

05

Упругие и пьезоэлектрические параметры кристаллов гистидинфосфита $L\text{-Hist} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$, полученные методом электромеханического резонанса

© Е.В. Балашова¹, Б.Б. Кричевцов¹, С.Н. Попов¹, П.Н. Брунков¹,
Г.А. Панкова², А.А. Золотарев³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: balashova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 3 августа 2017 г.

Монокристаллы L -гистидинфосфита ($L\text{-Hist} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$) выращены методом медленного охлаждения из водного раствора. Приводятся результаты элементного анализа, рентгенодифракционных исследований кристаллической структуры и габитуса полученных кристаллов. На пластинках с естественными гранями (010) проведены измерения упругих и пьезоэлектрических коэффициентов методом электромеханического резонанса для колебаний сжатия-растяжения в интервале температур 295–340 К. Получены значения коэффициентов упругой податливости s_{33} и s_{22} и соответствующих модулей Юнга, пьезокоэффициентов d_{23} и d_{22} , коэффициентов электромеханической связи, температурного коэффициента частоты резонанса. Проводится сравнение с другими кристаллами, представляющими собой соединения аминокислот с фосфористой или фосфорной кислотой.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.03.45581.17002

В настоящее время активно ведутся поиск и изучение новых кристаллов и пленочных структур на основе соединений белковых аминокислот с различными неорганическими и органическими кислотами и солями [1–3], обладающих высокими значениями нелинейно-оптических, пиро- и пьезоэлектрических коэффициентов. Интерес

к ним связан с необходимостью получения экологически чистых, дешевых и легких функциональных материалов для нелинейной оптики [1], разработки магнитоэлектрических устройств на основе феррит-пьезоэлектрических структур [4,5], датчиков давления и актюаторов, датчиков излучений, в том числе терагерцевого диапазона [6,7]. Отметим, что в терагерцевом диапазоне находятся частоты колебаний больших групп атомов, а также водородных связей многих органических веществ, что представляет интерес для биологии и медицины (белки, молекулы ДНК).

Большой интерес вызывает семейство кристаллов на основе белковой аминокислоты *L*-гистидин (*L*-Hist). Кристаллы этого семейства в настоящее время составляют одну из самых больших групп среди солей белковых аминокислот. Они не токсичны, легко растут из водных растворов, но не являются гидрофобными. Многие кристаллы этого семейства относятся к нецентросимметричным группам, допускающим присутствие пьезо- или сегнетоэлектричества, а также нелинейных оптических свойств. В частности, в кристаллах *L*-гистидинтетрафторбората (*L*-Hist · HBF₄) [8] были обнаружены значения нелинейных оптических коэффициентов, в 5 раз превышающие соответствующие значения для кристаллов KN₂PO₄.

Несмотря на большое количество кристаллов этого семейства, относящихся к нецентросимметричным группам, во многих из них, например в кристаллах гистидинфосфита *L*-Hist · H₃PO₃, не исследованы упругие и пьезоэлектрические свойства. В настоящей работе сообщается о синтезе монокристаллов соединения аминокислоты *L*-гистидин с фосфористой кислотой (*L*-Hist · H₃PO₃), приводятся результаты элементного анализа, рентгенодифракционных исследований кристаллической структуры, а также значения упругих и пьезоэлектрических коэффициентов, полученные методом электромеханического резонанса.

Кристаллическая структура гистидинфосфита (Hist · H₃PO₃), [C₆N₃O₂H₁₀]⁺ · [HPO₃H]⁻, описывается моноклинной группой симметрии *P*2₁ с параметрами элементарной ячейки $a = 8.497(7) \text{ \AA}$, $b = 11.999(10) \text{ \AA}$, $c = 4.967(3) \text{ \AA}$, $\beta = 104.15(6)^\circ$, $V = 491.0(7) \text{ \AA}^3$ ($Z = 2$) [9]. В настоящей работе кристаллы синтезировались методом медленного охлаждения из водного раствора при молярном соотношении гистидина и фосфористой кислоты 1 : 2 в отличие от работы [9], где кристаллы выращивались методом испарения при использовании соотношения компонентов 1 : 1. Элементный анализ полученных

нами кристаллов показал стехиометрическое (1:1) соотношение органических и неорганических компонентов. Выращенные кристаллы достигали размеров $\sim 3 \times 3 \times 6$ mm.

Рентгенодифракционные исследования монокристаллов гистидинфосфита (и/или их частей) на дифрактометре Oxford Diffraction Rigaku „Xcalibur“ подтвердили ранее описанную кристаллическую структуру [9] с моноклинной симметрией $P2_1$. Структура гистидинфосфита была решена прямыми методами и уточнена с использованием программы SHELX [10], встроенной в комплекс OLEX2 [11]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro [12] эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK. Позиции атомов водорода рассчитаны по алгоритмам, заложенным в программном комплексе SHELX.

На рис. 1 показаны фотография одного из кристаллов, габитус кристалла с обозначением всех натуральных граней и позиции основных рефлексов от граней (110) и (020), а также трехмерное изображение элементарной ячейки гистидинфосфита.

Как видно на рис. 1, b , органический (L -Hist) и неорганический (H_3PO_3) компоненты в виде тетраэдров образуют в структуре гистидинфосфита слои, параллельные плоскости (100). В отличие от кристаллических соединений других аминокислот с фосфористой кислотой, например бетаинфосфита и глицинфосфита [13,14], тетраэдры HPO_3 не связываются друг с другом и не образуют цепочек с водородными связями. Цепочки, параллельные оси второго порядка $Y(b)$, образуются за счет водородных связей $O-H \dots O$ и $N-H \dots O$ неорганической группы $[HPO_3H]^-$ и группы гистидина $[C_6N_3O_2H_{10}]^+$.

Для проведения исследований упругих, пьезоэлектрических и диэлектрических свойств кристаллов гистидинфосфита применялась методика электромеханического резонанса пластин. Использовались пластинки с натуральными гранями (010), к которым прикладывалось переменное электрическое напряжение $U_{\sim} \leq 1$ V так, что поле E было ориентировано вдоль оси второго порядка $Y(b)$. Исследовались колебания сжатия-растяжения по длине и по толщине пластинок. Измерения проводились на вытянутых параллельно оси Z пластинках Y -среза размером $1.25 \times 1.1 \times 3$ mm (№ 1) и $0.75 \times 0.75 \times 4.5$ mm (№ 2) вдоль кристаллографических осей X , Y и Z . Диэлектрические

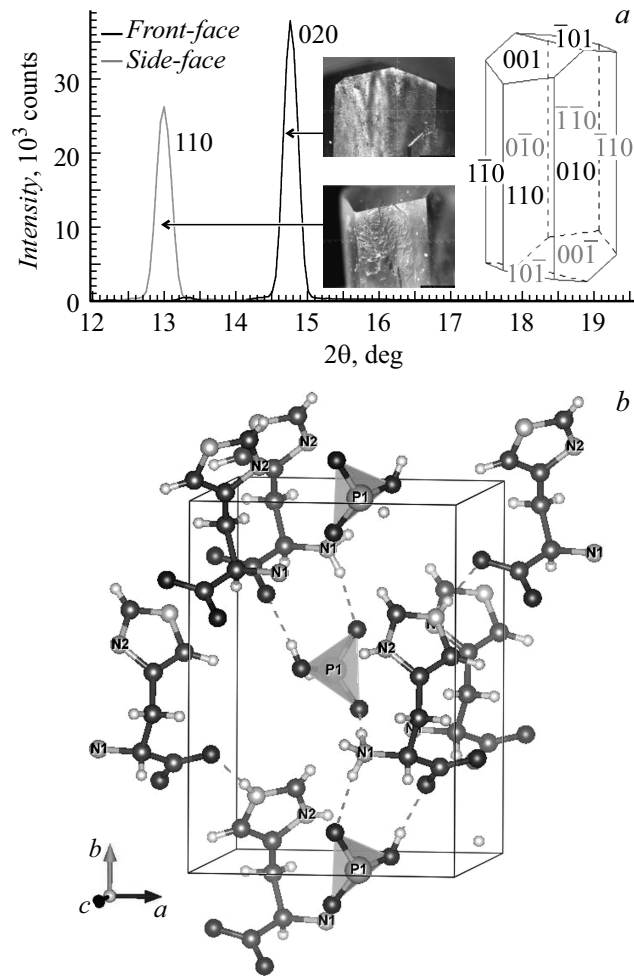


Рис. 1. *a* — фотографии кристалла *L*-Hist · H₃PO₃, габитус кристалла с обозначением всех натуральных граней и позиции основных рефлексов от граней (020) и (110) ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$), *b* — трехмерное изображение элементарной ячейки гистидинфосфита.

спектры емкости C и $\operatorname{tg} \delta$ в диапазоне частот 100 kHz–1 MHz и в интервале температур $T = 295\text{--}340$ К исследовались с помощью измерителя LCR E7-20, а в частотном интервале 100 kHz–2 MHz — измерителем LCR модели E4980A (Agilent Technologies). Для изучения пьезоэффекта методом интегрального пьезоотклика использовался импульсный спектрометр ядерного квадрупольного резонанса ИС-2. Ранее этот метод применялся для изучения кристаллов аминокислот и аминокислотных соединений [2]. К исследуемому кристаллу либо набору кристаллитов прикладывается радиоимпульс длительностью $4\ \mu\text{s}$ при несущей частоте 6–10 MHz. Пьезоэлектрический отклик регистрируется после окончания возбуждающего импульса в виде электрического сигнала на той же частоте. Описывая спад амплитуды сигнала экспоненциальной зависимостью, можно определить коэффициент затухания α упругих колебаний в образце.

На рис. 2, *a* показаны частотные зависимости емкости C и $\operatorname{tg} \delta$ в пластинке № 1 при различных температурах. Зависимости имеют резонансный характер. Впервые такое резонансное поведение емкости C было обнаружено в кристаллах кварца [15] и объяснялось проявлением электромеханического резонанса. Повышение температуры приводит к сдвигу резонансной частоты f_0 в область более низких частот, уменьшению аномалии емкости и уширению аномалии тангенса диэлектрических потерь.

На рис. 2, *b, c* показаны спектры действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости в пластинках № 1 и 2 при комнатной температуре. В пластинке № 1 резонанс связан с колебаниями сжатия-растяжения по толщине, так как его частота $f_0 \sim 610$ kHz не зависит от латеральных размеров кристалла и качества поперечных граней. В пластинке № 2 резонанс наблюдается на частоте $f \sim 330$ kHz. Его можно связать с продольными колебаниями по длине, поскольку толщина и ширина пластинки № 2 много меньше длины. В этой пластинке резонанс от продольных колебаний по толщине должен наблюдаться на частоте $f \sim 990$ kHz, однако он очень слаб из-за недостаточного совершенства естественных граней и возможного наложения третьей гармоники от продольных колебаний по длине.

Частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости (рис. 2) могут быть описаны известными

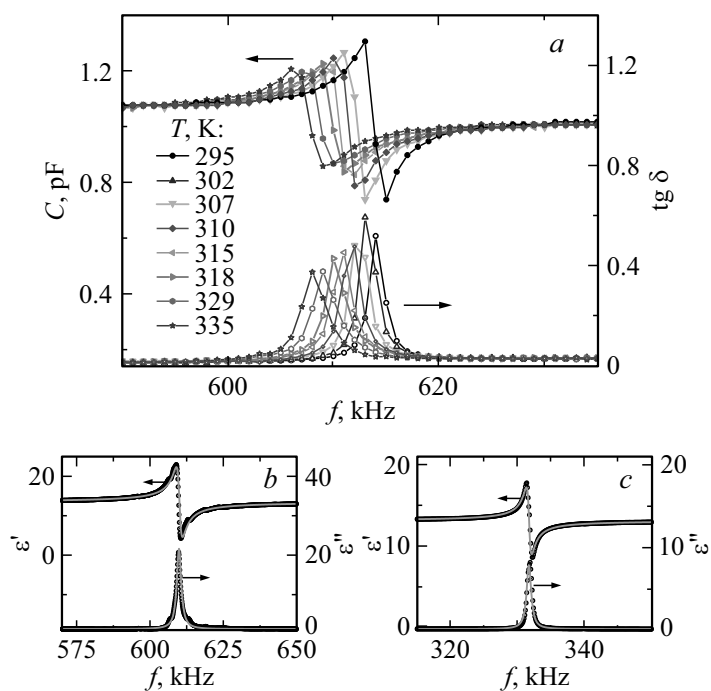


Рис. 2. *a* — частотные зависимости емкости C и $\text{tg } \delta$ в образце № 1 при различных температурах. Линии проведены для удобства восприятия, *b, c* — зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости в пластинках № 1 и 2 соответственно при комнатной температуре. Линии на частях *b* и *c* соответствуют расчетам (см. текст).

выражениями для диэлектрического резонанса с учетом потерь [16]

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon\omega_0^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \frac{\Delta\epsilon\omega_0^2\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \quad (2)$$

где $\Delta\epsilon = \epsilon^{\sigma} - \epsilon^S$ — разница между диэлектрическими проницаемостями механически свободного (ϵ^{σ}) и зажато ($\epsilon_{\infty} \equiv \epsilon^S$) кристалла,

Коэффициент электромеханической связи k_{2i} , упругая податливость s_{ii}^E , модуль Юнга Y_{ii}^E , пьезокоэффициент d_{2i} для различных типов колебаний пластинки Hist · H₃PO₃ Y-среза

Тип колебаний	$k_{2i}, \%$	$s_{ii}^E, 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$	$Y_{ii}^E, \text{ GPa}$	$d_{2i}, 10^{-12} \text{ C/N}$
Сжатия-растяжения по толщине	$k_{22} = 6.8$	$s_{22}^E = 34.6$	$Y_{22}^E = 2.9$	$d_{22} = 15$
Сжатия-растяжения по длине	$k_{23} = 3.8$	$s_{33}^E = 7$	$Y_{33}^E = 14$	$d_{23} = 3.64$

ω — круговая частота, $\omega_0 = 2\pi f_0$ — резонансная частота, γ — параметр затухания. С помощью выражений (1) и (2) были описаны все полученные диэлектрические спектры, что позволило определить параметры $\Delta\epsilon$, $\epsilon_\infty = 13.1 \pm 0.3$, ω_0 , γ . С использованием этих параметров были рассчитаны значения упругой податливости s_{33} и s_{22} , модуля Юнга Y_{ii}^E , пьезоэлектрических коэффициентов d_{23} и d_{22} , коэффициентов электромеханической связи k_{2i} , выражения для которых имеют вид [17]

$$\begin{aligned} s_{ii}^E &= (2lf_0)^{-2}\rho^{-1}, & Y_{ii}^E &= (s_{ii}^E)^{-1}, \\ d_{2i} &= (\Delta\epsilon\epsilon_0s_{ii}^E)^{1/2}, & k_{2i} &= d_{2i}(\epsilon_{22}^\sigma\epsilon_0s_{ii}^E)^{-1/2}, \end{aligned} \quad (3)$$

где i принимает значения 2 или 3, l — соответствующий размер пластинки вдоль оси i , ρ — плотность, ϵ_{22}^σ — диэлектрическая проницаемость свободного кристалла. Величины параметров приведены в таблице. Значения коэффициентов электромеханической связи k в кристаллах *L*-Hist · H₃PO₃ близки к значениям для кристаллов кварца. Такие же значения для продольных колебаний наблюдаются в кристаллах на основе соединения аминокислоты *L*-аргинин и фосфорной кислоты *L*-аргининфосфатмоногидрат [18]. Значения пьезокоэффициента d_{23} в *L*-Hist · H₃PO₃ и *L*-аргининфосфатмоногидрате близки, однако пьезокоэффициент d_{22} в *L*-Hist · H₃PO₃ примерно в 3 раза выше.

На рис. 3 для образца № 1 представлены температурные зависимости резонансной частоты f_0 , а также коэффициента затухания α , полученного методом электромеханического резонанса на частоте $\sim 600 \text{ kHz}$ и интегрального пьезоотклика на частоте 10 MHz . Резонансная частота уменьшается с повышением температуры, что

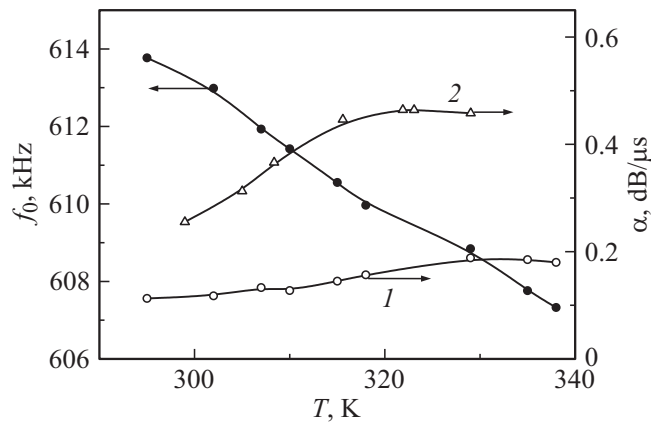


Рис. 3. Температурные зависимости резонансной частоты и коэффициента затухания α , полученного методом электромеханического резонанса (1) и методом интегрального пьезоотклика (2), для образца № 1.

свидетельствует об увеличении податливости кристалла вследствие ангармонизма решетке.

Относительное изменение частоты резонанса с температурой позволяет оценить величину температурного коэффициента скорости $(\Delta f/f)/T \cong -2.9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ продольных волн вдоль оси Y . Это значение близко к значениям для продольных волн в кристаллах, представляющих собой соединения аминокислот глицина и метилированного глицина (бетаина) с фосфористой, фосфорной и мышьяковой кислотами [19–23]. Сравнивая абсолютные значения скорости продольных волн или упругой податливости в кристаллах на основе глицина и бетаина, можно сделать вывод, что наименьшая скорость (или наибольшие значения упругой податливости) соответствует продольным колебаниям вдоль цепочек, образованных неорганическими тетраэдрами, соединенными водородными связями. Так, в бетаинфосфате значение упругой податливости достигает величины $s_{22} \cong 16 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ [23]. В кристаллах гистидинфосфита значение s_{22} еще примерно в 2 раза выше, что, возможно, обусловлено включением в цепочки с водородными связями как неорганических тетраэдров, так и органического компонента кристалла — аминокислоты гистидин, которая в отличие

от глицина и бетаина имеет в своем составе циклическую группу — имидазольный цикл.

Коэффициент затухания в кристаллах гистидинфосфита α на частотах ~ 600 kHz и 10 MHz растет с температурой (рис. 3). Увеличение затухания может быть вызвано релаксационным механизмом, связанным с вращением группы NH_3 в молекуле гистидина. Аналогичное поведение затухания наблюдалось в ряде аминокислот и их соединений [2].

В заключение отметим, что относительно высокие значения коэффициентов электромеханической связи, пьезокоэффициента и малая скорость для продольных колебаний вдоль оси второго порядка в $L\text{-Hist} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ могут быть полезны для возбуждения упругих волн в средах с малым акустическим импедансом, например в акустооптическом материале парателлурите либо в углеродных соединениях с вандер-ваальсовскими связями.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 16-02-00399). Диэлектрические измерения осуществлены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе). Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

Список литературы

- [1] Fleck M., Petrosyan A.M. Salts of amino acids. Crystallization, structure and properties. Springer International Publ. (Switzerland), 2014. 573 p.
- [2] Леманов В.В., Попов С.Н., Панкова Г.А. // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 10. С. 1840–1846.
- [3] Балашова Е.В., Кричевцов Б.Б., Зайцева Н.В., Панкова Г.А., Свиначев Ф.Б. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 22. С. 46–55.
- [4] Филиппов Д.А., Фирсова Т.О., Лалетин В.М., Поддубная Н.Н. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 6. С. 72–77.
- [5] Лалетин В.М., Филиппов Д.А., Фирсова Т.О. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 6. С. 11–18.
- [6] Bowen C.R., Topolov V.Yu., Kim H.A. Modern piezoelectric energy-harvesting materials. Springer Ser. in Materials Science. Springer International Publ. (Switzerland), 2016. V. 238. 152 p.
- [7] Bosshard Ch., Hulliger J., Florsheimer M., Gunter P. Organic nonlinear optical materials. Ser.: Advances in Nonlinear Optics. CRC Press, Gordon and Breach Publ., 2001. 256 p.

- [8] Marcy H.O., Rosker M.J., Warren L.F., Cunningham P.H., Thomas C.A., DeLoach L.A., Velsko S.P., Ebberts C.A., Liao J.-H., Kanatzidis M.G. // *Opt. Lett.* 1995. V. 20. P. 252–254.
- [9] Averbuch-Pouchot M.T. // *Z. Krist.* 1993. V. 207. P. 111–120.
- [10] Sheldrick G.M. // *Acta Cryst. C.* 2015. V. 71. P. 3–8.
- [11] Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339–341.
- [12] CrysAlisPro. Agilent Technologies. Version 1.171.36.20 (release 27-06-2012).
- [13] Hasebe K., Tsuchiya S., Kawamura Y., Asahi T. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2001. V. 70. P. 3300–3305.
- [14] Averbuch-Pouchot M.T. // *Acta Cryst. C.* 1993. V. 49. P. 815–818.
- [15] Cady W. // *J. Opt. Soc. Am.* 1925. V. 10. P. 475–489.
- [16] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, Физматлит, 1995. 301 с.
- [17] Мэзон В. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. М.: ИЛ, 1952. 447 с.
- [18] Сильвестрова И.М., Набахтиани Г.Н., Козин В.Б., Кузнецов В.А., Писаревский Ю.В. // *Кристаллография.* 1992. Т. 37. С. 1535–1541.
- [19] Balashova E.V., Lemanov V.V. // *Ferroelectrics.* 2011. V. 412. P. 59–73.
- [20] Балашова Е.В., Леманов В.В., Панкова Г.А. // *ФТТ.* 2005. Т. 47. В. 1. С. 176–183.
- [21] Balashova E.V., Lemanov V.V. // *Ferroelectrics.* 2003. V. 285. P. 179–205.
- [22] Балашова Е.В., Леманов В.В., Панкова Г.А. // *ФТТ.* 2001. Т. 43. В. 7. С. 1275–1282.
- [23] Maeda M. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1988. V. 57. P. 2162–2167; P. 3059–3063.