

ПРОВОДИМОСТЬ И РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ ГИДРОСУЛЬФАТФОСФАТОВ ЦЕЗИЯ

© 2024 г. Р. В. Гайнутдинов¹, А. Л. Толстихина^{1,*}, И. П. Макарова¹,
В. А. Коморников¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

*E-mail: alla@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 23.01.2024 г.

После доработки 23.01.2024 г.

Принята к публикации 29.02.2024 г.

Методами электрической атомно-силовой микроскопии исследованы суперпротонные кристаллы, полученные в водно-солевой системе $\text{CsHSO}_4\text{--CsH}_2\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$. При 296 К для образцов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ измерены локальные вольт-амперные характеристики в зависимости от кристаллографической ориентации, установлена анизотропия проводимости и показана степень зависимости проводящих свойств от состава соединений. Рассмотрены двойниковые структуры на сколах по спайности и их корреляция с атомной структурой моноклинных кристаллов. Обсуждаются общие черты и различия атомной и реальной структур смешанных кристаллических фаз и влияние водородных подсистем на их свойства.

DOI: 10.31857/S0023476124030129, EDN: ХОНМОЗ

ВВЕДЕНИЕ

Кислые соли сульфатов и фосфатов однозарядных катионов представляют интерес как материалы для различных электрохимических устройств, в том числе протонообменных мембран топливных элементов [1–5]. В водно-солевой системе $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{--CsHSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ были синтезированы сложные гидросульфатфосфаты цезия $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$, выращены монокристаллы и определена их атомная структура [6–8]. Для практических применений наряду с информацией об атомной структуре необходимы сведения о реальной структуре кристаллов, поверхностных дефектах и поверхностных явлениях на границах разделов и их влиянии на изменения электрических свойств.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) эффективно используется для углубленного изучения свойств суперпротонных фаз в статике и динамике, в частности локальной проводимости, фазовых переходов, поверхностного потенциала, пьезоэффекта и др. [9]. Метод может быть применен для мониторинга и контроля химических процессов на границах раздела кристаллических фаз в условиях работы твердых электролитов, приближенных к реальным [10, 11]. Например, в [12, 13] проводящая АСМ была использована

для количественной электрохимической характеристики наноразмерной границы раздела Pt--CsHSO_4 при 423 К в увлажненном воздухе. Значительные электрохимические отклики наблюдались при контакте с суперионной фазой каталитически активного Pt-зонда и сопровождалась уменьшением модуля упругости.

В данной работе методом АСМ исследовали два изоструктурных кристалла-суперпротоника $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ при комнатной температуре. Рассмотрен ряд особенностей структуры и свойств кристаллов в сегнетофазе, а именно анизотропия проводимости, постоянство положительного электростатического заряда поверхности, устойчивость по отношению к воздействию атмосферы, близкая к слоистой микроструктура образцов, механическое микродвойникование и морфологическое разнообразие поверхностного рельефа, возникающего в деформируемом при сколе твердом теле. Микроскопические исследования проведены с целью установления закономерных связей между атомным строением, реальной структурой и физическими свойствами кристаллов гидросульфатфосфатов цезия, выявления общих закономерностей и различий в семействе кристаллов с протонной проводимостью.

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Монокристаллы $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ выращены из водных растворов методом управляемого снижения температуры раствора [6]. Образцы для АСМ получены свежим сколом параллельно и перпендикулярно оси a из монокристаллических образцов, отобранных с помощью оптической поляризационной микроскопии. Отметим, что кристаллы демонстрировали среднюю спайность — не удалось добиться идеального скола вдоль всей поверхности образцов, а только вдоль некоторой части сколов, перпендикулярных оси a . Наблюдение образцов в поляризованном свете и изучение рентгенограмм не выявили двойников роста в низкотемпературной фазе.

Параметры атомной структуры исследуемых монокристаллов установлены с помощью структурного анализа: при комнатной температуре $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ — моноклинная симметрия, пр. гр. $C2/c$, $a = 19.752(3)$, $b = 7.8540(7)$, $c = 9.0607(12)$ Å, $\beta = 100.224(12)^\circ$, $Z = 4$; $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ — моноклинная симметрия, пр. гр. $C2/c$, $a = 19.9445(19)$, $b = 7.8565(5)$, $c = 8.9945(9)$ Å, $\beta = 100.119(8)^\circ$, $Z = 3$ [7]. При повышении температуры в обоих соединениях обнаружен фазовый переход из моноклинной фазы $C2/c$ в двухфазную смесь кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) суперпротонных фаз при ~ 408 и 412 К соответственно [14].

Атомная структура кристалла $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ показана на рис. 1а. Элементарные ячейки кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ близки по значениям параметров и различаются только одним атомом Н вследствие статистической замены одного тетраэдра PO_4 на группу SO_4 во втором соединении. Из рис. 1а можно заметить, что при скалывании образцов перпендикулярно оси a легче всего будут разрываться водородные связи с разупорядоченными позициями атомов водорода (показаны пунктирными линиями) между слоями сульфатных тетраэдров. Атомная структура поверхностного слоя, перпендикулярного оси a , показана на рис. 1б (при сколе вдоль направления, указанного стрелками). Структуру поверхностного слоя образуют соединенные водородными связями ряды тетраэдров PO_4 и чередующиеся катионы цезия. Расположенные в шахматном порядке тетраэдры SO_4 , которые участвуют только в двух водородных связях, могут совершать реориентационные колебания и образовывать новые связи с находящимися вблизи тетраэдрами PO_4 , выступая подвижными структурными элементами.

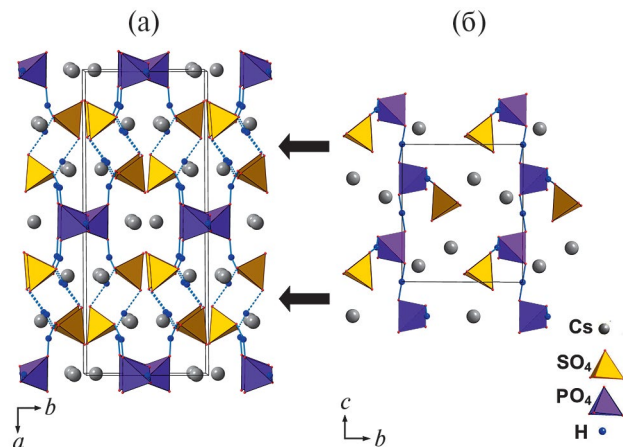


Рис. 1. Кристалл $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$: атомная структура при комнатной температуре (а); расположение групп SO_4 и PO_4 в слое, перпендикулярном оси a , при сколе вдоль направления, показанного стрелками (б).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Подготовку и исследование поверхности образцов методом АСМ проводили на микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград) в условиях чистой зоны контрольно-измерительного комплекса “TRACKPORE ROOM-05” (класс чистоты 5 ИСО (100), точность поддержания температуры (T) воздушной среды в чистой зоне в диапазоне 298 ± 5 К составляла ± 0.05 К, относительная влажность воздуха — $35 \pm 1\%$). Кремниевый кантилевер (НА_ФМ, балка В, ООО “Капелла”, Зеленоград), покрытый Pt, имел следующие характеристики: резонансная частота $f = 114$ кГц, жесткость $k = 6$ Н/м, радиус закругления острия $R < 35$ нм. Локальные вольт-амперные характеристики (ВАХ) измеряли в диапазоне напряжений от -10 до $+10$ В. Рельеф поверхности образцов изучали в прерывисто-контактном режиме с использованием кантилеверов той же марки.

Методом сканирующей микроскопии Кельвина (СКМ) в бесконтактном режиме регистрировали распределение поверхностного потенциала на основе компенсационного принципа (постоянную компоненту поданного напряжения U_{DC} подбирали таким образом, чтобы колебания кантилевера на частоте ω , вызванные переменной компонентой напряжения, отсутствовали). Измерения потенциала проводили в режиме амплитудной модуляции. К образцу прикладывали напряжение смещения переменного тока $U_{AC} = 3$ В частоты 114 кГц.

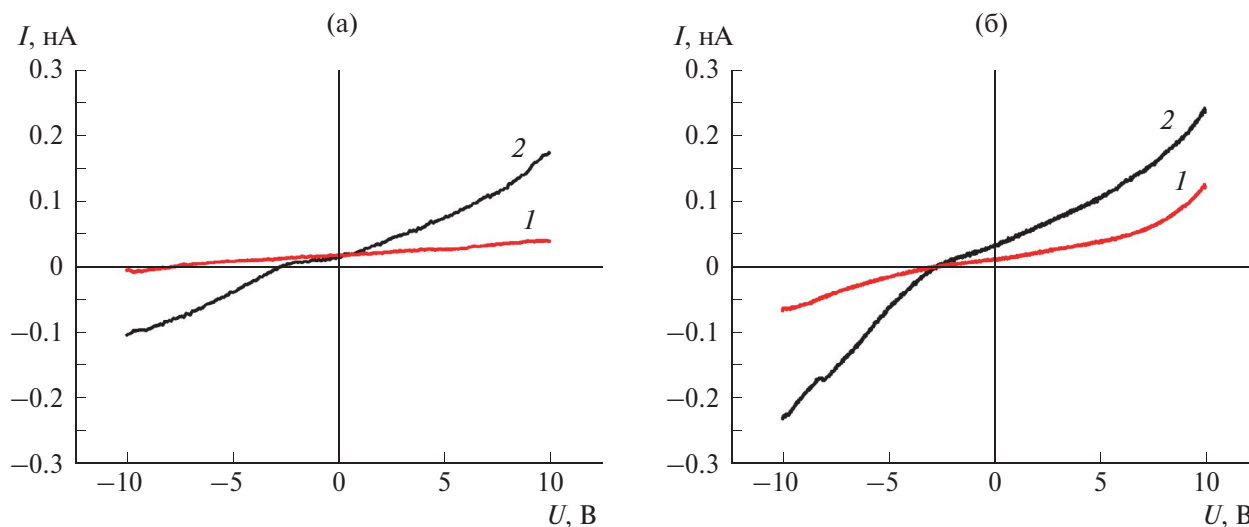


Рис. 2. ВАХ образцов: а – $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, б – $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, зарегистрированные при 296 К параллельно (1) и перпендикулярно (2) оси a .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Локальная проводимость кристаллов. Для изучения зависимости электропроводности от состава и ориентации образцов были измерены локальные ВАХ перпендикулярно и параллельно оси a при 296 К. Графики зависимостей $I(U)$ контакта зонд–образец для составов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (рис. 2а) и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (рис. 2б) были получены при статичном положении зонда при подаче напряжения смещения от -10 до $+10$ В. Для повышения достоверности информации ВАХ усредняли по 25 кривам.

Кривые ВАХ симметричны и по своему характеру ближе к омическому типу. Локальная проводимость (статическая) образцов невысока и зависит от кристаллографического направления. По величине проводимость отличается примерно в 2 раза вдоль оси a и в 1.5 раза в поперечном направлении: $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4) - \sigma_{DC} = 7.93 \times 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1} (\parallel a)$ и $\sigma_{DC} = 2.79 \times 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1} (\perp a)$, $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4) - \sigma_{DC} = 3.68 \times 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1} (\parallel a)$ и $\sigma_{DC} = 1.765 \times 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1} (\perp a)$ (при $U = +3$ В и 293 К). Анизотропия проводимости в продольном и поперечном направлениях по отношению к оси a присуща обоим образцам, но при этом кристалл $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ характеризуется чуть большей величиной проводимости, приведенной к толщине образцов. В целом механизм электропроводности образцов при комнатной температуре можно определить как структурно-чувствительный, а тип проводимости как электронный.

Наглядное представление об анизотропии свойств дает отношение проводимости σ_{DC}

$(\perp a)/\sigma_{DC} (\parallel a)$, которое для $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ составляет 3.52 и 4.80 соответственно. Из этого следует, что проводимость при измерении перпендикулярно оси a в три и более раз выше, чем при измерении вдоль оси a для обоих кристаллов, и зависимость электрических свойств от направления меньше для соединения $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, нежели для $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$.

Микроструктура и поверхностный потенциал кристаллов. Структурные состояния поверхности скола кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ в низкотемпературной сегнетофазе морфологически разнообразны, однако находятся и некоторые общие черты. К их числу относятся: горизонтальная слоистость структуры, образование микродвойников деформации и положительный электростатический заряд поверхности. Наглядным примером изменений микроструктуры служит рис. 3. На топографическом изображении небольшого гладкого участка поверхности $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, полученной при раскалывании образца перпендикулярно оси a , показаны тонкие слои с минимальной толщиной $\sim 6.8 \text{ \AA}$, кратной доли параметра элементарной ячейки $1/3a$ (рис. 3а). Кристалл состава $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ раскалывается легче, чем $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, имеющий статистическое замещение в решетке тетраэдров PO_4 на SO_4 . В последнем случае преимущественно образуется неоднородный микрорельеф со слоями разной высоты (рис. 3б).

Микроскопическое исследование выявило особенность рельефа поверхности кристаллов в сегнетофазе, такую как микродвойникование. На примере $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ показаны несколько вариантов доменных структур, отвечающих различным

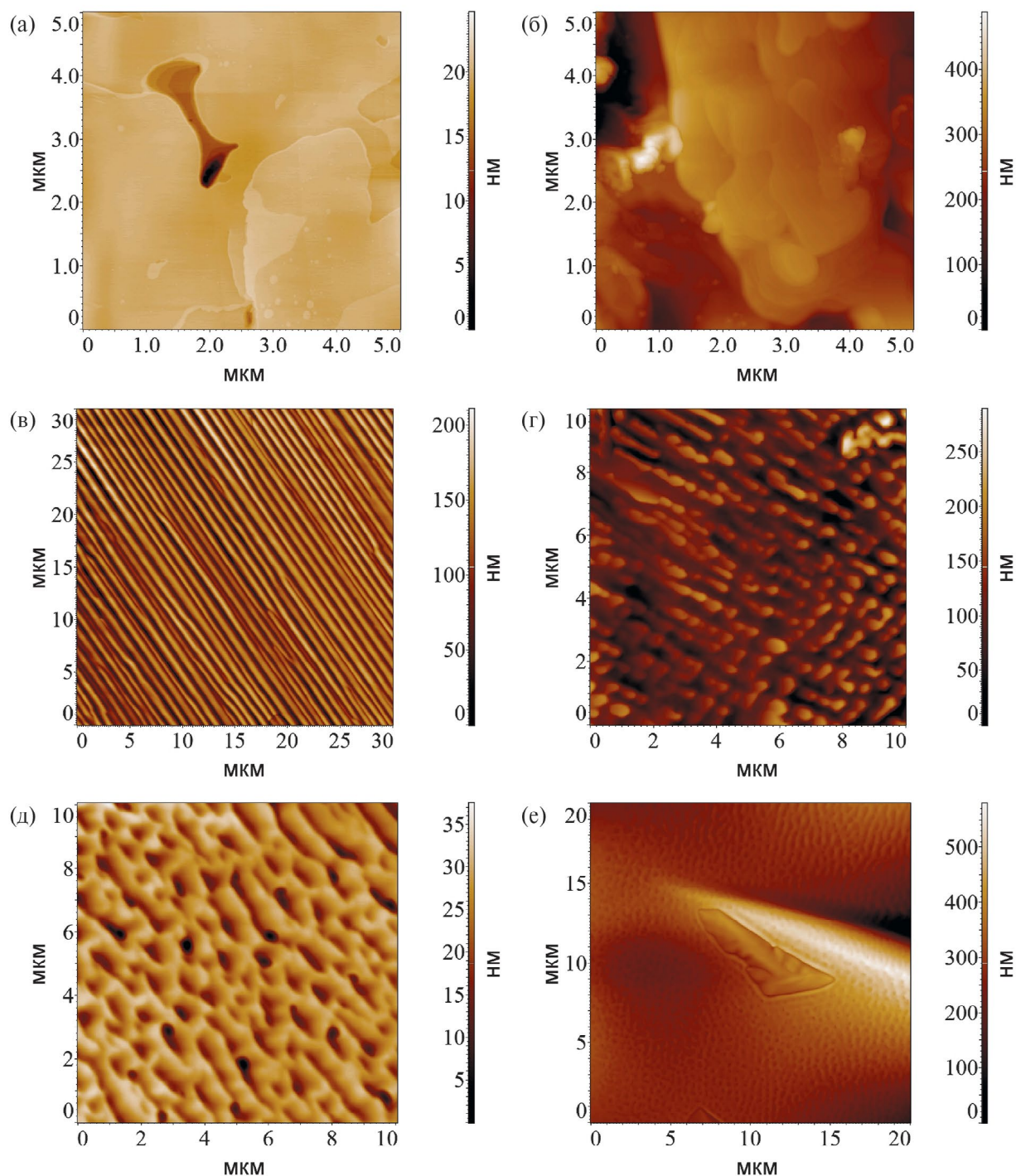


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности образцов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (а, в, д, е) и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (б, г).

стадиям переориентации кристаллической решетки под действием неоднородных внешних механических напряжений: система квазипериодических микро- и нанодвойников и единичные клиновидные двойники (рис. 3в, 3д, 3е). Фурье-преобразование изображений обнаруживает периодичность доменных структур 0.86 мкм (рис. 3в) и 1.1 мкм (рис. 3д), перепад высот рельефа составляет 90–140

и 10–15 нм соответственно. Похожие формы деформационных двойников описаны в работах [15–17], посвященных пластичности сегнетоэластических ионных кристаллов.

Более сложная полидоменная структура формируется на поверхности образцов $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$. На микроуровне наблюдаются огрубление рельефа (увеличивается перепад высот 40–120 нм)

и нарушение периодичности (рис. 3г). Отметим, что при подаче напряжения 15 В в течение 10 с происходит переключение доменной структуры $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, тогда как образцы $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ не реагируют на аналогичное воздействие. Свойств поверхности, связанных с сегнетоэлектрической активностью, у исследуемых образцов не выявлено.

Еще одна важная характеристика, обнаруженная методом СМК, это положительный поверхностный потенциал, сохраняющийся однородным и почти неизменным при выдержке образцов в атмосфере при 296 К в течение длительного времени. Величина потенциала составляет 100–300 мВ для $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и 95–300 мВ для $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$. Появление избыточного положительного потенциала можно связать с присутствием крупных положительно заряженных катионов цезия и большого числа атомов водорода на изучаемой поверхности, что подтверждается моделью атомной структуры слоя, перпендикулярного оси *a* (рис. 1б). Исследование распределения локального поверхностного потенциала представляет интерес в плане изучения влияния влажности на поверхность твердых электролитов, электрохимических процессов на межфазных границах и выяснения причин деградации устройств [18–21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных экспериментальных данных установлена корреляция между составом кристаллов, ориентацией образцов, морфологией поверхности и электрическими свойствами материала.

АСМ-исследования позволяют отметить ряд характеристик материалов. Кристаллы $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ — это сложные объекты с горизонтальной слоистостью относительно направления [100], способные к образованию морфологически разнообразных микродвойников деформации. При использовании кристаллов в качестве материалов твердотельных электролитов необходимо учитывать особенности их реальной структуры и свойств, в том числе связанные с генерацией деформационных дефектов и их самоорганизацией на разных масштабных уровнях по типу описанных выше квазипериодических структур. Определяющую роль в структурных перестройках и образовании мелкомасштабных доменных структур в тонких поверхностных слоях играют ослабленные водородные связи в сульфатных слоях. Установлено, что при комнатной температуре образцы демонстрируют анизотропию проводимости в продольном и поперечном направлениях по отношению к оси [100]. Поверхность, перпендикулярная оси *a*, характеризуется однородным распределением положительного

электростатического потенциала в микро- и наномасштабах и достаточно устойчива к воздействию окружающей воздушной атмосферы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pawlaczyk Cz., Pawłowski A., Połomska M. et al. // Phase Transitions. 2010. V. 83. P. 854. <http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2010.509159>
2. Dupuis A.-C. // Prog. Mater. Sci. 2011. V. 56. P. 289. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.11.001>
3. Paschos O., Kunze J., Stimming U., Maglia F. // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. P. 234110. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/23/234110>
4. Colomban P. // Solid State Ionics. 2019. V. 334. P. 125. <https://www.researchgate.net/publication/331249475>
5. Ponomareva V., Lavrova G. // J. Solid State Electrochem. 2011. V. 15. P. 213. <http://doi.org/10.1007/s10008-010-1227-1>
6. Коморников В.А., Гребенев В.В., Макарова И.П. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 645. <https://doi.org/10.1134/S1063774516040106>
7. Makarova I., Grebenov V., Dmitricheva E. et al. // Acta Cryst. B. 2016. V. 72. P. 133. <http://dx.doi.org/10.1107/S2052520615023069>
8. Makarova I., Selezneva E., Grebenov V. et al. // Ferroelectrics. 2016. V. 500. P. 54. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1215204>
9. Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Селезнева Е.В., Макарова И.П. // ЖТФ. 2020. № 11. С. 1843. <http://doi.org/10.21883/JTF.2020.11.49972.116-20>
10. Kalinin S., Dyck O., Balke N. et al. // ACS Nano. 2019. V. 13. № 9. P. 9735. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b02687>
11. Kempaiah R., Vasudevamurthy G., Subramanian A. // Nano Energy. 2019. P. 103925. <http://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103925>
12. Louie M.W., Hightower A., Haile S.M. // ACS Nano. 2010. V. 4. № 5. P. 2811.
13. Papandrew B., Li Q., Okatan M.B. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 20089. <http://doi.org/10.1039/c5nr04809e>
14. Mikheykin A.S., Chernyshov D.Yu., Makarova I.P. et al. // Solid State Ionics. 2017. V. 305. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.04.017>
15. Ройтбурд А.Л. // Успехи физ. наук. 1974. Т. 113. Вып. 1. С. 69. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0113.197405c.0069>
16. Бойко В.С., Гарбер Р.И., Косевич А.М. Обратимая пластичность кристаллов. М.: Наука, Глав. ред. физ.-мат. лит., 1991. 280 с.
17. Остриков О.М. Механика двойникования твердых тел. Гомель: ГГТУ им. П.О. Сухого, 2008. 301 с.

18. Gouveia R.F., Bernardes J.S., Ducati T.R.D., Galembeck F. // *Anal. Chem.* 2012. V. 84. № 23. P. 10191.
<https://doi.org/10.1021/ac3009753>
19. Bai X., Riet A., Xu S. et al. // *J. Phys. Chem. C* 2021. V. 125. P. 11677.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02272>
20. Masuda H., Ishida N., Ogata Y. et al. // *Nanoscale.* 2017. V. 9. P. 893.
<http://doi.org/10.1039/c6nr07971g>
21. Zhu X., Revilla R.I., Hubin A. // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V.122. № 50. P. 28556.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10364>

CONDUCTIVITY AND REAL STRUCTURE OF CESIUM HYDROSULPHOSPHATE CRYSTALS

© 2024 R. V. Gainutdinov^a, A. L. Tolstikhina^{a,*}, I. P. Makarova^a, V.A. Komornikov^a

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov complex "Crystallography and photonics" of NRC "Kurchatov institute," 119333 Moscow, Russia*

^{*}*e-mail: alla@crys.ras.ru*

Superproton crystals obtained in the water-salt system $\text{CsHSO}_4\text{--CsH}_2\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ were studied using electric atomic force microscopy. At 296 K for the $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ and $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ samples, local current-voltage characteristics were measured depending on the crystallographic orientation, the anisotropy of conductivity was established, and the degree of dependence of the conductive properties on the composition of the compounds was shown. Twin structures on cleavage fractures and their correlation with the atomic structure of monoclinic crystals are considered. The common features and differences in the atomic and real structure of mixed crystalline phases and the influence of hydrogen subsystems on their properties are discussed.