

# Пьезоэлектрический эффект в кристаллах дисеринсульфата моногидрата

© С.Н. Попов, В.В. Леманов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lemanov@mail.ioffe.ru

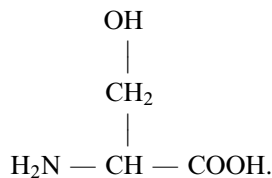
(Поступила в Редакцию 22 декабря 2009 г.)

В монокристаллах дисеринсульфата моногидрата при комнатной температуре исследована анизотропия пьезоэлектрического отклика. Проведена оценка величин коэффициента электромеханической связи и пьезоэлектрических коэффициентов.

Работа поддержана РФФИ (проект № 08-02-0012), программой НШ 2628.2008.2.

## 1. Введение

В работе [1] сообщалось о синтезе нового соединения дисеринсульфата моногидрата ((Ser)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O–DSSM). В ряду двадцати аминокислот серии следует по величине молекулы за аланином, от которого он отличается тем, что один из метиленовых водородов замещен гидроксильной группой OH: H<sub>2</sub>NCH(CH<sub>2</sub>OH)COOH, или



В результате серин является гидрофильным благодаря способности гидроксильной группы образовывать водородную связь, в то время как алалин — гидрофобная молекула. По-видимому, гидрофильность серина в значительной мере обуславливает содержание кристаллизационной воды в кристалле DSSM. В [1] отмечалась анизотропная пьезоэлектрическая активность DSSM в интервале температур 250–340 К, и на основе измерений температурной зависимости пьезоотклика высказано предположение о наличии в этом кристалле фазового перехода первого рода при температуре 255 К. Кристаллическая структура DSSM была изучена в работе [2]. Показано, что кристалл является ромбическим (пространственная группа  $P2_12_12_1$ ). Диэлектрические свойства DSSM были детально исследованы в [3]. Сделан вывод о наличии еще одного фазового перехода первого рода — в температурном интервале 260–270 К.

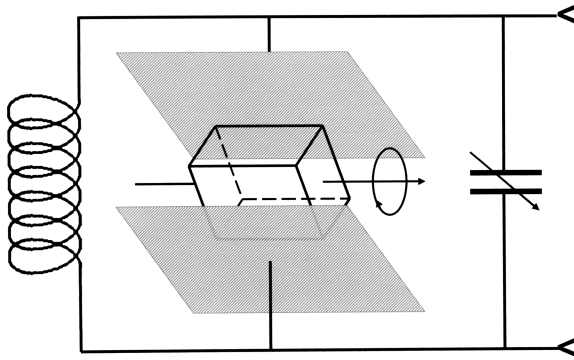
В настоящей работе проведено исследование пьезоэлектрических свойств дисеринсульфата моногидрата при разных ориентациях кристаллографических осей кристалла относительно направления электрического поля зондирующих импульсов при комнатной температуре. Кристаллы DSSM принадлежат к точечной группе симметрии  $D_2$  (класс 222) ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки при комнатной температуре  $a(x) = 21.260 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $b(y) = 10.580 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,

$c(z) = 5.8470 \pm 0.0006 \text{ \AA}$  [1].<sup>1</sup> В этом классе симметрии отличны от нуля три пьезоэлектрических коэффициента  $d_{14}$ ,  $d_{25}$  и  $d_{36}$ . Сделана оценка значений этих коэффициентов и коэффициента электромеханической связи исходя из соотношения величин пьезоотклика в кристаллах дисеринсульфата и кварца.

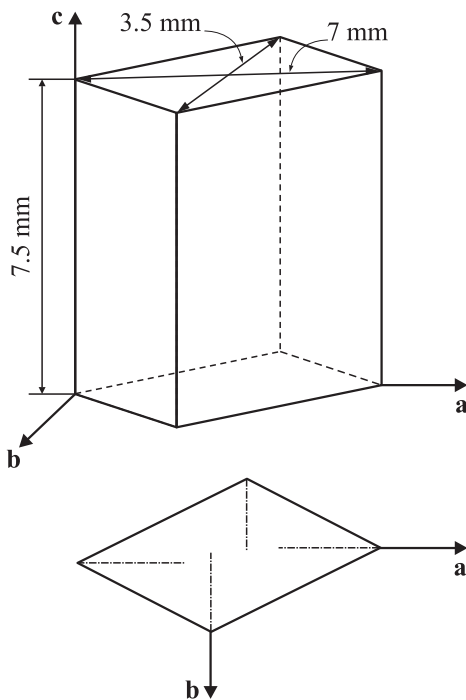
## 2. Эксперимент

Для измерений пьезоэлектрического отклика кристаллов использовался импульсный спектрометр ядерного квадрупольного резонанса ИС-2. Длительность радиочастотных импульсов составляла в основном  $4 \mu\text{s}$  с периодом следования  $100 \text{ ms}$  при несущей частоте  $10 \text{ MHz}$ . Образец помещался в воздушный конденсатор, включенный параллельно в резонансный контур генератора радиочастотных импульсов (рис. 1). Амплитуда напряжения на контуре составляла  $2 \text{ kV}$  при зазоре между пластинами конденсатора  $12 \text{ mm}$ . Регистрация сигналов пьезоэлектрического отклика с выхода приемно-усилительного тракта спектрометра производилась с помощью многоканального аналого-цифрового преобразователя Regus X10. Использовался режим шестнадцатикратного накопления при ширине канала  $0.5 \mu\text{s}$ . Весьма важным обстоятельством является то, что в данной методике эксперимента не требуется наносить на образец электроды. В качестве образца может быть как один монокристалл, так и группа кристаллов или кристаллический порошок с размером зерна не менее половины длины волны звука. Специфика эксперимента заключается в том, что записывается в реальном времени интегральный пьезоотклик, причем с задержкой относительно синхроимпульса. Задержка обусловлена существованием так называемой мертвой зоны из-за парализации приемника переходными процессами после зондирующего импульса. В данном эксперименте на частоте  $10 \text{ MHz}$  эта задержка составляет  $30 \mu\text{s}$ . Регистрируемый таким образом сигнал представляет собой спадающую со временем зависимость с нерегулярной

<sup>1</sup> Отметим, что оси  $a$  и  $b$  в работе [2] переставлены местами:  $b$  имеет максимальное значение,  $a$  — среднее значение.



**Рис. 1.** Конденсатор с образцом в контуре генератора радиочастотных импульсов. Размер пластины конденсатора  $29 \times 22$  mm, зазор 12 mm, емкость  $\approx 0.5$  pF. Позиция образца DSSM соответствует направлению электрического поля вдоль оси  $a(x)$ . Соотношение размеров конденсатора и образца произвольное.



**Рис. 2.** Форма образца кристалла DSSM в виде призмы и сечение призмы перпендикулярно оси  $c(z)$ .

структурой, состоящей из непрерывных вслесков разной интенсивности. Однако общий спад амплитуды сигнала следует экспоненциальному закону

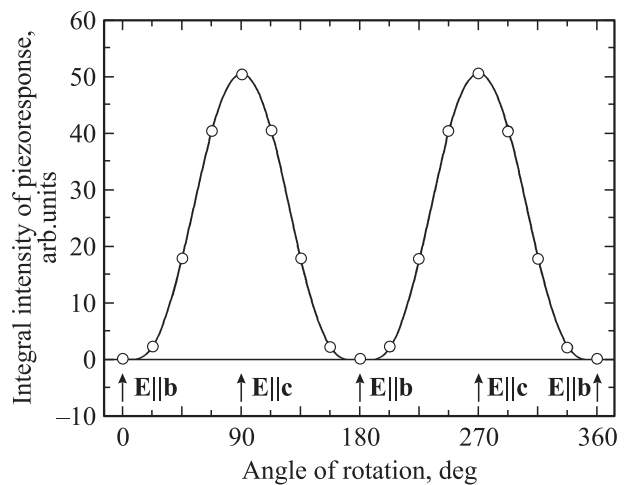
$$A(t) = A_0 e^{-t/\tau},$$

где  $A_0$  — амплитуда пьезоотклика в момент окончания радиочастотного импульса,  $\tau$  — время, за которое  $A_0$  уменьшается в  $e$  раз, а коэффициент затухания упругих колебаний  $\alpha$  в  $\text{dB}/\mu\text{s}$  равен  $\alpha = 8.68/\tau$ . Образец представлял собой призму, вырезанную из монокристалла DSSM перпендикулярно оси  $c$ , и имел хорошо

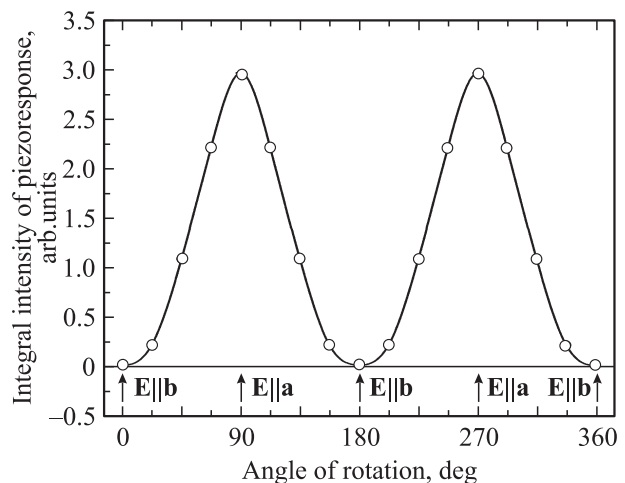
сформированные боковые естественные грани. Размеры образца  $7 \times 3.5 \times 7.5$  mm соответственно по осям  $a(x)$ ,  $b(y)$ ,  $c(z)$  (рис. 2).

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 3 и 4 представлены угловые зависимости амплитуды интегрального пьезоотклика кристалла DSSM при вращении образца вокруг оси  $a$  (рис. 3) и вокруг оси  $c$  (рис. 4) при комнатной температуре. Наблюдается сильная анизотропия пьезоотклика, при этом максимальные и минимальные величины пьезоотклика соответствуют направлению электрического поля вдоль кристаллографических осей кристалла. Из симметрии пьезоэффекта следует, что пьезоотклик определяется



**Рис. 3.** Угловые зависимости интегрального пьезоотклика DSSM при вращении кристалла вокруг оси  $a(x)$ . Длительность импульсов  $4 \mu\text{s}$ , период следования 100 ms, амплитуда 2 kV.



**Рис. 4.** Угловые зависимости интегрального пьезоотклика DSSM при вращении кристалла вокруг оси  $c(z)$ . Длительность импульсов  $4 \mu\text{s}$ , период следования 100 ms, амплитуда 2 kV.

коэффициентами  $d_{14}$ ,  $d_{25}$  и  $d_{36}$  при электрическом поле вдоль осей  $\mathbf{x}(\mathbf{a})$ ,  $\mathbf{y}(\mathbf{b})$  и  $\mathbf{z}(\mathbf{c})$ , соответственно при этом угловая зависимость эффективных пьезокоэффициентов определяется следующими формулами.

При повороте вокруг оси  $x$  ( $\alpha$  — угол относительно оси  $y$  в плоскости  $(zy)$ )

$$d_{\text{eff}} = d_{36} \sin^2 \alpha - d_{25} \cos^2 \alpha.$$

При повороте вокруг оси  $z$  ( $\beta$  — угол поворота оси  $y$  в плоскости  $(xy)$ )

$$d_{\text{eff}} = d_{14} \sin^2 \alpha - d_{25} \cos^2 \alpha.$$

Амплитуда пьезоотклика пропорциональна квадрату коэффициента электромеханической связи

$$A \propto K^2, \quad (1)$$

а квадрат коэффициента электромеханической связи связан с пьезоэлектрическим коэффициентом  $d$ , диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  и упругим модулем  $C$  следующим соотношением:

$$K^2 = d^2 C / \epsilon_0 \epsilon, \quad (2)$$

где  $\epsilon_0 = 8.88 \cdot 10^{-12}$  F/m.

Таким образом, с точностью до коэффициентов  $C$  и  $\epsilon$  угловые зависимости амплитуды пьезоэлектрика на рис. 3, 4 должны определяться квадратом эффективного пьезоэлектрического коэффициента  $d_{\text{eff}}^2$ , что действительно выполняется.

Из анализа экспериментальных данных получаем следующие соотношения пьезоэлектрических коэффициентов:

$$d_{36} : d_{14} : d_{25} = 1.0 : 0.2 : 0.04. \quad (3)$$

Для количественной оценки значений пьезоэлектрических коэффициентов для кристалла DSSM было проведено сравнение величины пьезоотклика DSSM при направлении электрического поля вдоль оси  $\mathbf{c}(\mathbf{z})$  с величиной пьезоотклика  $\text{SiO}_2$  при направлении поля вдоль оси  $\mathbf{b}(\mathbf{y})$ . Образец кристаллического кварца представлял собой ориентированный по кристаллографическим осям параллелепипед, вырезанный из монокристалла кварца. Размеры образца  $4 \times 5 \times 4$  mm по осям  $\mathbf{a}(\mathbf{x})$ ,  $\mathbf{b}(\mathbf{y})$ ,  $\mathbf{c}(\mathbf{z})$  соответственно. В геометрии нашего эксперимента при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}(\mathbf{y})$  активны пьезоэлектрические коэффициенты  $d_{25}$  и  $d_{26}$ . Из экспериментальных данных получаем

$$(K^{\text{DSSM}} / K^{\text{SiO}_2})^2 = A_0^{\text{DSSM}} / A_0^{\text{SiO}_2} = 0.8.$$

Используя далее соотношение (2) и известные табличные значения пьезоэлектрических коэффициентов, упругого модуля и диэлектрической проницаемости кварца [4,5], а для DSSM — значение диэлектрической проницаемости из работы [3] и более или менее типичное значение модуля упругости для кристаллов

органических соединений [6], получаем величину пьезоэлектрического коэффициента для DSSM

$$d_{36} = 16 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}.$$

Соответственно для других пьезоэлектрических коэффициентов DSSM имеем

$$d_{14} = 3 \cdot 10^{-12} \text{ C/N},$$

$$d_{25} = 0.6 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}.$$

Табличное значение коэффициента электромеханической связи для кварца  $K = 0.141$  ( $K^2 = 0.02$ ).

Для DSSM при  $d_{36} = 16 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ ,  $C \approx 10^{10} \text{ N/m}^2$  и  $\epsilon \approx 18$  получаем  $K = 0.126$  ( $K^2 = 0.016$ ).

Таким образом, сделанные в работе оценки показывают, что по своей пьезоэлектрической активности кристаллы DSSM (дисеринсульфат моногидрат) сопоставимы с кристаллами кварца.

Авторы выражают благодарность В.В. Бахурину за синтезирование кристаллов дисеринсульфата моногидрата, Е.В. Балашовой и В.К. Ярмаркину за обсуждения.

## Список литературы

- [1] В.В. Леманов, С.Н. Попов, В.В. Бахурин, Н.В. Зайцева. ФТТ **43**, 1283 (2001).
- [2] Ю.И. Смолин, А.Е. Лапшин, И.А. Дроздова. ФТТ **44**, 1881 (2002).
- [3] В.К. Ярмаркин, С.Г. Шульман, В.В. Леманов. ФТТ **48**, 1482 (2006).
- [4] Дж. Най. Физические свойства кристаллов. Мир, М. (1967). 385 с.
- [5] Акустические кристаллы. Наука, М. (1982). 632 с.
- [6] М.А. Сучкова, Г.Г. Кессених, А.И. Кондратков, О.Ю. Сердобольская. ФТТ **29**, 2290 (1987).