

## Суперпротонная проводимость в монокристалле $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$

© В.А. Коморников<sup>1</sup>, В.А. Сандлер<sup>2</sup>, Е.Д. Якушкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Ивановский государственный университет,  
Иваново, Россия

E-mail: yakushkin@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2012 г.)

Исследована проводимость впервые полученных монокристаллов гидросульфата-фосфата цезия. Показано, что эти монокристаллы испытывают фазовый переход в состояние с суперпротонной проводимостью. Установлено, что при термоциклировании состояние с высокой протонной проводимостью сохраняется длительное время и имеет квазиобратимый характер.

Смешанная система  $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{--CsHSO}_4$  интенсивно исследуется в настоящее время с целью получения устойчивых материалов для протонообменных мембран топливных элементов [1]. Исходные монокристаллы  $\text{CsHSO}_4$  и  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  представляют собой хорошо известные соединения, высокотемпературные свойства которых исследовались в Институте кристаллографии РАН еще в 1980-х годах. Тогда же было обнаружено, что до температуры разложения ( $\sim 450$  К) эти кристаллы испытывают фазовый переход в состояние с необычно высокой протонной проводимостью, или в так называемую „суперпротонную“ фазу [2,3]. С тех пор и по настоящее время продолжается поиск новых химически устойчивых (в том числе смешанных) соединений, обладающих высокой протонной проводимостью при умеренных температурах.

В настоящей работе исследована проводимость впервые полученных монокристаллов пентацезий ди-(гидросульфат)-три-(дигидроортофосфат),  $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  (CHSP). Установлено, что эти монокристаллы испытывают суперпротонный фазовый переход с возрастанием протонной проводимости в высокотемпературной фазе до  $10^{-2}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ). При этом оказалось, что при термоциклировании состояние с высокой протонной проводимостью сохраняется длительное время и при комнатной температуре, т.е. фазовый переход имеет квазиобратимый характер.<sup>1</sup>

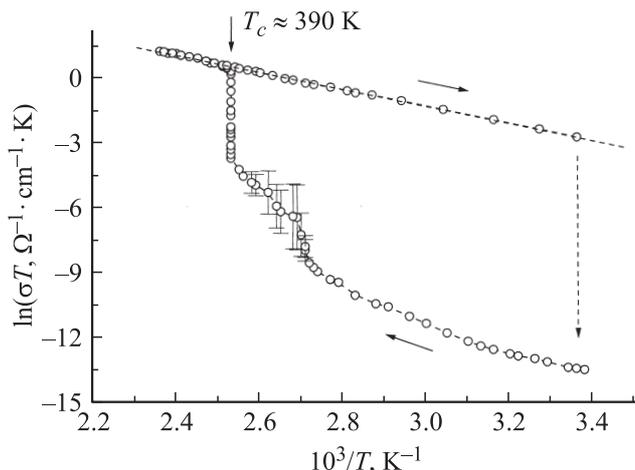
Монокристаллы  $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  выращивались с учетом впервые полученной фазовой диаграммы тройной системы  $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{--CsHSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ , которая позволяла установить однозначное соответствие предсказываемых фаз и выращиваемых монокристаллов. При этом было установлено наличие четырех соединений и были выращены монокристаллы с составами  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ,  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ,  $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ . Если первые три соединения были ранее уже известны (см., например, [1]), то монокристалл состава

$\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  был получен впервые. Монокристаллы выращивались методом управляемого снижения растворимости при постоянном объеме растворителя. Рост кристаллов проводился до момента достижения кристаллами размеров, достаточных для измерений электрических свойств (характерные размеры 5–10 мм). Элементный состав полученных монокристаллов проверялся методом энергодисперсионного рентгеновского анализа. На порошках полученных монокристаллов был проведен рентгенофазовый анализ. По первичному индцированию порошковых рентгенограмм монокристаллы CHSP можно отнести к орторомбической сингонии. Габитус выращенного крупного (массой около 5 г) монокристалла представляет собой пирамидальный тетраэдр.

Из полученных монокристаллов CHSP приготавливались образцы размером приблизительно  $5 \times 5 \times 1$  мм с наибольшей гранью, перпендикулярной оси четвертого порядка. На образцы наносились электроды из Pt методом магнетронного распыления на постоянном токе в среде Ar. Измерялся комплексный импеданс  $Z^*$  образцов в интервале 290–430 К на частотах в диапазоне  $10\text{--}10^6$  Hz при напряженности измерительного поля не более 1 В/см. Методика эксперимента позволяла корректно разделить в результатах измерений вклады объемной проводимости и поляризации электродов. Диаграммы импеданса и значения объемной статической проводимости  $\sigma_s$  рассчитывались по обычной схеме.

На рис. 1 показана температурная зависимость проводимости  $\sigma(T)$  монокристалла CHSP в аррениусовских координатах для первого цикла изменения температуры на частоте  $10^4$  Hz. Измерения выполнялись в режиме нагрев-охлаждение при стабилизации температурных точек. На зависимости  $\sigma(T)$  виден характерный для фазовых переходов первого рода скачок, соответствующий температуре  $T_c \approx 390$  К, при котором проводимость возрастает более чем на порядок, что вполне соответствует и другим аналогичным суперпротонным соединениям [1]. Относительно изменения симметрии можно отметить, что если фазовый переход сопровождается изменением сингонии, что типично для

<sup>1</sup> Работа докладывалась на XIX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (Москва, июнь 2011 г.).



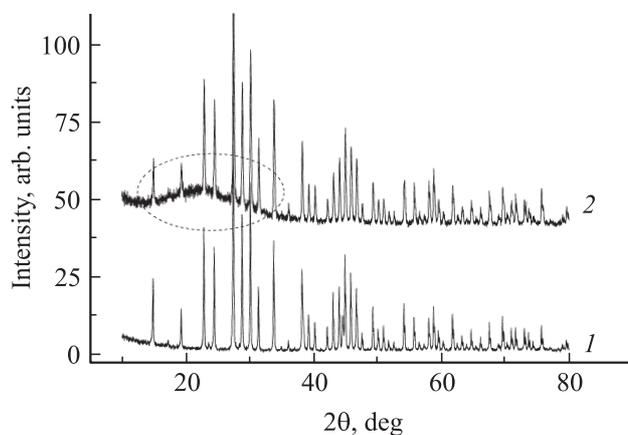
**Рис. 1.** Температурная зависимость проводимости монокристалла CHSP в аррениусовских координатах для первого цикла нагрев-охлаждение.

таких переходов первого рода, то можно предполагать повышение симметрии структуры монокристалла до кубической. Примечательно, что проводимость имеет необычно большой температурный гистерезис, и фаза с высокой проводимостью сохраняется длительное время после охлаждения образца. Время обратного перехода в исходную фазу (обозначенного штриховой стрелкой на рис. 1) при последующем хранении образца при комнатной температуре может составлять до нескольких недель. В этом смысле наблюдаемый фазовый переход можно назвать „квазиобратимым“.

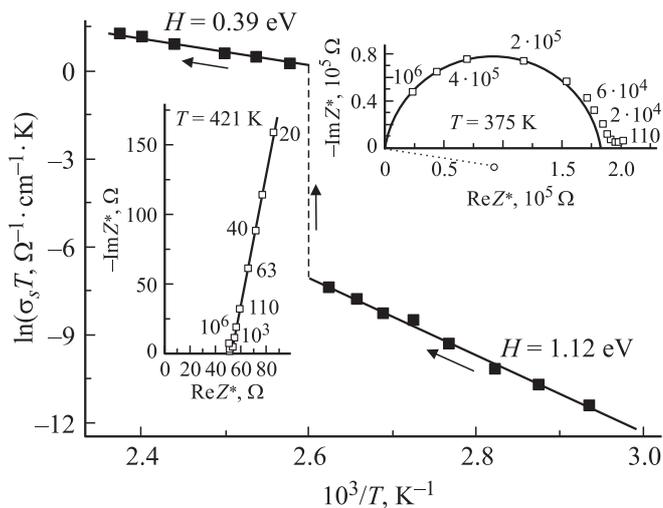
Из рис. 1 видно также, что только в режиме охлаждения кривая проводимости следует ожидаемой термоактивационной зависимости вида  $\sigma(T) \sim (1/T) \exp[-H/kT]$  (штриховая прямая на рис. 1). При нагревании зависимость имеет вид, характерный для непрерывно изменяющейся с температурой энергии  $H(T)$  активации проводимости. Причем и в первом, и в последующих циклах измерений в области температур 370–380 К наблюдается значительный разброс значений проводимости. Эта часть зависимости  $\sigma(T)$  отмечена на рис. 1 как характеризующаяся большей измерительной погрешностью. Фактически это означает, что измерения протонной проводимости в данной области температур плохо воспроизводимы. Эта общая для подобных кристаллов ситуация обусловлена, по-видимому, десорбцией адсорбированной в образцах воды, присутствие которой вносит вклад в проводимость. На присутствие адсорбированной воды указывают и полученные для исходных образцов ИК-спектры, имеющие характерные для физически адсорбированной воды полосы поглощения. О значительном влиянии адсорбированной воды на свойства этих и подобных соединений свидетельствуют и проведенные нами предварительные калориметрические исследования: теплоемкость образцов (особенно образцов с высокой удельной поверхностью) аномально

изменяется в связи с сорбцией-десорбцией воды, причем температуры соответствующих аномалий зависят от соотношения между парциальным давлением паров воды в окружающей атмосфере и давлением насыщенного пара над поверхностью образца. Подобные аномалии теплоемкости ранее были подробно исследованы в монокристаллах трикалий гидросульфата (также соединения с суперпротонным фазовым переходом [4]).

Наиболее интересным в исследованном соединении оказалось то, что проводимость имеет столь большой температурный гистерезис. Вообще говоря, наличие даже такого большого гистерезиса вполне допустимо для „некритических“ фазовых переходов первого рода. Подобный же гистерезис наблюдался ранее в одном из суперпротонных кристаллов-гидратов, но при этом соответствующий фазовый переход сопровождался изменением содержания структурной воды в кристалле [5]. В данном случае важно то, что наблюдаемое при охлаждении затягивание суперпротонного состояния не связано с изменением химического состава кристалла. На рис. 2 приведены рентгенограммы монокристаллического порошка CHSP, полученные при комнатной температуре для образца до и после измерений проводимости в соответствии с рис. 1. Видно, что состав монокристалла в цикле нагрев-охлаждение не изменяется, т.е. в исследованном интервале температур отсутствуют твердофазные превращения, связанные с количественным изменением элементного состава. Вместе с тем в результате нагревания характеристические рефлексы на малых углах приобретают размытый фон (см. выделение пунктиром), вызванный неупругим рассеянием, характерным для структурного беспорядка. Можно предположить, что именно этот структурный беспорядок и отвечает состоянию с высокой протонной проводимостью. Очевидно также, что с течением времени структура упорядочивается, кристалл при этом переходит в состояние с малой проводимостью, и при больших временах должно исчезать наблюдаемое аморфное гало. Измерения прово-



**Рис. 2.** Рентгенограммы монокристаллического порошка CHSP до (1) и после (2) первого цикла нагрев-охлаждение.



**Рис. 3.** Температурная зависимость статической проводимости монокристалла CHSP в аррениусовских координатах, полученная из измерений комплексного импеданса образца. На вставках показаны характерные диаграммы импеданса ниже и выше температуры фазового перехода, около точек указаны значения частоты в Гц.

димости в течение часов и суток соответствуют именно такому сценарию.

На рис. 3 показано изменение статической проводимости  $\sigma_s$  в аррениусовских координатах, полученное из измерений частотных зависимостей импеданса. На вставках показаны характерные диаграммы импеданса для двух температур, из набора которых для различных температур и рассчитывались значения статической объемной проводимости. Приведенные диаграммы импеданса вполне типичны для ситуации суперпротонного фазового перехода, а именно полуокружность со смещенным центром для  $T < T_c$  отображает релаксационный отклик объема образца с малой проводимостью и некоторым распределением времен релаксации (медленное движение протонов), а наклонная прямая для  $T > T_c$  отвечает случаю высокой проводимости (быстрое движение протонов), когда время релаксации для подсистемы протонов много меньше периода измерительного поля, на этих же частотах наблюдается только электродный отклик. Значения  $\sigma_s$  получены в результате стандартной процедуры экстраполяции низкочастотных значений  $Z^*$  на действительную ось  $Z$ . Из рис. 3 видно, что объемная статическая проводимость в обеих фазах линейно изменяется в аррениусовских координатах, т.е. с хорошей точностью следует упомянутой выше термоактивационной зависимости, скачком изменяется более чем на порядок при фазовом переходе и при  $T \approx 425$  К достигает значения  $\sim 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . При этом именно полученная зависимость  $\sigma_s(T)$  позволила установить, что в точке фазового перехода также скачком изменяется и энтальпия активации проводимости (от  $H \approx 1.1$  eV в низкотемпературной фазе до  $H \approx 0.4$  eV

в высокотемпературной). Последнее значение типично для суперпротонных проводников.

Таким образом, исследование комплексного импеданса впервые полученного монокристалла CHSP позволило сделать однозначное заключение о суперпротонном характере его фазового перехода. Наблюдаемая в монокристалле CHSP квазиобратимость фазового перехода может оказаться полезной в прикладном отношении. Остаются открытыми вопросы и о микроскопическом механизме проводимости высокотемпературной фазы, и об изменении симметрии при фазовом переходе. Для ответа на эти вопросы необходимы исследования структуры кристалла в обеих фазах.

## Список литературы

- [1] S.M. Haile, D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, R.B. Merle. *Nature* **410**, 910 (2001).
- [2] А.И. Баранов, Н.М. Шагина, Л.А. Шувалов. *Письма в ЖЭТФ* **36**, 381 (1982).
- [3] А.И. Баранов, В.Р. Khiznichenko, V.A. Sandler, L.A. Shuvalov. *Ferroelectrics* **81**, 1147 (1988).
- [4] Е.Д. Якушкин. *Изв. РАН. Сер. физ.* **74**, 1303 (2010).
- [5] Е.Д. Якушкин, А.И. Баранов. *ФТТ* **42**, 1474 (2000).