

TGS 类铁电晶体的红外反射光谱研究*

李世纯 杨秀萍 赵玉洁 李 健

(山东大学光学系)

王昌水 王 民

(山东大学晶体材料研究所)

提 要

本文研究了室温下 TGS 类铁电晶体(包括 TGS、DTGS 和 ATGSP 晶体)的红外反射光谱,并将观察到的谱线按照频率和振动模式列表和分类。在 ATGSP 的红外光谱中发现存在 PO_4^{3-} 离子的 930cm^{-1} 谱线,说明磷酸取代硫酸进入晶相。

1. 引言

硫酸甘氨酸 $[(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$, 简称 TGS] 是一种优良的铁电晶体, 其结构较复杂。甘氨酸分子与硫酸根离子依靠氢键结合在一起, 它的一个原胞含两个化学式单元, 写作 $(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot (\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-) \cdot \text{SO}_4$, 其中 $(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)$ 是两性离子结构的甘氨酸。

对 TGS 类铁电晶体的红外光谱研究, 可以得到有关晶体结构与振动模式的重要信息^[1~3]。由于近年来改性的 TGS 类新材料不断出现, 如氘化掺杂的 DTGS^[4], 磷酸部分取代硫酸的 ATGSP^[5] 等。但对这些新材料的研究还有待深入。

本文报道了 TGS 类铁电晶体(包括 TGS、DTGS 和 ATGSP)于室温下, 在 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 波数范围内红外反射光谱的测量结果, 其中 ATGSP 的测量结果是本文首次报道。

2. 样品的制备

将纯 TGS 晶体在重水中重结晶得到部分氘化的 TGS 写作 $(\text{ND}_2\text{CH}_2\text{COOD})_3 \cdot \text{D}_2\text{SO}_4$ 或简写 DTGS。

将氨基乙酸(掺入少量 L-丙氨酸)与不同比例的硫酸和磷酸配制成混合溶液。在此混合溶液中便可生长 ATGSP 晶体。

将纯 TGS、DTGS 和 ATGSP 等三种晶体场沿解理面(垂直于极化轴 b 轴)切片, 通过研磨、抛光制成表面光洁、尺寸约 $8 \times 8 \times 0.01\text{mm}^3$ 的单晶薄片。

3. 测试原理

用 Perkin-Elmer 983 型红外分光光度计测量上述制备的三种样品, 在室温下, $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 波数范围内的红外反射光谱。

根据 Kramers-Kronig 关系, 可以由测到的反射比得出位相因子

收稿日期: 1985年11月13日

* 中国科学院科学基金资助的课题; 曾在中国光学学会'85年会上宣讲。

$$\theta(\omega_0) = \frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln|r(\omega)|}{\omega_0^2 - \omega^2} d\omega, \quad (1)$$

并根据下式求出样品的消光系数

$$k = \frac{2r \sin \theta}{1 + r^2 - 2r \cos \theta}, \quad (2)$$

式中 r 与反射比 R 的关系是

$$r = |R|^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

4. 实验结果和讨论

图 1 给出室温下三种晶体样品在 $400 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的红外反射光谱。

表 1 给出用 $K-K$ 关系计算出的吸收峰位置并按其不同的振动方式分类, 同时列出其他文献中测到的典型数据, 以作比较。

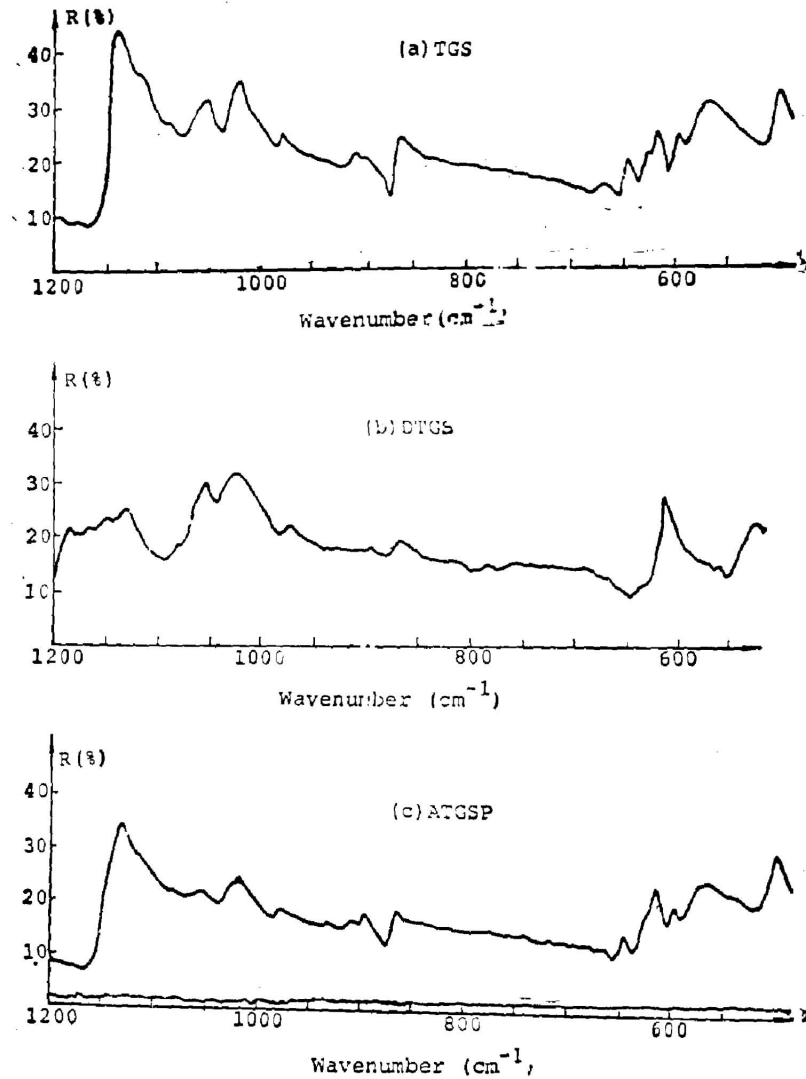


Fig. 1 Infrared reflection spectra of TGS(a), DTGS(b) and ATGSP(c) at room temperature

Table 1 Wavenumber (cm^{-1}) of absorption maxima calculated from reflection spectra of TGS-family crystals

TGS		DTGS	ATGSP	Assignment of Oscillation Mode
Measured data	data from literatures			
		1190 } 1170 } 1155 }		ND ₂ bending
1145	1157 ^[1] , 1144 ^[2]	1145	1145	
1120	1123 ^[1] , 1120 ^[2]		1120	
1090 } 1050 } 1020 }	1082 ^[1] , 1081 ^[2] 1052 ^[1] , 1045 ^[2] 1018 ^[1] , 1017 ^[2]	1090 } 1050 } 1020 }	1090 } 1050 } 1020 }	$\nu_3(\text{F}_2)\text{SO}_4^{2-}$
980	980 ^[1] , 984 ^[2]	980		
			930	
915	902 ^[1] , 916 ^[2]	915	915	
895	896 ^[2]	895	895	CH ₂ } NH ₃ } wiggling
865	866 ^[1] , 862 ^[2]	865	865	
		815		ND ₂ } ND ₂ }
		790		
665	665 ^[3]			NH ₃ turn
650 } 630 }	645 ^[3] 637 ^[1]	650 } 630 }	650 } 630 }	$\nu_4(\text{F}_2)\text{SO}_4^{2-}$ } bending
615 }	612 ^[1] , 613 ^[2]		615 }	
570	572 ^[2]	570	570	COO ⁻ } wiggling
505	504 ^[1]	505	505	

(1) 纯 TGS 的红外光谱与文献符合得很好。主要吸收峰集中在 $500\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内, 均是由于 SO_4^{2-} 、 NH_3^+ 、 COO^- 和 CH_2 等集团的内部振动模引起的。

由表 1 可知自由离子态 SO_4^{2-} 的两组三重简并态分裂为 615 cm^{-1} 、 630 cm^{-1} 、 650 cm^{-1} 谱线属于 $\nu_4(\text{F}_2)$ 弯曲模和 1020 cm^{-1} 、 1050 cm^{-1} 、 1090 cm^{-1} 属于 $\nu_3(\text{F}_2)$ 伸缩模; 980 cm^{-1} 谱线则属于 SO_4^{2-} 的 ν_1 伸缩模。 505 cm^{-1} 和 570 cm^{-1} 谱线分别属于 COO^- 的摇摆模和弯曲模; 665 cm^{-1} 属于 NH_3^+ 的扭转模; 865 cm^{-1} 、 1120 cm^{-1} 、 1145 cm^{-1} 属于 NH_3^+ 的摇摆模。 895 cm^{-1} 和 905 cm^{-1} 属于 CH_2 的摇摆模。

(2) 部分氧化的 DTGS 与纯 TGS 的红外光谱有明显的区别, 主要表现在属于 NH_3^+ 的扭转模 665 cm^{-1} 谱线和摇摆模 1120 cm^{-1} 谱线消失了; 属于 NH_3^+ 摇摆模的 865 cm^{-1} 和 1145 cm^{-1} 谱线的强度也大为减弱; 而出现了属于 ND_2^+ 弯曲模的 1155 cm^{-1} 、 1170 cm^{-1} 、 1190 cm^{-1} 和摇摆模 790 cm^{-1} 、 815 cm^{-1} 等吸收谱线, 说明所测材料氧化已经相当充分。

(3) 磷酸部分取代硫酸的 ATGSP 晶体与纯 TGS 晶体的红外反射光谱十分相似, 保留了上述纯 TGS 晶体的几乎所有的主要谱线, 说明 ATGSP 中含磷量很少。这一点符合原子吸收光谱分析的结果, 根据原子吸收光谱分析, 当生长 ATGSP 晶体的混和溶液中磷酸取代硫酸占 $1/3$ 时, 晶相中含磷量仅为 0.03% 。

但是 ATGSP 与纯 TGS 晶体的红外光谱也有重要的区别, 表现在纯 TGS 中本来很弱的属于 SO_4^{2-} 的 ν_1 伸缩模的 980 cm^{-1} 谱线在 ATGSP 的红外光谱中消失, 而出现了 930 cm^{-1}

谱线, 属于 PO_4^{3-} 的伸缩模。这说明 PO_4^{3-} 离子集团已确实进入晶相, 从而使 ATGSP 与纯 TGS 晶体有不同的宏观热释电与介电性质。

徐平茂和姜嘉定同志参加了部分工作并进行了有益的讨论; 上海技术物理研究所沈学础和褚君浩同志测量了样品的红外反射光谱, 在此深表谢意。

参 考 文 献

- [1] E. K. Galanov, L. D. Kislovskii; *Soviet Phys. Sol. State*, 1967, **8**, No. 11 (Nov), 1912.
- [2] V. Winterfeldt, G. Schaack; *Ferroelectrics*, 1977, **15**, No. 1/2 (Apr), 21.
- [3] R. K. Khanna, M. Horak *et al.*; *Spectrochimica Acta*, 1966, **22**, No. 10 (Oct), 1801
- [4] G. M. Loiacono; *AD 786, 609*.
- [5] C. S. Fang, A. S. Bhalla *et al.*; *Ferroelectrics*, 1983, **51**, No. 1/2 (Nov), 9.

Study of infrared reflection spectra of TGS-family ferroelectric crystals

LI SHICHUN, YANG XIUPING, ZHAO YUJIE AND LI JAN
(Department of Optics, Shandong University, Jinan)

FANG CHANGSHUI AND WANG MIN
(Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan)

(Received 13 November 1985)

Abstract

Infrared reflection spectra at room temperature have been investigated for TGS-family ferroelectric crystals, including TGS, DTGS and ATGSP. The observed lines are tabled and classified according to their wavenumber and modes. We have found that there is a line at 930 cm^{-1} resulting from PO_4^{3-} -ions group on the infrared spectra of ATGSP. This indicates that the phosphoric acid enters the crystal, replacing sulphuric acid.