УДК 538.911

КОМБИНИРОВАННАЯ МИКРОСКОПИЯ СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ (NH₄)₃H(SeO₄)₂

© 2021 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, Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова, Москва, Россия

> **E-mail: alla@crys.ras.ru* Поступила в редакцию 12.03.2021 г. После доработки 05.04.2021 г. Принята к публикации 28.04.2021 г.

Методами оптической поляризационной и атомно-силовой микроскопии выполнены исследования суперпротонных кристаллов $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ в сегнетоэластической фазе для получения данных об их реальной структуре. Рассмотрены двойниковые структуры на сколах, параллельных и перпендикулярных плоскости (001) высокотемпературной параэластической фазы, и их корреляция с атомной структурой кристаллов.

DOI: 10.31857/S036767652108007X

ВВЕДЕНИЕ

Исследования кристаллов-суперпротоников, начатые в Институте кристаллографии РАН, привели к получению целого ряда новых соединений $M_m H_n (AO_4)_{(m + n)/2} \cdot y H_2 O$ (M = K, Rb, Cs, NH₄; $AO_4 = SO_4, SO_4, HPO_4$) с высокой протонной проводимостью, близкой к проводимости расплавов этих соединений. Все эти кристаллы имеют аналогичный структурный механизм проводимости, которая возникает благодаря образованию качественно новой системы водородных связей при прохождении через фазовый переход [1, 2], и перспективны для применения в качестве протонообменных мембран в твердотельных топливных элементах, работающих при умеренных температурах (370-520 К) [3, 4], а также для разработки других электрохимических устройств.

Создание новых функциональных материалов с прогнозируемыми характеристиками базируется на фундаментальных исследованиях структурной обусловленности изменения физических свойств, включая механизмы появления протонной проводимости в суперпротонных фазах. Привлечение высокоразрешающих методов электронной и зондовой микроскопии к изучению этих материалов необходимо для дополнения и верификации результатов рентгеноструктурных исследований и для установления влияния изменений реальной структуры на физические свойства, что важно с точки зрения практических применений. Для кристаллических слоев суперпротоника CsHSO₄, нанесенных на металлическую подложку, была продемонстрирована информативность данных атомно-силовой микроскопии (ACM) с переменным температурным возбуждением образца в сочетании с вольт-амперными характеристиками (BAX) в целях изучения обратимых и необратимых электрохимических процессов [5]. Со своей стороны, микроскопия пьезоэлектрического отклика позволяет установить связь между структурными фазовыми переходами в объеме и твердофазными процессами в поверхностном слое кристаллического материала, что было показано нами при низкотемпературных измерениях *in situ* суперпротонных кристаллов (K_{0.43}(NH₄)_{0.57})₃H(SO₄)₂ [6].

Данная работа посвящена АСМ-исследованию реальной структуры одного из представителей семейства твердых кислых солей - соединения $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$. Этот кристалл представляется интересным объектом для применения электрических методик АСМ, поскольку в нем наблюдается последовательность структурных фазовых переходов с изменением симметрии фаз: параэластическая тригональная с пр. гр. $R\overline{3}m$ (фазовый переход при T > 322 K [7]); параэластическая тригональная с пр. гр. $R\overline{3}$ (переход при T > 302 К [7]); сегнетоэластическая триклинная Р1 (при 296 К [8]); сегнетоэластическая моноклинная С2/с [9] (переход при T < 279 K [10]); сегнетоэлектрическая моноклинная Cc [11] (переход при T < 181[12]). Суперпротонная проводимость возникает при переходе из сегнето- в параэластичную фазу. В [13-20] приведены результаты выполненных ранее оптических исследований двойниковых структур в кристалле $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$.

Следует указать на различия приведенных в публикациях температур фазовых переходов, что, вероятно, обусловлено разными условиями выращивания кристаллов (NH₄)₃H(SeO₄)₂. С нашей точки зрения, дискуссионным оставалось определение пространственной группы симметрии кристаллов при 296 К как триклинной $P\overline{1}$ [8] с объемом элементарной ячейки V, равным 1/2 объема ячейки при моноклинной симметрии C2/c. Вопрос возникает в связи с тем, что при проведении структурного анализа не были зарегистрированы систематические погасания дифракционных отражений, характерные для группы C2/c. Отсутствие систематических погасаний может быть связано с наличием неучтенных двойниковых компонент в образце. Как будет показано далее, данные АСМ убедительно свидетельствуют об образовании различных двойниковых микроструктур в кристаллах, определенных как монодоменные на оптическом уровне.

В настоящей работе мы представляем результаты исследования доменной структуры монокристаллов $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ на микро- и макроскопическом уровне с помощью микроскопии пьезоэлектрического отклика и оптической поляризационной микроскопии. Особое внимание уделено поверхности свежего скола, которой в высокотемпературной тригональной суперпротонной фазе соответствует плоскость (001), параллельная слоям тетраэдров SeO₄, формирующих кристаллическую структуру и связывающих их сеткам водородных связей, — далее поверхность (001). Изучение доменной структуры выполнено при комнатной температуре на поверхности (001) и поверхности бокового скола, перпендикулярного плоскости (001) (перпендикулярного слоям SeO_4). Дополнительно использовали проводящую АСМ для контроля температурной динамики поверхностной проводимости на постоянном токе, перпендикулярно поверхности (001).

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАЗЦЫ

Прозрачные бесцветные монокристаллы $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ были выращены в ИК РАН медленным испарением насыщенного раствора. Образцы для АСМ были получены свежим сколом параллельно и перпендикулярно плоскости (001) из монокристаллических образцов, отобранных с помощью оптической поляризационной микроскопии. Структура кристалла при комнатной температуре и ориентация межатомных связей относительно кристаллографических направлений показана на рис. 1*a*, 1*б* (построена нами по

данным [8]). Расщепление по плоскости (001) кристалла, параллельной слоям селенатных тетраэдров, дает ровную и гладкую поверхность раскола. При разломе кристалла поперек слоев селенатных тетраэдров образуется неровный стеклообразный раскол.

Для наблюдений доменной структуры и оптических свойств была использована станция Linkam LTS420. Нагревательная ячейка станции крепилась на вращающий предметный столик поляризационного стереомикроскопа Nikon SMZ1270 (model C-Pol) с поляризационной приставкой, позволяющего получать микрофотографии образцов. Нагрев проводился со скоростью 0.4 К/мин в интервале температур 295–343 К.

Исследование образцов было проведено на атомно-силовом микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград) в условиях чистой зоны (класс чистоты 5 ИСО (100)). Температура в чистой зоне может поддерживаться в диапазоне 293-343 К с точностью ± 0.05 K, а относительная влажность воздуха в диапазоне 30-60% с точностью $\pm 1\%$. Регистрацию локального пьезоотклика материала проводили в контактном режиме при приложении переменного электрического напряжения амплитудой 4 В и частоты 350 кГц к проводящему зонду. Локальные ВАХ измерялись в диапазоне напряжений -3...+3 В. Кремниевый кантилевер (НА FM, балка B, Tipsnano, Эстония), покрытый Pt, имел следующие характеристики: резонансная частота f = 72 кГц, жесткость k = 3.5 H/м, радиус закругления острия R < 30 нм. Рельеф поверхности образцов изучали в контактном режиме с использованием кантилеверов той же марки. Для ступенчатого нагревания и охлаждения в интервале температур 297-343 К использовали температурный столик микроскопа (NT-MDT).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования поведения кристалла при нагреве с помощью оптического поляризационного микроскопа был выколот объемный монодоменный образец (рис. 2*a*). При повышении температуры до 310 К в кристалле был зарегистрирован переход в оптически изотропную фазу (тригональную суперпротонную), после чего образец был нагрет до 343 К, выдержан при этой температуре 40 минут (рис. 2*б*) и охлажден до комнатной температуры (рис. 2*в*). Обратный переход в кристалле из суперпротонной фазы в сегнетоэластическую наблюдается при температуре 308 К.

Методом проводящей АСМ были выполнены измерения проводимости (NH₄)₃H(SeO₄)₂ вдоль направления, перпендикулярного поверхности

ГАЙНУТДИНОВ и др.



Рис. 1. Модель атомной структуры кристалла $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ при комнатной температуре в проекции на плоскости *ab* (*a*) и *ac* (б). Зеленым цветом показана возможная плоскость двойникования.



Рис. 2. Микрофотографии фрагмента монокристаллического образца $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ в поляризованном свете при температуре 295 К (*a*), после 40-минутной выдержки при 343 К (*б*) и после охлаждения до 294 К (*в*).

(001), при разной температуре. Они показали, что при 297 К (напряжение +3 В) ток I = 0.25 нА, а при 313 К возрастает до I = 2.7 нА. Подробные сведения по поверхностной проводимости в интервале температур 296–343 К приведены в нашей работе [21]. Результаты измерений локальных ВАХ согласуются с литературными данными по проводимости в объемном материале [22]. А именно, при фазовом переходе в суперпротонную фазу вдоль направления тройной оси обнаруживается скачок проводимости примерно на порядок величины. Атомно-силовая микроскопия сегнетоэластических образцов позволила получить новые данные о микрорельефе поверхности и двойниковых микроструктурах. На рис. 3 представлены изображения — топографическое (a) и фазы нормального пьезоотклика (δ) одного и того же участка поверхности (001) образца, не испытавшего термообработку. Видно, что при расколе образуется гофрированная поверхность, как бы несущая следы деформаций сжатия и растяжения в выделенном направлении. Размеры выступов сильно разнятся: ширина изменяется от 1 до 5.5 мкм (сред-



Рис. 3. Изображение одного и того же участка поверхности (001) монокристаллического образца (NH₄)₃H(SeO₄)₂ в сегнетоэластической фазе (a, δ): домены с границами, выступающими на поверхности (s, c, d, e); топография (a, s, d); фаза нормального пьезоотклика (δ , e); профиль сечения поверхности по направлению 1–2 (c).

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 8 2021

нее значение около 2 мкм), высота – от 50–80 нм до 200–350 нм (среднее значение около 150 нм).

На монодоменном участке изображения фазы нормального пьезоотклика (светлый контраст. рис. 3б) однородность структуры кристалла нарушена мелкими образованиями (темный контраст), организованными в ряды вдоль определенных кристаллографических направлений. Данный режим АСМ, как известно, позволяет визуализировать домены. Смена контраста на фазовом изображении вызвана новой ориентацией кристаллической структуры доменов относительно основной матрицы и изменением пьезоэлектрического модуля. Сегнетоэластические (ориентационные) домены принято рассматривать как частный случай механического двойникования, причем элементами двойникования служат утраченные при переходе элементы поворотной (точечной) симметрии [23]. Поэтому в данном случае мы полагаем, что наблюдаемые образования имеют двойниковую природу. Промежуточный (серый) контраст в локальных областях впадин и выступов поверхности (001) может быть связан с искажениями из-за взаимного влияния топографического и электромеханического сигналов при работе на резонансной частоте.

На топографическом изображении с большим увеличением (выделенный участок на рис. 3δ) видно, что отдельные микродвойниковые пластинки, выступающие на поверхности (001), имеют хорошо развитую грань в виде параллелограмма. Из профиля сечения по направлению, обозначенным линией 1—2 (рис. 3ϵ), следует, что их высота достигает 150—200 нм (рис. 3ϵ). На изображении пьезоотклика этим двойниковым образованиям с закономерно измененной ориентацией кристаллической структуры соответствует темный контраст. Появление таких двойниковых микроструктур может быть связано с локальными механическими напряжениями, возникающими при выращивании кристаллов, и при расколе образцов.

Локальное переключение доменной структуры на поверхности (001) можно наблюдать *in situ* под воздействием внешних электрических полей. Так, при подаче на зонд импульса напряжения +10 B, 10 с в поверхностном слое появляются микродвойники одинаковой "ограненной" формы (рис. 3∂ , 3e). Их ширина варьируется от 500 до 800 нм (среднее значение около 650 нм), а высота – от 80 до 200 нм (среднее значение около 150 нм). Микродвойники в определенном порядке выступают на плоской поверхности и имеют четкие признаки, отличающие их от остальной поверхности монокристалла, а именно, морфологию и одинаковый темный контраст на фазовом изображении пьезоотклика, указывающий на измененную ориентацию кристаллической структуры (рис. 3*e*).

Реальная структура кристаллов определяется рядом кинетических факторов при их выращивании. Флуктуации температуры и примесей при водорастворной кристаллизации слоистых кристаллов приводят к различного рода искажениям структуры и возникновениям неоднородных внутренних напряжений, которые способствуют разбиению на домены. Оптические исследования показывают, что при выращивании кристаллов в сегнетофазах в образцах наблюдается формирование доменов, которые связаны по ориентации кристаллографических осей элементами симметрии высокотемпературной парафазы. Слоистая структура, проявляющаяся на боковом сколе (рис. 4), может быть связана с процессами во время роста кристаллических образцов непосредственно с построением их атомной структуры из слоев тетраэдров SeO₄, соединенных водородными связями и чередующихся со слоями катионов (групп NH₄) (рис. 1). На обоих изображениях – топографическом и пьезоотклика – видны пластинчатые структуры разного размера, ориентированные почти параллельно плоскости (001) (рис. 4а, 4б). Ширина пластинок варьируется от 350 до 1250 нм, высота от 1.5 до 30 нм. Оценки являются приблизительными, так как поверхность скола неровная, что следует из профиля сечения вдоль направления, обозначенного линией 1-2 (рис. 4в). Проекция кристаллической структуры иллюстрирует тенденцию к образованию слоистых структур и ступеней на сколах (рис. 1а, 1б). Наблюдаемые на изображении "стопки пластин" имеют один и тот же светлый контраст и ориентацию (рис. 4б). На изображении также видна другая клиновидная доменная структура с противоположным контрастом и наклонными границами к плоскости (001). Этот домен отслаивается от поверхности и образует изогнутую границу раздела с соседними слоистыми образованиями (рис. 4а). В процессе изучения он увеличивается в размерах, сохраняя при этом форму слоистой структуры на линии излома своих границ (рис. 4г). Возможно, что в данном случае наблюдается сегнетоэластический домен с наклонными границами и повышенной энергией. На особенные свойства игольчатых доменов и их границ, которые могут распространяться скачкообразно и создавать лавины, обращал внимание Салье [24, 25].

По данным оптической поляризационной микроскопии в сегнетоэластической фазе на поверхности (001) могут формироваться домены, связанные между собой поворотами на 120° относительно оси *с* решетки высокотемпературной тригональной фазы (т.е. относительно оси третьего порядка) [13].



Рис. 4. Изображение одного и того же участка поверхности бокового скола монокристаллического образца $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ в сегнетоэластической фазе. Показаны: топография (*a*), фаза нормального пьезоотклика (*б*, *г*), профиль сечения поверхности по направлению 1–2 (*в*), а также клиновидный домен с измененным ориентационным состоянием (*б*) и его разрастание (*г*).

Контраст является прямым следствием спонтанного двойного лучепреломления сегнетоэластических доменов. В микроскопии пьезоэлектрического отклика формирование контраста на доменах происходит за счет локального расширения и сжатия области образца вблизи поверхности, модулированного периодическим электрическим полем. Вероятнее всего, выступающие на поверхности (001) двойниковые микроструктуры, отличающиеся от матрицы значениями компонент тензора спонтанной деформации и контрастом соответственно, имеют доменные стенки, которые выводятся поворотом на 120° относительно оси *с* решетки высокотемпературной тригональной фазы.

Образцы не были ориентированы строго относительно осей *a*, *b* ячейки кристалла при комнатной температуре, поэтому не ставилась цель найти значения углов доменных стенок и установить соответствие микроскопических структур макроскопическим доменам. Дополнительную информацию об образовании двойниковых областей можно получить из рассмотрения проекций кристаллической структуры $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$. На рис. 16 показана модель атомной структуры, в которой зеленым цветом выделена возможная плоскость двойникования, которая параллельна плоскости *ab* и слегка наклонена по отношению к оси *c*.

Двойниковые структуры с темным контрастом на изображении пьезоотклика могут быть областями сегнетоэластической структуры с кристаллографическими осями, повернутыми относительно направления [001] (перпендикулярного плоскости (001) и параллельного оси третьего порядка высокотемпературной тригональной фазы). Соответственно они отличаются значениями компонент тензора спонтанной деформации и пьезомодуля. В данном случае мы наблюдали ростовые и деформационные структуры с отличающимися ориентациями и контрастом.

Итак, наблюдение поверхности свежих сколов двух ориентаций ("нормального" и "бокового") в комбинированном режиме топографии и пьезоотклика показало, что монодоменные на макроскопическом уровне образцы могут быть неоднородными по объему и содержать микроскопические домены-двойники с закономерно измененной ориентацией кристаллической структуры. Размер двойниковых пластин варьируется от десятков до сотен нм. На примере кристаллов $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ продемонстрированы возможности ACM в изучении реальной структуры на наноразмерном уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При проведении структурного исследования кристаллов-суперпротоников предварительная характеризация с помощью поляризационной микроскопии позволяет определить температуры структурных фазовых переходов, рост новых фаз и т.д. Но, как показано в настоящей работе, этот метод не всегда способен выявить двойникование кристаллов, что может оказаться критичным при подготовке образцов для рентгеноструктурных исследований. Оптическая микроскопия – удобный метод, идеально подходящий для наблюдения in situ реакции сегнетоэластических доменных стенок на температуру, электрическое поле или напряжение. Однако он имеет ограничения по пространственному разрешению. Результаты данной работы позволяют рассматривать микроскопию пьезоэлектрического отклика как источник дополнительной информации о реальной структуре сегнетоэластических фаз и микродвойниковании с высоким пространственным разрешением и как метод контроля монодоменности образцов для рентгеновского структурного анализа. Метод дает возможность проводить исследования in situ эволюции сегнетоэластической структуры под воздействием механических напряжений, внешних электрических полей и температуры. Включение проводящей АСМ в арсенал используемых электрофизических средств измерения обеспечивает данными о температурной зависимости поверхностной проводимости и повышает достоверность исследований структурных фазовых переходов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. Эксперименты проводились с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баранов А.И., Макарова И.П., Мурадян Л.А. и др. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 3. С. 682; Baranov A.I., Makarova I.P., Muradyan L.A. et al. // Sov. Phys. Crystallogr. 1987. V. 32. No. 3. P. 400.
- 2. Макарова И.П. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 3. С. 432; Makarova I.P. // Phys. Sol. St. 2015. V. 57. Р. 442.
- 3. Fitzgerald R. // Phys. Today. 2001. V. 54. No. 7. P. 22.
- 4. Haile S.M., Boysen D.A., Chisholm C.R.I., Merle R.B. // Nature. 2001. V. 410. P. 910.
- Papandrew B., Li Q., Okatan M.B. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. Art. No. 20089.
- Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Селезнева Е.В., Макарова И.П. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83.
 № 11. С. 1483; Gainutdinov R.V., Tolstikhina A.L., Selezneva E.V., Makarova I.P. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 11. P. 1353.
- 7. Lukaszewicz K., Pietraszko A., Augustyniak M.A. // Acta Cryst. C. 1993. V. 49. P. 430.
- 8. Pietraszko A., Lukaszewicz K., Augustyniak M.A. // Acta Cryst. C. 1992. V. 48. P. 2069.
- 9. *Pietraszko A., Lukaszewicz K. //* Bull. Pol. Acad. Sci. Chem. 1993. V. 41. No. 3. P. 157.
- Fukami T., Tobaru K., Kaneda K. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 1994. V. 63. P. 2829.
- Łukaszewicz K., Pietraszko A., Augustyniak M.A. // Ferroelectrics. 1995. V. 172. No. 1. P. 307.
- 12. Fukami T., Nakasone K., Furukawa K. // Phys. Stat. Sol. A. 1996. V. 153. P. 319.
- 13. Kishimoto T., Osaka T., Komukae M., Makita Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1987. V. 56. P. 2070.
- Pawlowski A., Pawlaczyk Cz., Hilczer B. // Sol. St. Ionics. 1990. V. 44. P. 17.
- Ching-Jiunt W., Jiang-Tsu Y., Mei-Na T., Ssu-Hao L. // J. Phys. Cond. Matter. 1991. V. 3. P. 3795.
- Schranz W., Dolinar P., Fuith A., Warhanek H. // Phase Transit. 1991. V. 34. Nos. 1–4. P. 189.
- Stasyuk I.V., Pavlenko N., Polomska M. // Phase Trans. 1997. V. 63. No. 3. P. 167.
- Chen R.H., Chen T.M. // Phase Trans. 1997. V. 60. No. 1. P. 39.
- Pavlenko N., Połomska M., Hilczer B. // Cond. Matter Phys. 1998. V. 1. No. 2(14). P. 357.
- Chen R.H., Chen T.M., Shern C.S. // J. Phys. Chem. Sol. 1998. V. 59. Nos. 6–7. P. 1009.
- 21. Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Селезнева Е.В., Макарова И.П. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 3. С. 461.
- 22. Furukawa K., Akahoshi Sh., Fukami T., Hukuda K. // J. Phys. Soc. Japan. 1990. V. 59. P. 4560.
- 23. Aizu K.J. // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 27. P. 387.
- 24. Lu G., Li S., Ding X. et al. // Phys. Rev. Mater. 2019. V. 3. Art. No. 114405.
- 25. *Salje E.K.H.* // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. No. 16. Art. No. 164104.

Combined microscopy of (NH₄)₃H(SeO₄)₂ ferroelastic crystals

R. V. Gainutdinov^a, A. L. Tolstikhina^{a, *}, E. V. Selezneva^a, I. P. Makarova^a

^aShubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences", Moscow, 119333 Russia *e-mail: alla@crys.ras.ru

Superprotonic $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ crystals were studied in the ferroelastic phase using optical polarization microscopy and atomic force microscopy to obtain data on their real structure. Twinned structures on cleaved surfaces parallel and perpendicular to the plane (001) of the high-temperature paraelastic phase and their correlation with the atomic structure of crystals were considered.