

УДК 538.911

АСМ-ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ КИСЛОГО СУЛЬФАТА КАЛИЯ-АММОНИЯ ПРИ ПОНИЖЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2019 г. Р. В. Гайнутдинов¹, А. Л. Толстихина^{1, *}, Е. В. Селезнева¹, И. П. Макарова¹

¹Федеральное государственное учреждение “Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 29.04.2019 г.

После доработки 10.06.2019 г.

Принята к публикации 27.07.2019 г.

Методом атомно-силовой микроскопии изучена поверхность естественного скола водорастворимых монокристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$. Показано, что образующиеся на поверхности кристаллов сверхтонкие детали нанорельефа — ямки и выступы с устойчивыми параметрами по высоте (глубине) ~ 0.7 нм, — соответствуют величине $1/3$ c в элементарной ячейке. Методом микроскопии пьезоэлектрического отклика зарегистрирован фазовый переход (из парафазы в сегнетофазу) в кристалле $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ при понижении температуры от 296 до 282 К.

DOI: 10.1134/S0367676519110103

ВВЕДЕНИЕ

Растущие темпы энергопотребления стимулируют интерес во всем мире к исследованиям и разработкам материалов для энергоэффективных технологий. Топливные элементы, основным компонентом которых является протонообменная мембрана, обеспечивают прямое преобразование химической энергии в электрическую. При этом их КПД по сравнению с двигателями внутреннего сгорания намного выше, и они экологически безопасны. Ключевым параметром для материала мембраны является проводимость. Немаловажными факторами также являются сочетание высокой проводимости с низкой температурой эксплуатации, низкой газопроницаемостью, низким коэффициентом диэлектрических потерь, а также простотой получения материала и низкой стоимостью. Таким требованиям удовлетворяют кристаллы-суперпротонитики с общей формулой $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot nH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4, AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$), проводимость которых достигает $10^{-3}–10^{-1}$ Ом⁻¹ · см⁻¹ в диапазоне рабочих температур 343–503 К [1]. Следует отметить, что проводимость этих материалов связана с их структурными особенностями, а не с допирующими добавками, что обуславливает их уникальность в классе протонных проводников.

В Институте кристаллографии впервые были получены кристаллы $(K_x(NH_4)_{1-x})_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot nH_2O$ в солевой системе $K_3H(SO_4)_2–(NH_4)_3H(SO_4)_2–H_2O$ [2], для исходных соединений $K_3H(SO_4)_2$ и

$(NH_4)_3H(SO_4)_2$, для которой ранее было установлено наличие суперпротонных фазовых переходов с принципиально различной кинетикой [3]. В результате проведенных исследований была установлена структурная обусловленность аномалий физических свойств этих соединений [2–4]. В отличие от известных кристаллов $M_3H(AO_4)_2$, претерпевающих при нагревании суперпротонный фазовый переход с повышением симметрии от моноклинной до тригональной (переход из сегнетофазы в парафазу), кристаллы $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$, в состав которых вошло 57% аммония, кристаллизуются в фазе, уже при комнатной температуре, имеющей суперпротонную проводимость. Симметрия кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ при $T \approx 293$ К тригональная, пространственная группа $R\bar{3}, Z = 3, a = b = 5.7768(3), c = 22.0983(1)$ Å [5]. Тригональная симметрия фазы обусловлена соотношением заселенности позиций K/N и соответствующей координацией групп NH_4 , что приводит к разупорядочению позиций атомов кислорода, участвующих в водородных связях, образованию динамически разупорядоченной системы водородных связей и, как следствие, появлению высокой проводимости. Несомненный интерес представляют данные об изменении структуры и физических свойств кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ как при повышении температуры, так и при температурах ниже 293 К. Судя по изменению энергии активации проводимости в районе 283 К, и по аналогии с изоструктурными соединениями, можно ожидать наличие

фазовых переходов (парафаза—сегнетофаза) при $T < 293$ К у этого кристалла [5].

Целью работы было изучение реальной структуры и фазовых переходов в кристаллах $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ в диапазоне температур от 278 до 296 К методами атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для этого был использован один из наиболее эффективных методов АСМ — микроскопия пьезоэлектрического отклика (МПО), в основе которой лежит регистрация локального пьезоотклика материала при приложении переменного электрического поля к проводящему зонду.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАЗЦЫ

Кристаллы $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ были выращены в Институте кристаллографии методом управляемого снижения растворимости из водных растворов $K_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ при соотношении $K : NH_4 \sim 3 : 7$. Кристаллизация проводилась в диапазоне температур 303–313 К. Выращенные кристаллы имели пластинчатый габитус. Структуру и формульный состав кристаллов уточняли с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD-детектором при температуре 295 К. Обработку экспериментальных данных, кристаллографические расчеты, включая моделирование структуры, проводили с помощью программ CrysAlisPRO [6] и JANA 2006 [7].

Исследование образцов было проведено на атомно-силовом микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград) в условиях чистой зоны в контрольно-измерительном комплексе “TRACKPORE ROOM-05” (класс чистоты 5 ИСО(100), точность поддержания температуры воздушной среды в чистой зоне в диапазоне от 293 до 303 К составила ± 0.05 К, относительная влажность воздуха — $35 \pm 1\%$). Пьезоэлектрический отклик регистрировали в контактном режиме при приложении переменного электрического поля V_{ac} с амплитудой 4 В и частотой 140 кГц к кремниевому кантилеверу (НА_NC/Pt, балка В, Tipsnapo, Эстония), покрытому Pt, со следующими характеристиками: резонансная частота $f = 140$ кГц, жесткость $k = 3.5$ Н · м⁻¹, радиус закругления острия $R < 30$ нм. Исследование микрорельефа поверхности проводили в прерывисто-контактном режиме с использованием кантилеверов той же марки.

Температурные измерения локальных физических свойств кристаллов проводили на атомно-силовом микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград) со сканирующей измерительной головкой SMENASFC102LNTF с контроллером PB2,0 для реализации прыжковой

моды и ячейкой с контролем температуры МР6LC в диапазоне поддержания температуры от 243 до 393 К на воздухе. Использовали кантилеверы марки NSG01/Pt того же производителя ($f = 150$ кГц, $k = 5.1$ Н · м⁻¹, $R = 25$ нм). Переменное напряжение V_{ac} на острие зонда подавалось с амплитудой 8 В и частотой 160 кГц. Максимальная сила взаимодействия зондового датчика с поверхностью в процессе высокоскоростной силовой спектроскопии составляла 160 нН. Температура менялась трижды: с 296 ± 0.1 до 278 ± 0.1 К и обратно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхность (001) кристаллов, полученная свежим сколом в воздушной среде, была изучена в прерывисто-контактном режиме АСМ. На рис. 1а показан характерный ступенчатый рельеф участка поверхности размером 30×30 мкм². Согласно профилю сечения на рис. 1б минимальная высота ступеней, образующихся при расколе, составляет ~ 0.7 нм. Среднеквадратичная шероховатость поверхности $R_q = 2$ нм. На рис. 1в приведено АСМ-изображение участка поверхности с большим увеличением (5×5 мкм²) одной из ступеней. На атомно-гладкой поверхности естественного стекла обнаруживается образование большого количества ямок глубиной около 0.7 нм и отдельных выступов высотой 0.7–0.8 нм с латеральными размерами 20–150 и 50–150 нм, соответственно. Глубина/высота элементов нанорельефа поверхности исследуемого кристалла кратна доли параметра элементарной ячейки и составляет примерно 1/3 с. Образование ступенчатого нанорельефа в виде ямок и выступов с высотой/глубиной, кратной долям параметра элементарной ячейки, не является чем-то необычным и наблюдается при расколе других водорастворимых кристаллов со спайностью, например, триглицин сульфата [8], бифталатов цезия и аммония [9]. Изучение изображений фазового контраста показывает, что поверхность кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$, полученная свежим сколом, однородна с точки зрения фазового состава.

Если обратиться к модели атомной структуры кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$, то можно видеть, что вдоль оси c в элементарной ячейке располагаются три слоя тетраэдров SO_4 , соединенных водородными связями, среди которых и между которыми находятся позиции K/NH_4 (рис. 2). То есть наблюдаемый поверхностный нанорельеф в виде ямок/выступов с глубиной/высотой, кратной 1/3 параметра элементарной ячейки, коррелирует с особенностями слоистой структуры кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$.

Наблюдение за кристаллами показало, что поверхность гигроскопична и со временем деградирует. Рисунок 3 иллюстрирует произошедшие с

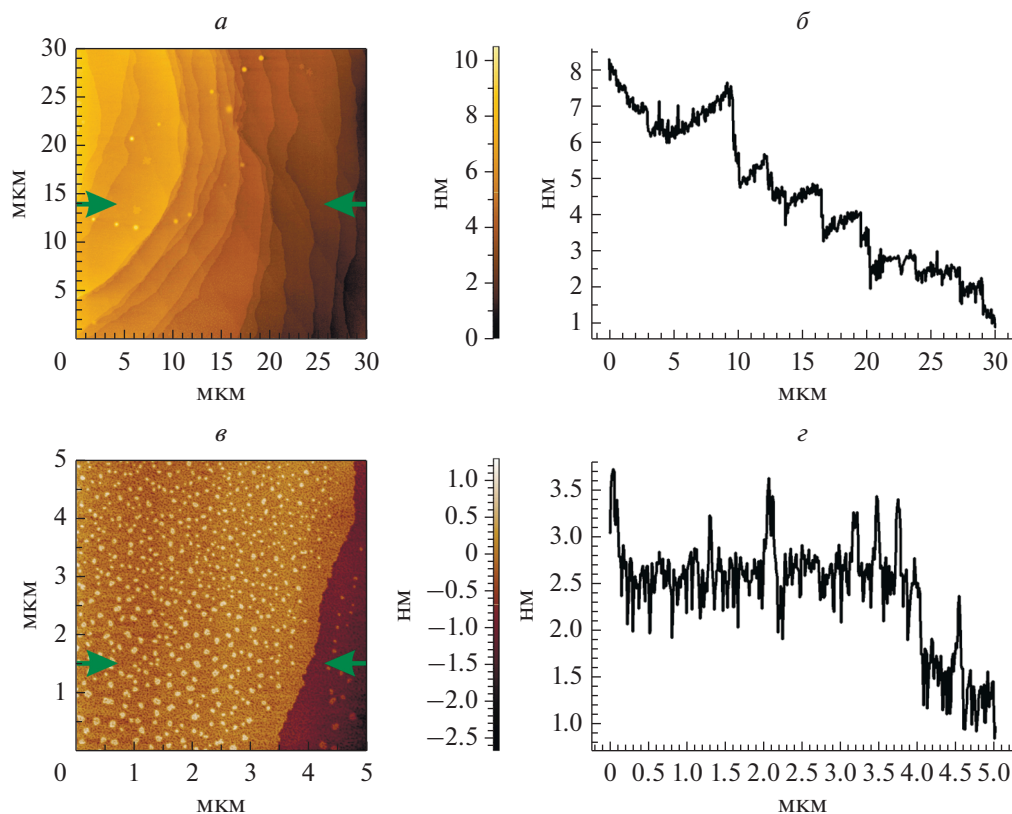


Рис. 1. АСМ-изображения микрорельефа поверхности (001) естественного скола кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ (а, в) и соответствующие профили сечения (б, г). Положение профиля сечения обозначено на изображении стрелками.

поверхностью изменения при выдержке в атмосферных условиях в течение 24 ч. Рельеф заметно огрубляется, что можно видеть из профиля сечения поверхности (рис. 4б). Шероховатость увеличивается примерно в 5 раз ($R_q = 10.4$ nm) по сравнению с исходной.

При исследовании кристаллов при комнатной температуре методом МПО не был обнаружен пьезоэлектрический отклик как для образцов, полученных свежим сколом, так и после полировки поверхности. Рис. 4 демонстрирует структурные изменения в кристалле, которые происходили при понижении температуры от 296 до 278 К. На рис. 4а, 4б приведено топографическое изображение участка полированной поверхности (001) кристалла и МПО-изображение, которое показывает, что в исходном состоянии при $T = 296$ К образец находился в парафазе. При понижении температуры до 282 К наблюдался переход в сегнетоэлектрическое состояние (рис. 4в). На монокристаллических участках видны небольшие домены размером около 1 мкм противоположного знака. Измерение механических свойств в гибридной моде позволяет наблюдать небольшие участки с твердостью ниже, чем у основной матрицы (рис. 4г). При понижении температуры до 278 К каких-либо изменений структуры не происходило

(рис. 4д). При нагреве до 296 К кристалл из сегнетофазы опять переходил в парафазу. Повторное изменение температуры в интервале 278–296 К показало, что фазовый переход (сегнетофаза-парафаза) обратимый.

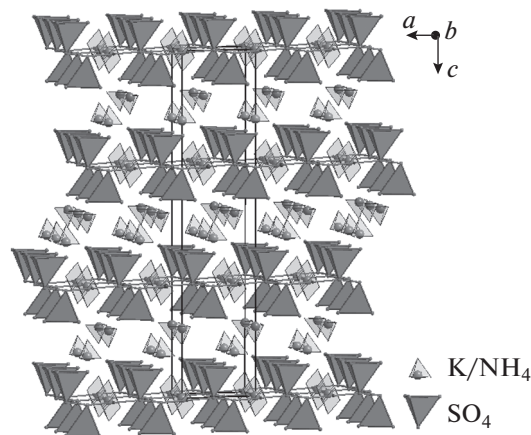


Рис. 2. Атомная структура кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$. Показаны тетраэдры SO_4 , соединенные водородными связями, и расположение атомов К и групп NH_4 .

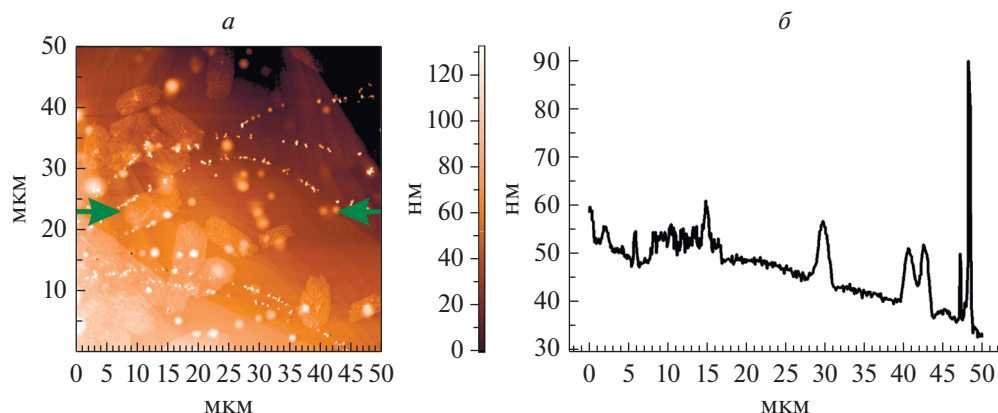


Рис. 3. АСМ-изображение микрорельефа поверхности (001) естественного скола кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ после выдержки на воздухе при 296 К в течение 24 ч (а) и соответствующий профиль сечения (б). Положение профиля сечения обозначено на изображении стрелками.

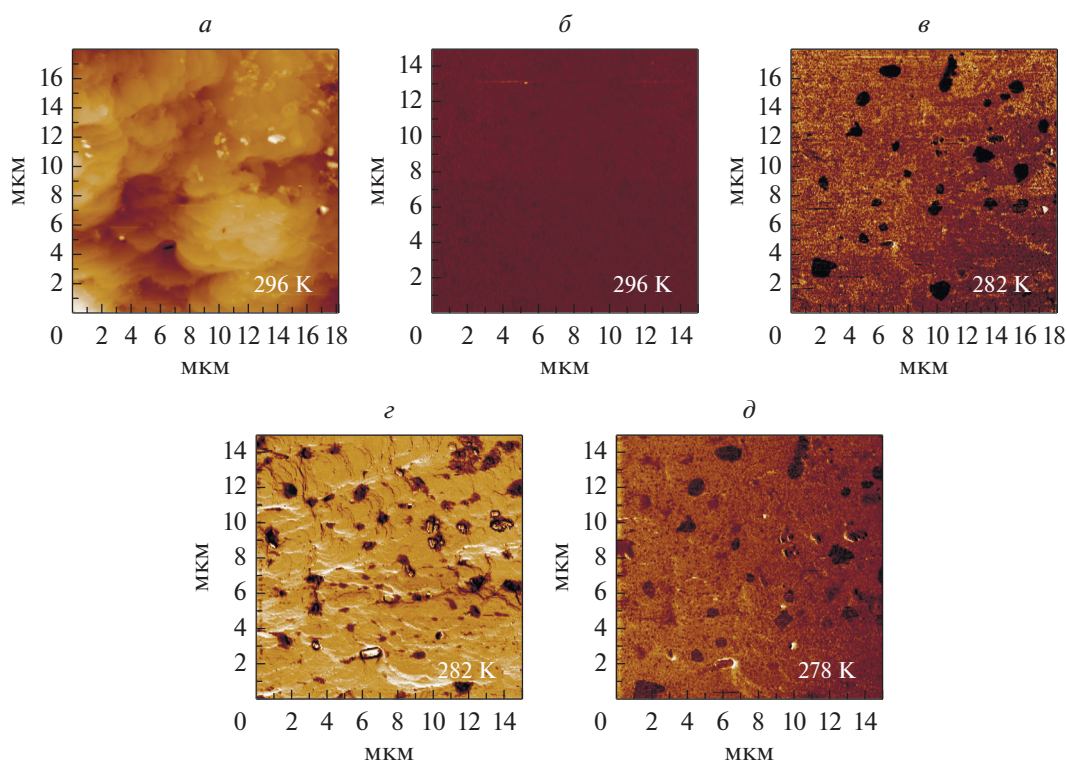


Рис. 4. АСМ-изображения кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ в зависимости от температуры: а – микрорельеф полированной поверхности (контактный режим), б, в, д – фаза латерального пьезоотклика (контактная МПО), г – жесткость (отн. ед.) (гибридная мода).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом микроскопии пьезоэлектрического отклика впервые зарегистрирован фазовый переход (из парафазы в сегнетофазу) в кристалле $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ при понижении температуры от 296 до 282 К. Полученная информация находится в согласии с данными диэлектрической

спектроскопии [5] и дополняет данные рентгеноструктурного анализа. Природа наблюдаемого фазового перехода в новых суперпротонных кристаллах требует дополнительного исследования.

Авторы выражают благодарность В.В. Долбининой (ИК РАН) за образцы кристаллов, А.С. Калинин (NT-MDT Spectrum Instruments) за помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и частично при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 1.2.П № 32. Эксперименты проводились с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов А.И. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 1081; Baranov A.I. // Crystallogr. Rep. 2003. V. 48. № 6. P. 1012.
2. Дмитричева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 387; Dmitricheva E.V., Makarova I.P., Grebenev V.V. et al. // Crystallogr. Rep. 2014. V. 59. № 3. P. 344.
3. Макарова И.П., Черная Т.С., Филаретов А.А. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 429; Makarova I.P., Chernaya T.S., Filaretov A.A. et al. // Crystallogr. Rep. 2010. V. 55. № 3. P. 393.
4. Дмитричева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 966; Dmitricheva E.V., Makarova I.P., Grebenev V.V. et al. // Crystallogr. Rep. 2014. V. 59. № 6. P. 878.
5. Selezneva E.V., Makarova I.P., Malyshkina I.A. et al. // Acta Cryst. B. 2017. V. 73. P. 1105.
6. <https://www.rigaku.com/en/products/smc/crystalis>
7. Peříček V., Dušek M., Palatinus L. Jana 2006. Structure determination software programs. Praha: Institute of Physics, 2006.
8. Belugina N.V., Tolstikhina A.L., Gainutdinov R.V. // Ferroelectrics. 2001. V. 249. P. 237.
9. Толстихина А.Л., Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В. // Поверхность. Рентген, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2003. № 3. С. 51.