

Instytut Fizyki Molekularnej  
Polskiej Akademii Nauk

**ROZPRAWA  
DOKTORSKA**

**Łukasz Lindner**

**Wpływ ciśnienia na mechanizm  
transportu elektrycznego  
w selenianach amonowych  
o różnych stechiometriach**

Poznań  
2018

Instytut Fizyki Molekularnej PAN

**Wpływ ciśnienia na mechanizm transportu  
elektrycznego w selenianach amonowych  
o różnych stechiometriach**

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Łukasz Lindner

Promotor:

dr hab. Maria Zdanowska-Frączek, prof. IFM PAN

Poznań, 2017

Łukasz Lindner

*Wpływ ciśnienia na mechanizm transportu elektrycznego w selenianach  
amonowych o różnych stechiometriach*

Edited by:

Łukasz Lindner

Published by:

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk  
Mariana Smoluchowskiego 17,  
60-179 Poznań

**ISBN: 978-83-933663-5-4**

© Copyright by:  
IFM PAN 2018

*Serdecznie dziękuję Pani Promotor  
prof. IFM PAN dr. hab. Marii Zdanowskiej - Frączek  
za wszechstronną pomoc i opiekę naukową,  
a także za okazywaną mi życzliwość,  
otwartość oraz zaufanie.*

*Chciałem również podziękować  
wszystkim najbliższym znajomym z Instytutu,  
którzy zawsze wspierali mnie dobrym słowem  
i dodawali otuchy w chwilach zwątpienia.*



## Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest badaniom zjawisk transportowych wybranych przewodników protonowych, selenianów amonowych o różnych stechiometriach  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  i  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ , należących do grupy kryształów kwasów stałych.

Właściwości superprotonowe tej grupy materiałów, budzą szerokie zainteresowanie ze względu na możliwości ich zastosowania, jako elektrolity stałe w urządzeniach elektrochemicznych, między innymi, w ogniwach paliwowych.

Kryształy wybrano tak, aby stanowiły modelowe układy molekularne do badania efektów nieliniowych w procesie transportu ładunku, a jednocześnie spełniały kryterium wartości przewodnictwa powyżej  $10^{-2}$  S/cm.

Określone zostały mechanizmy transportu elektrycznego, kinetyka przemiany superjonowej oraz rola kationów  $\text{NH}_4^+$ . Podstawową techniką badawczą była spektroskopia impedancyjna pod ciśnieniem hydrostatycznym. W uzupełnieniu powyższej techniki zastosowano metodę  $^1\text{H}$  NMR oraz symulacje komputerowe, zaprojektowane specjalnie dla jednego z badanych kryształów, wykorzystujące algorytm Kinetycznego Monte Carlo.

W pracy przedstawiono postulowany mechanizm transportu protonów, zaproponowano ścieżki transportu ładunku oraz określono rolę jonów  $\text{NH}_4^+$  w procesie przewodzenia. Wykazano również, że istotnym parametrem w procesie transportu ładunku jest geometria wiązań wodorowych uwikłanych w ścieżkę transportu. Zamieszone w pracy dyskusje są próbą wyjaśnienia zjawisk towarzyszących przemianom do faz superprotonowych. Zbadano kinetykę przejścia do fazy superjonowej dla kryształu  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  przy ustalonych warunkach termodynamicznych posługując się modelem Avramiego.

## Abstract

The doctoral dissertation is concerned with investigation of transport phenomena in selected proton conductors, that is ammonium selenates of different stoichiometries, such as  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  and  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ , belonging to the class of crystalline solid acids. Superprotonic properties of this group of materials have attracted much interest due to their potential use as solid electrolytes in electrochemical devices, particularly in fuel cells.

The crystals were selected so that they could make model molecular systems for investigation of nonlinear effects in the process of charge transport and meet the criterion of having capacity above  $10^{-2}$  S/cm.

The mechanisms of electric transport phenomenon, the kinetics of superionic transition and the role of  $\text{NH}_4^+$  cations were analyzed. The main method of investigation was impedance spectroscopy under hydrostatic pressure. The results were supplemented and supported with the  $^1\text{H}$  NMR measurements and computer simulations designed for one of the crystals studied and based on the Kinetic Monte Carlo method.

The results permitted to propose a mechanism of proton transport, pathways of charge transport and the role of  $\text{NH}_4^+$  in the process of conduction. An interesting finding was the significance of geometry of hydrogen bonds involved in the charge transport pathway. Attempts were made to explain phenomena accompanying the transitions to superprotonic phases. The kinetics of transition of  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  crystal to the superionic phase at fixed thermodynamic conditions was studied assuming the Avrami model.

## Spis treści

Streszczenie .....	5
Abstract.....	6
1 Wstęp.....	9
2 Zagadnienia teoretyczne .....	10
2.1 Przewodniki jonowe .....	10
2.1.1 Przewodniki superjonowe.....	12
2.1.2 Przewodniki protonowe.....	14
2.1.3 Kwasy stałe.....	15
2.1.4 Wpływ kationów na przewodnictwo kwasów stałych.....	16
2.1.5 Zastosowanie przewodników jonowych.....	18
2.2 Wiązania wodorowe .....	20
2.2.1 Sieć wiązań wodorowych .....	24
2.3 Mechanizmy przewodnictwa .....	30
2.3.1 Prosta dyfuzja .....	31
2.3.2 Proton w wiązaniu wodorowym.....	32
2.3.3 Reorientacja molekuly .....	32
2.3.4 Mechanizm nośnikowy (wehikułowy) .....	33
2.3.5 Model Grotthussa .....	34
2.3.6 Tunelowanie .....	35
3 Metody pomiarowe.....	37
3.1 Spektroskopia impedancyjna .....	37
3.1.1 Analiza odpowiedzi impedancyjnej.....	40
3.2 Spektroskopia impedancyjna pod wysokim ciśnieniem hydrostatycznym.....	45
3.3 Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego .....	47
4 Wyniki własne .....	49
4.1 Kryształ $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ .....	49
4.1.1 Struktura $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ .....	51



4.1.2	Preparatyka kryształów do badań metodą spektroskopii impedancyjnej.....	54
4.1.3	Ścieżka transportu protonu w kierunku krystalograficznym <i>c</i> .....	56
4.1.4	Analiza transportu elektrycznego w kryształach $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ przy ciśnieniu atmosferycznym .....	59
4.1.5	Diagram fazowy w zakresie ciśnień do 400 Mpa .....	68
4.1.6	Wpływ ciśnienia i deuteracji na strukturę kryształu .....	72
4.1.7	Wpływ ciśnienia na przewodnictwo w warunkach izotermicznych .....	78
4.1.8	Analiza wyników za pomocą potęgowego prawa Jonschera .....	86
4.1.9	Symulacja komputerowa modelu przewodnictwa protonowego .....	95
4.1.10	Kryształ $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ – Podsumowanie .....	102
4.2	Kryształ $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ .....	104
4.2.1	Struktura kryształu $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ .....	104
4.2.2	Przewodnictwo kryształu $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ przy ciśnieniu atmosferycznym..	106
4.2.3	Kinetyka superjonowej przemiany fazowej.....	109
4.2.4	Dynamika protonów w strukturze $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ .....	118
4.2.5	Kryształ $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ – Podsumowanie .....	124
5	Podsumowanie i wnioski .....	126
	Spis publikacji i wystąpień konferencyjnych .....	129
	Literatura.....	132

## 1 Wstęp

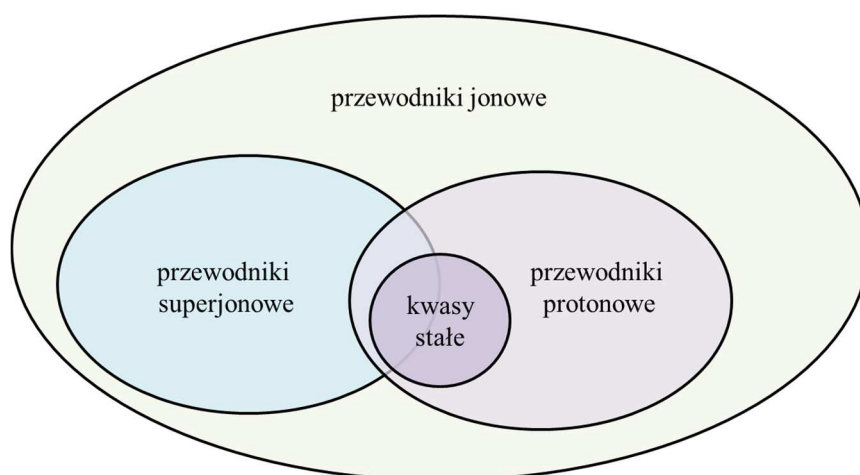
Ciągły wzrost zapotrzebowania na energię wraz z kurczącymi się zasobami naturalnych paliw kopalnych stał się przyczyną do poszukiwania alternatywnych źródeł energii. Wodór, jako najczęściej występujący pierwiastek na Ziemi gwarantuje ciągły dostęp do zasobów. Znakomitym rozwiązaniem są ogniwa paliwowe, które pozwalają na przetworzenie energii chemicznej reakcji spalania wodoru bezpośrednio na energię elektryczną, gdzie odpadem jest neutralna dla środowiska woda. Zastąpienie w bateriach elektrycznych, uciążliwych aplikacyjnie elektrolitów ciekłych, stałymi przewodnikami jonowymi okazało się dużym sukcesem. I właśnie ten technologiczny sukces stał się impulsem do projektowania ogniw paliwowych na bazie stałociałowych przewodników protonowych. Urządzenia pracujące w wysokich temperaturach (powyżej kilkuset °C) oraz pracujące poniżej temperatury wrzenia wody znalazły już swoje zastosowania aplikacyjne. Ciągle brakuje jednak materiałów pracujących nieprzerwanie od temperatur pokojowych do 200 °C, a więc w przedziale odpowiadającym temperaturze pracy silników elektrycznych, najbardziej pożądanych przez przemysł motoryzacyjny.

Przedmiotem prezentowanej pracy doktorskiej są wybrane seleniany amonowe należące do obszernej rodziny kwasów stałych o wzorze ogólnym  $M_xH_y(AO_4)_{(x+y)/2}$  wykazujące przewodnictwo protonowe. Różnorodność materiałów i ich właściwości fizyko-chemicznych sprawia, że grupa ta jest niezwykle interesująca z punktu widzenia poznawczego, jednocześnie dosyć skomplikowana, co utrudnia zrozumienie i pełny opis zjawiska transportu protonowego. Rozpoznanie i dokładne zrozumienie mechanizmów transportu oraz poszczególnych czynników odpowiedzialnych za przewodnictwo protonowe jest kluczowe i niezbędne dla projektowania nowych, bardziej wydajnych przewodników spełniających kryteria stawiane przez technologię.

**Celem** mojej pracy doktorskiej było **poznanie zjawisk transportowych w wybranych przewodnikach protonowych  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  i  $(NH_4)_4H_2(SeO_4)_3$** . Podstawową techniką badawczą użytą dla osiągnięcia założonego celu była spektroskopia impedancyjna z zastosowaniem techniki wysokich ciśnień.

## 2 Zagadnienia teoretyczne

W drugim rozdziale przedstawiona zostanie ogólna charakterystyka przewodników jonowych oraz podstawowych zależności mających wpływ na przepływ ładunku elektrycznego w tych materiałach. Scharakteryzowane zostaną także przewodniki protonowe oraz superjonowe w celu przybliżenia zagadnień związanych z kwasami stałymi - grupą materiałów, która zawiera się w obu podzbiorach. Badane związki selenianów amonu będące głównym przedmiotem rozprawy doktorskiej reprezentują właśnie superprotonowe kwasy stałe. W celu bardziej przystępnego zobrazowania wzajemnych relacji między zbiorami dołączono poniżej odpowiedni graf:



Rys. 2.1 Schemat reprezentujący grupę badanych związków

### 2.1 Przewodniki jonowe

Wiele materiałów, które nie wykazują przewodnictwa elektronowego charakteryzuje się przewodnictwem jonowym. Nośnikiem ładunku w takich przypadkach jest jon i może on być zarówno ładunkiem dodatnim, jak i ujemnym. Przewodnictwo elektryczne takich materiałów można opisać wzorem:

$$\sigma = ne\mu, \quad 2.1$$

gdzie  $\sigma$  reprezentuje wartość przewodnictwa,  $n$  – koncentracje nośników,  $\mu$  – ruchliwość nośników. W przeciwieństwie do przewodników elektronowych w przewodnikach jonowych

przeniesieniu ładunku elektrycznego towarzyszy przeniesienie masy wewnątrz materiału. Dlatego typowe wartości przewodnictwa jonowego są znacznie niższe niż wartości przewodnictwa dla przewodników elektronowych. Wartość ta w dużej mierze zależy od masy oraz promienia jonowego nośnika ładunku oraz od warunków termodynamicznych. Kationy posiadające ładunek dodatni mają niedomiar elektronów na swoich powłokach elektronowych, przez co promienie jonowe są mniejsze, a ruchliwość jonów większa w porównaniu do anionów. Bardzo ciekawą grupę materiałów tworzą przewodniki jonowe, które nie posiadają powłoki elektronowej - przewodniki protonowe, które klasyfikuje się jako odrębną grupę przewodników jonowych.

Wartość przewodnictwa zdeterminowana jest warunkami otoczenia nośnika ładunku. W elektrolitach ciekłych, roztworach soli, zasad i kwasów, przepływ ładunku jest nieograniczony poprzez strukturę. Jony pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego mogą migrować przez roztwór generując prąd elektryczny. Podobna sytuacja ma miejsce także w gazach zjonizowanych.

W ciele stałym przewodnictwo jonowe obserwowane jest w kryształach jonowych w stanie stałym lub stopionym, polimerach, szklach przewodzących czy w ceramikach. W dalszej części rozprawy omówione zostaną szczegółowo właściwości stałych przewodników jonowych.

Michael Faraday odkrył przewodnictwo w stałych elektrolitach  $\text{Ag}_2\text{S}$  oraz  $\text{PbF}_2$  [1]. Faraday zauważył, że zdolność przewodzenia rośnie wraz z podgrzewaniem siarczku srebra. Obserwacja ta jest szczególnie ważna, ponieważ pokazuje, że przewodnictwo jonowe aktywowane jest termicznie. Większość kryształów jonowych w temperaturze pokojowej wykazuje bardzo znikome przewodnictwo elektryczne. Klasycznym przykładem kryształu jonowego jest chlorek sodu, który w temperaturze 298 K wykazuje przewodność rzędu  $10^{-24}$  S/cm [2]. Wartość przewodnictwa wynika bezpośrednio ze struktury kryształu, koncentracji nośników i wysokości barier potencjału na przeniesienie jonu. NaCl tworzy sieć regularną, powierzchniowo centrowaną i na jeden atom chloru przypada jeden atom sodu, który w tym kryształce jest jonem przewodzącym. Przemieszczenie sodu jest możliwe tylko w przypadku występowania luki międzywęzłowej znajdującej się w sąsiedztwie oraz wystarczającej energii termicznej, aby pokonać barierę potencjału wynoszącą 0.8 eV [2]. Głównym czynnikiem odpowiadającym za wartość przewodnictwa będzie ilość defektów w kryształce jonowym, bądź stopień domieszkowania. W temperaturze dużo niższej od temperatury topnienia koncentracja defektów jest znikomo mała. Zgodnie z obserwacją Faradaya, podniesienie temperatury przekłada się na zwiększone przewodnictwo, gdyż rośnie

zarówno ruchliwość, jak i koncentracja nośników (luk po kationach  $\text{Na}^+$ ). Temperaturowa zależność przewodnictwa elektrycznego kryształów jonowych może być opisana równaniem Arrheniusa:

$$\sigma(T) = \sigma_o \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right), \quad 2.2$$

gdzie  $\sigma_o$  reprezentuje przewodnictwo elektryczne,  $E_a$  energię aktywacji,  $k_b$  stałą Boltzmanna,  $T$  – temperaturę. Proces przeniesienia ładunku jest zatem aktywowany termicznie, jony oscylują w położeniach sieciowych. Po dostarczeniu energii wystarczającej do pokonania bariery potencjału jon może się przemieścić pomiędzy sąsiednimi węzłami sieciowymi. Energia ta nazywana jest energią aktywacji i może być wyznaczona eksperymentalnie. Należy jednak zwrócić uwagę, że wyznaczona wartość uwzględnia efektywne przeniesienie ładunku, na które składać się może kilka procesów aktywowanych termicznie. Najpowszechniejsze modele przewodnictwa zostaną omówione w dalszej części rozprawy.

### 2.1.1 Przewodniki superjonowe

Przewodniki jonowe, występujące w stanie stałym, dla których wartości przewodnictwa są porównywalne do wartości przewodnictwa dla przewodników ciekłych, tworzą grupę przewodników superjonowych. Przyjmuje się, że minimalna wartość przewodnictwa dla przewodników superjonowych wynosi  $10^{-2}$  S/cm [3]. Rodzaj nośnika ładunku, mechanizmy transportu oraz temperaturowa zależność przewodnictwa są takie same dla obu grup przewodników. Wzrost wartości przewodnictwa wynika zatem ze zwiększonej koncentracji nośników lub/ oraz większej ruchliwości jonów. Najczęściej oba te czynniki występują razem i są bezpośrednio związane ze strukturą, a sama przemiana do stanu superprzewodzącego jest indywidualną właściwością materiału. Inną charakterystyczną cechą przewodników superjonowych jest nadwyżka połączeń sieciowych dostępnych dla danego jonu w stosunku do rzeczywistej liczby jonów. Przykładowo w jodku srebra w fazie  $\alpha$  superjonowej na 42 równocenne położenia w strukturze krystalograficznej zajęte są zaledwie 2 przez jony srebra. Równoważne energetycznie położenia sieciowe oddzielone są niewielkimi barierami potencjału, co umożliwia bardzo łatwy przepływ ładunku i wymaga bardzo niskiej energii aktywacji. Przejście do stanu superprzewodzącego może przebiegać na różne sposoby, ale zawsze wiąże się ze wzrostem temperatury. Ilość dostępnych połączeń jonów może wynikać

bezpośrednio ze stechiometrii kryształu, a przemianie do fazy superjonowej towarzyszy zmiana struktury. Następuje wówczas gwałtowny skok wartości przewodnictwa o kilka rzędów wielkości. Typowym przykładem takiego przewodnika jest jodek srebra, który w temperaturze 420 K przechodzi z fazy nisko-przewodzącej  $\beta$  do superjonowej  $\alpha$ . W temperaturze przemiany fazowej wartość przewodnictwa tego materiału wzrasta o 3 rzędy wielkości. Przejście fazowe jest pierwszego rodzaju.

Zwiększenie koncentracji nośników (w przypadku przewodników jonowych są to luki międzyatomowe) jest naturalnym rezultatem wzrostu temperatury. W przypadku, gdy przyrost liczby defektów generowany wzrostem temperatury osiąga pewien poziom nasycenia, przemiana fazowa nie ma charakteru skokowego, a wzrost liczby defektów po osiągnięciu fazy wysoko-przewodzącej nie jest już tak gwałtowny. Ciągły wzrost nieporządku strukturalnego pokazuje, że fazy superjonowe mogą występować nie tylko w kryształach o ściśle określonej strukturze, ale także w materiałach szklistych, bądź w polimerach, w których uporządkowanie strukturalne nie występuje. Osiągnięcie stanu superjonowego możliwe jest także w materiałach, które, mimo że posiadają nadmiar równo energetycznych położeń węzłowych, w stosunku do ilości jonów, wykazują niską wartość przewodnictwa. Ograniczenie ruchliwości jonów wynika z wysokiej bariery potencjału pomiędzy dostępnymi położeniami. Dostarczenie energii w postaci drgań termicznych powoduje oczywiście ułatwienie przeskoków nad barierą potencjału, ale także umożliwia rotację tudzież librację cięższych grup uwikłanych w proces przewodzenia. Dokładne mechanizmy przewodzenia jonowego zostały opisane w rozdziale 2.3.

Charakterystyczne dla przewodników superjonowych wysokie wartości przewodnictwa jonowego wynikają z różnych reakcji na podwyższenie temperatury. W fazie nisko-przewodzącej materiały te mogą być izolatorami, by osiągnąć zbliżone wartości przewodnictwa do elektrolitów ciekłych w fazach superjonowych. Przejście fazowe zależy od materiału i może mieć miejsce w temperaturze pokojowej dla przewodników protonowych [4,5], lub w temperaturze ponad 1000 °C dla materiałów ceramicznych [6]. Bardzo ważną cechą stałych przewodników jonowych jest występowanie anizotropii przewodnictwa, która nie występuje w elektrolitach ciekłych. Przemiana fazowa może efekt anizotropii niwelować jak w przypadku kryształu  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_2$  [7], ale dla większości przebadanych materiałów efekt ten pozostaje niezmienny.

Szeroka gama materiałów wykazujących przewodnictwo superjonowe, w różnych obszarach termicznych, mechanicznych oraz przewodzenie jonów o zarówno dodatnim, jak i ujemnym ładunku sprawia, że ta grupa materiałów jest szczególnie interesująca pod kątem naukowym oraz aplikacyjnym. Różne pochodzenie stanu superjonowego sprawia,

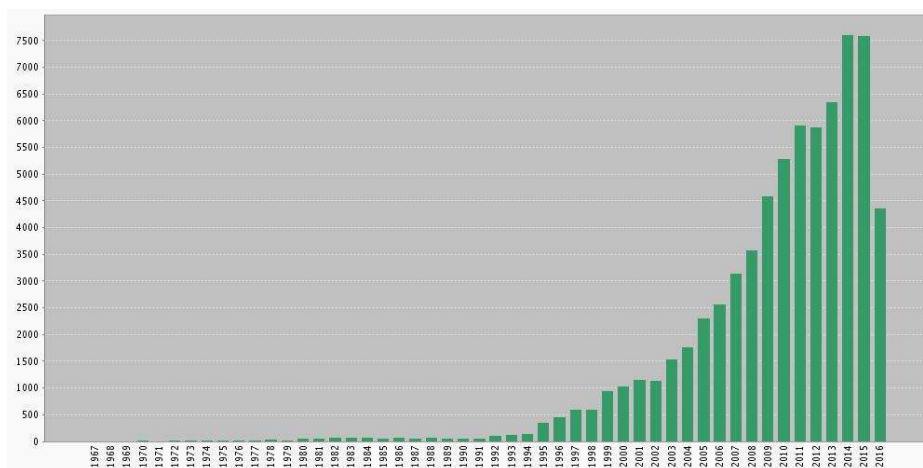
że możliwości modyfikowania struktury pozwalają zoptymalizować zachodzące procesy, co pozwala na optymalne dostosowanie właściwości materiału do konkretnych zastosowań.

### 2.1.2 Przewodniki protonowe

Proton jest specyficznym jonem. Jego niewielkie rozmiary w porównaniu z pozostałymi jonami powodują zwiększoną ruchliwość. Jednocześnie brak powłoki elektronowej sprawia, że chętnie oddziałują z anionami. Przykładowo, kiedy wodór tworzy wiązanie z tlenem  $H - O$  odległość między jądrami atomowymi wynosi  $< 1 \text{ \AA}$ , co jest wielkością mniejszą niż promień Van der Waalsa tlenu równy  $1.52 \text{ \AA}$  [8]. Proton wbudowuje się w strukturę elektronową tlenu tworząc silne wiązanie kowalencyjne. Migracja protonu w tym przypadku będzie przebiegała za pomocą mechanizmu wehikułowego, a nie jak w przypadku większych jonów prostej dyfuzji. Wodór może oddziaływać także z dwoma atomami elektroujemnymi znajdującymi się w jego sąsiedztwie tworząc wiązanie wodorowe. Zarówno konfiguracja, siła wiązania, jak i jego charakter są bardzo zróżnicowane i zostały opisane w rozdziale 2.2. Protony także silnie oddziałują z elektronami pochodzącymi od sąsiednich atomów oraz z fononami. Szczególne właściwości jonu wodoru sprawiają, że protony migrują w kryształach wykorzystując zupełnie inne mechanizmy transportu.

Podobnie jak pozostałe przewodniki jonowe, przewodniki protonowe mogą występować w postaci kryształów, polimerów, ceramik, ceramik perowskitowych, materiałów organicznych, czy też biodegradowalnych.

Poszukiwanie nowych materiałów przewodzących protonowo oraz precyzyjny opis procesów transportu protonu wpisuje się w trend naukowy mający na celu efektywniejsze wykorzystanie wodoru, jako naturalnego surowca. Wodór jest bowiem najczęściej występującym pierwiastkiem we Wszechświecie i jednocześnie jednym z najczęściej występującym na Ziemi. Powszechna dostępność tego surowca oraz szeroka możliwość zastosowania tłumaczy ciągły wzrost zainteresowania nauki tą tematyką. Na Rys. 2.2 przedstawiono liczbę cytowań artykułów zawierających sformułowanie „*proton conductor*” w tytule, według bazy czasopism naukowych *web of science*.



Rys. 2.2 Liczba publikacji pod hasłem "proton conductor" w bazie Web of Science.

### 2.1.3 Kwasy stałe

Kwasy stałe są to związki chemiczne zaliczane do wodorosoli. Częściowo zobojętnione sole kwasów wieloprotonowych posiadają atomy wodoru w grupie kwasowej i dlatego wykazują właściwości charakterystyczne zarówno dla kwasów jak i soli. Stały stan skupienia, kruchość oraz brak występowania przewodnictwa elektronowego typowe są dla soli, natomiast wbudowane kwasowe protony odpowiadają za wysokie przewodnictwo protonowe oraz za występowanie ferroelektryczności w niektórych związkach. W roku 1982 zaobserwowano przejście fazowe w temperaturze 414 K w kryształach  $\text{CsHSO}_4$  oraz w temperaturze 397 K dla  $\text{CsHSeO}_4$ , podczas którego następował skok przewodnictwa o ponad 3 rzędy wielkości [9]. Kryształy nie uległy dekompozycji, a przerwa energetyczna dla tego związku wynosi 4-5 eV, zatem jedynym nośnikiem ładunku dla tych związków są protony. Baranov pokazał, że kwasy stałe mogą posiadać fazy superprotonowe, rozpoczynając etap badań tej klasy materiałów związany z przewodnictwem. W poniższej tabeli zebrano wszystkie występujące kwasy stałe:

Tabela 2.1 Kationy i aniony stanowiące podstawę kwasów stałych

Kation		Tetraedr anionowy	
$\text{M}^+$	$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Tl}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{VO}^+$ , $\text{Cs}^+$	$\text{XO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SeO}_4^{2-}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{TeO}_4^{2-}$ , $\text{MoO}_4^{2-}$ , $\text{WO}_4^{2-}$
$\text{M}^{2+}$	$\text{Be}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	$\text{XO}_4^{3-}$	$\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{VO}_4^{3-}$ , $\text{NbO}_4^{3-}$ , $\text{MnO}_4^{3-}$ , $\text{SbO}_4^{3-}$
		$\text{XO}_4^{4-}$	$\text{SiO}_4^{4-}$ , $\text{GeO}_4^{4-}$



Cechą charakterystyczną tych kryształów są tetraedry tlenowe powiązane ze sobą wiązaniami wodorowymi. Tylko dwa spośród czterech tlenów uwikłane są w wiązania, zatem stosunek obsadzenia protonów do liczby możliwych położeń wynikający ze struktury wynosi 1:2 na każdy tetraedr, co powoduje, że kwasy stałe mogą być dobrymi przewodnikami protonowymi. Stechiometria kryształu wynikająca z walencyjności może być zapisana w ogólnej postaci, jako  $M_xH_y(XO_4)_{(x+y)/2}$  dla kryształów zawierających kwasy dwu-walencyjne oraz  $M_xH_y(XO_4)_{(x+y)/3}$  dla reszt kwasowych trój-walencyjnych.

Zaobserwowano, że kwasy stałe na bazie kwasu siarkowego oraz selenowego, posiadające mono-walencyjne kationy o dużym promieniu jonowym wykazują właściwości superprotonowe, natomiast dla pozostałych kwasów stałych fazy superjonowej się nie obserwuje. Mniejsze kationy - litu, sodu – tworzą krótsze i silniejsze wiązania z anionami, co przekłada się na sztywność struktury i protony mają ograniczone możliwości przeskoku do sąsiednich równo-energetycznych położeń. Większe kationy – cez, rubid, jon amonowy – dopuszczają większą liczbę koordynacyjną, przez co wiązanie anion-kation jest słabsze, co umożliwia większą amplitudę drgań [10]. Reorientacja tetraedru reszty kwasowej może odbywać się wraz z przeniesieniem protonu, co jest przyczyną sumarycznego przewodnictwa. Kryształy zawierające kationy dwu-walencyjne tworzą bardziej skomplikowane struktury. Przykładowo, w kryształce  $CaHAsO_4$ , atomy wapnia posiadają 7 lub 8 atomów tlenu w najbliższym sąsiedztwie tworząc bardzo zniekształcone pentagonalne bipiramidy [11]. Odpowiednio tetraedry tlenowe pochodzące od kwasu arsenowego są silnie zniekształcone, co uniemożliwia drgania oraz rotację grupy  $AsO_4$ . Protony pozostają w tych samych wiązaniach wodorowych i nie migrują w kryształce.

Z powyższych przykładów wynikają cechy odpowiadające za wysokie przewodnictwo protonowe w kwasach stałych. Stosunek wielkości kationów i anionów determinuje liczbę koordynacyjną w najbliższym otoczeniu, co przekłada się na siłę wiązania jonowego oraz sztywność sieci krystalicznej. Wyższa symetria krystalograficzna umożliwia przemianę fazową typu porządek-nieporządek, a długość wiązań wodorowych bezpośrednio wpływa na wielkość bariery potencjału pomiędzy minimami.

#### **2.1.4 Wpływ kationów na przewodnictwo kwasów stałych**

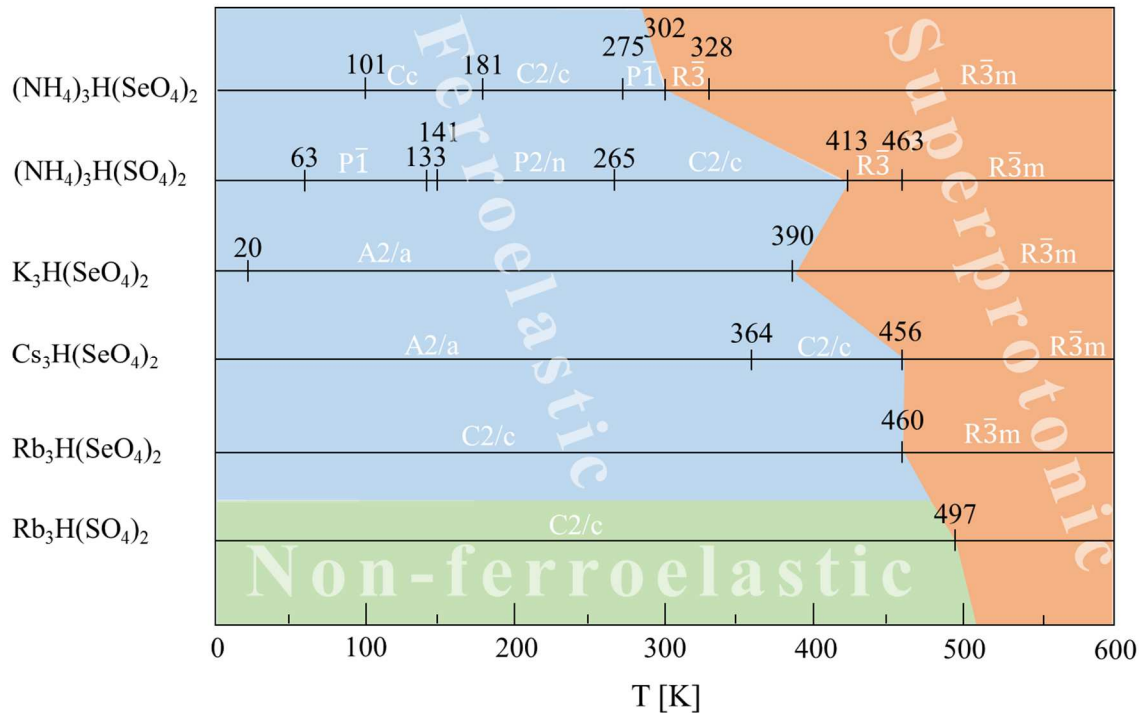
Istnienie nieuporządkowanej sieci wiązań wodorowych odpowiedzialne jest za właściwości superprotonowe, które jednak nie są obserwowane dla wszystkich kryształów

kwasów stałych. Kryształy o mniejszych kationach mono-walencyjnych (Li, Na), mimo że posiadają strukturalne możliwości opisane powyżej, wykazują jedynie statyczne nieuporządkowanie sieci wiązań wodorowych.

W wyniku utworzenia wiązania wodorowego, w którym partycypuje jeden z czterech atomów tlenu należący do tetraedru anionowego  $XO_4$  należy mieć na uwadze także deformację samego tetraedru. Z powodu przyciągania przez proton tylko jednego tlenu do centrum wiązania wodorowego, tetraedry nie są w pełni symetryczne, a wiązanie O – X dla tlenu partycypującego w wiązaniu wodorowym jest wydłużone w stosunku do pozostałych odległości O – X anionu [12]. Do powstania dynamicznie nieuporządkowanej sieci wiązań wodorowych niezbędna jest wystarczająca swoboda rotacji zdeformowanych tetraedrów anionowych. Duże kationy mono-walencyjne dopuszczają większą liczbę koordynacyjną, przez co wiązanie jonowe jest słabsze, a amplituda drgań tetraedrów jest większa. Dla małych kationów struktura jest sztywniejsza i uzyskanie dynamicznej, nieuporządkowanej sieci wiązań wodorowych jest trudniejsze. Z tego samego powodu nie są obserwowane fazy superprotonowe dla kryształów zawierających dwu-walencyjne kationy.

Należy podkreślić, że dynamika grupy  $XO_4$  jest niezbędna do uzyskania fazy superprotonowej, natomiast samo przejście fazowe związane z rotacją tetraedrów tlenowych może być obserwowane także w kryształach nie zawierających wiązań wodorowych. Przykładem takiego kryształu jest  $CsSO_4$ , dla którego przemiana fazowa zachodzi w temperaturze około 1000 K [13].

Pośród kationów mono-walencyjnych wyróżnia się  $NH_4^+$ , który ma zdolność tworzenia własnej podsieci wiązań wodorowych, dzięki której wbudowane są dodatkowe protony do struktury kwasów stałych. Porównując właściwości kryształów zawierające grupę amonową z ich odpowiednikami rubidowymi, cezowymi i potasowymi, przede wszystkim zaobserwować można zwiększoną ilość faz oraz niższą temperaturę superprotonowej przemiany fazowej. Dynamika grupy  $NH_4$  oraz jej oddziaływanie z grupami  $SO_4$  i  $SeO_4$  sprawiają, że kryształy te stają się ciekawszym materiałem do badań podstawowych.



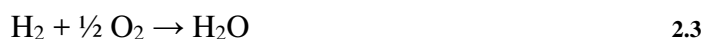
Rys. 2.3 Rodzina kryształów kwasów stałych z zaznaczoną temperaturą przejść fazowych.[14].

Należy podkreślić, że przewodnictwo protonowe dla kryształów z grupą amonową jest wyższe, co do wartości, a energia przewodnictwa jest znacznie niższa, co jest istotne z punktu widzenia aplikacyjnego. Sugeruje to udział protonów, bądź całych grup  $\text{NH}_4$  w procesie transportu. Problem roli grupy amonowej próbowano wyjaśnić między innymi przy użyciu komplementarnych technik pomiarowych: magnetycznego rezonansu jądrowego, zarówno na jądrami wodoru jak i azotu, za pomocą spektroskopii Ramana oraz badając efekt deuteracji kryształów. Każda z tych technik dostarczyła częściowych informacji o dynamice molekularnej kryształów. Dodatkowe informacje można uzyskać za pomocą spektroskopii impedancyjnej pod ciśnieniem hydrostatycznym. Ciśnienie hydrostatyczne, wskutek ściśliwości materiału, moduluje oddziaływania w kryształach wpływając na dynamikę grup molekularnych, z których jest zbudowany. Wynik ciśnieniowej modulacji struktury kryształu bezpośrednio będzie odczytywany, jako zmiana wartości przewodnictwa.

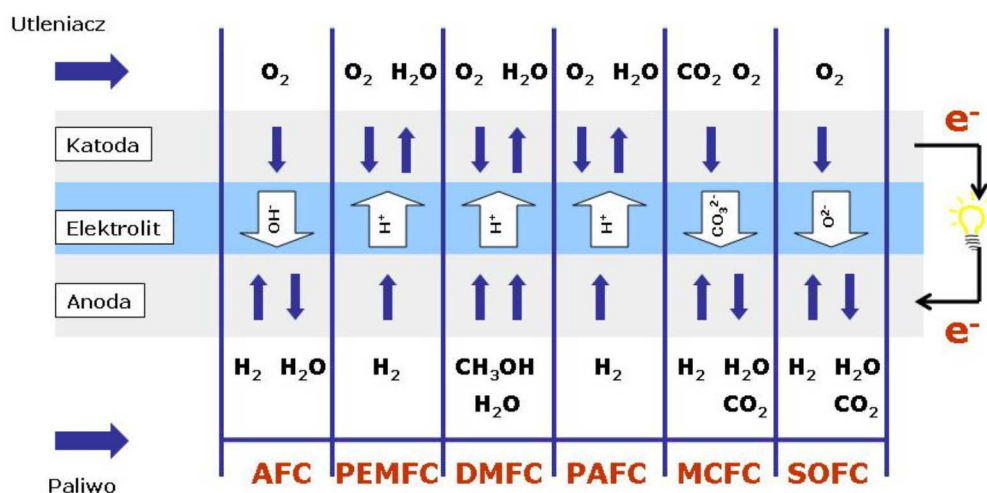
### 2.1.5 Zastosowanie przewodników jonowych

Przewodniki jonowe mają szerokie zastosowania w technice. Największe nadzieje wiąże się z ogniwami paliwowymi, gdzie przewodniki superjonowe pełnią rolę elektrolitu. Idea zastosowania ogniwa paliwowego, jako źródła zasilania powstała w XIX wieku, ale dopiero

lata 60-te XX wieku zaowocowały pierwszymi aplikacjami w ramach programu kosmicznego, jako źródło prądu oraz wody pitnej. Obecnie zastosowania obejmują urządzenia przenośne, generatory małej i dużej mocy, elektrownie stacjonarne, a przede wszystkim do napędy elektryczne pojazdów. Różnorodność materiałów przewodzących jonowo oraz charakterystyczne temperatury pracy determinują różne rodzaje ogniw paliwowych. W zależności od elektrolitu możemy wyróżnić PEM (ang. *Proton Exchange Membran*), PAFC (ang. *Phosphonic Acid Fuel Cell*), DMFC (ang. *Direct Methanol Fuel Cell*), AFC (ang. *Alcanic Fuel Cell*), SOFC (ang. *Solid Oxides Fuel Cell*) oraz SAFC (ang. *Solid Acid Fuel Cell*) [15]. Zasada działania dla wszystkich ogniw jest wspólna i sprowadza się do reakcji chemicznej wodoru z tlenem:



Efektom powyższej reakcji jest ciepło i woda, co jest bardzo przyjazne dla środowiska. Poszukiwanie i udoskonalanie elektrolitów do ogniw paliwowych potrzebne jest jako alternatywa do kopalnych bądź radioaktywnych źródeł energii. Ogniwo paliwowe składa się z katody, elektrody oraz elektrolitu pomiędzy nimi. Elektrolit posiada przerwę energetyczną, uniemożliwiającą przepływ elektronów, które przechodzą przez odbiornik prądu elektrycznego w dodatkowym obwodzie elektrycznym.



Rys. 2.4 Podział ogniw paliwowych [16].

Ogniwa paliwowe pracują w układzie otwartym, wykorzystując energię chemiczną zgromadzoną w paliwie dostarczanym z zewnątrz. Wydłuża to znacznie czas pracy ogniwa. Przewodniki jonowe znajdują zastosowanie także jako elektrolity w układach zamkniętych, w bateriach i akumulatorach [17]. Najczęściej stosuje się jony litu ze względu na największą

elektrododatniość w szeregu napięciowym oraz mały ciężar atomowy. Praca akumulatora sprowadza się do użytkowania energii zgromadzonej wewnątrz urządzenia. Baterie można podzielić zatem na dwa typy: pierwszorzędowe, których po rozładowaniu nie można ładować, oraz drugorzędowe, w których proces rozładowania jest odwracalny za pomocą zewnętrznego źródła napięcia. Reakcje zachodzące na katodzie, a w przypadku baterii pierwszorzędowych także na anodzie są bardziej złożone niż w ogniwach paliwowych, przez co żywotność urządzeń jest krótsza.

Przewodniki jonowe, jako elektrolit stosowane są także w superkondensatorach [18,19]. Odpowiedni dobór jonów pozwala na prace w szerokim oknie potencjału. Ograniczeniem wykorzystania przewodników jonowych są niskie wartości przewodnictwa jonowego w stosunku do elektronowego. Aby poprawić sprawność układu kondensatory elektrochemiczne stosuje się w wyższych temperaturach.

Przewodniki jonowe poza rolą elektrolitu pełnią bardzo ważną rolę w technice, jako membrany oczyszczające. Poziom czystości dostarczanego paliwa w ogniwie paliwowym jest często krytycznym punktem całej konstrukcji urządzenia. Przykładowo kontakt platynowej elektrody z tlenkiem węgla prowadzi do szybkiej jej degradacji, co sprawia, że żywotność całego urządzenia szybko maleje [20]. Przewodniki jonowe, które selektywnie przepuszczają dany rodzaj jonu stosowane są powszechnie w roli separatora przed samym ogniwem paliwowym. Ten sam mechanizm wykorzystywany jest do budowy sensorów gazów. Możliwa jest detekcja konkretnego jonu w mieszance gazów, a także pomiar ciśnienia parcjalnego i jego koncentracji.

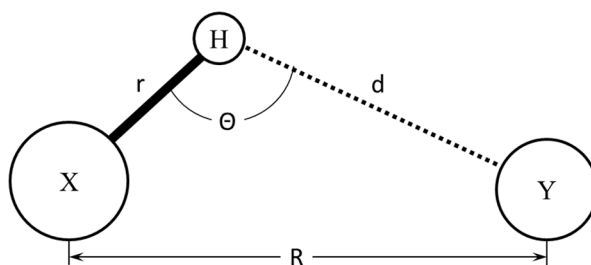
## 2.2 Wiązania wodorowe

Wiązania wodorowe łączą dwa sąsiednie elektryjemne atomy za pośrednictwem oddziaływania z protonem. Wodór połączony jest wiązaniem kowalencyjnym z elektryjemnym atomem, współdzieląc jedyny elektron. Ta deformacja powłoki elektronowej powoduje, że następuje polaryzacja atomu i nieosłonięte, elektrododatnie jądro wodoru przyciąga drugi, elektryjemny atom. Powstaje słabe wiązanie, które angażuje trzy sąsiadujące atomy. Energia wiązania wodorowego może przybierać wartości z zakresu od 0.2 do 40 kcal/mol [21], oznacza to, że wiązanie wodorowe jest silniejsze niż oddziaływania van der Waals'a oraz zdecydowanie słabsze niż pozostałe wiązania chemiczne.

Definicja wiązania wodorowego zaproponowana przez Pimentel'a i McClellan'a w roku 1960 uwzględnia dwa założenia:

- istnieje dowód na formowanie wiązania  $X-H\cdots Y$ ,
- istnieje dowód, że w wiązanie wyraźnie zaangażowany jest atom wodoru związany wcześniej z innym atomem [22].

Definicja wymaga dwóch dowodów, pierwszy odnośnie geometrii łatwo można uzyskać poprzez dyfrakcyjne metody doświadczalne: rentgenografii lub neutronografii. Oddziaływanie wodoru związanego można wyznaczyć za pomocą spektroskopii podczerwieni, spektroskopii Ramana lub przy użyciu techniki magnetycznego rezonansu jądrowego. Ze względu na niskie energie wiązania, na które składają się oddziaływania elektrostatyczne, polaryzacyjne, przeniesienia ładunku, dyspersyjne, pomiary metodą spektroskopii NMR są skomplikowane, a przesunięcie chemiczne w  $^1H$  NMR wynosi od 14 ppm dla silnych wiązań i zwiększa się wraz ze słabnięciem wiązania.



Rys. 2.5 Geometria wiązania wodorowego.

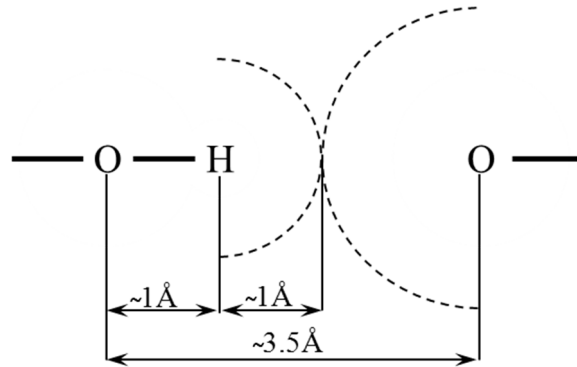
Wiązanie wodorowe może być scharakteryzowane przez parametry  $r$ ,  $d$  oraz  $\theta$  oznaczone na Rys. 2.5. Parametr  $R$  jest zdeterminowany poprzez powyższe wielkości, ale często używany do opisu całej długości wiązania wodorowego. Zgodnie z kryterium formowania wiązania wodorowego  $H-X\cdots Y$ , odległość  $d$ , między wodorem, a akceptorem  $Y$  musi być mniejsza od sumy promieni atomowych van der Waals'a zgodnie z relacją:

$$d < w_H + w_Y \quad 2.4$$

W przypadku znajomości tylko wzajemnego położenia atomów  $X$  oraz  $Y$ , kryterium będzie:

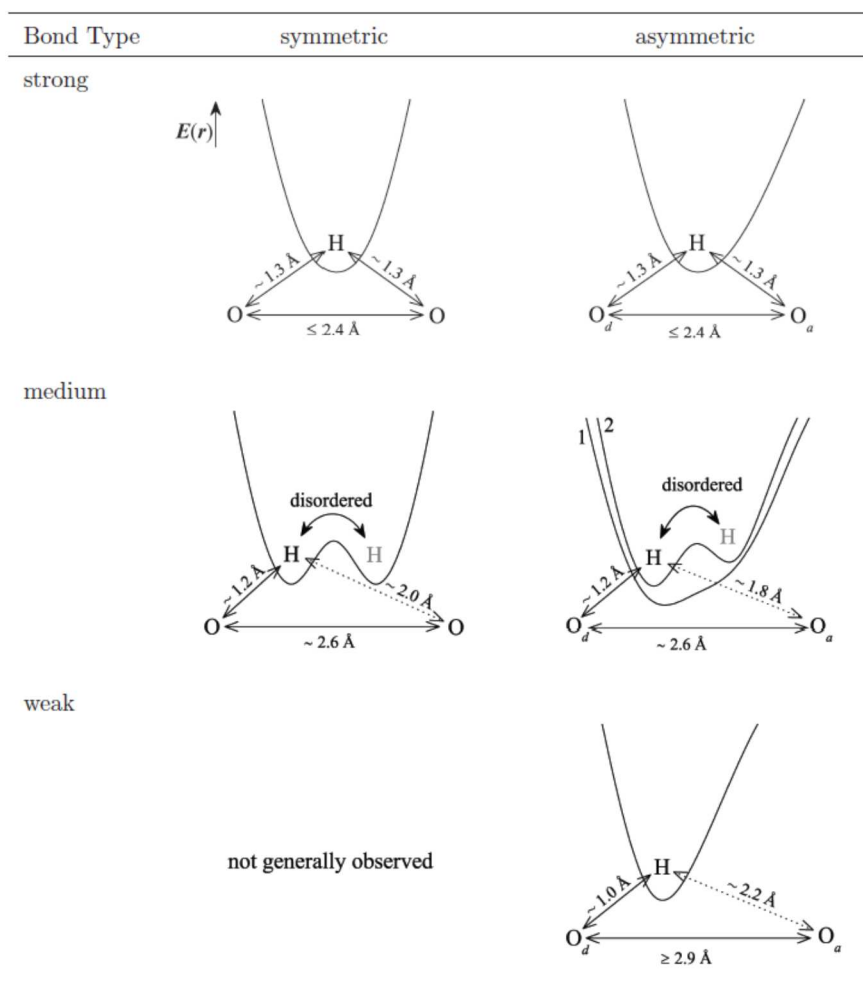
$$R < w_X + w_Y \quad 2.5$$

Łatwo wyznaczyć maksymalną długość wiązania, przyjmując konfigurację liniową. Najczęściej spotykanym atomem partycypującym w wiązaniu wodorowym jest atom tlenu i maksymalna długość wiązania wynosi  $3.5 \text{ \AA}$ .



Rys. 2.6 Długość wiązania wodorowego.

W praktyce za górną granicę występowania wiązania wodorowego pomiędzy atomami tlenu przyjmuje się  $3.2 \text{ \AA}$ , natomiast najkrótsze wiązania mają  $2.4 \text{ \AA}$ . Kąt wiązania  $\theta$  maleje wraz ze wzrostem długości  $H \cdots O$ , w zakresie od  $180^\circ$  do  $160^\circ$  [23]. Kształt wiązania i wzajemne odległości między atomami mają ogromne znaczenie, ponieważ energia i charakter wiązania diametralnie się różnią w zależności od konfiguracji. Na Rys. 2.7 przedstawiono studnie potencjału, w której znajduje się proton dla różnej odległości  $O \cdots O$ . Kształt, głębokość oraz umiejscowienie studni potencjału względem atomów ma bezpośredni wpływ na lokalizację i migrację protonu w kryształach.



Rys. 2.7 Rodzaje wiązań wodorowych w zależności od siły i symetrii [24].

Przyjmuje się, że wiązanie wodorowe powstaje, kiedy odległość między atomami elektroujemnymi osiąga wartość poniżej  $3.2 \text{ \AA}$  [23]. Powyżej tego dystansu proton związany jest tylko z jednym atomem, tworząc jonowe wiązanie o długości około  $1 \text{ \AA}$ , gdzie wodór jest donorem, a atom tlenu akceptorem. Odległość jest na tyle mała, że proton jest wbudowany w gęstość elektronową tlenu i nie jest przyciągany przez pozostałe sąsiednie atomy. Tworzy się zatem wiązanie  $H - O$ , niebędące wiązaniem wodorowym, a taki proton w kryształach może się poruszać zgodnie z mechanizmem wehikułowym.

Jeżeli odległość między atomami tlenu jest pomiędzy  $2.7 \text{ \AA}$ , a  $3.2 \text{ \AA}$  tworzy się pomiędzy nimi długie wiązanie wodorowe, które jest bardzo słabe i niestabilne. Studnia potencjału jest silnie asymetryczna i proton przebywa w sąsiedztwie tlenu, który jest donorem. Jednocześnie ładunek dodatni protonu przyciąga drugi atom tlenu, który przyjmuje rolę akceptora. Wiązanie takie oznacza się, jako  $O - H^+ \cdots O'$ . Pojedyncza studnia potencjału przesunięta w stronę donora



sprawia, że proton statystycznie przebywa przez większość czasu przy wyróżnionym tlenie. Siła wiązania wzrasta wraz ze zmniejszeniem odległości  $O_d \cdots O_a$ , jednocześnie proton przyciągany jest coraz silniej przez drugi tlen, co wypadkowo zmienia kształt studni potencjału zjonizowanego wodoru i przesuwa minimum potencjału w kierunku środka odległości  $O_d \cdots O_a$ .

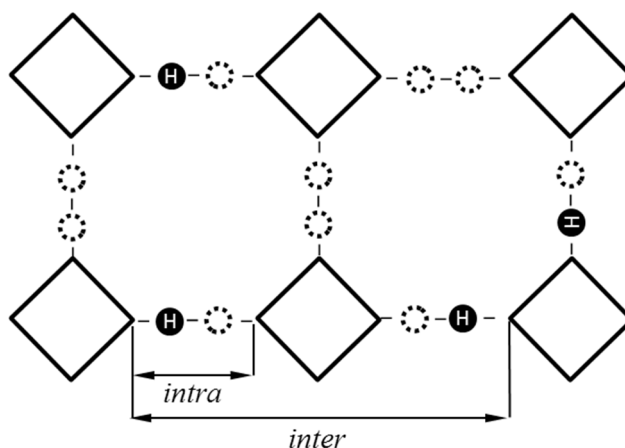
Na potencjał wiązania wodorowego, w którym znajduje się proton ma także wpływ najbliższe otoczenie, przez co studnia potencjału nie musi być symetryczna. Dodatkowo efekt ten może być potęgowany poprzez udział w wiązaniu dwóch niejednakowych atomów, przykładowo przez azot i tlen:  $N - H \cdots O$ .

Wiązanie wodorowe o długości  $2.5 - 2.7 \text{ \AA}$  posiada charakterystyczny dwujamowy potencjał oddzielony barierą. Przy dostarczeniu większej energii niż bariera potencjału dla tego wiązania, proton przeskakuje pomiędzy położeniami. W przypadku symetrycznego wiązania wodorowego przeskoki protonu powodują, że jest on „nieuporządkowany”, i nie ma wyróżnionego donora i akceptora pośród atomów tlenu. Przemieszczenie protonu wewnątrz wiązania wodorowego odpowiedzialne może być za efekt ferroelektryczności.

### 2.2.1 Sieć wiązań wodorowych

Geometria wiązań wodorowych, ich energia oraz rola w procesie przewodnictwa protonowego została opisana w rozdziałach poprzednich i nazywana jest w literaturze *intra-hydrogen bond*. Istotnym aspektem poza długością i kształtem jamy potencjału w kryształach superprotonowych jest przede wszystkim rozmieszczenie wiązań wodorowych w strukturze, a część ta nazywana jest *inter-hydrogen bond*.

Podobnie, jak rodzaj atomów tworzących wiązanie i ich wzajemna odległość determinują kształt i energię *intra-hydrogen bond*, a co za tym idzie rolę, jaką przyjmie wiązanie wodorowe w procesie przewodzenia, tak samo *inter-hydrogen bond* podatne jest na wiele czynników, które mają swoje konsekwencje w transporcie protonu.

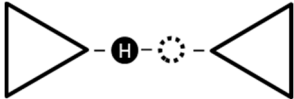
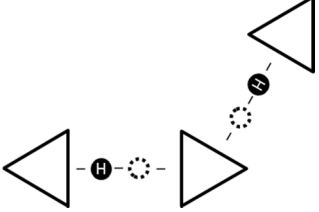
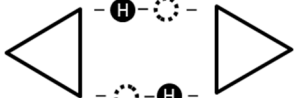
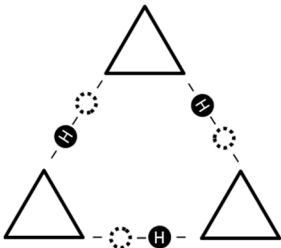
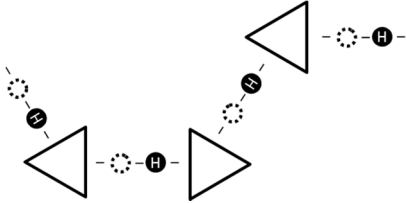
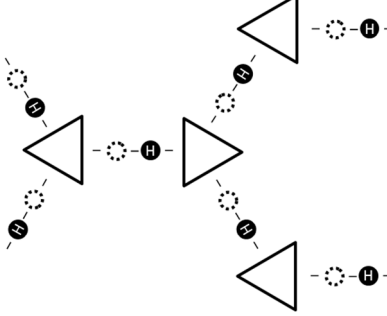
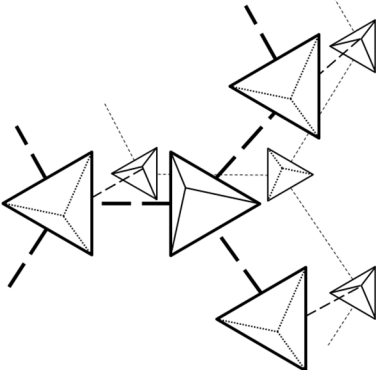


Rys. 2.8 Sieć wiązań wodorowych z podziałem na inter- oraz intra-hydrogen bond.

W zależności od stechiometrii kryształów oraz wartościowości tetraedrów tlenowych wiązania wodorowe mogą tworzyć sieci o różnej wymiarowości. W ogólności rozkład wiązań może układać się w zero-, jedno-, dwu- lub trójwymiarową sieć wiązań. Występowanie danej sieci najczęściej uwarunkowane jest stosunkiem liczby protonów w strukturze do liczby anionów tlenowych ( $H/XO_4$ ). Przykładowo, w kryształach  $Rb_3H(SO_4)_2$  stosunek ilości protonów przypadających na grupę  $SO_4$  wynosi 1:2. Oznacza to, że każde dwa tetraedry połączone są wzajemnie przez jedno wiązanie wodorowe, tworząc odseparowane dimery. Taka zero-wymiarowa sieć dimerów w niskich temperaturach dla fazy uporządkowanej charakterystyczna będzie dla całej rodziny kryształów  $M_3H(XO_4)_2$ . W przypadku, kiedy stosunek liczby protonów do grupy  $XO_4$  wynosić będzie 1:1, istnieje kilka możliwości stworzenia sieci wiązań wodorowych: łańcuchów, pierścieni lub dimerów podwójnie związanych. Dla odpowiednio większych stosunków  $H/XO_4$  kryształy tworzą dwu- oraz trój- wymiarowe sieci wiązań wodorowych. W Tabeli 2.2 zebrano i zobrazowano wszystkie możliwe konfiguracje wiązań wodorowych wraz z przykładami.

## Zagadnienia teoretyczne

*Tabela 2.2 Uporządkowanie sieci wiązań wodorowych.*

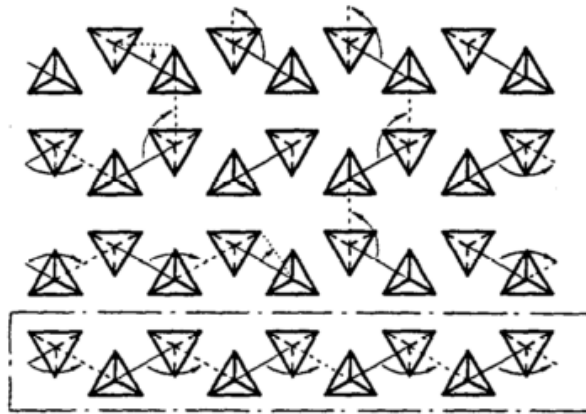
H/XO <sub>4</sub>	Wymiar	Uporządkowanie	Wizualizacja	Przykład
0.5	0-D	dimer		Rb <sub>3</sub> HSO <sub>4</sub> [25]
0.66	0-D	trimer		(NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [26]
1	0-D	dimer podwójnie związany		KHSO <sub>4</sub> [27]
1	0-D	pierścień		Cs <sub>2</sub> Na(HSO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [28]
1	1-D	łańcuch		CsHSO <sub>4</sub> [29]
1.5	2-D	płaszczyzna		Cs <sub>2</sub> HSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> [30]
2	3-D	Sieć 3-wymiarowa		KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> [31]

Dla kryształów o stechiometrii  $M_3H(XO_4)_2$  zero-wymiarowa sieć wiązań wodorowych uporządkowana jest w płaszczyźnie (001) kryształu, co przekłada się na silną anizotropię przewodnictwa elektrycznego. Wartości przewodnictwa protonowego wzdłuż płaszczyzny dobrego przewodzenia są wyższe o 1-2 rzędy wielkości w porównaniu do wartości przewodnictwa w kierunku do niej prostopadłym. Odległość pomiędzy kolejnymi warstwami oraz znajdujące się między nimi kationy, stanowią barierę potencjału trudną do pokonania przez protony.

Charakterystyczną cechą kryształów kwasów stałych jest możliwość występowania dynamicznie nieuporządkowanej sieci wiązań wodorowych w wyższych temperaturach, czego konsekwencją jest wysokie przewodnictwo w fazie superprotonowej. Należy jednak sprecyzować pojęcie nieporządku w stosunku do wiązania wodorowego.

- a) Nieuporządkowanie wewnątrz wiązania wodorowego - *intra-hydrogen bond disorder*. Występuje dla średnich i symetrycznych wiązań wodorowych, gdzie energia termiczna protonu jest wystarczająca do pokonania niewielkiej bariery potencjału w dwujamowej studni potencjału. W niższych temperaturach proton może zajmować tylko jedną krystalograficzną pozycję z dwóch równoważnych energetycznie. Po podniesieniu temperatury proton jest silnie zdelokalizowany wewnątrz wiązania i statystycznie znajduje się z jednakowym prawdopodobieństwem w każdym z minimów potencjału. Przejście ze stanu uporządkowanego do nieuporządkowanego można łatwo zaobserwować, ponieważ towarzyszy mu przemiana z fazy ferro- do paraelektrycznej.
- b) Statycznie nieuporządkowanie sieci wiązań wodorowych – *static inter-hydrogen bond disorder*. Nieporządek dotyczy wzajemnego położenia wiązań wodorowych. Podczas wzrostu w kryształach o niższym stosunku H/ $XO_4$  tworzą się dimery bądź trimery, które względem siebie zorientowane są przypadkowo. W płaszczyźnie dobrego przewodzenia nie ma wyróżnionego kierunku, wzdłuż którego wiązania wodorowe ułatwiają migrację protonów. Pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego protony zaczynają przemieszczać się. Proces migracji protonów można opisać dwustopniowym mechanizmem Grotthussa, polegającym na przeniesieniu protonu wewnątrz wiązania wodorowego, zerwaniu wiązania i utworzeniu nowego wiązania wodorowego z sąsiednim tetraedrem  $XO_4$ . Drugi

stopień tego mechanizmu jest mało efektywny z powodu uwikłania sąsiednich grup  $\text{XO}_4$  w wiązania wodorowe, których kierunki nie zawsze muszą być zgodne z kierunkiem zewnętrznego pola elektrycznego. Efektem tego jest niska wartość przewodnictwa jonowego. Wyższa wartość przewodnictwa obserwowana jest dla kryształów, w których wiązania wodorowe tworzą łańcuchy o jednowymiarowym uporządkowaniu, dla których zrywanie i tworzenie wiązań wodorowych wraz z jednoczesnym przeniesieniem ładunku jest procesem efektywnym z powodu silnej korelacji.



Rys. 2.9 Kolektywna dyfuzja protonów w uporządkowanej dwuwymiarowej sieci wiązań wodorowych [32].

- c) Dynamiczne nieuporządkowanie sieci wiązań wodorowych – *dynamic interhydrogen bond disorder*. Przy dostarczeniu ciepła do układu w niektórych kwasach stałych dochodzi do superjonowej przemiany fazowej. Energia dostarczona do układu jest wystarczająca, żeby proton był w stanie wydostać się ze studni potencjału wiązania wodorowego, zrywając je, i tworząc nowe wiązanie z sąsiednim tetraedrem  $\text{XO}_4$ . Wiązania są nietrwałe i krótko-żyjące, przez co są pozycyjnie oraz orientacyjnie nieuporządkowane, a tworzący je proton jest silnie zdelokalizowany. Przemiana fazowa do fazy superprotonowej ma charakter typu porządek-nieporządek i całkowita zmiana entropii układu może być opisana za pomocą termodynamiki statystycznej:

$$S = k_B \ln(W) \quad 2.6$$

gdzie  $S$  oznacza entropię,  $k_b$  stałą Boltzmanna, natomiast  $W$  jest liczbą mikrostanów

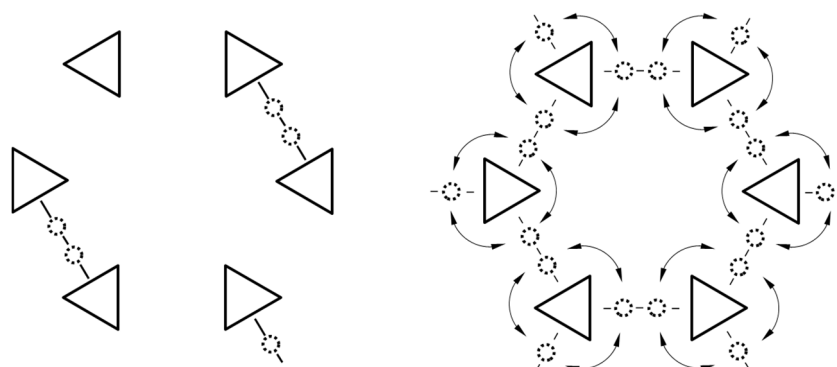
przypadających na makrostan. Bazując na definicji entropii łatwo określić, że dynamicznie nieuporządkowana sieć wiązań wodorowych może być formowana jedynie dla tych kryształów, gdzie liczba protonów na komórkę elementarną jest mniejsza niż całkowita liczba pozycji energetycznie korzystnych dla stworzenia wiązania wodorowego [33]. Ta podstawowa zależność tłumaczy, dlaczego nie jest obserwowana faza superprotonowa dla kryształów o stosunku H/XO<sub>4</sub> równym 2, gdzie występuje trójwymiarowa sieć wiązań wodorowych. Dla takiej sieci wszystkie tlenowe wierzchołki tetraedrów są zaangażowane w wiązania wodorowe, a liczba możliwych konfiguracji potencjalnej fazy nieuporządkowanej sieci wiązań jest równa liczbie konfiguracji przed przemianą. Entropia takiej przemiany wynosi:

$$S = k_B \ln(1) = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad 2.7$$

Kryształy z rodziny M<sub>3</sub>H(XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> tworzące dimery w fazach niskotemperaturowych po przemianie fazowej tworzą 2-wymiarową nieuporządkowaną sieć wiązań wodorowych i z tego powodu obsadzenie protonu w stosunku do liczby wiązań wodorowych wynosi 1/3. Obserwowaną entropię opisuje relacja:

$$S = k_B \ln(3) = 9.13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad 2.8$$

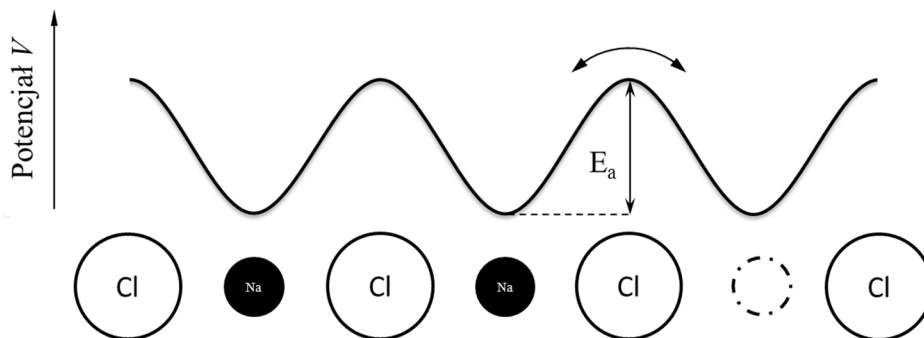
co jest bardzo często obserwowane dla tych kryształów [33] [34]. Skutkiem powstania dynamicznie nieuporządkowanej sieci wiązań wodorowych jest wzrost przewodnictwa o 1-3 rzędy wielkości. Na Rys. 2.10 przedstawiono schematycznie przemianę fazową pomiędzy fazą uporządkowaną i nieuporządkowaną.



Rys. 2.10 Uporządkowane wiązania wodorowe (po lewej) oraz dynamiczne nieuporządkowanie sieci wiązań (po prawej) w płaszczyźnie maksymalnego przewodzenia kryształów M<sub>3</sub>H(XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

## 2.3 Mechanizmy przewodnictwa

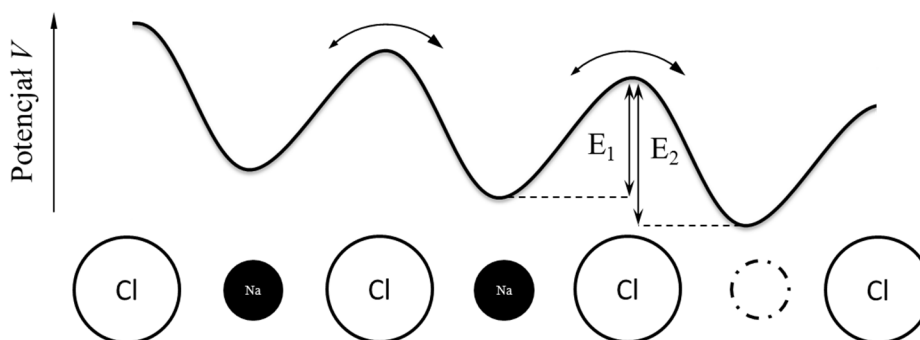
Przewodnictwo jonowe związane jest bezpośrednio ze strukturą kryształów jonowych, polimerów, ceramik i innych przewodników. Wspólną cechą dla wszystkich materiałów jest fakt, że jony są silnie zlokalizowane w punktach węzłowych. Położenia sieciowe są ściśle określone, a poszczególne jony większość czasu spędzają drgając w okolicach punktu, gdzie energia jest minimalna. Jeżeli w otoczeniu znajdują się niezajęte punkty węzłowe, to istnieje prawdopodobieństwo przeskoku do jednego z tych położzeń. Jon musi pokonać barierę potencjału oddzielającą dozwolone położenia, zatem musi, posiadać dostateczną energię, nazywaną energią aktywacji. Prawdopodobieństwo przeskoku będzie zależne od koncentracji dziur w otoczeniu jonu, częstotliwości drgań jonu oraz energii wystarczającej do pokonania bariery potencjału. Czynniki Boltzmanna ( $-E_a/kT$ ) wiąże w sobie energię aktywacji oraz temperaturę [2]. Najprostszy przypadek sieci jednowymiarowej pokazano na Rys. 2.11. Jony sodu pokonują barierę potencjału bez wyróżnionego kierunku, ilość przeskoków w lewą i w prawą stronę jest statystycznie równoważna. Efektywne przeniesienie ładunku w całej objętości próbki jest równe zeru.



Rys. 2.11 Potencjał w jednowymiarowym łańcuchu soli NaCl, z zaznaczonym prawdopodobieństwem przeskoku jonu.

Podniesienie temperatury spowoduje zwiększenie prawdopodobieństwa przeniesienia ładunku do sąsiedniego dozwolonego położenia, zarówno poprzez zwiększenie czynnika Boltzmanna, jak i zwiększeniu koncentracji luk po atomach sodu. Przyłożenie do kryształu pola elektrycznego modyfikuje potencjał tak, że w kierunku pola energia aktywacji  $E_1$  jest obniżona, a w kierunku przeciwnym podwyższona  $E_2$ . Różnica energii aktywacji przekłada się bezpośrednio na poszczególne prawdopodobieństwa przeskoków, dając efektywne przeniesienie ładunku w całej objętości próbki. Na Rys. 2.12 pokazano ponownie jednowymiarowy kryształ chlorku sodu, tym razem w zewnętrznym polu elektrycznym. Sód

z środkowej pozycji może przeskoczyć do pozycji prawej, pozostawiając po sobie lukę, która następnie zapełniona zostanie przez sód z pozycji lewej. Oczywiście przeskok w kierunku przeciwnym i powrót do sytuacji pierwotnej jest możliwy, ale ze względu na większą energię aktywacji  $E_2$ , zdarzenie to będzie występowało rzadziej.



Rys. 2.12 Potencjał w jednowymiarowym łańcuchu soli NaCl, z zaznaczonym prawdopodobieństwem przeskoku jonu w zewnętrznym polu elektrycznym.

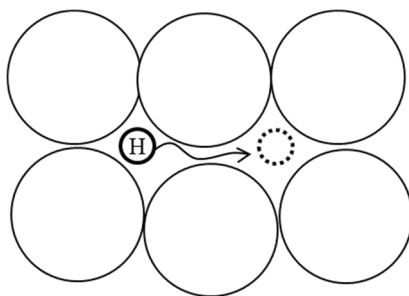
Przewodnictwo jonowe ciał stałych zawsze ma charakter „hoppingowy”, jony przeskakują pomiędzy dostępnymi położeniami. W przewodnikach superjonowych występuje duża koncentracja nośników ładunku i ten parametr jest niezależny od temperatury.

Unikatowe właściwości protonu sprawiają, że jego ruch w ciele stałym może przebiegać według kilku różnych mechanizmów, opisanych poniżej. W dalszym ciągu przewodnictwo protonowe czy superprotonowe ma charakter hoppingowy.

### 2.3.1 Prosta dyfuzja

Dyfuzja atomów wodoru może następować w wodorkach metali, przykładowo  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  [35]. Proces dyfuzji zdominowany jest przez dużą koncentrację defektów punktowych oraz małą energię formowania tych defektów. Wodór może oddać swój elektron do matrycy metalicznej, następnie przemieścić się i w procesie rekombinacji pobrać elektron. Prace teoretyczne wskazują, że wodór może także migrować w postaci niezjonizowanej. Symulacje komputerowe pokazały, że dla związku  $\text{MgB}_2$  w temperaturze 0 K energia formowania defektu wynosi 0.8 eV, a najniższa energia bariery równa się 0.22 eV. W temperaturze pokojowej i wyższej energia formowania defektów wynoszą około 1 eV [35].



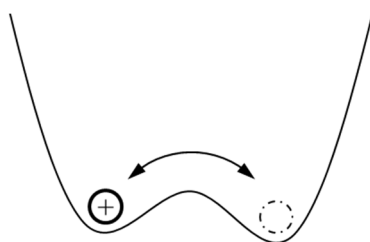


Rys. 2.13 Schemat prostej dyfuzji protonu.

Wodoroki metali wykazują przewodnictwo mieszane elektronowo-jonowe, stąd materiały te znajdują zastosowanie, jako magazyny do przechowywania wodoru.

### 2.3.2 Proton w wiązaniu wodorowym

Wiązanie wodorowe najczęściej posiada dwujamową studnię potencjału oddzieloną niewielką barierą potencjału. Bariera do pokonania ma wysokość do 0.5 eV, dlatego bez zewnętrznego pola elektrycznego proton jest silnie zdelokalizowany wewnątrz wiązania, natomiast zewnątrz bariery potencjału są znacznie wyższe, przez co oscylacje protonu ograniczone są tylko do wnętrza wiązania wodorowego. To krótko-zasięgowe przemieszczenie jest bardzo istotne, ponieważ jest ono źródłem właściwości ferroelektrycznych, które wykazuje większość kwasów stałych.

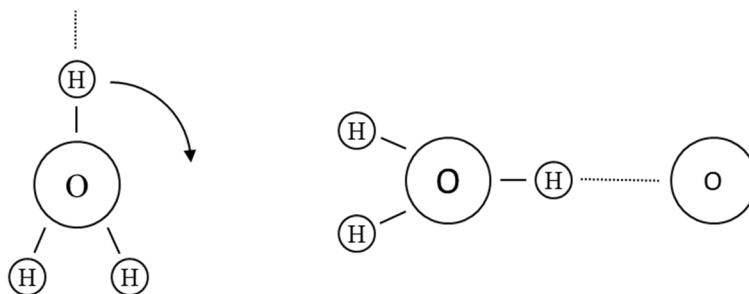


Rys. 2.14 Schemat przeskoku protonu w dwujamowym potencjale wiązania wodorowego.

### 2.3.3 Reorientacja molekuly

W wyniku libracji, rotacji cząsteczki może nastąpić obrót wraz z przeniesieniem związanego protonu. Lokalne przemieszczenie ładunku prowadzi do polaryzacji otoczenia,

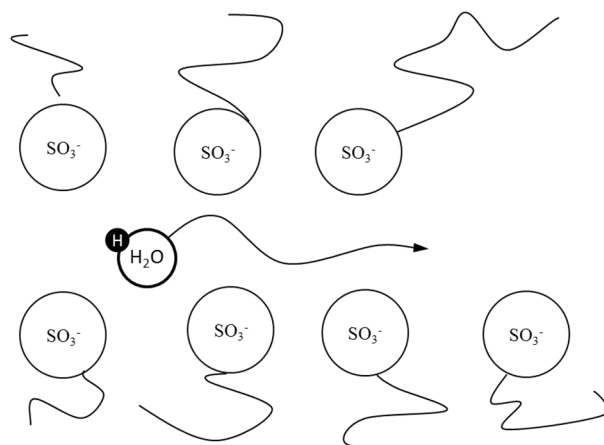
natomiast nie do przewodnictwa. Rotacji towarzyszy zerwanie wiązania wodorowego oraz utworzenie nowego z odrębnym elektroujemnym atomem. Mechanizm ten początkowo stworzony był do wytłumaczenia transportu protonu w kryształach lodu, a obecnie spotykany jest w wielu innych materiałach i występuje w kwasach stałych.



Rys. 2.15 Reorientacja związanej molekuly  $H_2O$ .

### 2.3.4 Mechanizm nośnikowy (wehikułowy)

Jon wodoru ze względu na brak elektronowej powłoki bardzo chętnie oddziałuje z anionami związując się z nimi. Mechanizm wehikułowy polega na tym, że proton łączy się z większą cząsteczką – nośnikiem – i wraz z nim migruje przez materiał. Nośnikami ładunku są molekuly polarne takie jak: woda  $H_2O$  oraz amoniak  $NH_3$ , z którymi proton przemieszcza się tworząc mobilne jony  $H_3O^+$  i  $NH_4^+$ . Mechanizm ten jest odpowiedzialny za wysokie przewodnictwo jonowe związków o małych cząsteczkach luźno ze sobą związanych. Najlepszym przykładem jest Nafion<sup>®</sup>, gdzie cząsteczki  $H_3O^+$  są transportowane za pomocą grup funkcyjnych  $-SO_3^-$  w matrycy polimerowej dając wysokie przewodnictwo rzędu  $10^{-1}$  S/cm [36,37]. Mechanizm wehikułowy spotkać można również w strukturze krystalicznej. [38][39].



Rys. 2.16 Schemat mechanizmu wehikułowego na przykładzie molekuly  $H_2O$  w Nafionie®.

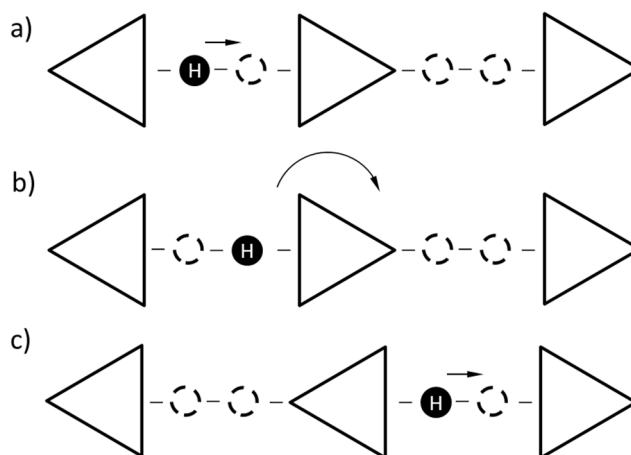
### 2.3.5 Model Grotthussa

Mechanizm Grotthussa łączy w sobie dwa elementy: przeniesienie protonu w wiązaniu wodorowym oraz reorientację molekuł uwikłanych w wiązanie wodorowe [40]. Lokalne przeskoki i obroty molekuł nie prowadzą do efektywnego przeniesienia ładunku, dlatego najważniejszym elementem tego modelu jest korelacja pomiędzy tymi procesami. Cząsteczka, z którą wodór tworzy wiązanie wodorowe nie przemieszcza się, a proton zostaje przekazywany do sąsiednich elektroujemnych jonów, z którymi może stworzyć nowe wiązanie wodorowe. Żeby do takiej sytuacji doszło, pierwotna cząsteczka musi mieć na tyle swobody, aby obrót był możliwy oraz sąsiednia cząsteczka, do której proton ma być przekazany, nie może być uwikłana w inne wiązanie wodorowe tak, aby miała zdolność do przyjęcia jonu wodoru. Każdemu przeniesieniu protonu towarzyszy zerwanie i stworzenie nowego wiązania wodorowego, dlatego stosunek liczby protonów w strukturze wynikający ze stechiometrii oraz ilość równo-energetycznych położeń dostępnych dla protonu będzie determinowała wielkość przewodnictwa. Dla kwasów stałych z rodziny  $M_3H(XO_4)_2$  - gdzie  $M = K, Rb, Cs, NH_4$ , a  $X = S, Se$  - stosunek obsadzenia wynosi  $1/3$  dla fazy niskoprzewodzącej oraz  $1/6$  dla fazy wysokoprzewodzącej (superprotonowej). Wartość przewodnictwa tych dwóch faz różni się o 2-3 rzędy wielkości.

Mechanizm Grotthussa składa się z dwóch procesów, zatem należy brać pod uwagę dwie energie aktywacji. Symulacje komputerowe zrealizowane metodą dynamiki molekularnej oraz metodą Monte Carlo pokazały, że energia aktywacji dla przemieszczenia protonu wewnątrz wiązania wodorowego stanowi ułamek energii aktywacji dla całego procesu,

a krytycznym parametrem odpowiadającym za przemieszczenie dalekozasięgowe jest stosunek częstotliwości obrotu molekuly do częstotliwości tworzenia i zrywania wiązania wodorowego [41].

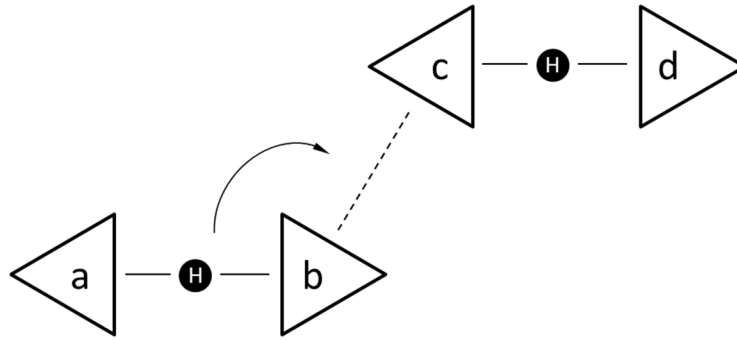
Model Grotthussa, zaproponowany w celu wyjaśnienia przewodnictwa protonowego w wodzie, ma szerokie zastosowanie także dla kwasów stałych [42], przewodzących materiałów o strukturze perowskitu [43], a także w materiałach zawierających w swojej strukturze molekuly heterocykliczne [44].



Rys. 2.17 Schemat mechanizmu Grothussa. a) przeniesienie protonu wewnątrz wiązania wodorowego. b) Zerwanie wiązania wodorowego i obrót ciężkiej grupy, c) Proton porusza się w nowo-powstałym wiązaniu wodorowym.

### 2.3.6 Tunelowanie

Proton może migrować wewnątrz próbki poprzez tunelowanie. Pytanie, czy całe atomy wodoru mogą tunelować, czy tylko same protony, wzbudza wiele kontrowersji w środowisku naukowym. W elektrolitach stałych proton i elektron ulegają rozdzielaniu na anodzie i w elektrolicie następuje tylko przepływ protonów, dlatego powyższe pytanie traci ważność. Model przewodnictwa zaproponowany przez Ito i Kamimurę [45] uwzględnia zjawisko tunelowania protonów w kwasach stałych o stechiometrii  $M_3H(XO_4)_2$ . W fazie niskotemperaturowej kryształy te tworzą zerowymiarową sieć wiązań wodorowych, oznacza to, że każdy dwa tetraedry tlenowe  $XO_4$  partycypują w silnym wiązaniu wodorowym tworząc odizolowane dimery  $XO_4 - H - XO_4$ . Sytuację tę przedstawiono na Rys. 2.18. W miarę podwyższania temperatury, na skutek termicznego wzbudzenia wiązanie wodorowe (*a-b*) zostanie zerwane i po obrocie tetraedru (*b*) utworzone zostanie nowe wiązanie wodorowe z sąsiadującym tetraedrem (*b-c*). Efektem tego procesu będzie powstanie dwóch defektów:  $H_2XO_4^+$  w tetraedrze *c* oraz  $XO_4^-$  w tetraedrze *a*.



Rys. 2.18 Schemat tunelowania protonu. Proton tuneluje do pozycji między grupami b i c, generując dwa defekty  $H_2XO_4^+$  oraz  $XO_4^-$ .

Proton znajdujący się pierwotnie między tetraedrami  $c-d$  na skutek zmiany otoczenia na elektrododatnie może tunelować do sąsiedniego tetraedru tlenowego. Energie przed i po tunelowaniu są sobie równe. Nadmiarowy ładunek w tetraedrze  $c$  zostaje zneutralizowany, a proton migruje dalej tworząc i niwelując defekty  $H_2XO_4^+$ , wykorzystując ten sam proces natomiast defekt  $XO_4^-$  będzie się przemieszczał się w przeciwną stronę. Ito i Kamimura w swojej pracy na podstawie analizy gęstości stanów i mobilności defektów doszli do wniosku, że przewodnictwo protonowe w tych materiałach może mieć kwantowo-mechaniczną naturę [46]. Podobny mechanizm transportu był wcześniej postulowany przez Yamade i Ikede w celu wyjaśnienia przewodnictwa w kryształach  $KH_2PO_4$  [47]. Model został nazwany „*tunelowanie wspomagane fononowo*” (ang. *phonon-assisted tunneling*).

### 3 Metody pomiarowe

Główną metodą badawczą zastosowaną w moich badaniach była spektroskopia impedancyjna. Badania przeprowadzono w szerokim zakresie temperatur, ciśnień i częstotliwości. Metoda ta jest najpowszechniejszym narzędziem do pomiarów przewodnictwa jonowego oraz jonowo-elektronowego. Stosowanie prostszych metod stałoprądowych, dwu lub czteroelektrodowych jest niemożliwe ze względu na lokalną zmianę koncentracji nośników ładunku wewnątrz przewodnika jonowego. Metody zmiennoprądowe są bardziej wymagające w interpretacji, ale pozwalają na rozróżnienie wkładu od przyelektrodowej warstwy podwójnej, a także nie prowadzą do polaryzacji elektrod, ani degradacji próbki.

Dodatkową metodą pomiarową wykorzystywaną w pracy był magnetyczny rezonans jądrowy na protonach ( $^1\text{H}$  NMR). Metoda ta pozwoliła na zbadanie dynamiki protonów oraz ustalenie roli grupy amonowej w procesie przewodzenia w kryształach  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ .

#### 3.1 Spektroskopia impedancyjna

Spektroskopia impedancyjna jest zmiennoprądową metodą pomiaru własności elektrycznych materiałów. Jak sama nazwa wskazuje parametrem mierzonym jest impedancja ( $Z$ ), którą można wyznaczyć z częstotliwościowych zależności natężenia prądu ( $I$ ) i napięcia ( $U$ ) zmierzonych w szerokim zakresie częstotliwości:

$$Z(\omega)^* = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} \quad 3.1$$

Impedancja jest wielkością zespoloną i składa się z części rzeczywistej  $Z'$  nazywanej rezystancją oraz części urojonej  $Z''$  nazywanej reaktancją i daną wyrażeniem:

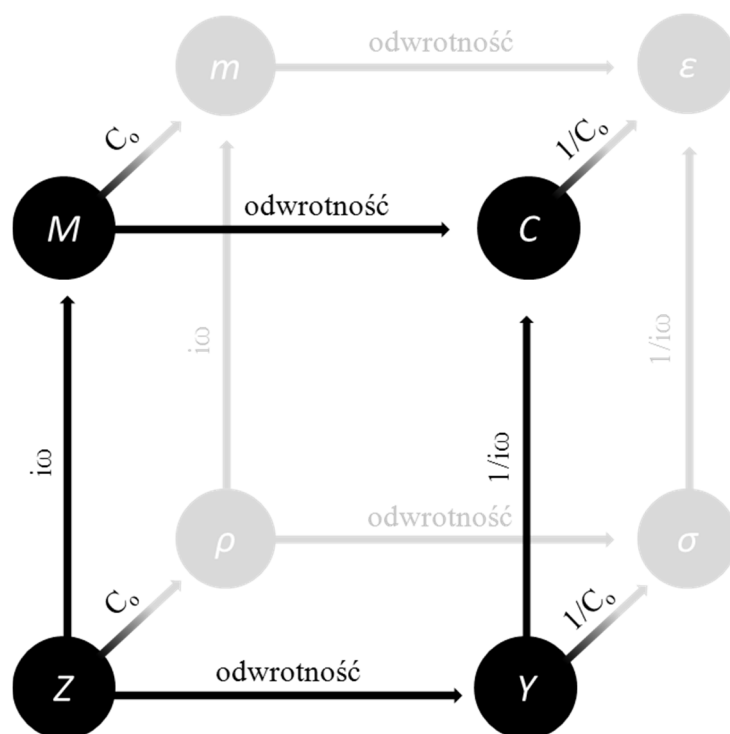
$$Z^* = |Z|e^{-i\varphi} = |Z| \cos \varphi - i|Z| \sin \varphi = Z' - iZ'' \quad 3.2$$

gdzie  $\varphi$  jest przesunięciem fazowym pomiędzy napięciem oraz natężeniem prądu przyłożonego do próbki. Eksperyment sprowadza się do pomiaru trzech parametrów: napięcia –  $U$ , natężenia

---

–  $I$  oraz kąta przesunięcia fazowego  $\varphi$  w możliwie szerokim zakresie częstotliwości. W wyniku pomiaru otrzymujemy widmo impedancyjne. Z powyższych zmierzonych parametrów oraz geometrii próbki po prostych przekształceniach matematycznych uzyskać można parametry elektryczne badanego materiału: impedancję ( $Z$ ), admitancję ( $Y$ ), pojemność ( $C$ ), moduł ( $M$ ), oporność ( $\rho$ ), przewodność ( $\sigma$ ), przenikalność dielektryczną ( $\varepsilon$ ) oraz moduł dielektryczny ( $m$ ).

Większość współczesnych analizatorów impedancji przelicza wielkości mierzone na pozostałe wielkości charakteryzujące dany materiał. Do analizy uzyskanych wyników wykorzystuje się modele oparte na zjawiskach fizycznych skojarzonych z konkretnymi wielkościami. Na przykład, relaksacja Debye'a opisuje dynamikę materiału wykorzystując pomiary przenikalności dielektrycznej  $\varepsilon$ . Wartość przenikalności dielektrycznej nie wynika bezpośrednio z danych pomiarowych, lecz uzyskana jest w wyniku przekształceń matematycznych i należy mieć tego świadomość analizując uzyskane widma spektralne. Przy obliczaniu parametrów  $m$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ,  $\rho$  należy zachować szczególną ostrożność, ponieważ związane są one z geometrią próbki, a w odpowiedzi impedancyjnej zawarte są także błędy wynikające z nieliniowości materiału lub polaryzacji elektrod. Wyniki przeliczone przez analizator impedancji niezwykle ułatwiają pracę, natomiast znajomość przekształceń jest niezbędna do przeprowadzenia prawidłowej ich analizy.



Rys. 3.1 Wielkości charakteryzujące przepływ ładunku oraz zależności między nimi.

Rys. 3.1 w bardzo przystępny sposób obrazuje wzajemne relacje między poszczególnymi wielkościami. Wystarczy przemnożyć daną wielkość przez wskazany czynnik zgodnie z kierunkiem strzałki. Na powyższym schemacie  $C_0$  oznacza pojemność geometryczną próbki i jest proporcjonalna do powierzchni próbki  $S$  podzielonej przez grubość  $d$ . W celu przeprowadzenia operacji przeciwnej należy podzielić przez odpowiedni czynnik. Dodatkowo trzeba pamiętać, że podane wielkości są liczbami zespolonymi. Najczęściej używane przekształcenia zostały podane poniżej.

Admitancja:

$$Y^* = Y' + iY'' = \frac{1}{Z^*} \quad 3.3$$

Moduł elektryczny:

$$M^* = M' + iM'' = i\omega Z^* \quad 3.4$$

Przenikalność dielektryczna:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{1}{i\omega} \sigma^* = \frac{1}{i\omega C_0} Y^* = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*} \quad 3.5$$

Przewodnictwo elektryczne:

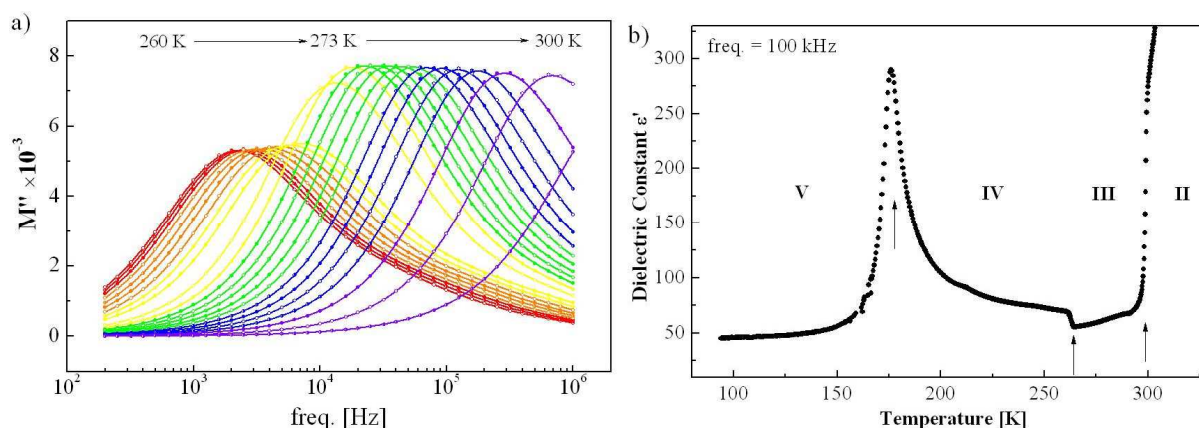
$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = \frac{1}{C_0} Y^* = \frac{1}{C_0 Z^*} \quad 3.6$$

Poza parametrami, które można obliczyć wykorzystując Rys. 3.1, często używaną wielkością jest tangens kąta strat dielektrycznych (przesunięcie fazowe):

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{Z'}{Z''} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad 3.7$$

Stosowanie zdefiniowanych powyżej wielkości pozwala na szczegółową analizę zachodzących procesów wewnątrz badanego materiału. Różna reprezentacja uzyskanych danych eksponuje odrębne zjawiska fizyczne występujące w próbce, szczególnie w przypadku wąskiego okna częstotliwościowego w analizatorze.





Rys. 3.2 Przykładowy wykres modułu elektrycznego (a) identyfikacja przemian fazowych w kryształach  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  na podstawie anomalii przenikalności elektrycznej (b) dla kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ .

Spektroskopia impedancyjna oparta jest na zależnościach częstotliwościowych i szeroki zakres pomiarowy pozwala obserwować różne mechanizmy o różnych stałych czasowych. Drgania jonów w punktach węzłowych obserwowane będą w obszarze wysokich częstotliwości, natomiast przeniesienie długodystansowe masy wraz z ładunkiem elektrycznym obserwowane będzie w zakresie niższych częstotliwości. Przeskoki protonów wewnątrz wiązania wodorowego oraz obroty ciężkich grup reszty kwasowej posiadają będą maksimum absorpcji w obrębie pośrednich częstotliwości. Analizując odpowiedź impedancyjną w szerokim zakresie częstotliwości uzyskujemy dodatkowe informacje na temat źródeł pochodzenia odpowiedzi impedancyjnej. Dlatego ważnym elementem pomiaru jest nie tylko szeroki zakres częstotliwości, ale także gęstość próbkowania odpowiedzi impedancyjnej materiału.

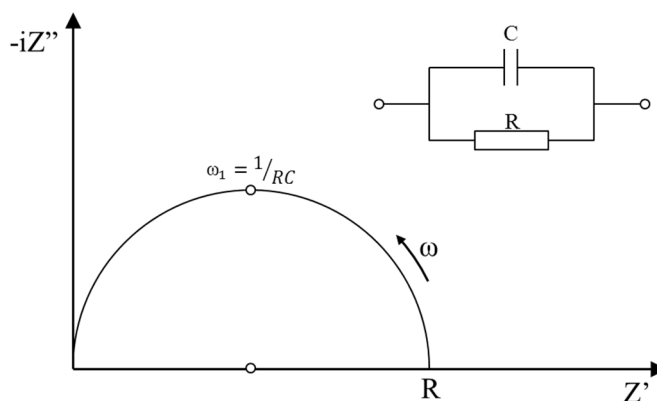
Spektroskopia impedancyjna daje kolektywną odpowiedź wszystkich procesów z całej makroskopowej objętości próbki i przyjęcie odpowiedniego modelu jest kluczowym elementem analizy uzyskanych wyników dodatkowo należy stosować komplementarne metody badawcze.

W uzyskaniu wyników do niniejszej pracy analizator impedancji HP 4284A firmy Hewlett-Packard pracujący w zakresie częstotliwości od 100 Hz do 1 MHz.

### 3.1.1 Analiza odpowiedzi impedancyjnej

Z pomiarów spektroskopii impedancyjnej można wyciągnąć szereg wniosków o badanym materiale zarówno na temat własności statycznych  $\sigma_{dc}$  jak i właściwości

dynamicznych związanych z częstotliwością przyłożonego pola elektrycznego. Z pomiarów spektroskopowych otrzymane są parametry impedancji  $Z(\omega)$  oraz kąt fazowy  $\varphi(\omega)$ , które umożliwiają wykreślenie figur admitancyjnych. Wyznaczenie parametrów układu sprowadza się do utworzeniu zastępczego układu elektrycznego. Dla idealnego układu zastępczego RC, połączonego równolegle, punkty pomiarowe funkcji  $iZ''(Z')$  układają się w półokrąg na płaszczyźnie, którego środek leży na osi rzeczywistej.



Rys. 3.3 Wykres Nyquista dla prostego układu równoległego RC.

Punkt przecięcia wykresu z osią rzeczywistą  $Z'$  wyznacza opór rzeczywisty materiału  $R$ , gdzie  $Z'=R$ . W rzeczywistym eksperymencie spektrometry mają ograniczony, skończony zakres częstotliwości, dlatego punkt przecięcia uzyskuje się poprzez ekstrapolację do częstotliwości zerowej. Powyższy wykres reprezentuje równanie, które umożliwia dopasowanie się do punktów eksperymentalnych:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1+i\omega RC} \quad 3.8$$

gdzie  $R$  oraz  $C$  stanowią odpowiednio rezystancję i pojemność obwodu zastępczego. Równanie jest analogią do wzoru Debye'a opisującego relaksacji dipolową, gdzie każdy proces relaksacyjny jest związany z ładowaniem/rozładowaniem kondensatora  $C$  obwodu przez charakterystyczną oporność  $R$ . Proces taki jest scharakteryzowany stałą czasową  $\tau = RC$ .

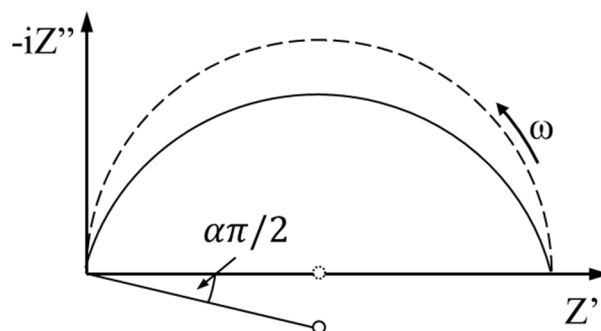
$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad 3.9$$

Rzeczywiste układy generują widma zdecydowanie różniące się od idealnego zachowania Debye'a i pośród wielu przyczyn należy wyróżnić, rozkład czasu relaksacji, występowanie kilku czasów relaksacji reprezentujących różne zjawiska oraz wkład polaryzacyjnej warstwy podwójnej wynikającej z ograniczenia geometrycznego próbki. Każdy z tych przyczynków przekładać się będzie na inne parametry widma impedancyjnego.

- a) *Rozkład czasu relaksacji* – prosty model Debye'a oparty jest na zachowaniu identycznych dipoli w identycznym otoczeniu. Odpowiedź układu przy takich warunkach charakteryzuje się jednym czasem relaksacji  $\tau$ . Rzeczywiste układy zazwyczaj uwikłane są w bardziej skomplikowaną strukturę, która najczęściej jest niejednorodna z powodu defektów. Przekłada się to na pewien rozkład czasów relaksacji, reprezentowany poprzez obniżenie środka Debye'owego półokręgu poniżej osi rzeczywistej. K.S. Cole i R.H. Cole zaproponowali empiryczne równanie uwzględniające ten rodzaj zachowania próbki [48]. Spektroskopia impedancyjna zaadaptowała to równanie pod postacią:

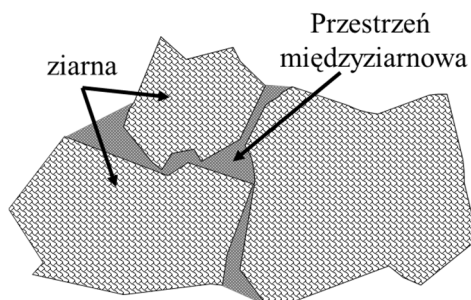
$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^{1-\alpha}} \quad 3.10$$

gdzie  $\alpha$  należy do przedziału (0;1) i jest empirycznym parametrem wyrażającym odstępstwo od idealnego półokręgu, natomiast  $\tau$  jest uśrednionym czasem relaksacji.



Rys. 3.4 Wykres Nyquista dla nieidealnego równoległego układu RC.

- b) *Kilka czasów relaksacji* – pomiary spektroskopii impedancyjnej są pomiarami makroskopowymi i zbierane są informacje z całej objętości próbki. Jeżeli wewnątrz zachodzą procesy transportu ładunku elektrycznego odpowiadające dwóm niezależnym mechanizmom, figury admitacyjne przedstawiają dwa półokręgi. Najprostszym i zarazem najczęściej spotykanym przykładem takiego zachowania są próbki polikrystaliczne, które mają zupełnie inną wartość przewodnictwa objętościowego i międzyziarnowego.



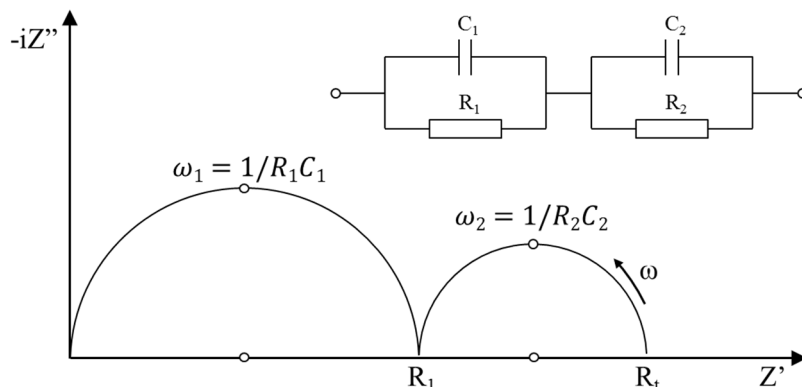
Rys. 3.5 Obraz struktury próbki polikrystalicznej.

Schematem zastępczym dla takiego przypadku jest połączenie szeregowe dwóch równoległych ogniw  $RC$ , przy czym  $R_1$  i  $R_2$  oraz  $C_1$  i  $C_2$  charakteryzuje rezystancje i pojemność odpowiednio pierwszego i drugiego obwodu. Dopasowanie wyników eksperymentalnych w takim przypadku można uzyskać stosując sumę poszczególnych składników:

$$Z^*(\omega) = \frac{R_1}{1+i\omega R_1 C_1} + \frac{R_2 - R_1}{1+i\omega(R_2 - R_1)C_2} \quad 3.11$$

Wartości oporności dla poszczególnych wkładów wyznacza się podobnie z punktu przecięcia z osią rzeczywistą. W przypadku, kiedy oporności ziaren oraz obszaru międzyziarnowego znacznie się różnią (o kilka rzędów wielkości) półokręgi są wyraźnie odseparowane, natomiast częstym przypadkiem jest częściowe lub prawie całkowite nachodzenie na siebie figur admitacyjnych. Interpretacja pochodzenia poszczególnych wkładów jest wówczas dużo bardziej skomplikowana, jako, że pod wpływem zewnętrznych warunków termodynamicznych każdy z obszarów może zachowywać się odmiennie. Stosowanie próbek monokrystalicznych pozwala na uniknięcie nieścisłości związanych z pomiarem

obszarów międzyziarnowych, a jednocześnie pozwala na zbadanie anizotropii przewodnictwa.

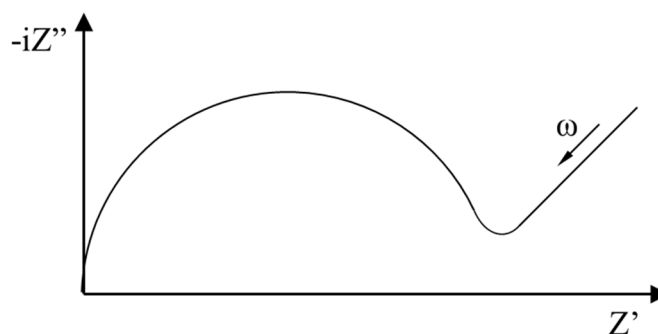


Rys. 3.6 Wykres Nyquista dla podwójnego układu RC, reprezentującego obszary próbki polikrystalicznej.

- c) *Przyelektrodowa warstwa podwójna* – wymiary geometryczne rzeczywistej próbki są ograniczone i należy uwzględnić zachowanie na granicy elektrolit-elektroda. Elektrody można podzielić na dwa główne rodzaje, które będą miały odzwierciedlenie w widmach impedancyjnych – blokujące i odwracalne. Elektrody odwracalne umożliwiają przepływ nośników ładunku przez granicę elektrolit-elektroda i jednocześnie zapewniają przepływ prądu elektronowego w obwodzie zewnętrznym. Wymaga to stosowania do każdego rodzaju elektrolitu odmiennych elektrod, przykładowo badając przewodniki protonowe, elektrody powinny przewodzić zarówno protony, jak i elektrony. Stosowanie elektrod odwracalnych ma jeszcze jedną poważną trudność tj. reaktywność, która może być przyczyną zachodzenia szkodliwych reakcji na złączu elektrolit-elektroda.

Zdecydowanie częściej w spektroskopii impedancyjnej stosuje się metaliczne elektrody blokujące, które nie pozwalają na transport jonów. Pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego jony gromadzą się na granicy próbka-elektroda i nie mogą jej przekroczyć. Ładunek dodatni zostanie skompensowany przez równoważny, co do wielkości ładunek ujemny utworzony z elektronów dostarczonych przez zewnętrzne źródło. Powstały w ten sposób rozkład ładunku tworzy warstwę podwójną mającą swoją reprezentację w widmach spektroskopowych. Ilość zgromadzonego ładunku będzie bezpośrednio związana z czasem przyłożonego pola elektrycznego, oznacza to, że wkład przyelektrodowej

warstwy podwójnej widoczny będzie tylko dla niskich częstotliwości. Dla wysokich częstotliwości szybkość zmian pola elektrycznego nie pozwoli jonom dotrzeć do granic próbki i gromadzić się na niej. Zakres występowania i okno częstotliwości zależne będzie od wartości przewodności materiału, a więc będzie silnie skorelowane z temperaturą. Wykresy admitacyjne obrazują przyelektrodową warstwę podwójną, jako ogon pojawiający się przy półokręgu od strony niskich częstotliwości i nachylony pod kątem zbliżonym do 45 stopni.



Rys. 3.7 Wykres Nyquista pokazujący wkład od zjawisk przyelektrodowych.

W układach rzeczywistych występują wszystkie wymienione zjawiska jednocześnie, generując bardziej skomplikowane widma admitacyjne. Procedura dopasowania widma rzeczywistego do widma przewidywanego dla układu zastępczego powinna, poza kryterium zgodności zawierać także kryterium prostoty układu. Jeżeli wykresy impedancyjne da się uzyskać za pomocą kilku różnych układów zastępczych należy brać pod uwagę, że każdy element powinien reprezentować jakiś proces fizyczny zachodzący w próbce. Procesy te mogą być zależne przykładowo od temperatury, geometrii próbki, wilgotności bądź warunków preparacji próbki. Prostota układu zastępczego nie będzie polegać tylko na zasadzie „im prostszy model tym lepszy”, lecz modele, w których przykładowo występują elementy niezależne w uzasadniony sposób od temperatury, będą bardziej przekonujące.

### 3.2 Spektroskopia impedancyjna pod wysokim ciśnieniem hydrostatycznym

Pomiary wykonywane metodą spektroskopii impedancyjnej pod wysokim ciśnieniem nie różnią się zasadniczo od pomiarów wykonywanych przy ciśnieniu atmosferycznym, jednakże

rzeczywistość eksperymentalna stanowi spore wyzwanie. Układ pomiarowy wykorzystany przy badaniach w niniejszej pracy doktorskiej składa się z trzech podukładów odpowiedzialnych za:

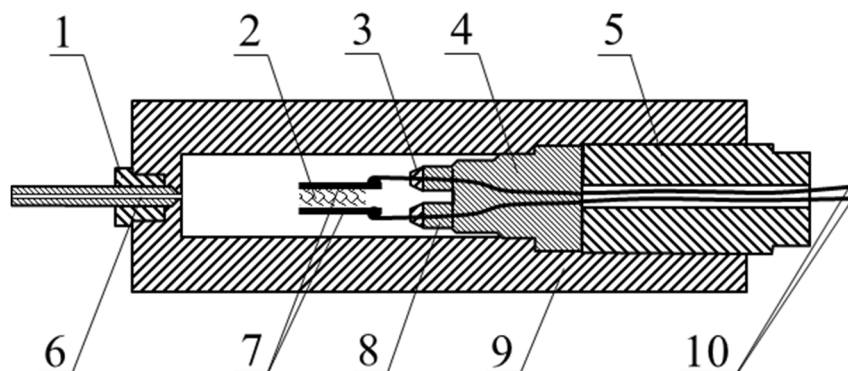
- regulację i odczyt temperatury,
- uzyskiwanie i kontrolę wysokich ciśnień,
- badania elektryczne.

Układ temperaturowy oparty jest na zmodyfikowanym systemie firmy Oxford Instruments z kontrolerem temperatury typu ITC4, który spełnia funkcję miernika, jak i regulatora temperatury, oraz czujnikiem temperatury PT100. Dolna granica temperaturowa wynosi 4 K przy stosowaniu ciekłego helu lub 77 K dla ciekłego azotu. Sterowanie przepływu cieczy kriogenicznej wraz ze sterowaniem mocy grzałki umożliwia uzyskanie kontrolowanego gradientu temperatury podczas grzania oraz chłodzenia z dokładnością 0.05 K/min aż do temperatury 500 K. Maksymalna szybkość zmiany temperatury jest ograniczona bezwładnością cieplną komory ciśnieniowej.

Medium ciśnieniowym jest hel i wytwarzane ciśnienie hydrostatyczne uzyskane jest za pomocą trzystopniowego kompresora firmy UNIPRESS. Kompresor gazowy pozwala na uzyskanie ciśnień rzędu 1.5 GPa, jednak maksymalna wysokość ciśnienia ograniczona jest najslabszym elementem układu, w tym przypadku kapilarami doprowadzającymi hel atestowanymi do ciśnienia 700 MPa. Ciśnienie w układzie mierzone jest za pomocą cewki manganinowej w układzie mostka i uniwersalnego cyfrowego miernika firmy Keithley. Dokładność pomiaru ciśnienia wynosi 100 Pa.

Pomiary elektryczne wykonywane są za pomocą analizatora HP 4284A w zakresie częstotliwości od 100 Hz do 1 MHz. Wszystkie poszczególne komponenty układu zostały zautomatyzowane za pomocą autorskiego programu stworzonego przy użyciu platformy Vee Pro firmy Agilent.

Najważniejszym elementem, który spaja wszystkie podukłady jest komora pomiarowa przedstawiona schematycznie na rysunku Rys. 3.8. Przepust umożliwia doprowadzenie połączeń elektrycznych do i od badanej próbki. Jest to przepust o niskiej pojemności, co jest istotne w badaniach dielektrycznych.



Rys. 3.8 Komora pomiarowa: 1 – śruba mocująca kapilarę, 2- próbka z naporowaną złotą elektrodą, 3 – kapturek z berylobrazu, 4 – przepust, 5 - śruba dociskająca przepust, 6 – kapilara, 7 – elektrody pokryte złotem, 8 – płytki kwarcowe, 9 – komora z berylobrazu, 10 - przewody elektryczne

Próbka umieszczona jest pomiędzy okładkami kondensatora (7) z napyłonymi złotymi powierzchniami. W celu uzyskania maksymalnie dużej powierzchni, z której zbierane są dane oraz uniknięcia dodatkowej pasożytniczej warstwy podwójnej badany materiał także jest pokryty złotem. Dodatkowo okładki kondensatora ściskane są kłamrą (w celu uproszczenia rysunku, kłamra nie została narysowana), zapewnia to dobry kontakt elektryczny między próbką, a okładkami kondensatora oraz stabilizuje położenie próbki. Średnica badanych materiałów nie może przekraczać 1 cm, a jej grubość 5 mm. Stosowane przepusty (4) oraz mocowania kapilar (1) zapewniają szczelność układu, natomiast płytki korundowe (8) wraz z kapturem z berylobrazu (3) zapobiegają nieszczelności związanej z wprowadzeniem przewodów elektrycznych, jednocześnie stanowiąc izolację elektryczną od komory pomiarowej.

Układ pomiarowy został zaprojektowany przez prof. IFM PAN dr hab. Marię Zdanowską-Frączek i wykonany we współpracy z inż. Henrykiem Gierszalem, odpowiedzialnym za część ciśnieniową oraz mgr inż. Ziemowitem Frączkiem, odpowiedzialnym za układ elektryczny oraz oprogramowanie i automatyzację pomiarów.

### 3.3 Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego

Zjawisko magnetycznego rezonansu jądrowego (*ang. Nuclear Magnetic Resonance – NMR*) polega na rezonansowej absorpcji energii fali elektromagnetycznej przez ciała zawierające jądra o niezerowym spinie, umieszczone w stałym, zewnętrznym polu magnetycznym  $B_0$ ,



po ich wzbudzeniu przez zmienne pole magnetyczne  $B_1$  o częstotliwości radiowej  $\omega$  [49]. Widma protonowego rezonansu jądrowego zarejestrowano za pomocą spektrometru fali ciągłej, pracującego w układzie o podwójnej modulacji pola [50]. Podwójna modulacja polega na jednoczesnym modulowaniu pola magnetycznego dwiema częstotliwościami: niską częstotliwością  $\nu_1$  i wysoką  $\nu_2$ . Po detekcji fazoczułej widma rezonansowego otrzymuje się pierwszą pochodną krzywej absorpcji. Źródłem stabilnego, jednorodnego pola magnetycznego  $B_0$  jest elektromagnes wytwarzający pole 0.6 T. Między nabiegunnikami magnezu znajduje się głowica pomiarowa z cewką nadawczo-odbiorczą, w której umieszczona jest badana próbka. W układzie nadawczym znajduje się generator autodynowy, pracujący w zakresie częstotliwości 23.5 - 24.8 MHz. Częstotliwość generatora autodynowego zmieniana jest w sposób liniowy, poprzez zastosowanie przetwornika analogowo-cyfrowego, który wytwarza wolnozmienną napięcie sterowania przemiatając częstotliwością pola  $B_1$  w zakresie 21.28 - 425.70 kHz.

Pod wpływem zewnętrznego stałego pola magnetycznego  $B_0$  następuje precesja wektora momentu magnetycznego wokół pola zgodna z częstotliwością Larmora  $\omega_0$ :

$$\omega_0 = \gamma_N B_0 \quad 3.12$$

gdzie  $\gamma_N$  jest współczynnikiem magnetogirycznym charakterystycznym dla danego jądra. Jeżeli prostopadle do pola  $B_0$  doprowadzimy drugie pole magnetyczne  $B_1$  o częstotliwości  $\omega_1$  to przechodząc przez rezonans, na skutek pochłaniania energii pola wysokiej częstotliwości, obserwuje się zmianę amplitudy w obwodzie rezonansowym, detektowaną jako krzywą absorpcji.

Po wyłączeniu pola  $B_1$  wektor namagnesowania w procesie relaksacji powraca do precesji wokół kierunku pola  $B_0$ . Pochłonięta energia zostaje przekazana do sieci. Relaksacja spinowo-sieciowa przebiega w różnym czasie dla różnych układów. Istnieje jeszcze drugi mechanizm oddania zaabsorbowanej energii. Jeżeli spin schodzi z poziomu wyższego energetycznie na niższy, może przekazać swoją energię wzbudzenia drugiemu, który także spełnia warunek rezonansowy. Proces ten nazywa się relaksacją spinowo-spinową. Czasy relaksacji wpływają bezpośrednio na kształt linii rezonansowej NMR.

Jądrowy rezonans magnetyczny pozwala na lokalną obserwację zachowania poszczególnych jąder atomowych w ich bezpośrednim otoczeniu.

## 4 Wyniki własne

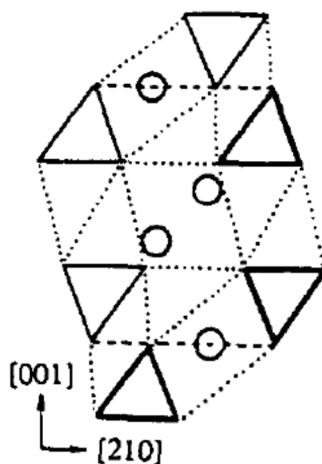
Rozdział ten prezentuje wyniki badań eksperymentalnych kryształów  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  oraz  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ . Mimo, że oba kryształy różnią się tylko stechiometrią i mają bardzo zbliżony wzór sumaryczny, to zachowanie mają całkiem odmienne. Wyniki podzielono na dwie części odnoszące się do poszczególnych kryształów. Główną techniką pomiarową była impedancja spektroskopowa w warunkach podwyższonego ciśnienia. Badania kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  wzbogacono o symulacje komputerowe metodą Kinetycznego Monte Carlo, natomiast badania dynamiki  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  o pomiary  $^1\text{H}$  NMR. Każdy z podrozdziałów kończy się krótkim podsumowaniem.

### 4.1 Kryształ $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$

Przewodnictwo elektryczne w kryształach kwasów stałych z rodziny  $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$  jest możliwe dzięki istnieniu wiązań wodorowych. Takie założenie sugeruje jednoznacznie, że jedynym nośnikiem ładunku są protony. Mimo, że wśród badaczy zajmujących się tymi materiałami panuje zgoda, co do tego założenia, to w roku 2001 grupa z uniwersytetu w Tokio dostarczyła bezpośrednich dowodów na protonowe przewodnictwo w kryształce  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  [51]. Znak siły termoelektrycznej w badanym związku jest dodatni, co oznacza, że głównym ładunkiem jest proton. Do podobnych wniosków można dojść szukając korelacji między badaniami  $\text{H}^1$  NMR oraz spektroskopii impedancyjnej.

Przewodnictwo elektryczne kryształów o stechiometrii  $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$  gdzie  $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ , a  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$  jest anizotropowe. W płaszczyźnie maksymalnego przewodzenia ( $ab$ ) osiąga wartość rzędu  $10^{-1}$  S/cm, a ogólnie przyjętym mechanizmem transportu protonów w tym kierunku jest dwuetapowy mechanizm Grotthussa [10], [52], [53]. Wartość przewodnictwa w kierunku prostopadłym do płaszczyzny maksymalnego przewodzenia, tzn. wzdłuż osi  $c$  kryształu jest kilka rzędów wielkości niższa. Jego geneza budzi kontrowersje wśród naukowców zajmujących się tą tematyką i wynikają one z braku bezpośredniej ścieżki transportu ładunku w tym kierunku. Kolejne płaszczyzny kryształu oddzielone są dużymi odległościami i monowalencyjnymi kationami, które nie mogą tworzyć wiązań wodorowych. Merinov zaproponował w 1996 roku model przewodnictwa, postulując tworzenie

„dodatkowych” wiązań wodorowych angażujących atomy tlenu należące do grup  $XO_4$  sąsiednich warstw znajdujące się pomiędzy warstwami [32]. Na rysunku poniżej linią przerywaną zaznaczono wiązania wodorowe w płaszczyźnie  $ab$ , natomiast liniami kropkowanymi oznaczono możliwe „dodatkowe” wiązania. Trójkąty reprezentują tetraedry  $XO_4$ , a kółka kationy.



Rys. 4.1 Dodatkowe wiązania wodorowe prostopadłe do płaszczyzny dobrego przewodzenia postulowane przez Merinova dla rodziny kryształów  $M_3H(XO_4)_2$  [32].

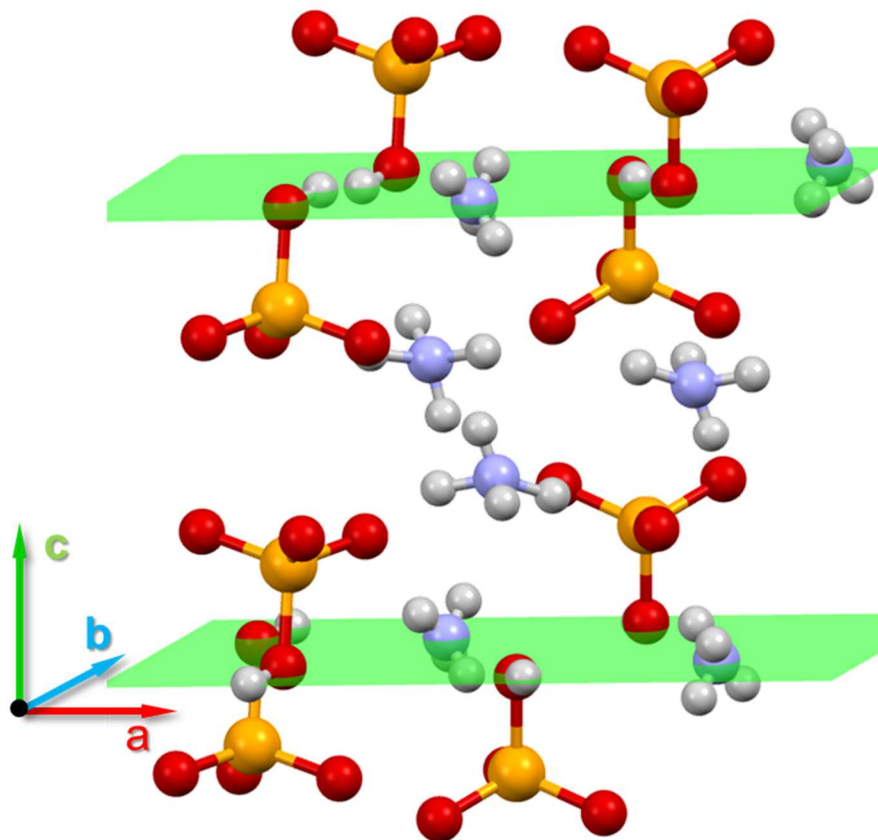
W modelu Merinova wiązania wodorowe  $XO-H\cdots OX$  pomiędzy tetraedrami z różnych warstw musiałyby mieć długość około 4 Å. Trudno, więc jednoznacznie określić, czy jest to wiązanie wodorowe, czy tylko ścieżka dyfuzji protonów. Celem prowadzenia badań nad kryształem  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  jest poznanie zjawiska transportu protonu, ze szczególnym uwzględnieniem kierunku prostopadłego do płaszczyzn dobrego przewodzenia.

Pierwsze doniesienie literaturowe dla kryształu  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  pochodzi z roku 1904 [54], gdzie opisana jest procedura hodowli kryształu oraz właściwości optyczne. Dopiero odkrycie w latach siedemdziesiątych uporządkowania ferroelektrycznego poniżej temperatury 181 K [55] rozpoczęło intensywne zainteresowanie i pracę nad tym materiałem. W pierwszym okresie badania skupiały się głównie na przejściu ferroelektrycznym w niskich temperaturach [55]. Pokazano, że deuteracja kryształu  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  w 80% podwyższa temperaturę przejścia ferroelektrycznego do 215 K [56] oraz, że przesunięcie temperatury przemiany fazowej w stronę wyższych temperatur następuje w wyniku działania ciśnienia hydrostatycznego [57]. Właściwości superprotonowe zostały po raz pierwszy pokazane w pracach pod koniec lat 90 [58] [59]. Za pomocą badań spektroskopii impedancyjnej

wykazano dużą anizotropię przewodnictwa w zależności od kierunku krystalograficznego oraz stwierdzono obecność dwóch faz superprotonowych różniących się energią aktywacji.

#### 4.1.1 Struktura $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$

$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  należy do grupy kryształów o stechiometrii  $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ . Cechą charakterystyczną tej grupy materiałów jest budowa warstwowa o bardzo dużej anizotropii przewodnictwa elektrycznego. Stosunek liczby kwasowych protonów do liczby tetraedrów  $\text{SeO}_4$  wynoszący 0.5, powoduje, że grupy te połączone są wiązaniami wodorowymi w izolowane dimery w płaszczyźnie 001, tworząc 0-wymiarową sieć wiązań wodorowych, a stosunek obsadzeń równo-energetycznych położeń protonu do liczby wodorów wynikającej ze stechiometrii kryształu wynosi 1/3. Kationy  $\text{NH}_4$  zajmują trzy nierównoważnie strukturalnie położenia, przy czym jedna grupa amonowa leży w płaszczyźnie dobrego przewodzenia, natomiast dwie pozostałe znajdują się pomiędzy płaszczyznami. Ponieważ tylko jeden tlen z grupy  $\text{SeO}_4$  zaangażowany jest w wiązanie wodorowe  $\text{SeO}_4\text{-H}\cdots\text{SeO}_4$ , pozostałe mają możliwość tworzenia długich wiązań wodorowych z kationami  $\text{NH}_4$  [60].



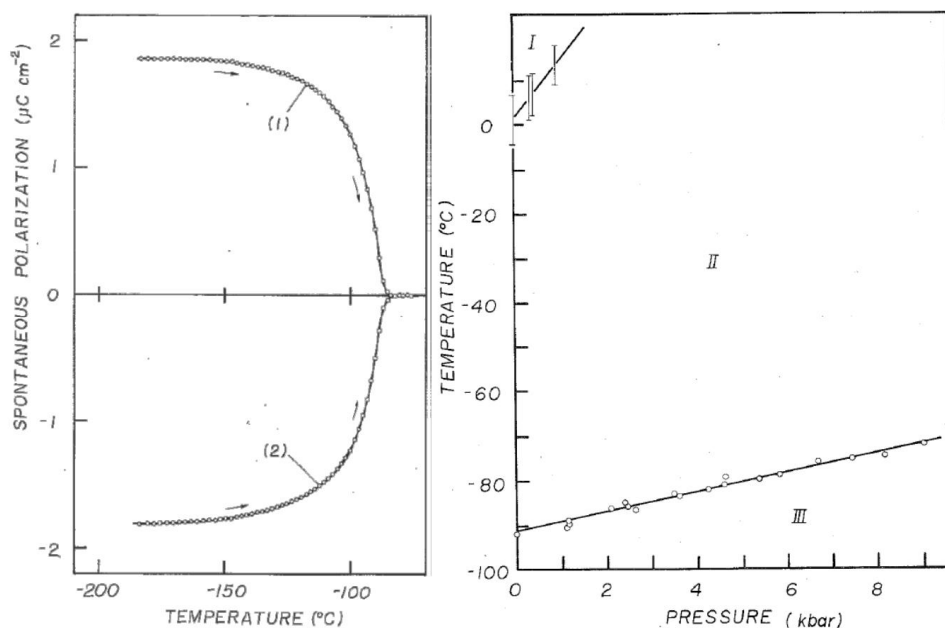
Rys. 4.2 Struktura kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ .

Siarczany i seleniany amonowe w porównaniu do odpowiedników posiadających jony alkaliczne posiadają większą ilość faz.  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  wykazuje 5 przejść fazowych [61] [10]. Poczynając od najwyższych temperatur poniżej temperatury topnienia (ok. 500 K) występuje faza superprotonowa I.  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  w tej fazie krystalizuje w układzie trygonalnym o grupie przestrzennej  $R\bar{3}m$  [62], z inwersyjną, trójkrotną osią obrotu oraz płaszczyzną symetrii. W temperaturze 328 K, na granicy fazowej I-II, kryształ traci płaszczyznę symetrii, a grupa przestrzenna zmienia się na  $R\bar{3}$  [62]. Zarówno faza I i II wykazują właściwości superprotonowe, związane z dynamicznie nieuporządkowaną siecią wiązań wodorowych w płaszczyźnie *ab*. Dodatkowa płaszczyzna symetrii dla fazy I dopuszcza istnienie dwóch równoważnych położeń protonu w wiązaniu wodorowym i prawdopodobieństwo obsadzenia każdego położenia dla tej fazy wynosi 1/6, podczas gdy w fazie II prawdopodobieństwo obsadzeń wynosi 1/3. Różnica ta przekłada się bezpośrednio na proces transportu protonu i jego energię aktywacji, która wynosi odpowiednio 0.33 eV dla fazy I oraz 0.47 eV dla fazy II [63]. Przy ciśnieniu atmosferycznym, poniżej temperatury przemiany superjonowej  $T_s=302$  K, istnieje ferroelastyczna faza III o trójskośnej symetrii  $P\bar{1}$  [64]. Faza ta nie występuje w żadnym z pozostałych kryształów grupy  $M_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$  nawet w izostrukturnym kryształcie  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  z anionem siarkowym. Faza III jest szczególnie interesująca, ponieważ ma bardzo niską symetrię zawierającą tylko inwersyjny środek symetrii i występuje tylko w wąskim zakresie temperaturowym pomiędzy 275, a 302 K. Warto podkreślić, że fazie IV, występującej poniżej temperatury 302 K, przypisano grupę przestrzenną  $C2/c$ , co odpowiada układowi jednoskośnemu o wyższej symetrii. Obniżenie symetrii wraz z podniesieniem temperatury nie jest częstym zjawiskiem spotykanym w krystalografii. Badania prowadzone w świetle spolaryzowanym wykazały, że faza IV także wykazuje właściwości ferroelastyczne [65].

W temperaturze 181 K występuje przemiana IV→V do fazy ferroelektrycznej, której towarzyszy duża anomalia przenikalności dielektrycznej typu  $\lambda$  wynikająca z charakteru przemiany. Na podstawie badań strukturalnych zaproponowano mechanizm przemiany i wyjaśniono pochodzenie stanu ferroelektrycznego [66]. W miarę obniżania temperatury grupy  $\text{SeO}_4$  w dimerze ulegają ciągłemu obrotowi. W temperaturze przemiany fazowej jego długość osiąga wartość krytyczną, a bariera potencjału między położeniami protonu staje się na tyle wysoka, że proton zostaje zlokalizowany w jednej jamie potencjału przy grupie  $\text{SeO}_4$ . Dimer zyskuje moment dipolowy, a cały kryształ właściwości ferroelektryczne. Inaczej mówiąc, uporządkowanie protonów w wiązaniu wodorowym jest skutkiem uporządkowania grup

selenowych [67]. Możliwość lokalizowania protonu w wiązaniu wodorowym oznacza zanik osi dwukrotnej w dimerze, dlatego do fazy V przypisano grupę przestrzenną  $Cc$  w jednoskośnym układzie krystalograficznym [68].

Wpływ ciśnienia na ferroelektryczną przemianę fazową w kryształach  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  badał Gesi [55]. Autor wyznaczył ciśnieniowo-temperaturowy diagram fazowy w zakresie temperatur od 170 do 290 K oraz ciśnień do 1 GPa i były to jedyne wyniki ciśnieniowe dla tego kryształu.



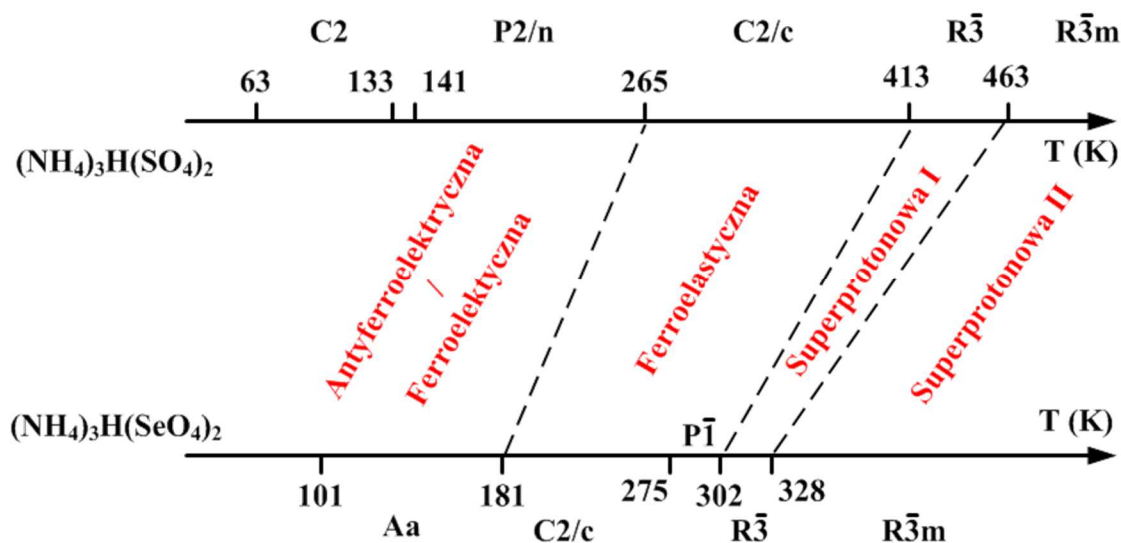
Rys. 4.3 Zanik ferroelektryczności w kryształach  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  oraz temperaturowo-ciśnieniowy diagram fazowy [69].

Przytoczone powyżej wykresy pochodzą bezpośrednio z oryginalnej pracy Gesiego, i na podstawie późniejszych badań tego kryształu prowadzonych przy ciśnieniu atmosferycznym zmieniona została notacja faz na wykresie Gesiego z III, II, I odpowiednio na V, IV oraz III. Prezentowany diagram fazowy został wyznaczony na podstawie zmiany wartości przenikalności dielektrycznej  $\epsilon$  mierzonej w kierunku krystalograficznym  $c$  przy różnych wartościach ciśnienia hydrostatycznego. Ciśnienie podwyższa temperaturę przemiany do fazy ferroelektrycznej V. Na Rys. 4.3 powyżej temperatury 273 K zaobserwować można gwałtowne zanikanie fazy III przy niewielkim ciśnieniu hydrostatycznym.

Prezentowane powyżej wyniki Gesiego nie zawierają także fazy pojawiającej się w niższych temperaturach. W temperaturowej zależności widm EPR widoczna jest skokowa zmiana rozczepienia nadsubtelnego w okolicach temperatury 101 K, co sugeruje przemianę fazową. Przemiana ta nie jest widoczna w badaniach przenikalności dielektrycznej  $\epsilon'$ , natomiast

w spektroskopii ramanowskiej i podczerwieni widoczne są dodatkowe linie świadczące o wyższym uporządkowaniu grup amonowych.

W wyniku zastąpienia kwasu selenowego kwasem siarkowym w procesie syntezy otrzymujemy izostrukuralny kryształ  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . W kryształach tych istnieje większa ilość faz. Sekwencja występowania poszczególnych faz jest taka sama jak w przypadku kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  z wyjątkiem braku w sekwencji trójoskowej fazy III o grupie przestrzennej  $P\bar{1}$ . Temperaturowe przejścia fazowe są przesunięte w stronę wyższych temperatur. Kryształ zawierający reszty kwasu siarkowego jest lepiej przebadany i dostępna jest obszerna baza literaturowa dotycząca jego właściwości fizyko-chemicznych. Biorąc pod uwagę izomorfizm tych dwóch kryształów przy interpretacji zawartych w mojej pracy doktorskiej wyników badań dla  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  wykorzystano niektóre rezultaty badań kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  dostępne w literaturze. Szczególnie wartościowe okazały się pomiary neutronograficzne w funkcji temperatury [24] wykonane w dużym zakresie temperatur oraz badania NMR przeprowadzone na jądrami  $\text{H}^1$  oraz  $\text{N}^{14}$  [70].

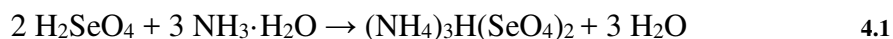


Rys. 4.4 Podobieństwo izostrukuralnych kryształów  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  i  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ .

#### 4.1.2 Preparatyka kryształów do badań metodą spektroskopii impedancyjnej.

Kryształy  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  użyte w moich badaniach zostały wyhodowane w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN. Syntezę materiału przeprowadził dr. A. Pawłowski, który posiada

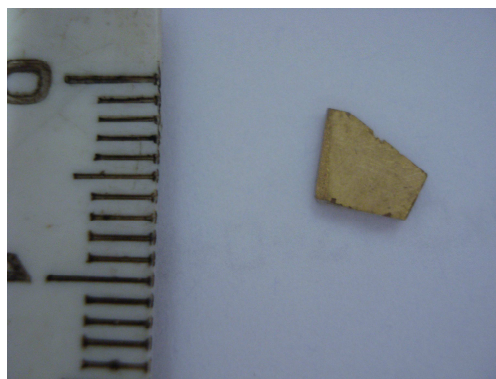
wieloletnie doświadczenie w hodowli kryształów kwasów stałych. Kryształy wyhodowano w temperaturze pokojowej poprzez wolne odparowanie nasyconych roztworów kwasu selenowego oraz wody amoniakalnej w odpowiednim stosunku molowym. Synteza materiału postępowiała według poniższej reakcji chemicznej:



Niewielkie krystality o najlepiej rozwiniętych krawędziach zostały starannie wyselekcjonowane do dalszego rozrostu. Ze względu na znaczną anizotropię tempa wzrostu, uzyskiwano przezroczyste kryształy w postaci płytek pseudo-sześciennych, mające dominujące powierzchnie (001). Kryształy wybrane do badań metodą spektroskopii impedancyjnej miały długość i szerokość rzędu kilku milimetrów, natomiast ich grubość nie przekraczała 1 mm. Ponieważ badania wykonano w kierunku *c* kryształu, prostopadle do płaszczyzny (001), nie było potrzeby orientowania próbek za pomocą goniometru. Powierzchnie kryształu zostały spolerowane w celu usunięcia niewykształconych warstw. Kryształy  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  są higroskopijne i przy wilgotności 80% rozpuszczają się, dlatego przechowywane były w eksykatorze, natomiast badania dielektryczne prowadzone przy ciśnieniu atmosferycznym przeprowadzane były w helowej atmosferze ochronnej w szczelnej komorze pomiarowej.

Na próbki wybrane do badań przewodnictwa naporowano złote elektrody. Następnie kryształ umieszczony był pomiędzy połączanymi okładkami kondensatora. Takie rozwiązanie umożliwiło zbieranie ładunku z całej powierzchni pomiarowej próbki.

Kryształ miał nieregularny kształt, więc powierzchnię, na które naniesiono elektrody wyznaczono przy pomocy zdjęcia fotograficznego oraz programu komputerowego „*Digimizer*”, natomiast grubość zmierzono śrubą mikrometryczną z dokładnością do 0.05 mm.



Rys. 4.5 Zdjęcie kryształu wybranego do badań spektroskopii impedancyjnej.



### 4.1.3 Ścieżka transportu protonu w kierunku krystalograficznym $c$

Jak było wspomniane na początku rozdziału 5 kryształ TAHSe posiada skomplikowaną sieć wiązań wodorowych różnego typu (niesymetryczne  $N \cdots H - O$  oraz symetryczne  $O \cdots H - O$ ) i różnej długości, co wpływa na siłę wiązania: (silne, średnie oraz słabe). Ponadto jony  $NH_4^+$  oraz  $SeO_4^-$  uczestniczące w tworzeniu wiązań mają różne stopnie swobody. Wyznaczenie w takim przypadku efektywnej ścieżki transportu wymaga bardzo precyzyjnych pomiarów. Mechanizm transportu w płaszczyźnie dobrego przewodzenia jest dobrze poznany i nie będzie analizowany w tym rozdziale, natomiast bardziej interesujący jest przypadek w kierunku prostopadłym. Sugerowany przez Merinova [32] mechanizm tworzenia długich wiązań wodorowych między tetraedrami  $XO_4$ , pochodzących z różnych warstw nie uwzględnia możliwości tworzenia wiązań wodorowych z jonami położonymi pomiędzy warstwami.

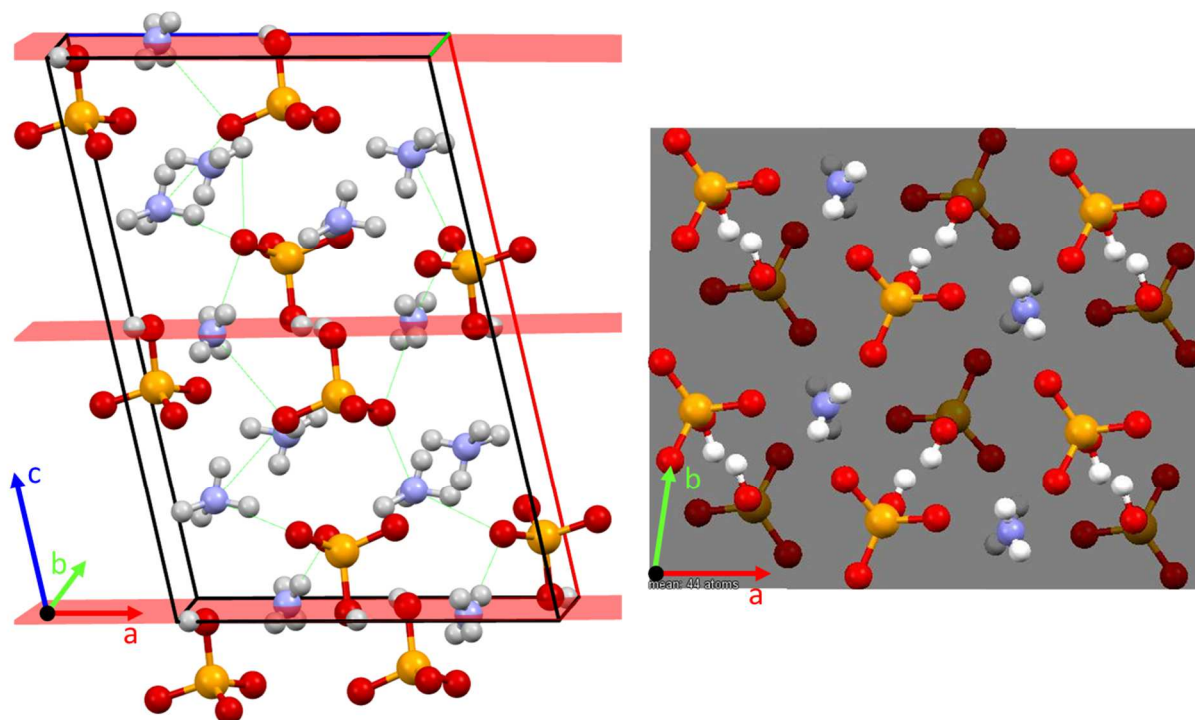
W przeciwieństwie do kationów mono-atomowych, jony  $NH_4$  mogą tworzyć takie wiązania, co zostało potwierdzone w pracy [71] dla kryształu  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ . Dla fazy ferroelastycznej II o grupie przestrzennej  $C2/c$ , będącej odpowiednikiem fazy IV w badanym kryształ selenowym (patrz Rys. 4.4) długość wiązania  $N(2) \cdots H - O$  jest z zakresu od 3 do  $3.1 \text{ \AA}$  i jest to wiązanie silnie niesymetryczne. Proton znajduje się bliżej atomu azotu, a odległość od najbliższego atomu tlenu wynosi od  $2.3$  do  $2.7 \text{ \AA}$ . Dla faz występujących w niższych temperaturach rozpiętość długości jest znacznie większa i wynosi od  $2.8$  do  $3.3 \text{ \AA}$  oraz  $1.9$  do  $2.8 \text{ \AA}$  odpowiednio dla odległości  $N \cdots O$  oraz  $O \cdots H$ , a wiązanie pozostaje silnie asymetryczne. Ponieważ wiązania te są długie, zatem są one bardzo podatne na zerwanie, a ponadto istnieje możliwość tworzenia się wiązań bifurkacyjnych między jonami  $NH_4^+$  z dwoma tlenami z anionów  $SeO_4$ , co dodatkowo osłabia wiązania.

Z badań  $H^1$  NMR dla kryształu TAHSe wiadomo, że grupy  $NH_4$  ulegają jednowymiarowej reorientacji względem osi  $Z$  [72], a badania rezonansu jądrowego przeprowadzone dla kryształu TAHS pokazują, że następuje wymiana pomiędzy protonami kwasowymi, a amonowymi [73] [74]. Ponadto, nieuporządkowanie kwasowych protonów w płaszczyźnie maksymalnego przewodzenia jest rezultatem libracji grup  $SeO_4$ , z którymi atom tlenu jest związany poprzez dwujamowy potencjał w wiązaniu  $O - H \cdots O$ , co wymusza kolektywny transport ładunku. W jednym wiązaniu nie może znaleźć się drugi, dodatkowy proton, dlatego wybijany jest z płaszczyzny i może stworzyć wiązanie  $N(1) \cdots H - O$  (z jonom amonowym znajdującym się w płaszczyźnie). Udział obu grup amonowych w procesie transportu wzdłuż osi  $c$  kryształu postulował Sohn na podstawie badań neutronograficznych

izomorficznego kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)$  [75,76]. Stabilność poszczególnych faz jest, zatem zdeterminowana poprzez siłę sieci wiązań wodorowych utworzonych przez kationy  $\text{NH}_4^+$ , jak i poprzez możliwość reorientacji grup  $\text{SeO}_4^-$  i  $\text{NH}_4^+$ . Konsekwencją tej delikatnej równowagi jest występowanie aż siedmiu różnych faz w kryształach TAHS oraz sześciu dla TAHSe, gdzie dla pozostałych reprezentantów rodziny  $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$  występują dwie bądź trzy fazy. Modyfikacja geometrii wiązań wodorowych oraz dynamika poszczególnych komponentów struktury będzie, zatem pełniła kluczową rolę w przemianach fazowych.

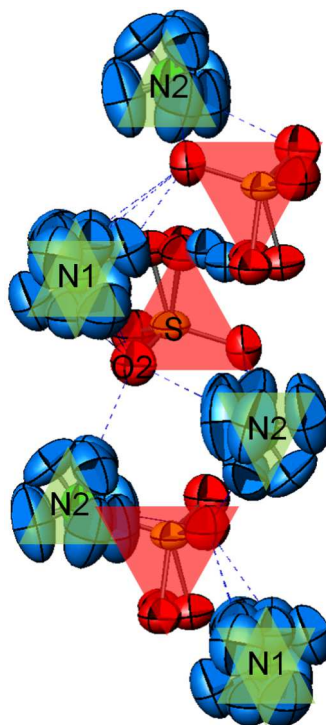
Zaproponowana ścieżka transportu protonu w kierunku osi  $c$  kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ , przebiegająca prostopadle do płaszczyzn maksymalnego przewodzenia została przedstawiona na Rys. 4.6. W transporcie protonów partycypują obie, nierównoważne grupy amonowe oraz tleny z tetraedrów  $\text{SeO}_4$  znajdujące się poza płaszczyznami. Zieloną przerywaną linią zaznaczono krótko-żyjące wiązania wodorowe  $\text{N} \cdots \text{H} - \text{O}$ , które stanowią jednowymiarową ścieżkę transportu.

W płaszczyźnie dobrego przewodzenia (001) leżą grupy  $\text{SeO}_4$  połączone wiązaniami wodorowymi  $\text{O}(1) - \text{H} - \text{O}(1)$  w dwuwymiarową, pseudo-sześciokątną sieć, przy czym tlenowe wierzchołki  $\text{O}(1)$  leżą naprzemiennie nieznacznie powyżej i poniżej płaszczyzny w odniesieniu do kierunku osi  $c$ . Pośrodku sześciokątnego pierścienia wiązań  $\text{O}(1) - \text{H} - \text{O}(1)$  znajduje się grupa amonowa  $\text{N}(1)\text{H}_4$ . Sieć wiązań wodorowych w płaszczyźnie (001), która wykazuje wartość przewodnictwa około 20 razy wyższą w stosunku do kierunku prostopadłego, stanowi (z punktu widzenia przewodnictwa w kierunku osi  $c$ ) rezerwar swobodnych protonów. Sohn w pracy doktorskiej [24] dotyczącej neutronografii kryształu TAHS pokazuje mapy gęstości jądrowej, które wskazują na możliwość dyfuzji protonów pomiędzy grupą  $\text{N}(1)\text{H}_4$ , a wiązaniami wodorowymi  $\text{O}(1) - \text{H} - \text{O}(1)$ . Długość wiązania wodorowego z tlenami wynosi  $2.26 \text{ \AA}$ , natomiast odległość między  $\text{H}(1)$  a jodem amonowym równa jest  $2.27 \text{ \AA}$ . Możliwość partycypowania grupy  $\text{NH}_4$  w procesie transportu rozważał także Merinov dla kryształów mieszanych [77]. Przykładane zewnętrzne pole elektryczne o napięciu 1 V jest zdecydowanie za niskie, by wyrwać protony z płaszczyzny, a jedynie ukierunkowuje przepływ ładunku.



Rys. 4.6 Struktura kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . Zieloną linią zaznaczono ścieżkę transportu protonu w kierunku krystalograficznym  $[001]$ .

Aby przepływ ładunku był efektywny grupa amonowa  $\text{N}(2)\text{H}_4$  musi ulegać reorientacji, a częstotliwość tych reorientacji musi być skorelowana z częstotliwością tworzenia wiązań wodorowych. Jak pokazał Sohn, w fazach superprotonowych o symetrii  $\text{R}\bar{3}$  oraz  $\text{R}\bar{3}\text{m}$ , położenie grup amonowych jest rozporządkowane z prawdopodobieństwem 50% [24]. Tetraedry tlenowe połączone są ze sobą poprzez wiązania wodorowe  $\text{N}(2) \cdots \text{H} - \text{O}(2)$  współdzieląc ten sam atom tlenu  $\text{O}(2)$ . Sohn dzięki badaniom neutronograficznym (czułym na lekkie atomy) z dużą precyzją określił pozycję, którą zajmują protony, dostarczając przy tym wiele cennych informacji o wiązaniach wodorowych w izomorficznym kryształach TAHS. Widząc wiele podobieństw między kryształami TAHS i TAHSe, informacje o geometrii wiązań w TAHS użyte będą przy analizie wyników badań dla kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ .



Rys. 4.7 Rotacja grup  $\text{NH}_4$  w kryształach  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . Wyniki pochodzą z badań neutronograficznych [24].

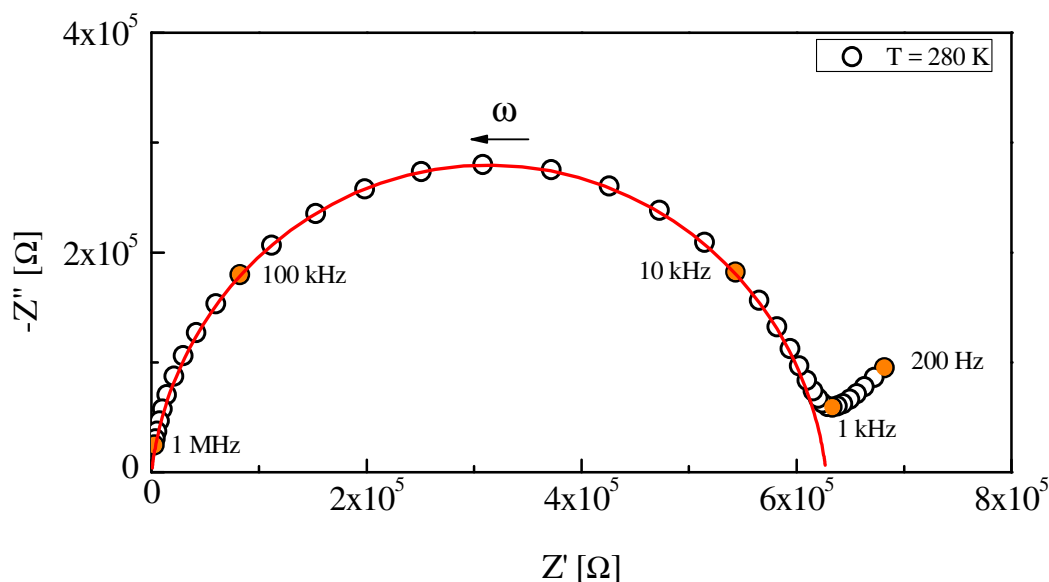
#### 4.1.4 Analiza transportu elektrycznego w kryształach $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ przy ciśnieniu atmosferycznym

Badania przewodnictwa elektrycznego kryształów  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  zostały wykonane przy użyciu analizatora impedancji *HP 4284A* firmy *Hewlett-Packard* w zakresie częstotliwości od 200 Hz do 1 MHz i temperatur w zakresie od 77 do 350 K dla fazy ferroelastycznej IV, ferroelastycznej III, superjonowej II oraz superjonowej I. Pomiarzy były przeprowadzone wzdłuż osi krytalograficznej *c*, prostopadle do płaszczyzn, w których w fazach superjonowych występuje dynamicznie nieuporządkowana sieć wiązań wodorowych.

Topnienie kryształu zachodzi w temperaturze około 500 K, znacznie wyższej od najwyższej temperatury stosowanej w eksperymencie, dlatego możliwe było wykonanie kilku cykli grzania i chłodzenia na pojedynczym monokryształach.

Przykładowa odpowiedź impedancyjna próbki zmierzona w temperaturze 280 K przedstawiona na płaszczyźnie zespolonej  $Z''/Z'$  pokazana jest na rysunku 6.6. Wykres Nyquista składa się z pojedynczego półokręgu o znikomym spłaszczeniu oraz ostrogi, która widoczna jest w zakresie niskich częstotliwości. Półokrąg związany jest z odpowiedzią próbki, a jej kształt sugeruje, że w kryształach mamy tylko jeden mechanizm transportu. Ostroga, która pojawia się

w zakresie niskich częstotliwości reprezentuje zjawisko przyelektrodowe. W zbyt niskich częstotliwościach protony mają wystarczająco dużo czasu, aby przemieścić się do granic próbki, gdzie gromadzą się i powstaje pasywna podwójna warstwa przyelektrodowa. Występowanie takiej ostrogi jest charakterystyczne dla przewodnictwa jonowego.



Rys. 4.8 Wykres Nyquista dla kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  w temperaturze 280 K. Czerwona linia przedstawia dopasowanie do punktów pomiarowych.

Układ zastępczy dla próbki umieszczonej między okładkami kondensatora wykazującej taką odpowiedź można przybliżyć układem RC składającym się z szeregowo połączonym rezystora i kondensatora. Półokrąg widoczny na Rys. 4.8 wydaje się być w pełni Debye'owski, pomimo to do analizy numerycznej zastosowano model zawierający poprawkę uwzględniającą rozkład czasów relaksacji. Dopasowanie do danych eksperymentalnych obu składowych impedancji zespolonej  $Z^* = Z' - iZ''$  otrzymujemy posługując się wzorem:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1+(i\omega RC)^{1-\alpha}} \quad 4.2$$

Wartości oporu  $R$ , pojemności  $C$  oraz współczynnika  $\alpha$  otrzymuje się jako parametry dopasowania. W celu wyeliminowania efektu przyelektrodowego do wyznaczenia parametrów dopasowania brano pod uwagę zakres częstotliwości odcięty do 5 kHz. Właściwości elektryczne próbki są zależne od warunków termodynamicznych, dlatego obcięcie pasożytniczego wkładu warstwy przyelektrodowej jest sprawą indywidualną każdego pomiaru.

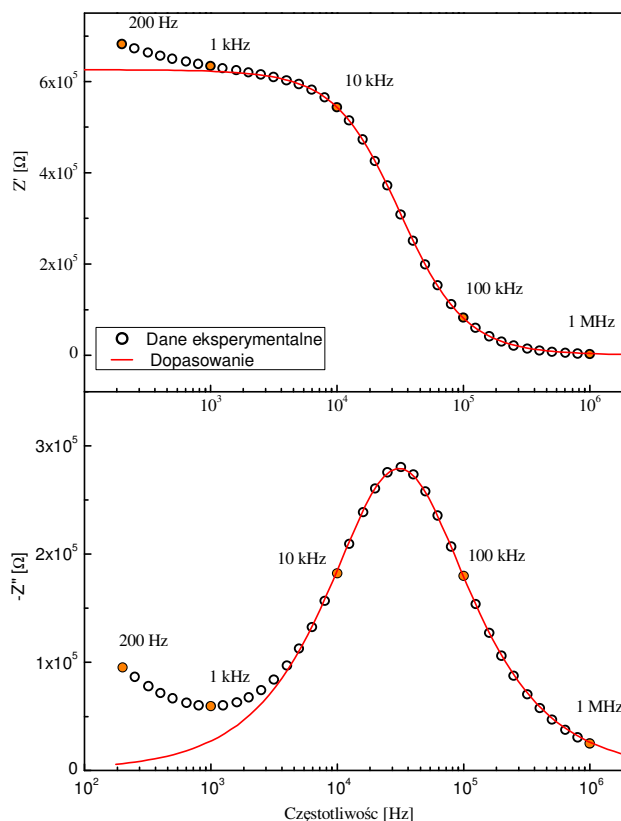
Funkcja impedancji jest funkcją zespoloną, więc do przeprowadzenia procedury fitowania należy ją rozłożyć osobno na składową rzeczywistą  $Z'(\omega)$  oraz urojoną  $Z''(\omega)$ , odpowiednio, jako [78]:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega) = \begin{cases} Z'(\omega) = \frac{R [1 + (\omega RC)^{1-\alpha} \sin(\frac{\pi}{2} \alpha)]}{1 + 2(\omega RC)^{1-\alpha} \sin(\frac{\pi}{2} \alpha) + (\omega RC)^{2(1-\alpha)}} \\ Z''(\omega) = -\frac{R (\omega RC)^{1-\alpha} \cos(\frac{\pi}{2} \alpha)}{1 + 2(\omega RC)^{1-\alpha} \sin(\frac{\pi}{2} \alpha) + (\omega RC)^{2(1-\alpha)}} \end{cases}$$

4.3

Krzywe dopasowania dla poszczególnych składowych dla temperatury 280 K przedstawiono na Rys. 4.9. Pasożytniczy efekt przyelektrodowy widoczny w zakresie niskich częstotliwości jest wyraźnie widoczny na wszystkich krzywych i dość łatwy do wyeliminowania.

Złożenie części rzeczywistej i urojonej impedancji dla tych samych częstotliwości umożliwia wyrysowanie półokręgu na wykresie Nyquista. Wynik takiego dopasowania przedstawiono czerwoną linią ciągłą na Rys. 4.8.



Rys. 4.9 Rzeczywista i urojona część impedancji wraz z dopasowaniem.

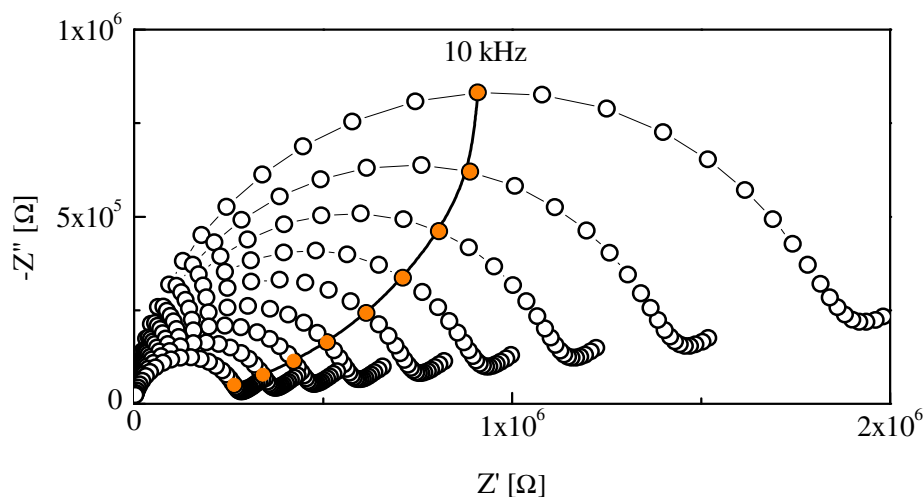
Model Cole-Cole zakłada symetryczny rozkład czasów relaksacji, co pozwala w łatwy sposób ekstrapolować krzywe dyspersji i absorpcji do wysokich i niskich częstotliwości, nawet przy niepełnej ilości punktów eksperymentalnych. Ponieważ badane materiały są próbkami monokrystalicznymi, stosowanie modelu, który zakłada, że dipole elektryczne mają podobną budowę i otoczenie wydaje się w pełni uzasadnione i nie ma potrzeby używania bardziej złożonych modeli.

Opór próbki  $R$  wyznacza się z punktu przecięcia półokręgu na wykresie Nyquista -  $Z''(Z')$  z osią rzeczywistą  $Z'$ . Tak wyznaczony opór dla monokryształów jest wielkością makroskopową całej próbki. Znikoma wartość parametru  $\alpha$  wskazuje na niewielki rozkład czasów relaksacji, co może sugerować znikomą ilość defektów i dużą czystość kryształu. Przewodnictwo stałoprądowe opisane jest wzorem:

$$\sigma_{dc} = \frac{1}{R} \frac{d}{S} \quad 4.4$$

gdzie  $R$  oznacza opór stałoprądowy,  $d$  grubość próbki, a  $S$  powierzchnię elektrod. Wartość przewodnictwa stałoprądowego dla kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  w temperaturze 280 K wynosi  $\sigma_{dc} = 1,15 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ .

Opór elektryczny przewodników jonowych maleje ze wzrostem temperatury, co na wykresach Nyquist'a widoczne jest, jako malejące półokręgi, zmierzające w stronę początku układu współrzędnych. Zmiana temperatury ma także wpływ na okno częstotliwości dla naszego eksperymentu. Na rysunku poniżej przedstawiono zależność  $-Z''(Z')$  dla zakresu temperatur od 274 K (największy półokrąg) do 290 K (najmniejszy półokrąg) wraz z oznaczeniem pomiaru przy częstotliwości 10 kHz. Rysunek pokazuje zmianę okna częstotliwości odpowiedzi impedancyjnej próbki wraz ze zmianą temperatury. Dla temperatury 290 K częstotliwość 10 kHz reprezentuje wartość rezystancji zbliżoną do oporu stałoprądowego, natomiast w temperaturze 274 K częstotliwość ta nie odpowiada nawet połowie tej wartości. Podkreślić należy, że wszystko odbywa się na przestrzeni zaledwie 16 K oraz wewnątrz jednej fazy, gdzie nie występuje skokowa zmiana wartości przewodnictwa.

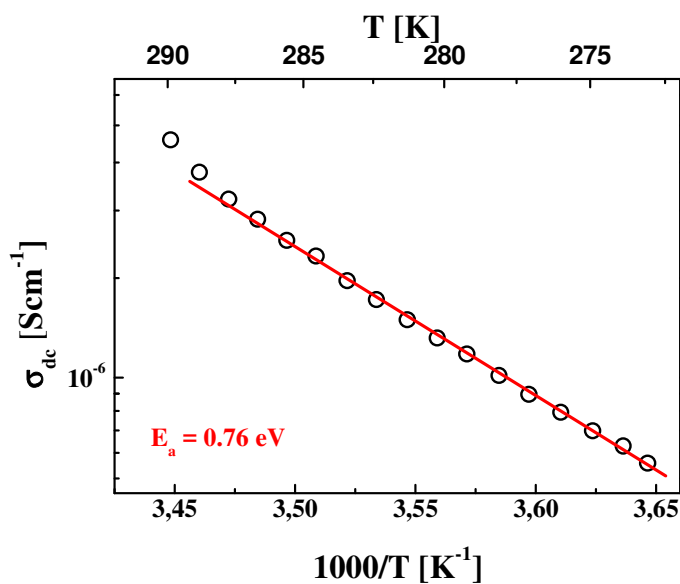


Rys. 4.10 Wpływ temperatury na przesunięcie okna częstotliwości w odpowiedzi impedancyjnej próbki.

Wymusza to prowadzenie badań w jak najszerszym przedziale częstotliwości. Należy też mieć na uwadze czas trwania pomiaru (pomiar z częstotliwością 0.1 Hz trwa 10 s) oraz proces dysocjacji elektrolitycznej w pomiarach przy zbyt małej częstotliwości. Jak wspomiano w rozdziale 1 przewodnictwo w kryształach jonowych aktywowane jest termicznie, i jest dobrze opisane relacją Arrheniusa:

$$\sigma(T) = \sigma_o \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right) \quad 4.5$$

Zależność przewodnictwa w funkcji temperatury przedstawiona we współrzędnych Arrheniusa jest linią prostą o nachyleniu proporcjonalnym do energii procesu.

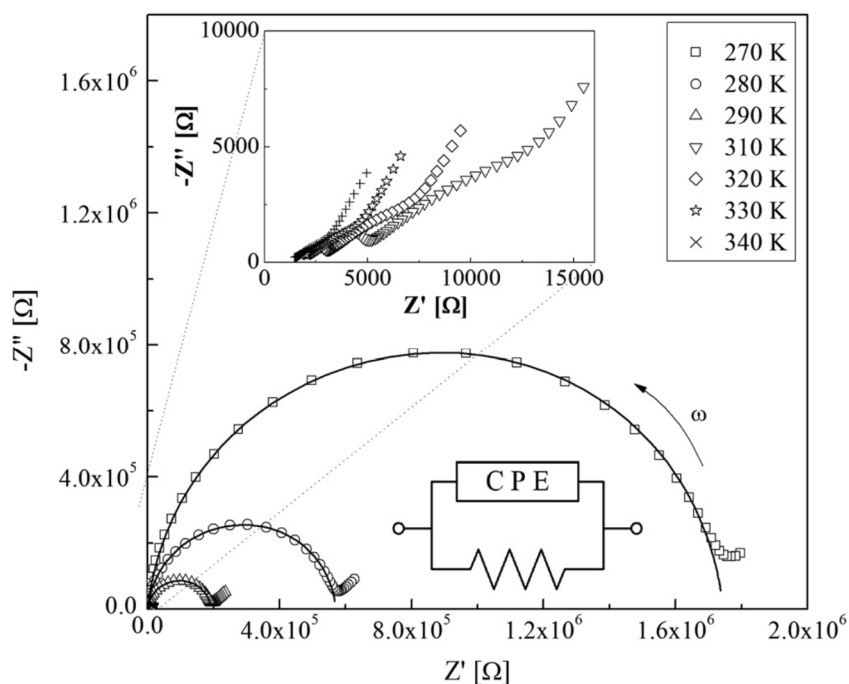


Rys. 4.11 Wykres Arrheniusa dla przewodnictwa stałoprądowego w przedziale temperatur 270 - 290 K.



Rys. 4.11 przedstawia zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury dla fazy III kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . Oszacowana z nachylenia krzywej wielkość energii aktywacji wynosi  $E_a = 0.76$  eV co jest zgodne z danymi literaturowymi [58] [56]. Odstępstwo temperaturowej charakterystyki przewodnictwa stałoprądowego od liniowej zależności (widoczne w pobliżu temperatury 290 K) spowodowane jest zbliżaniem się do temperatury przemiany z fazy III do fazy superjonowej II, która dla tego kryształu wynosi  $T_s = 299$  K.

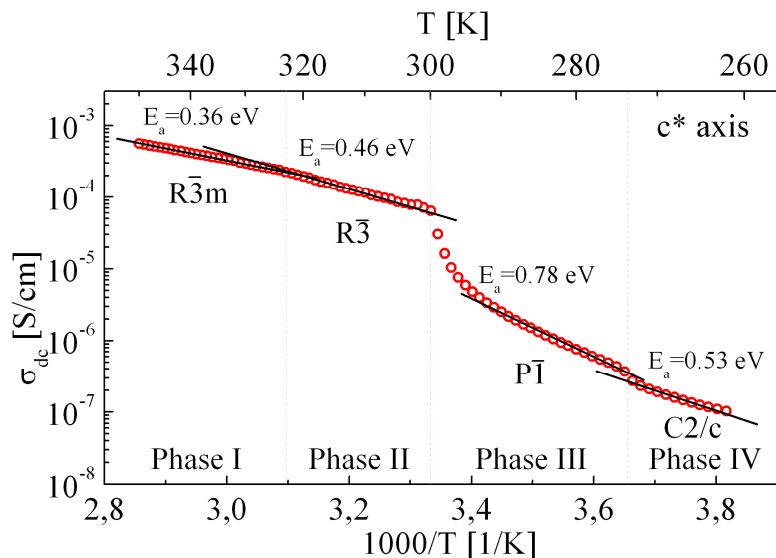
Dla dużych wartości przewodnictwa jonowego, w fazach superprotonowych zakres częstotliwości użytego analizatora impedancji był niewystarczający do wyznaczenia pełnego półokręgu Nyquista. Wartość przewodnictwa stałoprądowego oszacowana była z załamania przy ostrodze odpowiadającej zjawisku przeelektrodowemu. Na Rys. 4.12 przedstawione zostały widma impedancyjne dla faz o niskiej wartości przewodnictwa (IV, III) oraz faz superjonowych (II i I) kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . Widma Nyquist'a dla faz niskotemperaturowych widoczne są, jako malejące z temperaturą półokręgi, zmierzające w stronę początku układu współrzędnych. Przy przemianie do fazy superprotonowej II, której towarzyszy skok przewodnictwa, widoczna jest wyraźna zmiana charakteru widma.



Rys. 4.12 Wykresy Nyquista dla  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  w różnych fazach. Fazy superprotonowe prezentowane są w insercie [63].

Zależność przewodnictwa stałoprądowego od odwrotności temperatury (wykres Arrheniusa) w kierunku osi  $c$  kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  przedstawia Rys. 4.13. Dla każdej fazy zostały obliczone (na podstawie wzoru Arrheniusa – równanie 2.2) wartości energii aktywacji.

Porównanie ich z danymi literaturowymi zostało przedstawione w Tabeli 4.1. Wartości energii aktywacji oraz zakres występowania faz wykazują zgodność z wcześniejszymi doniesieniami



literaturowymi

Rys. 4.13 Wykres Arrheniusa dla  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  z wyznaczonymi energiami aktywacji dla różnych faz.

Tabela 4.1 Energia aktywacji dla poszczególnych faz w kryształach  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ .

Faza				Referencje
I	II	III	IV	
0.36	0.46	0.78	0.53	Wyniki własne
0.15	0.15	0.66	...	[79]
0.40	0.48	0.81	...	[58]
0.32*	0.49*	0.83*	...	[56]

\* Wartość energii aktywacji dla  $(\text{ND}_4)_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$

Widoczna różnica między wartościami energii aktywacji uzyskanymi z badań własnych, a wynikami Furukawy [79] wynika z zastosowania przez niego logarytmu dziesiętnego w równaniu Arrheniusa. Wartość przewodnictwa stałoprądowego na poziomie  $10^{-2}$  S/cm, niska energia aktywacji oraz przemiana do fazy superjonowej w okolicach temperatury pokojowej są właściwościami pożądanymi z punktu widzenia aplikacji w ogniwach paliwowych.

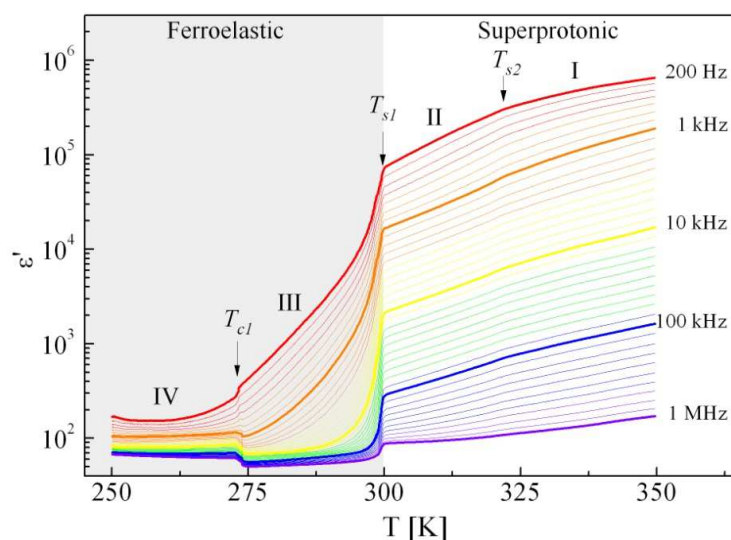
Ponieważ na Rys. 4.13 temperatura przemiany fazowej widoczna jest tylko, jako niewielki skok przewodnictwa, a energie aktywacji w fazie IV oraz III są zbliżone do siebie, to do wyznaczania dokładnej wartości temperatury przemiany fazowej zastosowano badania przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury. Pomiary wykonano w zakresie dostępnych częstotliwości tzn. od 200 Hz do 1 MHz. Wynik pomiarów w formie graficznej

przedstawiony jest na Rys. 6.14.

Przenikalność dielektryczna fazy IV (poniżej  $T_{c1} = 273$  K) i obu faz superjonowych (powyżej temperatury przemiany  $T_{s1} = 299$  K) jest słabo zależna od częstotliwości, natomiast faza ferroelastyczna III wykazuje dużą dyspersję.

W fazach superprotonowych dynamika protonów jest na tyle duża, że nawet dla częstotliwości 1 MHz zachodzi efektywny transport protonów, które zbierają się na elektrodach. Wskazuje na to wysoka wartość przewodnictwa oraz fakt, że próbka polaryzuje się liniowo ze wzrostem częstotliwości. Innymi słowy dla częstotliwości 1 MHz wartość  $\epsilon'$  jest na poziomie  $10^2$ , natomiast dla częstotliwości 10 – krotnie mniejszej (100 kHz), protony mają odpowiednio 10 – krotnie więcej czasu na przemieszczenie się, co skutkuje 10 – krotnie większym zgromadzeniem się ładunku na elektrodzie, czego wynikiem jest przenikalność dielektryczna na poziomie  $10^3$ . I konsekwentnie: 10 kHz –  $10^4$ ; 1 kHz –  $10^5$ . Na wykresach Nyquista takie gromadzenie się ładunku przy elektrodach ujawni się, jako ostroga w widmie impedancyjnym.

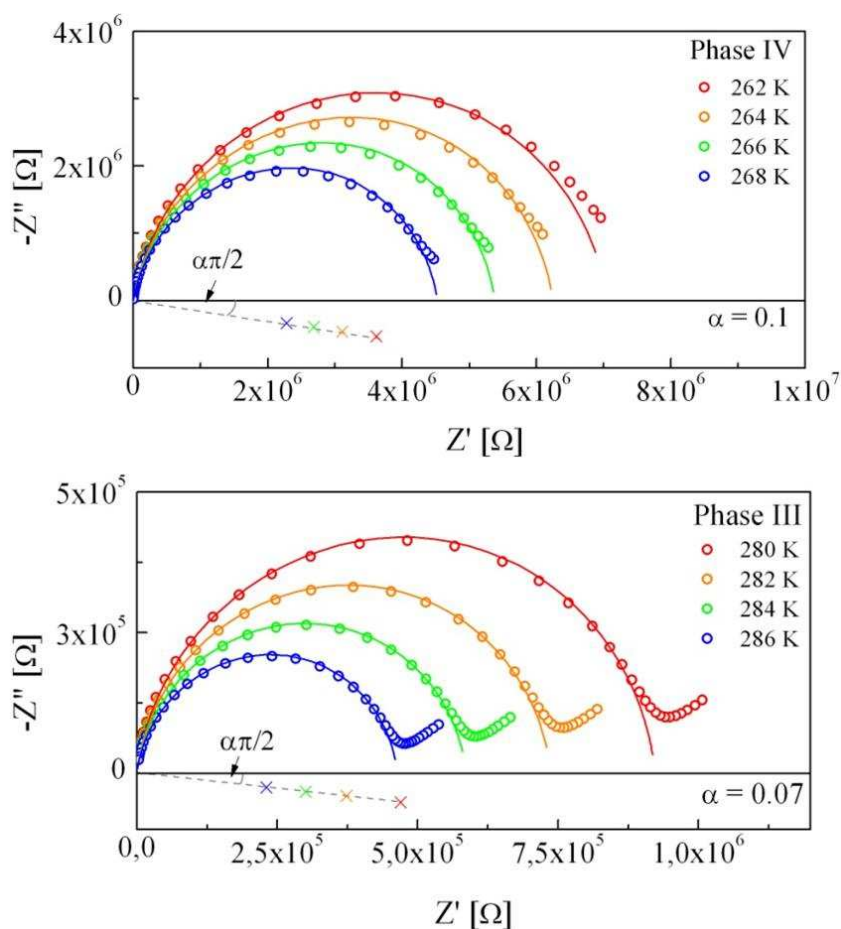
W fazie IV zależność przenikalności dielektrycznej od częstotliwości nie występuje. W fazie tej (paraelektrycznej) protony przeskakują między minimami potencjału wewnątrz wiązania wodorowego, co redukuje wypadkową polaryzację elektryczną. Jednocześnie temperatura jest na tyle niska, że wiązania wodorowe są uporządkowane i nie zrywają się, przez co daleko-zasięgowy transport ładunku jest na niskim poziomie (rzędu  $10^{-7}$  S/cm). Inaczej mówiąc protony są nieuporządkowane wewnątrz uporządkowanych wiązań wodorowych i nie dają wkładu do polaryzacji całej próbki.



Rys. 4.14 Przenikalność dielektryczna dla częstotliwości od 200 Hz do 1 MHz.

W fazie III występuje duża zależność przenikalności dielektrycznej od częstotliwości, co sugeruje włączenie się nowego mechanizmu, który umożliwi transport protonu w kierunku przyłożonego pola elektrycznego.

Widma impedancyjne  $Z''(Z')$  wykreślono dla każdej fazy i przedstawiono na Rys. 4.15. Wyniki przedstawiają spłaszczony półkółka, co sugeruje rozkład czasów relaksacji w próbce zaproponowany przez Cole – Cole [48]. Dopasowanie do punktów pomiarowych przeprowadzono posługując się wzorem 4.3.



Rys. 4.15 Wykresy Nyquista dla fazy IV oraz III.

Centra półokręgów położone są poniżej osi  $Z'$  na jednej półprostej dla danej fazy. Parametr  $\alpha$  jest równy odpowiednio 0.07 dla fazy III oraz 0.1 dla fazy IV, co wskazuje na rozkład czasów relaksacji i związany z tym rozkład energii aktywacji, jak proponował Cole – Cole [48]. Warto zwrócić także uwagę na dużą jednorodność poszczególnych faz. Dyspersja dla fazy III widoczna na Rys. 4.14 nie jest, zatem spowodowana defektami pojawiającymi się w strukturze, ale uruchomieniem dodatkowego mechanizmu.

#### 4.1.5 Diagram fazowy w zakresie ciśnień do 400 Mpa

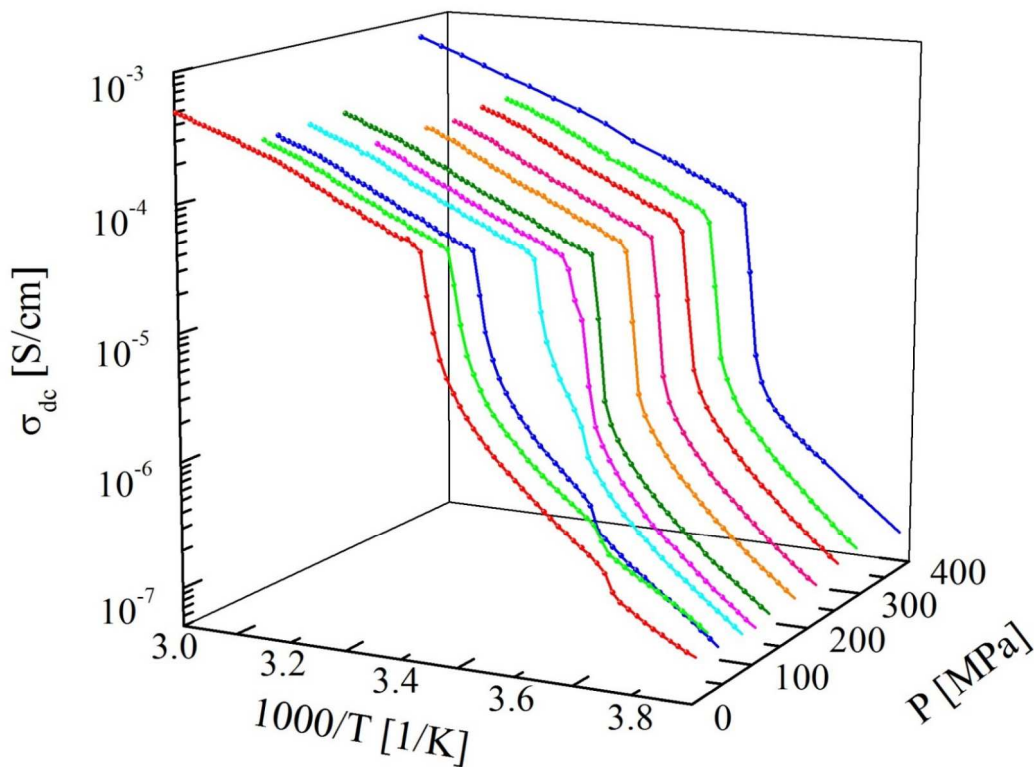
Ciśnienie hydrostatyczne przyłożone do ciała stałego w wyniku ściśliwości powoduje zmianę odległości między poszczególnymi elementami strukturalnymi sieci krystalicznej. Zmiany sił oddziaływania na poziomie sieciowym przekładają się na makroskopowe właściwości. Szczególnie podatne na takie zmiany są wiązania wodorowe, które są słabsze od pozostałych wiązań i najsilniej będą odkształcane. Ponieważ w kryształach  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  mechanizm przewodzenia protonowego związany jest z dynamiką wiązań wodorowych, ich zrywaniem i skracaniem/wydłużaniem to procesy te powinny być szczególnie podatne na zmiany ciśnienia. Występowanie dwóch nierównoważnych grup amonowych w kryształach, a co za tym idzie dodatkowych, słabych wiązań wodorowych o różnym kształcie potencjału, w którym uwikłany jest nośnik ładunku sprawia, że zagadnienie wpływu ciśnienia na transport protonowy w tym materiale nie jest łatwe w interpretacji. Dokładna analiza pomiarów i bogate zaplecze literaturowe pozwala jednak wyciągnąć ważne wnioski, niedostępne przy zastosowaniu innych technik pomiarowych. Badania spektroskopii impedancyjnej pod ciśnieniem hydrostatycznym były prowadzone w tej samej komorze pomiarowej i przy użyciu tego samego analizatora impedancji, co dla ciśnienia atmosferycznego, dlatego nie było problemu przy porównywaniu wyników. Medium ciśnieniowym był gazowy hel. Pomiarów były prowadzone w dwóch trybach:

- a) izobarycznym, przy stałej (stabilizowanej) wartości ciśnienia, a zmiana temperatury następowała z kontrolowanym krokiem,
- b) izotermicznym, przy stałej (stabilizowanej) temperaturze a ciśnienie zmieniano skokowo, poprzez manualne nastawy.

Nie zaobserwowano znaczącej histerezy (maksymalnie 1.2 K) temperatury przemian fazowych w kryształach  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . Wyniki w cyklu grzania - chłodzenia oraz dopuszczania - odpuszczania ciśnienia prezentowane są na wspólnych wykresach. Kryształ był stabilny. Po zakończeniu serii badań w szerokim zakresie ciśnień i temperatur, ponowne badania przeprowadzone przy ciśnieniu atmosferycznym nie wykazywały odstępstwa od pomiarów dla próbki dziewiczej.

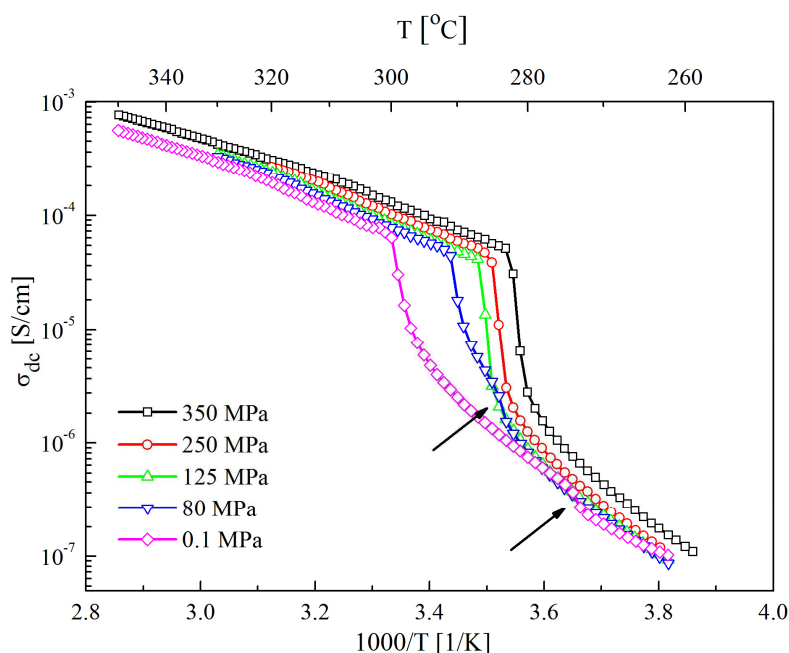
Temperaturową zależność przewodnictwa stałoprądowego w kierunku osi  $c$  dla różnych, ustalonych warunków barycznych przedstawiono na Rys. 4.16. Jest wyraźnie widoczne przesunięcie krzywych w stronę niższych temperatur przy wzroście ciśnienia. Ciśnienie stabilizuje fazy superprotonowe. Powyżej temperatury przemiany  $T_{s2}$  nachylenie

krzywych przewodnictwa od temperatury dla różnych ciśnień praktycznie nie różni się od nachylenia przy ciśnieniu atmosferycznym. Oznacza to, że zewnętrzne ciśnienie w zakresie wartości stosowanych w eksperymencie poza obniżeniem temperatury przemiany fazowej nie wpływa na przewodnictwo elektryczne w fazach superprotonowych.



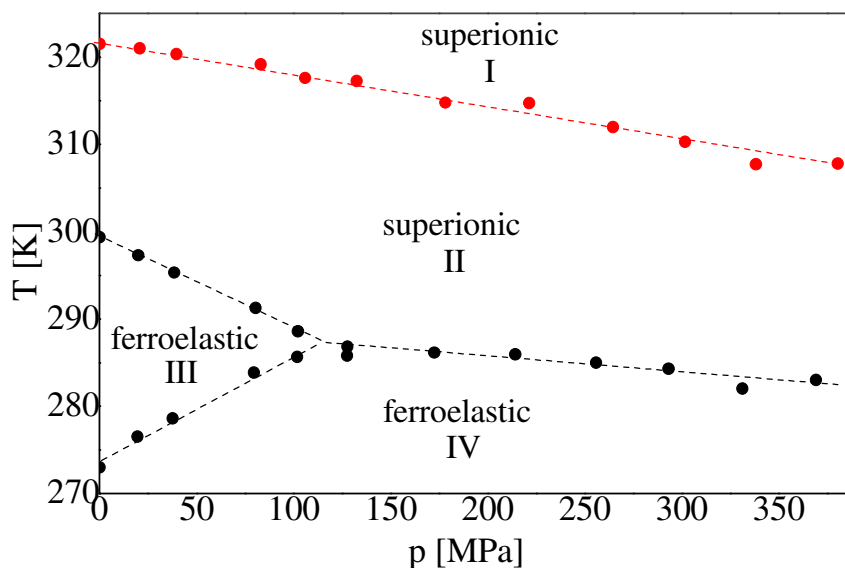
Rys. 4.16 Przewodnictwo kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  dla różnych warunków termodynamicznych.

Nieciągłość związana z przemianą fazową IV-III występująca w temperaturze  $T_{c1}$  przy ciśnieniu atmosferycznym przesuwa się w stronę wyższych temperatur, przy niewielkich ciśnieniach i faza III (o nietypowej grupie przestrzennej  $\bar{P}\bar{1}$ , występująca tylko w kryształach  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ) zanika całkowicie przy ciśnieniu 116 MPa. Zanikanie fazy III jest gwałtowne i lepiej widoczne w płaszczyźnie  $\sigma_{dc}(T)$  przedstawionej na Rys. 4.17 dla kilku wybranych ciśnień, gdzie czarnymi strzałkami oznaczono granicę fazową IV-III.



Rys. 4.17 Wykres Arrheniusa dla  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  dla różnych ciśnień.

Na podstawie charakterystyk temperaturowych przewodnictwa wyznaczonych dla różnych warunków izobarycznych wyznaczono diagram fazowy (Rys. 6.18), który stał się bazą dla interpretacji wyników dalszych badań. Temperatura przemiany fazowej między fazami superprotonowymi  $T_{s1}$  maleje liniowo w całym zakresie pomiarowym ze współczynnikiem  $dT_{s1}/dP = -0.36$  K/MPa. Zakres temperaturowy superprotonowej fazy II, poczynając od ciśnienia atmosferycznego, poszerza się szybkością  $dT_{s2}/dP = -1.06$  K·MPa<sup>-1</sup> kosztem fazy III aż do jej zaniku przy ciśnieniu 116.3 MPa i w temperaturze  $T=287.3$  K, gdzie występuje punkt trójkrytyczny. W okolicy punktu trójkrytycznego współistnieją 3 fazy: ferroelastyczna IV, ferroelastyczna III oraz superprotonowa II. Wykrycie punktu trójkrytycznego potwierdziło wcześniejsze przewidywania teoretycznie dla kryształu  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  zawarte w pracach Pavlenko[80] [81]. Powyżej punktu potrójnego temperatura superprotonowej przemiany fazowej powoli obniża się, liniowo ze współczynnikiem  $dT_{s(II-IV)}/dP = -0.18$  K/MPa. Wszystkie wartości współczynników ciśnieniowych temperatur przejść fazowych zostały zebrane w Tabeli 4.2.



Rys. 4.18 Temperaturowo - ciśnieniowy diagram fazowy.

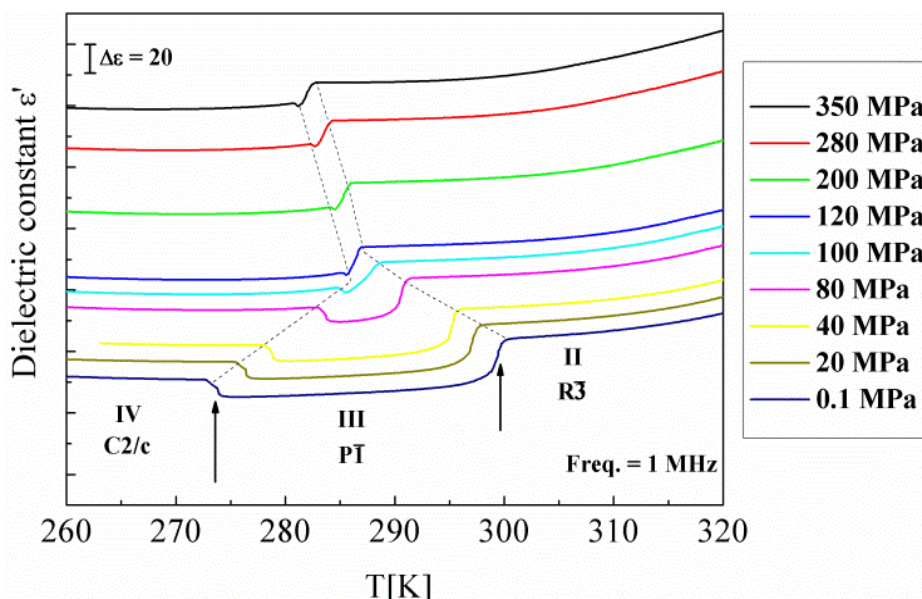
Zanikanie fazy III od strony niskich temperatur związane jest z ekspansją fazy IV z dodatnim współczynnikiem ciśnieniowym  $dT_{C1}/dP = +1.20$  K/MPa, aż do punktu trójkrytycznego. Współczynnik ten dobrze koresponduje z wynikiem  $dT_{C1}/dP = +1.40$  K/MPa uzyskanym przez Gesiego [55]. Należy nadmienić, że praca [55] dotyczyła właściwości ferroelektrycznych kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ , a prezentowany przez Gesiego diagram fazowy zawierał tylko fragment granicy fazowej III-IV wyznaczony w zakresie niskich temperatur.

Tabela 4.2 Temperaturowo-ciśnieniowe współczynniki przemiany fazowej.

Granica fazowa	I-II	II-III	II-IV	III-IV
$dT/dP$ [K/MPa]	- 0.36	- 1.06	- 0.18	+ 1.20

Gwałtowny zanik fazy III pod ciśnieniem widoczny jest także w pomiarach przenikalności dielektrycznej dla wysokich częstotliwości rzędu kilkuset kHz. Wyniki dla różnych ciśnień, w zakresie temperatur występowania fazy III i częstotliwości 1 MHz zostały pokazane na Rys. 4.19.





Rys. 4.19 Zmiany przenikalności dielektrycznej w zakresie występowania fazy III [63].

Powyższe wyniki dowodzą, że faza III jest niestabilna i może być łatwo zniszczona przy pomocy niewielkiego ciśnienia. Ponieważ faza ta nie występuje w pozostałych solach kwasów stałych i jest niezwykle podatna na zmiany warunków termodynamicznych do szczegółowego poznania jej właściwości fizycznych zastosowano spektroskopię impedancyjną i technikę wysokich ciśnień.

Zewnątrz ciśnienie hydrostatycznie w głównej mierze modyfikuje najłabsze oddziaływania, którymi w kryształach  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  są wiązania wodorowe. Modyfikować te wiązania można także poprzez podstawienie izotopowe deuterem, co powinno prowadzić do przeciwnego rezultatu, czyli wydłużenia wiązań. Skoro zastosowanie niewielkiego ciśnienia ma bardzo duży wpływ na zachowanie fazy III to efekt deuteracji powinien także być znaczący. Przed wykonaniem eksperymentów ciśnieniowych w pierwszej kolejności dokonano analizy położenia, długości i kątów wiązań wodorowych, które mogłyby ulec modyfikacji na ścieżce transportu protonu.

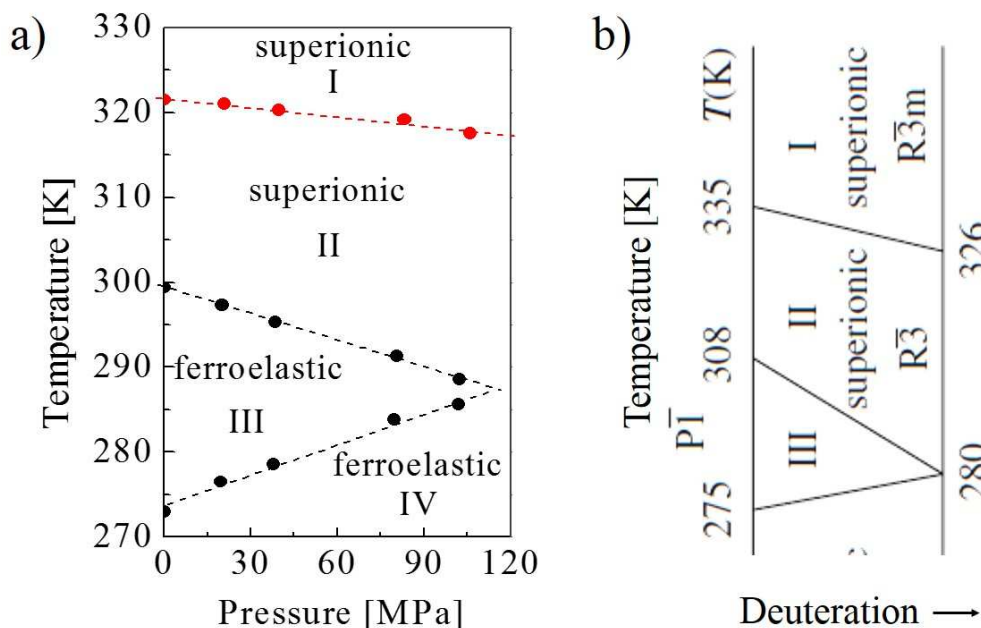
#### 4.1.6 Wpływ ciśnienia i deuteracji na strukturę kryształu

Efekt podstawienia wodoru deuterem w wiązaniach wodorowych, nazywany geometrycznym efektem izotopowym, ma charakter lokalny, nie zmienia grupy przestrzennej kryształu a jedynie prowadzi do wydłużenia wiązania wodorowego  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  o kilka setnych Angstręma

(do 0.03 Å) [82] [83], Jak pokazał Ichikawa, wielkość tego efektu zależy od długości wiązania wodorowego i dla wiązań o długości z przedziału 2.45 – 2.65 Å jest on najbardziej widoczny [84]. Mimo, że geometryczny efekt izotopowy jest mały, może mieć znaczący wpływ strukturę i właściwości fizyczne kryształów [84]. Wiązania wodorowe są najsłabszymi wiązaniami w kryształach i nawet niewielkie ciśnienie może efektywnie skrócić ich długość, zmienić kąt wiązania i w ten sposób wpłynąć na potencjał oddziaływania, co może wpłynąć na położenie temperatur granic fazowych. Dlatego efekt deuteracji nazywany jest czasem „ujemnym ciśnieniem”.

Jak zostało wcześniej wspomniane, kryształ  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  ma bardzo delikatną równowagę między występowaniem poszczególnych faz i długością wiązań wodorowych. Ponadto, występują w nim przemiany ferroelektryczne oraz ferroelastyczne, dlatego stanowi jeden z wyjątkowych przypadków, w których efekt deuteracji niesie daleko idące konsekwencje.

W kryształach  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  wiązania wodorowe O – H – O w płaszczyźnie (001) w temperaturze pokojowej (faza ferroelastyczna III) mają długość 2.529 oraz 2.541 Å, natomiast wiązania w kryształach deuterowanych O – D – O mają długości odpowiednio 2.560 oraz 2.558 Å, a wydłużenie tych wiązań wynosi 0.031 oraz 0.0178 Å [85]. Zmiana długości wiązań wskutek deuteracji prowadzi do przesunięcia temperatur przejść fazowych: przemiana ferroelektryczna przesuwa się aż o  $\Delta = 53$  K ze 181 do 234 K [86], faza III zanika i kryształ przechodzi bezpośrednio z fazy ferroelastycznej IV do fazy superprotonowej II w temperaturze 280 K. Następuje także obniżenie temperatury przemiany fazowej  $T_{S2}$  między fazami superprotonowymi. Co jest niezwykle zaskakujące diagram fazowy po deuteracji [56] jest bardzo podobny do diagramu (p,T) wyznaczonego przez nas z badań przewodnictwa pod wysokim ciśnieniem hydrostatycznym. Oba diagramy przedstawione są na Rys. 4.20.



Rys. 4.20 Porównanie diagramów fazowych: temperaturowo- ciśnieniowego oraz stopnia podstawienia izotopowego. Wyniki dla deuteracji pochodzą z pracy Fukami et al. [86].

Zarówno faza III znika przy podobnych wartościach temperatury, jak i następuje obniżenie temperatury superprotonowej przemiany fazowej. Do wyjaśnienia wpływu wysokiego ciśnienia na przewodnictwo w kryształach  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  i zaskakująco podobnych diagramów fazowych powstałych z dwóch teoretycznie przeciwnych efektów potrzebne jest wyjaśnienie roli dwóch różnych typów wiązań wodorowych:  $N - H \cdots O$  oraz  $O - H \cdots O$ , powiązanych z mechanizmem przemiany fazowej. Niestety, podstawienie deuterem podmieńca atomy wodoru w obu rodzajach wiązań wodorowych jednocześnie i niemożliwe jest przeprowadzenie badań dla selektywnego podstawienia izotopowego.

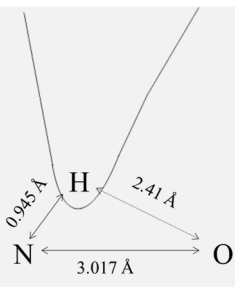
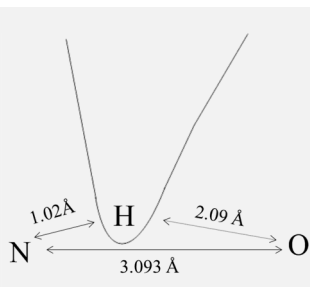
Symetria efektów wywołanych deuteracją i przyłożeniem zewnętrznego ciśnienia została w tym kryształach odnotowana w pracy [84], jako ciekawy efekt bez komentarza o przyczynę tego zjawiska. Na podstawie rezultatów własnych badań ciśnieniowych kryształu  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  i danych literaturowych dotyczących wiązań wodorowych wykazuję, że źródła symetrii tych dwóch efektów należy szukać w zmianie geometrii wiązań  $N - H \cdots O$ .

Zakres temperaturowy fazy ferroelastycznej III pomniejsza się ze wzrostem ciśnienia na rzecz fazy ferroelastycznej IV (od strony niskich temperatur) oraz na rzecz fazy superprotonowej II od strony wyższych temperatur. Na podstawie danych neutronograficznych dla kryształu TAHS, (w którym nie występuje faza III) wyjaśnię, dlaczego przemiana

bezpośrednio z odpowiednika fazy IV do II jest bardziej korzystna. Niestety, w literaturze nie ma danych neutronograficznych dla kryształu TAHSe, które są bardziej precyzyjne dla lekkich atomów, niż dane dyfrakcji rentgenowskiej.

W kryształach TAHS wraz ze wzrostem temperatury podczas przemiany fazowej, wiązanie wodorowe O – H – O w płaszczyźnie (001), które jest symetryczne i silne, wydłuża się z 2.548 do 2.663 Å. Jest to efekt całkiem zrozumiały związany z rozszerzalnością cieplną. Wiązanie wodorowe N – H ... O jest silnie niesymetryczne, długie i słabe. Podczas przemiany fazowej także się wydłuża, całe wiązanie wypłaszcza się, a jednocześnie minimum potencjału dla ruchu protonu przemieszcza się w stronę tlenu. Poszczególne długości zostały umieszczone w Tabeli 4.3.

Tabela 4.3 Geometria wiązań wodorowych w fazie I oraz II dla kryształu TAHS..

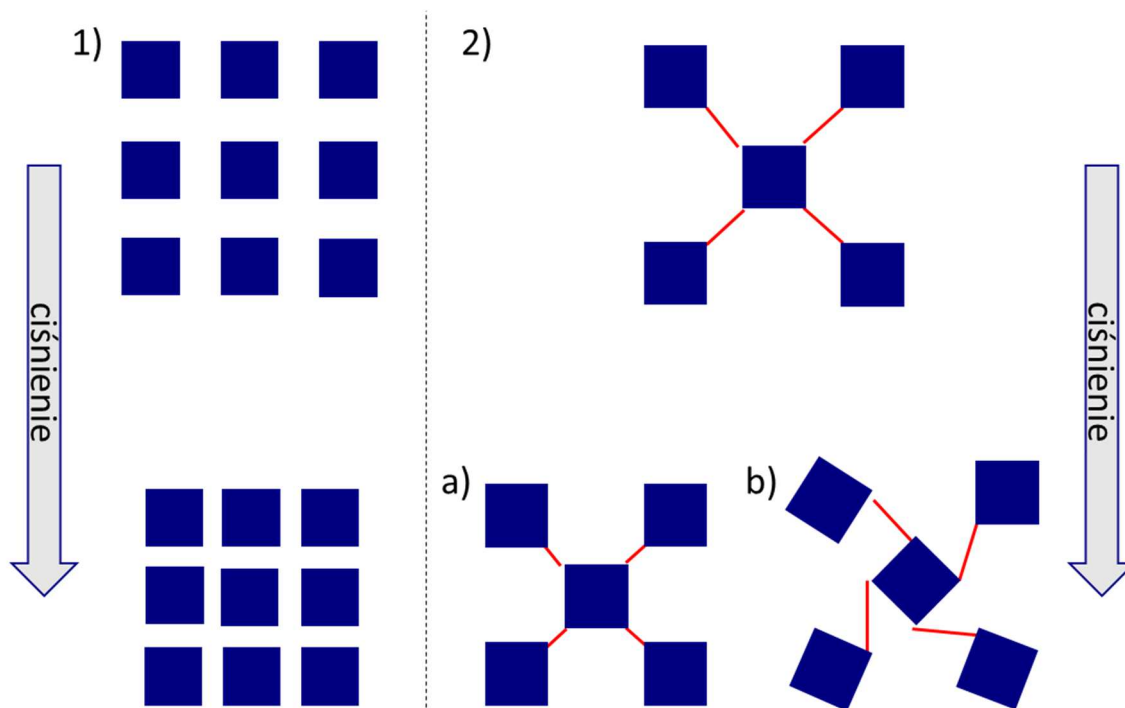
	Odległość	Faza II (RT)	Faza I (413 K)
$N(2) - H(4) \cdots O(2)$	N – H	0.945 Å	1.02 Å
	H ... O	2.41 Å	2.09 Å
	N – O	3.017 Å	3.093 Å
	kąt	121.6°	168°
			
$N(2) - H(5) \cdots O(2)$	N – H	0.92 Å	0.98 Å
	H ... O	2.29 Å	2.12 Å
	N – O	3.042 Å	3.092 Å
	kąt	140°	173.7°

Wraz ze wzrostem temperatury rośnie także objętość komórki elementarnej, jednak przy przemianie fazowej objętość skokowo spada, by w fazie superprotonowej ponownie, liniowo wzrastać.

W kryształach w TAHSe podstawienie izotopowe głównie wpływa na wydłużenie wiązań wodorowych z zakresu 2.45 – 2.65 Å, a więc efekt będzie zdecydowanie większy w płaszczyźnie 001. Wiązania O – H – O wydłużą się, osłabią i będą łatwiej zrywane nawet

w niższych temperaturach. Taka sytuacja będzie sprzyjała obniżeniu temperatury występowania fazy superprotonowej, co jest w zgodności z wnioskami dla kryształu TAHS. Osłabienie wiązań w płaszczyźnie dużego przewodzenia spowoduje także wzrost libracji grup  $\text{SeO}_4$ , ponieważ tlen uwikłany w wiązanie zostanie przesunięty w stosunku do pozostałych wierzchołków tetraedrów. Wzmoczona dynamika ciężkich grup  $\text{SeO}_4$  będzie przyczyną podwyższenia symetrii trójoskowej fazy III przy jednoczesnym deficycie energii cieplnej potrzebnej do istnienia fazy superprotonowej, czego efektem będzie rozszerzenie się fazy IV. Wydłużenie długich wiązań  $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$  (rzędu 3 Å) podczas deuteracji, jest małe. Nowa długość wiązań będzie raczej efektem dopasowania się do nowych warunków narzuconych przez tetraedry tlenowe.

Ciśnienie hydrostatyczne działa w przeciwny sposób i redukuje objętość kryształu oraz wzajemne odległości między molekułami. W strukturze planarnej, gdzie w płaszczyznach są silne i gęsto upakowane wiązania wodorowe, a w kierunku prostopadłym wiązania długie, słabe i bifurkacyjne, wpływ ciśnienia będzie anizotropowy. Odkształcenie będzie zdecydowanie mniejsze w płaszczyznach 001. Należy jednak pamiętać, że struktura będzie zależała głównie od silnych wiązań jonowych, pomiędzy tetraedrami  $\text{SeO}_4$  wzrost ciśnienia, będzie zmuszał do struktury bardziej regularnej niż grupa przestrzenna  $\text{P}\bar{1}$ . Wiązanie wodorowe ponownie dopasuje się do nowych warunków termodynamicznych i nic nie stoi na przeszkodzie, aby było dłuższe niż pierwotnie. Jak pokazał Katrusiak, na podstawie badań strukturalnych kryształów z wiązaniami wodorowymi, zmiany długości wiązań wodorowych pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego zależą od kształtu i rozkładu molekuł w kryształach [87] [88] [89].



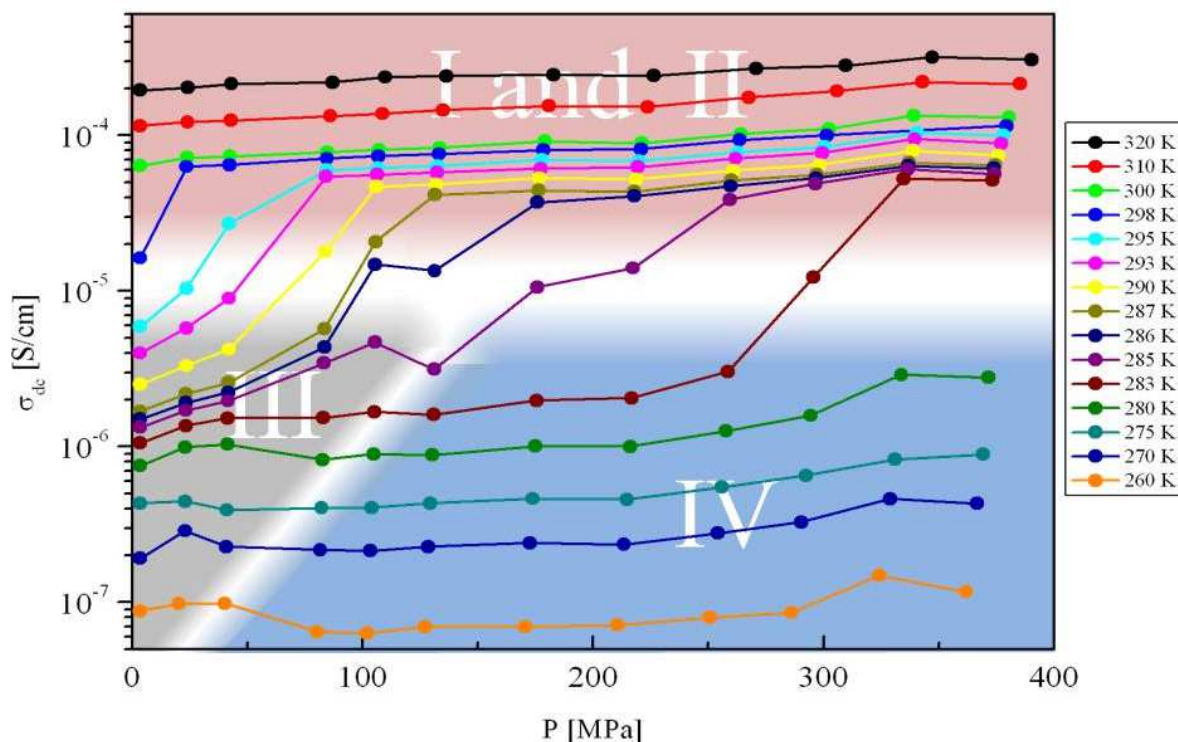
Rys. 4.21 Schematyczne przedstawienie wpływu ciśnienia na odległości w strukturze. 1) Wszystkie odległości maleją międzyatomowe wraz ze wzrostem ciśnienia 2) Z powodu kształtu molekuł i przestrzeni w strukturze część odległości może ulec wydłużeniu. W obu przypadkach całkowita objętość struktury maleje.

W przypadku molekuł planarnych (np. benzen, imidazol, pirydyna, guanidyna) równomiernie upakowanych w kryształach, ciśnienie hydrostatyczne spowoduje skrócenie wiązań wodorowych wskutek kompresji całej struktury i skrócenia odległości między molekułami. W kryształach zbudowanych z molekuł tetraedrycznych występują puste miejsca w strukturze wynikające z równowagi energetycznej. Zmiana warunków termodynamicznych (p,T) zakłóci równowagę energetyczną i molekuły przesuną się w puste miejsca w kryształach szukając nowego minimum energetycznego. W takim przypadku długość wiązania wodorowego wzrośnie, mimo że, objętość kryształu zmaleje. Schemat takiego procesu przedstawiono schematycznie na Rys. 4.21.

Jak pokazano powyżej, ciśnienie i deuteracja w odmienny sposób wpływają na strukturę, ale sumaryczny efekt końcowy może być identyczny, bo zależy od budowy molekularnej materiału. Taka sytuacja prawdopodobnie ma miejsce w kryształach  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . Wzrost ciśnienia powinien dawać relatywny wkład do przewodnictwa, co podwyższenie temperatury. Wniosek ten prowadzi do założenia, że powinna istnieć płaszczyzna temperaturowo – ciśnieniowa, która neutralizuje zmiany efektywnego transportu protonu.

#### 4.1.7 Wpływ ciśnienia na przewodnictwo w warunkach izotermicznych

Rys. 4.22 przedstawia przewodnictwo elektryczne kryształu TAHS<sub>e</sub> w funkcji ciśnienia zmierzone w różnych warunkach izotermicznych. Z zależności barycznych wynika, że efekt zewnętrznego ciśnienia na przewodnictwo wpływa inaczej dla poszczególnych faz. Przewodnictwo nieznacznie wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia w fazach superprotonowych I i II (izotermi powyżej 300 K) oraz w fazie ferroelastycznej IV (poniżej 285 K). Natomiast wzrost przewodnictwa w fazie III jest gwałtowny, a szybkość zmian zależy również od temperatury. W fazie IV, dla temperatur poniżej 10 K od T<sub>S2</sub>, mały wzrost ciśnienia wystarcza, aby zwiększyć przewodność do wartości typowej dla fazy superprotonowej, natomiast w temperaturach niższych o 17 K od T<sub>S2</sub> zmiany charakterystyk ciśnieniowych przewodnictwa nie są widoczne w zakresie ciśnienia stosowanego w eksperymencie.



Rys. 4.22 Wpływ ciśnienia na izotermiczne przewodnictwo w kryształach  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ .

Zależność przewodnictwa od temperatury można opisać wzorem Arrheniusa, jako:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-H_a}{k_B T}\right) \quad 4.6$$

gdzie  $H_a$  w wykładniku potęgowym oznacza entalpie aktywacji zamiast energii aktywacji

$E_a$  [33]. Ciśnieniowa zależność entalpii aktywacyjnej jest liniową funkcją ciśnienia,  $p$  i objętości aktywacyjnej  $V_a$ . Objętość aktywacyjna, jako parametr termodynamiczny charakteryzuje w ogólnym przypadku zmianę objętości podczas formowania i migracji jonowych nośników i jest to kluczowy parametr opisujący transport jonowy w kryształach:

$$H_a = E_a + pV_a \quad 4.7$$

gdzie  $V_a$  jest objętością aktywacyjną,  $E_a$  jest energią aktywacji przy ciśnieniu atmosferycznym. W warunkach ciśnienia atmosferycznego ( $p = 0.1 \text{ MPa}$ ) przyjmuje się, że energia aktywacji jest w przybliżeniu równa entalpii aktywacyjnej ( $E_a \sim H_a$ ), a wzór Arrheniusa przyjmuje postać wzoru 2.2, co jest powszechnie spotykane w literaturze. Objętość aktywacyjną  $V_a$  można wyznaczyć z ciśnieniowych charakterystyk przewodnictwa zmierzonych przy stałej temperaturze posługując się relacją:

$$V_a = -RT \left( \frac{\partial \ln \sigma}{\partial p} \right)_T \quad 4.8$$

Objętości aktywacyjne  $V_a$  obliczono dla każdej fazy i podano wraz z obliczonymi według wzoru 2.2 energiami aktywacji  $E_a$  w tabeli:

Tabela 4.4 Energie aktywacji oraz objętości aktywacyjne dla poszczególnych faz kryształu TAHSe.

Phase	I	II	III	IV
$E_a$ [eV]	0.36	0.46	0.78	0.53
$V_a$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	-0.31	-0.31	-2.92	-0.50

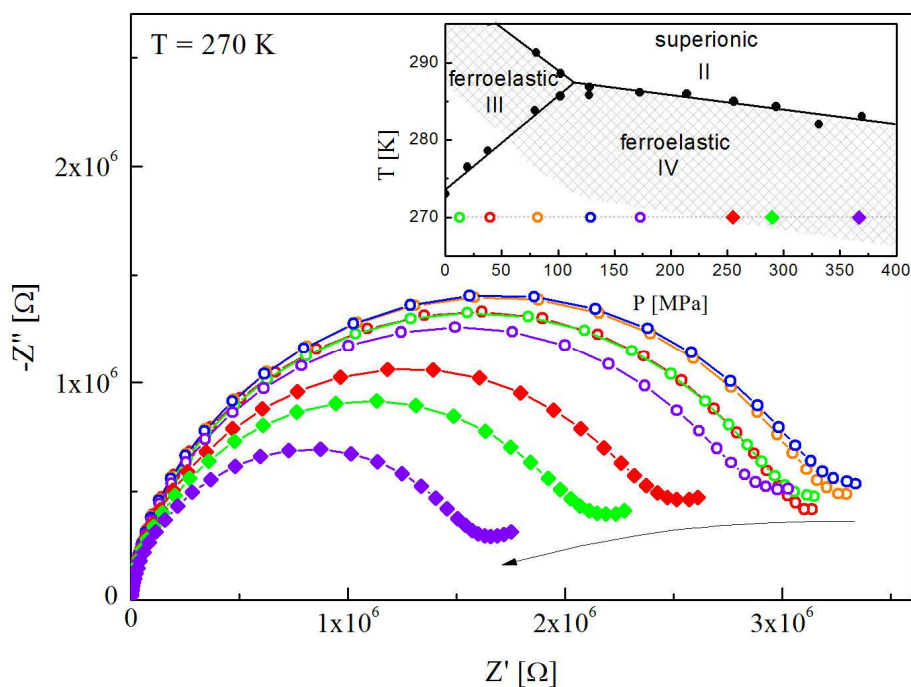
Jak wynika z Tabeli 4.4 fazy I, II oraz IV charakteryzują się niską energią aktywacji oraz małą, ujemną objętością aktywacyjną. Faza III, która występuje tylko w kryształach TAHSe wyróżnia się zarówno zdecydowanie większą energią aktywacji  $E_a$ , jak i większą ujemną objętością aktywacyjną  $V_a$ . Wyniki te są zgodne z dostępnymi w literaturze wynikami badań ciśnieniowych dla innych superprotonowych kwasów stałych takich jak  $\text{CsHSO}_4$ ,  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ , bądź  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  [90] [91] [92]. Należy zauważyć, że mała i ujemna objętość aktywacyjna sugeruje, że mechanizm transportu protonu w tych kryształach jest unikatowy.

Dostępne w literaturze wyniki badań wpływu ciśnienia na przewodnictwo elektryczne wielu kryształów jonowych wykazały, że materiały te charakteryzują się małą energią



aktywacji i ujemną objętością aktywacyjną, co jest charakterystyczne dla procesu przewodzenia poprzez małe polarony [93,94]. Polaron jest formowany, kiedy występuje silna interakcja ładunku z siecią, wskutek czego następuje deformacja jego otoczenia. Odkształcenie przemieszcza się wraz z ładunkiem pod wpływem zewnętrznych bodźców. Jak zostało udowodnione w przytoczonych pracach przeskoczek małego polaronu charakteryzuje się przez niską energię aktywacji oraz małą, ujemną wartością objętości aktywacyjnej. Pavlenko zaproponowała i przebadła teoretyczny model transportu polaronowego dla jednowymiarowej ścieżki transportu dla rodziny kryształów  $M_3H(XO_4)_2$  zgodny z mechanizmem przeskoczków małych polaronów [95] [96] [97]. Kwantowo-mechaniczny model, obejmuje transport protonu zgodny z dwu-kroowym mechanizmem Grotthussa, uwzględnia efekt zniekształcenia jonowych grup  $XO_4$  uczestniczących w wiązaniu wodorowym (widoczny w badaniach strukturalnych) oraz tworzenie się i zrywanie samych wiązań wodorowych. Zgodnie z modelem silne oddziaływanie protonu z modelem wibracyjnych drgań optycznych grup jonowych prowadzi do tworzenia małego, protonowego polaronu, który traktowany jest, jako kwazicząstka. Dwu-kroowy mechanizm Grotthussa realizowany jest, jako łańcuch powstawania i znikania tych kwazicząstek z dwoma parametrami transportu odpowiadającymi rotacji oraz hoppingowi. Różnica w mechanizmie przewodnictwa dla różnych faz kryształów  $M_3H(XO_4)_2$  wynika ze zmiany stopni swobody, a także z siły oddziaływania protonowo-fononowego.

Kształt wiązania wodorowego (jego długości i kąt) jest ściśle związany z rozmieszczeniem grup jonowych uczestniczących w wiązaniu, dlatego wzajemne oddziaływanie podsieci wodorowej z grupami jonowymi jest decydujące. Objętości aktywacyjne w modelu Pavlenko można uznać za miarę deformacji sieci potrzebnych do przejścia polaronu protonowego do innego zlokalizowanego położenia. Należy dodać, że sprzężenie pomiędzy jonami ciężkimi i protonami jest jedynym mechanizmem modelu prowadzącym do zmniejszenia wysokości bariery, którą protony muszą pokonać, aby przejść z jednej cząsteczki do drugiej. Proces przeniesienia protonu jako proces makroskopowy, zależy nie tylko od wysokości poszczególnych barier potencjału, ale również jest rezultatem efektywnego oddziaływania dipol-dipolowego pomiędzy grupami wiązań wodorowych.

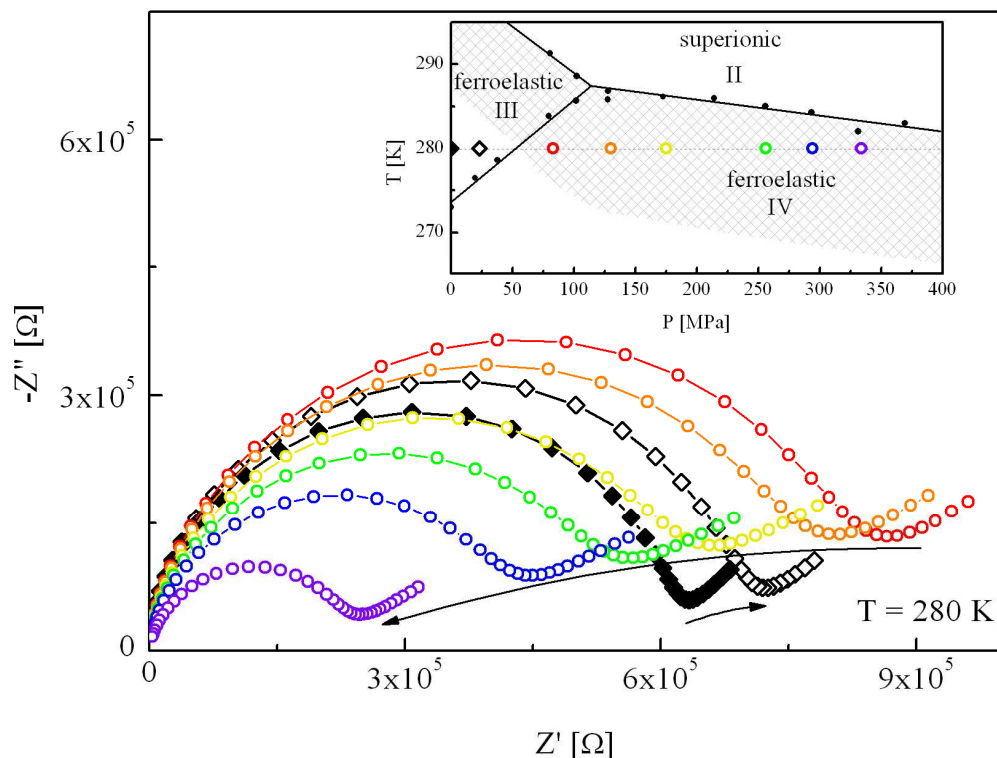


Rys. 4.23 Wykres Nyquista w różnych warunkach barycznych w fazie IV dla temperatury 270 K. Malenie półokręgów (wzrost przewodnictwa) obserwowany jest od ciśnienia 250 MPa.

Rys. 4.23 przedstawia widma impedancyjne w notacji Nyquista w temperaturze 270 K wykreślone dla różnych warunków barycznych w fazie IV. W insercie znajduje się diagram fazowy  $p - T$  z naniesionymi punktami odnoszącymi się do warunków termodynamicznych, z których zbierane były dane. Przy niskim ciśnieniu (poniżej 170 MPa), kiedy temperatura jest dużo niższa niż granica fazowa  $T_{IV-II}$  między fazą IV a II, półokręgi są identyczne w granicach błędu. Oznacza to, że ciśnienie nie ma żadnego wpływu na przewodnictwo. Dopiero powyżej 200 MPa zauważalne są zmiany na wykresach Nyquista, półokręgi maleją, co związane jest ze wzrostem przewodnictwa. Wzrost przewodnictwa widoczny jest, kiedy znajdujemy się w obszarze oddalonym mniej niż 12 K od granicy fazowej  $T_{IV-II}$  (zakratkowany obszar w insercie). Z badań jądrowego rezonansu magnetycznego na jądрах wodoru  $^1H$  oraz azotu  $^{14}N$  (przy ciśnieniu atmosferycznym) wynika ważna informacja, że właśnie 10–15 K poniżej przemiany do fazy superprotonowej rozpoczyna się reorientacja kationów  $NH_4^+$  w siarkowym odpowiedniku TAHSe [70]. Jest to bezpośredni dowód, że grupa  $NH_4$  partycypuje w ścieżce transportu protonu pomiędzy płaszczyznami dobrego przewodzenia.

Niskotemperaturowa faza IV jest uporządkowana z silnym sprzężeniem protonowo – fononowym, które prowadzi do powstania małych polaronów. Przyłożenie zewnętrznego ciśnienia powoduje skrócenie wiązań wodorowych, co jednocześnie wzmacnia parametr

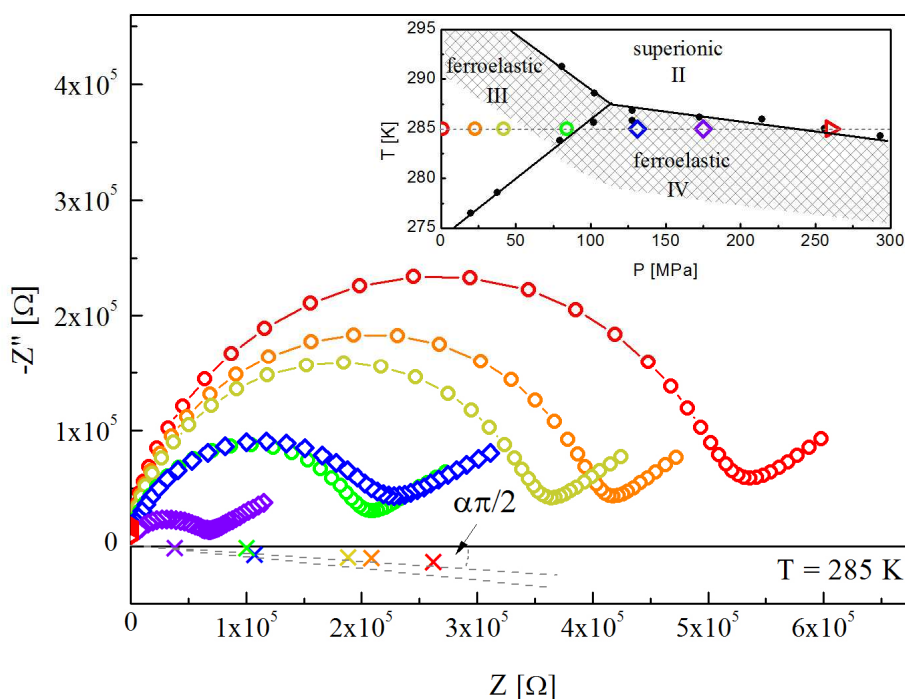
sprężenia. Procesowi temu towarzyszy wzrost masy efektywnej polaronu oraz energii wiązania, co powinno prowadzić do spadku wartości przewodnictwa, z powodu silniejszego zlokalizowania protonu wewnątrz wiązania wodorowego. Może być to powodem, dla którego niskotemperaturowa, sztywna faza IV rozszerza (ze współczynnikiem  $dT_{cIV/III} = +1.20 \text{ K/MPa}$ ) się na obszar niestabilnej fazy III aż do ciśnienia 116 MPa. Spadek wartości przewodnictwa w pobliżu granicy fazowej  $T_{cIV/III}$  można zaobserwować na Rys. 4.24, dla pomiarów przedstawionych w analogiczny sposób, co na Rys. 4.23.



Rys. 4.24 Wykres Nyquista w różnych warunkach barycznych dla temperatury 280 K, przekrój fazy IV oraz III. Na granicy fazowej następuje wyraźna zmiana kształtu półokręgów.

W temperaturze 280 K przewodnictwo w fazie III maleje, aż do przekroczenia granicy fazowej. Powyżej 80 MPa, w tej temperaturze kryształ znajduje się w obszarze 12 K poniżej fazy superprotonowej. W obszarze tym półokręgi maleją i dążą w nieliniowy sposób do początku układu współrzędnych, co oznacza nieliniowy wzrost przewodnictwa w funkcji ciśnienia, podobnie, jak to miało miejsce w temperaturze  $T = 270 \text{ K}$  (Rys. 4.23). Warto również zwrócić uwagę na spłaszczenie półokręgów, które charakteryzuje parametr  $\alpha$  w modelu Cole-Cole [48], równy odpowiednio 0.07 dla fazy III oraz 0.1 dla fazy IV. Jak widać na powyższym rysunku jednorodność fazowa jest zachowana także dla warunków podwyższonego ciśnienia. Dla wyższej temperatury, równej 285 K w warunkach izotermicznych można obserwować

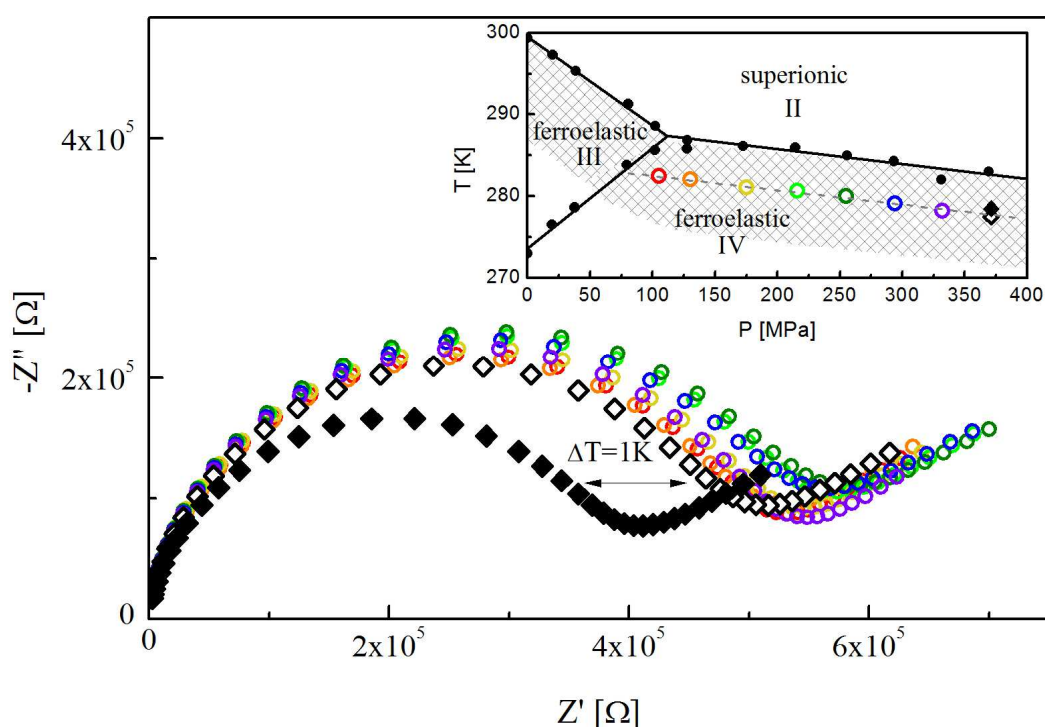
wpływ ciśnienia na trzy fazy: ferroelastyczną III, ferroelastyczną IV oraz superprotonową II. W fazie III dynamika strukturalna jest na tyle duża, że nawet niewielkie zmiany ciśnienia wpływają na wartość przewodnictwa poprzez modyfikację delikatnej równowagi podsięci wiązań wodorowych N – H  $\cdots$  O skutkującej zmianą potencjału, w którym znajduje się proton. Świadczy o tym wysoka wartość objętości aktywacyjnej,  $-2.92 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Ponownie na granicy fazowej III – IV widać zmianę charakteru przewodnictwa, ale wartość przewodnictwa pozostaje zbliżona. W obszarze punktu potrójnego ( $p = 116.3 \text{ MPa}$ ,  $T = 287.3 \text{ K}$ ), można to zaobserwować równowagę dwóch faz, co na wykresie Nyquista zobrazowane jest jako zielony półokrąg należący do fazy III oraz niebieski należący do fazy IV. Ponownie występuje wzrost przewodnictwa w obszarze granicy fazowej, natomiast po przejściu do fazy superprotonowej, wzrost przewodnictwa jest na tyle duży, że półokręgi impedancyjne są niemierzalne z powodu ograniczenia zakresu częstotliwości pomiarowych. Na początku układu współrzędnych na wykresie Nyquista wyrysowano punkty odpowiadające ciśnieniu 280 MPa oraz 285 K, czyli tuż powyżej  $T_{S2}$ .



Rys. 4.25 Wykres Nyquista w różnych warunkach barycznych dla temperatury 285 K, przekrój fazy IV, III oraz II. Na granicy fazowej III-IV następuje wyraźna zmiana kształtu półokręgów, w pobliżu punktu 0,0 czerwone znaki odnoszą się do fazy superprotonowej.

W warunkach równowagi termodynamicznej molekule uzyskują energetyczne optimum i uwarunkowane od niego orientacje oraz położenia wiązań wodorowych w kryształach TAHS<sub>2</sub>.

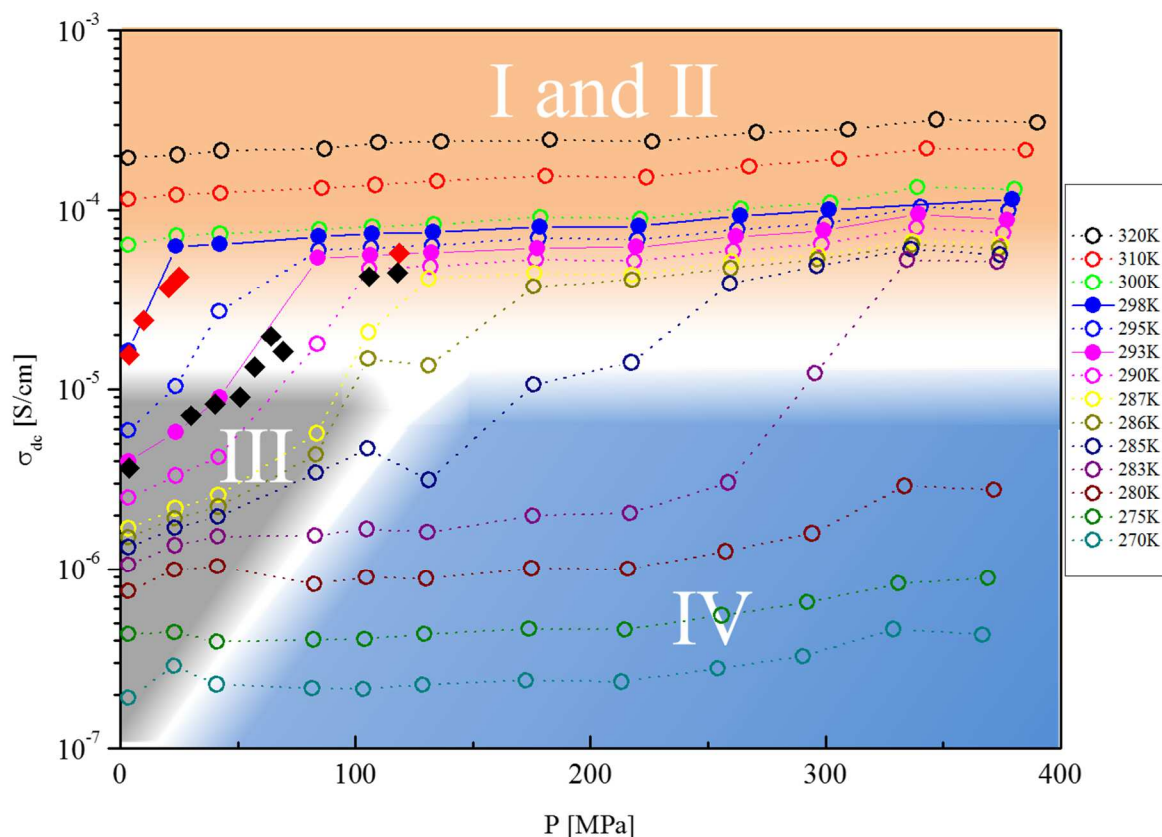
Jak zostało wspomniane w rozdziale 2.2 geometria wiązań wodorowych (długość i kąty wiązań) mogą ulegać zmianie zarówno pod wpływem temperatury, jak i wysokiego ciśnienia hydrostatycznego z podobnym efektem. Ciśnienie redukuje objętość kryształu wskutek jego ściśliwości, ale położenie molekuł w nowych warunkach termodynamicznych uwarunkowane jest kształtem molekuł i ich wzajemnym oddziaływaniem z sąsiadami. Wymuszone przemieszczenia i rotacje ciężkich molekuł zmieniają odległości w uzyskanym nowym optimum energetycznym, w rezultacie słabe wiązania wodorowe mogą być zarówno skrócone, ale w zależności od ich położenia mogą być także wydłużone. Jak pokazał Sohn dla kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , przy przemianie do fazy superprotonowej pod ciśnieniem hydrostatycznym wiązania wodorowe  $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$  ulegają wydłużeniu, protony przesuwają się w kierunku centrum wiązania, w momencie, kiedy objętość komórki elementarnej maleje. Prowadzi to do wniosku, że podwyższenie temperatury lub zwiększenie ciśnienia powinny w podobny sposób zmieniać efektywny potencjał, w którym znajdują się protony na ścieżce transportu. Taka płaszczyzna  $p$ - $T$  leżąca równoległe do granicy między fazą IV i superjonową II została przedstawiona na Rys. 4.26.



Rys. 4.26 Wykres Nyquista dla punktów leżących na linii równoległej do granicy fazowej. Pełne czarne punkty odnoszą się do pomiarów o temperaturze podniesionej o 1 K.

Należy podkreślić, że ciśnienie i temperatura są niezależnymi zmiennymi, które w pełni determinują stan termodynamiczny kryształu. Zmieniając umiejętnie warunki termodynamiczne tzn. zwiększając ciśnienie i redukując temperaturę byliśmy w stanie otrzymać identyczne wykresy Nyquista, dla których kształt półokręgów i ich średnica pokrywały się w całym zakresie pomiarowym, który obejmuje ponad 250 MPa i około 5 K. Oznacza to, że pomimo zmiany warunków termodynamicznych przewodnictwo w kryształach praktycznie nie zmienia się. Ponadto podgrzanie próbki zaledwie o 1 K (czarne, wypełnione kształty na Rys. 4.26), dla tej samej fazy prowadzi do znaczących zmian przewodnictwa elektrycznego w kryształach. To wskazuje jak wrażliwa jest podsieć wiązań wodorowych na czynniki zewnętrzne, takie jak ciśnienie i temperatura oraz jak delikatna jest równowaga pomiędzy tymi termodynamicznymi zmiennymi. Powyższe rezultaty pokazują jak czułym narzędziem do badania subtelnej równowagi energetycznej w kryształach jest spektroskopia impedancyjna wspomaganą przez techniki ciśnieniowe.

Wszystkie wyniki przedstawione w rozdziale 4.1.7 uzyskane zostały eksperymentalnie przy ustalonej wartości ciśnienia, a modyfikowana była tylko temperatura. Izotermy dobierane były spośród odpowiednich danych. Aby mieć pewność, co do precyzji oraz powtarzalności wyników pomiarów wykonano następujący test. Dobrano temperaturę,  $T = 293$  K, w taki sposób, żeby obejmowała zmiany zachodzące w najbardziej wrażliwej fazie III, a następnie dopuszczano ciśnienie, tak by uzyskać superprotonową przemianę fazową. Kolejnym krokiem było zbadanie czy występuje histereza ciśnieniowa oraz czy wyniki przy obniżaniu ciśnienia pokrywają się z wcześniejszymi. Dobrano temperaturę 298 K. Na Rys. 4.27 przedstawiono rezultaty eksperymentu izotermicznego, nałożone na dane uzyskane w trybie izobarycznym. Czarne oraz czerwone kwadraty reprezentują dane dla przebiegu ze zmiennym ciśnieniem, natomiast pełne różowe i niebieskie okręgi odpowiadające im wyniki wcześniejsze. Uzyskano pełną zgodność dla obu pomiarów, w najbardziej wrażliwej fazie III i superprotonowej, więc można przyjąć, że poczynione wcześniej założenia i wnioski są poprawne. Ponadto, eksperyment ten pokazuje, że podobnie jak histereza temperaturowa, tak i histereza ciśnieniowa dla kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  nie występuje. Nie udało się jednak wyindukować samoistnego przejścia fazowego do fazy superprotonowej, jak miało to miejsce dla kryształu o stechiometrii  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  przedstawionego w rozdziale 4.2. Brak takiego wyniku potwierdza jednak bardzo dużą stabilność kryształu TAHSe.



Rys. 4.27 Zmiany przewodnictwa dla różnych warunków barycznych. Okrągłe punkty reprezentują izobaryczne podnoszenie temperatury, kwadratowe – izotermiczne zmiany ciśnienia. Pełne punkty reprezentują odpowiednio temperatury 293 K oraz 298 K.

#### 4.1.8 Analiza wyników za pomocą potęgowego prawa Jonschera

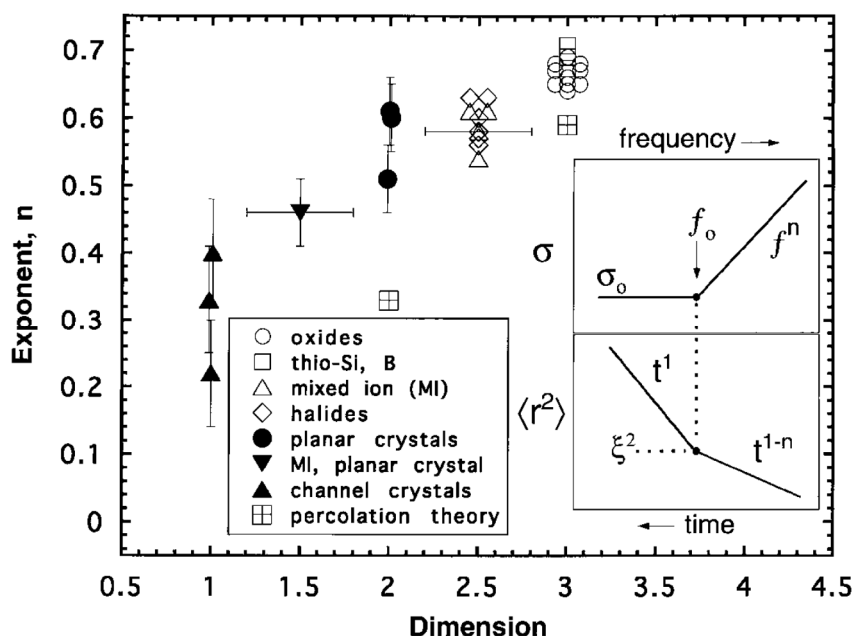
Przewodnictwo zmiennie-prądowe można opisać za pomocą wykładniczego prawa Jonschera:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad 4.9$$

gdzie ( $\sigma_{dc}$ ) oznacza przewodnictwo stałoprądowe, natomiast potęgowy współczynnik  $s$  odnosi się do części zmiennoprądowej i według pierwotnej pracy Jonschera przybiera wartości z przedziału od 0.5 do 1 [98]. W ogólności prawo Jonschera odnosi się do dynamiki transportu ładunku pomiędzy zlokalizowanymi miejscami w materiale, a wykładnik  $s$  jest miarą stopnia interakcji pomiędzy ładunkiem a otoczeniem. W dużym uproszczeniu można go uznać za parametr porządku w strukturze, często jest więc używany do scharakteryzowania dynamiki przewodnictwa elektrycznego w materiałach uporządkowanych, jak i nieuporządkowanych takich jak: nieuporządkowane szkła jonowe, amorficzne półprzewodniki, przewodniki jonowe

i kryształy. Dokładna analiza współczynnika  $s$  dostarcza dodatkowych informacji o mechanizmie transportu ładunku w badanych materiałach.

Sidebottom na podstawie analizy wyników badań dla wielu materiałów spełniających potęgowe prawo Jonschera pokazał, że wykładniczy współczynnik  $s$  nie tylko można skorelować z klasą badanych materiałów, ale przede wszystkim z efektywną wymiarowością kierunków przewodzenia [99]. I tak, dla przewodników jednowymiarowych współczynnik  $s$  przyjmuje wartości bliskie 0.3, dla kryształów dwu-wymiarowych mieści się w zakresie 0.5 - 0.6, natomiast dla przewodników trój-wymiarowych osiąga wartość 0.7. Należy podkreślić, że zebrane przez Sidebottom'a wyniki dotyczyły także kryształów o mieszanych nośnikach, a więc część zmiennoprądowa prawa Jonschera uwzględniała dwa oddzielne procesy polaryzacji próbki.



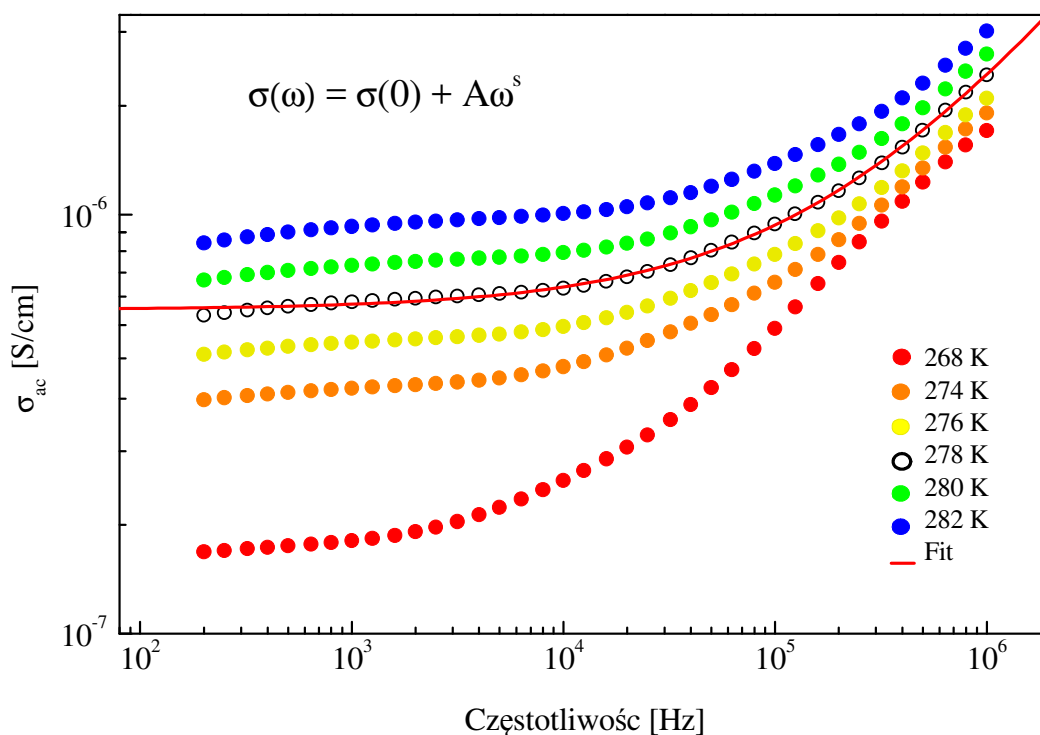
Rys. 4.28 Wykładniczy współczynnik Jonschera w zależności od wymiarowości przepływu ładunku [100].

Badania kryształów kwasów stałych z rodziny  $M_3H(XO_4)_2$  wykazały, że w fazach uporządkowanych współczynnik Jonschera  $s$  przyjmuje wartości bliskie 0.6-0.65 [101] [102], co według klasyfikacji Sidebottom'a odpowiada dwuwymiarowej ścieżce transportu dla kryształów o budowie płaszczyznowej.

Prawo Jonschera dla badanego kryształu  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  spełnione jest w całym zakresie częstotliwości w przedziale temperatur odpowiadającym niskotemperaturowym fazom III oraz IV. Fazy superprotonowe wykazują wartość przewodnictwa na tyle wysoką, że dostępne okno częstotliwości pomiarowych jest niewystarczające. Przykładowe



dopasowanie potęgowego prawa Jonschera do danych doświadczalnych dla temperatury 278 K zostało pokazane linią ciągłą na Rys. 4.29. Zarówno dla temperatury 268 K (faza IV) oraz wyższych (faza III) łatwo można wyodrębnić część stałoprądową, a dalszą analizę wykonano dla części zmiennoprądowej związanej ze współczynnikiem  $s$ .



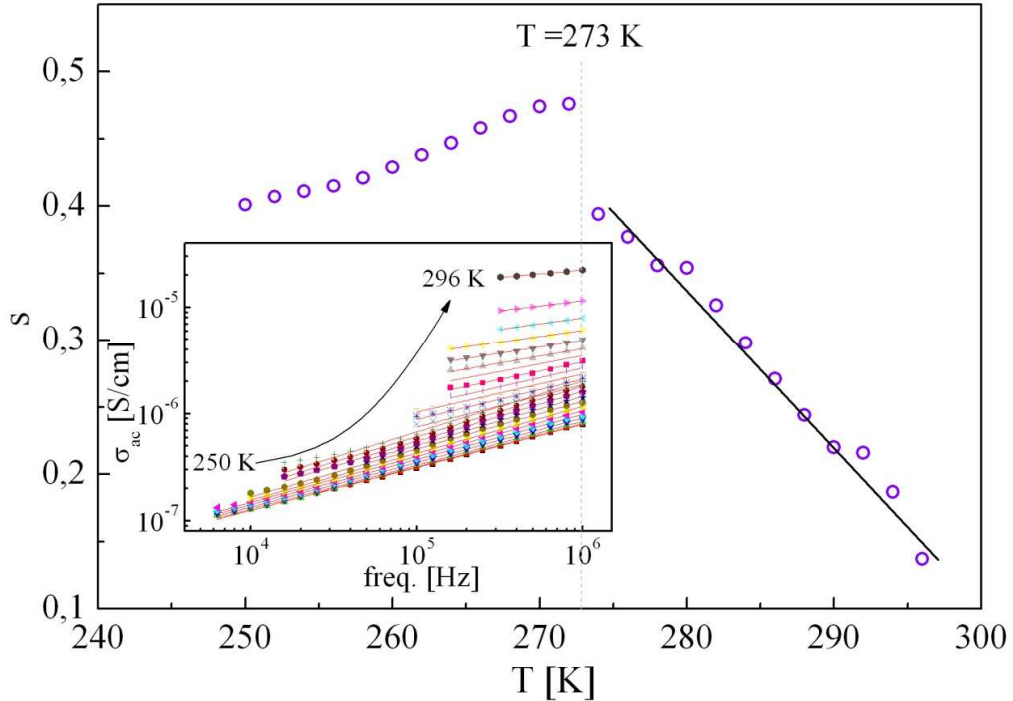
Rys. 4.29 Zależność wartości przewodnictwa od częstotliwości dla temperatur z zakresu 268- 282 K (faza II i IV). Czerwoną linią zaznaczono dopasowanie do potęgowego prawa Jonschera dla 278 K.

Temperaturowa zależność wykładnika  $s$ , otrzymana z analizy częstotliwościowych charakterystyk przewodnictwa wyznaczonych dla różnych temperatur przy ciśnieniu atmosferycznym, została pokazana na Rys. 4.30. W fazie niskotemperaturowej, poniżej temperatury  $T_{cl}$ , parametr dopasowania  $s$  zmienia się nieznacznie w granicach 0.40 – 0.45, co Sidebottom przypisuje jednowymiarowym, kanałowym kryształom. Wynik ten potwierdza zakładaną przez nas ścieżkę transportu w kierunku krystalograficznym prostopadłym do płaszczyzn dobrego przewodzenia, uwzględniającą udział grup  $\text{NH}_4(2)$  znajdujących się pomiędzy warstwami.

Jednocześnie warto podkreślić, że dla kryształu  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (czyli z tej samej rodziny kryształów, ale nie zawierającego jonów amonowych), w tym samym kierunku krystalograficznym wartość współczynnika Jonschera wynosi 0.6 [102].

Na granicy faz III- IV występuje skokowa zmiana wartości  $s$  a powyżej 273 K (faza III) liniowy spadek współczynnika aż do temperatury przemiany superprotonowej. W obszarze tym

obserwowana jest coraz mniejsza zależność  $\sigma_{ac}$  od częstotliwości, pokazana w insercie Rys. 4.30. W obszarze tym proces transportu protonu jest bardziej złożony, a interakcja ładunku z otoczeniem jest coraz słabsza.



Rys. 4.30 Wyznaczenie potęgowego współczynnika Jonschera przy ciśnieniu atmosferycznym.

Potęgowie prawo Jonschera, dotyczące głównie dynamiki przewodnictwa zmiennoprądowego, spełnione jest dla wielu materiałów, niezależnie od mechanizmu transportu ładunku. W literaturze można znaleźć dwa teoretyczne modele dotyczące zależności współczynnika Jonschera od temperatury dla kryształów kwasów stałych: kwantowo – mechaniczne tunelowanie (ang. *Quantum Tunneling*, QMT) postulowane w pracy [45] oraz znacznie częściej stosowany klasyczny hopping (ang. *correlated barrier hopping*, CBH) [103].

Austin i Mott [104] oraz Pollak [105] rozważając model QMT dla pojedynczego elektronu opisali przewodnictwo zmiennoprądowe relacją:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{3} e^2 k_B T \left[ N(E_f(T)) \right]^2 \alpha^{-5} \omega \left( \ln \left( \frac{\nu_{ph}}{\omega} \right) \right)^4 \quad 4.10$$

gdzie  $e$  jest ładunkiem elektrycznym,  $N(E_f)$  gęstością stanów na poziomie Fermiego,  $\nu_{ph}$  jest częstotliwością fononów,  $\alpha$  – rozkładem zlokalizowanych stanów funkcji falowej. Gęstość stanu na poziomie Fermiego dla kryształu amonowego z mieszaną koncentracją anionów ( $\text{SO}_4$ -

SeO<sub>4</sub>) została wyliczona w pracy [106]. Adaptacje modelu QMT dla potęgowego prawa Jonschera przeprowadził Elliot [107]. Wychodząc z równania 4.10:

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^s \quad 4.11$$

Otrzymujemy:

$$s = \frac{\partial(\ln \sigma)}{\partial(\ln \omega)} \quad 4.12$$

Dla modelu QMT, podstawiając równanie 4.11 do równania 4.12 otrzymujemy:

$$s = 1 - \frac{4}{\ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right)} \quad 4.13$$

gdzie  $\tau_0$  jest czasem relaksacji. Z powyższego wzoru 4.13 wynika, że współczynnik  $s$  musi być mniejszy od jedności (co jest zgodne z obserwowanymi wartościami), niezależny od temperatury i nieliniowo skorelowany z częstotliwością, jest nie znalazło potwierdzenia w wynikach eksperymentalnych. Zatem prosty model elektronowego tunelowania kwantowo – mechanicznego nie jest odpowiedni do analizy temperaturowych zależności współczynnika Jonschera, czego można było się spodziewać przy tak zgrubnych założeniach.

Elliot rozważał także przypadek tunelowania małych polaronów. Polaron jest formowany w wyniku silnego oddziaływania ładunku z otaczającą go siecią krystaliczną. Powstaje wówczas deformacja, która podąża razem z przemieszczającym się ładunkiem elektrycznym. Mechanizm transportu polaronowego może mieć charakter zarówno hoppingowy, jak i tunelowy. „Mały” polaron oznacza, że deformacja jest zlokalizowana, co spełnia przypadek protonu uwięzzonego w sieć wiązań wodorowych. Przewodnictwo zmiennoprądowe w reżimie wysokiej temperatury dla tunelowania ładunku uwięzzonego w strukturalnych defektach (przypadkowo rozmieszczonych w przestrzeni) dla przypadku polaronowego ma podobny charakter do modelu QMT z uwzględnieniem czasu relaksacji polaronu. Czas ten jest zależny od temperatury ze stałą wartością energii aktywacji:

$$\tau'_0 = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad 4.14$$

W przeciwieństwie do prostego modelu QMT współczynnik Jonschera będzie zależny od temperatury:

$$s = 1 - \frac{4}{\ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) - \frac{E_a}{kT}} \quad 4.15$$

Zgodnie z modelem tunelowania polaronowego wartość  $s$  powinna rosnać nieliniowo z temperaturą, natomiast dane doświadczalne dla fazy IV pokazują tylko nieznaczny wzrost współczynnika wraz z temperaturą, a dla fazy III obserwowany jest liniowy spadek wartości wraz z podwyższaniem temperatury.

Pełną analizę modelu hoppingowego dla przewodnictwa zmiennoprądowego przeprowadził Pike [108]. Założył on, że atomy skaczące ponad barierą potencjału o wąskości  $W$  oddzielającej zlokalizowane położenia są w pełni lub częściowo zjonizowane, a odległość przeskoku jest niezależna od częstotliwości, co odróżnia hopping jonowy od elektronowego. Ponadto proces transportu musi być skorelowany (ze znikomym, uśrednionym czasem relaksacji) oraz aktywowany termicznie. Wartość współczynnika  $s$  określona jest równaniem:

$$s = 1 - \frac{6kT}{W - kT \ln^1/\omega\tau_0} \quad 4.16$$

Współczynnik Jonschera w tym wypadku jest zależny zarówno od temperatury jak i od częstotliwości. Warto podkreślić, że dla dużych wartości  $W/kT$  (co oznacza wysoką barierę potencjału w stosunku do energii termicznej) parametr  $s$  jest praktycznie niezależny od temperatury [107], co idealnie pasuje do wyników dla kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  w fazie niskotemperaturowej IV. Na granicy faz IV i III zachodzi skokowa zmiana wartości parametru  $s$ , a przede wszystkim jakościowa zmiana zależności parametru od temperatury. Skokowa zmiana związana jest ze strukturalnym przejściem fazowym pomiędzy grupą przestrzenną  $C2/c$  oraz  $P\bar{1}$ . Powyżej temperatury  $T_{c1}$  liniowo zaczyna maleć aż do osiągnięcia wartości 0 dla granicy z fazą superprotonową. Taki przebieg wskazuje na wzrost nieuporządkowania sieciowego i spadek interakcji mobilnego jonu z jego otoczeniem. Dla fazy superprotonowej wykładnik potęgowy  $s$  jest równy zero, a kryształ z punktu widzenia ładunku zachowuje się bardziej jak ciecz – interakcja pomiędzy mobilnymi jonami jest słaba i niezależna

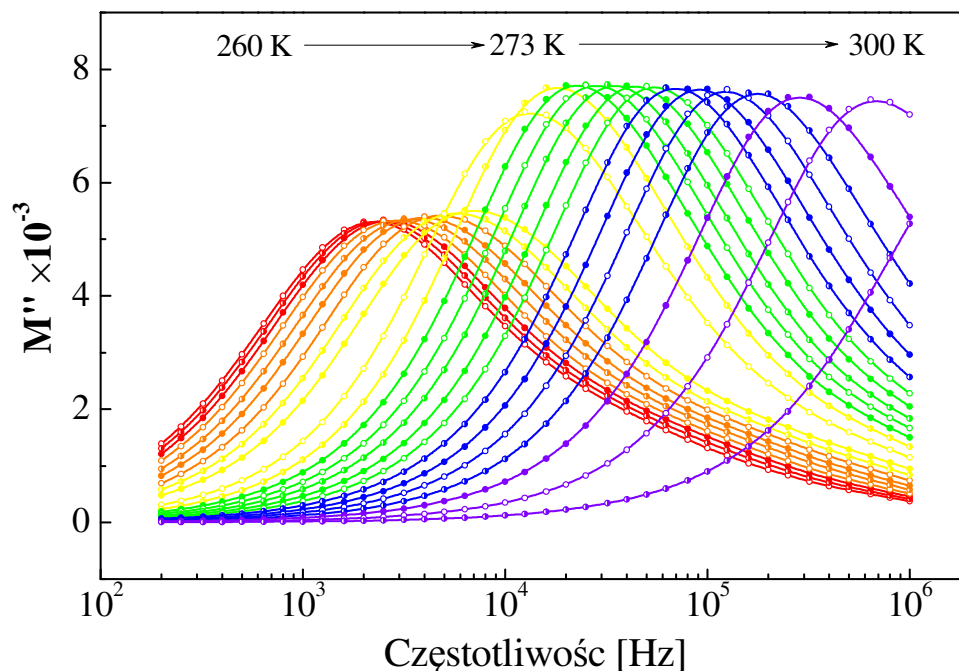
---

od częstotliwości. Zgodnie z modelem hoppingowym wzrost nieuporządkowania sieciowego prowadzi do losowej dystrybucji lokalnych barier potencjału w kryształach, co wpływa na efektywną, uśrednioną wysokość bariery. Najbardziej prawdopodobną wysokość bariery potencjału można wyznaczyć dla przypadku, kiedy przeskoczenie jest najbardziej prawdopodobne  $\omega\tau_0 = 1$ .

Wysokość bariery potencjału można analizować przy użyciu formalizmu modułu elektrycznego zaproponowanego przez Macdonalda [109], a który oparty jest na relaksacji pola elektrycznego:

$$M^*(\omega) = 1/\varepsilon^*(\omega) = i(\omega C_0)Z^* = M' + iM'' = \omega C_0 Z'' + i\omega C_0 Z' \quad 4.17$$

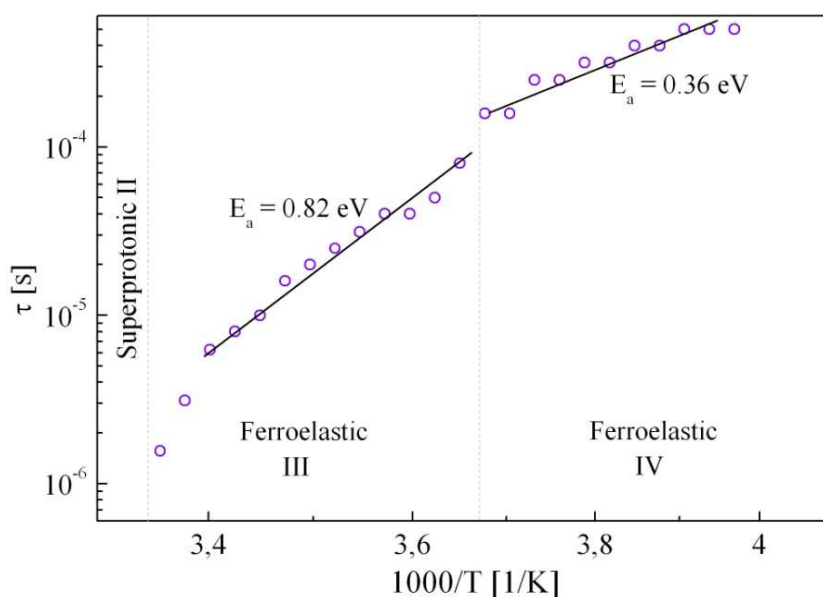
gdzie  $M'$  oraz  $M''$  są rzeczywistą i urojoną częścią modułu elektrycznego,  $\omega$  jest częstotliwością kołową, natomiast  $C_0$  jest pojemnością geometryczną. Obliczona dla kryształu TAHSz zależność urojonej części modułu elektrycznego  $M''$  od częstotliwości dla temperatur z przedziału 260 – 350 K została przedstawiona na Rys. 4.31. Ze względu na wąski zakres częstotliwości pomiarowych oraz dynamikę procesów w fazie superprotonowej prezentację wyników ograniczono do temperatury 300 K.



Rys. 4.31 Urojona wartość modułu elektrycznego dla różnych częstotliwości, dla fazy IV oraz III.

Wartości  $M''$  w niskich częstotliwościach dążą do zera, dlatego w tym formalizmie efekt przyelektrodowy może być zignorowany. W fazie IV poniżej  $T_{C1} = 273$  K asymetryczny pik modułu  $M''(\omega)$  o jednakowej wartości maksimum przesuwa się w stronę niższych częstotliwości w miarę obniżania temperatury. Oznacza to, że czas relaksacji wzrasta wraz z obniżaniem temperatury, co sugeruje usztywnienie struktury. Asymetria pików wskazuje na rozkład czasów relaksacji z różnymi stałymi. Podobne zachowanie modułu zaobserwowano w fazie III, ale piki  $M''(\omega)$  są wyższe i bardziej symetryczne. Powyżej temperatury przejścia fazowego  $T_{c1}$  przesunięcie maksimum pików modułu w stronę wyższych częstotliwości nie przebiega linowo wraz ze wzrostem temperatury, co wskazuje na inną energię aktywacji procesu relaksacji w porównaniu do tej w fazie IV.

Charakterystyczny czas relaksacji  $\tau = 1/2\pi f_{max}$  wyznacza się z położenia maksimum pików na wykresie  $M''(f)$ . Wartości energii aktywacji dla każdej fazy obliczone z liniowej zależności czasu relaksacji od odwrotności temperatury (Rys. 4.32) z wykorzystaniem równania Arrheniusa  $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$ , są bardzo zbliżone do wartości energii wyznaczonych z temperaturowych zależności przewodnictwa. Wartości energii wyznaczone z analizy modułów elektrycznych wynoszą odpowiednio 0.36 eV dla fazy IV oraz 0.82 eV dla fazy III, a te z pomiarów przewodnictwa 0.53 eV oraz 0.78 eV, co sugeruje, że podobne procesy odpowiadają za relaksację i przewodnictwo elektryczne w TAHSe. Na granicy fazowej III – IV zaobserwować można także skokową zmianę nachylenia krzywej  $\tau(1000/T)$  charakterystyczną dla przemiany pierwszego rodzaju.

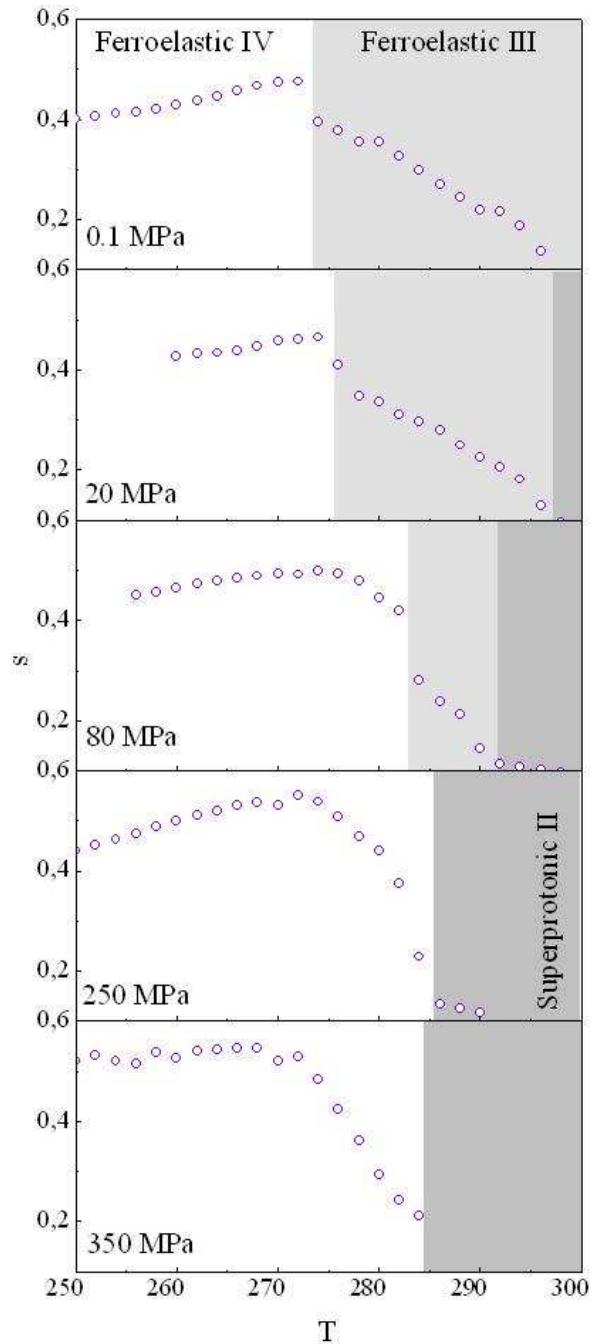


Rys. 4.32 Czas relaksacji obliczony na podstawie modułu elektrycznego dla fazy IV oraz III.

Wyniki badań wpływu ciśnienia hydrostatycznego na potęgowy współczynnik Jonschera w TAHSe przedstawia Rys. 4.33W fazie IV, w miarę wzrostu ciśnienia (do 250 MPa), współczynnik Jonschera jest coraz mniej zależny od temperatury, a jego wartości pozostają na poziomie 0.4 – 0.5. Przy znacznie wyższym ciśnieniu (350 MPa) parametr Jonschera nie zależy od temperatury, co wskazuje na usztywnienie struktury wskutek działania ciśnienia zewnętrznego i wzrost uporządkowania fazy IV.

W temperaturze przemiany  $T_{C1}$  z fazy IV do III, która istnieje do punktu trójkrytycznego ( $p = 116.3$  MPa,  $T = 287.3$  K) następuje skokowa zmiana potęgowego współczynnika Jonschera, a następnie jego wartość liniowo maleje wraz ze wzrostem temperatury do wartości bliskiej zero w pobliżu granicy między fazą III, a superjonową. Przy ciśnieniach wyższych od  $p = 116.3$  MPa faza III zanika a faza IV graniczy bezpośrednio z fazą superprotonową II.

Należy zauważyć, że począwszy od ciśnienia 80 MPa widać wyraźnie rozrost fazy IV kosztem fazy III, a gwałtowny liniowy spadek wartości współczynnika  $s$  obserwuje się już w fazie IV, co nie miało miejsca przy niższych wartościach ciśnienia. Może to świadczyć o inkluzji fazy nieuporządkowanej do faz niskotemperaturowych.



Rys. 4.33 Wpływ ciśnienia na potęgowy współczynnik Jonschera w kryształach  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ .

#### 4.1.9 Symulacja komputerowa modelu przewodnictwa protonowego

Symulacje procesu przewodzenia wykonano metodą Kinetycznego Monte Carlo dla fazy ferroelastycznej III kryształu TAHS<sub>e</sub>, a jej celem było jakościowe wyjaśnienie nieliniowego wzrostu przewodnictwa ze wzrostem temperatury zmierzonego dla różnych



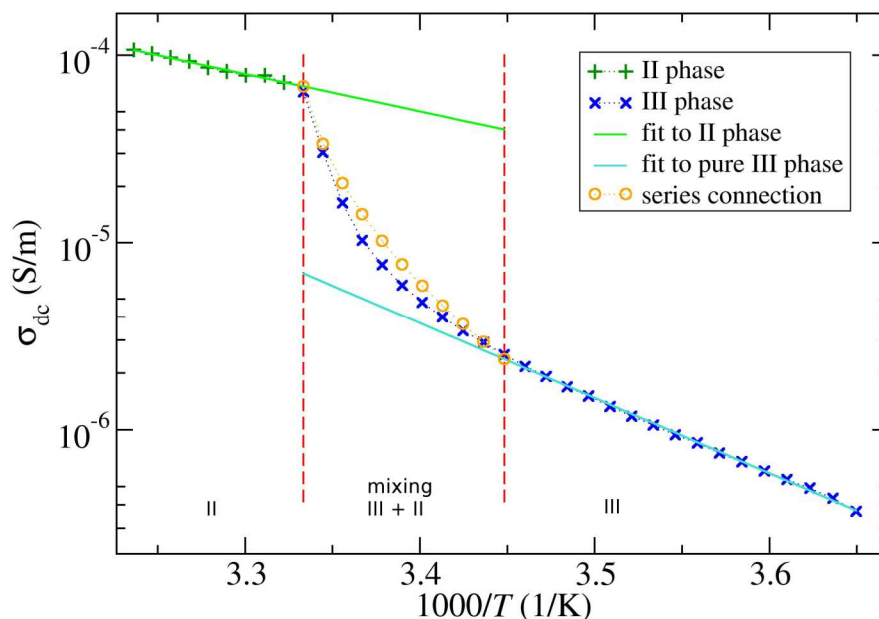
warunków termodynamicznych. Wnioski wyciągnięte na podstawie wyników badań prezentowanych w ramach wcześniejszych rozdziałów rozprawy sugerują, że duże odstępstwo od prawa Arrheniusa w obszarze poprzedzającym superprotonową przemianę fazową następuje w wyniku inkluzji fazy superprotonowej II do fazy ferroelastycznej III. Symulacja komputerowa powstała we współpracy z dr Tomaszem Masłowskim z Politechniki Rzeszowskiej, natomiast założenia modelu sprecyzowano na podstawie danych eksperymentalnych uzyskanych w naszym laboratorium oraz analizy danych literaturowych. Symulacja uwzględnia zarówno wpływ temperatury jak i ciśnienia na przewodnictwo elektryczne kryształu TAHSe i została zbudowana w oparciu o jednowymiarowy numeryczny model dyfuzji protonów w kierunku osi  $c$ , gdzie dynamika jest symulowana za pomocą metody Kinetycznego Monte Carlo. Metoda ta sprawdziła się już wcześniej gdyż była zastosowana do badania przewodnictwa protonowego w azelainianie benzimidazoliowym [41,110]

Zakładamy, że  $x$  wyraża stosunek ilościowy fazy II, który wynosi 0 dla temperatury  $T_m$  – początku mieszania się faz (odstępstwa od Arrheniusa) oraz 1 dla temperatury  $T_s$ . Ponadto, przyjmujemy, że  $x$  jest liniową funkcją temperatury w obszarze mieszania się faz pomiędzy  $T_m$  oraz  $T_s$  dla wszystkich analizowanych warunków ciśnieniowych. Obliczenie wartości przewodnictwa następuje zgodnie ze schematem:

- a) ekstrapolacja liniowej zależności przewodnictwa dla fazy II w obszarze występowania fazy III,
- b) ekstrapolacja liniowego przebiegu przewodnictwa dla fazy III w obszarze postulowanego mieszania się faz,
- c) obliczenie efektywnej wartości przewodnictwa, jako połączenia dwóch niezależnych przewodników:

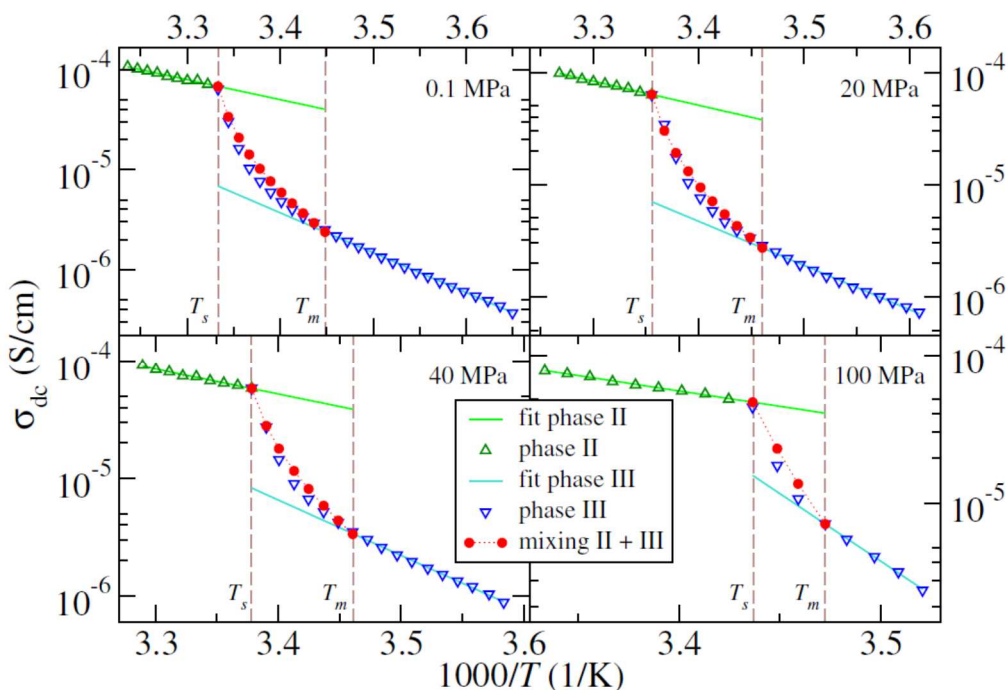
$$\sigma = \frac{\sigma_{II}\sigma_{III}}{(1-x)\sigma_{II}+\sigma_{III}} \quad 4.18$$

gdzie  $\sigma_{II}$  i  $\sigma_{III}$  jest przewodnictwem odpowiednio w fazie II i III.



Rys. 4.34 Symulacja przewodnictwa protonowego i wyniki eksperymentalne dla kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  przy ciśnieniu atmosferycznym.

Przy ciśnieniu atmosferycznym dane obliczeniowe wykazują dużą zgodność z wynikami eksperymentalnymi. Należy zwrócić uwagę, że skok przewodnictwa wynosi prawie dwa rzędy wielkości. Obliczenia wykonane dla różnych ciśnień, uwzględniające także ściślıwość kryształów pokazane są na Rys. 4.35.

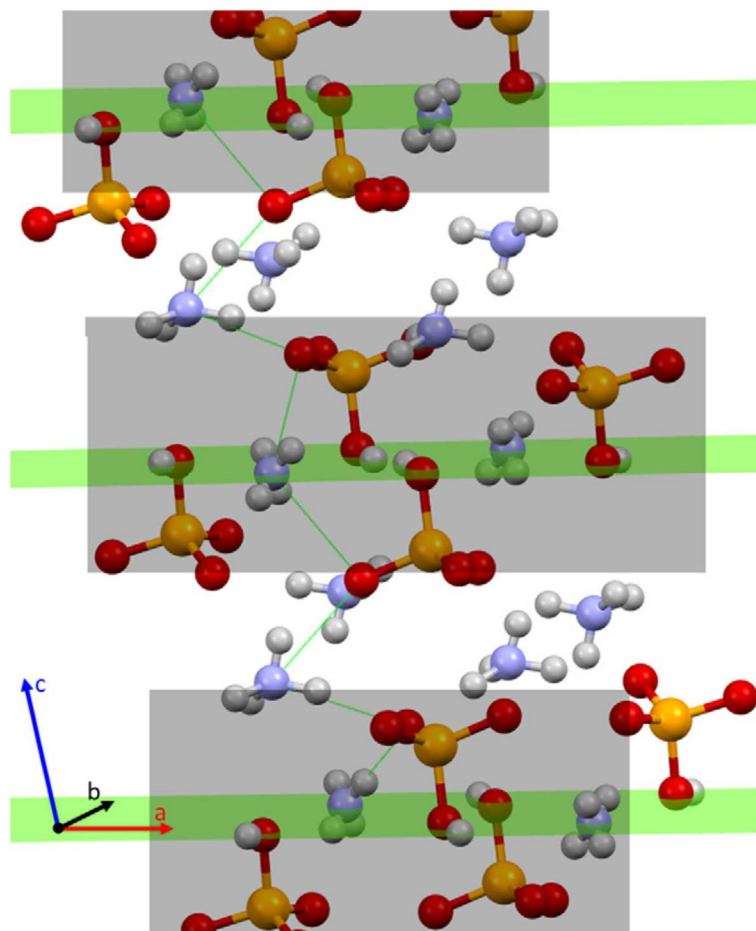


Rys. 4.35 Symulacja przewodnictwa protonowego i wyniki eksperymentalne dla różnych ciśnień.

Dopasowania do wyników eksperymentalnych są bardzo dobre, natomiast wraz ze wzrostem ciśnienia rozbieżności nieznacznie rosną. Wykresy prezentowane na Rys. 4.35 pozwalają

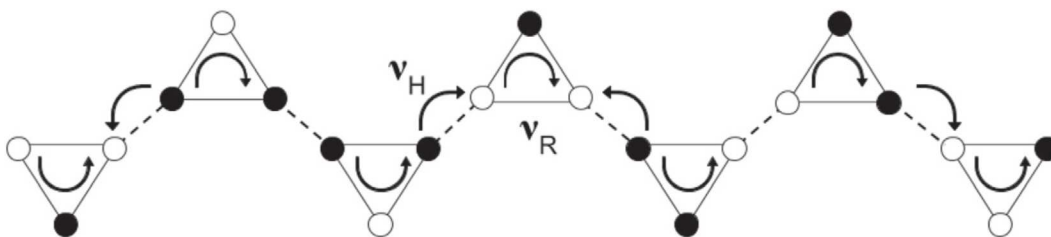
sądzić, że w symulacji uwzględniony powinien być mniejszy udział fazy II niż to wynika z liniowej zależności  $\sigma$  od temperatury, natomiast sama idea mieszania się faz wydaje się być poprawna, nawet przy uwzględnieniu, że połączenie szeregowo dwóch niezależnych przewodników nie do końca odzwierciedla rzeczywistość. Warto również podkreślić, że wzrost przewodnictwa w fazie III blisko  $T_s$  można wytłumaczyć bez żadnego dodatkowego mechanizmu, jedynie uwzględniając prosty mechanizm Grotthussa dla przewodnictwa protonowego i mieszanie się faz. Wraz ze wzrostem ciśnienia przewodnictwo rośnie nieliniowo, natomiast temperaturowe zależności dla każdego ciśnienia wykazują nieznaczne odstępstwo od prawa Arrheniusa.

Ścieżkę transportu dla dyfuzji protonów w kierunku osi  $c$  kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  przybliżamy jednowymiarowym łańcuchem wiązań wodorowych zgodnie z rzeczywistą strukturą kryształu. Wartość przewodnictwa determinowana jest poprzez „najsłabsze ogniwo” (najmniej efektywne) na ścieżce transportu ładunku. Na podstawie analizy struktury kryształu przyjęto, że tym nieefektywnym elementem ścieżki transportu dla kryształu TAHS<sub>e</sub> jest wiązanie  $\text{N} \cdots \text{H} - \text{O}$ .



Rys. 4.36 Modelowane wiązania wodorowe na ścieżce transportu protonu.

Rotujące grupy tetraedryczne ( $\text{SeO}_4$ ,  $\text{NH}_4$ ) uwikłane w ścieżkę transportu zostały przybliżone poprzez trójkąty połączone wiązaniami wodorowymi. Stworzony w ten sposób model odzwierciedla ścieżkę transportu, jako łańcuch trójkątów przedstawiony na Rys. 4.37.



Rys. 4.37 Schematyczne przedstawienie transportu protonu w symulacji.

Trójkąty reprezentują geometrię rotujących czworościanów, których wierzchołki mogą być obsadzone przez protony przy założeniu, że tylko jeden wierzchołek może być zajęty przez jeden proton. Ponadto, zakłada się, że trójkąty niezależnie od obsadzenia, mogą obracać się o  $\pm 120^\circ$ , a protony mają możliwość przeskoku pomiędzy sąsiednimi trójkątami. Te dwa rodzaje ruchu, przeskok protonów w wiązaniami wodorowych realizowane z częstością  $\nu_H$  i obroty ciężkich jonów realizowane z częstością  $\nu_R$  stanowią podstawę mechanizmu Grotthussa. Ścieżka transportu zwiera różne wiązania wodorowe, ale bazując na koncepcji, że efektywne przewodnictwo zależy od wydajności najtrudniejszego fragmentu, wiązania  $\text{N} \cdots \text{H} - \text{O}$ , tylko to wiązanie będzie modelowane. Wszystkie inne możliwe ruchy protonów (przeskoki w innych wiązaniami, reorientacja grup  $\text{NH}_4$  i ruchy tetraedrów  $\text{SeO}_4$ ) zawarte będą w wartości  $\nu_R$ .

Rotacja trójkątów jest procesem aktywacyjnym i zgodnie z prawem Arrheniusa może być wyrażona za pomocą dwóch parametrów czynnika  $\nu_{0R}$  oraz energii aktywacji  $E_R$ :

$$\nu_R = \nu_{0R} \exp\left(\frac{-E_R}{k_B T}\right) \quad 4.19$$

Potencjał wiązania  $\text{N} \cdots \text{H} - \text{O}$  o dużej asymetrii i potencjał symulowany jest za pomocą dwóch studni potencjału Morse'a:

$$V_{AS}(x) = V_{Morse}^{g_1, b_1} \left(\frac{d}{2} - x\right) + V_{Morse}^{g_2, b_2} \left(\frac{d}{2} - x\right), \quad 4.20$$

$$V_{Morse}^{g, b}(x) = g \left[ \exp\left(-\frac{2x}{b}\right) - 2 \exp\left(-\frac{x}{b}\right) \right] \quad 4.21$$

gdzie  $d$  oznacza długość wiązania wodorowego,  $g$  oraz  $b$  są parametrami potencjału Morse'a.

Przepływ protonów obserwowany jest po przyłożeniu niewielkiego pola elektrycznego, na tyle nieznaczącego, że nie niszczy asymetrii potencjału, ale jednocześnie wystarczającego by kompensować różnicę minimów potencjałów i umożliwić ukierunkowaną dyfuzję ładunku.

Metoda Kinetycznego Monte Carlo (KMC) pozwala na czasową ewolucję przygotowanych potencjałów i częstotliwości procesów odpowiedzialnych za transport ładunku  $v_H$  oraz  $v_R$ . Dla modelu przedstawionego powyżej oznacza możliwość obserwacji każdego protonu w łańcuchu wiązań. Gdy zewnątrz pole elektryczne jest małe (niewpływające na kształt potencjałów) zaobserwować można protony, które wykazują uporządkowaną dyfuzję i przeskakują pomiędzy zlokalizowanymi położeniami w łańcuchu wiązań. Szczegółowe informacje na temat modelu KMC oraz techniczne aspekty tej metody symulacji przedstawione są w pracach [41], [110], [111], [112]. Wszystkie parametry modelu użyte w symulacji przewodnictwa dla kryształu TAHSe zostały przedstawione w Tabeli 4.5:

Tabela 4.5 Parametry użyte w symulacji KMC.

Parametr	Symbol	Wartość
Czynnik częstotliwości rotacji	$\nu_{0R}$	$10^{12}$ Hz
Energia aktywacji dla rotacji	$E_R$	0.3 eV
Długość trójkąta	$b$	2.0 Å
Zewnątrz pole elektryczne		0.001 V/Å
Długość wiązania wodorowego	$d_0$	2.903 Å
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	$d_1$	$2 \cdot 10^{-5}$ Å/K
Czynnik częstotliwości przeskoku	$\nu_{0H}$	$10^9$ Hz
Wysokość bariery	$V_{max}(T_0)$	0.6 eV
Odległość między minimami wiązania	$\Delta x(T_0)$	0.937 Å
Temperatura odniesienia	$T_0$	274 K
D oraz L defekty	$V_c$	0.2 eV
Amplituda drgań sieci	$a_o$	0.2 Å
Rozszerzalność termiczna amplitudy drgań sieci	$a_1$	0.0021 Å/K

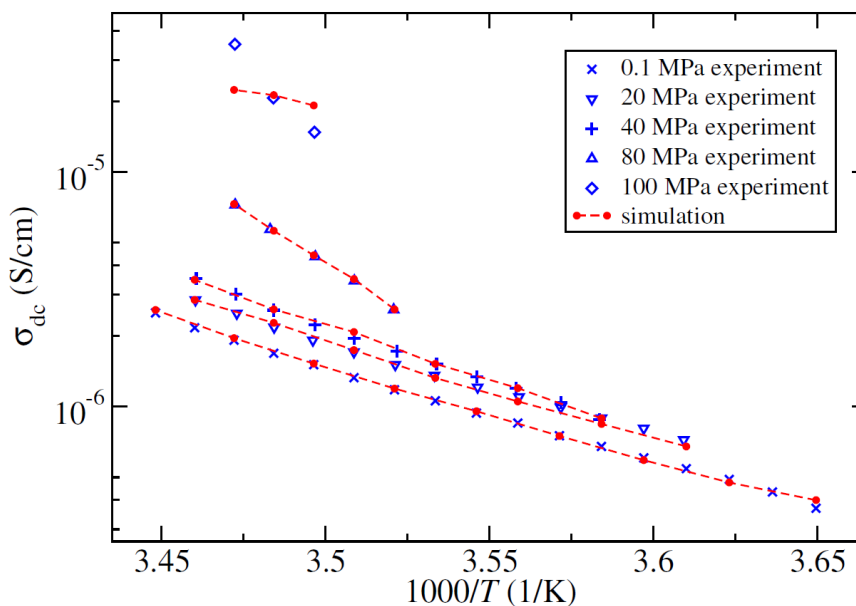
Zarówno długość wiązania wodorowego, jak i amplituda drgań sieci zależne są od ciśnienia. Ponadto obszar temperaturowy występowania fazy III, dla której prowadzone są symulacje zmniejsza się wraz ze wzrostem ciśnienia, co stwierdzono doświadczalnie. Model przewodnictwa opisuje z dużą zgodnością transport protonu w czystej fazie III, natomiast wielkość przewodnictwa uzyskana dla fazy III w zakresie temperatur pomiędzy  $T_m$ , a  $T_s$  (przy uwzględnieniu mieszania się faz) jest sumą wyniku symulacji oraz ekstrapolowanej wartości przewodnictwa dla fazy II w odpowiednich proporcjach.

Kolejnym krokiem była symulacja wpływu ciśnienia na przewodnictwo. Wpływ ciśnienia na proces przewodzenia był uwzględniony tylko poprzez zmiany długości wiązania wodorowego oraz amplitudy drgań sieci, ponieważ właśnie te dwa czynniki pełnią kluczową rolę w dyfuzji protonu na ścieżce transportu. Ponadto, zakładamy wzrost długości wiązania wodorowego  $d_0$  pod wpływem ciśnienia, postulowany w rozdziale 4.1.6 i zgodny z obserwacjami dla kryształu TAHS [84]. Uzyskane z symulacji zmodyfikowane pod wpływem ciśnienia względne wartości obu parametrów zawiera tabela 4.6. Pozostałe parametry przedstawione w tabeli 4.5 nie uległy zmianie. Przyjęto też zwiększoną ilość defektów w strukturze, a odchylenie od idealnego obsadzenia wynosiło 1 %.

Tabela 4.6 Parametry uzyskane w symulacji.

<b>P (MPa)</b>	$d_0(p) / d_0$	$a_0(p) / a_0$
0.1	1	1
20	1.00002	1.023
40	1.00073	1.076
80	1.0112	1.575
100	1.1865	2.0

Zaskakujący jest wzrost amplitudy drgań wraz ze wzrostem ciśnienia. Należy mieć na uwadze, że rozpatrywano tylko ścieżkę transportu przebiegającą prostopadle do „sztywnych” płaszczyzn, a nie dynamikę całego kryształu.



Rys. 4.38 Wyniki symulacji przewodnictwa protonowego w porównaniu z wynikami eksperymentalnymi dla różnych ciśnień.

Symulacje wykonane dla ciśnień poniżej 100 MPa wykazują bardzo dużą zgodność z wynikami eksperymentalnymi, co potwierdza przyjmowane przez nas założenia zarówno, co do ścieżki transportu jak i dominującego wpływu długości wiązania N – H  $\cdots$  O na wielkość przewodnictwa. Najciekawszym wynikiem jest jednak symulacja dla 100 MPa. Ilościowe dopasowanie jest zgodne z eksperymentem, ale nachylenie prostej całkowicie odbiega od rzeczywistego pomiaru. Rozbieżność wyników eksperymentu i symulacji komputerowych można wytłumaczyć bliskością punktu potrójnego ( $T = 287.3$  K oraz  $p = 116.3$  MPa) w którym współistnieją trzy fazy: ferroelastyczna IV, ferroelastyczna III oraz superprotonowa II. Czynnikiem mogącym mieć wpływ na rozbieżność jest brak uwzględnienia wpływu fazy IV. Symulacja nie uwzględnia też wzrostu liczby defektów w okolicach punktu trójkrytycznego.

Symulacja metodą Kinetyczną Monte Carlo pokazuje, że mechanizm Grotthussa w zupełności wystarczy do wyjaśnienia przewodnictwa stałoprądowego w kryształach  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  wzdłuż osi  $c$ . Przewodnictwo w płaszczyźnie 001, mimo, że jest 20-krotnie wyższe, nie wnosi dużego wkładu do mechanizmu transportu w kierunku do niej prostopadłym, a przewodnictwo w obu kierunkach należy rozpatrywać niezależne. Ponadto, symulacja potwierdza wcześniejsze postulaty, zarówno co do ścieżki transportu, jak i kluczowej roli długości i kształtu potencjału wiązania wodorowego, łączącego grupę amonową z tetraedrem tlenowym, w procesie przewodnictwa stałoprądowego. Dodatkowo, nieintuicyjny jak się początkowo wydawało wzrost długości wiązania wodorowego pod wpływem ciśnienia potwierdzony został niezależnie w symulacji komputerowej. Zarówno mała zmiana ciśnienia oraz temperatury prowadzi do znaczących zmian geometrii wiązania wodorowego, co znalazło odzwierciedlenie w symulacji metodą KMC, natomiast należy podkreślić, że podejście teoretyczne, zakładające statyczny potencjał – przykładowo DFT – w tym przypadku nie może mieć zastosowania. Opracowany przez dr Masłowskiego model może być użyty do analizy innych kwasów stałych, a także kryształów mieszanych.

#### **4.1.10 Kryształ $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ – Podsumowanie**

Szereg eksperymentów przeprowadzony dla kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  pozwolił na zbadanie wpływu ciśnienia na temperaturowe charakterystyki przewodnictwa, stanowiąc podstawę wyznaczenia, po raz pierwszy dla tego materiału, diagramu fazowego. Pokazano, że faza III, występująca tylko dla kryształu TAHSe, jest niestabilna i zanika pod małym ciśnieniem. Punkt

trójkrotny, w którym współistnieją trzy fazy: ferrolastyczna IV, ferroelastyczna III oraz superprotonowa II wyznaczony został dla ciśnienia  $p = 116.3$  MPa oraz temperatury  $T = 287.3$  K. Wyznaczono i zanalizowano objętości aktywacyjne oraz energie aktywacji dla poszczególnych faz w różnych warunkach termodynamicznych. Wykazano, że fazy superprotonowe ulegają poszerzeniu pod wpływem ciśnienia, jednocześnie zaobserwowano, że podobny wpływ na temperatury przemian fazowych ma proces deuteracji kryształu. Szczegółowa analiza wyników i danych literaturowych pozwoliła na wyjaśnienie tych pozornie przeciwstawnych efektów. Zarówno w jednym jak i w drugim przypadku dochodzi do wydłużenia wiązania wodorowego, jednocześnie objętość całej komórki elementarnej ulega zmniejszeniu. Wydłużone wiązania, o bardziej liniowym charakterze są podatniejsze na zerwania oraz słabiej stabilizują grupę amonową w jej strukturalnym położeniu. Postulaty te pozwoliły na zaproponowanie mikroskopowego procesu transportu, wyznaczenie ścieżki transportu i roli jonów  $\text{NH}_4$  w procesie transportu ładunku w kierunku prostopadłym do płaszczyzny dobrego przewodzenia. Proponowane jednowymiarowe ścieżki transportu są zgodne z prawem potęgowym Jonschera oraz wpisują się w klasyfikację zaproponowaną przez Sidebottom'a. Przy współpracy z dr Tomaszem Masłowskim, z Politechniki Rzeszowskiej model przewodnictwa został zaimplementowany w symulacjach komputerowych wykorzystujących algorytm Kinetycznego Monte Carlo. Wskazane przez nas elementy procesu transportu protonów znalazły potwierdzenie w badaniach teoretycznych, a wyniki symulacji wykazują dużą zbieżność z wynikami eksperymentalnymi. Należy podkreślić, że proponowany mechanizm zakłada mieszanie się faz na granicach fazowych, wydłużenie się wiązań wodorowych i dopiero uwzględnienie tych czynników pozwoliło na poprawne odzwierciedlenie wyników eksperymentalnych. Symulacja komputerowa poszerzyła dostępną wiedzę o dodatkowe parametry niemierzalne w eksperymencie, natomiast mające kluczowe znaczenie dla przewodnictwa protonowego w badanym kierunku krystalograficznym.



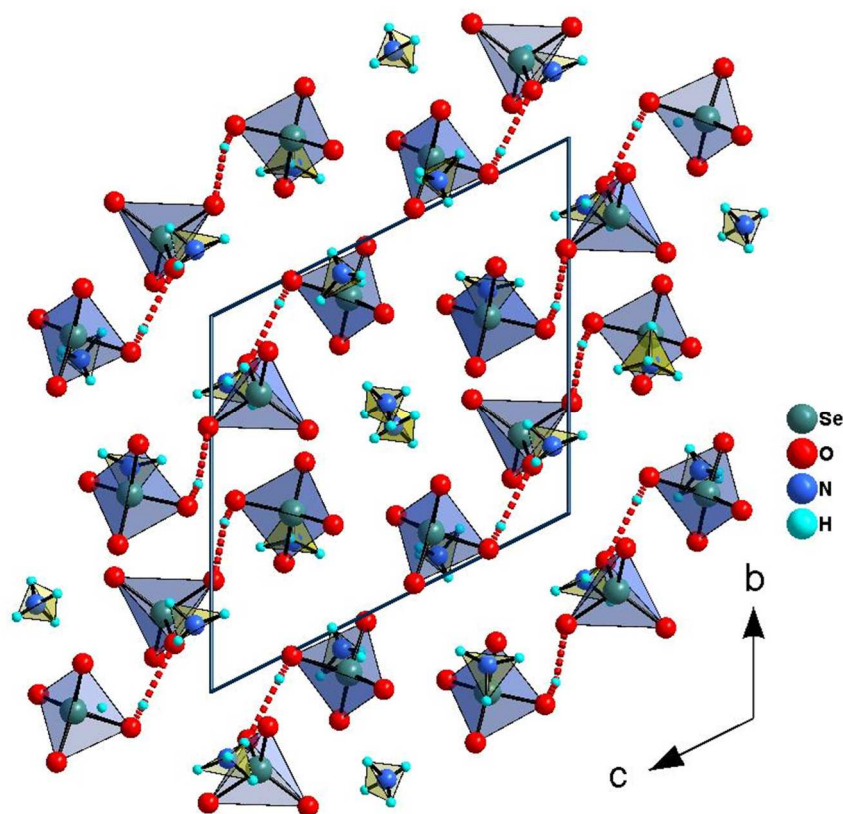
## 4.2 Krysztal $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$

Pierwsze doniesienie literaturowe dotyczące krysztalu  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  przypada na rok 1977 [61], natomiast dopiero wraz z odkryciem fazy superprotonowej [7] nastąpił wzrost zainteresowania tym materiałem. Krysztal ten jest jedynym reprezentantem kwasów stałych o stechiometrii  $\text{M}_4\text{H}_2(\text{XO}_4)_3$ , i nie ma swojego odpowiednika siarkowego. Podobnie jak pozostałe krysztaly wykazuje jednak pewne cechy charakterystyczne dla całej grupy: przewodnictwo protonowe, uporządkowaną fazę niskotemperaturową stabilizowaną wiązaniami wodorowymi, przemianę do fazy superprotonowej z nieuporządkowaną siecią wiązań wodorowych, skokowy wzrost przewodnictwa o kilka rzędów wielkości w temperaturze przejścia fazowego  $T_s$  oraz niską energię aktywacji w fazie superprotonowej. Przyjętym mechanizmem przewodnictwa dla tej rodziny krysztalów jest mechanizm Grotthussa.

Pomimo tak wielu podobieństw natura zmian zachodzących w krysztale  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  w miarę wzrostu temperatury oraz rola molekuł  $\text{NH}_4$  w przewodnictwie elektrycznym jest odmienna. Badania właściwości elektrycznych metodą spektroskopii impedancyjnej z zastosowaniem techniki wysokich ciśnień, uzupełnione przez alternatywne metody badawcze oraz dane literaturowe pozwoliły na wyjaśnienie niektórych zmian zachodzących w krysztale.

### 4.2.1 Struktura krysztalu $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$

W temperaturze pokojowej krysztal krystalizuje w układzie trójskośnym o grupie przestrzennej  $\text{P}\bar{1}$  [26]. W fazie niskotemperaturowej charakterystycznym motywem strukturalnym jest 0-wymiarowa sieć wiązań wodorowych. Trzy tetraedry tlenowe  $\text{SeO}_4$  połączone są ze sobą krótkimi wiązaniami wodorowymi (2.56 oraz 2.46 Å [113]) tworząc trimery wzdłuż kierunku krystalograficznego  $[0\bar{2}1]$  [114]. Grupa kwasowa  $\text{Se}(2)\text{O}_4^{2-}$ , znajdująca się w środku tego krótkiego łańcucha pełni rolę akceptora protonów.



Rys. 4.39 Struktura kryształu  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ . [14]

Obsadzenie wiązań wodorowych wynikające ze stosunku  $\text{H}/\text{XO}_4$  wynosi  $2/3$ , czyli jest większe niż dla kryształów z rodziny  $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ , dla których stosunek ten wynosi 0.5. W strukturze jest zatem mniej wolnych miejsc dostępnych dla protonów przewodnictwa. Natomiast warto też podkreślić, że dzięki wprowadzeniu dodatkowej grupy amonowej  $\text{NH}_4$  do struktury, na pojedynczą komórkę elementarną przypada aż 18 protonów.

Kierunkowość krótkich łańcuchów  $\text{SeO}_4 - \text{H} \cdots \text{SeO}_4 \cdots \text{H} - \text{SeO}_4$  determinuje anizotropię przewodnictwa oraz energii aktywacji w fazie uporządkowanej. Dla kierunku krystalograficznego wzdłuż osi  $b$  występuje najniższe przewodnictwo z energią aktywacji 0.43 eV, wzdłuż kierunku  $a$  przewodnictwo jest o rząd wielkości wyższe, a energia aktywacji wynosi 0.26 eV. W kierunku  $c$ , prostopadłym do występowania trimerów przewodnictwo jest najwyższe, a energia aktywacji wynosi 0.14 eV [7]. W temperaturze 378 K następuje superprotonowa przemiana fazowa, jednocześnie próbka staje się polikrystaliczna. Podobnie jak w całej rodzinie kwasów stałych wiązania wodorowe zostają zerwane i powstaje krótko żyjąca, dynamiczna sieć wiązań, a uporządkowanie krótko-zasięgowe uwikłane w proces szybkiego transportu protonów będzie miało kluczowe znaczenie przy przemianie fazowej [59].

Ponieważ faza uporządkowana nie jest ferroelastyczna, w temperaturze przemiany fazowej następuje rozpad trimerów, powodując polikrystalizację próbki, a struktura kryształu w fazie superprotonowej jest trudna do ustalenia. Topienie kryształu następuje w temperaturze 430 K. Z punktu widzenia właściwości elektrycznych polikrystalizacja znosi anizotropię przewodnictwa, dodatkowo jony  $\text{NH}_4$  mogą dyfundować dając wkład do przewodnictwa jonowego. Energia aktywacji wynosi około 0.11 eV [7]. Przy schładzaniu kryształu występuje histereza temperaturowa około 30 K i próbka pozostaje dalej w stanie polikrystalicznym. W kontekście wcześniejszych wyników dla kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ , kryształ  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  nie wykazuje znaczących zmian po deuteracji [115]. Relaksacja i odbudowa uporządkowanej niskotemperaturowej struktury następuje w dwóch krokach:

- 1) tworzenie się dimerów  $\text{SeO}_4 - \text{H} \cdots \text{SeO}_4$  (po około 30 minutach), dołączenie trzeciego tetraedru  $\text{SeO}_4$  i utworzenie trimery (około 1h),
- 2) relaksacja układu i powolna odbudowa struktury niskotemperaturowej.

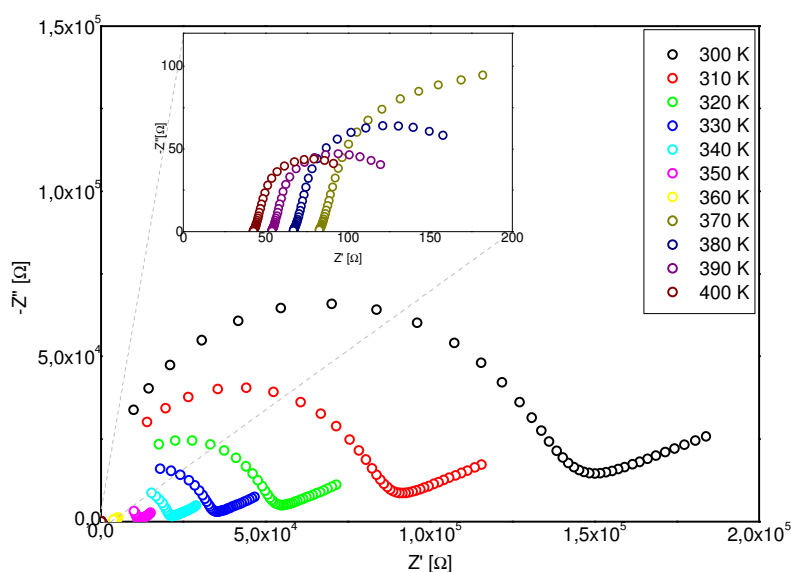
Powrót z fazy superprotonowej do fazy uporządkowanej zajmuje kilka tygodni i obejmuje niewielkie obszary próbki.

W celu wyjaśnienia udziału jonów  $\text{NH}_4$  w procesie przewodnictwa i ich roli przy przemianie fazowej przeprowadzono badania spektroskopii impedancyjnej przy ciśnieniu atmosferycznym oraz hydrostatycznym do 550 MPa oraz badania  $^1\text{H}$  NMR, aż do temperatury ciekłego helu.

#### **4.2.2 Przewodnictwo kryształu $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ przy ciśnieniu atmosferycznym**

Pierwszy pomiar właściwości elektrycznych przeprowadzono przy ciśnieniu atmosferycznym w szerokim zakresie temperatur w kierunku krystalograficznej osi  $c$ . Wyniki badań impedancji na płaszczyźnie zespolonej (wykresy Nyquista) dla różnych temperatur i ciśnieniu atmosferycznym przedstawiono na Rys. 4.40. W fazie uporządkowanej, niskotemperaturowej przewodnictwo jest jonowe z wyraźnym półokręgiem na wykresie Nyquista. Pojedynczy półokrąg wskazuje na nośniki ładunku jednego rodzaju, a ostroga od strony niskich temperatur, na zastosowanie w eksperymencie elektrody blokującej. Jako, że stosowano standardowe elektrody przewodzące elektronowo, nośnikiem ładunku są jony, a ze struktury wynika, że jedynie protony mogą przemieszczać się w próbce bez degradacji

kryształu. Wraz ze wzrostem temperatury półokręgi dążą do początku układu współrzędnych na wykresie Nyquista zachowując swój kształt, co odpowiada wzrostowi wartości przewodnictwa stałoprądowego badanej próbki. W próbce nie zachodzą żadne jakościowe zmiany aż do temperatury przemiany fazowej  $T_s = 368$  K. Powyżej przemiany superprotonowej wartość przewodnictwa jest na tyle duża, że wąski zakres częstości pracy aparatury (do 1 MHz) nie pozwalał na wyznaczenie półokręgów Nyquista (insert Rys. 4.40). Wyznaczono jedynie przewodnictwo stało-prądowe z punktu przecięcia z osią rzeczywistą impedancji.

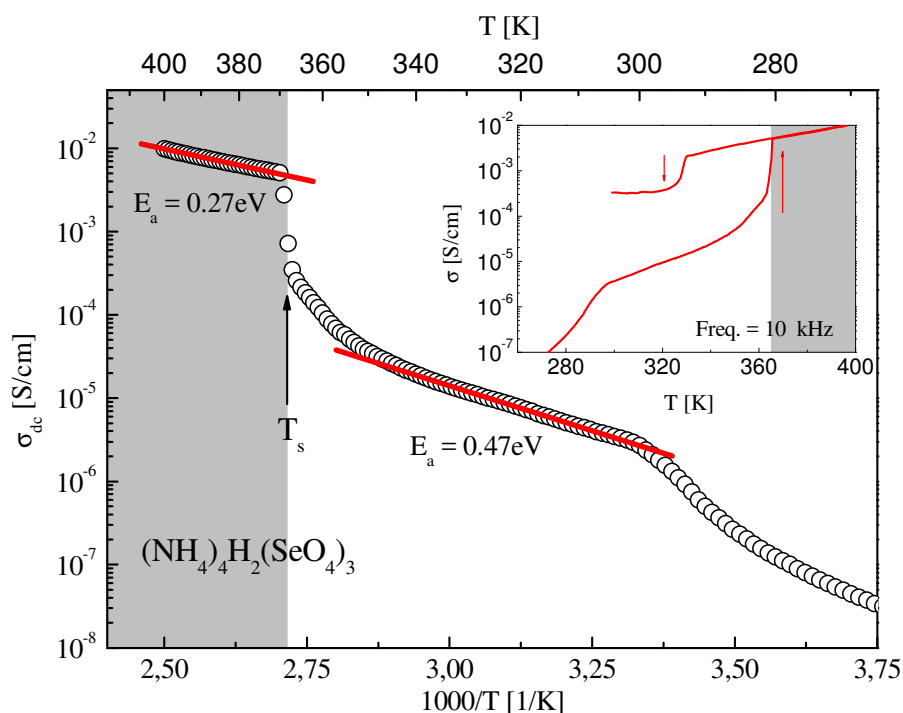


Rys. 4.40 Wykresy Nyquista dla różnych temperatur przy ciśnieniu atmosferycznym.

Przewodnictwo stałoprądowe kryształu przy ciśnieniu atmosferycznym obliczone posługując się wzorem 4.4 zostało przedstawione na Rys. 4.41. W fazie niskotemperaturowej zależność przewodnictwa od temperatury spełnia prawo Arrheniusa dla szerokiego zakresu temperatur, energia aktywacji wynosi 0.47 eV. Około 15 K przed  $T_s$  występuje odstępstwo od liniowości związane ze stanem przed przejściowym kryształu. W temperaturze  $T_s = 368$  K następuje skokowy wzrost przewodnictwa o ponad rząd wielkości. W fazie superjonowej temperaturowa charakterystyka przewodnictwa kryształu spełnia prawo Arrheniusa z energią aktywacji 0.27 eV.

Próbkę grzano do temperatury 400 K z krokiem 0.1 K/min, a następnie schładzano z tą samą prędkością. Punkty pomiarowe w obie strony powyżej  $T = 368$  K pokrywają się. Podczas chłodzenia zaobserwowano histerezę temperaturową  $\Delta T_s$  o szerokości ponad 30 K.

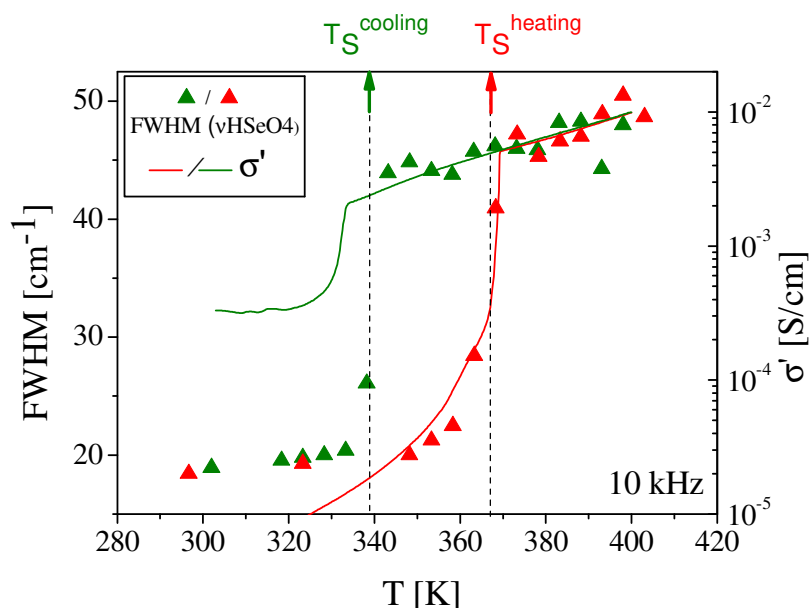
Po przejściu ze stanu superjonowego przewodnictwo jest zdecydowanie wyższe niż w pierwotnym cyklu grzania, a wykresy Nyquista podczas chłodzenia, nawet w fazie niskotemperaturowej nie przedstawiają jednoznacznych półokręgów. Insert na Rys. 4.41 przedstawia cały cykl pomiaru przewodnictwa w funkcji temperatury dla częstotliwości 10 kHz.



Rys. 4.41 Zależność przewodnictwa stałoprądowego  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  od temperatury przedstawioną we współrzędnych Arrheniusa przy ciśnieniu atmosferycznym podczas grzania. Insert przedstawia histerezę temperaturową podczas grzania i chłodzenia.

Głównym celem prowadzonych badań było opisanie zmian zachodzących w kryształach podczas przemiany fazowej, dlatego skupiono się na tym fragmencie. Wyniki pomiarów przewodnictwa skorelowano z szerokością spektralną pasma odpowiadającego modowi drgań  $\nu\text{HSeO}_4$  w widmie Ramana [113]. Szerokość połówkowa wskazuje na zerwanie wiązania H-SeO<sub>4</sub> i nakłada się idealnie na wyniki przewodnictwa, zarówno w cyklu grzania, jak i chłodzenia (Rys. 4.42).

Silna korelacja wyników badań uzyskanych z obu metod wskazuje na wkład protonów „oswobodzonych” wskutek zerwania wiązania wodorowego O – H ... O łączącego tetraedry, oraz ich udział w rekonstrukcji kryształu podczas chłodzenia materiału. Taki proces rekonstrukcji struktury, nazwany relaksacją strukturalną był pokazany w pracy [114].



Rys. 4.42 Temperaturowa korelacja wyników przewodnictwa oraz szerokości połówkowej wiązania  $H\text{-SeO}_4$ . [14]

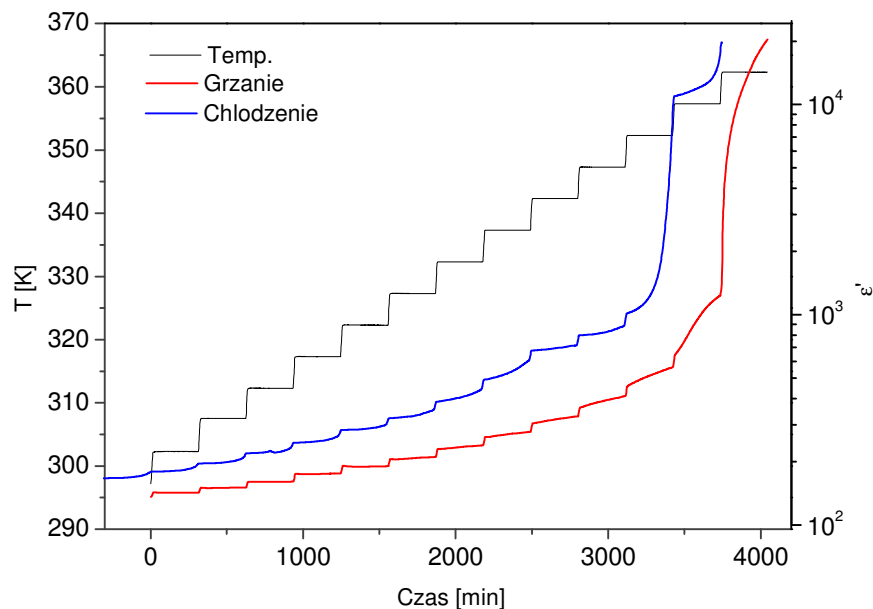
Ze względu na długi czas relaksacji strukturalnej i stan nieergodyczny próbki kolejne pomiary w cyklu grzania i chłodzenia wykonane były dla nowych kryształów a do analizy brano pod uwagę jedynie wyniki pomiaru uzyskane podczas grzania.

### 4.2.3 Kinetyka superjonowej przemiany fazowej

Do wyznaczenia kinetyki przemiany superjonowej potrzebne było ustalenie temperaturowo-ciśnieniowego diagramu fazowego kryształu. Należy podkreślić, że po raz pierwszy zastosowano technikę wysokich ciśnień do badania kryształu  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ . Przeprowadzone przez nas eksperymenty pozwoliły na wyznaczenie takich wielkości, jak objętość aktywacyjna czy ciśnieniowy współczynnik temperatury przejścia fazowego  $dT_s/dp$  niedostępnych w literaturze przedmiotu.

Ponieważ wcześniejsze doniesienia literaturowe oraz nasze pierwsze badania wskazywały na długi czas relaksacji przy przejściu z fazy superprotonowej do stanu równowagi w fazie niskotemperaturowej istniało przypuszczenie, że czas relaksacji w nowych warunkach termodynamicznych także będzie wydłużony. W celu ustalenia optymalnych warunków eksperymentu, w pierwszej fazie podgrzewano próbkę o 5 K, a następnie czekano na relaksację do nowych warunków 300 minut. Czas oczekiwania był wystarczający w temperaturach dużo niższych niż  $T_s$ , natomiast bliżej granicy fazowej 5 h było czasem zbyt krótkim dla pełnej

relaksacji kryształu. Należy jednak podkreślić, że odpowiedź impedancyjna była natychmiastowa na zmiany temperatury powyżej 350 K (około 16 K poniżej  $T_s$ ). Wyniki pokazane są na Rys. 4.43.

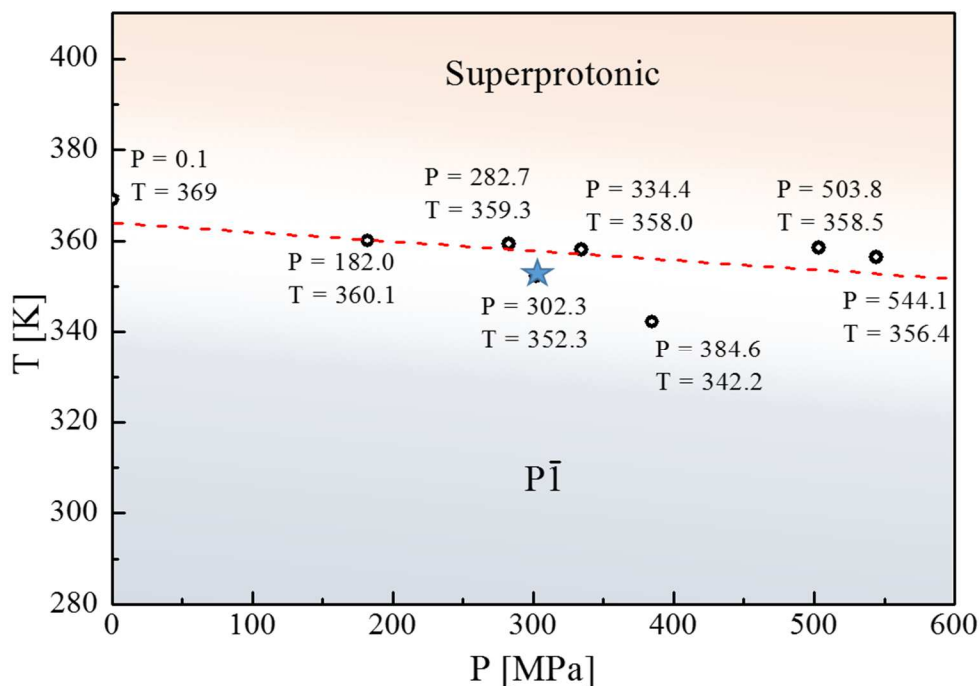


Rys. 4.43 Odpowiedź dielektryczna podczas grzania i chłodzenia kryształu  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ .

Z tego eksperymentu wyciągnięto dwa ważne wnioski, które miały wpływ na dalsze badania:

- wyznaczenie diagramu fazowego możliwe jest w trybie niewielkiego, stałego gradientu temperatury, w dalszych badaniach przyjęto 0.1 K/min,
- zbadanie kinetyki przemiany fazowej wymaga powolnego zbliżania się do granicy fazowej i czasu na relaksację do nowych warunków przekraczającego 5 h.

Do wyznaczenia ciśnieniowo – temperaturowego diagramu fazowego przeprowadzono 8 cykli grzania i chłodzenia w różnych warunkach barycznych. Ponieważ kryształ ulegał degradacji po przekroczeniu  $T_s$  na zebranie wyników potrzebne było 8 różnych próbek. Kryształy  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  zorientowane były w różnych kierunkach krystalograficznych, a pomiary prowadzone w różnych warunkach termodynamicznych, więc porównywanie bezpośrednio wartości przewodnictwa jest niemożliwe. Diagram fazowy przedstawiony został na Rys. 4.44. Wraz z podniesieniem ciśnienia obniża się temperatura przemiany fazowej ze współczynnikiem  $dT/dP = -0.023 \text{ K}/\text{MPa}$ . Warto zwrócić uwagę, że jest to wynik 10-krotnie mniejszy niż dla kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  na granicy z fazą superprotonową.



Rys. 4.44 Diagram fazowy kryształu  $(NH_4)_4H_2(SeO_4)_3$ . Gwiazdką oznaczono warunki termodynamiczne, w których zaobserwowano samoistną przemianę fazową w eksperymencie opisanym poniżej.

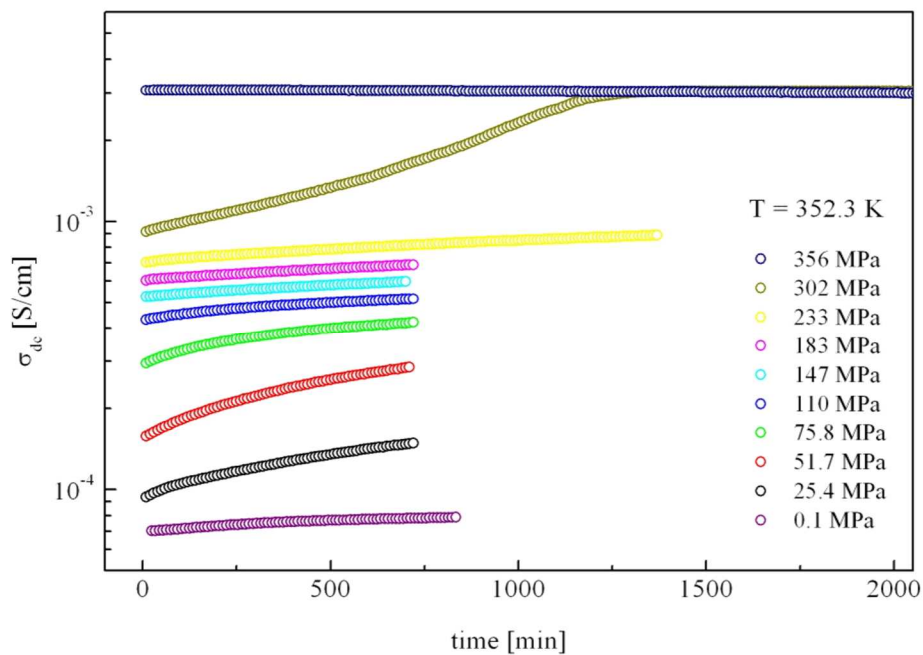
Po wyznaczeniu diagramu fazowego ustalono warunki do badań kinetyki przemiany fazowej. Celem było zbadanie przejścia superjonowego w stałych warunkach termodynamicznych. Samo przejście miało być zaindukowane poprzez niewielką zmianę ciśnienia przy ustalonej temperaturze w pobliżu granicy fazowej.

Dynamika kryształu pod wpływem zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego zmniejsza się, więc dobrano punkt na granicy fazowej około 300 MPa. Wartość ta znajduje się w połowie możliwości generowania ciśnienia przez używany kompresor, więc istnieje jeszcze zapas zakresu pracy kompresora. Jednocześnie z wcześniejszych badań wynikało, że kryształ reaguje bardzo silnie na zmiany temperatury, dlatego zbliżanie się do granicy fazowej przeprowadzano w warunkach izotermicznych stopniowo, skokowo dodając ciśnienia i czekając na stabilizację układu od 10 do 12 godzin.

Badania kinetyki przemiany przeprowadzono przy ustalonych warunkach termodynamicznych wynikających z diagramu fazowego. Aby osiągnąć założony stan termodynamiczny kryształu ustalono temperaturę eksperymentu na 352.3 K, stopniowo podnoszono ciśnienie i dla każdej wartości ciśnienia rejestrowano odpowiedź impedancyjną kryształu w czasie. Wynik eksperymentu w formie graficznej przedstawiono na Rys. 4.45. Czas na relaksację kryształu pomiędzy kolejnymi krokami (zmianami ciśnienia) był nie krótszy

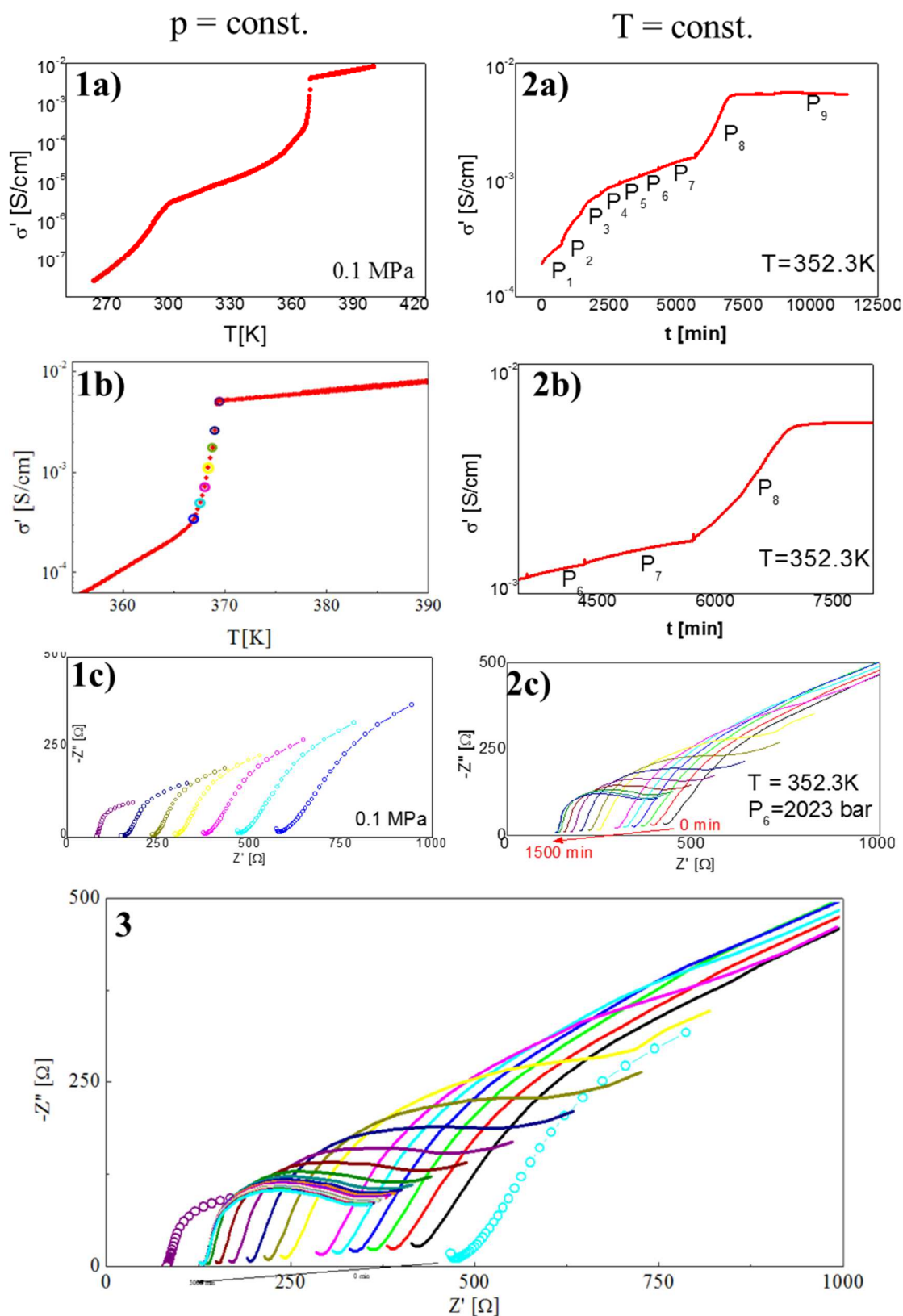


niż 10 godzin. Przemianę do fazy superjonowej osiągnięto po 24 godzinach przy ciśnieniu  $p = 302$  MPa oraz stałej temperaturze 352.3 K. Punkty pomiarowe w całym dostępnym oknie częstotliwościowym zbierane były co 60 sekund, co daje 1440 punktów pomiarowych przypadających na samą przemianę fazową w stałych warunkach termodynamicznych. W dalszej części eksperymentu podjęto próbę wymuszenia przemiany do fazy uporządkowanej, zarówno kontrolując ciśnienie, jak i temperaturę. Niestety niemożliwe jest jednoznaczne wyznaczenie obszaru odpowiadającego za przebieg przemiany powrotnej.



Rys. 4.45 Czasowe zależności przewodnictwa dla kolejnych warunków termodynamicznych.

Zależność przewodnictwa  $\sigma_{dc}$  od czasu dla poszczególnych ciśnień odnoszące się bezpośrednio do przemiany fazowej został przedstawiony na Rys. 4.45. Przy ciśnieniu 302 MPa zaobserwowano bardzo powolny wzrost przewodnictwa kryształu, który można przypisać przejściu fazowemu, natomiast dalszy wzrost ciśnienia do wartości 356 MPa nie miał wpływu na zależność czasową przewodnictwa, co jest charakterystyczne dla fazy superprotonowej. Aby upewnić się czy obserwowane zjawisko jest faktycznie superjonową przemianą fazową porównano czasowe zależności impedancji zmierzone przy różnych warunkach termodynamicznych do wyników wcześniejszych badań przeprowadzonych przy ciśnieniu atmosferycznym w domenie częstotliwości (Rys. 4.46).



Rys. 4.46 Porównanie przemiany superjonowej uzyskanej przy ciśnieniu atmosferycznym (po lewej) oraz przy stałej temperaturze (po prawej). a) przewodnictwo w całym zakresie pomiarowym. b) Fragment bezpośrednio przedstawiający superjonową przemianę fazową. c) Widma impedancyjne dla przemiany fazowej.

3 – bezpośrednio porównanie wyników w notacji Nyquista.

Wykresy Nyquista są podobne dla obu przejść fazowych i nie ma wątpliwości, że uzyskane przejście w warunkach podwyższonego ciśnienia odpowiada wcześniej uzyskanej przemianie przy ciśnieniu atmosferycznym. Zarówno wartości przewodnictwa, jak i kształt wykresów Nyquista zostały odwzorowane. Świadczy to także, o tym, że ciśnienie nie wpływa na jakościową zmianę charakteru przewodnictwa i wyniki uzyskane dla 302 MPa można interpretować, jako przemianę przy ciśnieniu atmosferycznym. Do analizy kinetyki przemiany indukowanej ciśnieniem wykorzystano teorię Avramiego.

Teoria przemian fazowych i ich klasyfikacji zaproponowana w latach 40-tych XX wieku pozwala na modelowanie szybkości zachodzenia procesów fizycznych wielu układów na podstawie wyników pomiaru charakterystycznych dla tych procesów [116] [117]. Teoria zakłada zmienne w czasie relacje między obszarem narastającej nowej fazy w stosunku do całej próbki w procesie zachodzącej przemiany. Wielkością wskazującą na stan, w którym znajduje się rozważany układ może być każdy parametr mierzalny charakterystyczny dla danej fazy. Teoria zaproponowana przez Avramiego przez wiele lat ulegała modyfikacjom mającym na celu dokładniejszy opis transformacji, a przede wszystkim zaproponowano wiele poprawek umożliwiających stosowanie jej do opisu przejść fazowych zachodzących w quasistatycznych stanach. Niewielkie odchylenia od najczęściej uzyskiwanego sigmoidalnego przebiegu przemiany fazowej korygowane są poprzez dodatkowe parametry. Należy zdać sobie sprawę, że wiele innych czynników może modyfikować formę kinetycznego prawa dla stałego wzrostu nowej fazy. Na przykład oddziaływanie pomiędzy obszarami nowej fazy na początku procesu nukleacji może prowadzić do tworzenia domen lub ziaren o odmiennej aktywności powierzchni. Opis takiej przemiany drastycznie się komplikuje, dlatego należy unikać dodatkowych parametrów wynikających z nie-statycznych warunków termodynamicznych i zwiększyć możliwie ilość punktów pomiarowych. Oba te warunki są spełnione w przeprowadzonym przez nas eksperymencie. Pomiary odbywały się w szczelnie zamkniętej komorze ze stabilizacją temperatury z dokładnością do 0.1 K oraz stabilizacją do 0.5 MPa. Dodatkowo użycie wysokiego ciśnienia znacznie spowolniło proces przemiany fazowej umożliwiając tym samym zebranie dostatecznej ilości punktów pomiarowych.

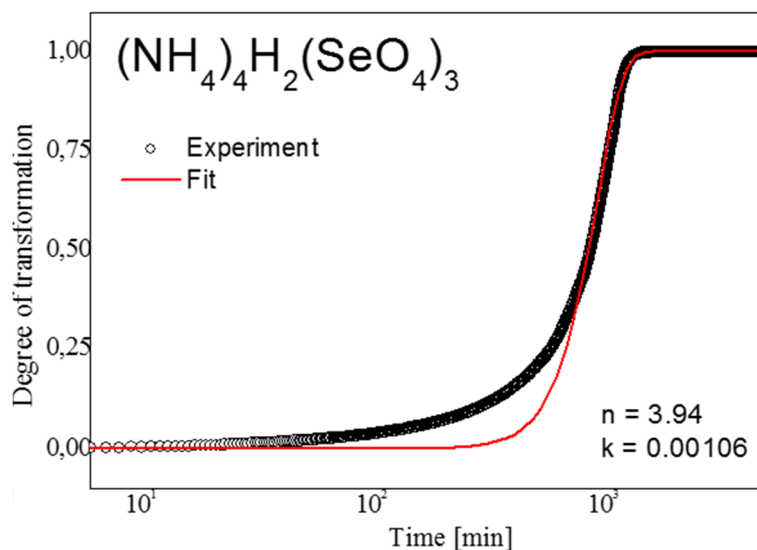
Użycie ciśnienia hydrostatycznego w zakresie do 500 MPa modyfikuje jedynie wiązania wodorowe, nie wpływając znacząco na oddziaływanie jonowe pomiędzy pozostałymi elementami struktury. Indukowana ciśnieniem przemiana fazowa odpowiada przemianie zachodzącej przy ciśnieniu atmosferycznym w wyniku zmiany temperatury, co potwierdza kształt i umiejscowienie wykresów Nyquista na płaszczyźnie  $Z'Z''$  (Rys. 4.46 punkt 3). Mamy

zatem pewność, że uzyskane z badań impedancji w funkcji czasu dane w pełni odzwierciedlają procesy opisane na podstawie badań widm ramanowskich oraz rentgenowskich [113], umożliwiając dodatkowo uzyskanie informacji na temat kinetyki procesu. Warto podkreślić też, że jest to istotna informacja ze względów aplikacyjnych, gdyż możemy sterować temperaturą przejścia za pomocą ciśnienia a jednocześnie zwiększyć stabilność fazy superprotonowej w danym zakresie temperaturowym. Usztywnienie struktury powinno „uodpornić” kryształ na dyfuzję szkieletu składającego się z oktaedrów selenowo tlenowych oraz grupy amonowej.

Jeżeli stopień przemiany fazowej uzależniony jest jedynie od czasu, można zastosować podstawowe równanie Avramiego (4.22) unikając dodatkowych parametrów i na podstawie prawa kinetycznego obliczyć podstawowe parametry odnoszące się do rodzaju przemiany:

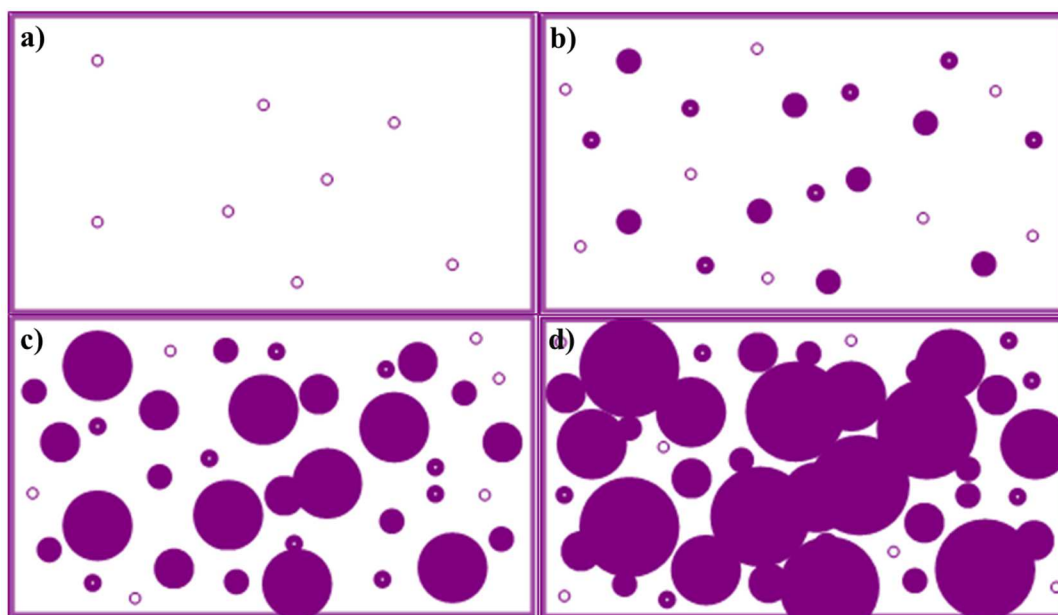
$$x = 1 - \exp[-(k \cdot t)^n] \quad 4.22$$

gdzie  $x$  jest prostą relacją ilościowego wkładu nowej fazy po transformacji w stosunku do całkowitej wartości parametru mierzonego,  $t$  jest czasem liczonym od początku przemiany, parametr  $k$  odpowiada za tempo przemiany, a parametr  $n$  charakteryzuje proces transformacji, zarówno nukleację, jak i wzrost topologiczny [118]. Określenie stopnia przemiany z danych eksperymentalnych polegało na oszacowaniu wartości przewodnictwa w fazie superprotonowej oraz fazie niskoprzewodzącej tuż przed przemianą fazową, a następnie poddanie standardowej normalizacji do 1. Sigmoidalny kształt linii widoczny na Rys. 4.47 jest to najczęściej spotykany kształt krzywej, jeżeli wyrysujemy  $x$  w funkcji  $\ln(t)$ . W początkowym stadium przemiany przyrost nowej fazy jest bardzo powolny, by gwałtownie przyspieszyć i znów zwolnić przy zakończeniu przemiany. Wzór Avramiego bardzo dobrze opisuje dane eksperymentalne za wyjątkiem pierwszych minut przemiany. Odstępstwo to może wynikać z inkluzji fazy superprotonowej do fazy niskotemperaturowej i można je wytłumaczyć faktem, że nie zaczynaliśmy badań kinetyki od „czystej” fazy niskoprzewodzącej. Spodziewając się przemiany fazowej przy oszacowanych warunkach termodynamicznych przy ciśnieniu 233 MPa czekaliśmy 24 godziny na stabilizację układu, zamiast 12 godzin, jak dla całej serii pomiarów. W kolejnym kroku zwiększyliśmy ciśnienie o około 70 MPa do wielkości 302.3 Mpa, lecz zmiana ta okazała się nieznacznie zawyżona, co przyspieszyło przemianę fazową w pierwszych minutach doświadczenia. W dalszej części eksperymentu zgodności teorii Avramiego z uzyskanymi wynikami jest zadawalająca (Rys. 4.47).



Rys. 4.47 Zawartość fazy superprotonowej w próbce względem czasu. Wyniki przedstawiono w skali liniowej i półlogarytmicznej.

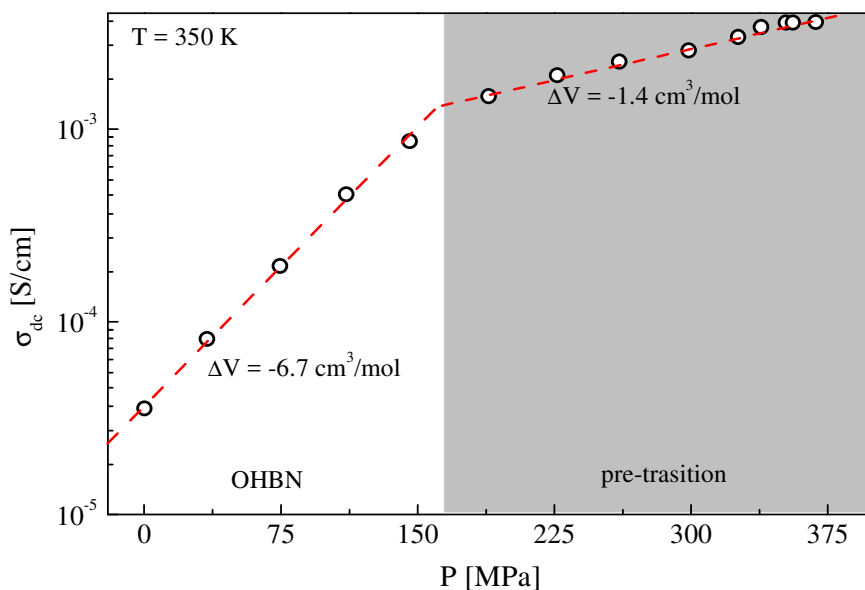
Z dopasowania otrzymano parametr  $n = 3.94$ , co według klasyfikacji zaproponowanej przez Christian'a w roku 1975 [119] odpowiada stałemu poziomowi nukleacji w całej objętości kryształu, izotropowo we wszystkich kierunkach krystalograficznych. Kinetyka heterogenicznej nukleacji zazwyczaj może być opisana, jako odseparowane centra nukleacji i wzrost przetransformowanych regionów. W początkowym stadium przemiany przyrost nowej fazy limitowany jest szybkością powstawania nowych centrów nukleacji, a rozrost centrów z powodu niewielkich rozmiarów ziaren nie wnosi dużego udziału w stosunku do całej objętości. W drugim etapie jednak rozrost centrów jest zjawiskiem dominującym, a na wykresie Avramiego obserwujemy dynamiczny wzrost tempa przemiany. Końcowe spowolnienie przemiany spowodowane jest ograniczeniem dostępnego miejsca dla nowej fazy, rozrost centrów nukleacji przestaje być możliwy. Schematycznie wszystkie te etapy przemiany zostały przedstawione na Rys. 4.48.



Rys. 4.48 Schematyczne przedstawienie przemiany dla stałej wartości nukleacji. Puste okręgi oznaczają nowo powstałe centra nukleacji, pełne okręgi przedstawiają kolejne stadia rozrostu nowej fazy. Na rysunku a) oraz b) widoczny przyrost nowej fazy limitowany tempem powstawania nowych centrów nukleacji, c) gwałtowny przyrost prędkości przemiany fazowej spowodowany izotropowym wzrostem ziaren, d) spadek prędkości przemiany spowodowany brakiem dostępnej objętości dla nowej fazy.

Badania ciśnieniowe pozwoliły oprócz uzyskania informacji na temat kinetyki przemiany fazowej na wyznaczenie objętości aktywacyjnej dla poszczególnych fragmentów diagramu fazowego. Objętości aktywacyjne obliczone były posługując się wzoru 4.8, na podstawie ciśnieniowych zależności przewodnictwa wyznaczonych w warunkach izotermicznych. Przykładowy wykres przewodnictwa  $\sigma_{dc}$  w funkcji ciśnienia dla temperatury 350 K przedstawiony został na Rys. 4.49.

W czystej fazie niskoprzewodzącej, gdzie występuje uporządkowana sieć wiązań wodorowych objętość aktywacyjna wynosi  $\Delta V = -6.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , dla tego obszaru energia aktywacji wynosi 0.47 eV. W obszarze sąsiadującym z superjonową granicą fazową wyodrębnić można fragment diagramu fazowego o szerokości około 15 K, w którym kryształ wykazuje pierwsze sygnały świadczące o zbliżającej się przemianie fazowej. Dla tego wyodrębnionego obszaru wyznaczona objętość aktywacyjna wynosi  $\Delta V = -1.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Również taki obszar obserwowany jest na wykresie Arrheniusa, jako odstępstwo od liniowości i związanej z nią energii aktywacji.



Rys. 4.49 Wyznaczenie objętości aktywacyjnej z zależności przewodnictwa od ciśnienia.

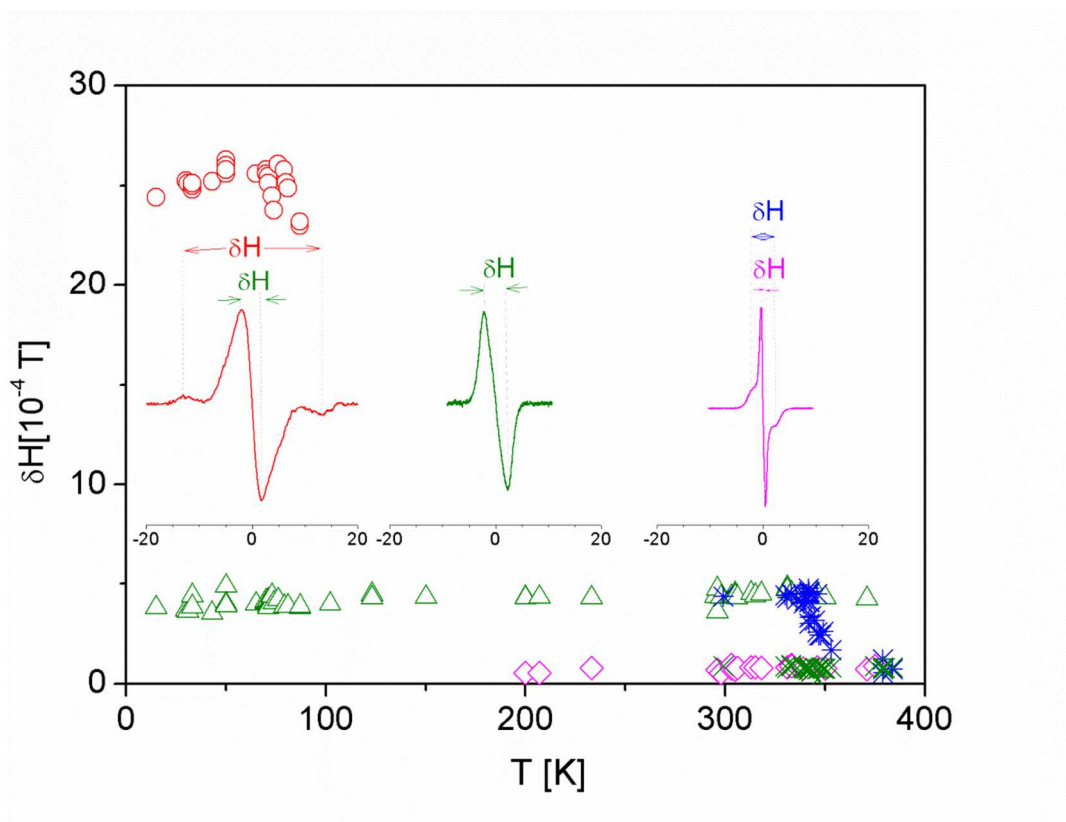
#### 4.2.4 Dynamika protonów w strukturze $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$

Odpowiedź na pytanie jaki jest mikroskopowy mechanizm przewodnictwa elektrycznego w kryształ  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  związana jest bezpośrednio z zależną od temperatury dynamiką protonów w sieci wiązań wodorowych. W tym celu przeprowadzono analizę widm Magnetycznego Rezonansu Jądrowego na protonach ( $^1\text{H}$  NMR) w szerokim zakresie temperatur. Badania wykonane były przy współpracy z prof. dr hab. Krystyną Hołdeną-Natkaniec w Zakładzie Wysokich Ciśnień Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Zmianę szerokości pochodnej sygnału absorpcji  $^1\text{H}$  NMR zmierzonej podczas grzania próbki od temperatury 20 do 400 K przedstawiono na Rys. 4.50. Przykładowe widma dla trzech temperatur pokazane są na tym samym rysunku, jako insert.

W niskich temperaturach (tzn. poniżej 60 K) obserwuje się szeroką, charakterystyczną dla grup  $\text{NH}_4$  linię składającą się z silnej linii centralnej i dwóch słabych satelitów. Kształt linii jest Gaussowski, co wskazuje, że protony w tym zakresie temperatur są w stanie ruchu o częstości niższej niż szerokość linii  $^1\text{H}$  NMR lub są sztywno związane z siecią. W miarę wzrostu temperatury linie satelitarne zanikają, a linia  $^1\text{H}$  NMR ulega zwężeniu do wartości  $25 \cdot 10^{-4}$  T, choć jej kształt pozostaje nadal Gaussowski. Powyżej 60 K aż do temperatury przemiany superprotonowej  $T_s = 368$  K szerokość linii oscyluje w wartości  $5 \cdot 10^{-4}$  T. Powyżej

200 K pierwsza pochodna krzywej absorpcji  $^1\text{H}$  NMR dla  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  ma złożony kształt i można wyodrębnić dwie składowe: szeroką i wąską.



Rys. 4.50 Szerokość linii  $\delta H$  z rozkładem na poszczególne wkłady.

Pojawienie się w widmie NMR tzw. linii „cieczowej” (o kształcie typu Lorentza) sugeruje, że pochodzi ona od bardzo mobilnych protonów, dla których oddziaływania dipolowe z sąsiednimi protonami są uśrednione do zera wskutek intensywnego ruchu. Kształt oraz szerokość ( $1 \cdot 10^{-4} \text{T}$ ) tej linii sugeruje, że niektóre protony mogą dyfundować powyżej 200 K.

W pobliżu temperatury superjonowej przemiany fazowej szerokość dominującej w widmie NMR linii Gaussowskiej przypisanej do grupy  $\text{NH}_4$  także zaczyna maleć do poziomu  $1 \cdot 10^{-4} \text{T}$ , jednocześnie jej kształt zmienia się z Gaussowskiego na Lorentzowski. Może świadczyć to o dyfuzji grup amonowych w kryształach, dając wkład do przewodnictwa. W fazie superjonowej, przewodnictwo jest zatem mieszane, protonowo-jonowe. Gdy obniżamy temperaturę od fazy superjonowej do nisko-przewodzącej temperaturowa zależność szerokości linii NMR wykazuje dużą histerezę. Przemieszczenie jonów  $\text{NH}_4$  z położenia krystalograficznego może być przyczyną polikrystalizacji próbki.



Właściwości kinetyczne superjonowej przemiany fazowej stanowiły źródło zainteresowania, jaką rolę odgrywa dynamika protonów kwasowych oraz grupy NH<sub>4</sub> w tym procesie. W celu określenia dynamiki kationów NH<sub>4</sub> wyznaczono drugi moment linii <sup>1</sup>H NMR w zakresie temperatur od 20 do 400 K. Mod ruchu (rodzaj ruchu) prowadzący do redukcji drugiego momentu linii NMR można zidentyfikować porównując wartość drugiego momentu odpowiadająca eksperymentalnemu plato z wartością przewidywaną na podstawie dipolowej teorii van Vleck'a [120] [121] dla znanej struktury kryształu. Dla układu składającego się z jednakowych jąder wzór opisujący drugi moment:

$$M_2^{II} = \frac{3}{4} \gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{I>S}^N \frac{(1-3 \cos^2 \vartheta_{IS})^2}{r_{IS}^6} \quad 4.23$$

Gdzie,  $\vartheta_{IS}$  – kąt opisujący położenie  $\vec{r}_{IS}$  względem zewnętrznego pola  $\vec{B}_0$ .

Ponieważ badana była próbka polikrystaliczna, wyrażenie  $(1 - 3 \cos^2 \vartheta_{IS})^2$  zostaje uśrednione po wszystkich orientacjach  $\vec{r}_{IS}$  względem kierunku pola  $\vec{B}_0$  do wartości  $\frac{4}{5}$  i równanie 4.23 otrzymuje postać:

$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{I,S}^N \frac{1}{r_{IS}^6} \quad 4.24$$

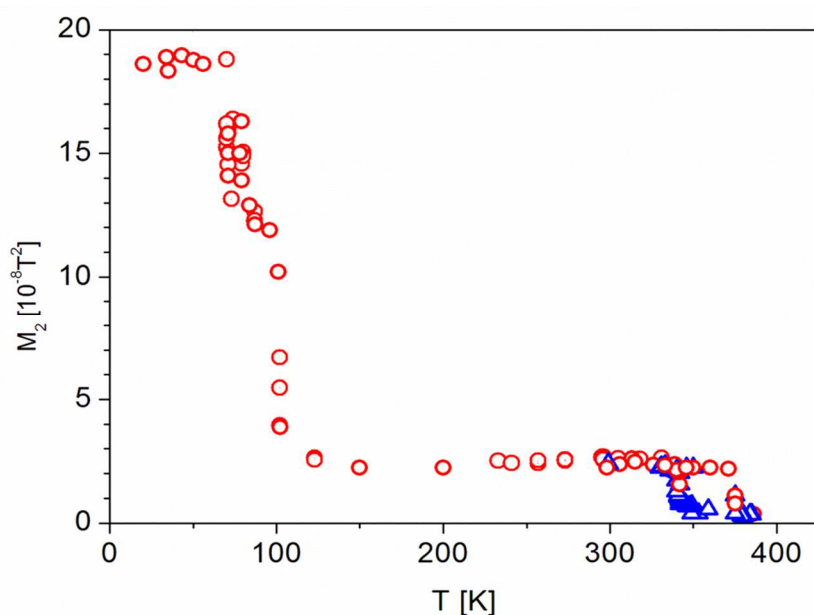
W kryształach występują także jądra o spinach  $S$ , wówczas drugi moment zostaje powiększony o czynnik:

$$M_2^{IS} = \frac{4}{15} \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{N} \sum_{I,S}^N \frac{(1-3 \cos^2 \vartheta_{IS})^2}{r_{IS}^6} \quad 4.25$$

Zatem całkowita wartość drugiego momentu linii NMP,  $M_2$  ma postać

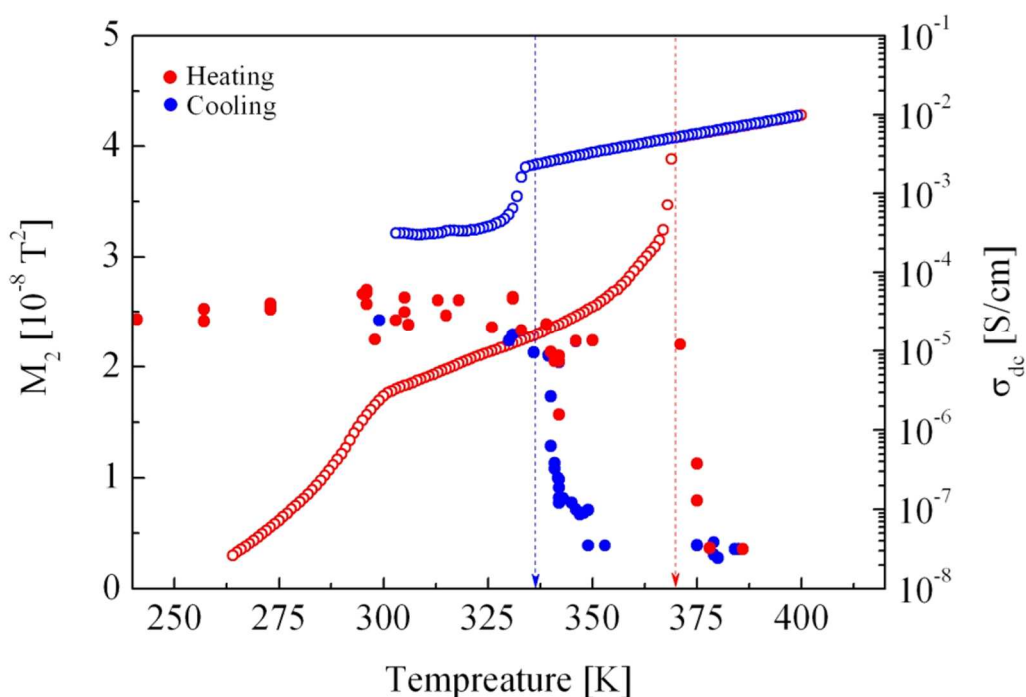
$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{I,S}^N r_{IS}^{-6} + \frac{4}{15} \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{N} \sum_{I,S}^N r_{IS}^{-6} \quad 4.26$$

W obszarze niskich temperatur, zakładając, że dominującym oddziaływaniem w sieci jest oddziaływanie dipolowe, obliczona wartość drugiego momentu jest wyższa od eksperymentalnej i wynosi  $M_2 = 19 \cdot 10^{-8} \text{ T}^2$ . Świadczy to o tym, że w tym zakresie temperatur sieć nie jest sztywna, a kationy NH<sub>4</sub> znajdują się w stanie ograniczonego ruchu.



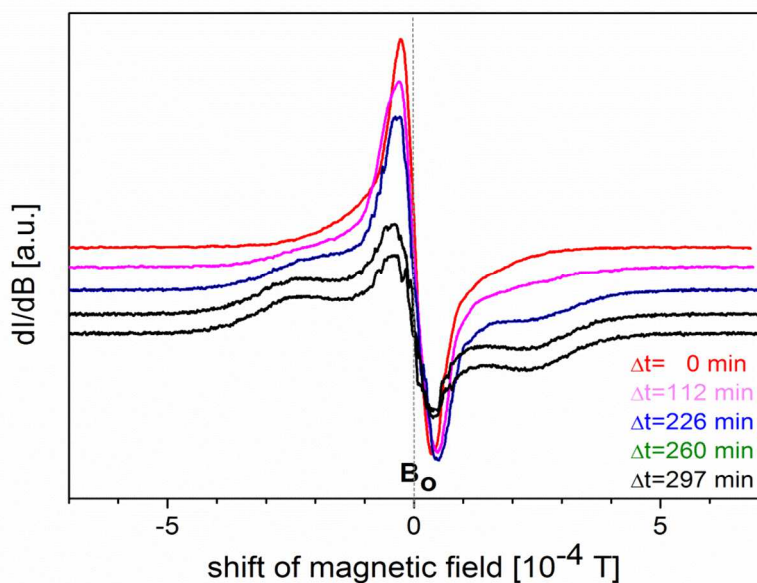
Rys. 4.51 Drugi moment  $^1\text{H}$  NMR od temperatur helowzch do 400 K.

Wraz ze wzrostem temperatury powyżej 60 K obserwuje się, że linia rezonansowa zaczyna się zwężać i następuje redukcja wartości drugiego momentu linii do wartości  $M_2 = 2.5 \cdot 10^{-8} \text{ T}^2$ , co świadczy o swobodnej rotacji grup  $\text{NH}_4$ . Przyczyną tego jest zmiana szybkości orientacji par jąder względem kierunku zewnętrznego pola magnetycznego. Rotacja na tym poziomie jest obserwowana aż do temperatury  $T_s$  odpowiadającej superjonowej przemianie fazowej. Wzrost temperatury powyżej temperatury  $T_s$  powoduje kolejną redukcję drugiego momentu linii do wartości  $0.1 \cdot 10^{-8} \text{ T}^2$ , tj. do wartości kwadratu niejednorodności pola magnetycznego, co sugeruje, że w fazie superjonowej kationy  $\text{NH}_4^+$  dyfundują w kryształach. Procesowi temu towarzyszy dyfuzja protonów kwasowych w sieci wiązań wodorowych. Bezpośrednie porównanie drugiego momentu  $M_2$  z wynikami przewodnictwa stałoprądowego wykazuje bardzo dobrą korelację zarówno przy procesie grzania, jak i chłodzenia próbki.



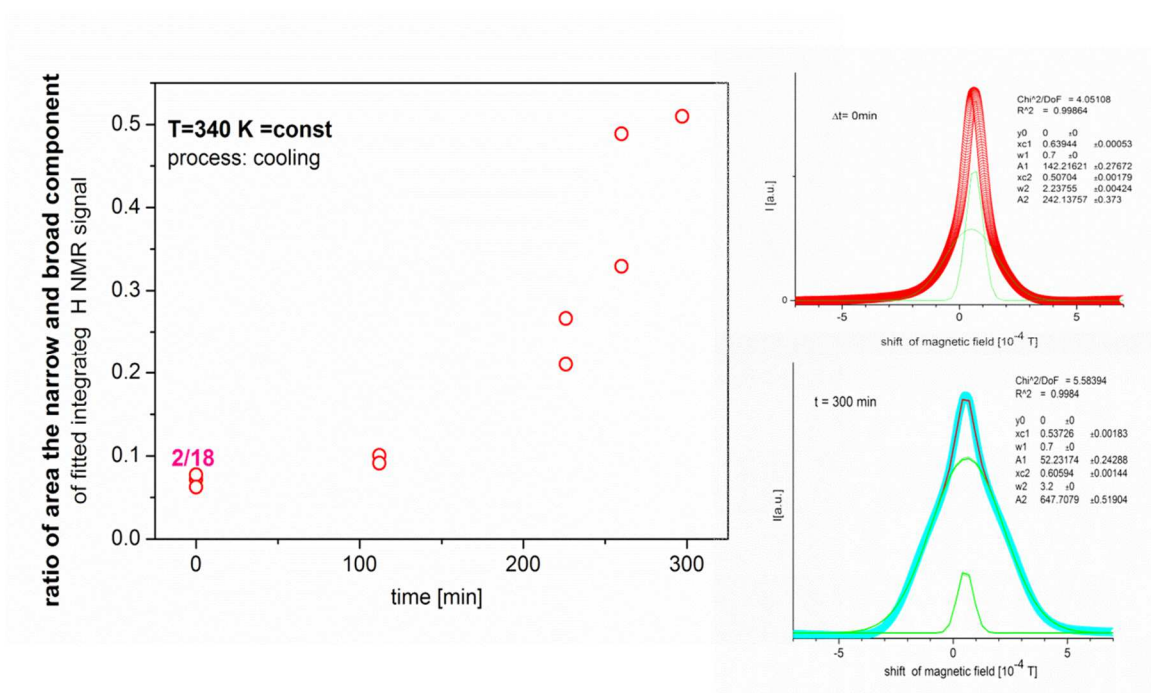
Rys. 4.52 Porównanie zmiany przewodnictwa oraz drugiego momentu  $M_2$  przy superjonowej przemianie fazowej.

Drugi moment oraz przewodnictwo stałoprądowe kryształu  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  wykazuje histerezę temperaturową szeroką na około  $\Delta T = 30$  K. Z badań spektroskopii Ramana wynika, że struktura kryształu odbudowuje się [114], dlatego istotnym zagadnieniem, było zbadanie udziału kationów amonowych w procesie relaksacji strukturalnej badanego materiału. Wykonano następujący eksperyment. Po przekroczeniu temperatury superjonowej przemiany fazowej, kryształ został gwałtownie schłodzony do temperatury 340 K (temperatura ta odpowiada dolnej granicy histerezy), a następnie przy tej samej temperaturze rejestrowano widma  $^1\text{H}$  NMR w funkcji czasu. Pierwsza pochodna krzywej absorpcji spektroskopii  $^1\text{H}$  NMR ewoluowała przybierając złożony kształt, przez co możliwe było rozłożenie jej na linię wąską i szeroką w każdym kolejnym etapie. Zarejestrowany przebieg jest przedstawiony na Rys. 4.53.



Rys. 4.53 Zmiana pochodnej krzywej absorpcji NMR względem czasu po osiągnięciu temperatury występowania fazy III.

Na początku pomiaru, pierwsza pochodna widma NMR jest wąską linią typu Lorentza, którą można rozłożyć na dwie składowe: dominującą, którą przypisaną jonom  $\text{NH}_4$  oraz słabą pochodzącą od protonów kwasowych. W miarę upływu czasu można zaobserwować w widmie dodatkową linię typu Gaussowskiego, co oznacza, że wodór zaczyna wbudowywać się w strukturę kryształu. Proces ubywania protonów podlegających dyfuzji wskutek wbudowania się wodoru w strukturę kryształu można badać poprzez wyliczenie stosunku linii Lorentzowskich: wąskiej przypisanej protonom kwasowym do szerokiej. Wyniki te zostały pokazane na Rys. 4.16. Sygnał  $^1\text{H}$  NMR odnosi się jednocześnie do protonów kwasowych, jak i pochodzących od grupy  $\text{NH}_4$ , więc w świetle wcześniejszych badań odtworzona jest struktura trimerów  $\text{SeO}_4 - \text{H} \cdots \text{SeO}_4 \cdots \text{H} - \text{SeO}_4$ . Poniżej temperatury 340 K przewodnictwo ponownie ma charakter protonowy, natomiast, struktura odtworzona jest w małych ziarnach, różnie zorientowana, przez co przewodnictwo dla całej próbki jest izotropowe.



Rys. 4.54 Stosunek szerokiej i wąskiej linii względem czasu od osiągnięcia temperatury występowania fazy niskoprzewodzącej.

#### 4.2.5 Kryształ $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ – Podsumowanie

Badania spektroskopii impedancyjnej w szerokim zakresie ciśnień i temperatur pozwoliły na ustalenie po raz pierwszy diagramu fazowego dla kryształu  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ , jednocześnie zdefiniowano wielkość przewodnictwa protonowego dla każdej z faz. Ustalono wpływ ciśnienia na poziom przewodnictwa, wyznaczono ciśnieniowy współczynnik temperatury przejścia do fazy superjonowej  $dT/dP = -0.023 \text{ K/MPa}$ , i oszacowano główne parametry termodynamiczne takie, jak energia aktywacji oraz objętość aktywacyjna.

Uzyskano indukowane ciśnieniem  $p = 302 \text{ MPa}$  w temperaturze  $T = 352.3 \text{ K}$  przejście z fazy nisko-przewodzącej do superjonowej, które trwało około 25 godzin. Analizowane przejście fazowe ma identyczny przebieg jak uzyskane w warunkach ciśnienia atmosferycznego przy stałym gradiencie temperatury. Do opisu kinetyki przemiany fazowej w kryształach  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  zastosowano model Avramiego. Wyznaczony w wyniku analizy danych eksperymentalnych współczynnik Avramiego  $n \sim 4$ , można przypisać do klasycznej wartości odpowiadającej homogenicznej nukleacji i przyrostowi nowej fazy w całej objętości kryształu, z jednakową prędkością w trzech wymiarach.

Na podstawie wyników badań metodą spektroskopii rezonansu magnetycznego

$^1\text{H}$  NMR zbadano dynamikę protonów w kryształach. Przy analizie brano pod uwagę udział protonów pochodzących z grup amonowych  $\text{NH}_4$  oraz udział protonów kwasowych w procesie przewodnictwa elektrycznego materiału.

Korelacja wyników badań uzyskanych metodami: NMR, spektroskopii impedancyjnej, spektroskopii Ramana [113] i badań strukturalnych [115], uwzględniająca cały cykl temperaturowy, wraz z olbrzymią histerezą temperaturową ( $\Delta T \approx 30 \text{ K}$ ) pozwoliła na wskazanie procesów związanych z przemianą do fazy superjonowej. Zmianie właściwości elektrycznych kryształu  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  z izolatora do przewodnika superprotonowego towarzyszyły zmiany w strukturze: następuje rozpad trimerów utworzonych przez połączone wiązaniami tetraedry  $\text{SeO}_4$ . Zerwanie wiązań wodorowych tworzących trimery uwalnia protony kwasowe, które stają się protonami przewodnictwa. Proces ten prowadzi do zmian podsięci wiązań wodorowych kationów  $\text{NH}_4^+$  ze stanu uporządkowanego do sieci dynamicznie nieuporządkowanej. W fazie superjonowej dyfuzja kationów  $\text{NH}_4^+$  przyczynia się do wzrostu przewodnictwa jonowo-protonowego do poziomu  $10^{-2} \text{ S/cm}$ , jednocześnie prowadząc do degradacji i polikrystalizacji próbki. Po obniżeniu temperatury struktura kryształu odbudowuje się, jest to jednak proces długotrwały i efektem końcowym jest polikrystaliczna próbka o niewielkich objętościach ziarna. Przewodnictwo w takiej próbce na skutek różnie zorientowanych ziaren traci swoje właściwości anizotropowe.

## 5 Podsumowanie i wnioski

Tematyka badań przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej wpisuje się w nurt poszukiwań stałościowych przewodników protonowych. Elektrolity stałe mają szerokie zastosowanie w wielu urządzeniach elektrochemicznych, przede wszystkim w ogniwach paliwowych, które w zależności od konstrukcji i wielkości mogą służyć do zasilania urządzeń zarówno miniaturowych i mobilnych, jak i stacjonarnych, energetycznych. Potrzeby technologii służyły za inspirację do prowadzenia badań podstawowych, ale zawierają także aspekt aplikacyjny.

Przy wyborze materiału do badań kierowano się składem chemicznym kryształów, ich strukturą, parametrami mikrostruktury, konfiguracją wiązań wodorowych oraz zależnościami przewodnictwa elektrycznego od temperatury. Kryształy wybrano tak, aby stanowiły modelowe układy molekularne do badania efektów nieliniowych w procesie transportu ładunku. W moich badaniach pracuję z kryształami kwasów stałych, które wykazują transport protonowy, które w fazach superprotonowych osiągają przewodnictwo powyżej  $10^{-2}$  S/cm, stanowiące kryterium aplikacyjności. Większość kwasów stałych przemianę superprotonową osiąga w temperaturze powyżej 120 °C, natomiast kryształ  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  – stanowiący podstawę dotychczasowych prac – już w 30 °C. W pracy [63] po raz pierwszy pokazano, że za pomocą ciśnienia możliwe jest obniżenie tej temperatury poniżej RT, a także ciśnieniowo-temperaturowy diagram fazowy do 500 MPa. Badania pokazały także, że możliwe jest wyeliminowanie niestabilnej fazy ferroelastycznej III. Zaskakujące jest, że podobny efekt uzyskać można w wyniku podstawienia izotopowego deuterem. Ciśnienie i deuteracja w większości przypadków dają przeciwstawne efekty, natomiast w pracy [63] pokazano zbieżność wpływu tych efektów oraz wyjaśniono przyczyny tego podobieństwa. Bardzo ciekawym zagadnieniem jest zbadanie wpływu ciśnienia na kryształ deuterowany. Spodziewanym efektem jest jeszcze większa stabilizacja faz superprotonowych i poszerzenie temperaturowego zakresu pracy przewodnika.

Zastosowanie trudnej i rzadkiej techniki spektroskopii impedancyjnej pod ciśnieniem hydrostatycznym wraz z analizą danych strukturalnych i literaturowych pozwoliło na wyznaczenie ścieżki transportu oraz wyodrębnienie procesów mających wpływ na dyfuzję protonów. Badania te wskazują na kluczową rolę jonów  $\text{NH}_4$  dla procesu przewodnictwa,

dotychczas marginalizowaną. W przeciwieństwie do jonów metali, grupa  $\text{NH}_4$  ma możliwość chemicznej wymiany protonów ze strukturalnie wbudowanymi protonami kwasowymi, a rotacja grupy amonowej związana jest bezpośrednio z superjonową przemianą fazową. Wnioski wraz z podstawowymi parametrami opisującymi zachodzące zjawiska (energia aktywacji, objętość aktywacyjna, potęgowy współczynnik Jonschera...) i odpowiednimi dowodami przedstawione zostały w pracach [122] [123].

Wyniki eksperymentalne dla kryształu  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  zostały poszerzone o symulacje komputerowe przeprowadzone przy współpracy z dr. Masłowskim z Politechniki Rzeszowskiej. Postulowany model przewodnictwa, uwzględniający wszystkie procesy mu towarzyszące został zasymulowany metodą Kinetycznego Monte Carlo, z algorytmem zaprojektowanymi specjalnie dla badanego kryształu. Zbieżność wyników symulacji komputerowych z wynikami eksperymentu potwierdziła postulowaną ścieżkę transportu ładunku, wymianę protonów kwasowych i amonowych, udział grupy  $\text{NH}_4$  w procesie przewodzenia, mieszanie się faz w pobliżu granic fazowych. Wyniki opublikowano w pracy [124].

Określenie roli jonów  $\text{NH}_4$  stało się impulsem do prowadzenia badań kryształu o innej stechiometrii zawierającego grupy amonowe w strukturze. Najciekawszym reprezentantem kwasów stałych był kryształ  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  (jedyne kryształ o stechiometrii  $\text{M}_4\text{H}_2(\text{XO}_4)_3$ ) zawierający aż 18 protonów w komórce elementarnej. Badania przewodnictwa przeprowadzone dla różnych warunków termodynamicznych pokazały, że w kryształach występują stany metastabilne o długich czasach powrotu do stanu równowagi. Na podstawie czasowych zmian przewodnictwa w ustalonych warunkach termodynamicznych wyznaczono energię aktywacji dla procesu przewodnictwa, temperaturową zależność objętości aktywacyjnej oraz ciśnieniowy współczynnik przejścia do fazy superjonowej. Zaobserwowano, po raz pierwszy dla przewodnika protonowego, powolne przejście fazowe indukowane ciśnieniem 300 MPa w temperaturze 352 K o czasie przejścia do fazy superjonowej około 600 min. Zbadano kinetykę przejścia do fazy superjonowej dla tego kryształu przy ustalonych warunkach termodynamicznych ( $T=352.3\text{K}$ ,  $p=302.3\text{ MPa}$ ) posługując się modelem Avramiego. Otrzymana w wyniku dopasowania wartość indeksu Avramiego  $n \sim 4$  sugeruje, że faza superprotonowa narasta jednorodnie w całej objętości kryształu.

Za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego  $^1\text{H}$  NMR (przy współpracy z prof. dr hab. Krystyną Holderną-Natkaniec) zbadano dynamikę protonów w kryształach  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  i pokazano, że w fazie superprotonowej grupa amonowa dyfunduje,



co przyczynia się do wzrostu przewodnictwa jonowo-protonowego do poziomu  $10^{-2}$  S/cm. Dyfuzja kationów amonowych prowadzi do degradacji i polikryształizacji próbki. Po obniżeniu temperatury, struktura kryształu odbudowuje się. Jest to jednak proces długotrwały, a jego efektem końcowym jest polikryształiczna próbka o niewielkich objętościach ziarna.

Należy podkreślić, że niewielka różnica stechiometrii badanych przez mnie kryształów prowadzi do znaczących zmian ich właściwości fizycznych. Mechanizmy przewodzenia, stabilność struktury, dynamika wewnętrzna, kinetyka przejścia superjonowego wskazują na to, że traktowanie tych materiałów, jako pokrewnych jest podejściem błędnym i może prowadzić do mylnych interpretacji. Istotnym parametrem w procesie transportu jest kształt i długość wiązań wodorowych na ścieżce transportu. Niestety brak w literaturze wyników badań strukturalnych pod ciśnieniem nie pozwala bezpośrednio ocenić zależności między długością wiązań, a efektywnym przewodnictwem.

Wyniki odnoszące się do zagadnień fizycznych zostały opublikowane w czasopiśmie „*Solid State Ionics*” (IF: 2.561), natomiast wyniki użyteczne z punktu widzenia aplikacyjnego w „*Journal of Applied Physics*” (IF: 2.183).

## Spis publikacji i wystąpień konferencyjnych

Wyniki badań, które stanowią podstawę rozprawy doktorskiej opublikowano w następujących czasopismach o zasięgu międzynarodowym:

1. **Ł. Lindner**, M. Zdanowska-Frączek, A. Pawłowski, Z.J. Frączek  
*The superionic phase transition in  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  under hydrostatic pressure up to 400 MPa*  
Journal of Applied Physics **116**, 163513 (2014)
2. **Ł. Lindner**, M. Zdanowska-Frączek, A. Pawłowski, Z.J. Frączek  
*Impedance spectroscopy study of  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ : Evidence of increase in lattice disorder in the low temperature phases*  
Solid State Ionics, **311** (2017), 26
3. T. Masłowski, M. Zdanowska-Frączek, **Ł. Lindner**  
*Model for proton conductivity in phase III of  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  along the c-axis*  
Solid State Ionics, **306** (2017), 20
4. **Ł. Lindner**, M. Zdanowska-Frączek, A. Pawłowski, Z.J. Frączek, T. Masłowski  
*The effect of pressure on the conductivity behavior of the  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  superprotonic crystal*  
Journal of Applied Physics, **122** (2017), 3
5. P. Ławniczak, **Ł. Lindner**, A. Pawłowski, Z.J. Frączek, M. Zdanowska-Frączek, Cz. Pawlaczyk  
*The influence of hydrostatic pressure on first universality of conductivity spectra in superprotonic  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  single crystal*  
Solid State Ionics, w recenzji

Publikacje niezwiązane z rozprawą doktorską:

1. Z. Slavkova, P. Ławniczak, **Ł. Lindner**, O. Kostadinova, T. Petkova, M. Zdanowska-Frączek  
*Synthesis and Characterization of  $\text{LiNaSO}_4/\text{NaNO}_3$  composite*  
Solid State Ionics, w recenzji

Wyniki badań prezentowano również na konferencjach krajowych oraz zagranicznych:

1. XXI Czech-Polish seminar, 21.05.2014, Sezimovo Usti, Czech Republic,  
M. Zdanowska-Frączek, **Ł. Lindner**, A. Pawłowski, Z.J. Frączek,  
*Pressure induced solid-solid transformation in  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  below superionic phase transition.* (plakat)
2. XXI Czech-Polish seminar, 21.05.2014, Sezimovo Usti, Czech Republic,  
M. Zdanowska-Frączek, **Ł. Lindner**, Z. Czapla,

*The superionic phase transition in  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  under hydrostatic pressure.*  
(plakat)

3. 11<sup>th</sup> Conference on Solid State Chemistry, 6-11.07.2014, Trenčianske Teplice, Republika Słowacka,  
M. Zdanowska-Frączek, **Ł. Lindner**, Z. Czapla, Z.J. Frączek,  
*Activation Volumes for Solid-Solid Transformation in  $(NH_4)_4H_2(SeO_4)_3$  below Superionic Phase Transition* (wystąpienie ustne)
4. 11<sup>th</sup> Conference on Solid State Chemistry, 6-11.7.2014, Trenčianske Teplice, Republika Słowacka,  
M. Zdanowska-Frączek, Z. J. Frączek, **Ł. Lindner**,  
*System For Electric Properties Of Solids Under Pressure* (plakat)
5. 5<sup>th</sup> Regional Symposium on Electrochemistry South–East Europe, 7-11.06.2015, Pravets, Bułgaria  
Z. Slavkova, O. Koleva, T. Petkova, M. Zdanowska-Frączek, P. Ławniczak, **Ł.Lindner**,  
*Study of  $LiNaSO_4$  as Electrolyte Material* (plakat)
6. European Conference on Surface Crystallography and Dynamics, 18-21.10.2015, Triest, Włochy  
T. Petkova, D. Nicheva, S. Vasilev, P. Petkov, M. Zdanowska-Frączek, P. Ławniczak, **Ł. Lindner**,  
*Structure and behaviours of nickel-cobalt composites* (plakat)
7. 11<sup>th</sup> Conference for Young Scientists in Ceramics, 21-24.10.2015, Novi Sad, Serbia  
Z. Slavkova, O. Koleva, T. Petkova, M. Zdanowska-Frączek, P. Ławniczak, **Ł.Lindner**,  
*Characterization of  $LiNaSO_4$*  (wystąpienie ustne)
8. International Conference on Oxide and Non-oxide Materials for Optoelectronics and Energy Applications, 1-4.12.2015, Borovetz, Bułgaria  
Z. Slavkova, E. Lefterova, T. Petkova, M. Zdanowska-Frączek, P. Ławniczak, **Ł. Lindner**  
*Study of  $LiNaSO_4$  as an electrolyte material*, (wystąpienie ustne)
9. International Conference on Oxide and Non-oxide Materials for Optoelectronics and Energy Applications, 1-4.12.2015, Borovetz, Bułgaria  
**Ł. Lindner**, M. Zdanowska-Frączek, A. Pawłowski, Z.J. Frączek,  
*Proton transfer mechanism of  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ . High pressure measurements.*  
(wystąpienie ustne)
10. First International Symposium on Dielectric Materials and Applications, 04-06.5.2016, Kenitra-Rabat, Morocco  
T.Petkova, D.Nicheva, M. Zdanowska-Frączek, P. Ławniczak, **Ł. Lindner**  
*Advanced nanosized spinels for energy conversation application* (wystąpienie ustne)
11. XXII Polish-Czech Seminar, 16-20.05.2016, Hucisko, Polska,  
**Ł. Lindner**, M. Zdanowska-Frączek, Z. Czapla and Z.J. Frączek

*Kinetics of phase transition in  $(NH_4)_4H_2(SeO_4)_3$ , (wystąpienie ustne)*

12. XXII Polish-Czech Seminar, 16-20.05.2016, Hucisko, Polska,  
M. Zdanowska-Frączek, K. Hołderna-Natkaniec, **Ł. Lindner**, Z. Czaplą  
*Electric conductivity and proton dynamics in superionic  $(NH_4)_4H_2(SeO_4)_3$*   
(wystąpienie ustne)
13. XXII Polish-Czech Seminar, 16-20.05.2016, Hucisko, Polska,  
D. Nicheva, B. Abrashev, P. Ławniczak, **Ł. Lindner**, M. Zdanowska-Frączek, P.  
Petkov, T. Petkova  
*Synthesis and structure studies of  $Ni_xCo_{3-x}O_4$ , (plakat)*
14. XXII Polish-Czech Seminar, 16-20.05.2016, Hucisko, Polska,  
**Ł. Lindner**, M. Zdanowska-Frączek, A. Pawłowski, Z. Frączek  
*Impedance spectroscopy study of  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ : evidence of increase in lattice  
disorder in the low temperature phases (plakat)*
15. XXII Polish-Czech Seminar, 16-20.05.2016, Hucisko, Polska,  
Z. Slavkova, O. Koleva, P. Ławniczak, **Ł. Lindner**, M. Zdanowska-Frączek, T.  
Petkova  
*High temperature study of  $LiNaSO_4$ , (plakat)*
16. 4<sup>th</sup> International Conference on Oxide and Non-Oxide Materials for Optoelectronics  
and Energy Applications (ICONMO 4), 16-19 marca 2017, Borovetz, Bułgaria,  
M. Zdanowska-Frączek, K. Hołderna-Natkaniec, **Ł. Lindner**, Z.J. Frączek, Z. Czaplą  
*Understanding Transformation to superionic phase in  $(NH_4)_4H_2(SeO_4)_3$  (wystąpienie  
ustne)*
17. 4<sup>th</sup> International Conference on Oxide and Non-Oxide Materials for Optoelectronics  
and Energy Applications (ICONMO 4), 16-19 marca 2017, Borovetz, Bułgaria,  
Z. Slavkova, O. Kostadinova, M. Zdanowska-Frączek, P. Ławniczak, **Ł. Lindner**, G.  
Avdeev, T. Petkova,  
*Compositional dependence of the conductivity in lithium sodium sulphate*  
(wystąpienie ustne)
18. Sofia Electrochemical Days '2017, 10-13.05.2017, Sofia, Bułgaria  
O. Kostadinova, Z. Slavkova, E. Mladenova, T. Petkova, P. Ławniczak, **Ł. Lindner**,  
M. Zdanowska-Frączek, D. Vladikova,  
*Structural arrangement effect on charge transport and conductivity of pure and  
composite  $LiNaSO_4$  materials (wystąpienie ustne)*
19. Sofia Electrochemical Days '2017, 10-13.05.2017, Sofia, Bułgaria  
Z. Slavkova, O. Kostadinova, T. Petkova, D. Vladikova, M. Zdanowska-Frączek, P.  
Ławniczak, **Ł. Lindner**, G. Avdeev,  
 *$LiNaSO_4$ - $NaNO_3$  composite material for electrochemical application (plakat)*
20. 21<sup>st</sup> International Conference on Solid State Ionics, 18-23.06.2017, Padwa, Włochy  
P. Ławniczak, **Ł. Lindner**, M. Zdanowska-Frączek, Cz. Pawlaczyk

*The influence of hydrostatic pressure on first universality in superprotonic single crystal* (plakat)

21. I Konferencja Doktorantów PAN, 23-25.06.2017, Falenty, Polska  
**Ł. Lindner**  
*Dlaczego przewodniki protonowe są aż tak ważne?* (wystąpienie ustne)
22. 59<sup>th</sup> Polish Crystallographic Meeting, 29-30.06.2017, Wrocław, Polska  
P. Ławniczak, **Ł. Lindner**, M. Zdanowska-Frączek, A. Pawłowski, Cz. Pawlaczyk  
*Wpływ ciśnienia hydrostatycznego na przemiany fazowe i właściwości elektryczne na przykładzie przewodnika superprotonowego (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>* (plakat)
23. 6<sup>th</sup> Polish Forum Smart Energy Conversion & Storage, 3-6.09.2017, Bukowina Tatrzańska, Polska  
P. Ławniczak, **Ł. Lindner**, M. Zdanowska-Frączek, Cz. Pawlaczyk  
*The influence of hydrostatic pressure on AC conductivity characteristics in (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystal* (plakat)
24. Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Zrozumieć Naukę”, 30.09.2017, Łódź, Polska  
**Ł. Lindner**  
*Dlaczego przewodniki protonowe są potrzebne?* (wystąpienie ustne)
25. Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Nauka Badania Rozwój”, 04.11.2017, Warszawa, Polska  
**Ł. Lindner**  
*Dlaczego przewodniki protonowe są aż tak ważne?* (wykład na zaproszenie)

## Literatura

- [1] K. Funke, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14 (2013) 43502.
- [2] W. Bogusz, F. Krok, *Elektrolity Stałe, Właściwości Elektryczne I Sposoby Ich Pomiaru*, 1995.
- [3] D.A. Keen, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) R819–R857.
- [4] S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* 8 (2009) 831–836.
- [5] P. Ramaswamy, N.E. Wong, G.K.H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5913–5932.
- [6] B.C.H. Steele, A. Heinzl, *Nature* 414 (2001) 345–352.
- [7] C. Pawlaczyk, F. Salman, A. Pawowski, Z. Czapla, A. Pietraszko, *Phase Transitions* 8 (1986) 9–16.
- [8] J.P.M. Lommerse, A.J. Stone, R. Taylor, F.H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 3108–3116.
- [9] A.I. Baranov, L.A. Shuvalov, N.M. Shchagina, *JETP Lett.* 36 (1982) 459–462.
- [10] A. Pietraszko, B. Hilczer, A. Pawłowski, *Solid State Ionics* 119 (1999) 281–288.
- [11] G. Ferraris, G. Chiari, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. B* 26 (1970) 403–410.
- [12] T. Fukami, R.H. Chen, *Phys. Status Solidi B-Basic Res.* 216 (1999) 917–923.
- [13] L. Erdey, G. Liptay, S. Gal, *Talanta* 12 (1965) 257–267.
- [14] M. Połomska, in: *I Lithuan-Ukrainian-Polish Meet. Ferroelectr. Phys.*, 2010.
- [15] D. Stolten, B. Emonts, eds., *Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*, Wiley, 2012.

- [16] R. Włodarczyk, A. Dudek, R. Kobyłecki, Z. Bis, in: J. Ozonka, A. Pawłowski (Eds.), *Pol. Inżynieria Środowiskowa Pięć Lat Po Wstąpieniu Do Unii Eur. Tom 2*, Polska Akademia Nauk Komitet Inżynierii Środowiska, Lublin, 2009, pp. 273–180.
- [17] J.B. Goodenough, Y. Kim, (2010) 587–603.
- [18] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845–854.
- [19] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 797–828.
- [20] B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L.F. Allard, Z. Jiang, Y. Cui, J. Liu, J. Li, T. Zhang, *Nat. Chem.* 3 (2011) 634–641.
- [21] T. Steiner, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 41 (2002) 48–76.
- [22] G. Pimentel, A. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman And Company, 1960.
- [23] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, eds., *The Hydrogen Bond, Recent Developments in Theory and Experiments: II. Structure and Spectroscopy*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976.
- [24] Y.J. Sohn, *Structural Phase Transitions and Proton Conduction in M<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) Compounds with Hydrogen Disorder* Von, 2012.
- [25] M.R. R. Melzer, T. Wessels, *Solid State Ionics* 92 (1996) 119–127.
- [26] A. Pawłowski, A. Haznar, *J. Solid State Chem.* 160 (2001) 189–194.
- [27] N. Bagdassarov, G. Lentz, *Solid State Commun.* 136 (2005) 16–21.
- [28] C.R.I. Chisholm, L.A. Cowan, S.M. Haile, W.T. Klooster, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2574–2583.
- [29] C. Chisholm, S.M. Haile, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 999–1005.
- [30] S. Hayashi, K. Jimura, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 12643–12651.
- [31] R.J. Nelmes, G. Meyer, J.E. Tibballs, *J Phys C Solid State Phys* 15 (1982) 59–75.
- [32] B. V Merinov, *Solid State Ionics* 84 (1996) 89–96.
- [33] A.I. Baranov, *Crystallogr. Rep.* 48 (2003) 1012–1037.
- [34] A. Pawłowski, L. Szcześniak, M. Połomska, B. Hilczer, L. Kirpichnikova, *Solid State Ionics* 157 (2003) 203–208.
- [35] Y. Wang, K. Michel, C. Wolverton, *Scr. Mater.* 117 (2016) 86–91.
- [36] K.A. Mauritz, R.B. Moore, *Chem. Rev.* 104 (2004).
- [37] T.A. Zawodzinski, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1041.
- [38] Y. Matsuda, M. Yonemura, H. Koga, C. Pitteloud, M. Nagao, M. Hirayama, R. Kanno, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 15544.
- [39] K.D. Kreuer, *Chem. Mater.* 8 (1996) 610–641.
- [40] K. -D Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, *Angew. Chemie Int. Ed. English* 21 (1982) 208–209.
- [41] T. Masłowski, A. Drzewiński, P. Ławniczak, M. Zdanowska-Frączek, J. Ulner, *Solid State Ionics* 278 (2015) 114–119.
- [42] K.D. Kreuer, *Solid State Ionics* 94 (1997) 55–62.
- [43] R. Hempelmann, C. Karmonik, *Phase Transitions* 58 (1996) 175–184.
- [44] P. Ławniczak, M. Zdanowska-Frączek, Z.J. Frączek, K. Pogorzelec-Glaser, C. Pawlaczyk, *Solid State Ionics* 225 (2012) 268–271.
- [45] T. Ito, H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Japan* 67 (1998) 1999–2007.
- [46] H. Kamimura, *Solid State Ionics* 180 (2009) 471–474.
- [47] S. Ikeda, Y. Yamada, *Phys. B Phys. Condens. Matter* 213–214 (1995) 652–657.
- [48] K.S. Cole, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 341–351.
- [49] A. Abraham, *The Principle of Magnetism*, Oxford University Press, Oxford, 1961.
- [50] K. Hołderna-Matuszkiewicz, *Fizyka Dielektryków I Radiospektroskopia XV*, PWN, Warszawa, 1989.
- [51] Y. Matsuo, K. Takahashi, S. Ikehata, *Solid State Commun.* 119 (2001) 79–81.

- [52] N. Pavlenko, A. Pietraszko, A. Pawłowski, M. Polomska, I. V. Stasyuk, B. Hilczer, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84 (2011) 1–10.
- [53] A. Pawłowski, M. Połomska, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2045–2051.
- [54] B. Gossner, *Zeitschr. F. Kr.* 38 (1904) 110–168.
- [55] K. Gesi, *J. Phys. Soc. Japan* 43 (1977).
- [56] T. Fukami, R.H. Chen, *Phys. Status Solidi* 199 (2003) 378–388.
- [57] K. Gesi, K. Ozawa, T. Osaka, Y. Makita, *J. Phys. Soc. Japan* 49 (1980).
- [58] A. Pawowski, C. Pawlaczyk, B. Hilczer, *Solid State Ionics* 44 (1990) 17–19.
- [59] L. Szcześniak, B. Hilczer, A. Pawłowski, (1994).
- [60] P.M. Dominiak, J. Herold, W. Kołodziejcki, K. Woźniak, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1590–8.
- [61] A.I. Kruglik, M.A. Simonov, *Kristallografiya* (1977) 1082.
- [62] K. Łukaszewicz, A. Pietraszko, M.A. Augustyniak, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 49 (1993) 430–433.
- [63] Ł. Lindner, A. Pawłowski, Z.J. Frączek, Ł. Lindner, M. Zdanowska-fra, A. Pawłowski, Z.J. Fra, *J. Appl. Phys.* 116 (2014).
- [64] A. Pietraszko, K. Łukaszewicz, M.A. Augustyniak, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 48 (1992) 2069–2071.
- [65] L. Kirpichnikova, B. Hilczer, M. Polomska, L. Szczeniak, A. Pawłowski, *Solid State Ionics* 145 (2001) 191–196.
- [66] M.A. Augustyniak, S.K. Hoffmann, *Ferroelectrics* 132 (1992) 129–139.
- [67] M.A. Augustyniak, *Praca Doktorska: Dynamika Molekularna I Przejścia Fazowe W Krysztale (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Z Przewodnictwem Protonowym*, Poznań, 1993.
- [68] T. Fukami, K. Nakasone, K. Furukawa, *Phys. Status Solidi* 153 (1996) 319–322.
- [69] K. Gesi, K. Ozawa, *J. Phys. Soc. Japan* 43 (1997).
- [70] M. Fechteldord, a Engelhardt, J.C. Buhl, L. Schwalowsky, U. Bismayer, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 17 (2000) 76–88.
- [71] P. Dominiak, J. Herold, W. Kołodziejcki, K. Woźniak, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1590–1598.
- [72] J. Tritt-Goc, N. Piślewski, S.K. Hoffman, M.A. Augustyniak, (1993).
- [73] H. Omi, K. ichi Suzuki, S. Hayashi, *Solid State Ionics* 178 (2008) 1792–1797.
- [74] K. Suzuki, S. Hayashi, *Solid State Ionics* 177 (2006) 3223–3231.
- [75] Y.J. Sohn, K.M. Sparta, M. Meven, G. Heger, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 67 (2011) 116–121.
- [76] Y.J. Sohn, A. Loose, M. Merz, K. Sparta, H. Klapper, G. Heger, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 65 (2009) 36–44.
- [77] B. Merinov, G. Bourenkov, U. Bismayer, *Phys. Status Solidi* 218 (2000) 365.
- [78] S. Lanfredi, G. Palacio, F.S. Bellucci, C. V Colin, M.A.L. Nobre, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 45 (2012).
- [79] R.H. Chen, T.M. Chen, C.S. Shern, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (1998).
- [80] I. V. Stasyuk, N. Pavlenko, *J. Physics-Condensed Matter* 10 (1998) 7079–7090.
- [81] I. V. Stasyuk, N. Pavlenko, *Proc. Adriat. Res. Conf. Simple Syst. High Press. Temp. Theory Exp.* (1997) 54.
- [82] M. Ichikawa, *Ferroelectrics* 168 (1995) 177–192.
- [83] M. Ichikawa, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* B34 (1978) 2074–2080.
- [84] M. Ichikawa, *Polish J. Chemistry* 72 (1998) 230–240.
- [85] T. Fukami, H. Ninomiya, R.H. Chen, *Solid State Ionics* 98 (1997) 105–111.
- [86] T. Fukami, R.H. Chen, 58 (1997) 2113–2118.

- [87] A. Katrusiak, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 2992–3002.
- [88] A. Katrusiak, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 589–592.
- [89] H. Hochheimer, B. Kuchta, P. Dorhout, J. Yarger, eds., *Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials*, Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [90] V. V. Sinitsyn, A.I. Baranov, E.G. Ponyatovsky, S. L.A., *Solid State Ionics* 77 (1995) 118–121.
- [91] V. V. Sinitsyn, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6226.
- [92] V. Sinitsyn, E.G. Ponyatovski, A.I. Baranov, A. V. Tregubchenko, L.A. Shuvalov, *Sov. Phys. JETP* 73 (1991) 386–393.
- [93] A. Goddat, J. Peyronneau, J.P. Poirier, *Phys. Chem. Miner.* 27 (1999) 81–87.
- [94] T. Yoshino, A. Shimojuku, S. Shan, X. Guo, D. Yamazaki, E. Ito, Y. Higo, K.I. Funakoshi, *J. Geophys. Res. Solid Earth* 117 (2012) 1–15.
- [95] N.I. Pavlenko, I. Stasyuk, *J. Physics-Condensed Matter* 13 (2001) 4081–4095.
- [96] N.I. Pavlenko, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 4988–4993.
- [97] N.I. Pavlenko, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 8637.
- [98] A.K. Jonscher, *Nature* 267 (1977) 673–679.
- [99] D. Sidebottom, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 3653–3656.
- [100] D.L. Sidebottom, 81 (2009).
- [101] R.H. Chen, T.M. Chen, C.S. Shern, *J. Phys. Chem. Solids* 61 (2000) 1399–1406.
- [102] R.H. Chen, C.S. Shern, T. Fukami, *J. Phys. Chem. Solids* 63 (2002) 203–212.
- [103] K. Funke, R.D. Banhatti, D. Laughman, M. Mutke, M.D. Ingram, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 161 (2008) 65–78.
- [104] I.G. Austin, N.F. Mott, *Adv. Phys.* 17 (1969) 41–102.
- [105] M. Pollak, *Philos. Mag.* 23 (1971) 519–542.
- [106] B. Louati, M. Gargouri, K. Guidara, T. Mhiri, *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005) 762–765.
- [107] S.R. Elliott, *Advances Phys.* 36 (1987) 135–218.
- [108] G.E. Pike, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 1572–1580.
- [109] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, 2005.
- [110] T. Masłowski, a. Drzewiński, J. Ulner, J. Wojtkiewicz, M. Zdanowska-Frączek, K. Nordlund, a. Kuronen, *Phys. Rev. E* 90 (2014) 12135.
- [111] A.B. Bortz, M.H. Kalos, J.L. Lebowitz, *J. Comput. Phys.* 17 (1975) 10–18.
- [112] K.A. Fichthorn, W.H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 1090.
- [113] M. Polomska, J. Wolak, *J. Mol. Struct.* 555 (2000) 139–148.
- [114] B. Hilczer, M. Polomska, A. Pawłowski, *Solid State Ionics* 125 (1999) 163–169.
- [115] A. Pawłowski, B. Hilczer, M. Polomska, A. Pietraszko, *Solid State Ionics* 145 (2001) 217–224.
- [116] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103–1112.
- [117] J.A. Augis, J.E. Bennett, *J. Therm. Anal.* 13 (1978) 283–292.
- [118] I. Sinha, R.K. Mandal, *J. Non. Cryst. Solids* 357 (2011) 919–925.
- [119] J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon Press, 1975.
- [120] J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.* 74 (1948) 1168–1183.
- [121] J. Świergiel, (2006).
- [122] Lindner, M. Zdanowska-Frączek, A. Pawłowski, Z.J. Frączek, *Solid State Ionics* 311 (2017) 26–30.
- [123] Ł. Lindner, M. Zdanowska-Frączek, A. Pawłowski, Z.J. Frączek, T. Masłowski, *J. Appl. Phys.* 122 (2017) 35105.
- [124] T. Masłowski, M. Zdanowska-Frączek, Ł. Lindner, *Solid State Ionics* (2017).



**ISBN: 978-83-933663-5-4**