

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.34 : 548.0

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ
КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Н. А. Романюк, И. И. Половинко и И. Ф. Виблый

Температурное смещение и форма края фундаментального поглощения кристаллов триглицинсульфата (ТГС) $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ исследованы только в областях, прилегающих к точке Кюри ($20 \div 70^\circ\text{C}$) [1-4]. При этом установлены аномалии поглощения при фазовом переходе [1-3] и получены результаты, свидетельствующие о том, что особенности длинноволнового крыла фундаментальной полосы связаны с колебательными спектрами подрешетки тетраэдров [4].

В настоящей работе описаны результаты подобных исследований для других кристаллов группы ТГС — триглицинселената (ТГСе) и триглицинфторобериллата (ТГФБ) с целью дополнительной проверки выводов [4] и установления влияния изоморфного замещения SO_4^{2-} на SeO_4^{2-} , либо BeF_4^{2-} на особенности края фундаментального поглощения кристаллов всей группы. Расширена также область температурных измерений (до температуры -190°C), что также позволило судить, связаны ли особенности края с фононами или с дефектами структуры.

Методика измерений и обработки результатов описана в [4]; толщины ориентированных механически обработанных пластинок изменялись в пределах $4 \div 0.2$ мм.

Измерения показали, что подобно ТГС край поглощения ТГСе и ТГФБ формируется непрямыми переходами с участием двух фононов с энергиями порядка 0.1 и 0.02 эВ. Вместе с тем из таблицы и рисунка видно, что изоморфное замещение в тетра-

Кристалл	$t, ^\circ\text{C}$	$E_{\phi 1}, \text{эВ}$	$E_{\phi 2}, \text{эВ}$	$\text{tg } \alpha_1, \text{cm}^{-1/2} \cdot \text{эВ}^{-3/2}$		$\text{tg } \alpha_2, \text{cm}^{-1/2} \cdot \text{эВ}^{-3/2}$
				$E \parallel X$	$E \parallel Y$	
ТГФБ	+20	0.100	0.020	18.1	19.0	32.0
	-190	0.092	0.016	13.2	12.8	20.8
ТГС	+20	0.144	0.031	13.6	13.4	26.8
	-190	0.138	0.026	11.2	12.6	25.0
ТГСе	+20	0.110	0.028	15.2	15.5	27.8
	-190	0.106	0.024	10.8	10.7	24.2

эдрической подрешетке ТГС отражается на положении края и на величине энергии фононов. Оказалось, что энергия первого фонона ($E \sim 0.1$ эВ) хорошо согласуется с частотой $\nu_2(F^2)$ валентных колебаний ионов XY_4^{2-} , определяемой по инфракрасному (ИК) поглощению [5]. Энергия второго фонона отвечает области их внешних колебаний, определенных методом комбинационного рассеяния [6].

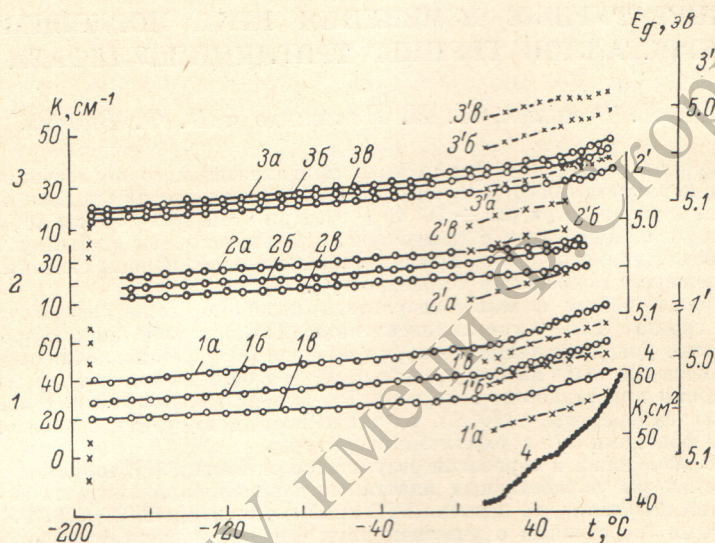
Положение края при изоморфном замещении изменяется в согласии с соответствующими изменениями показателей преломления n [7]. Вместе с тем при сравнении изменений положения края и n имеются численные различия: ΔE_g незначительны, в то время как n изменяется в пределах $1.45 \div 1.60$. Последнее, видимо, говорит о том, что дисперсию n в ультрафиолетовой области спектра определяют не тонкие особенности на краю поглощения, а более сильные переходы в глубине зоны.

Изложенное позволяет утверждать, что длинноволновый край поглощения кристаллов группы ТГС существенно связан с тетраэдрической подрешеткой.

Температурные изменения поглощения не противоречат такому заключению. Действительно, если край формируется непрямыми переходами, то по угловым наклонам линейных участков кривых $\sqrt{k\hbar\omega} = f(\hbar\omega)$ можно судить об интенсивности фононных вкладов и ожидать их уменьшения при охлаждении образцов.

По кривым, подобным представленным для ТГС в [4], установлено, что с повышением температуры $\operatorname{tg} \alpha_1$ (α_1 — угол наклона первого участка) монотонно возрастает для всех кристаллов данной группы при $E \parallel E$ и $X \parallel Z$ и уменьшается для E , фиксированного вдоль полярной оси Y . Этот результат согласуется с температурным изменением интенсивности ИК полос поглощения $\nu_3(F_2)$ кристаллов ТГС и ТГСе [5]. Для кристаллов ТГФБ температурный ход интенсивности полосы валентных колебаний не исследован. По нашим измерениям можно заключить, что эти изменения будут качественно подобными описанным в [6] для ТГС и ТГСе, но более значительными.

Другими словами, интенсивность длинноволнового крыла ультрафиолетовой полосы поглощения изменяется подобно изменению интенсивности ИК полос и не может быть отнесена к дефектам типа примесей. При охлаждении образцов до -190°C $\operatorname{tg} \alpha_1$ заметно уменьшается, но не столь быстро, как можно было ожидать по числу заполнения фононов (см. таблицу). Последнее обстоятельство, а также отмеченное выше уменьшение $\operatorname{tg} \alpha_1$ (для оси Y) при нагревании образца можно связывать с механизмами,



Температурная зависимость коэффициента поглощения (1, 2, 3) при $\lambda=234$ нм и ширина запрещенной зоны кристаллов ТГСе (1, 1'), ТГС (2, 2'), ТГФБ (3, 3').

$a - E \parallel X$, $b - E \parallel Z$, $c - E \parallel Y$; 4 — кривая 1a в увеличенном масштабе (4).

определяющими возникновение и температурное изменение спонтанной поляризации P_s .

Температурное изменение прозрачности образцов при постоянной длине волны напоминает ход $E_g(t)$ (см. рисунок). Такие измерения при $\lambda=234$ нм в области $+80 \div -190^\circ\text{C}$ показали, что в парафазе $k(t)$ изменяется линейно, в полярной фазе — нелинейно и в первом приближении выполняются условия, вытекающие из общих свойств фазовых переходов второго рода. Вместе с тем на кристаллах ТГСе обнаружены и другие температурные аномалии $k(t)$: отклонение от линейного хода прозрачности при изменении температуры в парафазе установлено при T_c 49 и 70°C , т. е. в районе сегнетоэлектрического фазового перехода ТГСе и фазовых переходов иных членов рассматриваемого ряда (см. рисунок). На других кристаллах такие аномалии выявились менее четко, видимо, в связи с тем, что они приходится на область резкого изменения P_s и маскируются соответствующими изменениями $k(t)$. Специальные опыты показали, что разброс точек на рисунке не обусловлен временными изменениями прозрачности образца, так как им отвечает сравнительно малое изменение $k(0.02 \div 0.1 \text{ см}^{-1})$.

Аномалии $k(t)$ в парафазе согласуются с обнаруженными ранее аномалиями коэффициента отражения [8] этих же кристаллов и могут иметь подобные объяснения.

Нелинейное изменение $k(t)$ в полярной фазе может свидетельствовать о том, что при охлаждении образца P_s не достигает насыщения вплоть до -190°C , о чем сегодня нельзя судить по диэлектрическим измерениям.

Таким образом, в работе получены новые характеристики ультрафиолетовых спектров поглощения кристаллов группы ТГС, подтверждающие ранее высказанное предположение о важной роли тетраэдрической подрешетки в формировании тонкой структуры длинноволнового края их фундаментального поглощения.

Литература

- [1] К. А. Верховская, В. М. Фридкин. ФТТ, 8, 3129, 1966.
- [2] Л. М. Гусева, А. С. Сонин. ФТТ, 10, 925, 1968.
- [3] И. Ф. Виблей, Н. А. Романюк. Опт. и спектр., 28, 307, 1970.

- [4] Н. А. Романюк, И. И. Половинко, И. Ф. Виблый. Опт. и спектр., 42, 572, 1977.
 [5] Л. Д. Кисловский, Е. К. Галанов, Л. А. Шувалов. Опт. и спектр., 24, 100, 1968.
 [6] В. Ф. Шабанов, А. В. Сорокин, Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 734, 1975.
 [7] Н. А. Романюк, А. М. Костецкий, И. Ф. Виблый. УФЖ, 21, 207, 1976.
 [8] Н. А. Романюк, З. С. Василина, ФТТ, 18, 5, 1976.

Поступило в Редакцию 16 декабря 1976 г.

УДК 539.184

НАБЛЮДЕНИЕ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ОСНОВНОМ 1^1S_0 -СОСТОЯНИИ ОПТИЧЕСКИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ АТОМОВ ^3He С ПОМОЩЬЮ ПОПЕРЕЧНОЙ МОДУЛЯЦИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

С. П. Дмитриев, Р. А. Житников и А. И. Окуневич

Метод оптической ориентации позволяет получить высокую степень ядерной поляризации в ^3He . Поляризация ядер достигается при этом за счет сохранения ядерного момента при обмене метастабильностью в столкновениях атомов в 1^1S_0 -состоянии с оптически ориентированными 2^3S_1 -атомами ^3He [1-3]. При наблюдении магнитного резонанса в 1^1S_0 -состоянии регистрируется обычно изменение с ларморовской частотой поглощения поперечного луча света ($\lambda=1.08$ мкм) [1-3]. При этом наблюдаемый сигнал пропорционален поперечной составляющей I_x ядерного момента ансамбля атомов. Недостатком такой методики является сильное уменьшение резонансных сигналов с ростом постоянного магнитного поля. Уменьшение сигналов происходит вследствие неполного сохранения поперечной составляющей момента в процессе обмена метастабильностью [2, 3]. Существенно увеличить резонансные сигналы можно, регистрируя продольную составляющую ядерного момента I_z . Однако регистрация, например, изменения поглощения света накачки (пропорционального I_z) с использованием продольной модуляции магнитного поля (дифференциальное прохождение через резонанс) в случае ^3He оказывается практически неприменимой из-за большой величины времени накачки T_p ($T_p \approx 10^2$ с [1]).

В настоящей работе для наблюдения резонансного изменения продольной составляющей ядерного момента используется поперечная модуляция магнитного поля и регистрация поглощения вспомогательного луча света, направленного вдоль модулирующего поперечного магнитного поля. Показано, что такая методика в случае ^3He позволяет в больших магнитных полях увеличить сигналы магнитного резонанса в основном 1^1S_0 -состоянии более, чем на порядок.

В эксперименте применялась обычная схема оптической ориентации и оптического детектирования. На газоразрядную ячейку, содержащую ^3He при давлении 0.8 тор, падали два луча света от капиллярных ламп, наполненных ^4He . Один луч (накачивающий), распространяющийся по оси z вдоль постоянного магнитного поля H_0 , был циркулярно поляризован. Второй луч (детектирующий), распространяющийся вдоль оси x , неполяризован. Вдоль оси x были приложены сильное модулирующее поле $H \cos \Omega t$ и слабое радиочастотное резонансное магнитное поле $H_1 \cos \omega t$ ($\omega \gg \Omega$). Детектирующий луч после прохождения ячейки и циркулярного анализатора регистрировался фотоприемником. Сигнал с фотоприемника проходил через узкополосный усилитель, настраиваемый на частоту Ω или ω , к синхронному детектору с постоянной времени τ_d и регистрировался самописцем.

На рисунке, а представлен сигнал, полученный при настройке усилителя на частоту модуляции Ω . Для сравнения на рисунке, б приведены резонансные сигналы, наблюдавшиеся по обычной методике в отсутствие модуляции ($H_1=0$, усилитель настроен на частоту ω). На рисунке, а видно, что сигнал при поперечной модуляции имеет вид широкой кривой с узкими резонансными линиями 1, 2 и 3. Широкая кривая обусловлена излучением возбужденных метастабильных магнетических моментов атомов под действием модулирующего поля H . Такие возбуждения рассматривались ранее Баронским и Бонинским [4]. Линии 1 и 2 объясняются возбуждением многоквантовых резонансных переходов в 3S_1 -состоянии полями H_1 (1 — трехквантовый, 2 — пятиквантовый резонансы). Возбуждение подобных переходов хорошо известно (см., например, [5]) в настоящей работе они не рассматриваются. Основной интерес в нашей работе представляет резонансная линия 3, представляющая собой сигнал магнитного резонанса в 3S_1 -состоянии под действием поля H_1 , зарегистрированный на