

# Badania EPR i przewodnictwa jonowego domieszkowanych przewodników superprotonowych z rodziny $M_3H(XO_4)_2$ , gdzie ( $M = NH_4, K, Rb$ ; $X = S, Se$ )

A. Ostrowski, W. Bednarski, S. Wapłak  
*Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk  
Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland*

Przewodniki superjonowe, są materiałami, które wykazują wysokie przewodnictwo jonowe  $\sigma > 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Należą do nich m.in. kwaśne seleniany, siarczany, fosforany i arseniany:  $MHXO_4$ ,  $M_3H(XO_4)_2$ ,  $MH_2(X'O_4)$ ,  $(NH_4)_4H_2(SeO_4)_3$ ,  $M_4LiH_3(XO_4)_4$ , gdzie:  $M = NH_4, Rb, Cs, K$ ;  $X = S, Se$ ,  $X' = P, As$ , w których nośnikami ładunku są protony. Odkrycie fazy superjonowej w  $Rb_3H(SeO_4)_2$  zapoczątkowało badania nad własnościami przewodnictwa protonowego w/w związków, jednak do tej pory mechanizmy transportu ładunku i własności fazy superprotonowej w tych materiałach nie zostały do końca poznane. W ostatnich latach podjęto udane próby zastosowania przewodników superprotonowych do budowy ogniw paliwowych.

W przypadku większości materiałów z rodziny  $M_3H(XO_4)_2$  własności przewodnictwa protonowego są ściśle związane ferroelastyczną przemianą fazową i zmianami struktury krystalicznej z grupy punktowej  $2/m$  na  $\bar{3}m$  [1-5]. Jednakże badania strukturalne przewodnictwa protonowego i elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) pokazały, że w przypadku niektórych materiałów takich jak:  $K_3H(SO_4)_2$  (KHS) [6] i  $Rb_3H(SO_4)_2$  (RHS) [7, 8] superprotonowa przemiana fazowa jest nieodwracalna i związana z tworzeniem układu wielofazowego. Dodatkowo stosunkowo wolna kinetyka tej przemiany wywołana przez reakcję chemiczną w ciele stałym i szybką dyfuzję protonów powoduje, że jest ona trudna do detekcji [6].

W praktyce metoda EPR jest czuła na strukturalne przemiany fazowe i daje szerokie możliwości badania dynamiki i zmian lokalnych w sieci krystalicznej. Z tego powodu przeprowadzono badania EPR wybranych związków z rodziny  $M_3H(XO_4)_2$  domieszkowanych wybranymi jonami paramagnetycznymi w szerokim zakresie temperatur a szczególności w okolicy temperatury superprotonowej przemiany fazowej. Domieszkowanie za pomocą domieszek paramagnetycznych, różnie sprzężonych z siecią krystaliczną, pozwoliło zbadać lokalne zmiany gradientu pola krystalicznego i analizować molekularne mechanizmy przemiany do fazy superprotonowej.

Dodatkowo zostały wykonane badania przewodnictwa elektrycznego zarówno materiałów czystych jak i domieszkowanych w celu sprawdzenia wpływu domieszek paramagnetycznych na wartości przewodnictwa i temperatury przemiany fazowej.

- [1] Baranov A I, Kristallografija **48** 1081 (2003)
- [2] Kamimura H, Matsuo Y, Ikehata S, Ito T, Komukae M and Osaka T, Phys. Stat. Sol. (b) **241** 61 (2004)
- [3] Pawłowski A and Polomska M, Solid State Ion. **176** 2045 (2005)
- [4] Lim A R, Nam S W, Chang J H and Jeong S Y J, Appl. Phys. **99** 54102 (2006)
- [5] Hatori J, Matsuo Y and Ikehata S, Solid State Commun **140** 452 (2006)
- [6] Baranov A I, Grebenev V V, Bismayer U and Ludwig J, Ferroelectrics **369** 108 (2008)
- [7] Cowan L A, Morcos R M, Hatada N, Navrotsky A and Haile S M, Solid State Ion. **179**, 305 (2008).
- [8] Ostrowski A, W. Bednarski W, J. Phys.: Condens. Matter **21** 205401 (2009)