

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-209-218>

УДК 538.9



Оригинальная статья

А. Л. Толстихина*, Р. В. Гайнутдинов, И. П. Макарова

*Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова
Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»,
Ленинский пр., 59, 117333, Москва, Российская Федерация*

**ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КРИСТАЛЛОВ ГИДРОСУЛЬФАТФОСФАТОВ ЦЕЗИЯ**

Аннотация. Приведены результаты комплексного исследования (с применением методов атомно-силовой микроскопии и структурного анализа) водородсодержащих кристаллов гидросульфатфосфатов цезия $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$. Рассматриваются применения контактных и бесконтактных методик атомно-силовой микроскопии для изучения морфологии поверхности и локальных электрических характеристик кристаллов. В результате сопоставления итогов исследований электропроводности и структуры обнаружено увеличение проводимости, связанное с образованием суперпротонных фаз и изменением системы водородных связей. Полученная информация о реальной и атомной структуре, проводимости и фазовых превращениях кристаллов-суперпротоников имеет принципиальное значение для поиска и создания новых функциональных материалов для энергоэффективных технологий.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, кристаллы, суперпротонный фазовый переход, водородные связи, вольт-амперная характеристика, проводимость, реальная структура

Благодарности: авторы выражают благодарность В. А. Коморникову (НИЦ «Курчатовский институт») за предоставленные образцы кристаллов. Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт». В части атомно-силовой микроскопии работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Структурная диагностика материалов» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: Толстихина Алла Леонидовна – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии имени А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт». <https://orcid.org/0000-0002-5387-8613>. E-mail: alla@crys.ras.ru; Гайнутдинов Радмир Вильевич – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института кристаллографии имени А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт». <https://orcid.org/0000-0002-5384-4026>. E-mail: radmir@crys.ras.ru; Макарова Ирина Павловна – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института кристаллографии имени А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт». <https://orcid.org/0000-0003-4592-413X>. E-mail: makarova@crys.ras.ru

Вклад авторов: Толстихина Алла Леонидовна – создание концепции, обобщение результатов исследования, работа с текстом рукописи; Гайнутдинов Радмир Вильевич – проведение исследований методами атомно-силовой микроскопии; Макарова Ирина Павловна – структурный анализ кристаллов.

Для цитирования: Толстихина, А. Л. Применение атомно-силовой микроскопии для исследования строения и электрических свойств кристаллов гидросульфатфосфатов цезия / А. Л. Толстихина, Р. В. Гайнутдинов, И. П. Макарова // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2025. – Т. 70, № 3. – С. 209–218. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-209-218>

Поступила в редакцию: 08.07.2025

Утверждена к публикации: 09.09.2025

Подписана в печать: 18.09.2025

Original article

Alla L. Tolstikhina*, Radmir V. Gainutdinov, Irina P. Makarova

*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex “Crystallography and Photonics”
of NRC “Kurchatov Institute”,
59, Leninsky Ave., 119333, Moscow, Russian Federation***APPLICATION OF ATOMIC FORCE MICROSCOPY TO STUDY THE STRUCTURE
AND ELECTRICAL PROPERTIES OF CESIUM HYDROSULFATE PHOSPHATE CRYSTALS**

Abstract. $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ and $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ crystals are being studied in connection with the prospects of their use as materials for electrochemical devices, including fuel cells, providing direct conversion of chemical energy into electrical energy in the temperature range of 300–500 K. The paper demonstrates the capabilities of atomic force microscopy (AFM) for the diagnosis of two similar in composition isostructural compounds with superprotonic conductivity. Measurements of local current–voltage characteristic (CVC) and surface potential of crystals under atmospheric conditions with controlled parameters were performed using conductive AFM (C-AFM) and Kelvin scanning microscopy (KPFM). With an increase in temperature, an increase in conductivity was detected and the presence of a transition to the superprotonic phase was confirmed. The current value increases by 1.5–2 orders of magnitude at 413 K relative to the low-temperature state for both samples. As the phase transition temperature approaches, the continuity of the surface layers of crystals is disrupted and a defective block structure is formed. The surface is characterized by a uniform distribution of positive electrostatic potential at the micro and nanoscales and is sufficiently resistant to the effects of the surrounding air atmosphere. In interpreting the topographic and electrical features of the monoclinic phases before and after exposure to temperature, neutronography data on the atomic structure and nature of hydrogen bonds are used.

Keywords: atomic force microscopy, crystals, superprotonic phase transition, hydrogen bonds, volt-ampere characteristic, conductivity, real structure

Acknowledgements: the authors would like to thank V. A. Komornikov (NRC “Kurchatov Institute”) for the crystal samples provided. The work was carried out within the state assignment of NRC “Kurchatov Institute”. In a part of atomic force microscopy this work was carried out using the equipment of Shared Research Center “Structural diagnostics of materials” of the Kurchatov Complex Crystallography and Photonics NRC “Kurchatov Institute” under support of Ministry of science and higher education of the Russian Federation.

Conflict of interest: The authors of this work declare that they have no conflicts of interest.

Information about the authors: *Alla L. Tolstikhina* – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Chief Researcher of the Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex “Crystallography and Photonics” at NRC “Kurchatov Institute”. <https://orcid.org/0000-0002-5387-8613>. E-mail: alla@crys.ras.ru; *Radmir V. Gainutdinov* – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher of the Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex “Crystallography and Photonics” at NRC “Kurchatov Institute”. <https://orcid.org/0000-0002-5384-4026>. E-mail: radmir@crys.ras.ru; *Irina P. Makarova* – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher of the Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex “Crystallography and Photonics” at NRC “Kurchatov Institute”. <https://orcid.org/0000-0003-4592-413X>. E-mail: makarova@crys.ras.ru

Contribution of the authors: *Alla L. Tolstikhina* – creation of a concept, generalization of research results, work with the text of the manuscript; *Radmir V. Gainutdinov* – conducting research using atomic force microscopy; *Irina P. Makarova* – structural analysis of crystals.

For citation: Tolstikhina A. L., Gainutdinov R. V., Makarova I. P. Application of atomic force microscopy to study the structure and electrical properties of cesium hydrosulfate phosphate crystals. *Vestsi Natsyynal’nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2025, vol. 70, no. 3, pp. 209–218 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-209-218>

Received: 08.07.2025

Approved for publication: 09.09.2025

Signed to the press: 18.09.2025

Введение. С целью получения новых функциональных материалов с улучшенными характеристиками для энергоэффективных технологий, в частности протонообменных мембран среднетемпературных топливных элементов, изучаются смешанные кристаллы [1–8]. Эти соединения принадлежат к семейству кислых солей щелочных металлов с общей формулой $M_m\text{H}_n(\text{AO}_4)_{(m+n)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{AO}_4=\text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{HAsO}_4, \text{HPO}_4$), в которых наблюдаются структурные фазовые переходы, сопровождающиеся появлением протонной проводимости порядка $10^{-3}\text{--}10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при температурах до 500 К. Повышение температуры и/или замещение атомов приводят к перестройке системы водородных связей с образованием вакантных кристаллографически эквивалентных позиций (а значит, и энергетически эквивалентных), что обеспечивает возможность перемещения протонов, и протонная проводимость становится аномально высокой [9].

При создании материалов с прогнозируемыми характеристиками и разработке новых технологий необходима система фундаментальных знаний об атомной и реальной структуре кристаллов-суперпротонов и их связи с физическими свойствами. Структурный анализ с использованием дифракции нейтронов и рентгеновских лучей считается основным методом исследования механизмов фазовых переходов на атомном уровне и дает важную информацию о поведении соединений с легкими атомами в широком диапазоне температур и давлений, изменении структурных фаз, распределении ионов [10].

Вместе с тем для однозначной интерпретации полученных результатов и установления закономерных связей между структурой и свойствами кристаллических материалов наряду с информацией об атомной структуре необходимы данные о строении их поверхности и происходящих на границах разделов процессах на микроскопическом уровне. Для изучения суперпротонов наилучшим образом подходит метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), дающий возможность изучать реальную структуру, локальные физические свойства, фазовые переходы, временную и температурную стабильность в условиях воздушной среды. Стоит отметить, что электронная микроскопия имеет ограниченное применение в отношении этих объектов, поскольку использует вакуум и даже кратковременное воздействие электронного пучка (в течение 1–2 мин) приводит к деградации облученной области образца.

В работе изложены основные результаты экспериментальных исследований структуры и локальных электрических характеристик кристаллов-суперпротонов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, полученных комбинацией известных химических соединений CsHSO_4 и CsH_2PO_4 . Основная цель исследований заключалась в развитии и применении методов диагностики водородсодержащих кристаллических соединений с использованием АСМ и структурного анализа для выяснения влияния водородной подсистемы на их физико-химические свойства и создания новых функциональных материалов с высокой химической и электрической стабильностью и механической прочностью. Электропроводность – важное физическое свойство кристаллов-суперпротонов, необходимое не только для практического применения, но и интерпретации различных физических явлений. Поэтому в ходе работы важно было оценить возможности электрических методик АСМ для кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, учитывая их химическое и структурное сходство, и установить степень соответствия полученных экспериментальных данных с результатами измерений структурно-чувствительными методами, основанными на других физических принципах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) проанализировать структурные модели соединений и характер водородных связей на основе самых последних данных нейтронографии;
- 2) методом проводящей АСМ измерить вольт-амперные характеристики (ВАХ) и локальную проводимость в зависимости от температуры, изучить морфологию и поверхностный потенциал образцов;
- 3) выявить корреляции между структурой (атомной и реальной), составом и электрическими характеристиками соединений.

Методика проведения исследования. Наиболее подходящими объектами для изучения физических свойств кристаллических материалов, включая процессы на поверхности, считаются монокристаллические образцы. В Институте кристаллографии имени А. В. Шубникова впервые систематически изучена фазовая диаграмма тройной системы $\text{CsHSO}_4\text{--CsH}_2\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и выращены кристаллы $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ методом управляемого снижения температуры насыщенного раствора [11]. Полученные кристаллы оптически прозрачные, без включений и имеют форму пластин.

Монокристаллические образцы отбирались по степени однородности с использованием стереомикроскопа Nikon SMZ1270 (Япония). Подготовку и исследование поверхности образцов методом АСМ проводили на микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия) 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 $\pm 0,05$ К, при относительной влажности воздуха в пре-

делах 35 ± 1 %). В ходе исследования использовали кремниевый кантилевер (НА_FM, балка А, ООО «Капелла», Россия), покрытый Pt, который имел следующие характеристики: резонансная частота $f = 114$ кГц, жесткость $k = 6$ Н/м, радиус закругления острия $R < 35$ нм. Локальные ВАХ получали усреднением 25 кривых, измеренных на участке поверхности размером 20×20 мкм. Рельеф поверхности образцов изучали в прерывисто-контактном режиме с использованием кантилеверов той же марки.

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

Результаты и их обсуждение. При комнатной температуре кристаллы $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ и $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ принадлежат к пространственной группе $C2/c$ с близкими параметрами элементарных ячеек: $a = 19,9445(19)$ Å, $b = 7,8565(5)$ Å, $c = 8,9945(9)$ Å, $\beta = 100,119(8)^\circ$ и $a = 19,752(3)$ Å, $b = 7,8540(7)$ Å, $c = 9,0607(12)$ Å, $\beta = 100,224(12)^\circ$ соответственно [12]. При повышении температуры в обоих соединениях обнаружен фазовый переход из моноклинной фазы $C2/c$ в двухфазную смесь кубической (пространственная группа $Pm-3m$) и тетрагональной (пространственная группа $I4_1/amd$) суперпротонных фаз при ≈ 408 и 412 К соответственно. Различие моноклинных кристаллов $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ заключается в замещении в элементарной ячейке одного из тетраэдров PO_4 на SO_4 и уменьшении числа атомов водорода, соответственно, на один атом H.

На рис. 1 представлена атомная структура кристалла $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$, определенная с использованием нейтронографических методов [13]. В кристаллах $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ имеются водородные связи трех типов: сильные водородные связи между тетраэдрами PO_4 и SO_4 , характеризующиеся потенциальной кривой с одним или двумя минимумами с низким барьером; связи между цепочками тетраэдров PO_4 с симметричной одноминимумной потенциальной кривой и более слабые связи между тетраэдрами SO_4 с динамически разупорядоченными позициями атомов водорода. Водородные связи с разупорядоченной позицией H выделены штриховыми линиями.

Плоскости (100), проходящие через эти водородные связи между тетраэдрами SO_4 с разупорядоченными позициями H, являются наиболее вероятными поверхностями раскола образцов. Результаты исследований атомной и реальной структуры кристаллов $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ кор-

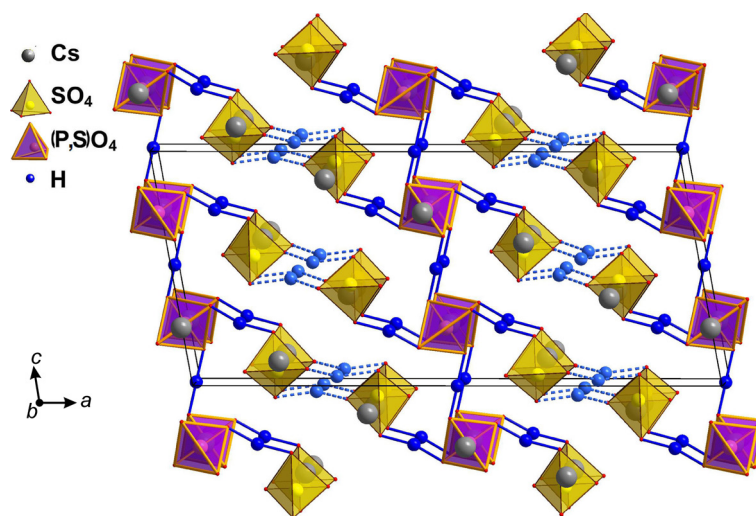


Рис. 1. Атомная структура кристаллов $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ при комнатной температуре. Показаны тетраэдры SO_4 и $(P,S)O_4$, соединенные водородными связями; отмечено расположение атомов Cs и H

Fig. 1. Atomic structure of $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ crystals at room temperature. Tetrahedra SO_4 and $(P,S)O_4$ connected by hydrogen bonds are shown; the arrangement of Cs and H atoms is noted

релируют между собой [14]. На относительно гладких участках поверхности скола образцов $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, а также $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ наблюдаются слои, параллельные плоскостям (100), и рельеф со ступенями с минимальной высотой, кратной $a/2 \approx 10 \text{ \AA}$ (рис. 2, *a, b*).

Опираясь на результаты нейтронографии, можно утверждать, что поверхность моноклинных кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, перпендикулярная оси *a*, наиболее подвержена изменениям и перестройкам, так как уже ее формирование связано с разрывом упорядоченных водородных связей, соединяющих группы SO_4 , которые из-за участия только двух атомов кислорода в этих водородных связях могут совершать реориентационные колебания [13]. Водородная связь отличается сравнительно небольшой прочностью, меньшей для типичных химических связей, но несколько большей, чем для ван-дер-ваальсовских связей, и направленностью [15]. Возможно, именно способностью водородных связей легко разъединяться и заново соединяться объясняется образование необычных мелкомасштабных деформационных структур при аккуратном раскалывании слоистых кристаллов (см., например, рис. 2, *c, d*). Определяющую роль в структурных перестройках и образовании дефектных структур играют ослабленные водородные связи в сульфатных слоях.

Результаты измерений ВАХ вдоль оси *a* кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ при нагреве до 413 К подтверждают существование перехода в суперпротонную фазу (рис. 3). Представленные графики зависимостей $I(U)$ контакта зонд – образец для составов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (рис. 3, *a*) и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (рис. 3, *b*) получены в условиях статичного положения зонда при подаче напряжения смещения от -6 до $+6$ В на нижний электрод. При нагреве до 373 К вольт-амперные характеристики имеют симметричную, близкую к линейной зависимость тока от напряжения, при 373 К они приобретают нелинейный характер, и ток начинает резко возрастать в образцах $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, что указывает на отправную точку перехода в высокотемпературную фазу. Можно предположить, что при этой температуре начинает преобладать ионная проводимость. На рис. 3 отражено поведение образцов при температурных значениях 333 К, 393 и 413 К. Зависимости $I(U)$ показывают, что величина тока возрастает на 1,5–2 порядка при 413 К относительно низкотемпературного состояния для обоих образцов.

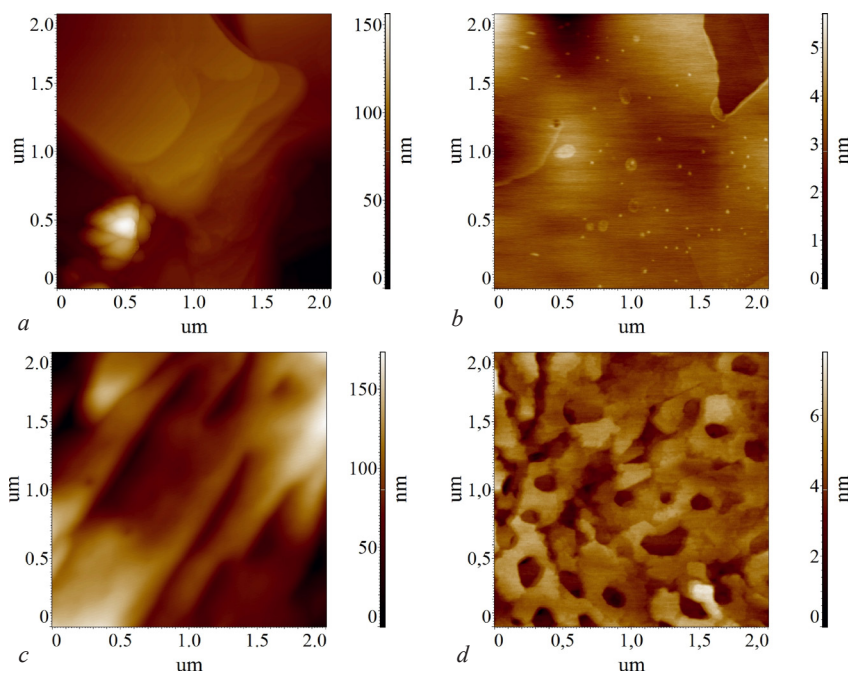


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности скола образцов: $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (*a, c*) и $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (*b, d*); плоскость изображения перпендикулярна оси *a*. Участки поверхности с различным типом рельефа: слоистым (*a, b*) и деформационным (*c, d*)

Fig. 2. AFM images of the cleavage surface of the samples: $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (*a, c*) and $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (*b, d*); the image plane is perpendicular to the *a*-axis. Surface areas with different types of relief: layered (*a, b*) and deformed (*c, d*)

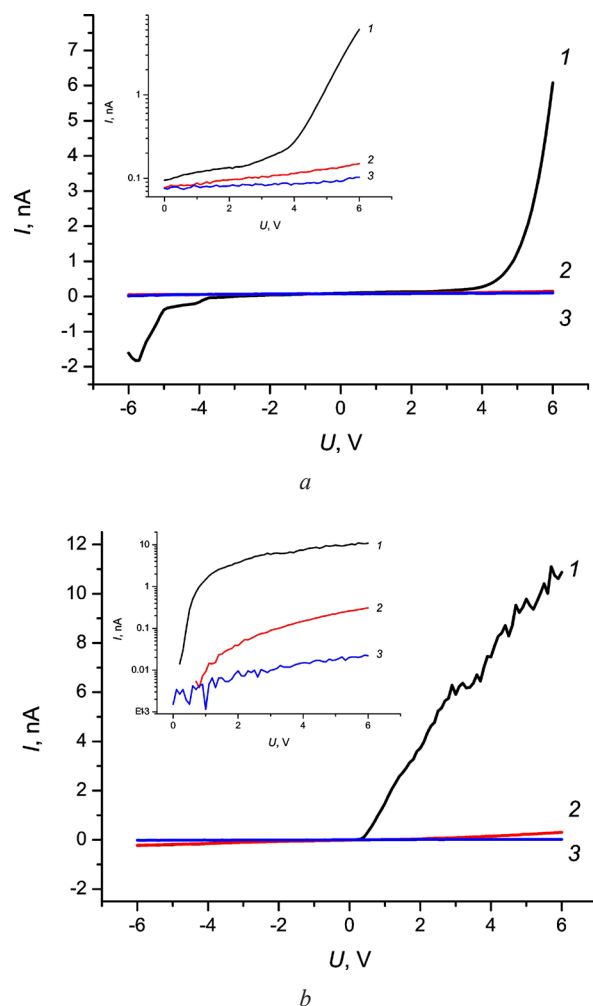


Рис. 3. Локальные ВАХ кристаллов: *a* – $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и *b* – $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, зарегистрированные методом проводящей АСМ в атмосферных условиях при 333 К (кривая 3), 393 К (кривая 2), 413 К (кривая 1) вдоль оси *a*.

На вставках приведены графики положительной ветви ВАХ в логарифмическом масштабе

Fig. 3. Local CVCs of crystals: *a* – $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ and *b* – $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, recorded by conducting AFM in atmospheric conditions at 333 K (curve 3), 393 K (curve 2), 413 K (curve 1) along the *a*-axis. The inserts show graphs of the positive branch of the CVCs on a logarithmic scale

Анализ ВАХ обоих соединений показал, что наблюдаются их заметные различия при нагреве. Ток через образец $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ до температуры 373 К меняется незначительно, а после ее достижения начинает резко расти. Тогда как ток через образец $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ плавно растет практически сразу при повышении температуры, хотя существенное нарастание тока наблюдается также при достижении 373 К. Такое поведение локальных ВАХ указывает на различие в характере фазового перехода в кристаллах $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и коррелирует с их строением.

Важно отметить особенность в характере локальных ВАХ кристаллов. До температуры 373 К вольт-амперные характеристики имеют симметричную, близкую к линейной, зависимость тока от напряжения. При переходе через эту температуру локальные ВАХ приобретают запирающий (диодный) характер. Это может быть связано как с асимметрией верхнего электрода при измерении локальных ВАХ, так и с вкладом поверхностной проводимости. При измерениях кристаллических пленок CsHSO_4 методом проводящей АСМ с использованием Pt-кантилеверов также наблюдались асимметричные вольт-амперные кривые [16].

Для выяснения микроскопической природы температурного скачка протонной проводимости была изучена морфология поверхности кристаллов после одноразового цикла (нагрев до 393 К и охлаждение до комнатной температуры). Установлено, что при приближении к темпе-

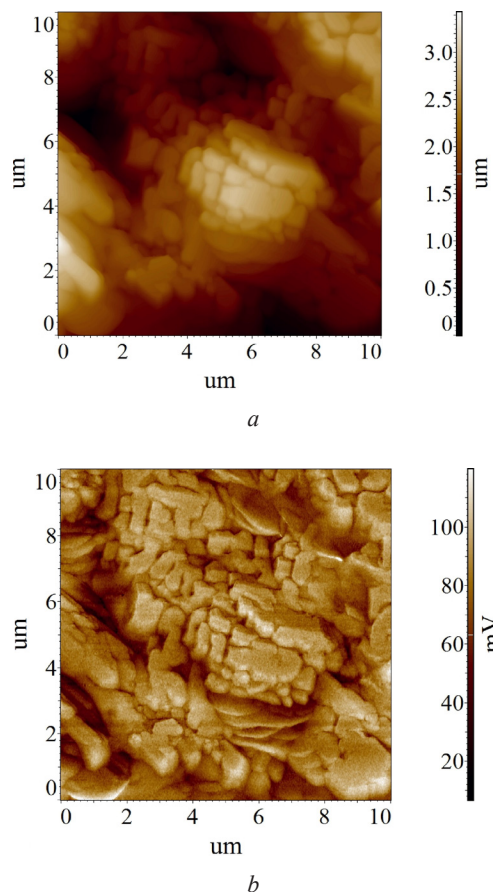


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности роста образцов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, нагретых до 393 К и охлажденных до 296 К: *a* – топография, *b* – поверхностный потенциал. Плоскость изображения перпендикулярна оси *a*

Fig. 4. AFM images of the growth surface of $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ samples heated to 393 K and cooled to 296 K: *a* – topography, *b* – surface potential. The image plane is perpendicular to the *a*-axis

ратуре фазового перехода нарушается сплошность поверхностных слоев кристалла и формируется блочная структура. Например, на топографическом изображении поверхности образца $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ можно видеть участки размером в несколько микронов с мозаичной структурой (рис. 4, *a*). Длина блоков составляет 350–2100 нм (среднее значение 840 нм), ширина – 300–1500 нм (среднее значение 540 нм), перепад высот – 5500 нм. Поверхностный потенциал распределен однородно в пределах отдельных блоков, исключая границы между ними (рис. 4, *b*). Для $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ характерны микроблоки пластинчатой формы с различной пространственной ориентацией и более мелкие кристаллиты, кроме этого прослеживаются отдельные двойниковые прослойки. Таким образом, при нагреве монокристаллы разбиваются на блоки. По мере приближения к температуре фазового перехода наблюдается измельчение кристаллических блоков, при этом увеличивается доля межграницных поверхностей и резко возрастает проводимость.

Установлено, что кристаллы $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ характеризуются положительным поверхностным потенциалом U_{CPD} , сохраняющимся однородным и почти неизменным при выдержке образцов во влажной атмосфере при 296 К в течение длительного времени. Величина U_{CPD} для монокристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ составляет 100–300 мВ 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 исследуемой поверхности, что следует из модели атомной структуры слоя, перпендикулярного оси *a*. Поверхность образованных после нагрева (после перекристаллизации) моноклинных фаз также положительно заряжена: $U_{\text{CPD}} = 65\text{--}200$ мВ для образцов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $U_{\text{CPD}} = 20\text{--}60$ мВ для $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$.

Поверхностный электростатический потенциал можно использовать для оценки химической стойкости соединений на основе кислых солей щелочных металлов. Изменение знака и величины U_{CPD} указывает на структурно-фазовые превращения, происходящие на поверхности кристаллов. Иллюстрацией служит поведение отрицательно заряженной поверхности свежего скола кристалла $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, находящегося в суперпротонной фазе уже при комнатной температуре [17]. После выдержки образцов во влажной атмосфере в условиях постоянства влажности и температуры со временем меняется знак U_{CPD} с отрицательного на положительный и возрастает величина U_{CPD} . Наряду с этим преобразуется топография поверхности – формируется модифицированный дефектный слой толщиной в несколько сот нанометров из проводящих и непроводящих фаз, в нем постепенно образуются нанопузыри, каналы, поры [17]. Напротив, в образцах $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ поверхностный потенциал не меняет знак, то есть состав и свойства при образовании моноклинных фаз различной степени кристалличности поверхностных слоев остаются прежними.

Заключение. В ходе изучения двух близких изоструктурных водородсодержащих соединений, достаточно сложных по строению, с разупорядоченными водородными связями, демонстрирующих фазовые превращения с изменением температуры, были применены методы атомно-силовой микроскопии и структурного анализа в комплексе. Продemonстрировано, что такой подход обеспечивает получение данных высокой точности, позволяет делать достоверные выводы о закономерных связях между составом, структурой и проводящими свойствами соединений и осуществлять поиск путей оптимизации свойств материалов с протонной проводимостью.

Результаты исследования температурных зависимостей ВАХ кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ подтверждают существование фазового перехода, связанного с образованием суперпротонных фаз и изменением системы водородных связей. Нагрев монокристаллов приводит к необратимым изменениям реальной структуры и образованию поверхностных и объемных дефектов, что указывает на особую роль межграничных поверхностей кристаллических фаз в возрастании проводимости при приближении к температуре фазового перехода. Методом сканирующей микроскопии Кельвина показано, что поверхность образцов характеризуется однородным распределением положительного электростатического потенциала в микро- и наномасштабах и достаточно устойчива к воздействию окружающей воздушной атмосферы.

Исследования распределения локального поверхностного потенциала представляют интерес в плане изучения влияния влажности на поверхность твердых электролитов, температурной и временной стабильности соединений, электрохимических процессов на межфазных границах и выяснения причин деградации устройств. Разработанный комплексный подход к исследованию атомной и реальной структуры и электрических характеристик рекомендуется к применению для углубленного изучения кристаллических материалов на основе кислых солей щелочных металлов для энергоэффективных технологий.

Список использованных источников

1. Kreuer, K.-D. Proton Conductivity: Materials and Applications / K.-D. Kreuer // *Chemistry of Materials*. – 1996. – Vol. 8, iss. 3. – P. 610–641. <https://doi.org/10.1021/cm950192a>
2. Баранов, А. И. Кристаллы с разупорядоченными сетками водородных связей и суперпротонная проводимость / А. И. Баранов // *Кристаллография*. – 2003. – Т. 48, № 6. – С. 1065–1091. <https://doi.org/10.1134/1.1627443>
3. Dupuis, A.-C. Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: Materials and experimental techniques / A.-C. Dupuis // *Progress in Materials Science*. – 2011. – Vol. 56, iss. 3. – P. 289–327. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.11.001>
4. Ponomareva, V. Controlling the proton transport properties of solid acids via structural and microstructural modification / V. Ponomareva, G. Lavrova // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2011. – Vol. 15. – P. 213–221. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1227-1>
5. A review on phosphate based, solid state protonic conductors for intermediate temperature fuel cells / O. Paschos, J. Kunz, U. Stimming, F. Maglia // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2011. – Vol. 23. – P. 234110-1-26. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/23/234110>

6. A review on synthesis and characterization of solid acid materials for fuel cell applications / N. Mohammad, A. B. Mohammad, A. A. H. Kadhum, K. S. Loh // *Journal of Power Sources*. – 2016. – Vol. 322. – P. 77–92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.021>
7. Structure and proton conductivity of mechanochemically treated $50\text{CsHSO}_4 \cdot 50\text{CsH}_2\text{PO}_4$ / A. Matsuda, T. Kikuchi, K. Katagiri [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. 177. – P. 2421–2424. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.053>
8. Colombari, Ph. Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches / Ph. Colombari // *Solid State Ionics*. – 2019. – Vol. 334. – P. 125–144. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.032>
9. Макарова, И. П. Суперпротоны – кристаллы с перестраивающимися водородными связями / И. П. Макарова // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57, вып. 3. – С. 432–439.
10. Нейтронографическое исследование структуры кристаллов водородсодержащих соединений на станции МОНД НИЦ КИ / И. П. Макарова, Н. Н. Исакова, А. И. Калюканов [и др.] // *Кристаллография*. – 2025. – Т. 70, № 3. – С. 409–417. <https://doi.org/10.31857/S0023476125030074>
11. Синтез сложных гидросульфатфосфатов цезия / В. А. Коморников, Г. В. Зимина, А. Г. Смирнова [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2012. – Т. 57, № 4. – С. 540–546.
12. Structure and properties of $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ and $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ single crystals. / I. Makarova, V. Grebnev, E. Dmitrichcheva [et al.] // *Acta Crystallographica. Section B*. – 2016. – Vol. 72. – P. 133–141. <https://doi.org/10.1107/S2052520615023069>
13. Features of crystal structures and surface of superprotonic conductor cesium hydrogen sulfate phosphate / I. P. Makarova, N. N. Isakova, A. I. Kalyukanov [et al.] // *Acta Crystallographica. Section B*. – 2024. – Vol. 80. – P. 201–207. <https://doi.org/10.1107/s2052520624003470>
14. Проводимость и реальная структура кристаллов гидросульфатфосфатов цезия / Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстикова, И. П. Макарова, В. А. Коморников // *Кристаллография*. – 2024 – Т. 69, № 3. – С. 470–475. <https://doi.org/10.31857/S0023476124030129>
15. Алесковский, В. Б. Химия твердых веществ / В. Б. Алесковский. – М.: Высш. шк., 1978. – 256 с.
16. Electrocatalysis-induced elasticity modulation in a superionic proton conductor probed by band-excitation atomic force microscopy / B. Papandrew, Q. Li, M. B. Okatan [et al.] // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7. – P. 20089–20094. <https://doi.org/10.1039/c5nr04809>
17. An integrated microscopical study of surface properties and surface effects in superprotonic $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ crystals / R. V. Gainutdinov, E. V. Selezneva, I. P. Makarova [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2023. – Vol. 392. – P. 116150 (1–9). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116150>

References

1. Kreuer K.-D. Proton Conductivity: Materials and Applications. *Chemistry of Materials*, 1996, vol. 8, iss. 3, pp. 610–641. <https://doi.org/10.1021/cm950192a>
2. Baranov A. I. Crystals with disordered hydrogen-bond networks and superprotonic conductivity. *Crystallography Reports*, 2003, vol. 48, pp. 1012–1037. <https://doi.org/10.1134/1.1627443>
3. Dupuis A.-C. Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: Materials and experimental techniques. *Progress in Materials Science*, 2011, vol. 56, iss. 3, pp. 289–327. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.11.001>
4. Ponomareva V., Lavrova G. Controlling the proton transport properties of solid acids via structural and microstructural modification. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, vol. 15, pp. 213–221. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1227-1>
5. Paschos O., Kunz J., Stimming U., Maglia F. A review on phosphate based, solid state protonic conductors for intermediate temperature fuel cells. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, vol. 23, pp. 234110-1-26. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/23/234110>
6. Mohammad N., Mohammad A. B., Kadhum A. A. H., Loh K. S. A review on synthesis and characterization of solid acid materials for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 2016, vol. 322, pp. 77–92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.021>
7. Matsuda A., Kikuchi T., Katagiri K., Muto H., Sakai M. Structure and proton conductivity of mechanochemically treated $50\text{CsHSO}_4 \cdot 50\text{CsH}_2\text{PO}_4$. *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, pp. 2421–2424. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.053>
8. Colombari Ph. Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches. *Solid State Ionics*, 2019, vol. 334, pp. 125–144. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.032>
9. Makarova I. P. Superprotonics – crystals with rearranging hydrogen bonds. *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, pp. 442–449. <https://doi.org/10.1134/S1063783415030117>
10. Makarova I. P., Isakova N. N., Kalyukanov A. I., Aksenov S. M., Charkin D. O., Siidra O. I., Tolstikhina A. L. [et al.]. A Neutron Diffraction Study of the Crystal Structure of Hydrogen-Containing Compounds at the MOND Station, NRC KI. *Crystallography Reports*, 2025, vol. 70, no. 3, pp. 387–394. <https://doi.org/10.1134/S1063774524602612>
11. Komornikov V. A., Zimina G. V., Smirnova A. G., Grebnev V. V., Dolbinina V. V. Synthesis of complex cesium hydrosulfatophosphates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, vol. 57, no. 4, pp. 478–484 (in Russian)
12. Makarova I., Grebnev V., Dmitrichcheva E., Vasiliev I., Komornikov V., Dolbinina V., Mikheykin A. Structure and properties of $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ and $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ single crystals. *Acta Crystallographica. Section B*, 2016, vol. 72, pp. 133–141. <https://doi.org/10.1107/S2052520615023069>
13. Makarova I. P., Isakova N. N., Kalyukanov A. I., Gainutdinov R. V., Tolstikhina A. L., Komornikov V. A. Features of crystal structures and surface of superprotonic conductor cesium hydrogen sulfate phosphate. *Acta Crystallographica. Section B*, 2024, vol. 80, pp. 201–207. <https://doi.org/10.1107/s2052520624003470>

14. Gainutdinov R. V., Tolstikhina A. L., Makarova I. P., Komornikov V. A. Conductivity and Real Structure of Cesium Hydrogen Sulfate–Phosphate Crystals. *Crystallography Reports*, 2024, vol. 69, no. 3, pp. 359–364. <https://doi.org/10.1134/S1063774524600522>
15. Aleskovskii V. B. *Chemistry of Solids*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1978. 256 p. (in Russian).
16. Papandrew B., Li Q., Okatan M. B., Jesse S., Hartnett C., Kalinin S. V., Vasudevan R. K. Electrocatalysis-induced elasticity modulation in a superionic proton conductor probed by band-excitation atomic force microscopy. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, pp. 20089–20094. <https://doi.org/10.1039/c5nr04809>
17. Gainutdinov R. V., Selezneva E. V., Makarova I. P., Vasiliev A. L., Tolstikhina A. L. An integrated microscopical study of surface properties and surface effects in superprotonic $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ crystals. *Solid State Ionics*, 2023, vol. 392, pp. 116150 (1–9). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116150>