

TGS 和 DL-ATGSP 铁电体的喇曼光谱

蔡式东 邱吉衡 方湖宝

(西北电讯工程学院技术物理系)

摘要——用氩离子激光测得 TGS 和 DL-ATGSP 晶体的喇曼光谱图, 将观察到的谱线按频率和振动模式分类并与 V. Winterfeldt 和 A. Galustian 的结果对比。在 DL-ATGSP 喇曼光谱中发现 PO_4^{3-} 根和 CH_2 、 CH_3 基的谱线, 说明晶体中已含有磷酸和丙氨酸。

一、引 言

硫酸三甘肽是一种性能优良的铁电晶体材料, 其居里温度 $T_c = 49^\circ\text{C}$, 极化轴为 b 轴。TGS 属于单斜晶系, 在低于居里温度时属于空间群 $p2_1$, 在高于居里温度时属于空间群 $p2_1/m$ 。纯 TGS 的极化作用是由甘氨酸离子集团 $\text{I}(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH})$ 提供的, 为了克服纯 TGS 的退极化现象, 并进一步提高其热释电系数, 采用掺入少量 DL- α 丙氨酸和磷酸的方法, 取得了较好的效果。DL-ATGSP 的热释电系数为 $5.0 \sim 5.4 \times 10^{-8} \text{C}/\text{cm}^2\text{C}$, 内偏场为 $1.8 \text{kV}/\text{cm}$ 。DL-ATGSP 的极化作用除了甘氨酸离子团 I 外, 磷酸根 PO_4^{3-} 也有贡献^[1]。

研究 TGS 类晶体的喇曼光谱已有过不少报道^[2~4], 本文报道了在室温下对纯 TGS 和 DL-ATGSP 在 $400 \sim 3500 \text{cm}^{-1}$ 波数范围(主要对晶体内部振动模式)喇曼光谱的测量。

二、测 试

由于喇曼散射与晶体中各基团和离子的极化方向有关, 所以我们采用了几种不同的取向进行测试。测试中喇曼光谱仪的入射辐射电矢量方向与观察的散射电矢量方向相同, 入射辐射的方向与观察的散射辐射方向相同, 因此所有测试均属于喇曼 A- 声子的测试^[5]。

测量在室温下进行, 用 Ramanor U1000 型单道激光喇曼光谱仪, 光源为 514.532nm 氩离子激光, 测试波数范围为 $400 \sim 3500 \text{cm}^{-1}$, 对其中某些波段进行了高分辨率测量。样品为沿垂直 b 轴的解理面切片, 经研磨抛光, 尺寸约为 $7 \times 7 \times 1 \text{mm}^3$ 。

三、结果与讨论

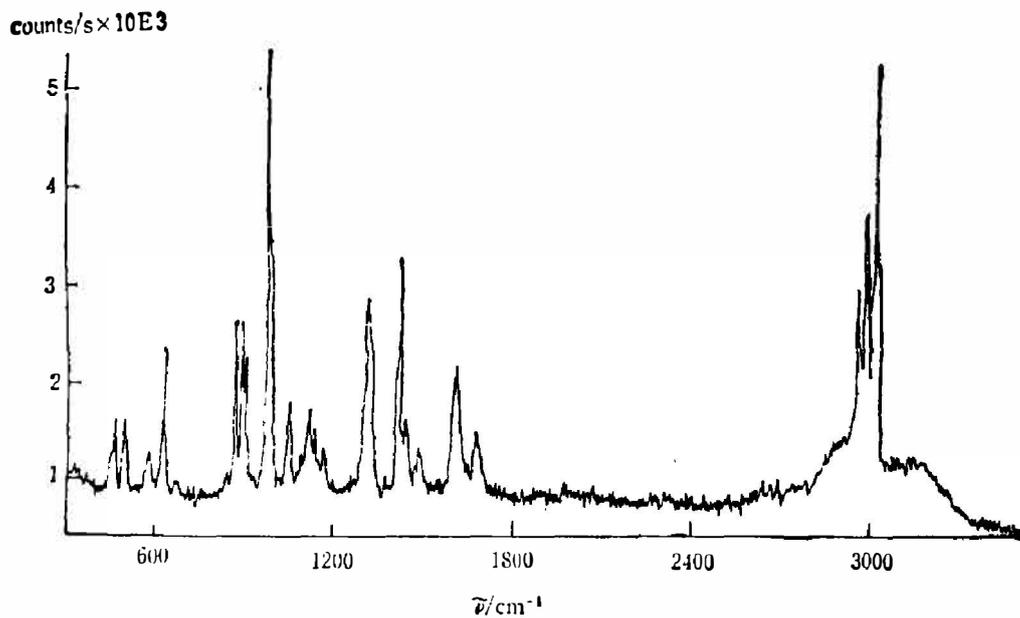
1. 纯 TGS 的喇曼光谱与参考文献[3、4]中给出的结果符合较好,见表1。所有 SO_4^{2-} 的内部振动模式除一条简并分裂的 $\nu_4(F_2)$ 模外,都观察到了。其中, 978cm^{-1} 属于 $\nu_1(A_1)$ 对称伸缩振动模,其强度最强。 450cm^{-1} 、 460cm^{-1} 属于 $\nu_2(E)$ 弯曲振动模式,仅是喇曼活性的,红外光谱中不存在。 612cm^{-1} 、 626cm^{-1} 谱线为分裂的自由离子态 SO_4^{2-} 简并态的 $\nu_4(F_2)$ 弯曲振动模。 1017cm^{-1} 、 1042cm^{-1} 、 1082cm^{-1} 属于 SO_4^{2-} 的三重简并态分裂的 $\nu_3(F_2)$ 伸缩模。同时,也观察到了甘氨酸的内部振动模。

表1 TGS 和 DL-ATGSP 的部分喇曼谱线

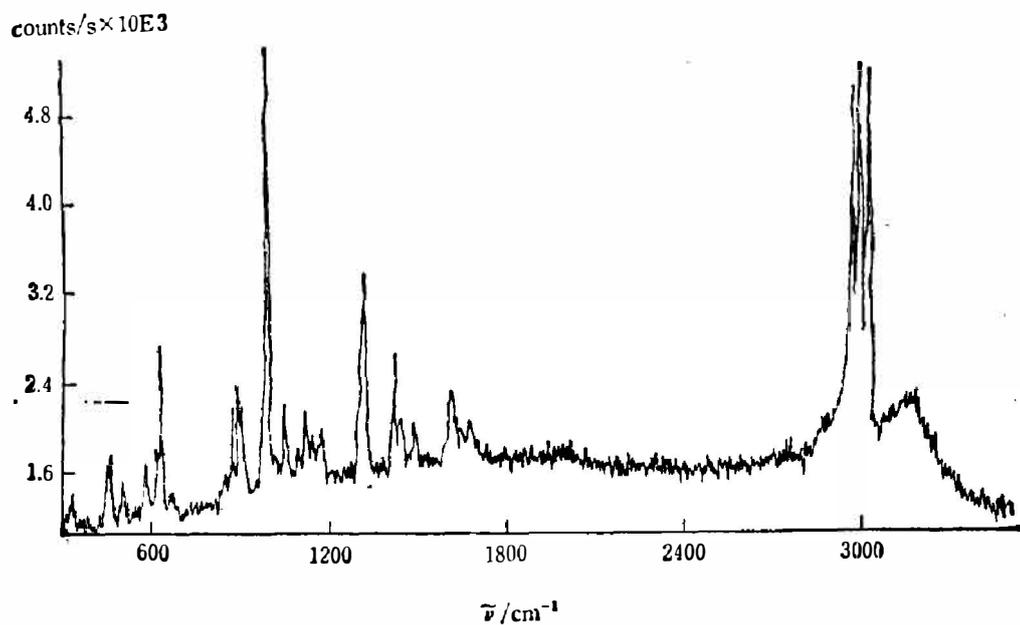
Table 1 Part of the Raman spectral lines for TGS and DL-ATGSP (cm^{-1})

TGS	DL-ATGSP	TGS ^[3]	TGS ^[4]	说 明
460	460		460	$\nu_2(E)\text{SO}_4^{2-}$ 弯曲振动模
500	495	495	496	COO^- 弯曲振动模
580	582	580	582	COO^- 非平面摇摆振动模
626	626	625	623	$\nu_4(F_2)\text{SO}_4^{2-}$ 弯曲振动模
868}	868}	865}	868}	C-C 伸缩振动模
888}	888}	885}	883}	
	972			$\nu_1(A_1)\text{PO}_4^{3-}$ 伸缩振动模
978	977	980	980	$\nu_1(A_1)\text{SO}_4^{2-}$ 伸缩振动模
1017}	1017}		1017}	$\nu_3(F_2)\text{SO}_4^{2-}$ 伸缩振动模
1042}	1042}		1045}	
1116	1112	1110	1115	NH_3^+ 平面摇摆振动模
1308	1308	1300	1305	CH_2 非平面摇摆振动模
1412	1412	1410	1413	COO^- 伸缩振动模
1608	1604	1605	1616	NH_3^+ 变形振动模
2960	2960	2955	2963	CH_2 伸缩振动模
	2973}			CH, CH_3 伸缩振动模
	2977}			
2987	2986}	2980	2986}	CH_2 伸缩振动模
	2990}		2992}	
	2995}			CH, CH_3 伸缩振动模
	3000}			
3011}	3010}	3015	3025	CH_2 伸缩振动模
3020}	3020}			

2. DL-ATGSP 晶体的喇曼谱线保留了所有纯 TGS 中的主要谱线(参见图 1),说明掺入的丙氨酸和磷酸仅占很少的比例。X 射线衍射结果也说明掺杂与未掺杂晶体的晶格常数变化微弱。为了进一步弄清掺杂情况,在磷酸根的振动频段 $950\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 、丙氨酸分子中区别于甘氨酸分子基团的振动频段 $1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 、 $1300\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 和 $2850\sim 3050\text{cm}^{-1}$ 4 个频段进行了高分辨率测量,找到了属于 PO_4^{3-} 的 $\nu_1(A_1)$ 对称伸缩振动模 972cm^{-1} (参见图 2); 属于丙氨酸中 CH 基的伸缩振动模 1022cm^{-1} , 由于 CH 、 CH_2 、 CH_3 的伸缩振动均在 $2900\sim 3050\text{cm}^{-1}$ 频段范围内,丙氨酸在晶体中的实际掺入的成份很少,即甘氨酸中 OH_2 基的含量远大于丙氨酸中的 OH 基和 CH_3 基的含量,因此 DL-ATGSP 的谱线与纯 TGS 的谱线略有区别,存在强度很弱的 2973 、 2977 、 2995 、 3000cm^{-1} 谱线,它们属于 CH 、 CH_3 的伸缩振动模^[5],参见图 3。



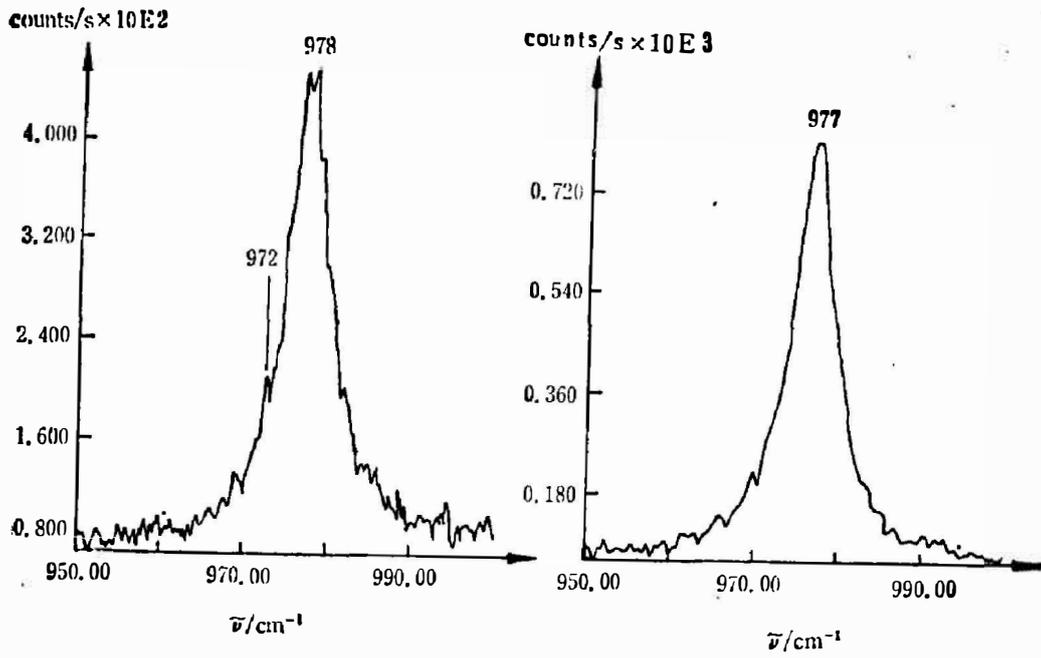
(a)



(b)

图1 室温下 A -声子(辐射 $\perp b$, $E \perp b$)的喇曼光谱
(a)TGS, (b)DL-ATGSP

Fig. 1 Raman spectra of A -phonons (radiation $\perp b$, $E \perp b$) of TGS(a) and DL-ATGSP(b) at room temperature.



(a)

(b)

图2 室温下 A-声子的喇曼光谱(高分辨)

(a) DL-ATGSP, (b) TGS

Fig. 2 Raman spectra of A-phonons (radiation $\perp b, E \perp b$) of DL-ATGSP (a) and TGS (b) (higher resolution) at room temperature.

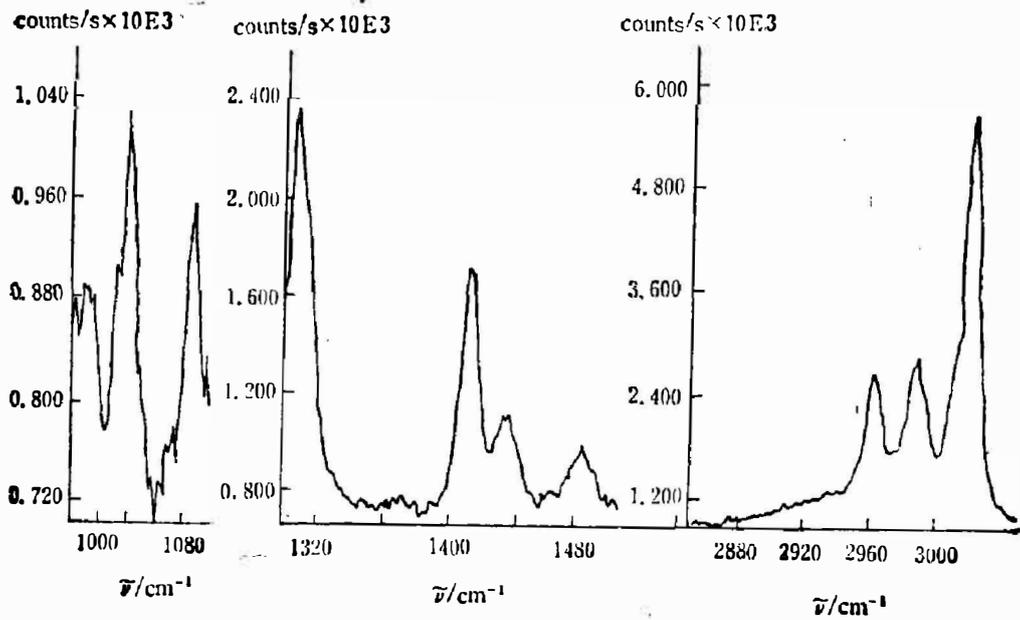
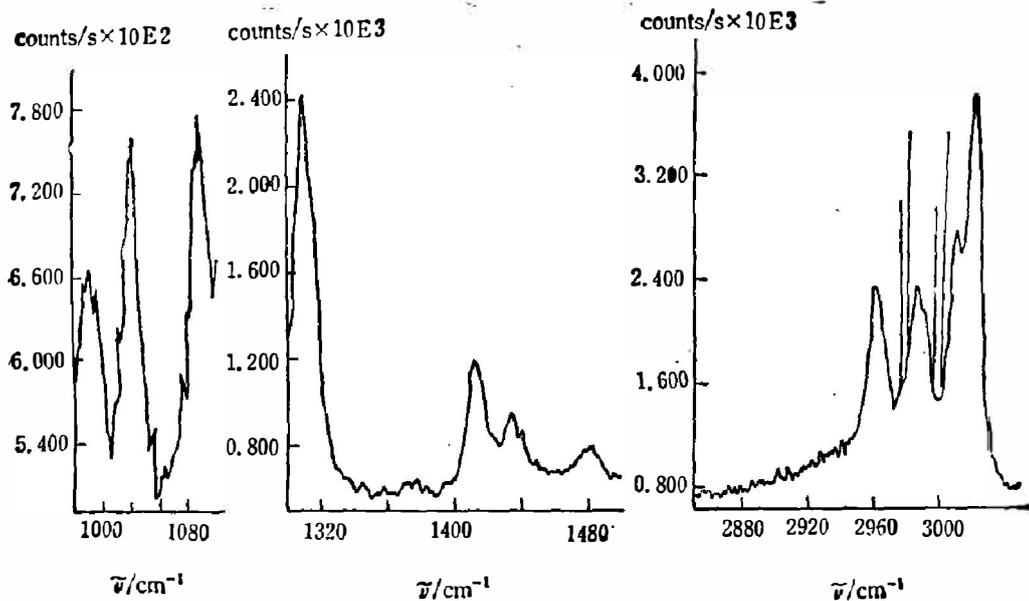


图3 (a)



(b)

图3 室温下A-声子(辐射 $\perp b$ 、 $E \parallel b$)的喇曼光谱

(a) TGS, (b) DL-ATGSP(高分辨)

Fig. 3 Raman spectra of A-phonons (radiation $\perp b$, $E \parallel b$) of TGS (a) and DL-ATGSP (b) (higher resolution) at room temperature.

以上讨论表明磷酸和丙氨酸确实进入了晶体,使晶体具备较高的热释电系数和永久性极化,宏观特性得到改善。

致谢——西安地质矿产研究所徐培苍同志帮助测试了喇曼光谱并在其它方面给予热情帮助,许金伙同志参加了前期材料的研制工作,张显炽同志参加了晶体宏观特性的测量,这里一并表示谢意。

参 考 文 献

- [1] 房昌水、陈志雄, 华中工学院学报, 11(1983), 1.
- [2] Silberman E., Morgan S. H. and Springer J. M., *J. Raman Spectrosc*, 10(1981), 248~250.
- [3] Galustion A., *Spectrosc Lett.*, 6(1973), 6: 347~352.
- [4] Winterfeldt V., Schaack G. and Klöpperpieper A., *Ferroelectrics*, 15(1977), 21.
- [5] 中西香尔, P.H. 索罗曼, 红外光谱分析 100 例, P.70

RAMAN SPECTRA OF TGS AND DL-ATGSP FERROELECTRICS

CAI SHIDONG, QIU JIHENG, FANG HUBAO

(Department of Technical Physics, Northwest Telecommunication Engineering Institute)

ABSTRACT

Raman spectra of TGS and DL-ATGSP crystals are measured using an Ar-ion laser. The observed lines are classified according to their wavenumbers and vibration modes, and compared with those reported by V. Winterfeldt and A. Galustian. The spectral lines of PO_4^{3-} -ion and OH, CH_3 groups have been found in the Raman spectra of DL-ATGSP crystal, indicating that the phosphoric acid and alanine have been contained in the crystal.