

硫酸三甘肽的正电子寿命谱研究^{*}

朱梓英 符德胜 李景德

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要 配合时域介电谱方法用正电子湮没技术对硫酸三甘肽 (TGS) 的铁电相变过程进行了测量, 发现正电子寿命谱有两个较强的成份和一个很弱的成份, 后者相应于正电子偶素, 各分量在相变点附近很窄的温区出现奇异性, 对其起因作了解释.

关键词 正电子, 铁电相变, 时域介电谱

分类号 O 738

硫酸三甘肽 (TGS) 的分子式为 $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ 它是一种靠氢键联系的分子晶体, 在 49°C 附近出现铁电相变. 低温相的自发极化是晶胞中的甘氨酸极性基团配置方式所引起. Jain 和 Goel^[1] 对 TGS 的铁电性用正电子技术作过研究, 最近, Serna 和其他不少作者也做过类似工作^[2,3]. 他们的结果虽不尽相同, 但一致认为 TGS 中的正电子寿命谱有两个成份: 短寿命的自由态正电子湮没成份较大, 长寿命的束缚态正电子湮没成份较小. 不同成份在 TGS 铁电相变过程中的各种表现, 还没有找到合理的解释.

因为 TGS 的相变属于二级, 相变前后晶体的电子态几乎没有变化, 加上正电子技术得到的数据分散性, 要获得有意义的结果很不容易, 必须配合其他的研究手段, 作者之一利用时域介电谱方法在 $(49 \pm 1.000)^\circ\text{C}$ 温度范围对 TGS 的相变做过详细研究, 发现在相变点附近很窄的温区内 TGS 的电子态有显著的变化^[4], 因为这种变化为已知, 若能为正电子技术所检出, 就不会误认为是数据分散性所引起, 为便于比较, 两种测量方法中用的样品是从同一块 TGS 单晶中切割出来的.

1 实验方法

以镍箔为衬度, 强度为 $3.7 \times 10^5 \text{ Bq}$ 的 ^{22}Na 正电子源夹在两片 TGS 单晶片之间, 置入真空恒温系统内, 控温精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$, 样品室达到规定温度后经过约半小时恒温才开始采集数据. 使用美国 Canberra 公司生产的 40 系列快慢符合正电子寿命谱仪测量. 探头由 BaF₂ 闪烁体与高灵敏的光电倍增管改装而成. 谱仪的分辨率为 235 ps, 每个谱总累计为 10^6 , 用 Positrofit 去卷积程序解谱, 得到三个成份, 其中的 (I_3, f_3) 成份很小, 约为 2%. 实验结果示于图 1.

图 1 中的成份 (I_1, f_1) 和 (I_2, f_2) 的结果同 Serna^[2] 的报导大体上一致, f_1 在相变前后均

^{*} 收稿日期: 1996-07-26 朱梓英, 男, 59 岁, 副教授

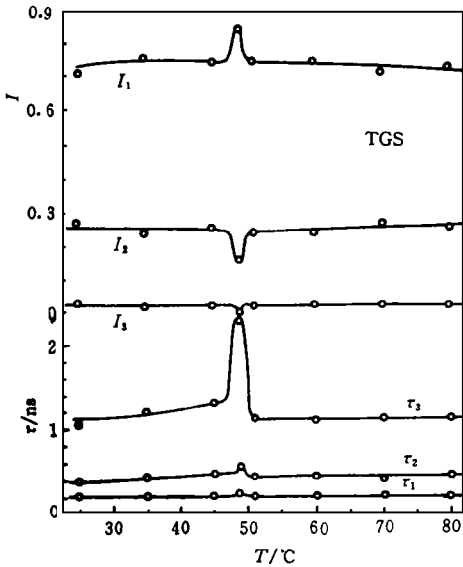


图 1 TGS的正电子寿命谱

Fig. 1 Life-time spectrum of positron in TGS

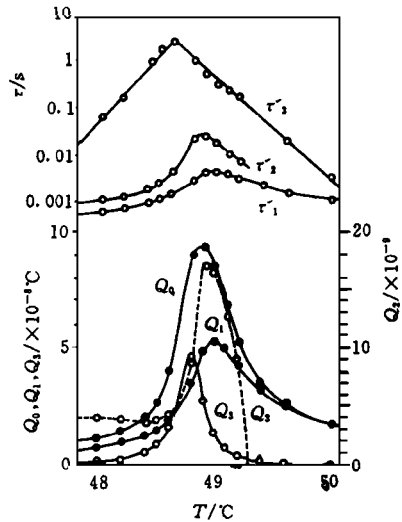


图 2 相变点附近 TGS的时域参数

Fig. 2 Time domain parameters of TGS near the Curie point

为 0.220 ns, 相应于自由态正电子寿命, 其成份为 72% 左右, I_2 在相变前随着升温过程由 0.396 ns 略增至 45°C 时的 0.473 ns, 相变后 I_2 随升温增大变缓, 相变前后 I_2 均约为 25%。如果略去图中 (49 ± 0.5)°C 的测点, 则这些结果和文献上的报导并无太大差别, 但比较相变点近傍 51 和 49°C 的两个参考点, 其间的相变点 49°C 上的测量结果不能认为是偶然的, 因此, 图 1 中各曲线在相变点上出现了奇异性, 这种奇异性同 TGS 的时域介电谱 (见图 2) 测量结果可以相互引证。也是由于图 1 中 (I_3 , I_3) 在相变点上出现了奇异性, 故不能将这个仅为 2% 左右的小成份视为同样品无关而略去, I_3 超过 1 ns, 在 49°C 上达到 2.30 ns, 这是正电子偶素的寿命, I_2 则属于束缚态正电子寿命范围。

2 结果与解释

在图 1 的相变点附近很窄温区与图 2 中 Q_1 , Q_2 , Q_3 时域介电谱的分量 (其中 $Q_0 = Q_1 + Q_2 + Q_3$) 随 T 变化的三种极化机构是对应的, I_1 突增至 84.1%, 使 I_2 下降至 15.6% 而 I_3 下降至 0.3%。这是因为在 TGS 相变过程中晶格振动模软化, 在正电子入射的路径上它的正电荷更容易使晶体中各原子核带着自己的电子云作局部位移而离开正电子, 从而增大了正电子的自由空间使 I_1 上升, 关于成份 I_2 的束缚态, 因为 I_2 的相变前后均有 25% 之大, 将正电子的束缚态解释为来源于缺陷有很大困难。因为所用单晶体近代技术上已能成批生产供应用, 其性能稳定, 其中不可能出现显著的缺陷。故正电子只能被束缚于晶体中的负离子或离子团, 在 TGS 晶体中, 硫酸根 SO_4 组成四面体, 通过氢键构成骨架, 各甘氨酸原子团填充其间, 后者的氧位上具有强的电负性, 它可以吸引正电子使之处于束缚态提供成份 I_2 。有意义的是小成份 I_3 , 在相变温区它虽进一步减小, 但 I_3 却同时剧增至正电子偶素的典型寿命, 在时域介电谱方法中, 成功地分出了 Q_3 很窄的高峰是铁电自发极化屏蔽电荷的激发讯息。

其中,负的屏蔽电荷就是电子;它被激活后在晶格中运动以到达合适的屏蔽位置使铁电相得以稳定,在升温通过相变点时,这些屏蔽电子又离开屏蔽位置运动并回到分子晶体的化学键所要求的位置上,在时域介电谱中, Q_3 所显示的屏蔽电荷的激发温区和图 1 中 τ_3 的峰值温区重合,且 I_3 从 2% 急剧下降至 0.3%,其变化为 80%,与 Q_3 很窄的高峰是一致。因此,有理由认为 TGS 相变过程中被激活了在晶格中运动的屏蔽电子被正电子俘获而组成一个类氢原子,即正电子偶素,在图 1 中 τ_3 曲线显著区别于其他曲线之处在于相变点的低温侧,它随降温而有更显著的减小,相应地在介电谱实验中,此时出现电畴运动讯号,而畴运动联系着铁电屏蔽电荷的运动,这一结果也支持正电子和被激活的屏蔽电子组成正电子偶素。

虽则正电子寿命谱参数,尤其 τ_3 , I_3 的变化,一时难以分析,但时域介电谱中 Q_1 , Q_2 , Q_3 给出相变点附近的物理图象确是很清晰的。

参 考 文 献

- 1 Jain P C, Goel D P. Positron annihilation and ferroelectricity in triglycine sulphate. J Phys C Solid State Phys, 1977, 10: 4897
- 2 Serna J. A positron study of pure and of l-alanine doped triglycine sulphate. Ferroelectrics, 1992, 129: 157
- 3 Abbe J Ch, Duplatra G, Serna J. Positron annihilation in ferroelectric crystals, Materials Science Form, 1992, 571: 105~110
- 4 李景德,李家宝,符史流. 时域方法在铁电相变研究中的应用. 物理学报, 1993, 42(4): 674

Study on the Positron Lifetime Spectra of $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$

Zhu Ziyang* Fu Desheng Li Jingde

Abstract Positron lifetime spectra of $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ single crystal are measured in the ferroelectric phase transition. It was found that the spectra contained two intense components and a weak one; the long-lived component corresponds to the positronium. All three components show anomaly in a narrow region near the Curie point. An explanation is given to the experimental phenomena by using the results obtained from dielectric spectra.

Keywords positron, ferroelectric phase transition, dielectric spectrum in time domain

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275