

УДК 535.343.2.

**ФОТОІНДУКОВАНА АНІЗОТРОПІЯ В СМУГАХ ПОГЛИНАННЯ
 M_A^+ -ЦЕНТРА ЗАБАРВЛЕННЯ КРИСТАЛУ $SrCl_2-K$** А. Д. Кульчицький¹, І. Б. Пірко², В. М. Салапак², О. В. Семотюк¹

¹Українська академія друкарства,
вул. Під Голоском, 19, Львів, 79020, Україна

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 103, Львів, 790057, Україна

Представлено спектри поглинання в області 400–800 нм кристалу $SrCl_2-K$ після опромінювання іонізуючою радіацією за температури 150 К. Спираючись на літературні дані, вказується на те, що смуги поглинання 444 нм, 535 нм та 760 нм зумовлені M_A^+ -центрами забарвлення. В цьому кристалі M_A^+ -центр — це система з двох аніонних вакансій (біля домішкового катіону K^+), яка захопила один електрон.

Проведені дослідження показали, що інтенсивна підсвітка в смугах поглинання 444 нм, 535 нм руйнує M_A^+ -центри, тоді як смуга поглинання 760 нм оптично не активна. Встановлено, що при підсвітці зразків лінійно поляризованим світлом в одній смузі (оптично активній) поглинання виникає анізотропія (дихроїзм) не тільки в цій смузі, а й в інших смугах. Навіть в смузі 760 нм, в якій при безпосередній підсвітці фотоіндукована оптична анізотропія не спостерігається.

Показано, що при підсвітці поляризованим світлом з електричним вектором $E \parallel [100]$ в короткохвильовій (444 нм) смузі поглинання M_A^+ -центра забарвлення наводиться оптична анізотропія (дихроїзм) не тільки в цій смузі, алей у двох інших смугах: 535 нм та 760 нм. Причому в смузі поглинання 535 нм анізотропія такого ж знаку, як і для смуги поглинання 444 нм, а в смузі поглинання 760 нм виникає анізотропія протилежного знаку та більша за абсолютною величиною. Якщо ж висвічування проводилось поляризованим світлом з $E \parallel [110]$ в максимумі смуги 444 нм, то в смузі поглинання 535 нм наводилась анізотропія протилежного знаку, а в довгохвильовій смузі 760 нм анізотропії не було.

Результати оптичного висвічування лінійно поляризованим світлом в смузі 535 нм абсолютно аналогічні до результатів висвічування лінійно поляризованим світлом в смузі 444 нм.

Використовуючи дипольну модель центра забарвлення та (раніше запропоновану) «Методику розрахунку співвідношень параметрів фото-індукованої оптичної анізотропії кубічних кристалів», в статті проведені теоретичні розрахунки таких співвідношень для кубічних кристалів з M_A^+ -центрами забарвлення. Результати теоретичних розрахунків якісно збігаються з експериментальними результатами. Це свідчить про правильність розвиненої методики розрахунку співвідношень параметрів фотоіндукованої оптичної анізотропії кубічних кристалів

в різних смугах поглинання однакових анізотропних центрів забарвлення. Тому запропонована методика може бути використана під час розгляду дипольних моделей інших центрів забарвлення.

Ключові слова: центри забарвлення, дихроїзм, дипольна модель, анізотропія.

Постановка проблеми. Дослідити співвідношення параметрів фотоіндукованої оптичної анізотропії в смугах поглинання M_A^+ -центрів забарвлення кристалів $SrCl_2-K$, зіставивши експериментальні результати з відповідними теоретичними розрахунками.

Експериментальні результати. Досліджуючи фотоіндуковану оптичну анізотропію (дихроїзм) кристалів $SrCl_2-Me^+$, встановлено, що при підсвітці зразків лінійно поляризованим світлом з електричним вектором $E \parallel [h_0 k_0 l_0]$ в одній смузі поглинання виникає анізотропія (${}_1D - {}_2D \neq 0$) не тільки в цій смузі, але й в інших смугах. Навіть в таких, в яких безпосередня підсвітка не обезбарвлює кристал, а отже, фотоіндукована оптична анізотропія не спостерігається (${}_1D - {}_2D = 0$).

${}_1D$ та ${}_2D$ — це оптичні густини ($\ln I_0/I$) в поляризованому світлі з $E \parallel [h_1 k_1 l_1]$ та $E \parallel [h_2 k_2 l_2]$, відповідно. Причому $[h_1 k_1 l_1] \perp [h_2 k_2 l_2]$.

Результати досліджень фотоіндукованої оптичної анізотропії кристалічних зразків $SrCl_2-K$, полірованих в площині (001), наведені на рис. 1, 2, 3, 4.

У цій статті $[h_1 k_1 l_1] \parallel [h_0 k_0 l_0]$, тобто в якій площині поляризації відбувалась підсвітка (висвічування), в такій же площині поляризації проводились перші вимірювання оптичної густини після висвічування (криві 1 на рис. 1, 3, 4) та крива 2 (рис. 2).

На рис. 1 зображено, що при підсвітці поляризованим світлом з $E \parallel [100]$ в короткохвильовій (444 нм) смузі поглинання M_A^+ -центра забарвлення наводиться оптична анізотропія (${}^{100}D_{444}^{444} - {}^{100}D_{444}^{444}$) не тільки в цій смузі, але й в двох інших смугах: 535 нм та 760 нм (${}^{100}D_{535}^{444} - {}^{100}D_{535}^{444}$ та ${}^{100}D_{760}^{444} - {}^{100}D_{760}^{444}$, відповідно). Причому в смузі поглинання 535 нм анізотропія такого ж знаку, як і для смуги поглинання 444 нм, а в смузі поглинання 760 нм виникає анізотропія протилежного знаку та більша за абсолютною величиною.

Якщо ж висвічування проводилось поляризованим світлом з $E \parallel [110]$ в максимумі смуги поглинання 444 нм, то в смузі поглинання 535 нм наводилась анізотропія протилежного знаку, а в довгохвильовій смузі 760 нм анізотропія була відсутня, що відображено на рис. 2.

Результати оптичного висвічування плоскополяризованим світлом у смузі поглинання 535 нм абсолютно аналогічні до результатів висвічування лінійно поляризованим світлом у смузі поглинання 444 нм, що ми розглядали у статті [1], та відображено на рис. 3, 4. Наведення фотоіндукованої анізотропії в смузі поглинання 535 нм при $E_0 \parallel [100]$ викликає анізотропію такого ж знаку в смузі поглинання 444 нм та опозиційну анізотропію в смузі поглинання 760 нм (крива 3 на рис. 3). Висвічування в смузі 535 нм при $E_0 \parallel [110]$ веде до виникнення анізотропії не тільки в цій смузі (крива 3 на рис. 4), але й до виникнення опозиційної анізотропії в смузі 444 нм при відсутній анізотропії в смузі 760 нм.

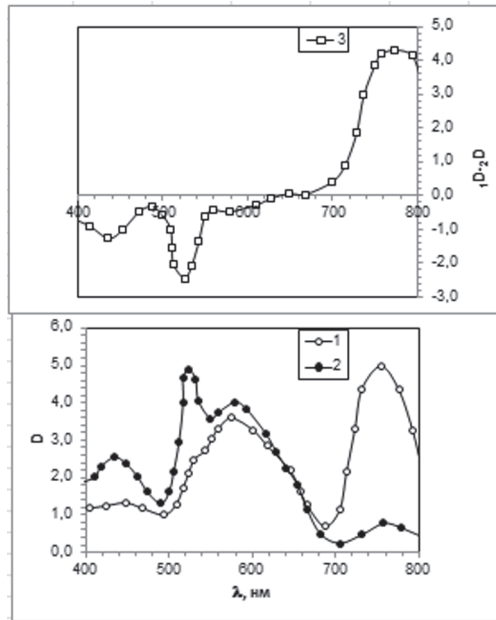


Рис. 1. Спектри поглинання кристалу $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$ після рентгенівського опромінювання при 150 К та підсвітки в смузі 444 нм з $E \parallel [100]$ (1 – $E \parallel [100]$, 2 – $E \parallel [010]$) і спектр фотоіндукованої анізотропії (3)

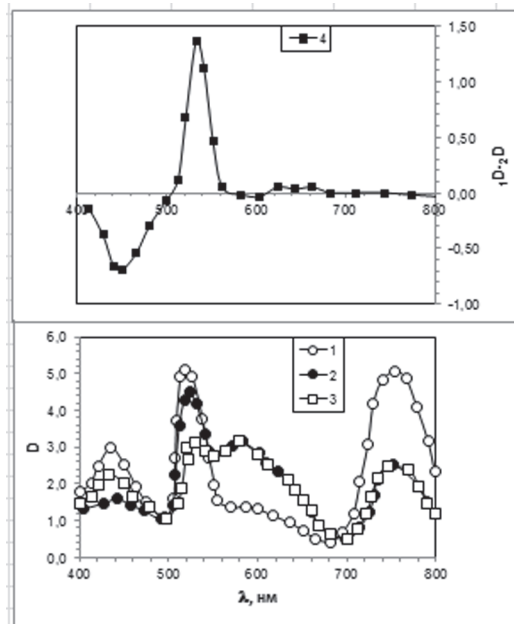


Рис. 2. Спектри поглинання кристалу $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$ (1 — після рентгенівського опромінювання при 150 К; 2, 3 — в поляризованому світлі з $E \parallel [110]$ та $E \parallel [\bar{1}\bar{1}0]$, відповідно, після підсвітки в смузі 444 нм з $E \parallel [110]$) та спектр фотоіндукованої анізотропії (4)

При підсвітці в довгохвильовій смузі 760 нм висвічування центрів забарвлення не відбувається, а отже, і оптична анізотропія не наводиться.

Навести оптичну анізотропію в смузі поглинання 760 нм можна тільки діючи поляризованим світлом з $E \parallel [100]$ в смугах поглинання 444 нм або 535 нм.

Поглинання та анізотропія в області 600 нм пов'язані з F_A -центрами забарвлення, які ми розглянемо в одній з наступних робіт.

У статті [2] розвинена методика розрахунку співвідношень параметрів фотоіндукованої оптичної анізотропії кубічних кристалів у різних смугах поглинання, які належать однаковим центрам забарвлення. Зазначена методика використовує дипольну модель центра забарвлення.

У працях [3, 4] доведено, що смуги поглинання 444 нм, 535 нм, 760 нм в кристалах $SrCl_2-Me^+$ зумовлені M_A^+ -центрами забарвлення. M_A^+ -центр — це система з двох аніонних вакансій біля домішкового катіону Me^+ , яка захопила електрон.

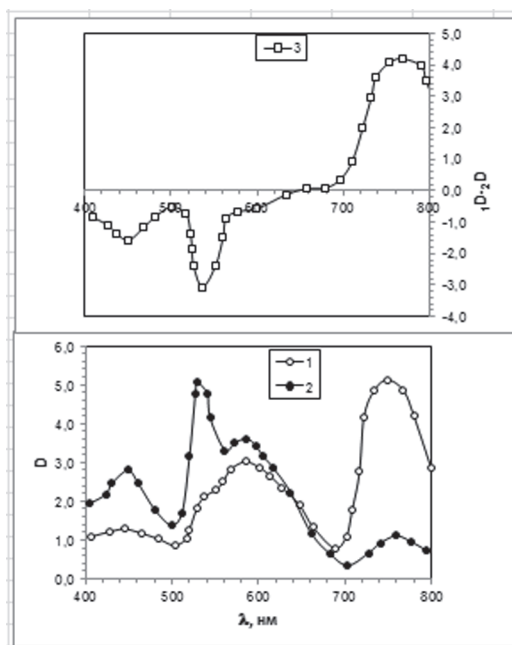


Рис. 3. Спектр поглинання кристалу $SrCl_2-Eu^{2+}-K^+$ після рентгенівського опромінення при 150 К та підсвітці у смузі 535 нм з $E \parallel [100]$ (1 – $E \parallel [100]$; 2 – $E \parallel [010]$) та спектр фотоіндукованої анізотропії (3)

Спираючись на теорію скритої оптичної анізотропії в кубічних кристалах та зважаючи на те, що група симетрії центру є підгрупою групи симетрії кристалу та елементи симетрії центра орієнтуються в ґратці за відповідними кристалографічними елементами, у статті [1] запропоновано модель дипольних осциляторів M_A^+ -центра в кристалах $SrCl_2-Me^+$. Відповідно до цієї моделі смуги поглинання 444 нм та 535 нм зумовлені взаємно перпендикулярними електричними дипольними осциляторами (позначимо їх символами α та β , відповідно), орієнтованими

за кристалографічними напрямками $\langle 110 \rangle$. Смуга поглинання 760 нм зумовлена електричними дипольними осциляторами (γ), орієнтованими за напрямками $\langle 100 \rangle$.

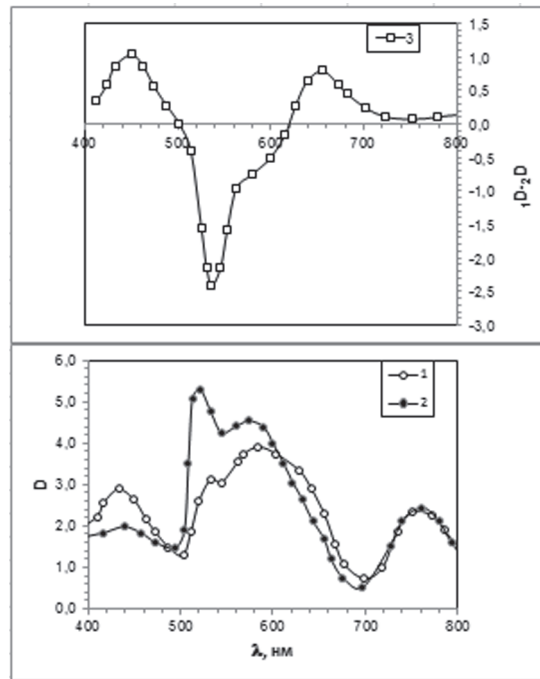


Рис. 4. Спектри поглинання кристалу $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$ після рентгенівського опромінювання при 150 К та підсвітки в смугі 535 нм з $E \parallel [110]$ (1 – $E \parallel [110]$; 2 – $E \parallel [\bar{1}\bar{1}0]$) та спектр фотоіндукованої анізотропії (3)

Теоретичні розрахунки. По заданій дипольній моделі M_A^+ -центру проведемо індексацію груп центрів забарвлення з врахуванням того, що концентрація диполів i -ої групи центрів збігається з індексацією диполів максимально можливих кристалографічних орієнтацій $[\zeta \eta \xi]$ (рис. 5).

Результати індексації зведемо у таблицю.

i	напрямки $[\zeta \eta \xi]$ осциляторів		
	α	β	γ
1	$0\bar{1}\bar{1}$	011	100
2	011	$0\bar{1}\bar{1}$	100
3	$\bar{1}01$	101	010
4	101	$\bar{1}01$	010
5	$\bar{1}\bar{1}0$	110	001
6	110	$\bar{1}\bar{1}0$	001

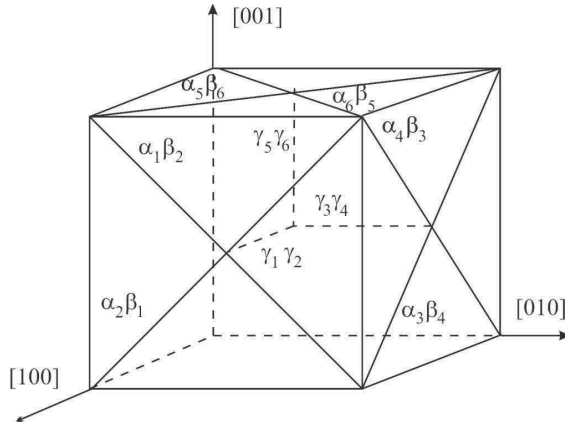


Рис. 5. Індикація електричних дипольних осциляторів α , β , γ , які відповідають за смуги поглинання 444 нм, 535 нм, 760 нм, відповідно

Застосуємо розвинену в статті [2] методику розрахунку взаємозалежності параметрів фотоіндукованої оптичної анізотропії кубічних кристалів для розрахунку співвідношення між фотоіндукованою анізотропією в α -смугі (444 нм) та фотоіндукованою анізотропією в β -смугі (535 нм) при висвічуючій дії поляризованого світла з $E \parallel [100]$ в α -смугі поглинання M_A^+ -центрів забарвлення при $t \rightarrow \infty$ за формулою:

$$\frac{{}^{100}A_{\beta}^{\alpha}}{{}^{100}A_{\alpha}^{\alpha}} = \frac{f_{\beta} \sum (\cos^2 \omega_{\beta i 1} - \cos^2 \omega_{\beta i 2}) \exp(-bf_{\alpha} \cos^2 \varphi_{\alpha i} t)}{f_{\alpha} \sum (\cos^2 \omega_{\alpha i 1} - \cos^2 \omega_{\alpha i 2}) \exp(-bf_{\alpha} \cos^2 \varphi_{\alpha i} t)}, \quad (1)$$

де $\omega_{\alpha i}$ та $\omega_{\beta i}$ – кути між напрямком поляризації проходячого (при вимірюванні) світла та напрямками $[\zeta \eta \xi]_{\alpha i}$, $[\zeta \eta \xi]_{\beta i}$, відповідно, дипольних переходів i -ої групи центрів з концентрацією n_i .

$$\cos^2 \omega_{\alpha i} = \frac{([\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l}] \cdot [\zeta \eta \xi]_{\alpha i})^2}{[\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l}]^2 \cdot [\zeta \eta \xi]_{\alpha}^2}. \quad (2)$$

$$\cos^2 \omega_{\beta i} = \frac{([\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l}] \cdot [\zeta \eta \xi]_{\beta i})^2}{[\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l}]^2 \cdot [\zeta \eta \xi]_{\beta}^2}, \quad (3)$$

де $\varphi_{\alpha i}$ — кут між $[\mathbf{h}_0 \ \mathbf{k}_0 \ \mathbf{l}_0]$ висвічуючого світла та напрямком $[\zeta \eta \xi]_{\alpha i}$ α -диполів i -ої групи.

Після обчислень отримаємо:

$${}^{100}A_{\beta}^{\alpha} / {}^{100}A_{\alpha}^{\alpha} = \frac{f_{\beta}}{f_{\alpha}}. \quad (4)$$

Тобто таке співвідношення залежить тільки від співвідношення частотних факторів відповідних дипольних переходів. У разі приблизної рівності частотних факторів ${}^{100}A_{\beta}^{\alpha} / {}^{100}A_{\alpha}^{\alpha} \approx 1$.

Провівши аналогічні розрахунки співвідношення між фотоіндукованою анізотропією в α -смугі та фотоіндукованою анізотропією в γ -смугі, отримаємо:

$${}^{100}A_{\gamma}^{\alpha} / {}^{100}A_{\alpha}^{\alpha} = -2f_{\gamma} / f_{\alpha}. \quad (5)$$

При приблизній рівності частотних факторів $^{100}A_{\gamma}^{\alpha} / ^{100}A_{\alpha}^{\alpha} \approx -2$.
 Графічно це зображено на рис. 6:

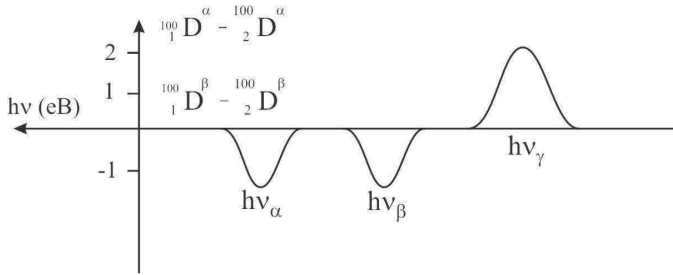


Рис. 6. Графічне представлення рівнянь (4-7) при рівності частотних факторів.
 $A_{\alpha}, A_{\beta}, A_{\gamma}$ — площі під відповідними смугами

Провівши вищевказані розрахунки при висвічуючій дії поляризованого світла в β -смугі поглинання, отримаємо результати, аналогічні попереднім.

$$^{100}A_{\alpha}^{\beta} / ^{100}A_{\beta}^{\beta} = f_{\alpha} / f_{\beta}. \tag{6}$$

$$^{100}A_{\gamma}^{\beta} / ^{100}A_{\beta}^{\beta} = -2f_{\gamma} / f_{\beta}. \tag{7}$$

Нехай висвічування відбувається в поляризованому світлі з $E \parallel [110]$. Тоді, провівши всі попередні розрахунки, отримаємо:

$$^{110}A_{\beta}^{\alpha} / ^{110}A_{\alpha}^{\alpha} = -f_{\beta} / f_{\alpha}. \tag{8}$$

$$^{110}A_{\gamma}^{\alpha} / ^{110}A_{\alpha}^{\alpha} = 0. \tag{9}$$

$$^{110}A_{\alpha}^{\beta} / ^{110}A_{\beta}^{\beta} = -f_{\alpha} / f_{\beta}. \tag{10}$$

$$^{110}A_{\gamma}^{\beta} / ^{110}A_{\beta}^{\beta} = 0. \tag{11}$$

Графічно співвідношення (8), (9), (10), (11) відображені на рис. 7:

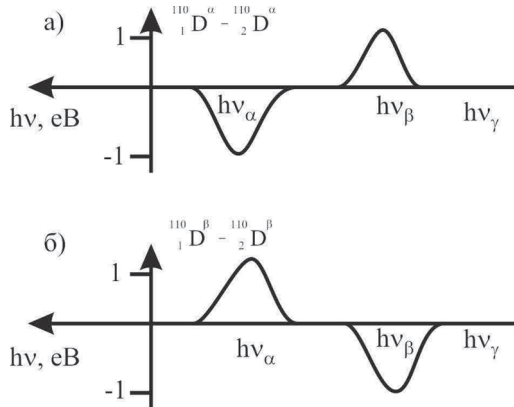


Рис. 7. Графічне представлення: а) — рівнянь (8), (9); б) — рівнянь (10), (11).
 $A_{\alpha}, A_{\beta}, A_{\gamma}$ — площі під відповідними смугами.

Висновки. Проведені у статті розрахунки можливих співвідношень фотоідукованої анізотропії в різних смугах поглинання одного типу центрів забарвлення в кубічних кристалах на базі дипольної моделі M_{Λ}^{+} -центра в кристалах $SrCl_2-Me^{+}$ якісно

співпадають з попередньо отриманими експериментальними результатами. Це свідчить про правильність розвиненої методики розрахунку співвідношень параметрів фотоіндукованої оптичної анізотропії кубічних кристалів в різних смугах поглинання однакових анізотропних центрів забарвлення. Тому запропонована методика може бути використана під час розгляду дипольних моделей інших центрів забарвлення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кульчицький А. Д. Оптичний дихроїзм M_A -центрів забарвлення в кристалах. Поліграфія і видавнича справа. 2014. № 3 (67). С. 47–50.
2. Кульчицький А. Д., Пірко І. Б., Салапак В. М. Методика розрахунку фотоіндукованої оптичної анізотропії кубічних кристалів. Наукові записки. 2017. № 1 (54). С. 40–44.
3. Термоіндуковані перетворення центрів забарвлення в кристалах $SrCl_2-Tl^+-Na^+$ / А. С. Крочук, З. П. Чорній, Г. О. Щур, В. М. Салапак, М. В. Говор. Журнал фізичних досліджень. 1999. Т. 3, 2. С. 199–204.
4. Чорній З. П. Іонні процеси в радіаційно забарвлених кристалах галогенідів двовалентних металів : автореф. дис. ... д-ра фіз.-матем. наук. Львів, 2000.

REFERENCES

1. Kulchytskyi, A. D. (2014). Optychnyi dykhroizm MA -tsentriv zabarvlennia v krystalakh : Polihrafiia i vydavnycha sprava, 3 (67), 47–50 (in Ukrainian).
 2. Kulchytskyi, A. D., Pirko, I. B., & Salapak, V. M. (2017). Metodyka rozrakhunku fotoindukovanoi optychnoi anizotropii kubichnykh krystaliv: Naukovi zapysky [Ukrainskoi akademii drukarstva], 1 (54), 40–44 (in Ukrainian).
 3. Krochuk, A. S., Chornii, Z. P., Shchur, H. O., Salapak, V. M., & Hovor, M. V. (1999). Termoindukovani peretvorennia tsentriv zabarvlennia v krystalakh $SrCl_2-Tl^+-Na^+$: Zhurnal fizychnykh doslidzhen, 3, 2, 199–204 (in Ukrainian).
 4. Chornii, Z. P. (2000). Ionni protsesy v radiatsiino zabarvlenykh krystalakh halohenidiv dvovalentnykh metaliv : avtoref. dys. ... d-ra fiz.-matem. nauk. Lviv (in Ukrainian).
- doi: 10.32403/1998-6912-2018-1-56-107-115

PHOTOINDUCED ANISOTROPY IN ABSORPTION BAND OF M_A^+ -COLOR CENTER FOR $SrCl_2$ -K CRYSTAL

A.D. Kulchytskyi¹, I.B. Pirko², V.M. Salapak², Semotiuk O.V¹

¹*Ukrainian Academy of Printing,
19, Pid Holoskom St., Lviv, 79020, Ukraine
antonykulch@gmail.com*

²*Ukrainian National Forestry University,
103, Heneral Chuprynka St., Lviv, 79057, Ukraine*

This paper presents the absorption spectra in the 400-800 nm range of $SrCl_2$ -K crystal after its exposure to ionizing radiation at a temperature of 150 K. Based on the

literature data, it has been indicated that the absorption bands of 444 nm, 535 nm and 760 nm are conditioned by M_A^+ -color centers. In this crystal the M_A^+ -center is a system of two anion vacancies (near the impurity cation K^+) that captures one electron.

The studies have shown that an intensive illumination in the absorption bands of 444 nm, 535 nm destroys M_A^+ -center; while the absorption band of 760 nm is not optically active. It has been found that when the specimens are illuminated by linearly polarized light in one absorption band (optically active), the anisotropy (dichroism) occurs not only in this band but also in other bands. It is even true for the 760-nm band, in which, under the direct illumination, photoinduced optical anisotropy is not observed.

It has been demonstrated that the illumination of M_A^+ -color center by polarized light with the electric vector $E \parallel [100]$ in the short-wave (444 nm) absorption band causes the optical anisotropy (dichroism) not only in this band, but also in two other bands: 535 nm and 760 nm. In this case, in an absorption band of 535 nm, the anisotropy is of the same sign as for the absorption band of 444 nm, while in the absorption band of 760 nm the anisotropy of the opposite sign arises and it is greater in absolute magnitude. However, if the illumination was carried out by polarized light with $E \parallel [110]$ at a maximum of the 444 nm band, then the anisotropy of the opposite sign occurs in the absorption band of 535 nm, but in the long-wave band of 760 nm the anisotropy was absent.

The results of optical illumination by linearly polarized light in the 535 nm band are quite similar to the results of illumination by linearly polarized light in the 444-nm band.

Using the dipole model of the color center and (previously suggested) "Methods for calculating the correlation of the parameters of photoinduced optical anisotropy of cubic crystals", the work presents theoretical calculations of such relations for cubic crystals with M_A^+ -color centers. The results of theoretical calculations are qualitatively consistent with the experimental results. This testifies the correctness of the developed methods of calculating the relations of parameters of photoinduced optical anisotropy of cubic crystals in different absorption bands of identical anisotropic color centers. Therefore, the suggested methods can be used when considering dipole models of other color centers.

Keywords: colour centres, dichroism, dipole model, anisotropy.

Стаття надійшла до редакції 20.04.2018.

Received 20.04.2018.