

Пирозлектрические свойства кристаллов некоторых соединений на основе белковых аминокислот

© В.К. Ярмаркин, С.Г. Шульман, Г.А. Панкова*, В.В. Леманов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lemanov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2004 г.

В окончательной редакции 1 марта 2005 г.)

Синтезирован ряд соединений на основе белковых аминокислот, выращены монокристаллы этих соединений и изучены их диэлектрические свойства в интервале температур 80–340 К и пирозлектрические свойства в интервале температур 140–340 К. Установлено, что три из исследованных соединений ($L\text{-His}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$, $L\text{-TyrHCl}$ и $L\text{-Ala}_2\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) являются линейными пирозлектриками и при комнатной температуре характеризуются пирозлектрическими коэффициентами качества, близкими к соответствующим коэффициентам качества сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17666), Программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ-2168.2003.2) и Программы ОФН РАН.

Исследование физических свойств и структуры кристаллов соединений на основе белковых аминокислот представляет значительный интерес (см., например, [1]). В настоящей работе исследовались диэлектрические и пирозлектрические свойства ряда таких кристаллов. Пьезоэлектрические свойства этих соединений изучались ранее [2].

1. Методика эксперимента

Исследуемые кристаллы выращивались из насыщенных водных растворов соответствующих аминокислот и неорганических веществ методом медленного охлаждения от 25 до 8°C со скоростью 1 градус в сутки. Химический состав соединений определялся с помощью их элементного анализа. Симметрия кристаллов и ориентация кристаллографических осей в них определялась рентгенодифракционным методом. Исследованные в настоящей работе кристаллы имели моноклинную или ромбическую симметрию, т. е. относились к дифракционным классам C_{2h} или D_{2h} .

Образцы для исследований вырезались из монокристаллов в форме пластинок толщиной 0.1–0.2 mm и площадью 5–10 mm², ориентированных большой плоскостью перпендикулярно осям симметрии C_2 . Проводящие электроды наносились из суспензии на основе мелкодисперсного серебра. Измерения проводились в вакууме 10⁻⁴ bar.

Пирозлектрический отклик кристаллов измерялся методом ступенчатого воздействия инфракрасного излучения. В этом методе, как известно [3], кинетика изменения температуры кристаллов ΔT и появляющегося на них при воздействии излучения пирозлектрического напря-

жения U описывается дифференциальными уравнениями

$$C_T \frac{d(\Delta T)}{dt} + G_T \Delta T = AF_0, \quad (1)$$

$$C \frac{dU}{dt} + \frac{U}{R} = Ap \frac{dT}{dt}, \quad (2)$$

где C_T — теплоемкость образца [J/K], G_T — коэффициент, характеризующий теплообмен между образцом и его окружением [W/K], A — площадь образца [m²], F_0 — мощность излучения, поглощаемая единичной площадью кристалла при его засветке [W/m²], C и R — емкость и сопротивление кристалла с параллельно подключенными к нему емкостью и нагрузочным сопротивлением усилителя соответственно, p — пирокоэффициент. Из этих уравнений следует, что форма регистрируемого пирозлектрического сигнала определяется двумя постоянными времени: электронной $\tau_e = RC$, характеризующей нарастание пироотклика от образца после начала освещения, и тепловой $\tau_T = C_T/G_T$, характеризующей процесс установления теплового равновесия, когда интенсивность освещения не изменяется.

В наших экспериментах выполнялось соотношение $\tau_e \ll \tau_T$ ($\tau_e \leq 1$ s, $\tau_T \geq 5$ s). При этом в соответствии с выводами работы [3] пиковое значение напряжения пироотклика при засветке кристаллов определяется выражением

$$U_p = pAF_0R/c_pL, \quad (3)$$

где c_p и L — удельная теплоемкость и толщина кристалла.

В настоящей работе использовались как одиночные циклы включения-выключения падающего на образцы излучения длительностью около 1 min с интервалами между циклами в несколько минут, так и периодические

Симметрия и пьезоэлектрические коэффициенты качества кристаллов при комнатной температуре ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m — диэлектрическая проницаемость вакуума)

Соединение	Симметрия	P_i , nC/cm ² · К	ϵ'/ϵ_0	ϵ''/ϵ_0	$F_i = p_i/c_p$, nA · cm/W	$F_u = p_i/\epsilon'c_p$, V · cm ² /J	$F_D = p_i/c_p(\epsilon'')^{1/2}$, (cm ³ /J) ^{1/2}
TGS	C_2	30	50	0.16	17.8	4000	0.149
L-His(H ₃ PO ₄) ₂	C_2	6	25	0.20	3.5	1600	0.04
L-TyrHCl	C_{2v}	3	8	0.02	1.5	2500	0.06
L-Ala ₂ H ₃ PO ₃ · H ₂ O	C_2	2.7	7	0.02	1.6	3200	0.07

с длительностью импульсов засветки 1 s и расстоянием между импульсами 10 s. На рис. 1 представлены соответствующие этим методикам диаграммы напряжений, пропорциональных интенсивности падающего на кристалл излучения (верхние диаграммы на рис. 1, *a* и *b*) и величине пьезоотклика (нижние диаграммы). В качестве источника излучений использовалась лампа накаливания с фильтром из нелегированного кремния толщиной 0.2 mm; интенсивность падающего на кристаллы теплового потока варьировалась в пределах 1–100 mW/cm². Интенсивность излучения контролировалась с помощью фотодиода ФД-1, размещенного в

измерительной камере в непосредственной близости от исследуемого кристалла и включенного в фотодиодном режиме (т.е. при подаче на фотодиод напряжения ~ 1 V в заперном направлении).

Как видно из рис. 1, *a*, сигналы пьезоотклика, возникающие непосредственно после включения и выключения падающего на кристаллы излучения, практически идентичны, что свидетельствует об отсутствии сколь угодно заметного вклада в пьезоотклик от возможного различия температур освещаемой и неосвещаемой поверхностей исследуемых кристаллов. Специфическая форма импульсов напряжения пьезоотклика при периодическом освещении (рис. 1, *b*) определяется наложением сигналов противоположной полярности, возникающих после начала и окончания импульсов излучения, однако и в этом случае, как следует из уравнений (1), (2) и подтверждается проведенными измерениями, пиковое значение напряжения пропорционально величине пьезокоэффициента исследуемых кристаллов. Использование периодической засветки позволяет осуществлять непрерывную запись значений U_p при изменении температуры кристаллов.

Напряжение, снимаемое с нагрузочного сопротивления 100 M Ω , подавалось на вход операционного усилителя на основе микросхемы КР544-УД-1А с коэффициентом усиления по напряжению, равным единице, и регистрировалось с помощью электронного самопишущего прибора. Выбор указанной величины сопротивления нагрузки был обусловлен необходимостью обеспечения достаточно высокой чувствительности измерения пьезотока (порядка 10^{-12} A), с одной стороны, и снижением сопротивления исследуемых кристаллов (до значений порядка $10^9 \Omega$) на верхнем пределе температурного диапазона измерений — с другой.

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь измерялись на частоте 1 MHz при амплитуде измерительного напряжения 100 mV с помощью моста E7-12.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В таблице представлены (в сопоставлении с данными для кристаллов триглицинсульфата (TGS) [4]) результаты измерений диэлектрической проницаемости и

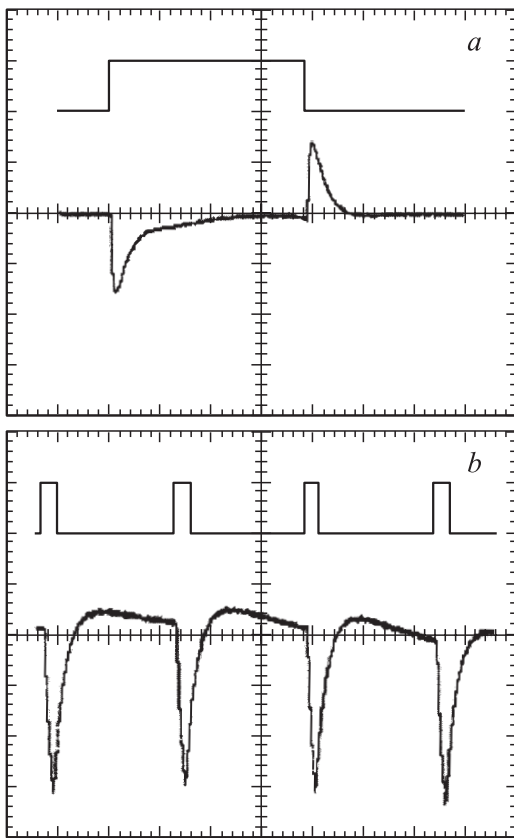


Рис. 1. Диаграммы напряжений: с сопротивления нагрузки фотодиода (верхние кривые) и сопротивления нагрузки пьезоэлектрического детектора (нижние кривые) при одиночном (*a*) и циклическом (*b*) освещении исследуемого кристалла. Длительность импульсов освещения 1 min (*a*) и 1 s (*b*).

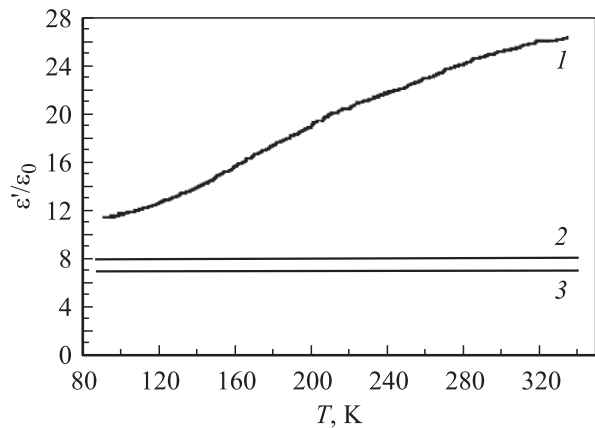


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов $L\text{-His}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$ (1), $L\text{-TyrHCl}$ (2) и $L\text{-Ala}_2\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3).

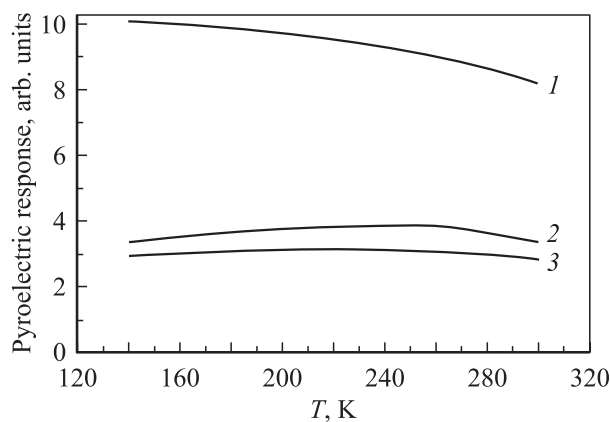


Рис. 3. Температурные зависимости пироотклика кристаллов $L\text{-His}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$ (1), $L\text{-TyrHCl}$ (2) и $L\text{-Ala}_2\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3).

пироэлектрических коэффициентов кристаллов L -гистидиндифосфата ($L\text{-His}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$) [5], L -тирозин гидрохлорида ($L\text{-TyrHCl}$) и ди- $(L$ -аланин)фосфита моногидрата ($L\text{-Ala}_2\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [6], проявивших наибольшую пироактивность в исследованном интервале температур (с учетом малых размеров исследованных кристаллов и ограниченной точности измерения их емкости погрешность определения приведенных значений действительной (ϵ'/ϵ_0) и мнимой (ϵ''/ϵ_0) частей комплексной диэлектрической проницаемости составляет около 10%). В таблице указана также симметрия кристаллов, определенная в настоящей работе по дифракционному классу симметрии с учетом результатов пироэлектрических измерений. Группа симметрии кристаллов $L\text{-His}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$ и $L\text{-Ala}_2\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ согласуется с имеющимися литературными данными [5,6].

Численные значения пироотклика других исследованных кристаллов соединений на основе белковых аминокислот различались более чем на три порядка, причем в некоторых кристаллах с дифракционным классом симметрии D_{2h} , таких как L -аспарагин, L -аргинин гидро-

хлорид и L -тирозин гидрохлорид, значения пироотклика вдоль одной из трех ортогональных осей C_2 существенно (на один-два порядка) превышали значения, измеренные вдоль двух других осей, что позволило отнести эти кристаллы к группе симметрии C_{2v} , являющейся подгруппой группы дифракционной симметрии D_{2h} .

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и пироотклика исследованных кристаллов не обнаружили каких-либо особенностей в исследованном интервале температур (рис. 2, 3). Отметим, что пироотклик кристаллов, как и их диэлектрическая проницаемость, не зависел от предварительной поляризации образцов постоянным напряжением в поле $\pm 10 \text{ kV/cm}$ и интервале температур от комнатной до 80 К и в этих кристаллах диэлектрический гистерезис не наблюдался, т.е. кристаллы не являются сегнетоэлектриками.

Отсутствие экспериментальных данных по величине пьезоэлектрических модулей e_{ikl} и коэффициентов теплового расширения α_{kl} для рассматриваемых кристаллов не позволяют разделить вклады от первичной p_i^I и вторичной $p_i^{II} = e_{ikl}\alpha_{kl}$ компонент суммарного пироэлектрического коэффициента, определяющего изменение поляризации кристаллов $\Delta P_i = (p_i^I + p_i^{II})\Delta T$.

С учетом относительно больших значений пирокоэффициентов кристаллов $L\text{-His}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$, $L\text{-TyrHCl}$ и $L\text{-Ala}_2\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и их относительно низкой диэлектрической проницаемости интересно сопоставить эти кристаллы и кристаллы TGS по величине их пироэлектрических коэффициентов качества [4]. Полученные оценки этих коэффициентов (для токовой чувствительности F_i , вольтовой чувствительности F_u и обнаружительной способности F_D) приведены в таблице (за неимением экспериментальных данных по величине удельной теплоемкости c_p исследованных кристаллов для оценки их коэффициентов качества использовались те же значения $c_p = 1.7 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}$, что и для кристаллов TGS). Как следует из таблицы, некоторые из коэффициентов качества исследованных кристаллов сопоставимы с соответствующими коэффициентами и кристаллов TGS.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зайцевой за проведение рентгенодифракционных измерений.

Список литературы

- [1] V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **238**, 211 (2000).
- [2] В.В. Леманов, С.Н. Попов, Г.А. Панкова. *ФТТ* **44**, 1840 (2002).
- [3] M. Simhony, A. Shaulov. *J. Appl. Phys.* **42**, 3741 (1971).
- [4] M.E. Lines, A.M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Clarendon Press, Oxford (1977). [М.Е. Лайнс, А.М. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. Мир, М. (1981).]
- [5] R.H. Blessing. *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci.* **42**, 613 (1986).
- [6] Ю.И. Смолин, А.Е. Лапшин, Г.А. Панкова. *ЖСХ* **44**, 564 (2003).