

Исследование пироэлектрического эффекта в легированных неполярных кристаллах глицина

© Г.Ю. Сотникова,¹ П.С. Зеленовский,² А.Д. Ушаков,² Г.А. Гаврилов,¹ В.Я. Шур,² А.Л. Холкин²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет,
620000 Екатеринбург, Россия

e-mail: kholkin@urfu.ru

Поступило в Редакцию 22 октября 2022 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2023 г.

Принято к публикации 28 февраля 2023 г.

Локальное нарушение симметрии centrosymmetric молекулярных кристаллов за счет легирования наделяет их пьезоэлектрическими и пироэлектрическими свойствами. Измерены температурные зависимости пироэлектрических и пьезоэлектрических коэффициентов в кристаллах α -глицина, легированных *L*-треонином, а также *L*-треонином и *L*-аланином совместно. Проведен анализ первичного и вторичного пироэлектрических эффектов, и предложена модель примесных комплексов, связанных с наблюдаемыми эффектами.

Ключевые слова: пироэлектричество, α -глицин, легированные молекулярные кристаллы.

DOI: 10.21883/JTF.2023.05.55469.214-22

Введение

Пироэлектрический эффект, заключающийся в изменении спонтанной поляризации кристалла при однородном изменении его температуры [1], активно применяется в различных устройствах для регистрации электромагнитного излучения в широком диапазоне частот и интенсивностей, детекторах теплового излучения, пирометрах, тепловизорах, а также является одним из основных принципов получения электрической энергии из тепла в устройствах сбора энергии (energy harvesting) [2–6]. Этот эффект наблюдается во многих полярных органических и неорганических кристаллах (преимущественно сегнетоэлектрических), полимерах и биоматериалах [7].

Пироэлектрический эффект, измеряемый в экспериментах, представляет собой комбинацию двух вкладов. С одной стороны, изменение температуры кристалла приводит к перераспределению дипольных моментов в кристаллической ячейке и, следовательно, появлению на поверхности электрических зарядов. Это первичный пироэлектрический эффект. С другой стороны, в результате нагрева кристалл деформируется, и происходит перераспределение зарядов за счет пьезоэлектрического эффекта. Это вторичный пироэлектрический эффект [8]. В некоторых случаях, связанных с неоднородным нагревом материала, можно также говорить о третичном эффекте, однако он пренебрежимо мал по сравнению с первичным и вторичным эффектами [9]. Поскольку относительный вклад этих эффектов определяется свойствами материала, их отдельный анализ может дать важную информацию о природе пироэлектричества. В то время

как вторичный пироэлектрический коэффициент может быть вычислен с помощью коэффициентов теплового расширения, упругой деформации и пьезоэлектрических коэффициентов [8], прямые измерения первичного эффекта сопряжены с большими экспериментальными трудностями, и потому такие исследования достаточно редки [10–13].

Экспериментальное разделение первичного и вторичного пироэлектрических эффектов особенно важно для смешанных молекулярных кристаллов, в которых внедрение различных примесей может по-разному индуцировать пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства [14]. Например, легирование триглицинсульфата (ТГС) другими аминокислотами существенно изменяет его электрические, пироэлектрические и электро-механические свойства [15–17]. Таким образом, молекулярное легирование может быть перспективным методом контроля функциональных свойств молекулярных и биоорганических материалов, тогда как детальное изучение этого процесса является актуальной темой современных исследований [14,18,19]. С микроскопической точки зрения, поляризация в смешанных кристаллах может возникать либо за счет собственных дипольных моментов легирующих примесей, либо за счет асимметричных нарушений кристаллической решетки основного материала, вызываемых внедрением примесей [14]. Эти механизмы действуют в смешанных кристаллах одновременно, и оценка их относительных вкладов представляет собой сложную задачу. Однако эти механизмы тесно связаны с первичным и вторичным пироэлектрическими эффектами, поэтому их разделение может дать важную

информацию о взаимодействии между примесями и основным кристаллом.

В настоящей работе исследована природа пироэлектрического эффекта в кристаллах α -глицина, легированных только треонином, или совместно легированных треонином и аланином. Для кристаллов глицина аланин является наиболее эффективной примесью типа замещения, поскольку их молекулы имеют сходную структуру, однако молекула аланина больше молекулы глицина, поэтому при ее внедрении в кристаллическую решетку возникает локальное поле механических напряжений [20]. Молекула треонина, в свою очередь, несколько крупнее молекулы аланина и содержит дополнительную полярную группу, что позволяет более детально изучить и разделить вклады механических напряжений и дипольных моментов, вносимых примесями, в индуцированную поляризацию кристаллов α -глицина. В настоящей работе проведены измерения температурных зависимостей пироэлектрических и пьезоэлектрических коэффициентов, проанализированы первичный и вторичный пироэлектрические эффекты в этих кристаллах и предложена микроскопическая модель примесных комплексов, обуславливающих наблюдаемые эффекты.

1. Материалы и методы

Кристаллы α -глицина (пространственная группа $P2_1/n$), легированные молекулами треонина (Gly-Thr), были получены в результате медленного испарения при температуре 23°C водного раствора глицина (Alfa Aesar, 99.5%) в присутствии 0.5 wt.% *L*-треонина (T-Fisher Scientific, 99.0%). Кристаллы глицина с двойным легированием аланином и треонином (Gly-Ala+Thr) были получены аналогичным методом, но с добавлением в водный раствор дополнительно 0.5 wt.% *L*-аланина (Sigma, $\geq 98\%$). Никаких затравок в раствор не добавлялось. Предварительной обработки материалов не проводилось. Выращенные кристаллы имели хорошо ограниченную форму с плоской поверхностью, ориентированной перпендикулярно кристаллографической оси (010) [21]. Измерения спектров комбинационного рассеяния света на полученных кристаллах (данные не приводятся) показали, что столь малая доля примесей не влияет на фазовый состав образующихся кристаллов.

Пироэлектрические измерения проводились методом модуляции лазерного излучения (Laser-Intensity Modulation Method, LIMM) [22]. Исследованные кристаллы помещались в свободном состоянии на тефлоновое кольцо, чтобы исключить возможные механические деформации, и освещались одновременно двумя лазерами (рис. 1): *I* — видимое лазерное излучение с длиной волны 635 nm и регулируемой мощностью до 120 mW создавалось полупроводниковым лазерным модулем STLL-MM-635-120-S3 (Stronglaser, Россия) и модулировалось при помощи внешнего генератора импульсов с частотой 0.5 Hz для создания гармонического

теплого воздействия, необходимого для пироэлектрических измерений; 2 — инфракрасное (ИК) лазерное излучение с длиной волны 960 nm и регулируемой мощностью до 10 W создавалось высокомоощным лазером LATUS (ATC-Semiconductor Devices, Россия) и использовалось для нагрева образца до требуемой „рабочей“ температуры (вплоть до 150°C). Температура образца определялась бесконтактно при помощи ИК-фотодиода PD42S (IoffeLED Ltd, Россия) с временным разрешением 2 ms и точностью 0.1°C . Площадь, на которой производилось измерение, составляла около 3 mm^2 . Комбинация бесконтактного нагрева образца и бесконтактного измерения температуры позволяет осуществлять пироэлектрические измерения как объемных образцов, так и тонких пленок с точностью, существенно превосходящей традиционные методы [22].

Следует отметить, что для определения величины и знака пироэлектрического коэффициента образца использовались различные типы модуляции его температуры. Такой подход основан на базовых принципах теории информационно-измерительных систем, где для определения параметров динамической системы в частотной области используется воздействие в виде гармонических сигналов различной частоты, а для анализа ее поведения во временной области — ступенчатая функция [22].

Для регистрации пироэлектрического тока, $I_{\text{пир}}$, на верхнюю и нижнюю поверхности образца наносились металлические электроды с тонким слоем поглощающего материала, увеличивающего поглощение нагревающего ИК лазерного излучения. Пироэлектрический ток измерялся с помощью усилителя напряжения с коэффициентом преобразования $K_U = 100$ и входным сопротивлением 10 М Ω . Таким образом, преобразование тока в напряжение производилось с помощью коэффициента преобразования $K_I = 10^9\text{ V/A}$ ($U_{\text{пир}} = K_I I_{\text{пир}}$). Ошибка измерения составляла 0.3–3 pA. В режиме гармонического лазерного воздействия пироэлектрический коэффициент, p , определялся по формуле

$$p = \frac{I_{\text{пир}}}{A dT/dt} = \frac{\Delta U_{\text{пир}}}{AK_I \Delta T 2\pi f}, \quad (1)$$

где A — площадь электродов (около 20 mm^2), $\Delta U_{\text{пир}}$ и ΔT — амплитуда пироэлектрического сигнала и изменение температуры образца соответственно, f — модулирующая частота. В случае же ступенчатого лазерного воздействия знак и величина пирокоэффициента вычислялись в соответствии с (1) исходя из прямых непрерывных измерений динамики изменения пироотклика $\Delta U_{\text{пир}}(t)$ и температуры образца $T(t)$ с последующим вычислением ее производной.

Пьезоэлектрические измерения проводились с помощью однолучевого интерферометра Майкельсона–Морли [10,23–25], оборудованного селективным усилителем SR830 (Stanford Research Systems Inc., Sunnyvale, CA, США). Система обратной связи, состоящая из пьезоактюатора P-841.01 и пьезоконтроллера E-709.SRG

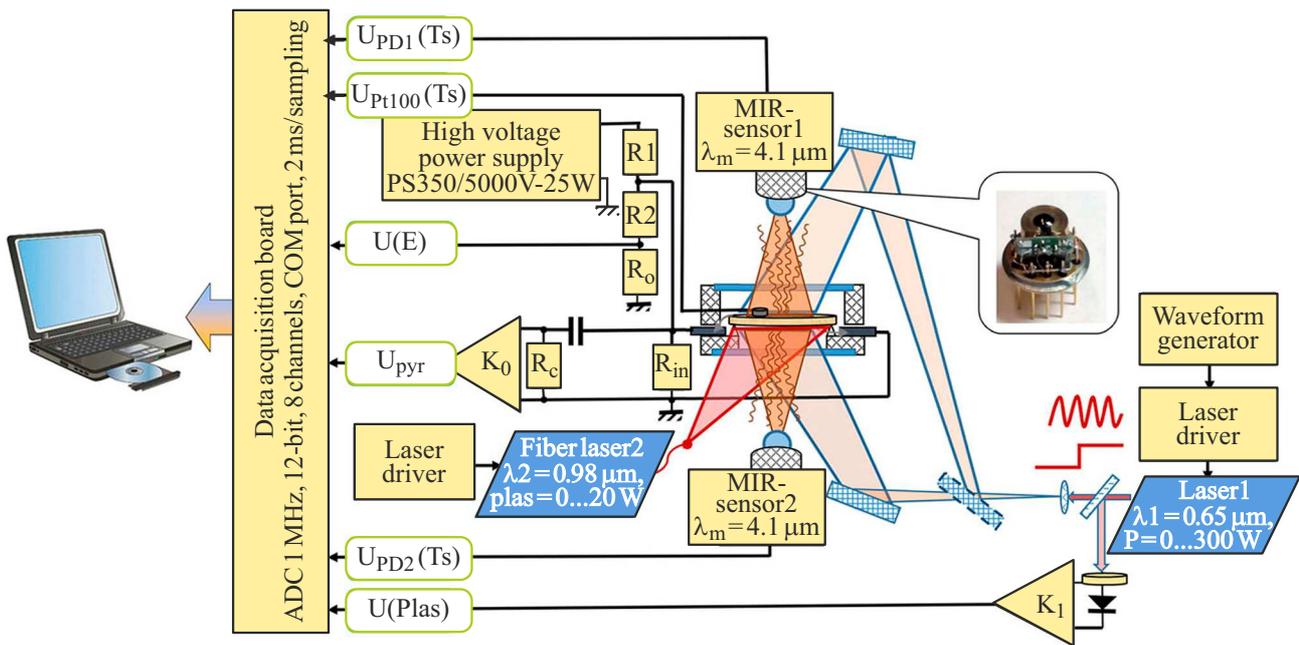


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для пироэлектрических измерений.

(Physik Instrumente, Karlsruhe, Germany), использовалась для стабилизации рабочей точки и длины оптического пути. Для измерений пьезоотклика при различных температурах использовался нагревательный столик с титановым слоем в качестве нагревательного элемента, закрепленный между двумя медными пластинами размером $30 \times 30 \times 1.5$ mm. Для стабилизации температуры использовалась система, состоящая из температурного сенсора Pt100 (Heraeus Nexensos, Kleinostheim, Германия), программного модуля MB110 (Owen, Москва, Россия) и программируемого источника питания ZUP60-3.5 (TDK-Lambda Corporation, Токио, Япония). Нагревательный столик был установлен на политетрафторэтиленовую основу, термически изолированную от остальной системы с помощью полиуретановой пены. Измерения проводились при амплитуде возбуждающего сигнала 50–150 V и частоте 6–8 kHz, достаточно высокой для исключения влияния посторонних механических резонансов и электромагнитных шумов. Производилось минимум три измерения амплитуды смещения, после чего результаты усреднялись.

2. Результаты и обсуждение

При включении модулирующего лазерного излучения все исследованные кристаллы быстро нагревались до температуры около 70°C , после чего достигалось состояние равновесия с окружающей средой (рис. 2, a). Облучение ИК лазером позволяет нагреть образец до требуемой температуры, тогда как модулирующий лазер используется для пироэлектрических измерений. В момент включения ИК лазера температура образца

экспоненциально увеличивается, что приводит к скачку пироэлектрического тока (рис. 2, a). Пироток I_{pyr} пропорционален производной от температуры образца, состоящей из вклада ИК нагрева и периодического вклада модулирующего лазера. По достижении рабочей температуры I_{pyr} осциллирует в фазе с интенсивностью модулирующего лазера, но со смещением фазы на $\pi/2$ относительно температуры образца, поскольку она пропорциональна производной от температуры по времени (рис. 2, b). Для кристалла Gly-Thr после включения ИК лазера наблюдается скачкообразное увеличение I_{pyr} (рис. 2, a), что свидетельствует о положительном знаке пироэлектрического коэффициента, но отличается от ранее опубликованных данных [14]. Это различие может быть связано с тем, что модуляционная методика, использованная в работе [14], не позволяет достоверно определять знак коэффициента, в то время как абсолютные значения коэффициентов согласуются между собой.

После скачкообразного усиления пиротока, связанного с включением ИК лазера, начинается постепенная релаксация I_{pyr} (рис. 2, a). Аппроксимация этого процесса с помощью *erf*-функции, как предложено в работе [10] (оранжевая линия (в онлайн версии) на рис. 2, a), позволила определить эффективную толщину пироэлектрического слоя δ , которая составила 1.6 и 0.86 см для кристаллов Gly-Thr и Gly-Ala+Thr соответственно. Эти величины значительно больше, чем действительная толщина кристаллов (менее $500 \mu\text{m}$), поэтому можно заключить, что измеряемый пироэлектрический отклик имеет объемную природу, и, следовательно, включает в себя как вклад от полярных примесных молекул, так и от возмущений кристаллической решетки [14].

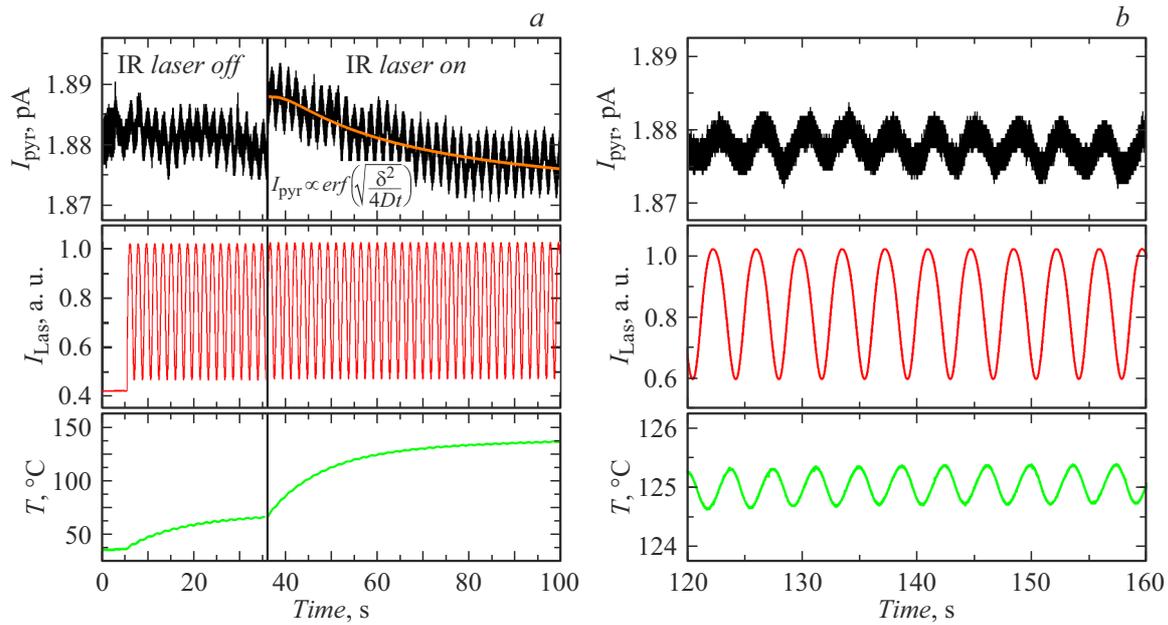


Рис. 2. *a* — временные зависимости пироэлектрического тока (черная линия), интенсивности модулирующего лазерного излучения (красная линия (в онлайн версии)) и температуры образца (зеленая линия (в онлайн версии)) для кристалла Gly-Thr. Оранжевая линия (в онлайн версии) представляет собой аппроксимацию релаксирующей части кривой I_{pyr} после включения ИК лазера. Вставка показывает функцию, использованную для аппроксимации экспериментальных данных. *b* — временные изменения пироэлектрического тока I_{pyr} в равновесном состоянии, интенсивности модулирующего лазерного излучения и температуры образца при рабочей температуре 125°C.

Во всем исследованном диапазоне температур величины пироэлектрических коэффициентов p_{tot} , полученные в кристалле Gly-Thr, имеют положительный знак, тогда как абсолютные значения этих коэффициентов в два раза больше (рис. 3, *a*), чем сообщалось ранее [14]. Эта разница может быть связана с различной степенью легирования образцов. Кристаллы, исследованные в работе [14], имели концентрацию Thr около 5 wt.%, тогда как в настоящей работе использовались кристаллы с концентрацией Thr около 0.5 wt.%. Ранее сообщалось об уменьшении диэлектрической проницаемости с ростом концентрации примесей в кристаллах триглицинсульфата, легированных Ala [26]. Нелинейная природа диэлектрического отклика была связана с разупорядочением дипольных моментов молекул глицина и диполь-дипольным взаимодействием между молекулами Gly и Ala, зависящим от концентрации примеси [26]. Аналогичный механизм имеет место и в случае полярных свойств легированных кристаллов α -глицина [14].

Величины p_{tot} , полученные в кристаллах Gly-Ala+Thr, также положительны во всем диапазоне температур, но они в два раза меньше, чем в Gly-Thr, и слабее зависят от температуры (рис. 3, *c*).

Ранее было показано [14,20], что небольшие молекулы Ala вызывают слабую деформацию кристаллической решетки глицина вокруг молекулы Ala, и потому пироэлектрический эффект в таких кристаллах обусловлен преимущественно дипольными моментами примеси. В то же время более крупные молекулы Thr приводят к

существенным асимметричным смещениям окружающих молекул глицина, а также содержат дополнительную полярную группу OH. Поэтому пироэлектрический эффект в таких кристаллах будет состоять из вкладов как примесных дипольных моментов, так и дипольных моментов, образованных локальным нарушением симметрии исходной кристаллической решетки глицина. Для количественной оценки этих вкладов мы вычислили пироэлектрические коэффициенты, связанные с первичным и вторичным пироэлектрическими эффектами.

Вклад вторичного эффекта можно оценить на основе измерений пьезоэлектрического отклика кристаллов. Нелинейные температурные зависимости пьезоэлектрического коэффициента d_{22} для кристаллов Gly-Thr и Gly-Ala+Thr представлены на рис. 3, *b, d*. Оба кристалла показывают слабый, но заметный пьезоэлектрический отклик, причем коэффициент d_{22} в кристалле Gly-Ala+Thr (0.01–0.03 pm/V) в 2–3 раза меньше, чем в кристалле Gly-Thr (0.06–0.2 pm/V). Эта разница аналогична той, что наблюдается для пироэлектрических коэффициентов. Никакого гистерезиса в циклах нагрева-охлаждения не наблюдалось (рис. 3, *b, d*).

Вторичный пироэлектрический коэффициент $p_{sec} = d_{22}\gamma_2 Y_2$, где $\gamma_2 = 7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ — коэффициент теплового расширения (определен из данных в работе [27]) и $Y_2 = 26 \text{ GPa}$ — модуль Юнга в направлении (010) [28]. Полученные температурные зависимости p_{sec} для обоих кристаллов представлены на рис. 3, *a, c*. Разница между полным и вторичным

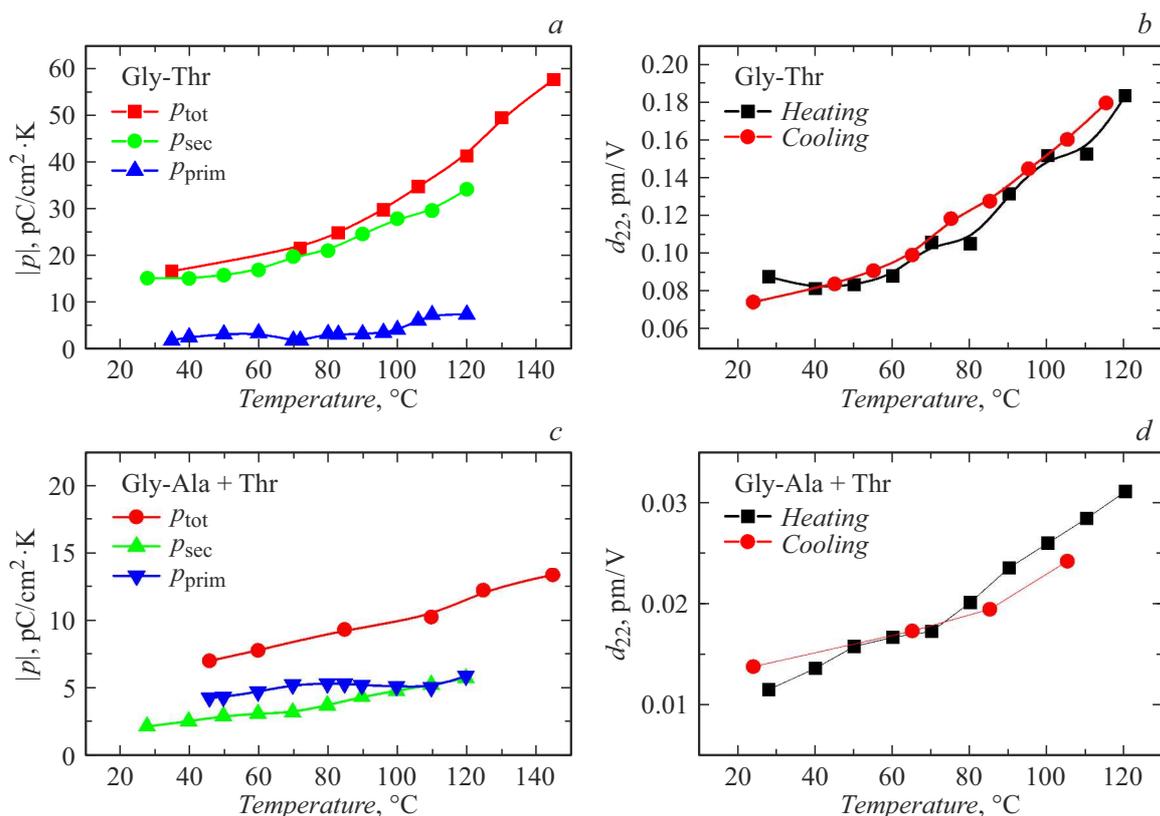


Рис. 3. Температурные зависимости пирозлектрического (a, c), p , и пьезоэлектрического (b, d), d_{22} , коэффициентов в кристаллах α -глицина (a, b) Gly-Thr и (c, d) Gly-Ala+Thr.

пирокоэффициентами показывает вклад первичного пирозлектрического коэффициента, p_{prim} , возникающего за счет спонтанной поляризации и, следовательно, ориентации дипольных моментов примесных молекул. Для кристалла Gly-Thr значения p_{prim} малы, тогда как вклад p_{sec} в полный пирокоэффициент p_{tot} достигает 80–90%. Такое соотношение вкладов отличается от того, что наблюдалось ранее в кристаллах α -глицина с модифицированными поверхностными слоями, где вклад вторичного пирозлектрического эффекта составлял менее 14% [10]. Более высокий вклад коэффициента p_{sec} также не совпадает с высказанным в работе [14] предположением о том, что молекулы Thr оказывают одинаковые вклады в первичный и вторичный пирозлектрические эффекты. По-видимому, для кристаллов с высоким уровнем легирования вклад искаженной кристаллической решетки превышает вклад от дипольных моментов примесей.

В то же время в кристаллах Gly-Ala+Thr величины p_{sec} заметно меньше, чем в кристаллах Gly-Thr, и близки к p_{prim} , что свидетельствует о неаддитивном влиянии двойного легирования на искажения кристаллической решетки, эффект от которых становится соизмеримым с вкладом дипольных моментов примесных молекул. Механизм такого влияния еще предстоит изучить.

Для получения количественной оценки влияния легирования на кристаллическую решетку были определены энергии взаимодействия между молекулами в кристаллической решетке чистого α -глицина и в решетках с легированием, где некоторые молекулы глицина заменены Ala и Thr. Расчеты проводились при помощи эмпирического парного потенциала UNI [29–31] в программе CCDC Mercury 2022.2.0 [32]. Для идеальной кристаллической решетки α -глицина типичные энергии взаимодействия между соседними молекулами Gly варьируются от -6 до -14 kJ/mol. Наиболее сильное взаимодействие с энергией около -40 kJ/mol наблюдается между зеркально инвертированными молекулами, образующими бислои. Отрицательный знак энергии соответствует притяжению между молекулами глицина, что стабилизирует кристаллическую решетку.

При анализе влияния двойного легирования на кристаллическую решетку нужно рассмотреть две ситуации: (1) слабое легирование и (2) сильное легирование. В случае слабого легирования молекулы Ala и Thr занимают узлы решетки, расположенные далеко друг от друга, и не взаимодействуют друг с другом, тогда как в случае сильного легирования, высокая концентрация примесей неизбежно ведет к сближению молекул Ala и Thr и образованию примесных комплексов с различной относительной ориентацией боковых ветвей

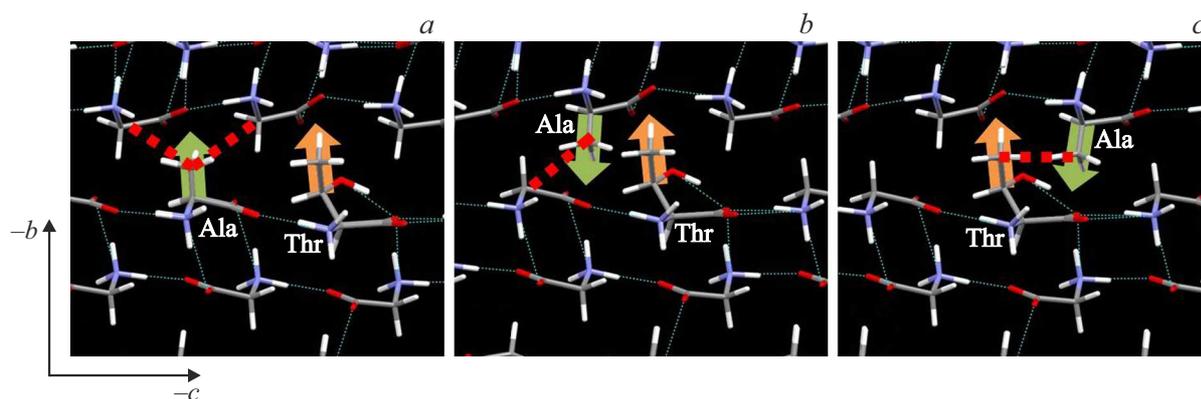


Рис. 4. Три возможные конфигурации примесного комплекса Ala-Thr в решетке α -глицина. Зеленые и оранжевые стрелки (в онлайн версии) указывают направления дипольных моментов боковых ветвей; толстые красные пунктирные линии (в онлайн версии) показывают направления наибольшего отталкивающего взаимодействия между молекулами.

молекул. Однако заметное диполь-дипольное взаимодействие между примесными молекулами может приводить к образованию аналогичных комплексов в растворе, которые впоследствии встраиваются в кристалл глицина либо в исходном виде, либо в измененном.

Известно, что взаимодействия боковых ветвей примесных аминокислот оказывают существенное влияние на индуцированную поляризацию [14]. Можно рассмотреть три различных примесных комплекса (рис. 4): (1) молекулы Ala и Thr находятся в одном кристаллографическом слое, и их дипольные моменты сонаправлены (рис. 4, *a*); (2) молекулы Ala и Thr находятся в узлах решетки в соседних кристаллографических слоях, и их дипольные моменты направлены в противоположные стороны (рис. 4, *b*); (3) конфигурация аналогична (2), но группа OH молекулы Thr дополнительно взаимодействует с группой CH_3 молекулы Ala (рис. 4, *c*).

В первом случае (рис. 4, *a*) взаимодействие между Ala и молекулами Gly достигает 80 kJ/mol (красные пунктирные линии (в онлайн версии)), что указывает на то, что в такой конфигурации Ala вызывает сильные механические напряжения в кристаллической решетке глицина. В то же время энергия взаимодействия между Ala и Thr мала, около -23 kJ/mol , что, вероятно, позволяет стабилизировать комплекс. Энергия взаимодействия между Ala и Thr во втором примесном комплексе составляет 9.5 kJ/mol при взаимодействии Ala-Gly до 47 kJ/mol (рис. 4, *b*). Эта конфигурация, по-видимому, менее стабильна, чем первая. В третьем примесном комплексе (рис. 4, *c*) энергия отталкивающего взаимодействия между Ala и Thr достигает 146 kJ/mol , что также указывает на нестабильность комплекса.

Таким образом, первая конфигурация примесного комплекса наиболее стабильна в кристаллах глицина с двойным легированием. Поскольку, как показано выше, в кристаллах с двойным легированием вторичный пирозлектрический коэффициент заметно меньше, чем в кристаллах Gly-Thr, неаддитивное влияние двойного легирования на искажения кристаллической решетки мо-

жет быть связано с наличием сильного взаимодействия между примесными молекулами в такой конфигурации. Второй и третий типы примесных комплексов также возможны в реальных кристаллах. Однако механизмы их стабилизации еще предстоит выяснить.

Заключение

В работе исследованы пирозлектрические и пьезоэлектрические свойства centrosymmetric кристаллов α -глицина, легированных молекулами треонина и кристаллов с двойным легированием треонином и аланином. Разделение первичного и вторичного пирозлектрических эффектов показало, что в кристаллах с одиночным легированием пирозлектрические свойства в основном связаны с искажениями кристаллической решетки, тогда как для кристаллов с двойным легированием наблюдается баланс между искажениями решетки и взаимодействием примесей. Анализ энергии взаимодействия между примесными атомами и кристаллической решеткой позволил определить наиболее стабильную конфигурацию примесного кластера в кристаллах с двойным легированием. Эта конфигурация согласуется с наблюдаемым меньшим значением вторичного пирозлектрического коэффициента, по сравнению с кристаллами Gly-Thr, однако механизм неаддитивного влияния на искажения кристаллической решетки еще предстоит выяснить. Полученные результаты расширяют понимание природы возникновения полярных свойств в легированных centrosymmetric молекулярных кристаллах.

Благодарности

Авторы благодарят Ш. Дишон и И. Любомирского за предоставленные для исследования кристаллы.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и МОСТ (грант № 19-52-06004), а также Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание FEUZ-2023-0017 и 0040-2019-0019). В работе использовано оборудование Уральского центра коллективного пользования „Современные нанотехнологии“ Уральского федерального университета (рег. номер 2968), поддержанного Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-677).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Дж. Най. *Физические свойства кристаллов* (Мир, М., 1967)
- [2] S.B. Lang. *Phys. Today*, **58** (8), 31 (2005). DOI: 10.1063/1.2062916
- [3] I. Lubomirsky, O. Stafudd. *Rev. Sci. Instrum.*, **83**, 051101 (2012). DOI: 10.1063/1.4709621
- [4] A. Thakre, A. Kumar, H.-C. Song, D.-Y. Jeong, J. Ryu. *Sensors*, **19**, 2170 (2019). DOI: 10.3390/s19092170
- [5] S. Korkmaz, I.A. Kariper. *Nano Energy*, **84**, 105888 (2021). DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.105888
- [6] H. Ryu, S.-W. Kim. *Small*, **17**, 1903469 (2021). DOI: 10.1002/sml.201903469
- [7] H. He, X. Lu, E. Hanc, C. Chen, H. Zhang, L. Lu. *J. Mater. Chem. C*, **8**, 1494 (2020). DOI: 10.1039/c9tc05222d
- [8] A.S. Bhalla, R.E. Newnham. *Phys. Status Solidi A*, **58**, K19–K24 (1980). DOI: 10.1002/pssa.2210580146
- [9] W. Xusheng. *Ferroelectr. Lett. Sect.*, **12**, 115 (1991). DOI: 10.1080/07315179108201147
- [10] S. Dishon, A. Ushakov, A. Nuraeva, D. Ehre, M. Lahav, V. Shur, A. Kholkin, I. Lubomirsky. *Materials*, **13**, 4663 (2020). DOI: 10.3390/ma13204663
- [11] K.L. Acosta, S. Srivastava, W.K. Wilkie, D.J. Inman. *Compos. B Eng.*, **177**, 107275 (2019). DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107275
- [12] C.-P. Ye, T. Tamagawa, D.L. Polla. *J. Appl. Phys.*, **70**, 5538 (1991). DOI: 10.1063/1.350212
- [13] G. Velarde, S. Pandya, L. Zhang, D. Garcia, E. Lupi, R. Gao, J.D. Wilbur, C. Dames, L.W. Martin. *ACS Appl. Mater. Interf.*, **11**, 35146 (2019). DOI: 10.1021/acsami.9b12191
- [14] E. Meirzadeh, I. Azuri, Y. Qi, D. Ehre, A.M. Rappe, M. Lahav, L. Kronik, I. Lubomirsky. *Nature Commun.*, **7**, 13351 (2016). DOI: 10.1038/ncomms13351
- [15] H.V. Alexandru. *Ann. NY. Acad. Sci.*, **1161**, 387 (2009). DOI: 10.1111/j.1749-6632.2008.04080.x
- [16] R.B. Lal, A.K. Batra. *Ferroelectrics*, **142**, 51 (1993). DOI: 10.1080/00150199308237884
- [17] H.V. Alexandru, C. Berbecaru, F. Stanculescu, L. Pintilie, I. Matei, M. Lisca. *Sens. Actuat. A*, **113**, 387 (2004). DOI: 10.1016/j.sna.2004.03.046
- [18] M. Lusi. *Cryst. Eng. Commun.*, **20**, 7042 (2018). DOI: 10.1039/C8CE00691A
- [19] Z. Qin, C. Gao, W.W.H. Wong, M.K. Riede, T. Wang, H. Dong, Y. Zhena, W. Hu. *J. Mater. Chem. C*, **8**, 14996 (2020). DOI: 10.1039/D0TC02746D
- [20] М.С. Цедрик. *Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата* (Наука и техника, Минск, 1986)
- [21] V.Yu. Torbeev, E. Shavit, I. Weissbuch, L. Leiserowitz, M. Lahav. *Cryst. Growth Des.*, **5**, 2190 (2005). DOI: 10.1021/cg050200s
- [22] G.Yu. Sotnikova, G.A. Gavrilo, A.A. Kapralov, K.L. Muratkov, E.P. Smirnova. *Rev. Sci. Instrum.*, **91**, 015119 (2020). DOI: 10.1063/1.5108639
- [23] E. Mishuk, A. Ushakov, E. Makagon, S.R. Cohen, E. Wachtel, T. Paul, Y. Tsur, V.Y. Shur, A. Kholkin, I. Lubomirsky. *Adv. Mater. Interf.*, **6**, 1801592 (2019). DOI: 10.1002/admi.201801592
- [24] E. Mishuk, A.D. Ushakov, S.R. Cohen, V.Y. Shur, A.L. Kholkin, I. Lubomirsky. *Sol. State Ion.*, **327**, 47 (2018). DOI: 10.1016/j.ssi.2018.10.012
- [25] A.D. Ushakov, N. Yavo, E. Mishuk, I. Lubomirsky, V.Y. Shur, A.L. Kholkin. *KnE Mater. Sci.*, **2016**, 177 (2016). DOI: 10.18502/kms.v1i1.582
- [26] P.K. Bajpai, A.L. Verma. *Spectrochim. Acta A*, **96**, 906 (2012). DOI: 10.1016/j.saa.2012.06.007
- [27] P. Langan, S.A. Mason, D. Mylese, B.P. Schoenborn. *Acta Cryst. B*, **58**, 728 (2002). DOI: 10.1107/S0108768102004263
- [28] I. Azuri, E. Meirzadeh, D. Ehre, S.R. Cohen, A.M. Rappe, M. Lahav, I. Lubomirsky, L. Kronik. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 13566 (2015). DOI: 10.1002/anie.201505813
- [29] A. Gavezzotti. *Acc. Chem. Res.*, **27**, 309 (1994). DOI: 10.1021/ar00046a004
- [30] A. Gavezzotti, G. Filippini. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4831 (1994). DOI: 10.1021/j100069a010
- [31] A. Gavezzotti. *Crystallogr. Rev.*, **7**, 5 (1998). DOI: 10.1080/08893119808035402
- [32] P.R. Edgington, P. McCabe, C.F. Macrae, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek. *J. Appl. Crystallogr.*, **39**, 453 (2006). DOI: 10.1107/S002188980600731X