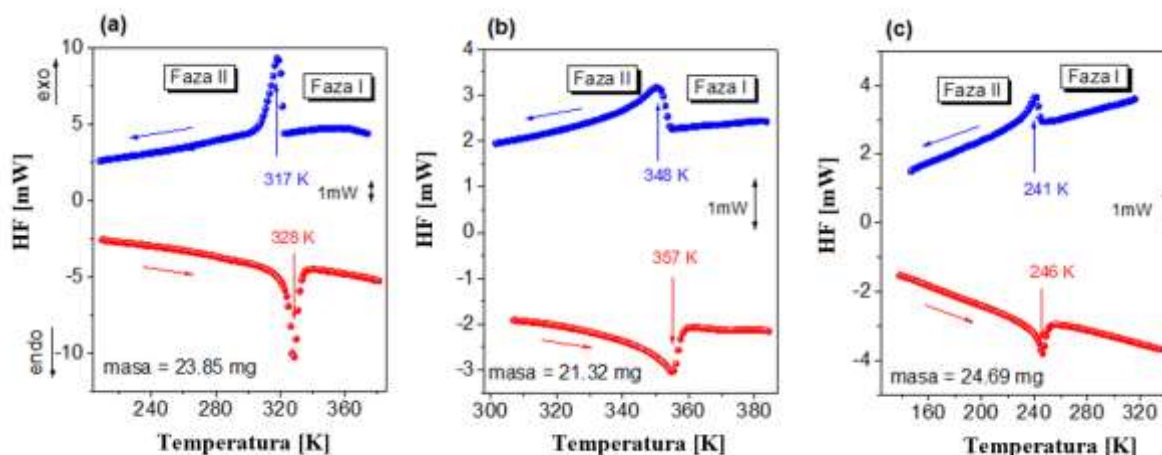


Rys. 6.15 Struktura Q_2CuBr_4 wzdłuż kierunku krystalograficznego b w fazie **II** (a) i fazie **I** (b). Nieuporządkowane kationy w (b) przedstawione są jako różowe przerywane linie. Wiązania $N-H\cdots Br$ przedstawione są jako zielone przerywane linie. [116]

6.2 Wyniki pomiarów termicznych (DSC)

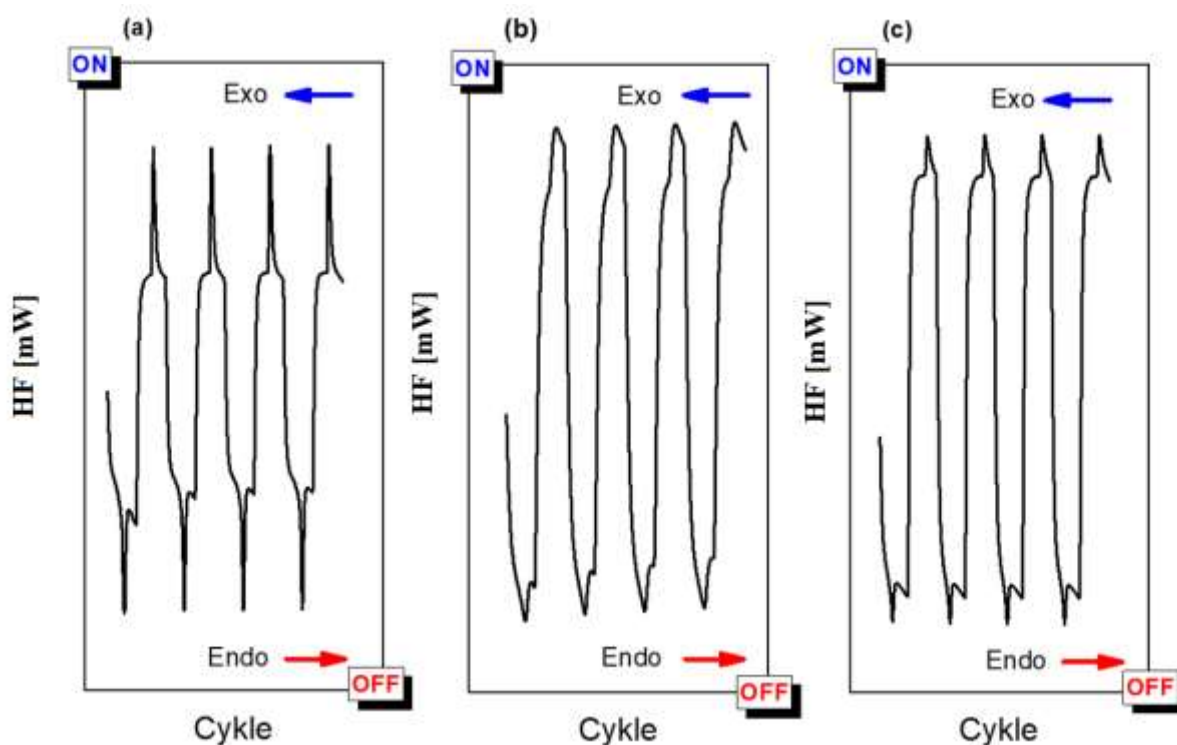
6.2.1 Kryształy Q_2CoCl_4 , Q_2CuCl_4 oraz $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$

Na podstawie analizy wyników pomiarów skaningowej kalorymetrii różnicowej badanych związków stwierdzono odwracalne anomalie podczas procesu grzania i chłodzenia.



Rys. 6.16 Wykresy zależności przepływu ciepła (HF) od temperatury dla (a) Q_2CoCl_4 , (b) Q_2CuCl_4 oraz (c) $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$.

Wykonanie analizy termicznej pozwoliło na weryfikację strukturalnych przemian fazowych występujących we wszystkich analizowanych materiałach. Anomalie egzotermiczne występują w temperaturach: 317 K dla Q_2CoCl_4 , 348 K dla Q_2CuCl_4 , oraz 241 K dla $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$, natomiast anomalie endotermiczne odpowiednio w temperaturach 328 K, 353 K oraz 246 K. Kryształy Q_2CuCl_4 oraz $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ wykazują względnie małą histerezę temperaturową, co sugeruje, że obserwowane przejście fazowe jest przejściem drugiego rodzaju.



Rys. 6.17 Cykle DSC związków (a) Q_2CoCl_4 , (b) Q_2CuCl_4 oraz (c) $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$. Szybkość zmian temperatury wynosiła 10 K/min.

Na Rys. 6.17 przedstawiono pomiary przełączania sygnału DSC dla kilku cykli pomiarowych. Uzyskane wyniki wskazują, że po kilku cyklach, zarówno przemiana fazowa, jak i zależności endotermiczne oraz egzotermiczne badanych związków pozostają na stabilnym poziomie, nie ulegając istotnym zmianom. Powszechnie wiadomo, że w momencie, gdy temperatura osiąga wartość przejścia fazowego, energia cieplna może zostać zgromadzona w postaci ciepła utajonego, a przy spadku temperatury poniżej tej wartości, zmagazynowana energia jest uwalniana. Oznacza to, że związki te mogą być stosowane jako potencjalne materiały wykorzystywane w przełącznikach termicznych.

Anomalna części entropii przejścia fazowego (ΔS), oraz liczba N dozwolonych stanów oszacowana została na podstawie równanie Boltzmannna $\Delta S = R \ln(N)$, a odpowiednie wartości ΔS , N oraz temperatury przemiany fazowej (T_c) zestawiono w Tabeli 6.4. [94]

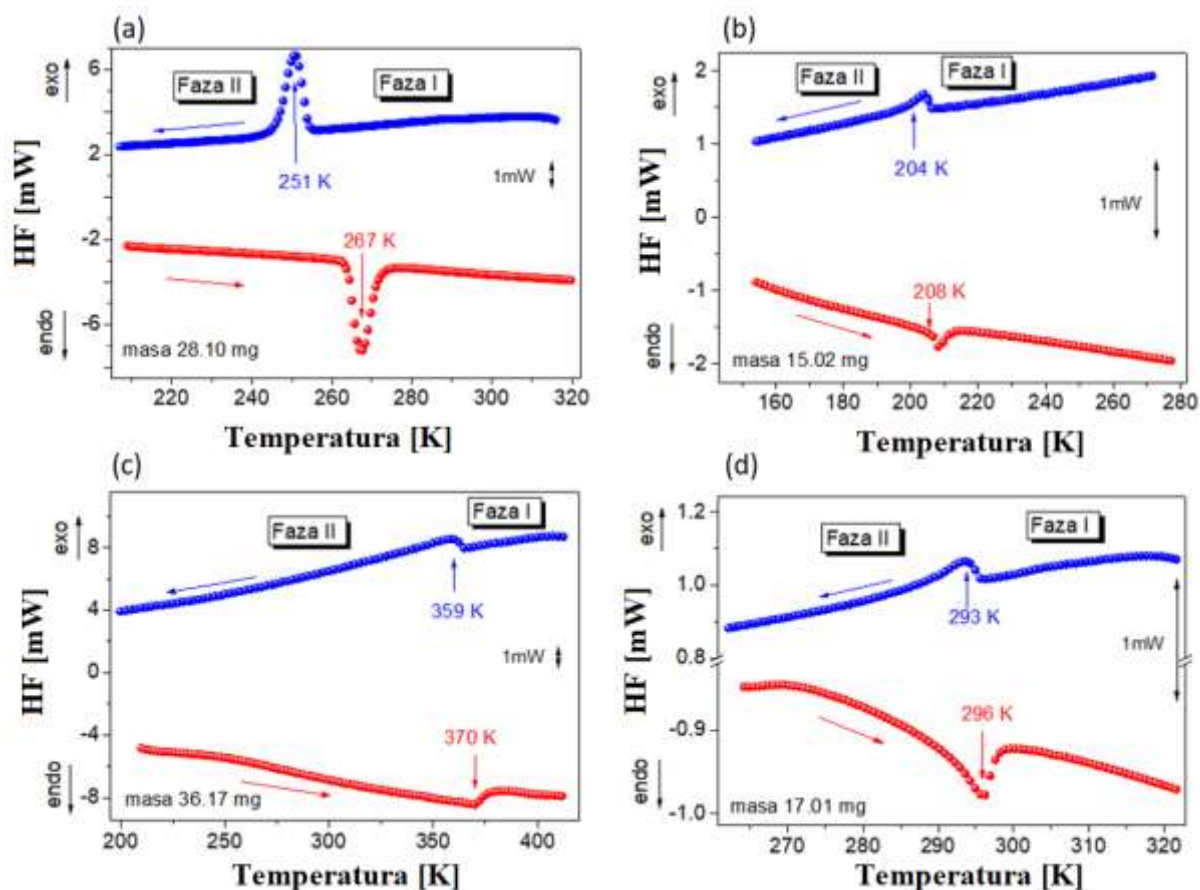
Oszacowana wartość liczby N dla Q_2CoCl_4 jest znacznie większa niż 2, co dodatkowo z widoczną wyraźną histereza temperaturową oraz skokową zmianą entropii w okolicy przemiany fazowej sugeruje, że przejście fazowe jest przejściem I-go rodzaju typu porządek-nieporządek. Dla związku Q_2CuCl_4 nieznaczna histereza temperaturowa jak i ciągła zmiana entropii w okolicy przemiany fazowej oraz N równe 2 świadczy o przejściu II-go rodzaju typu porządek-nieporządek. W przypadku związku $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ wartość N jest mniejsza od 2 co sugeruje, że mechanizm przemiany fazowej jest bardziej złożony niż typowy model dla przemian typu porządek-nieporządek. [94]

	Q_2CoCl_4		Q_2CuCl_4		$\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$	
	Grzanie	Chłodzenie	Grzanie	Chłodzenie	Grzanie	Chłodzenie
T_c (K)	328	318	357	348	246	241
ΔS (J mol⁻¹ K⁻¹)	14.3		5.9		4.8	
N	5.61		2.04		1.79	

Tabela 6.4 Zestawienie temperatur przemian fazowych oraz parametrów termodynamicznych dla kryształów chinuklidyny z chlorkami metali. [94]

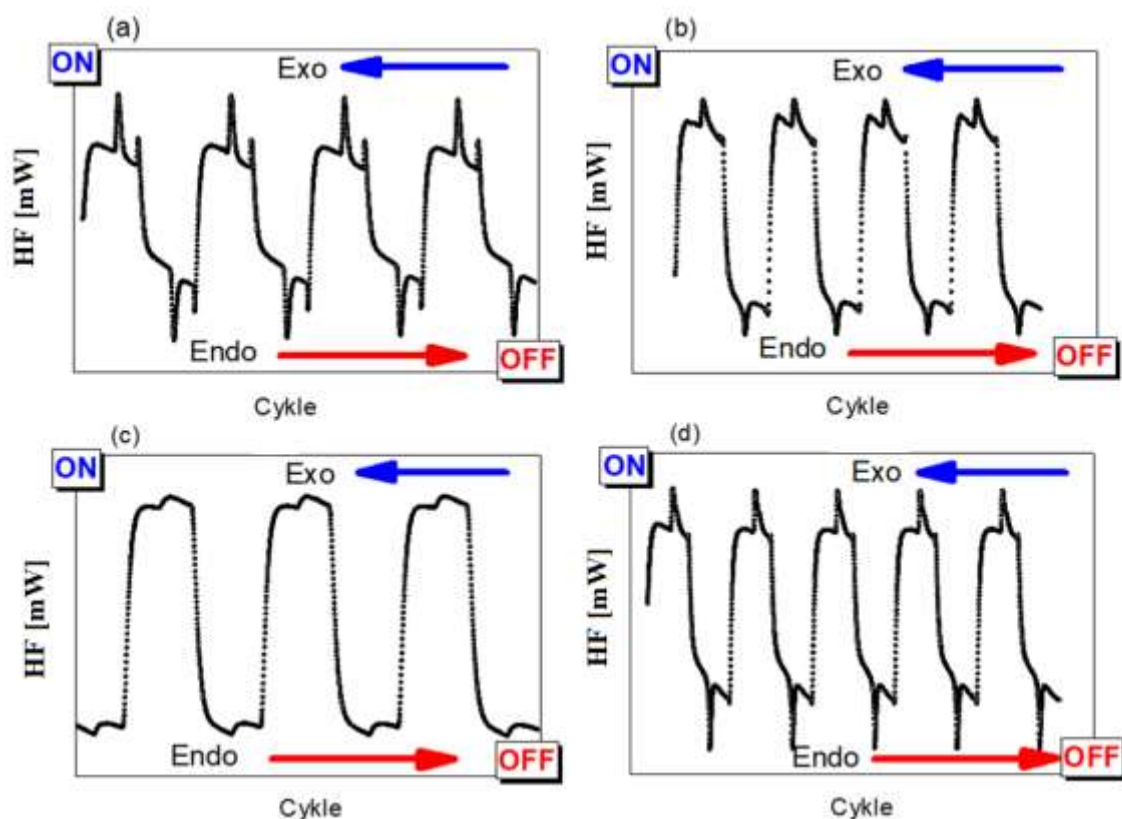
6.2.2 Kryształy Q_2CoBr_4 , Q_2MnBr_4 , Q_2CdBr_4 oraz Q_2CuBr_4

Analiza wyników skaningowej kalorymetrii różnicowej związków Q_2MBr_4 również wykazała odwracalne anomalie podczas procesu grzania i chłodzenia.



Rys. 6.18 Wykresy zależności przepływu ciepła (HF) od temperatury dla (a) Q_2CoBr_4 , (b) Q_2MnBr_4 , (c) Q_2CdBr_4 oraz (d) Q_2CuBr_4 .

Anomalie egzotermiczne występują w temperaturach 251 K dla Q_2CoBr_4 , 204 K dla Q_2MnBr_4 , 359 K dla Q_2CdBr_4 oraz 293 K dla Q_2CuBr_4 , natomiast anomalie endotermiczne odpowiednio w temperaturach 267 K, 208 K, 370 K oraz 295 K. W przypadku związków Q_2MnBr_4 , Q_2CdBr_4 oraz Q_2CuBr_4 widoczna jest poszerzona anomalia oraz względnie mała histereza temperaturowa, co dodatkowo z ciągłą zmianą stałych sieciowych [115, 116] sugeruje, że przejście fazowe jest przejściem II-go rodzaju. Związek Q_2CoBr_4 , podobnie jak analog Q_2CoCl_4 , wykazuje wyraźny pik w okolicy przemiany fazowej, co wraz ze znaczną histerezą temperaturową oraz skokową zmianą stałych sieciowych w funkcji temperatury sugeruje przejście fazowe I-go rodzaju. [115]



Rys. 6.19 Cykle DSC związków (a) Q_2CoBr_4 , (b) Q_2MnBr_4 , (c) Q_2CdBr_4 oraz (d) Q_2CuBr_4 . Szybkość zmian temperatury 10 K/min.

Dla związków Q_2MBr_4 również uzyskano diagramy przełączania sygnału DSC podczas kilku cykli endotermicznych i egzotermicznych. Podobnie jak w przypadku związków chinuklidyny z chlorkami metali, zarówno proces przemiany fazowej, jak i wartości endotermiczne oraz egzotermiczne związków Q_2MBr_4 utrzymują się na stabilnym poziomie, co sugeruje, że zmiany strukturalne są minimalne podczas wielokrotnego przełączania pomiędzy cyklami egzo- i endotermicznym.

Wartości skoku anomalnej części entropii przy przejściu fazowym (ΔS), liczba N dozwolonych stanów oraz temperatury przemian fazowych (T_c) zostały zestawione w Tabeli 6.5. Oszacowane wartości liczby N dla związków Q_2CuBr_4 oraz Q_2CoBr_4 są większe niż 2 co sugeruje, że przejście fazowe jest typu porządek-nieporządek. W przypadku związków Q_2MnBr_4 oraz Q_2CdBr_4 wartość N jest mniejsza od 2 co sugeruje, że mechanizm przemiany fazowej jest bardziej złożony. W przypadku Q_2CoBr_4 wartość N jest znacznie większa niż 2, co w połączeniu z dużą histerezą termiczną wynoszącą ~ 16 K, świadczy o przejściu fazowym I-go rodzaju. Co więcej, zarówno faza uporządkowana, jak i mechanizm przejścia fazowego Q_2CoBr_4 są podobne do analogu Q_2CoCl_4 , w którym również zaobserwowano przejście fazowe pierwszego rzędu. [94]

Badania XRD związków Q_2MBr_4 wykazały, że faza **I** charakteryzuje się obecnością co najmniej jednego kationu chinuklidyny (Q), który jest nieuporządkowany w dwóch równoważnych energetycznie pozycjach. W przypadku Q_2CoBr_4 w temperaturze pokojowej nieuporządkowane Q2 oraz uporządkowane Q1 zmieniają swoje pozycje podczas przemiany fazowej, w rezultacie w fazie niskotemperaturowej obydwa kationy chinuklidyny są uporządkowane. W przypadku Q_2CdBr_4 podczas obniżania temperatury nie obserwuje się uporządkowania kationów Q, jednak obydwie cząsteczki chinuklidyny ulegają obrotowi i zmieniają swoje położenie względem fazy wysokotemperaturowej.

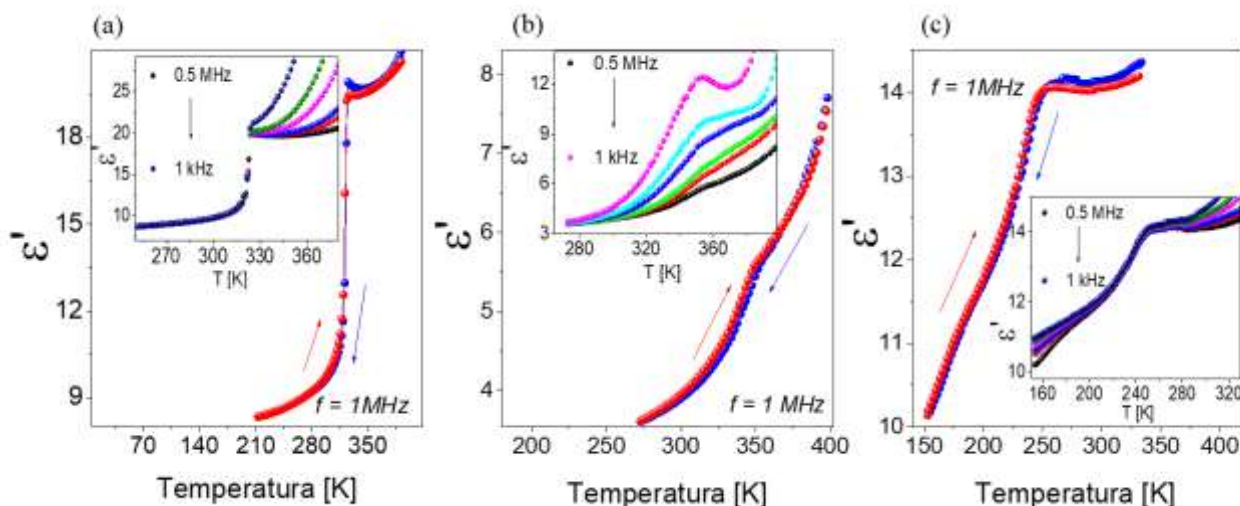
	Q_2CoBr_4		Q_2MnBr_4		Q_2CdBr_4		Q_2CuBr_4	
Faza	Grzanie	Chłodzenie	Grzanie	Chłodzenie	Grzanie	Chłodzenie	Grzanie	Chłodzenie
T_c (K)	267	251	208	204	370	359	295	293
ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	7.2		1.6		3.4		8.9	
N	2.38		1.21		1.51		2.86	

Tabela 6.5 Zestawienie temperatur przemian fazowych oraz parametrów termodynamicznych dla Q_2MBr_4 . [115, 116]

6.3 Wyniki pomiarów dielektrycznych (BDS)

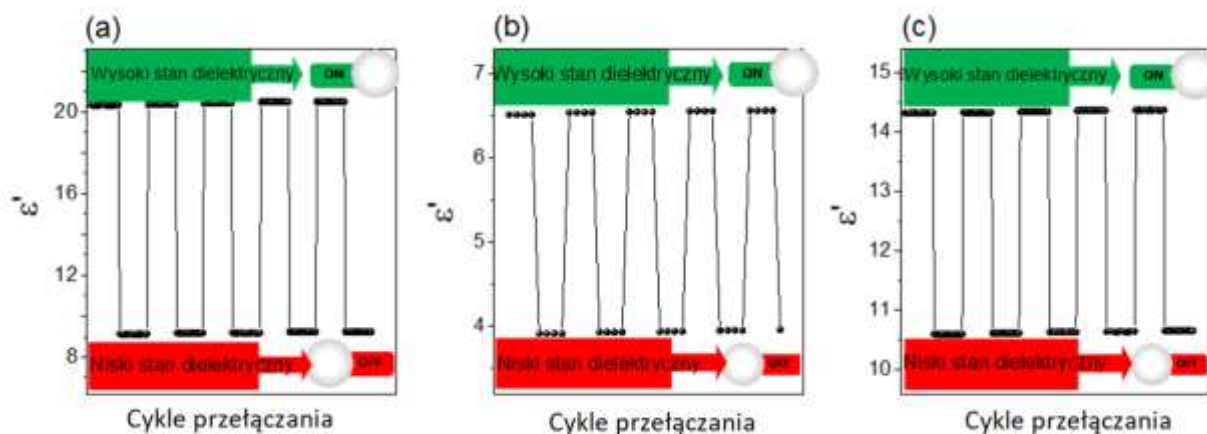
6.3.1 Kryształy Q_2CoCl_4 , Q_2CuCl_4 oraz $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$

Przenikalność dielektryczna ujawnia zmiany w okolicy temperatury przemiany fazowej co potwierdza występowanie przejścia fazowego w materiałach Q_2CoCl_4 , Q_2CuCl_4 oraz $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$.



Rys. 6.20 Temperaturowa zależność rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej (ϵ') kryształów (a) Q_2CoCl_4 , (b) Q_2CuCl_4 oraz (c) $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ mierzona podczas grzania i chłodzenia. Wstawka: Zależność rzeczywistej części przenikalności od temperatury dla różnych częstotliwości.

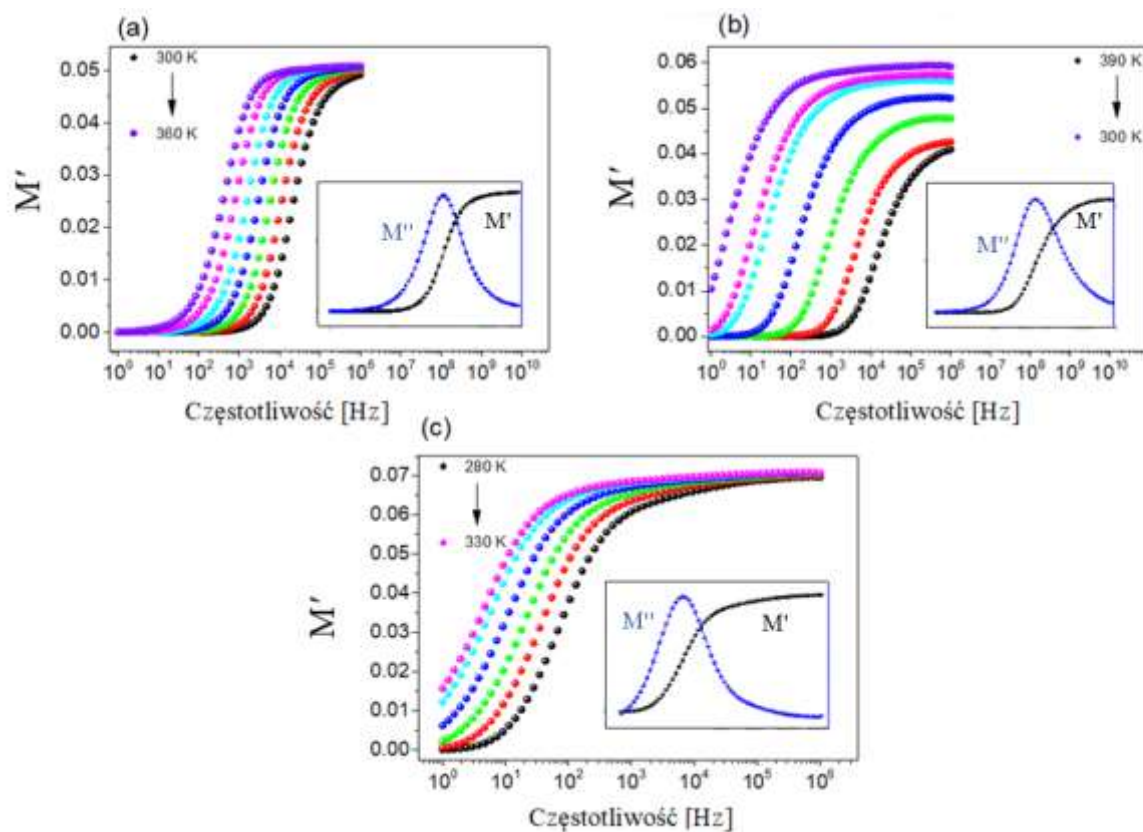
Dla kryształu Q_2CoCl_4 schodkowa anomalia przenikalności elektrycznej ϵ' w okolicy 320 K wskazuje na wystąpienie przejścia fazowego (Rys. 6.20 a). Dla Q_2CuCl_4 oraz $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ (Rys. 6.20 b, c) zarejestrowano anomalie przenikalności elektrycznej odpowiednio przy temperaturze 350 K i 240 K, co jest zgodne z wynikami pomiarów DSC.



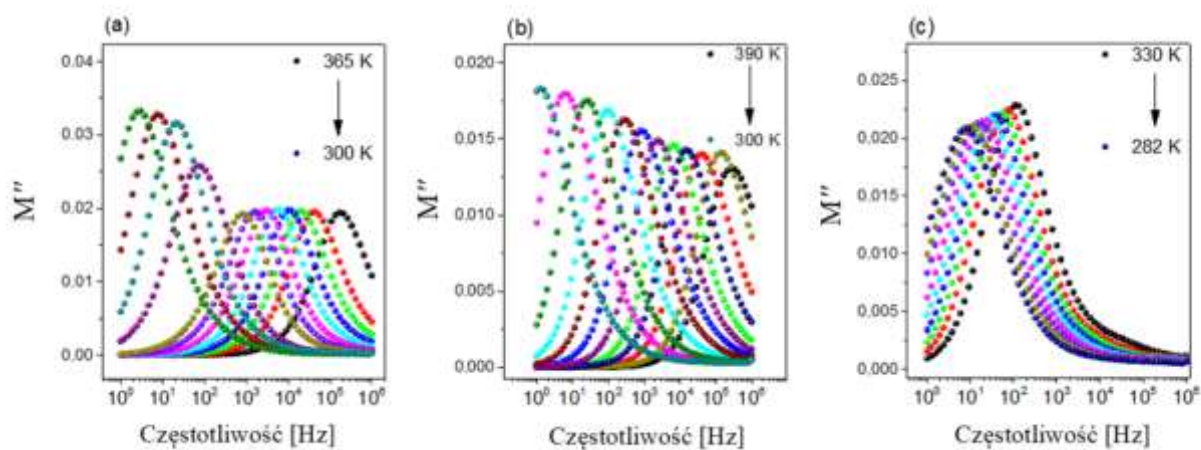
Rys. 6.21 Przełączenie dielektryczne (a) Q_2CoCl_4 , (b) Q_2CuCl_4 oraz (c) $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ dla częstotliwości równej 1MHz.

Przełączanie dielektryczne między wysokim („ON”) a niskim („OFF”) stanem dielektrycznym odbywa się poprzez zmiany temperatury w pobliżu przemiany fazowej. Dla związków Q_2CoCl_4 , Q_2CuCl_4 oraz $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ przełączenie zostało wykonane dla częstotliwości 1MHz. Wszystkie próbki potwierdziły podstawowy charakter przełączania dielektrycznego, ponieważ wartości przenikalności dielektrycznej (ϵ') zarówno w stanie wysokim jak i niskim pozostają na jednakowym poziomie po kilku cyklach przełączania. Biorąc pod uwagę wyniki badań strukturalnych, można wnioskować, że zmiany przełączania dielektrycznego ϵ' mogą być przypisane porządkowaniu się kationu Q oraz zmianom stopnia nieuporządkowania w anionach.

W celu wyznaczenia energii aktywacji przeprowadzono analizę modułu elektrycznego. Na rysunku 6.22 przedstawiono zależność rzeczywistej części modułu elektrycznego od częstotliwości. Przy niskich częstotliwościach wartość M' zbliża się niemal do wartości zerowej, co sugeruje tłumienie polaryzacji elektrodowej. [117] Dodatkowo, przy wysokich częstotliwościach, M' osiąga maksimum, zbliżając się ostatecznie do M_∞ , co wskazuje na minimalny opór dla ruchów nośników ładunku pod wpływem indukowanego pola elektrycznego. [117]

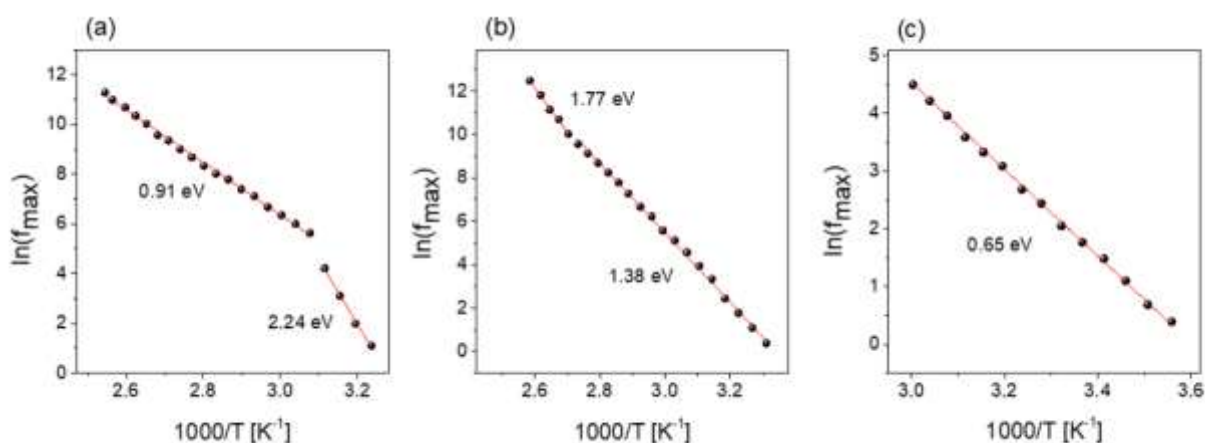


Rys. 6.22 Zależność rzeczywistej wartości modułu elektrycznego od częstotliwości dla różnych temperatur dla (a) Q_2CoCl_4 , (b) Q_2CuCl_4 oraz (c) $Q_4Pb_3Cl_{10}$. Wstawka: zależność rzeczywistej (M') i urojonej (M'') części modułu elektrycznego od częstotliwości dla 300 K.



Rys. 6.23 Zależność wartości urojonej części modułu elektrycznego (M'') od częstotliwości dla kryształów (a) Q_2CoCl_4 , (b) Q_2CuCl_4 oraz (c) $Q_4Pb_3Cl_{10}$.

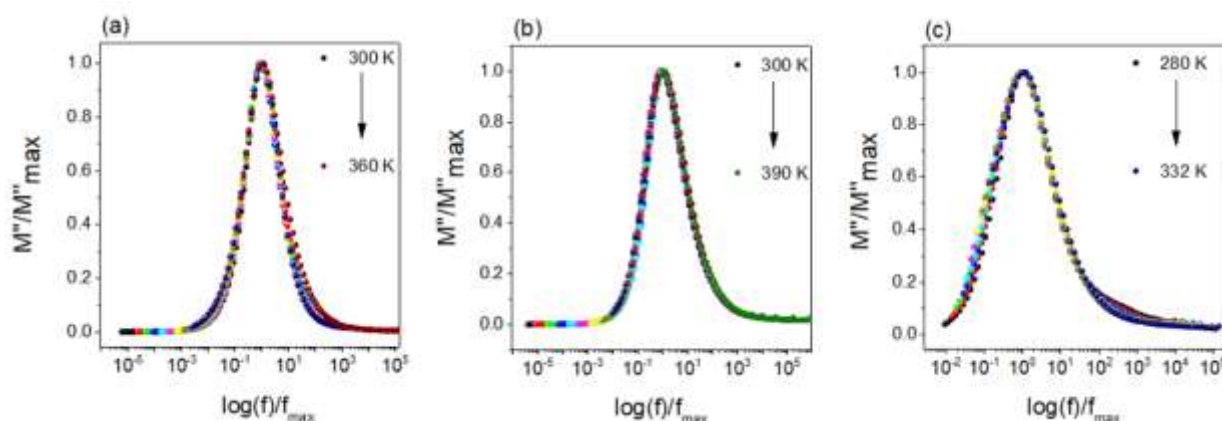
Rysunek 6.23 przedstawia zależność części urojonej modułu elektrycznego (M'') od częstotliwości w różnych temperaturach dla związków Q_2CoCl_4 (Rys. 6.23 a), Q_2CuCl_4 (Rys. 6.23 b) oraz $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ (Rys. 6.23 c). Analiza wyników pokazuje szerokie i asymetryczne maksimum sugerujące nie debaye-owski proces relaksacyjny. Warto zauważyć, że przy niskich częstotliwościach wartość M'' jest bliska zeru, co potwierdza nieznaczny wkład efektów elektrodowych. Proces relaksacyjny ujawnia się poprzez obecność, wyraźnie zdefiniowanego, maksimum M'' przy danej częstotliwości charakterystycznej ($f_{\max}$), które dodatkowo przesuwa się w kierunku wyższych częstotliwości wraz ze wzrostem temperatury, sugerując aktywowane termicznie zachowanie procesu dielektrycznego. We wszystkich badanych materiałach obserwuje się tylko jedno charakterystyczne maksimum M'' przesuujące się wraz częstotliwością, co świadczy o jednym procesie relaksacyjnym w danym materiale.



Rys. 6.24 Zależność $f_{\max}$ od $1/T$ dla (a) Q_2CoCl_4 , (b) Q_2CuCl_4 oraz (c) $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$.

Wykres $\ln(f_{\max})$ w funkcji $1000/T$ (Rys. 6.24) przedstawia liniowy charakter, a zależność $f(T)$ spełnia prawo Arrheniusa ($f = f_{\max} \cdot e^{\frac{E_a}{k_B T}}$). W przypadku związków Q_2CoCl_4 (Rys. 6.24 a) oraz Q_2CuCl_4 (Rys. 6.24 b) widoczne są dwa różne nachylenia poniżej i powyżej temperatury przejścia fazowego. Natomiast dla związku $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ (Rys. 6.24 c), w całym analizowanym zakresie temperatur widoczne jest tylko jedno nachylenie. Dla kryształu Q_2CoCl_4 można zaobserwować liniową zmianę nachylenia w okolicach 320 K, czyli temperatury przejścia fazowego wyznaczoną na podstawie pomiarów DSC.

Energie aktywacji, obliczone na podstawie nachyleń przedstawionych wyżej zależności, dla Q_2CoCl_4 wynoszą odpowiednio 0.91 i 2.24 eV oraz 1.77 i 1.38 eV dla Q_2CuCl_4 . Takie zachowanie sugeruje, że przemiana fazowa wynika z mechanizmu porządkowania zdominowanego przez ruch cząsteczek Q. W przypadku kryształów $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ występuje jeden proces relaksacji z energią aktywacji równą 0.65 eV i jest obserwowany w całym zakresie temperatur, co świadczy o ciągłych zaburzeniach cząsteczek Q w obu fazach, co jest zgodne z wynikami analizy strukturalnej badanych związków.

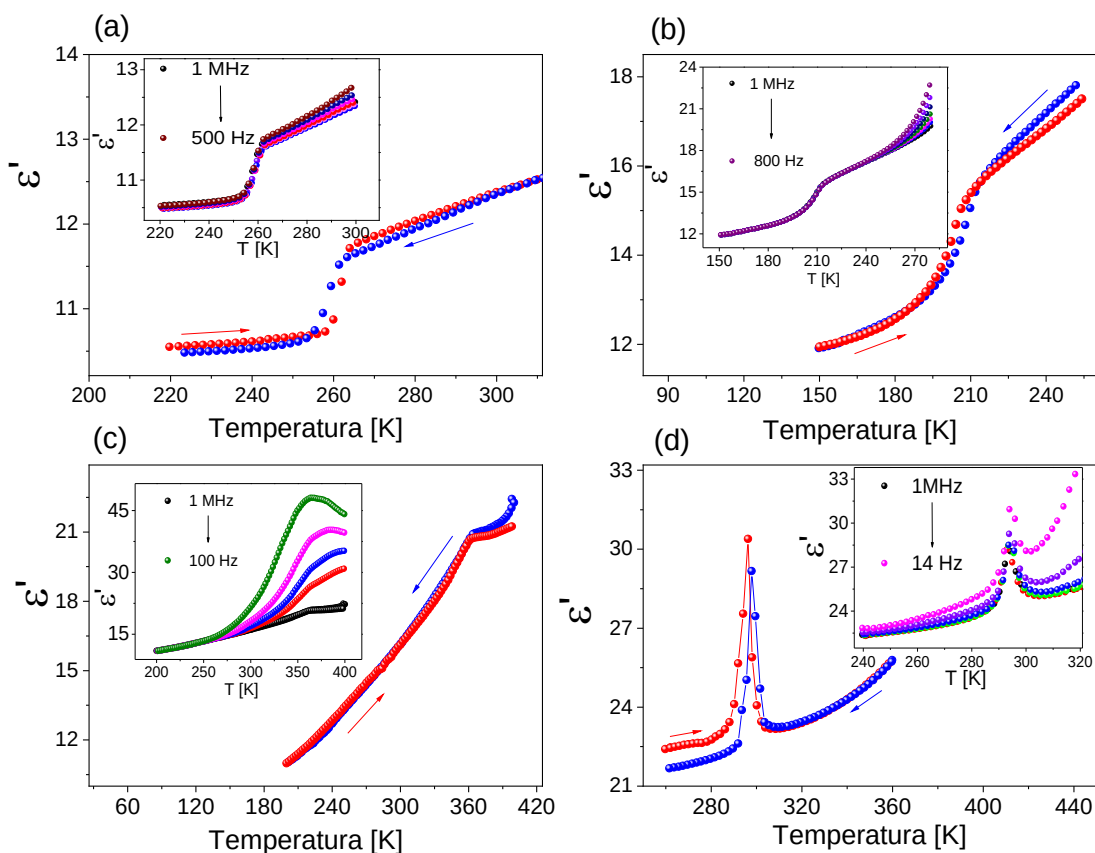


Rys. 6.25 Zależność M''/M''_{max} od f/f_{max} dla kryształów (a) Q_2CoCl_4 , (b) Q_2CuCl_4 oraz (c) $\text{Q}_4\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$.

Dodatkowo, Rys. 6.25 przedstawia widma znormalizowanego modułu elektrycznego M''/M''_{max} w funkcji znormalizowanej częstotliwości (f/f_{max}) dla różnych temperatur.

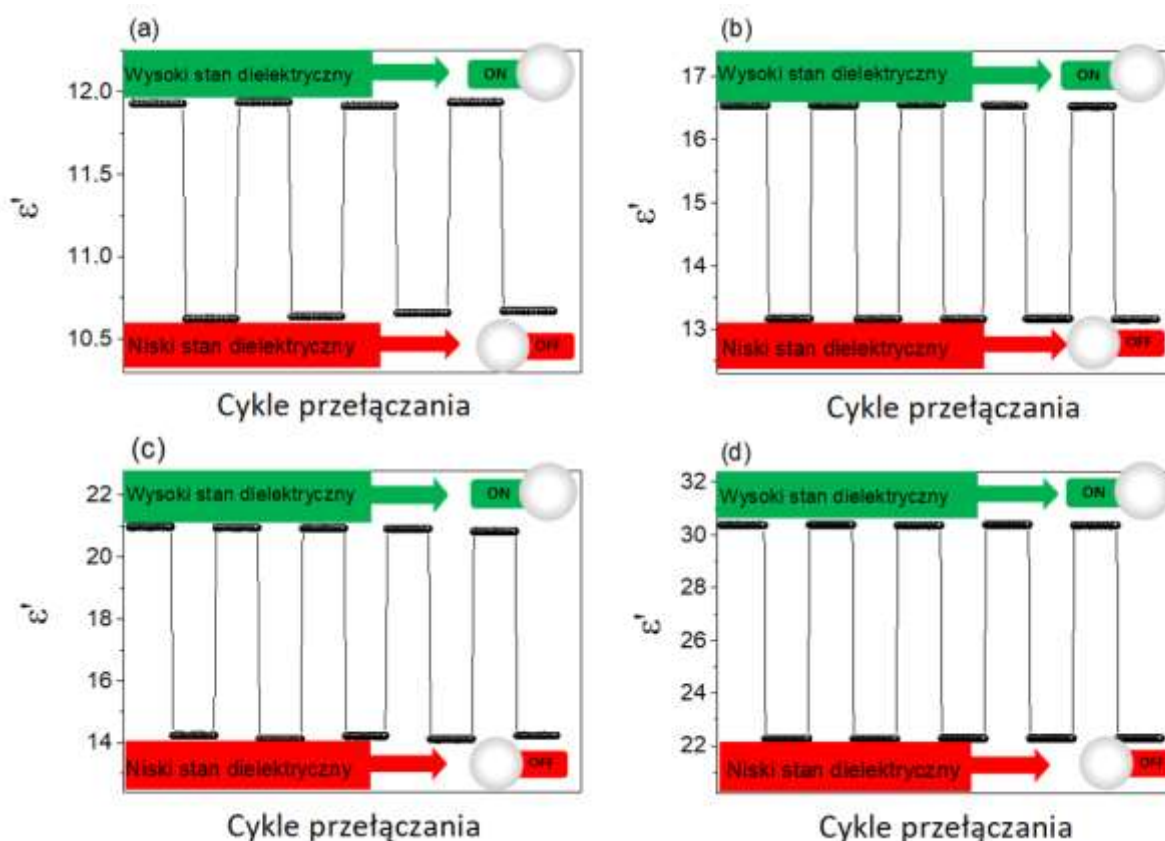
Wszystkie analizowane widma, dla poszczególnych związków, nakładają się na siebie, nie przesuając się wraz ze zmianą temperatury. Analiza skalowania sugeruje, że proces relaksacyjny jest niezależny od temperatury czyli jest jednakowy w całym rozpatrywanym zakresie temperatur. [118]

6.3.2 Kryształy Q_2CoBr_4 , Q_2MnBr_4 , Q_2CdBr_4 oraz Q_2CuBr_4



Rys. 6.26 Zależna od temperatury część rzeczywista (ϵ') przenikalności dielektrycznej kryształów (a) Q_2CoBr_4 , (b) Q_2MnBr_4 , (c) Q_2CdBr_4 oraz (d) Q_2CuBr_4 mierzona podczas grzania i chłodzenia. Wstawka: Zależna od temperatury część rzeczywista (ϵ') przenikalności dielektrycznej mierzona dla różnych częstotliwości.

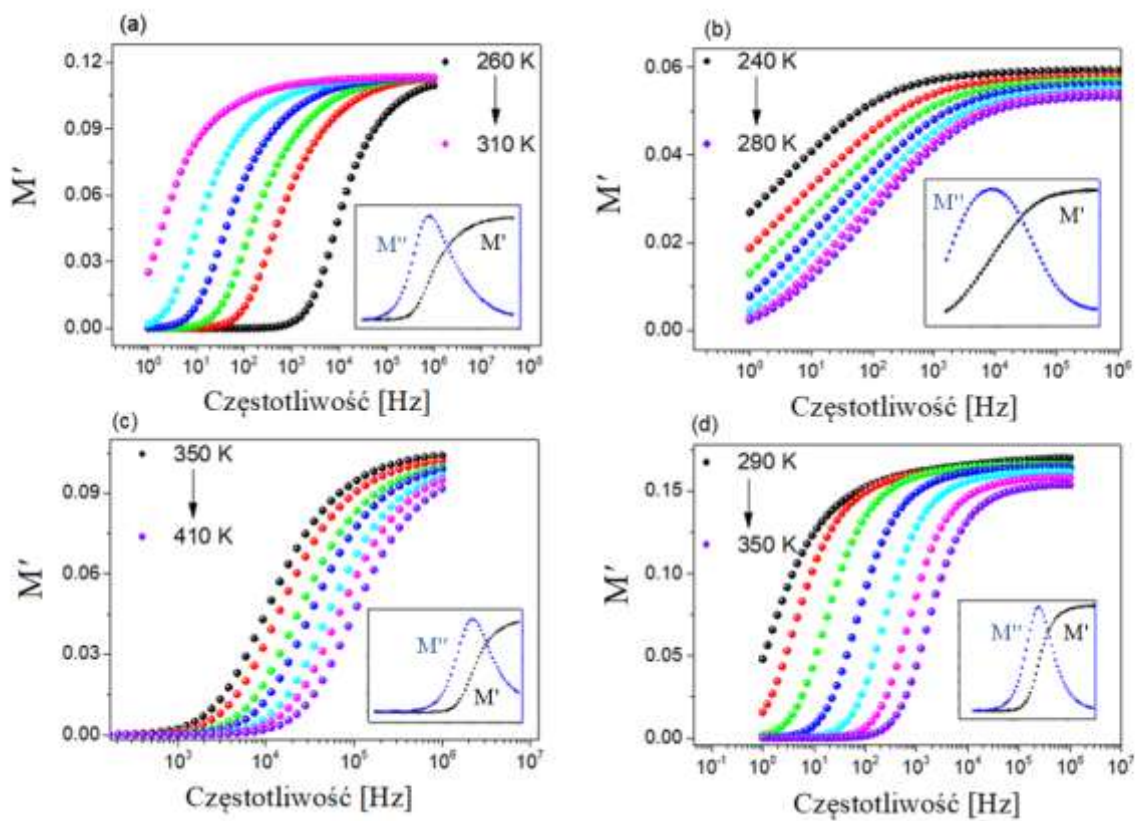
W badanych kryształach właściwości fizyczne wykazują zmiany w pobliżu temperatury przejścia fazowego, gdzie przenikalność dielektryczna, wykazuje wyraźną anomalię. Dla kryształów Q_2CoBr_4 , Q_2MnBr_4 występuje schodkowa anomalia dielektryczna ϵ' w okolicy 260 i 200 K, która potwierdza występowanie przejścia fazowego (Rys. 6.26 a, b). Kryształy Q_2CdBr_4 oraz Q_2CuBr_4 (Rys. 6.26 c, d) wykazują anomalie przenikalności dielektrycznej (ϵ') odpowiednio przy temperaturze 370 K i 295 K, co jest zgodne z wynikami pomiarów DSC.



Rys. 6.27 Przełączenie dielektryczne (a) Q_2CoBr_4 , (b) Q_2MnBr_4 , (c) Q_2CdBr_4 oraz (d) Q_2CuBr_4 dla częstotliwości 1MHz.

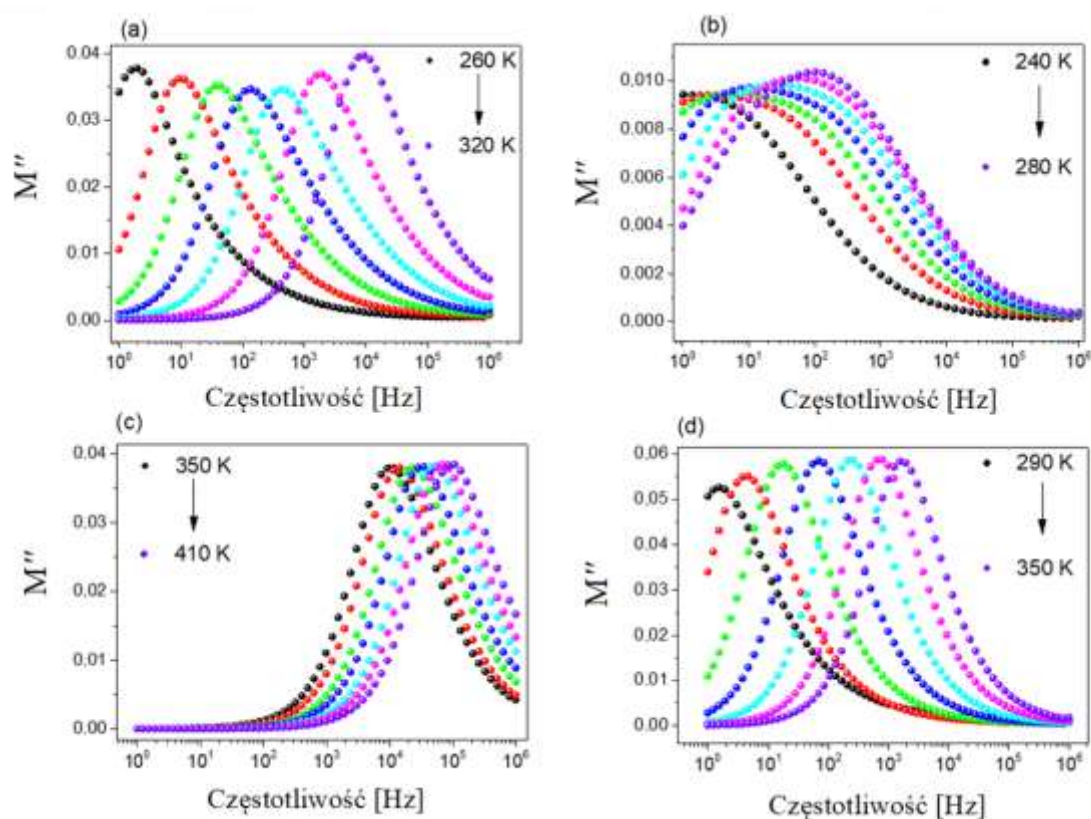
Przełączanie dielektryczne między wysokim (przełącznik „ON”) a niskim (przełącznik „OFF”) stanem dielektrycznym odbywa się poprzez czasowe pomiary przenikalności dielektrycznej czy jednoczesnych zmianach temperatury w okolicy temperatury przemiany fazowej. Dla związków Q_2MBr_4 przełączanie zostało wykonane dla częstotliwości 1MHz. Badania potwierdziły podstawowy charakter tego procesu, ponieważ wartości przenikalności dielektrycznej (ϵ') w obu stanach, wysokim i niskim, utrzymują się na stałym poziomie po kilku cyklach przełączania. Biorąc pod uwagę wyniki badań strukturalnych, można wnioskować, że zmiany przełączania dielektrycznego ϵ' mogą być przypisane porządkowaniu się kationu Q oraz zmianom stopnia nieuporządkowania w anionach.

Na wykresie 6.28 przedstawiono zależność rzeczywistej części modułu elektrycznego od częstotliwości.



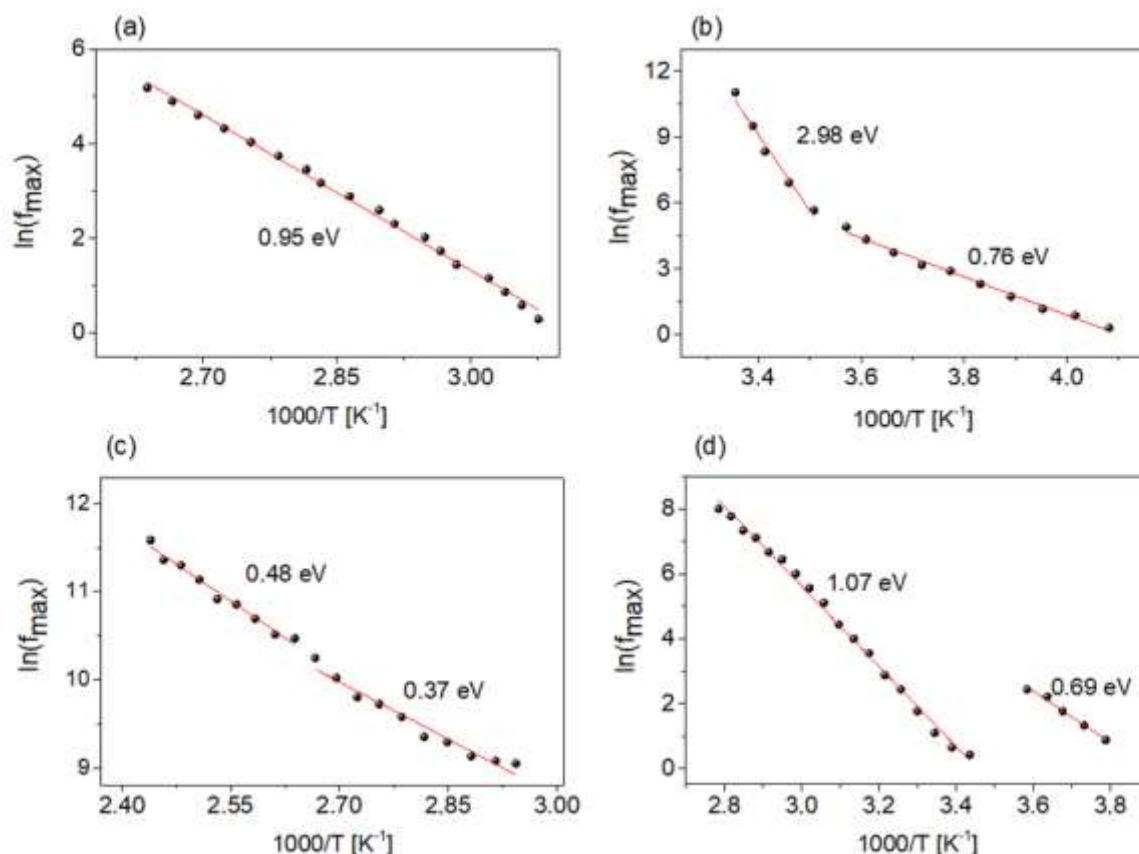
Rys. 6.28 Zależność rzeczywistej wartości modułu elektrycznego (M') od częstotliwości dla (a) Q_2CoBr_4 , (b) Q_2MnBr_4 , (c) Q_2CdBr_4 oraz (d) Q_2CuBr_4 . Wstawka: zależność rzeczywistej (M') i urojonej (M'') części modułu elektrycznego od częstotliwości dla 300 K.

W przypadku niskich częstotliwości wartość M' zbliża się do zera, co sugeruje tłumienie polaryzacji elektrodowej. Natomiast przy wysokich częstotliwościach, M' wzrasta, osiągając maksimum i zbliżając się do wartości M_∞ , co wskazuje na minimalny opór dla ruchów nośników ładunku pod wpływem indukowanego pola elektrycznego. Wstawki na Rys. 6.28 przedstawiają zależność rzeczywistej oraz urojonej części modułu elektrycznego od temperatury.



Rys. 6.29 Zależność wartości urojonej modułu elektrycznego (M'') od częstotliwości dla kryształów (a) Q_2CoBr_4 , (b) Q_2MnBr_4 , (c) Q_2CdBr_4 oraz (d) Q_2CuBr_4 .

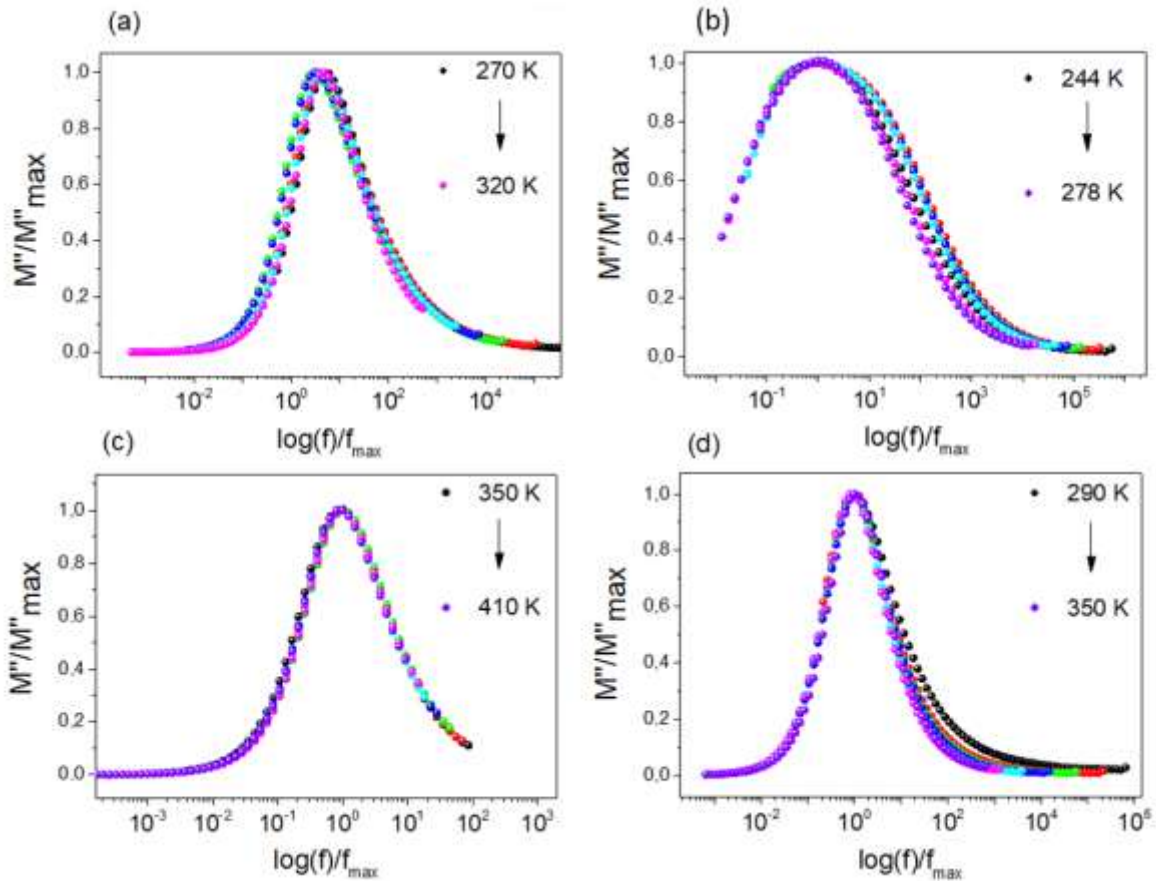
Rysunek 6.29 ilustruje zależność części urojonej modułu elektrycznego (M'') od częstotliwości w różnych temperaturach dla kryształów Q_2MBr_4 . Analiza danych wskazuje na szerokie, asymetryczne maksimum, co sugeruje, że proces relaksacyjny nie ma charakteru Debaye'a. Przy niskich częstotliwościach wartość M'' zbliża się do zera, potwierdzając znikomy wpływ efektów elektrodowych na obserwowany proces relaksacyjny. Proces relaksacyjny przejawia się w postaci wyraźnie zdefiniowanego maksimum M'' , które występuje przy charakterystycznej częstotliwości f_{max} , a jego pozycja przesuwana się w stronę wyższych częstotliwości wraz ze wzrostem temperatury, co wskazuje na termicznie aktywowane zachowanie procesu relaksacyjnego. We wszystkich analizowanych materiałach występuje jedno wyraźne maksimum M'' , pojawiające się przy różnych częstotliwościach, wskazujące na istnienie jednego procesu relaksacyjnego.



Rys. 6.30 Zależność $f_{\max}$ od $1/T$ dla (a) Q_2CoBr_4 , (b) Q_2MnBr_4 , (c) Q_2CdBr_4 oraz (d) Q_2CuBr_4 .

Zależność $\ln(f_{\max})$ od $1/T$ jest zgodna z prawem Arrheniusa, co przedstawia Rys. 6.30. W całym zakresie temperatur widoczne jest tylko jedno nachylenie dla kryształów Q_2CoBr_4 (Rys. 6.30 a). W przypadku związków Q_2MnBr_4 , Q_2CdBr_4 oraz Q_2CuBr_4 (Rys. 6.30 b c d) widoczne są dwa różne nachylenia poniżej i powyżej temperatury przejścia fazowego.

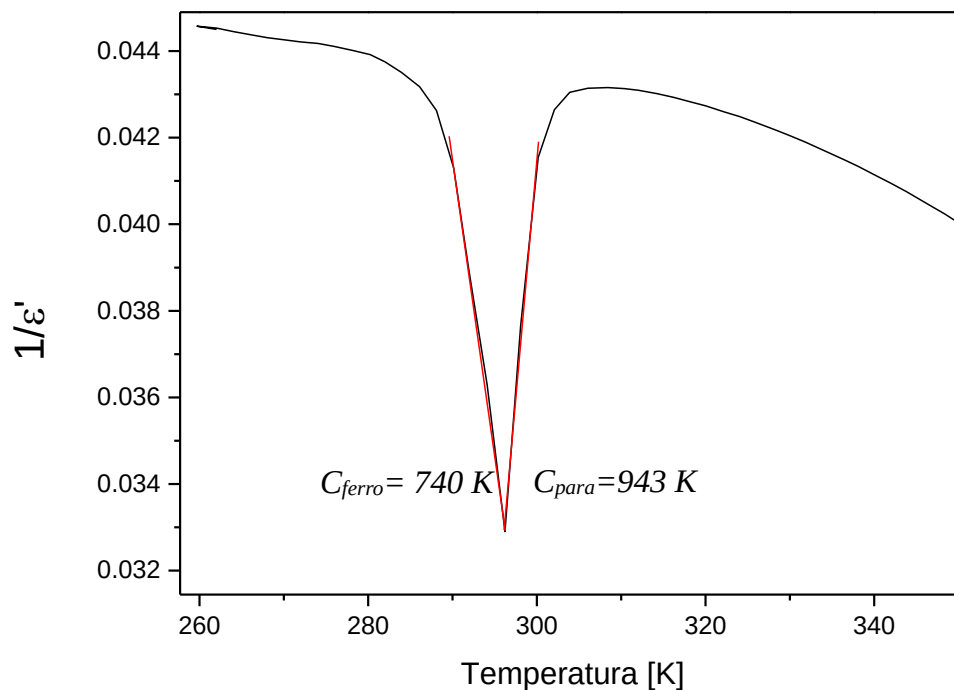
W przypadku kryształu Q_2CoBr_4 występuje jeden proces relaksacji z energią aktywacji równą 0.95 eV, obserwowany w całym zakresie temperatur, wskazujący na ciągłe zaburzenia cząsteczek Q w obu fazach. Energie aktywacji dla kryształu Q_2MnBr_4 wynoszą 2.98 i 0.76 eV, dla związku Q_2CdBr_4 0.48 i 0.37 eV oraz 1.07 i 0.69 eV dla kryształu Q_2CuBr_4 . Takie zachowanie sugeruje, że przemiana fazowa wynika z porządkowania zdominowanego przez ruch cząsteczek Q.



Rys. 6.31 M''/M''_{max} w funkcji f/f_{max} dla kryształów (a) Q_2CoBr_4 , (b) Q_2MnBr_4 , (c) Q_2CdBr_4 oraz (d) Q_2CuBr_4 .

Rys. 6.31 przedstawia widma znormalizowanego modułu elektrycznego M''/M''_{max} w funkcji znormalizowanej częstotliwości (f/f_{max}) dla różnych temperatur. Wszystkie widma badanych kryształów nakładają się na siebie i nie przesuwają się wraz ze zmianą temperatury. Analiza skalowania wskazuje, że proces relaksacyjny jest niezależny od temperatury, co oznacza, że zachowuje się identycznie w całym badanym zakresie temperatur.

Kryształ Q_2CuBr_4 jako jedyny z opisywanych związków jest kryształem ferroelektrycznym. Dla wszystkich badanych częstotliwości zarejestrowano wyraźną anomalię dielektryczną przypominającą kształt λ , w pobliżu temperatury przejścia fazowego ($T_c = 295$ K), co jest charakterystyczne dla ferroelektrycznego przejścia fazowego II-go rodzaju. Widoczna, dość dyskretna, zależność częstotliwościowa ϵ' sugeruje, że orientacja momentu dipolowego jest zgodna z oscylującym polem elektrycznym. Co więcej, słaba zależność od częstotliwości dobrze zdefiniowanego pików przy T_c potwierdza, że przejście fazowe jest przejściem typu porządek-nieporządek z fazy ferroelektrycznej do fazy paraelektrycznej.



Rys. 6.32 Zależność $1/\epsilon'$ od temperatury dla Q_2CuBr_4 .

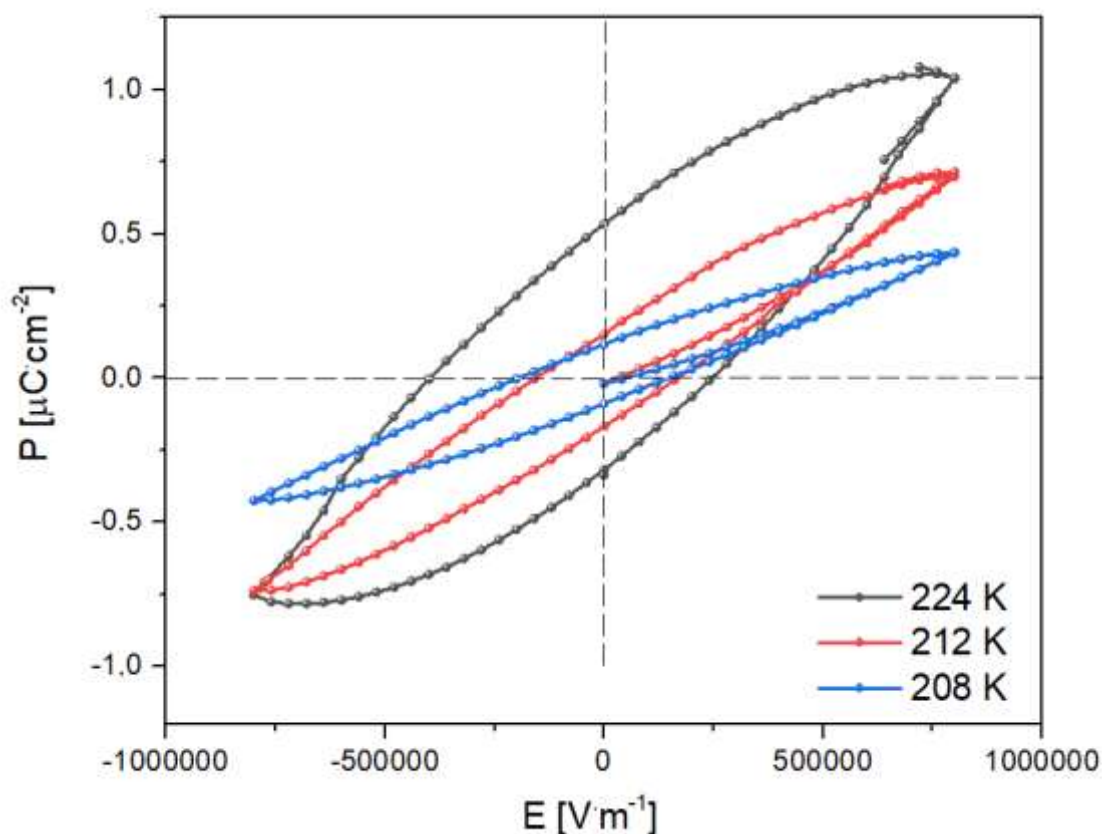
Powszechnie wiadomo, że dla materiałów ferroelektrycznych II-go rodzaju przenikalność dielektryczna w pobliżu temperatury Curie (T_c) spełnia prawo Curie-Weissa:

$$\epsilon' = C_{para}/(T - T_o') \text{ lub } \epsilon' = C_{ferro}/(T_o - T)$$

gdzie C to stała Curie-Weissa, a T_o (T_o') to temperatura Curie.

Na Rys. 6.32 przedstawiono odwrotność przenikalności dielektrycznej ($1/\epsilon'$) w funkcji temperatury, co potwierdza, że dla Q_2CuBr_4 zależność ta jest spełniona. Stosunek $C_{para}/C_{ferro} = 1.4$ wraz z ciągłymi zmianami objętości komórki elementarnej [116], sugeruje, że obserwowana przemiana fazowa ma charakter przejścia II-go rodzaju. Dodatkowo, dopasowany parametr $T_o = 295.2\text{ K}$ w fazie paraelektrycznej, jest zbliżony do wartości T_c wyznaczonej przy 100 kHz, co również wskazuje na przemianę fazową II-go rodzaju.

Jednym z najbardziej wiarygodnych pomiarów potwierdzających właściwości ferroelektryczne jest niewątpliwie pomiar ferroelektrycznej pętli histerezy. Z tego względu właściwości ferroelektryczne związku Q_2CuBr_4 zostały badane poprzez pomiar pętli histerezy P – E . W wyższych temperaturach, zaledwie kilka stopni poniżej T_c , właściwości ferroelektryczne są zakłócone przez wkład przewodnictwa. Jednak w niższych temperaturach pętla histerezy P – E , przedstawiona na Rys 6.33, jednoznacznie potwierdza ferroelektryczny charakter Q_2CuBr_4 .



Rys. 6.33 Zależność polaryzacji elektrycznej od natężenia pola elektrycznego dla kryształów Q_2CuBr_4 wyznaczone w wybranych temperaturach.

Otrzymane wyniki wskazują, że polaryzacja wzrasta wraz z temperaturą, co może budzić pewne wątpliwości i wydawać się sprzeczne z podstawową zależnością P – T . Tego typu zależności mogą jednak wynikać z różnych czynników.

Po pierwsze, należy zaznaczyć, że żadna z zarejestrowanych pętli P – E , choć dobrze zdefiniowana, nie jest w pełni nasyconą charakterystyką. Jednocześnie, wraz ze spadkiem polaryzacji w funkcji temperatury, dipole łatwiej się przełączają w wyższych temperaturach, co prowadzi do dalszego wzrostu polaryzacji. Zastosowanie większych pól elektrycznych mogłoby doprowadzić do wzrostu polaryzacji przy pełnym nasyceniu pętli P – E , co sugeruje możliwość obserwacji wyższych wartości polaryzacji w wyższych temperaturach.

Po drugie, przewodnictwo związku Q_2CuBr_4 staje się dość istotne w wyższych temperaturach, co objawia się lekkim „zakrzywieniem” końcówek pętli histerezy. Wyższe przewodnictwo powoduje spadek polaryzacji wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego, co związane jest z powstawaniem prądów upływu. [119, 120] Wysokie wartości pola koercji uniemożliwiają wyznaczenie nasyconych pętli histerezy, gdyż może to skutkować „przebiciem” próbki.

Z powodu znacznego przewodnictwa elektrycznego próbki, próby zastosowania pomiarów piezoelektrycznych i piroelektrycznych zakończyły się niepowodzeniem. W celu wykazania nieliniowych właściwości zastosowano alternatywne metody pomiaru nieliniowych właściwości elektrycznych.

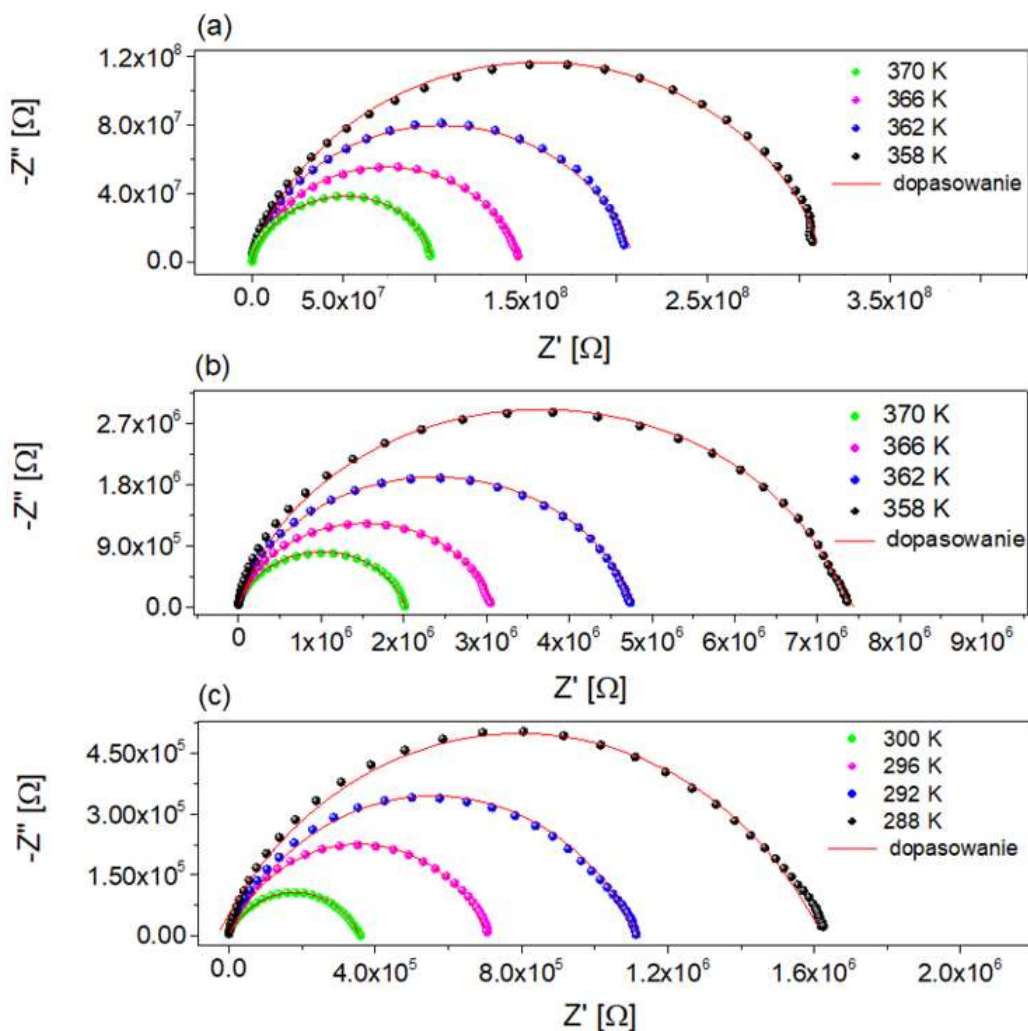
Polaryzacja spontaniczna definiowana jest jako stosunek momentu dipolowego do gęstości dipoli $P_s = \mu_s / N$, gdzie $N = Z/V$ ($Z=4$, $V = 1984.1(8) \text{ \AA}$) a μ_s - jest momentem dipolowym, którego wartość została otrzymana na podstawie badań teoretycznych. [116] Oszacowana wartość polaryzacji wyznaczona na podstawie powyższej zależności wynosi $0.659 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Wartość polaryzacji wyznaczona dla $E=0$ na podstawie otrzymanych pętli (Rys. 6.33) dla temperatury 224 K wynosi $P = 0.55 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, co jest zgodne z oszacowaną wartością P_s . [116]

Na podstawie badań strukturalnych i badań teoretycznych można wnioskować, że źródłem polaryzacji w związku Q_2CuBr_4 są głównie aniony CuBr_4 , które posiadają trwały moment dipolowy na skutek zniekształcenia Jahna-Tellera. Jednak same kationy Q również posiadają niewielki moment dipolowy. Centrum ładunku dodatniego kationu znajduje się na protonowanym atomie N, a ładunek ujemny na jonie Br^- , więc przesunięcie między ładunkiem dodatnim i ujemnym przyczynia się do właściwości polarnych Q_2CuBr_4 . [116]

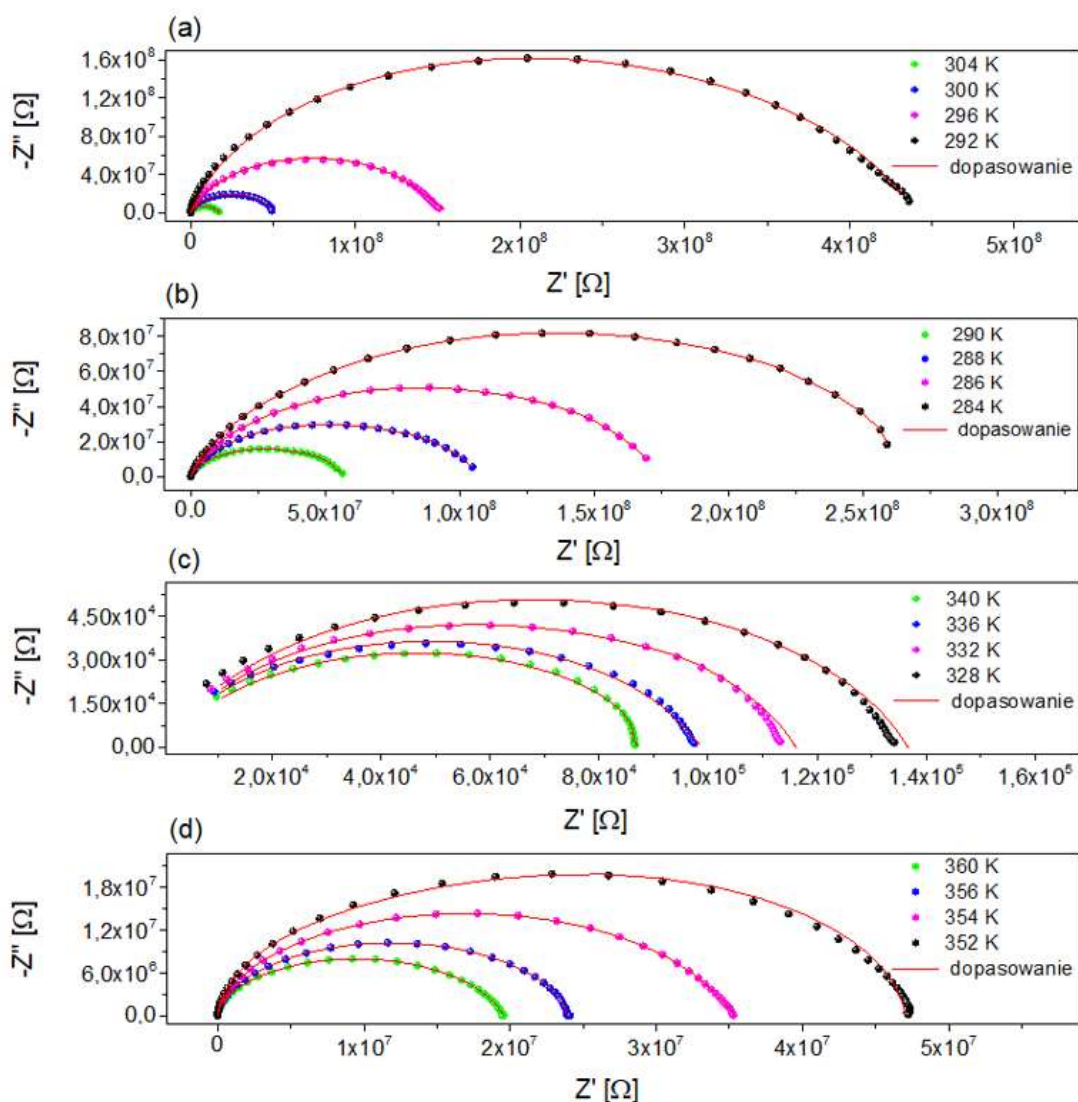
Kryształy Q_2CuBr_4 wykazują stosunkowo niskie wartości polaryzacji w porównaniu z innymi związkami hybrydowymi, jednak mimo wpływu przewodnictwa wartości te są zgodne z przewidywaniami teoretycznymi. [116] Podobnie niskie wartości polaryzacji zostały wyznaczone lub/i przewidziane teoretycznie dla innych organiczno-nieorganicznych związków hybrydowych, takich jak np. $[\text{H}_2\text{dbco}]_2\text{Cl}_3[\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ [121], dabcardo-LTa [122], jak również w soli Seigniete’a [123], jednak są znacznie niższe niż np. dla DMAGeI_3 . [124] Należy podkreślić, że wartość polaryzacji dla Q_2CuBr_4 jest również porównywalna z innymi związkami na bazie chinuklidyny, takimi jak HQReO_4 [125] oraz chlorek (R)-(-)-3-hydroksychinuklidyniowy. [126]

6.4 Analiza impedancji (IS)

Szerokopasmowa spektroskopia impedancyjna jest jedną z podstawowych technik eksperymentalnych do badania właściwości elektrycznych i dielektrycznych materiałów dielektrycznych oraz półprzewodnikowych w szerokim zakresie częstotliwości i temperatur. Podstawową zaletą tej metody jest możliwość rozdzielenia procesów relaksacyjnych widocznych przy analizie przewodnictwa elektrycznego. Wyniki pomiarów zaprezentowano w postaci szeregu półokręgów (wykresy Nyquista) przedstawiających własności elektryczne związane ze zjawiskami zachodzącymi w materiale. Pomiary zespolonej impedancji ($Z^* = Z' - jZ''$) zostały przeprowadzone dla materiałów chinuklidyny z chlorkami oraz bromkami metali w szerokim przedziale częstotliwości i temperatur. Na Rys. 6.34 przedstawiono wykresy Nyquista dla związków chinuklidyny z chlorami metali, a na Rys. 6.35 z bromkami metali.



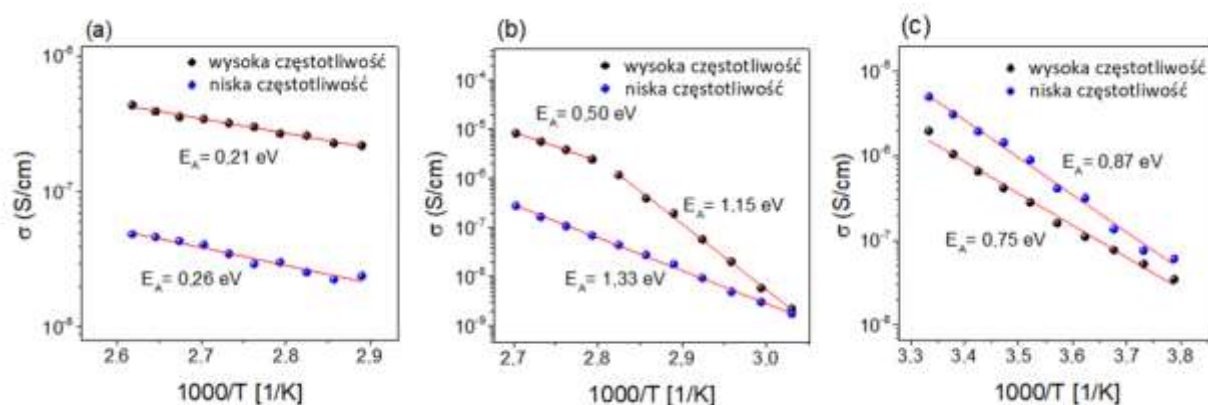
Rys. 6.34 Diagram Nyquista dla wybranych temperatur dla (a) Q_2CoCl_4 , (b) Q_2CuCl_4 oraz (c) $Q_4Pb_3Cl_{10}$. Linia ciągłą przedstawiono dopasowanie równoważnego obwodu elektrycznego.



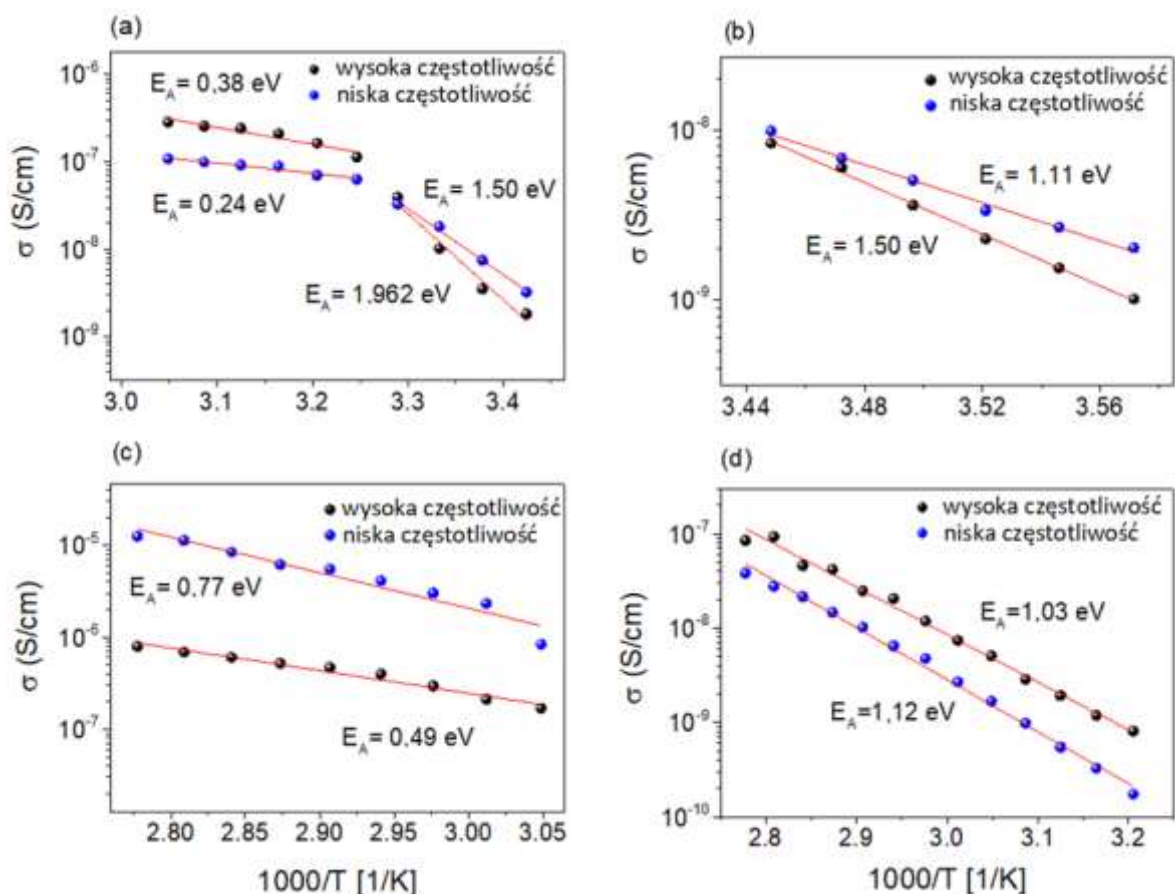
Rys. 6.35 Diagram Nyquista dla wybranych temperatur dla (a) Q_2CoBr_4 , (b) Q_2MnBr_4 , (c) Q_2CdBr_4 oraz (d) Q_2CuBr_4 . Linia ciągłą przedstawiono dopasowanie równoważnego obwodu elektrycznego.

Wykresy przedstawiają dobrze zdefiniowane pojedyncze, jednak asymetryczne krzywe we wszystkich temperaturach, które świadczą o występowaniu dwóch wysoce zachodzących na siebie procesach relaksacyjnych. Wraz ze wzrostem temperatury średnice półokręgów zmniejszają się, co wskazuje na termicznie aktywowany mechanizm przewodnictwa. [127-129] Ponadto impedancja wykazuje pewną dyspersję, gdzie zamiast wyśrodkowanego okręgu na osi rzeczywistej obserwuje się jego przesunięcie wraz z temperaturą, co oznacza, że badane materiały podążają za relaksacją nie-Debye'aowską. [130, 131]

Przy użyciu programu Origin, otrzymane dane w reprezentacji wykresów Nyquista dopasowano za pomocą zaproponowanego równoważnego obwodu elektrycznego w postaci dwóch połączeń szeregowych oporników połączonych równolegle z kondensatorem. Zaproponowany układ zastępczy graficznie przedstawiono na Rys. 5.5. Na podstawie przeprowadzonej analizy za pomocą układu zastępczego wyznaczono wartości przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury. Należy podkreślić, że otrzymano dużą zgodność wyników eksperymentalnych co sugeruje, że dobrany układ zastępczy dokładnie odzwierciedla charakterystykę elektryczną materiałów. Na Rys. 6.36 przedstawiono zależność przewodnictwa σ_{DC} w funkcji temperatury ($1/T$) dla chinuklidyny z chlorkami metali oraz na Rys. 6.37 dla Q_2MBr_4 . Przedstawione zależności wykazują, że dla wszystkich badanych materiałów, przewodnictwo rośnie wraz ze wzrostem temperatury, co sugeruje, że obserwowane procesy są termicznie aktywowane. Dodatkowo, na uwagę zasługuje fakt, że zależność przewodnictwa można przedstawić jako dwie krzywe reprezentujące procesy wysoko i niskoczęstotliwościowe, które spełniają prawo Arrheniusa ($\ln(\sigma) = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$). Energie aktywacji dla obserwowanych procesów zostały wyznaczone na podstawie dopasowania liniowego i przedstawione na odpowiednich wykresach na Rys. 6.36 oraz Rys. 6.37.



Rys. 6.36 Wartości przewodnictwa oszacowane dla dwóch procesów relaksacji w oparciu o dopasowanie wykresów Nyquista dla (a) Q_2CoCl_4 , (b) Q_2CuCl_4 oraz (c) $Q_4Pb_3Cl_{10}$.



Rys. 6.37 Wartości przewodnictwa oszacowane dla dwóch procesów relaksacji w oparciu o dopasowanie wykresów Nyquista dla (a) Q_2CoBr_4 , (b) Q_2MnBr_4 , (c) Q_2CdBr_4 oraz (d) Q_2CuBr_4 .

Na Rys. 6.36 i Rys. 6.37 porównano wartości przewodnictwa stałoprądowego oszacowane na podstawie rezystywności procesu wysokoczęstotliwościowego oraz procesu niskoczęstotliwościowego (R1, R2).

We wszystkich analizowanych kryształach oba obserwowane procesy przypisuje się przewodnictwu protonowemu, występującemu w różnych środowiskach strukturalnych lub mikrostrukturalnych w tej samej fazie. Proces wysokoczęstotliwościowy prawdopodobnie odpowiada szybkemu, zlokalizowanemu przeskakiwaniu protonów w strukturze masowej (np. poprzez dynamiczne wiązania wodorowe $N-H \cdots Cl/Br$ lub $C-H \cdots Cl/Br$), podczas gdy proces niskoczęstotliwościowy może odzwierciedlać bardziej utrudniony transport protonów, na który wpływają obszary międzyfazowe, defekty lub akumulacja na interfejsach elektrod.

6.5 Analiza pomiarów elektronowego rezonansu paramagnetycznego kryształów Q_2MnBr_4 oraz Q_2CuBr_4

Strukturę subtelnej widma EPR jonu Mn^{2+} o spinie $S = 5/2$ można w ogólności opisać następującym hamiltonianem spinowym:

$$\hat{H} = \beta B g \hat{S} + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) + E \left(\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 \right) \quad (6.1)$$

gdzie pierwszy człon, ze współczynnikiem spektroskopowym g , określa efekt Zeemana, podczas gdy parametry: osiowy D i rombowy E , charakteryzują rozszczepienie poziomów energetycznych w zerowym polu magnetycznym B . Ponieważ parametry hamiltonianu spinowego są wysoce wrażliwe na wszelkie zmiany odległości i symetrii otoczenia koordynacyjnego jonu paramagnetycznego, widmo EPR jonu Mn^{2+} służy, jako cenne narzędzie do wykrywania przejść fazowych. [115, 132]

Do opisu widm EPR jonu miedzi Cu^{2+} , stosuje się hamiltonian spinowy w następującej postaci:

$$\hat{H} = \beta B g \hat{S} + \hat{S} \hat{A} \hat{I} + \hat{I} \hat{P} \hat{I} + \mu_n B g_n \hat{I} \quad (6.2)$$

gdzie:

B – zewnętrzne pole magnetyczne,

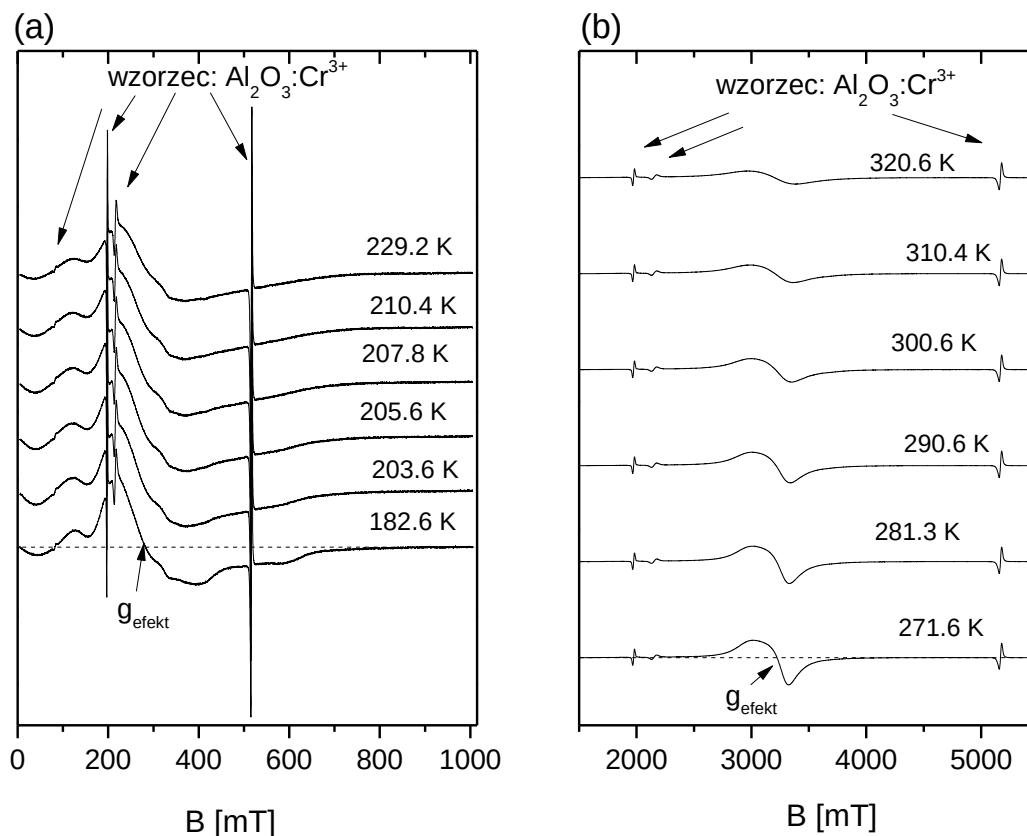
β – magneton Bohra,

g – tensor rozszczepienia spektroskopowego,

A – tensor struktury nadsubtelnej,

P – tensor sprzężenia kwadrupolowego.

Warto podkreślić, że w przeciwieństwie do jonu Mn^{2+} , parametry Hamiltonianu spinowego jonu Cu^{2+} , nie są aż tak bardzo wrażliwe na zmiany odległości i symetrii otoczenia koordynacyjnego jonu miedzi, gdyż jon miedzi ze spinem $S = 1/2$ nie posiada struktury subtelnej widma EPR.



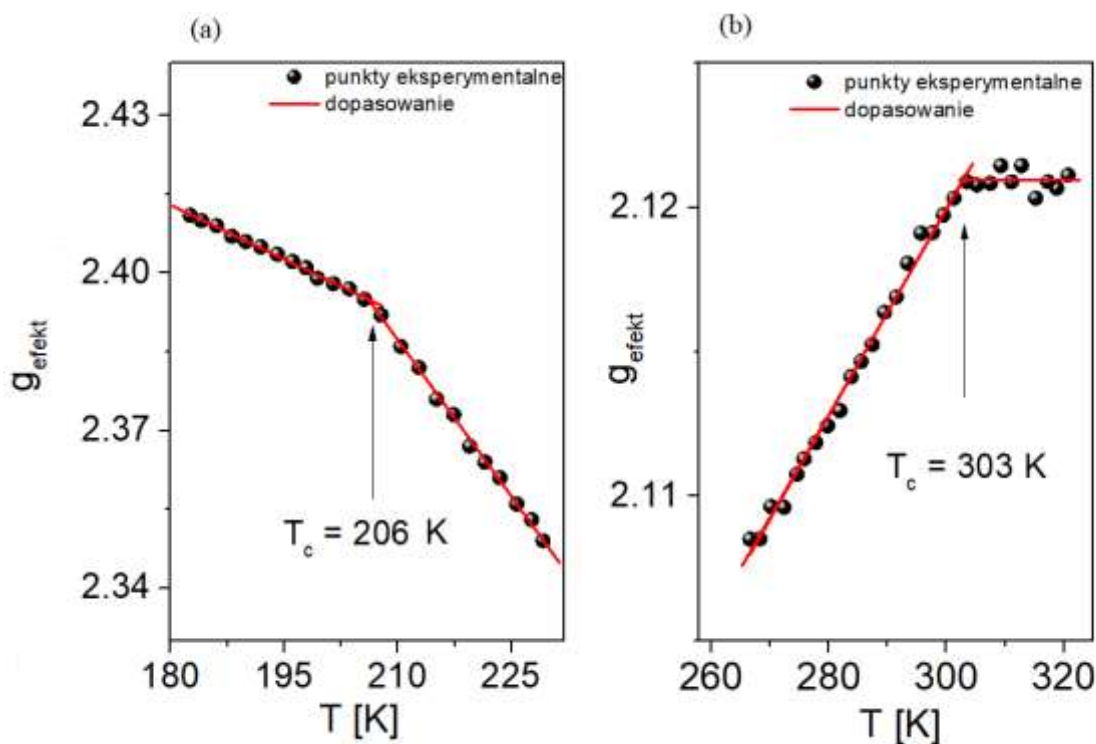
Rys. 6.38 Widma EPR zarejestrowane dla (a) Q_2MnBr_4 oraz (b) Q_2CuBr_4 w wybranym zakresie temperatur. Wąskie linie zaznaczone na rysunkach pochodzą od domieszki jonów Cr^{3+} w kryształach Al_2O_3 , który został trwale umieszczony we wnęce EPR, jako wzorec intensywności widma EPR.

Rysunek 6.38 a przedstawia widma EPR jonu Mn^{2+} dla próbki proszkowej Q_2MnBr_4 w wybranym zakresie temperatur. Widma te są bardzo złożone i składają się z wielu nakładających się szerokich linii, czego można się spodziewać w przypadku tego typu kompleksów paramagnetycznych. Co więcej, na widmach EPR nie widać wyraźnych zmian w temperaturze przejścia fazowego.

Rysunek 6.38 b przedstawia widma EPR jonów Cu^{2+} dla próbki Q_2CuBr_4 , zarejestrowane w funkcji temperatury. Również w tym przypadku, widma EPR są złożone i zawierają nakładające się szerokie linie rezonansowe, co jest zgodne z oczekiwaniami dla widm proszkowych paramagnetycznych kompleksów $CuBr_4$ [133, 134]. W obydwu przypadkach, można zauważyć, że poza ciągłą ewolucją kształtu widm, nie obserwuje się wyraźnych anomalii w widmach w okolicach temperatur przemian fazowych, potwierdzonych w innych pomiarach.

Zarówno dla jonu Mn^{2+} , jak i Cu^{2+} , można wprowadzić parametr g_{efekt} (zależny od parametrów hamiltonianu spinowego), określający efektywny współczynnik rozszczepienia spektroskopowego w lokalnym maksimum absorpcji mikrofal $dI/dB=0$ (Rys. 6.39).

Zachowanie parametru g_{efekt} w funkcji temperatury dla związków Q_2MnBr_4 oraz Q_2CuBr_4 , przedstawiono na Rys. 6.39.



Rys. 6.39 Zmiany temperaturowe parametru g_{efekt} dla (a) Q_2MnBr_4 oraz (b) Q_2CuBr_4 .

Na Rys. 6.39 a widoczna jest wyraźna zmiana nachylenia w przebiegu temperaturowej zależności g_{efekt} , która potwierdza występowanie przejścia fazowego w związku Q_2MnBr_4 w temperaturze 206 K. Brak histerezy temperaturowej i ciągła zmiana wartości g_{efekt} wyraźnie potwierdzają, że jest to przejście fazowe drugiego rodzaju. Ponadto zmiana wartości g_{efekt} w funkcji temperatury wskazuje na zmiany w odległościach i/lub kątach między jonami tworzącymi kompleksy Q_2MnBr_4 , co potwierdza wyniki dyfrakcji rentgenowskiej.

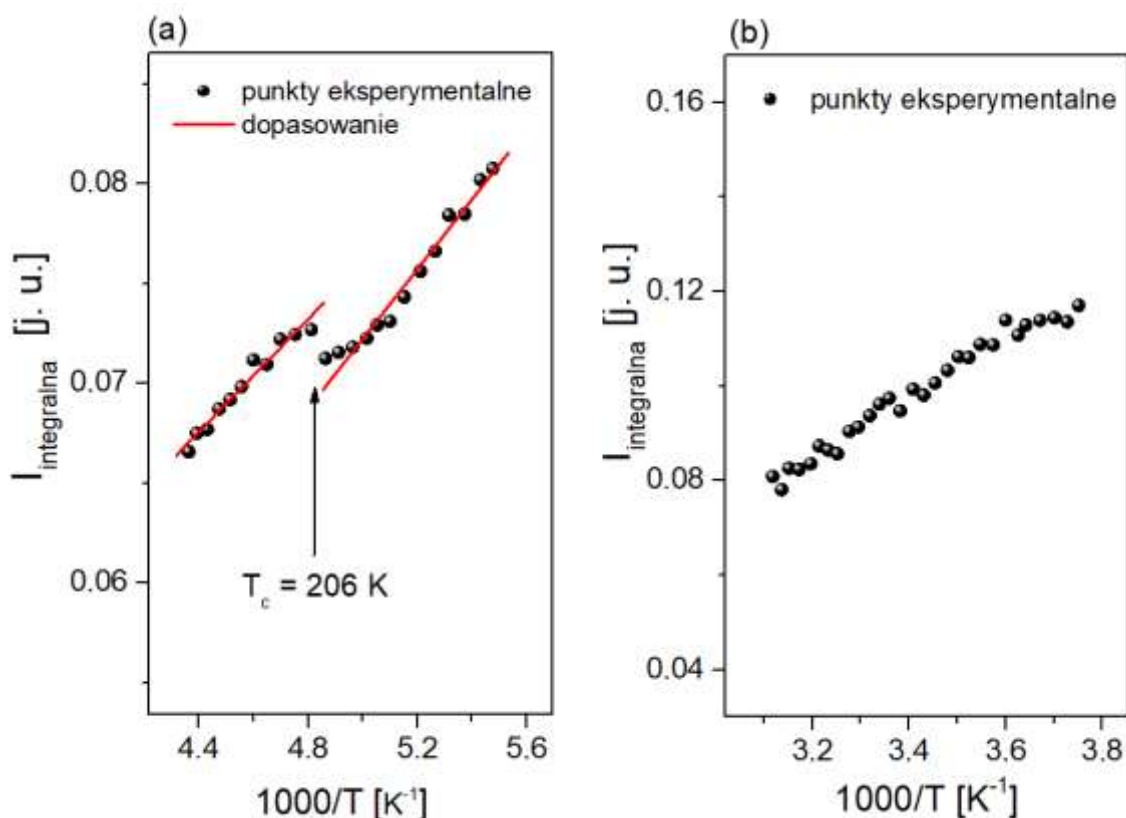
W przypadku związku Q_2CuBr_4 (Rys. 6.39 b) wartość parametru g_{efekt} zmienia się w sposób ciągły w funkcji temperatury, a widoczne odchylenie z przebiegu tego parametru w temperaturze 303 K potwierdza anomalię odpowiadającą temperaturze przemiany fazowej.

Intensywność integralna I widma EPR dla zlokalizowanych kompleksów paramagnetycznych powinna być proporcjonalna do prawa Curie, wyrażonego wzorem:

$$I(T) \propto C/T \quad (6.3)$$

gdzie, stała Curie C zależy od współczynnika $g_{\text{efekt.}}$

Zależność intensywności widm EPR w funkcji odwrotności temperatury dla związków Q_2MnBr_4 oraz Q_2CuBr_4 przedstawiono na Rys. 6.40.



Rys. 6.40 Temperaturowa zależność intensywności integralnej widma EPR dla (a) Q_2MnBr_4 oraz (b) Q_2CuBr_4 .

Na Rys. 6.40a przedstawiono zależność $I(1000/T)$ dla Q_2MnBr_4 . Zmiana nachylenia w okolicy 206 K wskazuje na przejście fazowe drugiego rodzaju oraz zniekształcenie kompleksów Q_2MnBr_4 , które występuje przy przejściu fazowym.

W przypadku Q_2CuBr_4 , zależność $I(T)$ (Rys. 6.40 b) również ma charakter liniowy, jednakże nie wykazuje w swoim przebiegu żadnych zmian i anomalii, które pozwoliłyby na wyznaczenie temperatury przemiany fazowej.

7. Wnioski

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej była synteza oraz szczegółowa charakterystyka właściwości fizycznych i przemian fazowych hybrydowych kryształów organiczno-nieorganicznych na bazie organicznej chinuklidyny oraz chlorków i bromków wybranych metali. Badania różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) ujawniły odwracalne przemiany fazowe, które w procesie chłodzenia zachodzą w temperaturach 318 K dla Q_2CoCl_4 , 348 K dla Q_2CuCl_4 , oraz 241 K dla $Q_4Pb_3Cl_{10}$, natomiast w procesie grzania odpowiednio w temperaturach 328 K, 357 K oraz 246 K. W przypadku kryształów Q_2MBr_4 anomalie egzotermiczne występują w temperaturach: 251 K dla Q_2CoBr_4 , 204 K dla Q_2MnBr_4 , 359 K dla Q_2CdBr_4 oraz 293 K dla Q_2CuBr_4 , natomiast anomalie endotermiczne odpowiednio w temperaturach 267 K, 208 K, 370 K oraz 295 K. Na podstawie danych DSC wyznaczono skok entropii towarzyszący przemianie fazowej, co pozwoliło oszacować liczbę możliwych stopni swobody w fazie wysokotemperaturowej.

Przeprowadzone pomiary dielektryczne (BDS) potwierdziły obecność wyraźnych przemian fazowych w badanych związkach hybrydowych, które objawiały się jako skokowe zmiany przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury. Zjawiska histerezy obserwowane w cyklach grzania i chłodzenia wskazywały na odwracalność oraz stabilność przełączalnych właściwości dielektrycznych, co ma istotne znaczenie z punktu widzenia potencjalnych przyszłych zastosowań tych związków. Na podstawie pomiarów wykazano, że badane związki zachowują swoje właściwości nawet po wielokrotnych cyklach termicznych, co potwierdza ich trwałość i stabilność. Wyniki pomiarów dielektrycznych oraz analiza strukturalna potwierdziły występowanie ferroelektryczności w kryształach Q_2CuBr_4 . Obserwacja wyraźnych przejść fazowych, histerezy oraz stabilnych i odwracalnych zmian przenikalności dielektrycznej wskazują na obecność uporządkowania dipolowego kationów organicznych, co potwierdza ferroelektryczny charakter tych kryształów. Związek ten może być potencjalnie wykorzystany w zastosowaniach wymagających przełączalnych materiałów dielektrycznych.

Zaobserwowano wyraźny wpływ rodzaju jonu centralnego metalu oraz geometrii anionów na charakter przejść fazowych i właściwości dielektryczne materiałów. W szczególności, obecność jonu Co^{2+} i Cu^{2+} w strukturze wiązała się z aktywacją obrotów molekularnych kationów Q. Związki te wykazały istotne zmiany przenikalności dielektrycznej przy przejściu między stanem „ON” a „OFF”, które można było wywołać polem elektrycznym i temperaturą.

Na podstawie badań EPR uzyskano informację o lokalnym środowisku jonów metali i potwierdzono obecność niesparowanych elektronów. Wnioski te są ważne przy analizie właściwości magnetycznych oraz ewentualnych zastosowaniach w urządzeniach wielofunkcyjnych. Analizy wskazują na istnienie korelacji między sygnałami EPR a dynamiką wewnętrznych przemian fazowych.

Otrzymane wyniki wskazują, że wybrane związki mogą być klasyfikowane jako przełączalne dielektryki, zdolne do pracy w szerokim zakresie temperatur. Ich zachowanie w polu elektrycznym pozwala na potencjalne wykorzystanie w kondensatorach, przełącznikach logicznych oraz elementach pamięci nieulotnych. Wyniki pomiarów mogą stanowić cenne źródło informacji podczas planowania innych (nowych) multifunkcjolanych materiałów metaloorganicznych oraz badań mających na celu zastosowania praktyczne omawianych w pracy kryształów. Dodatkowo, dla dalszych badań i zastosowań mogą okazać się istotne również przedstawione w pracy warunki syntezy i otrzymywania kryształów.

8. Literatura

- (1) Grätzel M. The Light and Shade of Perovskite Solar Cells. *Nat. Mater.* 2014, 13 (9), 838–842.
- (2) Xu W.; Du Z.; Zhang W.; Chen X. Structural Phase Transitions in Perovskite Compounds Based on Diatomic or Multiatomic Bridges. *CrystEngComm* 2016, 18, 7915–7928.
- (3) Li W.; Wang Z.; Deschler F.; Gao S.; Friend R. H.; Cheetham A. K. Chemically Diverse and Multifunctional Hybrid Organic-Inorganic Perovskites. *Nat. Rev. Mater.* 2017, 2, 1–18.
- (4) Jain P.; Dalal N.; Toby B. Order– Disorder Antiferroelectric Phase Transition in a Hybrid Inorganic– Organic Framework with the Perovskite Architecture. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 10450–10451.
- (5) Moskwa M.; Bator G.; Rok M.; Medycki W.; Miniewicz A.; Jakubas R. Investigations of Organic-Inorganic Hybrids Based on Homopiperidinium Cation with Haloantimonates(Iii) and Halobismuthates(Iii). Crystal Structures, Reversible Phase Transitions, Semiconducting and Molecular Dynamic Properties. *Dalton Transaction.* 2018, 47 (38), 13507–13522.
- (6) Pasińska K.; Piecha-Bisiorek A.; Kinzhybalov V.; Cizman A.; Gagor A.; Pietraszko A. A Paraelectric-Ferroelectric Phase Transition of an Organically Templated Zinc Oxalate Coordination Polymer. *Dalton Trans.* 2018, 47 (33), 11308–11312.
- (7) Wojciechowska M.; Gagor A.; Piecha-Bisiorek A.; Jakubas R.; Cizman A.; Zaręba J. K.; Nyk M.; Zieliński P.; Medycki W.; Bil A. Ferroelectricity and Ferroelasticity in Organic Inorganic Hybrid (Pyrrolidinium)₃[Sb₂Cl₉]. *Chem. Mater.* 2018, 30 (14), 4597–4608.
- (8) Miyatsu S.; Kofu M.; Nagoe A.; Yamada T.; Sadakiyo M.; Yamada T.; Kitagawa H.; Tyagi M.; García Sakai V.; Yamamuro O. Proton Dynamics of Two-Dimensional Oxalate-Bridged Coordination Polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16 (32), 17295–17304.
- (9) Svane K. L.; Forse A. C.; Grey C. P.; Kieslich G.; Cheetham A. K.; Walsh A.; Butler K. T. How Strong Is the Hydrogen Bond in Hybrid Perovskites? *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8 (24), 6154–6159.
- (10) Mats J.; Peter L; *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, Wiley, 2007.
- (11) Jain P.; Dalal N. S.; Toby B. H.; Kroto H. W.; Cheetham A. K. Order–disorder antiferroelectric phase transition in a hybrid inorganic–organic framework with the perovskite architecture. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 10450–10451.
- (12) Wang W. et al. Magnetoelectric coupling in the paramagnetic state of a metal–organic framework. *Sci. Rep.* 2013, 3, 2024.

- (13) Sourisseau S. et al. Reduced band gap hybrid perovskites resulting from combined hydrogen and halogen bonding at the organic–inorganic interface. *Chem. Mater.* 2007, 19, 600–607.
- (14) Cizman A.; Kowalska D.; Trzebiatowska M.; Medycki W.; Krupiński M.; Staniorowski P.; Poprawski P. The structure and switchable dielectric properties of dabco complex with chromium chloride. *Dalton Transaction* 2020, 49, 10394-10401
- (15) Pasińska K.; Ciupa-Litwa A.; Pikul A.; Gaġor A.; Pietraszko A. and Ciżman A. 1D metal-oxalates $H_2DABCO[M(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ (M(ii): Co, Mg, Zn): phase transitions and magnetic, dielectric, and phonon properties. *Journal of Materials Chemistry. C.* 2020, 50, 1–10.
- (16) Stranks S. D. & Snaith, H. J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices. *Nat. Nanotechnol.* 2010, 10, 391–402.
- (17) Li W. et al. Mechanical tunability via hydrogen bonding in metal-organic frameworks with the perovskite architecture. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 7801–7804.
- (18) Schlueter J. A.; Manson J. L.; Geiser U. Structural and magnetic diversity in tetraalkylammonium salts of anionic $M[N(CN)_2]_3^-$ (M = Mn and Ni) three-dimensional coordination polymers. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 3194–3202.
- (19) Ptak M. et al. Experimental and theoretical studies of structural phase transition in a novel polar perovskite-like $[C_2H_5NH_3][Na_{0.5}Fe_{0.5}(HCOO)_3]$ formate. *Dalton Trans.* 2016, 45, 2574–2583.
- (20) Wright M.; Uddin A. Organic–inorganic hybrid solar cells: A comparative review *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2012, 107, 87-111.
- (21) Mitzi D. B.; Feild C. A.; Schlesinger Z.; Laibowitz R. B. Transport, optical, and magnetic properties of the conducting halide perovskite $CH_3NH_3SnI_3$. *J. Solid State Chem.* 1995, 114, 159–163.
- (22) Kagan C. R.; Mitzi D. B.; Dimitrakopoulos C. D. Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors. *Science* 1999, 286, 945–947.
- (23) Kojima A.; Teshima K.; Shirai Y.; Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6050–605.
- (24) Liu M.; Johnston M. B.; Snaith H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* 2013, 501, 395–398.
- (25) Tsai H. et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells. *Nature* 2016, 536, 312–316.
- (26) Stoumpos C. C. et al. Hybrid germanium iodide perovskite semiconductors: active lone pairs, structural distortions, direct and indirect energy gaps, and strong nonlinear optical properties. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 6804–6819.

- (27) Wei F. et al. The synthesis, structure and electronic properties of a lead-free hybrid inorganic–organic double perovskite (MA)₂KBiCl₆ (MA = methylammonium). *Mater. Horiz.* 2016, 3, 328–332.
- (28) Deng Z. et al. Exploring the properties of lead-free hybrid double perovskites using a combined computational–experimental approach. *J. Mater. Chem. A* 2016, 4, 12025–12029.
- (29) Shi C.; Han X. Bin; Zhang W. Structural Phase Transition-Associated Dielectric Transition and Ferroelectricity in Coordination Compounds. *Coord. Chem. Rev.* 2019, 378, 561–576.
- (30) Zhang W.; Xiong R. G. Ferroelectric Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* 2012, 112 (2), 1163–1195.
- (31) Shi P. P.; Tang Y. Y.; Li P. F.; Liao W. Q.; Wang Z. X.; Ye Q.; Xiong R. G. Symmetry Breaking in Molecular Ferroelectrics. *Chem. Soc. Rev.* 2016, 45 (14), 3811–3827.
- (32) Yangui A.; Pillet S.; Bendeif E. E.; Lusson A.; Triki S.; Abid Y.; Boukheddaden K. Broadband Emission in a New Two-Dimensional Cd-Based Hybrid Perovskite. *ACS Photonics* 2018, 5 (4), 1599–1611.
- (33) Roccanova R.; Ming W.; Whiteside V. R.; McGuire M. A.; Sellers I. R.; Du M. H.; Saparov, B. Synthesis, Crystal and Electronic Structures, and Optical Properties of (CH₃NH₃)₂CdX₄ (X = Cl, Br, I). *Inorg. Chem.* 2017, 56 (22), 13878–13888.
- (34) Rok M.; Prytys J. K.; Kinzhybalo V.; Bator G. Flexible Crystals of Perovskite-like Coordination Polymers with a Tunable and Switchable Organic Guest: (CH₃NH₃)₂[KFe(CN)₆] and (CH₃NH₃)₂ [KCo(CN)₆]. *Dalton Trans.* 2017, 46, 2322–2331.
- (35) Zhang W.; Cai Y.; Xiong R.-G.; Yoshikawa H.; Awaga K. Exceptional Dielectric Phase Transitions in a Perovskite-Type Cage Compound. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2010, 49, 6608–6610.
- (36) Xu W. J.; Xie K. P.; Xiao Z. F.; Zhang W. X.; Chen X. M. Controlling Two-Step Phase Transitions and Dielectric Responses by A-Site Cations in Two Perovskite-like Coordination Polymers. *Cryst. Growth Des.* 2016, 16, 7212–7217.
- (37) Rok M.; Bator G.; Medycki W.; Zamponi M.; Balciunas S.; Simenas M.; Banys J. Reorientational Dynamics of Organic Cations in Perovskite-like Coordination Polymers. *Dalton Trans.* 2018, 47, 17329–17341.
- (38) Rok M.; Bator G.; Zarychta B.; Dziuk B.; Repeć J.; Medycki W.; Zamponi M.; Usevičius G.; Simenas M.; Banys J. Isostructural Phase Transition, Quasielastic Neutron Scattering and Magnetic Resonance Studies of Bistable Dielectric Ion-Pair Crystal [(CH₃)₂NH₂]₂KCr(CN)₆. *Dalton Trans.* 2019, 48, 4190–4202.
- (39) Shi C.; Han X.-B.; Wang Y.; Zhang W. Tuning Dielectric Transitions by B'-Site Mixing in Hybrid Double Perovskite Crystals (CH₃NH₃)₂[K_{1-x}Rb_xCo(CN)₆] (x = 0.23–0.62). *Inorg. Chem. Front.* 2016, 3 (12), 1604–1608.

- (40) Rok M.; Bator G.; Zarychta B.; Dziuk B.; Skalecki D. K.; Medycki W.; Zamponi M. Screening Ferroelastic Transitions in Switchable Cyano-Bridged Perovskites: $[\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2]_2[\text{KM}(\text{CN})_6]$, $\text{M} = \text{Cr}^{3+}$, Fe^{3+} , Co^{3+} . Crystal Structure Characterisation, Dielectric Properties, ^1H NMR and Quasielastic Neutron Scattering Studies. *Cryst. Growth Des.* 2019, 19, 4526–4537.
- (41) Li, P.F., Tang, Y.Y., Wang, Z.X. et al. Anomalous rotary polarization discovered in homochiral organic ferroelectrics. *Nat Commun.* 2016, 7, 13635.
- (42) Tang, Y.; Xie, Y.; Ai, Y.; Liao, W. Q.; Li, P.F.; Nakamura, T.; Xiong, R. G. Organic Ferroelectric Vortex-Antivortex Domain Structure. *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142 (52), 21932–21937.
- (43) Natalia A. Wojcik Dorota A. Kowalska Monika Trzebiatowska, Ewelina Jach, Adam Ostrowski, Waldemar Bednarski, Marek Gusowski, Piotr Staniorowski, Agnieszka Cizman. Tunable Dielectric Switching of (Quinuclidinium)[MnCl_4] Hybrid Compounds, *J. Phys. Chem. C* 2021, 125, 30, 16810–16818, DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c04545
- (44) A.C. Pierre, Introduction to sol–gel processing. Kluwer Academic Publishers, Boston (1998)
- (45) P. Judeinstein, C. Sanchez Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary *J Mater Chem*, 6 (1996), p. 511
- (46) J. J. Binney (Autor), A. J. Fisher (Autor), Mark Newman. The Theory of Critical Phenomena: An Introduction to the Renormalization Group, Oxford University Press, 1992.
- (47) Mark E. Perel'man, Vitali A. Tatartchenko. Phase transitions of the first kind as radiation processes, *Physics Letters A*, Volume 372, Issue 14, 2008, Pages 2480-2483, <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2007.11.056>
- (48) Michael E. Fisher, Graeme W. Milton, Classifying first-order phase transitions, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Volume 138, Issues 1–2, 1986, 22-54, [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(86\)90172-X](https://doi.org/10.1016/0378-4371(86)90172-X)
- (49) I. M. Dubrovski and M. A. Krivoglaz. Phase transitions of the second kind in crystals containing dislocations Institute of Metal Physics, Academy of Sciences, Ukrainian SSR, 1979
- (50) A.K. Kanyuka, V.S. Glukhov, Geometrical approach to the thermodynamical theory of phase transitions of the second kind, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Volume 230, Issues 3–4, 1996, 713-728, [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(96\)00113-6](https://doi.org/10.1016/0378-4371(96)00113-6).
- (51) M. Faustini, L. Nicole, E. Ruiz-Hitzky, C. Sanchez, History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Adv. Funct. Mater.* (2018), 28, 1704158.
- (52) L. Merhari, Hybrid nanocomposites for nanotechnology, Springer, (2009).

- (53) Mahiuddin Baidya i inni, DABCO and DMAP—Why Are They Different in Organocatalysis?, „Angewandte Chemie International Edition”, 46 (32), 2007, s. 6176-6179, DOI: 10.1002/anie.200701489 (ang.).
- (54) L. Cecchi, F. De Sarlo, F. Machetti, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) as an Efficient Reagent for the Synthesis of Isoxazole Derivatives from Primary Nitro Compounds and Dipolarophiles: The Role of the Base, „European Journal of Organic Chemistry”, (2006), Vol. 21, 4852-4860
- (55) M.E. Kaminka, Phencarol — an antihistaminic agent of the quinuclidyl-carbinols group, Farmakol Toksikol, (1977), Vol.2. 158–162.
- (56) <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7527#section=3D-Conformer>
- (57) Palmerina González-Izquierdo, Oscar Fabelo, Laura Cañadillas-Delgado, Garikoitz Beobide, Oriol Vallcorba, Manuel Sánchez-Andújar, María Teresa Fernández-Díaz, Imanol de Pedro. Tailoring the physical properties of hybrid magnetic quinuclidine-based plastic compounds via weak interactions, 2023. 10.1039/D2CE01549H
- (58) ((R)-(-)-3-hydroxyquinuclidium)[FeCl₄]; A Plastic Hybrid Compound with Chirality, Multiaxial Ferroelectricity and Long Range Magnetic Ordering, Journal of Materials Chemistry C, 9(13),2021. DOI:10.1039/D0TC05800A
- (59) Riou, D.; Roubeau, O.; Bouhedja, L.; Livage, J.; Férey, G. (2016). Crystal Structure of the Low-Temperature Form and Evolution during the Phase Transition of the Electronic Properties of a Mixed-Valence Vanadium Oxide Inserting Quinuclidinium Cations. ACS Publications. Journal contribution. <https://doi.org/10.1021/cm9910759.s001>
- (60) You, YM., Tang, YY., Li, PF. *et al.* Quinuclidinium salt ferroelectric thin-film with duodecuple-rotational polarization-directions. *Nat Commun* 8, 14934 (2017). <https://doi.org/10.1038/ncomms14934>
- (61) Mia Mesić, Marko Dunatov, Andreas Puškarić, Zoran Štefanić and Lidiya Androš Dubraja, Humidity and temperature driven transformations in ferroelectric quinuclidine-based chlorocobaltate(ii) complex salt: bulk and thin films with preferred orientation, J. Mater. Chem. C, 2024, 12, 12397-12404, 10.1039/D4TC01150C.
- (62) D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Feild, C. A. Chess, and A. M. Guloy Conducting Layered Organic-inorganic Halides Containing 〈110〉 -Oriented Perovskite Sheets Science, Vol 267, Issue 5203, pp. 1473-1476, DOI: 10.1126/science.267.5203.1473
- (63) C. R. Kagan, D. B. Mitzi, and C. D. Dimitrakopoulos, Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors. Science, Vol 286, Issue 5441, pp. 945-947, DOI: 10.1126/science.286.5441.945
- (64) Huaxiang Fu; Jing Li Density-functional study of organic–inorganic hybrid single crystal ZnSe (C₂H₈N₂) J. Chem. Phys. 120, 6721–6725 (2004), <https://doi.org/10.1063/1.1665804>

- (65) Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, Tsutomu Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society* Cite this: *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 17, 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- (66) Yi-Yang Sun, Michael L. Agiorgousis, Peihong Zhang, Shengbai Zhang, Chalcogenide Perovskites for Photovoltaics. *Nano Letters* Cite this: *Nano Lett.* 2015, 15, 1, 581–585, <https://doi.org/10.1021/nl504046x>
- (67) Maćzka, M. et al. Synthesis and order–disorder transition in a novel metal formate framework of $[(CH_3)_2NH_2][Na_{0.5}Fe_{0.5}(HCOO)_3]$. *Dalton Trans.* 43, 17075–170854 (2014).
- (68) Biswas A, Bakthavatsalam R, Kundu J. Efficient exciton to dopant energy transfer in Mn^{2+} -doped $(C_4H_9NH_3)_2PbBr_4$ two-dimensional (2D) layered perovskites. *Chem Mater.* 2017;29:7816–7825
- (69) Heng-Yun Ye, Yuan-Yuan Tang, Peng-Fei Li, Wei-Qiang Liao, Ji-Xing Gao, Xiu-Ni Hua, Hu Cai, Ping-Ping Shi, Yu-Meng You, Ren-Gen Xiong. Metal-free three-dimensional perovskite ferroelectrics, *Science*, 2018. 10.1126/science.aas9330
- (70) Tie Zhang, Ke Xu, Jie Li, Lei He, Da-Wei Fu, Qiong Ye, Ren-Gen Xiong, Ferroelectric hybrid organic–inorganic perovskites and their structural and functional diversity, *National Science Review*, Volume 10, Issue 2, February 2023, nwac240, <https://doi.org/10.1093/nsr/nwac240>
- (71) Li, JB., Jiang, ZK., Wang, R. et al. Ferroelectric order in hybrid organic-inorganic perovskite NH_4PbI_3 with non-polar molecules and small tolerance factor. *npj Comput Mater* 9, 62 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41524-023-01019-2>
- (72) Jing-Hua Chen, Jian-Bin Luo, Zi-Lin He et al. Anti-Thermal-Quenching Organic-Inorganic Hybrid Manganese-Based Single-Crystal Scintillator for High-Temperature X-ray Imaging. *Chem. Sci.*, 2025, Accepted Manuscript, <https://doi.org/10.1039/D4SC08499C>
- (73) A. Ciżman, Właściwości fizyczne i struktura kryształów TEA_2MnCl_4 , *Praca doktorska* (2008), 7.
- (74) J. Klamut, K. Kurczewski, J. Sznajd, *Wstęp do Fizyki przejść fazowych*, Ossolineum, Wrocław, 1979.
- (75) M. Lines, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford 197.
- (76) J. Klamut, K. Kurczewski, J. Sznajd, *Wstęp do Fizyki przejść fazowych*, Ossolineum, Wrocław, 1979
- (77) A. Graja Red., A.R. Ferchmin, *Przemiany fazowe*, Ośrodek Wydawnictw Naukowych, Poznań 2003.
- (78) E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder, in *Tailored Organic-Inorganic Materials*, John

Wiley & Sons, Inc, (2015), 245.

(79) W. Li, Z.Wang, F.Deschler, S. Gao, R.H. Friend & A. K. Cheetham. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites. *Nature Reviews Materials*, (2017), 2(3).

(80) G. J. d. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical reviews*. (2002), 102, 4093.

(81) S. Harikrishnan, A. R. Abhijith, Jyoti Rajput, Deepak Sharma, Amar Srivastava, *Advancements in Vanadium Disulphide (VS₂) Nanomaterials for Enhanced Energy Storage Synthesis Techniques, Electrochemical Properties, and Prospective Outcomes*, *Next Generation Materials for Sustainable Engineering*, 10.4018/979-8-3693-1306-0.ch004, (49-93), (2024).

(82) Yong X. Gan, Ahalapitiya H. Jayatissa, Zhen Yu, Xi Chen, Mingheng Li *Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials*. *Journal of Nanomaterials*. 2020 <https://doi.org/10.1155/2020/8917013>

(83) Byrappa, K., and Tadafumi Adschiri. "Hydrothermal technology for nanotechnology." *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53.2 (2007): 117-166.

(84) K. Byrappa, et al. *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes Publications, New Jersey, USA, 2001.

(85) Pampuch R., Haberko K., Kordek M.: *Nauka o procesach ceramicznych*. PWN, Warszawa 1992.

(86) Nguyen, H. L., Nguyen, H. N., Nguyen, H. H., Luu, M. Q. & Nguyen, M. H. Nanoparticles: synthesis and applications in life science and environmental technology. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 6, 015008 (2015)

(87) Myerson, A. S., & Carr, R. W. (2012). *Handbook of Industrial Crystallization*. Elsevier.

(88) Mullin, J. W. (2001). *Crystallization*. Butterworth-Heinemann.

(89) Jalan, V. (2013). *Crystal Growth and Characterization*. Springer.

(90) Bernhard Spingler, Stephan Schnidrig, Tonya Todorova and Ferdinand Wild; Some thoughts about the single crystal growth of small molecules; *CrystEngComm*, 2012,14, 751-757; DOI 10.1039/C1CE05624G

(91) Jinjin Li, Jianwei Li, Yanhu Chu *Crystal Growth: Concepts, Mechanisms and Applications*, NY, 2017

(92)A. Cizman, D. Kowalska, et.al., The structure and switchable dielectric properties of dabco complex with chromium chloride., *Dalton Transaction*, (2019), Manuscript ID: DT-ART-05-2020-001897.

(93) A. Cizman, D. Kowalska, M. Trzebiatowska, W. Medycki, M. Krupiński, P. Staniorowski, P. Poprawski, The structure and switchable dielectric properties of dabco complex with

chromium chloride. Dalton Transaction, (2019), Manuscript ID: DT-ART-05-2020-001897, (in response to reviews)

(94) Ewelina Jach, Dorota A. Kowalska, Marek A. Gusowski, Monika Trzebiatowska, Michał Krupinski, Wojciech Medycki, Jarosław Jędryka, Piotr Staniorowski, Agnieszka Ciżman. Dynamics of Organic Cations in Switchable Quinuclidinium Metal Chloride Dielectrics, J. Phys. Chem. C 2023, 127, 5, 2589–2602, DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c07218

(95) Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal structure determination. Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv. 2015, 71, 3– 8, DOI: 10.1107/S2053273314026370

(96) Muller-Dethlefs K., Hobza P., Chem. Rev. 100, 143 (2000)

(97) Freire, Ernesto (1995), Shirley, Bret A. (ed.), "Differential Scanning Calorimetry", Protein Stability and Folding: Theory and Practice, Methods in Molecular Biology, vol. 40, Totowa, NJ: Humana Press, pp. 191–218, doi:10.1385/0-89603-301-5:191, ISBN 978-1-59259-527-3, PMID 7633523, retrieved 2023-08-09

(98) Joseph D. Menczel , Remi Andre , Vadim V. Krongauz , Kenichi Shibata , Katalin Mészáros Szécsényi , Janusz Grebowicz The Handbook of Differential Scanning Calorimetry 2023, Pages 793-840

(99) Feizhi Ding; David B. Lingerfelt; Benedetta Mennucci ;Xiaosong Li. Time-dependent non-equilibrium dielectric response in QM/continuum approaches, J. Chem. Phys. 142, 034120 (2015), <https://doi.org/10.1063/1.4906083>

(100) F. Kootstra; P. L. de Boeij; J. G. Snijders Efficient real-space approach to time-dependent density functional theory for the dielectric response of nonmetallic crystals. J. Chem. Phys. 112, 6517–6531 (2000), <https://doi.org/10.1063/1.481315>

(101) C. Chen, W. Y. Zhang, H. Y. Ye, Q. Ye and D. W. Fu, Rapid dielectric bistable switching materials without a time/temperature responsive blind area in the linarite-like type molecular large-size single crystal , J. Mater. Chem. C, (2016), DOI: 10.1039/c6tc02166b

(102) H. P. Chen, P. P. Shi , Z. X. Wang, J. X. Gao, W. Y. Zhang, C. Chen, Y. Y. Tang and D. W Fu, Tunable dielectric transitions in layered organic-inorganic hybrid perovskite type compounds: $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Cl}]_2[\text{CdCl}_{4-4x}\text{Br}_{4x}]$ ($x=0, 1/4, 1$), Dalton Trans., (2018), DOI: 10.1039/C8DT00353J

(103) E. V. Colla, E. Yu. Koroleva, N. M. Okuneva, and S. B. Vakhrushev. Long-Time Relaxation of the Dielectric Response in Lead Magnoniobate, Phys. Rev. Lett. 74, 1681, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.1681>

(104) RH Cole, Evaluation of dielectric behavior by time domain spectroscopy. I. Dielectric response by real time analysis, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 79, No. 14, 1975

(105) Roy, K. Prasad, A. Prasad, Piezoelectric, impedance, electric modulus and AC conductivity studies on $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{TiO}_3$ ceramic, Processing and Application of

Ceramics 7 (2) (2013) 81–91, <https://doi.org/10.2298/pac1302081> , [V.A. Sarode, C.A. Kumbharkhane, J. Mol. Liq. 164, 226–232(2011)]

(106) Barsoukov, E.; MacDonald, J. R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd ed.; Wiley-VCH, 2018

(107) Orazem, M. E.; Tribollet, B. A Tutorial on Electrochemical Impedance Spectroscopy. ChemTexts 2020, 6 (2), 12, DOI: 10.1007/s40828-020-0110-7

(108) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; White, H. S. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications; Wiley-VCH, 2022.

(109) Wang, S.; Zhang, J.; Gharbi, O.; Vivier, V.; Gao, M.; Orazem, M. E. Electrochemical Impedance Spectroscopy. Nat. Rev. Methods Prim. 2021, 1 (1), 41, DOI: 10.1038/s43586-021-00039-w

(110) J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems, II red., New Jersey: Wiley, 1987.

(111) W. R. Hagen, Biomolecular EPR spectroscopy, CRC Press, Boca Raton, 2009.

(112) Maxie M. Roessler and Enrico Salvadori Principles and applications of EPR spectroscopy in the chemical sciences, Chem. Soc. Rev., 2018, 47, 2534, DOI: 10.1039/c6cs00565a

(113) V. Chechik, E. Carter and D. Murphy, Electron paramagnetic resonance, Oxford University Press, Oxford, 2016.

(114) Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (1995) Brudvig, G.W., Meth. Enzymol.

(115) Jach, Ewelina; Kowalska, Dorota; Trzebiatowska, Monika; Medycki, Wojciech; Ostrowski, Adam; Bednarski, Waldemar; Gusowski, Marek; Staniorowski, Piotr; Bartosiewicz, Adam; Dieu, Urszula; Cizman, Agnieszka. Structural Diversity and Stability of Novel Organic-Inorganic Hybrid Quinuclidine-based Metal Bromides, Inorganic Chemistry, 2025, 64, 15, 7422–7436, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c00039

(116) Agnieszka Cizman, Dorota A. Kowalska, Paweł Szarek, Wojciech Medycki, Natalia Anna Wójcik, Marek Gusowski, Monika Trzebiatowska, Adam Bartosiewicz, Ludmila Filevskaya, Piotr Staniorowski, Ewelina Jach, The discovery of ferroelectricity near room temperature in organic-inorganic CuBr-quinuclidinium-based compound, Journal of Materials Chemistry C- (wysłana do druku)

(117) Trigui, W.; Oueslati, A.; Chaabane, I.; Corbel, G.; Hlel, F. Electrical Properties, Equivalent Circuit and Dielectric Relaxation Studies of [(C₃H₇)₄N]₃Bi₃Cl₁₂ Compound. Applied physics. A, Materials science & processing 2015, 119 (2), 673–680.

(118) J. Hazarika, A. Kumar. Electric modulus based relaxation dynamics and ac conductivity scaling of polypyrrole nanotubes, Synthetic Metals , 2014, 198, 239–247, 10.1016/j.synthmet.2014.10.009

- (119) Rhaïem, B., Chouaib, S., Guidara, K. Dielectric relaxation and ionic conductivity studies of $\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. *Ionic*. 2010, 16, 455–463. DOI: 10.1007/s11581-009-0411-8
- (120) Salah, N.; Hamdi, B.; Bouzidia, N.; Salah, A. B. Crystal Structures, Hirshfeld Surface Analysis, Thermal Behavior and Dielectric Properties of a New Organic-Inorganic Hybrid $[\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_3)_2]\text{Cu}_2\text{Cl}_8$. *J. Mol. Struct.* 2017, 1149, 414–425. DOI:10.1016/j.molstruc.2017.08.002
- (121) Zhang, W., Ye, H.-Y., Cai, H.-L., Ge, J.-Z., Xiong, R.-G., Huang, S.D. Discovery of New Ferroelectrics: $[\text{H}_2\text{dbco}]_2 \cdot [\text{Cl}_3] \cdot [\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (dbco = 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octane). *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 21, 7300–7302, DOI:10.1021/ja102573h
- (122) Ye, H.Y., Zhang, Y., Noro, S., Kubo, K., Yoshitake, M., Liu, Z.Q., Cai, H.L., Fu, D.W., Yoshikawa, H., Awaga, K., Xiong, R.G., Nakamura, T. Molecule-displacive ferroelectricity in organic supramolecular solids. *Sci Rep.* 2013; 3, 2249, DOI: 10.1038/srep02249
- (123) Jona, F. & Shirane, G. *Ferroelectric Crystals* (Pergamon, 1962).
- (124) Ding, K., Ye, H., Su, C. et al. Superior ferroelectricity and nonlinear optical response in a hybrid germanium iodide hexagonal perovskite. *Nat Commun* 14, 2863 (2023). DOI:10.1038/s41467-023-38590-7
- (125) Lee, J.; Seol, W.; Anoop, G.; Samanta, S.; Unithrattil, S.; Ahn, D.; Kim, W.; Jung, G.; Jo, J. Stabilization of Ferroelectric Phase in Highly Oriented Quinuclidinium Perrhenate (HQRhO_4) Thin Films. *Materials*. 2021, 14, 2126, DOI:10.3390/ma14092126
- (126) Li, P.F., Tang, Y.Y., Wang, Z.X. et al. Anomalously rotary polarization discovered in homochiral organic ferroelectrics. *Nat Commun*. 2016, 7, 13635, DOI:10.1038/ncomms13635
- (127) Mahfoudh, N.; Karoui, K.; Khirouni, K.; Ben Rhaïem, A. Optical, Electrical Properties and Conduction Mechanism of $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{ZnCl}_4$ Compound. *Physica B Condensed Matter* 2019, 554, 126–136.
- (128) Kammoun, I.; Belhouchet, M.; Ben Ahmed, A.; Lhoste, J.; Gargouri, M. Investigation of Structural, Optical and Electrical Conductivity of a New Organic Inorganic Bromide: $[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}]_2\text{ZnBr}_4$. *RSC Adv.* 2023, 13 (12), 8034–8042.
- (129) Alotaibi, A.; Hermi, S.; Perveen, F.; Othmani, A.; Hassan, H.; Kaminsky, W.; Nasr, C.; Mrad, M. H. New Hybrid Material's Structure, Electric-Dielectric Properties, Spectroscopic Analysis, DN A Interactions, and Antibacterial Application of Bis-(5-Nitrobenzimidazolium) Tetrachlorozincate Monohydrate. *Journal of Cluster Science* 2023, 34, 2711.
- (130) N. Elfaleh and S. Kamoun (2015). *Ionics*. 21, 2685.
- (131) A. Oueslati, F. Hlel, K. Guidara, and M. Gargouri (2010). *J. Alloy. Comp.* 492, 508.
- (132) Ostrowski, A.; Ciżman, A. EPR studies of linewidth anomalies at phase transitions in $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{MnCl}_4$. *Phys. B.* 2008, 403, 3110–3113. DOI: 10.1016/j.physb.2008.03.015

(133) André Zabel, Alette Winter, Alexandra Kelling, Uwe Schilde and Peter Strauch, Tetrabromidocuprates(II)—Synthesis, Structure and EPR. Molecular Sciences, 2016.

(134) Esat Bozkurt , Ibrahim Ucar , Ibrahim Kartal , Bünyamin Karabulut and Yunus Bekdemir, Structural, spectroscopic and EPR studies of tetraethylammonium tetramethylammonium tetrabromocuprate (II) complex. , Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials , 2009, <https://doi.org/10.1524/zkri.2009.1008>