

Сумарний фотоіндукований дихроїзм кубічних кристалів

А. Кульчицький, А. Пушак, О. Семотюк

*Українська академія друкарства
вул. Під Голоском, 19, 79020 Львів, Україна
e-mail: antoniukulch@gmail.com*

Проаналізовано спектри поглинання та фотоіндукованого дихроїзму кристала $\text{SrCl}_2\text{-Eu-K}$ після рентгенівського опромінення при 150 К. Поглинання M_A -центрів в областях 2,80 еВ, 2,32 еВ, 1,64 еВ позначено як α -, β -, γ -смуги, відповідно. Для порівняння як площ під смугами поглинання, так і площ під смугами фотоіндукованого дихроїзму, результати експериментів представлено як графічні залежності D від $h\nu$ (еВ) та ${}_1D\text{-}{}_2D$ від $h\nu$ (еВ), відповідно. Індeksi 1 та 2 означають вимірювання в поляризованому світлі з електричним вектором $E||[100]$ та $E||[010]$, відповідно. Площі під α -, β -, γ -смугами поглинання збігаються з точністю до 5–8%. При оптичному збудженні в β -смугі плоско поляризованим світлом з електричним вектором $E||[100]$ алгебрична сума усіх трьох площ під α -, β -, γ -смугами дихроїзму приблизно дорівнює нулеві. Тобто, сумарний дихроїзм M_A -центра забарвлення в кубічному кристалі не індукується, хоча в кожній смугі зокрема він може існувати. Зроблено узагальнені теоретичні розрахунки сумарного фотоіндукованого оптичного дихроїзму кубічних кристалів у синглетних взаємоперпендикулярних α -, β -, γ -смугах поглинання довільного центра забарвлення при підсвітці лінійно поляризованим світлом у будь-якій його оптично активній смугі. Розрахунки засвідчили, що (при рівних частотних факторах відповідних дипольних переходів) $A_\Sigma = A_\alpha + A_\beta + A_\gamma = 0$ незалежно від способів (дисоціація або реорієнтація) та часу наведення оптичного дихроїзму.

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

1. Вступ

Актуальність досліджень центрів забарвлення в кристалах зумовлена можливістю використання таких об'єктів в радіаційній дозиметрії, квантовій електроніці, оптичному запису інформації тощо. Перспективними в цьому плані є кристали галогенідів двовалентних металів [1]. Представником цієї групи є флуорит, що широко використовується в техніці. Аналогічну до флуориту просторову структуру

Oh має кристал SrCl_2 . Вирощувати кристали SrCl_2 (як чисті, так і з контрольованими домішками) набагато легше, оскільки їх температура плавлення (874°C) є менша за температуру плавлення флуориту (1360°C). Наші попередні дослідження засвідчили, що чисті кристали SrCl_2 за температури рідкого азоту під дією рентгєнівського випромінювання не забарвлюються в області довжин хвиль 400–900 нм. Уведення в шихту розплаву домішки Me^+Cl (де Me^+ : Na, K, Rb, Cs) різко підвищує радіаційну чутливість кристала. Під час введення домішки Me^+Cl (від 0,003 до 0,15 моль%) іони Me^+ входять в матрицю кристала замість іонів Sr^{2+} , що, внаслідок принципу електронейтральності, спричинює виникнення аніонних вакансій з ефективним додатнім зарядом. Тобто утворюються електронейтральні домішкововакансійні диполі [2], які є остовом подальших анізотропних (як діркових, так і електронних) центрів забарвлення. Кубічні кристали з точковими анізотропними центрами в звичайних умовах не проявляють своєї анізотропії ні в спектрах поглинання, ні в спектрах люмінесценції внаслідок того, що ці центри (зі своїми осями симетрії) рівномірно розподілені по всіх можливих осях симетрії кубічного кристала. Тому таку анізотропію кубічних кристалів ще називають прихованою [3]. Прихована анізотропія притаманна кристалом $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$ [4]. Для вивчення прихованої анізотропії у працях [5, 6] розвинутий метод фотоіндукованого дихроїзму. Його суть полягає у створенні нерівноваженого заселення точковими центрами осей симетрії кристала шляхом висвічуючої дії лінійно поляризованого світла. Це зумовлює виникнення дихроїзму, тобто різного поглинання кристалом світла різної поляризації. В кристалах $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$ деякі центри мають по декілька смуг поглинання. Причому наведення фотоіндукованого дихроїзму в одній смугі, призводить до виникнення дихроїзму в інших смугах, або супроводжується появою опозиційного дихроїзму в одній з смуг [7]. Тому виникає питання про зв'язок між наведеним дихроїзмом в одній смугі поглинання з виникненням при цьому дихроїзму в інших смугах цього центру.

2. Експеримент

Монокристали діаметром 30 мм і висотою 50-70 мм вирощувались методом Стокбаргера в запаяних кварцевих ампулах. З усіх лужних металів різниця іонних радіусів лужного металу та іону стронція мінімальна для іону калію і становить 0,012 нм. Тому ми вважали, що іони калію мінімально деформуватимуть кристалічну ґратку SrCl_2 . Справжня концентрація домішки K^+ в досліджуваних зразках визначали методом пламеневої фотометрії на атомноабсорбційному спектрофотометрі С - 302 і становила 0,003-0,470 моль%. Це було завершальною стадією експерименту, оскільки зразок знищувався. Опромінювання іонізуючою радіацією відбувалося в області температури 150 К, оскільки при цьому утворюються електронні M_A^+ центри забарвлення з трьома смугами поглинання: 444 (2,80 eV), 535 (2,32 eV), 760 нм (1,64 eV). Це давало змогу застосувати метод взаємозалежності величин дихроїзмів анізотропних центрів забарвлення в кубічних кристалах для визначення в моделі M_A^+ центра напрямку дипольного переходу, який відповідає за довгохвильову смугу поглинання 760 нм. Звичайний метод фотоіндукованого дихроїзму в цій смугі поглинання не діє, оскільки вона є оптично неактивна. Тобто підсвітка в смугі по-

глинання 760 нм не викликає ніяких змін в забарвленні кристала. Внаслідок того, що смуга поглинання 444 нм M_A^+ центрів розташована на довгохвильовому спаді поглинання V_{KA} центрів, які також є анізотропними, досліджування дихроїзму в цій смузі поглинання можливе тільки при ліквідації V_{KA} центрів. Останні утворюються внаслідок захоплення рухомої дірки катіоном лужного металу. Для ліквідації V_{KA} центрів в шихту вводили європій, що входить в кристал $SrCl_2$ у вигляді Eu^{2+} . Йони європія локалізують дірки і перетворюються в Eu^{3+} [8]. Розпад цих центрів має місце за температур вище кімнатної [8].

Методика підготовки зразків. Для поляризаційних вимірювань необхідно було приготувати зразок в площині (001). Для цього, з вирощеного методом Стокбаргера кристала, виколували призму за площинами (111), грані якої утворюють гострі (60°) та тупі (120°) кути. Якщо встановити таку призму гострими кутами у вертикальному положенні, то горизонтальна площина буде площиною (001). Полірували гострі кути змоченим у воді фетром з подальшим поліруванням алмазною пастою. Отриманий зразок (6x10 мм² та товщиною 0,5 мм) має кристалографічну площину (001). Ребро зразка орієнтовано за кристалографічним напрямком [110]. Зразок розміщувався у вакуумний кріостат з мідним кристалотримачем. Температуру контролювали пристроєм з мідь-константановою термопарою в інтервалі 80...300 К з похибкою $\Delta T=2$ К. Оптична частина установки зібрана на основі спектрофотометра СФ-4А. Зміну лінійної поляризації падаючого світла забезпечували поворотом поляризатора (призми Глана) відносно оптичної осі, яка збігалася з кристалографічним напрямком [001] досліджуваного зразка. Інтенсивність світла, що проходить реєстрували фотоелектронним помножувачем та відліковим пристроєм УФ-206. Оптичну густину зразка визначали як $D = \ln(I_0/I)$, де I_0 – інтенсивність світла, що проходить до опромінення кристала рентгенівською радіацією; I – інтенсивність світла, що проходить після опромінення кристала рентгенівською радіацією або після висвічуючої дії лінійно поляризованим монохроматичним світлом. Відносна похибка у визначенні інтенсивності світла, що проходить становила 1%, що дає абсолютну похибку вимірювання оптичної густини $\Delta = 0,02$. Тому, для забезпечення достатньої точності вимірювань, дозу рентгенівського випромінювання досліджуваних зразків підбирали такою, щоб максимальна оптична густина смуг поглинання досягла декількох одиниць. Рентгенівська трубка з вольфрамовим антикатодом працювала в режимі: $U = 55$ кВ, $I = 10$ мА. Випромінювання проходило в кріостат через берилієве вікно.

3. Результати та обговорення

На рис. 1 наведено спектр поглинання кристала $SrCl_2$ -Eu-К після рентгенівського опромінювання за температури 150 К. Цей рисунок наведено в координатах D від $h\nu$ (eV). Використовуючи раніше введені в роботі [7] позначення електричних дипольних осциляторів в дипольній моделі M_A -центру, поглинання в областях 2,80 eV; 2,32 eV; 1,64 eV позначимо як α -, β -, γ -смуги, відповідно. Площі під α -, β -, γ - смугами збігаються з точністю до 5–8%. Така різниця може бути спричинена деякою різницею сил осциляторів відповідних дипольних переходів. Але, на наш погляд, імовірнішою причиною такої різниці є та обставина, що зазначені смуги перекриваються як з загальним фоновим поглинанням (особливо в області ближньо-

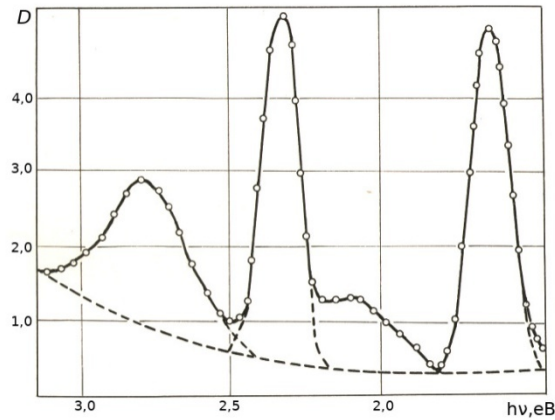


Рис. 1: Спектр поглинання кристала $\text{SrCl}_2\text{-Eu-K}$ після рентгенівського опромінення при 150 К

го ультрафіолету), так і зі смугою поглинання F_A -центрів (область 2,1 eV). Щоб виключити останній фактор, ми порівнювали площі під відповідними смугами в спектрі фотоіндукованого дихроїзму (рис. 2). Оптичне збудження в β -смузі плоскополяризованим світлом з електричним вектором $E \parallel [100]$ індукує в α -смузі дихроїзм однакового знаку з дихроїзмом в β -смузі та викликає опозиційний дихроїзм в області γ -смуги. В цьому випадку площі під α - та β -смугами дихроїзму співпадають з точністю до 3–5%. Але площа під опозиційним дихроїзмом γ -смуги за абсолютною величиною приблизно удвічі перевищує площі кожної з попередніх смуг дихроїзму. А отже, у цьому випадку алгебрична сума усіх трьох дихроїзмів дорівнює нулеві. Тобто сумарний дихроїзм анізотропного центра забарвлення в кубічному кристалі не індукується, хоча в кожній смузі зокрема він може існувати. Зробимо узагальнені теоретичні розрахунки сумарного фотоіндукованого дихроїзму кубічних кристалів в α , β , γ -смугах поглинання абсолютно довільного центра забарвлення при підсвітці поляризованим світлом в α -смузі. Будемо використовувати позначення, введені в роботах [9-10]. Наприклад, наведений дихроїзм в β -смузі при підсвітці плоскополяризованим світлом в α -смузі, розраховується як $A_\beta^\alpha = {}_1S_\beta^\alpha - {}_2S_\beta^\alpha$ де ${}_1S_\beta^\alpha$ і ${}_2S_\beta^\alpha$ - площі під β -смугою поглинання на графіках $D = f(h\nu)$ при $E \parallel [h_1k_1l_1]$ та $E \parallel [h_2k_2l_2]$, відповідно. Для компактності запису взаємно перпендикулярні напрямки $[h_1k_1l_1]$ та $[h_2k_2l_2]$ замінено цифрами 1 та 2, відповідно. Зробимо подальші розрахунки сумарного фотоіндукованого дихроїзму в α -, β -, γ -смугах поглинання при підсвітці поляризованим світлом в α -смузі. $A_\Sigma = A_\alpha^\alpha + A_\beta^\alpha + A_\gamma^\alpha = ({}_1S_\alpha^\alpha - {}_2S_\alpha^\alpha) + ({}_1S_\beta^\alpha - {}_2S_\beta^\alpha) + ({}_1S_\gamma^\alpha - {}_2S_\gamma^\alpha) = cf_\alpha(\Sigma n_i \cos^2 \omega_{\alpha i 1} - \Sigma n_i \cos^2 \omega_{\alpha i 2}) + cf_\beta(\Sigma n_i \cos^2 \omega_{\beta i 1} - \Sigma n_i \cos^2 \omega_{\beta i 2}) + cf_\gamma(\Sigma n_i \cos^2 \omega_{\gamma i 1} - \Sigma n_i \cos^2 \omega_{\gamma i 2}) = c \Sigma n_i [f_\alpha \cos^2 \omega_{\alpha i 1} + f_\beta \cos^2 \omega_{\beta i 1} + f_\gamma \cos^2 \omega_{\gamma i 1} - (f_\alpha \cos^2 \omega_{\alpha i 2} + f_\beta \cos^2 \omega_{\beta i 2} + f_\gamma \cos^2 \omega_{\gamma i 2})]$. При приблизній рівності частотних факторів $f_\alpha \approx f_\beta \approx f_\gamma \equiv f$ $A_\Sigma = cf \Sigma n_i [\cos^2 \omega_{\alpha i 1} + \cos^2 \omega_{\beta i 1} + \cos^2 \omega_{\gamma i 1} - (\cos^2 \omega_{\alpha i 2} + \cos^2 \omega_{\beta i 2} + \cos^2 \omega_{\gamma i 2})]$. В останньому рівнянні усі вирази в круглих дужках завжди дорівнюють одиниці, такі як $\omega_{\alpha i}$; $\omega_{\beta i}$; $\omega_{\gamma i}$ - це кути між трьома взаємноперпендикулярними

напрямами $\vec{\alpha}_i$; $\vec{\beta}_i$; $\vec{\gamma}_i$ відповідних оптичних дипольних переходів та виділеним напрямом $[hkl]$ у просторі (рис. 3). Це означає, що $A_\Sigma = A_\alpha^\alpha + A_\beta^\alpha + A_\gamma^\alpha = 0$ незалежно від способів (дисоціація або реорієнтація) та часу оптичного наведення дихроїзму.

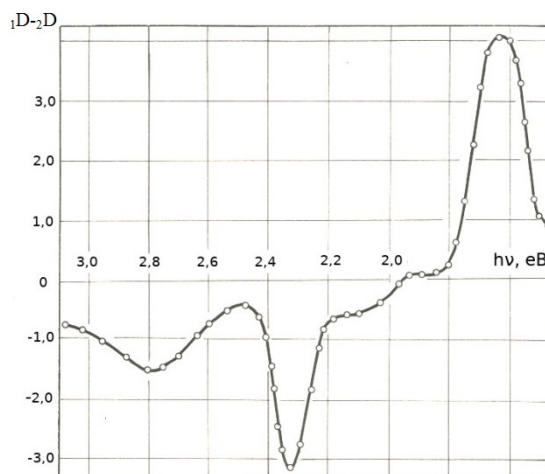


Рис. 2: Спектр фотоіндукованого дихроїзму кристала $\text{SrCl}_2\text{-Eu-K}$ після рентгенівського опромінення при 150K та підсвітки в β -смугі (2,32 eV) з $E \parallel [100]$

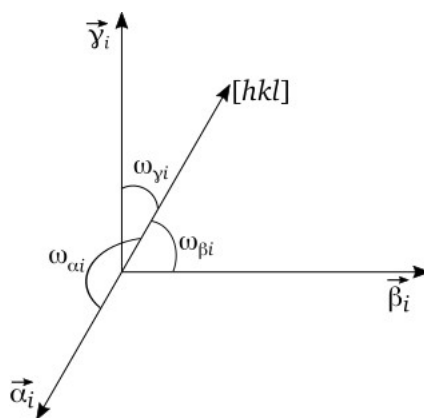


Рис. 3: Взаємне розташування напрямів оптичних дипольних переходів i -го центру забарвлення та виділеного напрямку електричного вектора $E \parallel [hkl]$

Висновки

У разі дії лінійно поляризованим світлом на центри забарвлення кубічних кристалів в одній смугі поглинання, дихроїзм може з'являтися і в інших смугах поглинання цього центру. Причому алгебрична сума синхронно фотоіндукованих дихроїзмів в

усіх смугах поглинання однакової квантово-механічної природи приблизно дорівнює нулеві. При розгляді як синглетних, так і дублетної смуг поглинання анізотропно-го центра в кубічному кристалі метод взаємозалежності дихроїзмів цього центра допоможе в побудові відповідної дипольної моделі та структури самого центра.

1. Krochuk A. S., Onufriv O. R., Chornyi Z. P. (1989) Characteristik Properties of the Radiation Colouring Mechanism in MeFX Compounds (Me = Sr, Ba; X = Cl, Br). *Phys. Stat. Sol. (b)*. 154(1), P.K9-K12.
2. Чорній З. (1999) Реорієнтація та термодисоціація домішково-вакансійних комплексів у кристалах $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$. *Журнал Фізичних досліджень*. 3(4), 513-518.
3. Феофилов П. П. (1959) Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. Москва: Физматгиз, 289 с.
4. Чорній З. П., Кульчицький А.Д., Пірко І. Б., Беянінова Н. П. (2007) Центри забарвлення в кристалах $\text{SrCl}_2\text{-K}^+\text{-Br}^-$. *Наукові записки [Українська академія друкарства]*, 1 (11), 86-94 (in Ukrainian).
5. Феофилов П. П., Каплянский А. А. (1962) Скрытая оптическая анизотропия кубических кристаллов, содержащих локальные центры и методы ее исследования. *Успехи физических наук*. 76, 201-238.
6. Каплянский А. А. (1964) Некубические центры в кубических кристаллах и их пьезоспектроскопические исследования. *Оптика и спектроскопия*. 16(4), 602-614.
7. Кульчицький А. Д. (2014) Оптичний дихроїзм M_A -центрів забарвлення в кристалах $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$. *Поліграфія і видавнича справа [Українська академія друкарства]*, 3(67), 47-50.
8. Sastry Sastry M. D., Dalvi A.G.I., Page A.G., Joshi B.D. (1975) Termoluminescence and EPR of rare-earth-doped SrCl_2 . *J. Phys. Ser. C. Solid. State Phys.* 8(5), 3232-3240.
9. Kulchytskyi A. D., Pirko I.B., Salapak V. M. (2017) Metodyka rozrakhunku fotoindukovanoi optychnoi anizotropii kubichnykh krystaliv: Naukovi zapysky UAD, 1(54), 40-44 (in Ukrainian).
10. Kulchytskyi A. D., Pirko I.B., Salapak V. M., Semotiuk O. V. (2018). Photoinduced anisotropy in absorption band of M_A^+ -color center for $\text{SrCl}_2\text{-K}$ crystal: Naukovi zapysky UAD, 1(56), 107-115 (in Ukrainian).

References

1. A. Krochuk, O. Onufriv, Z. Chornyi Characteristik Properties of the Radiation Colouring Mechanism in MeFX Compounds (Me = Sr, Ba; X = Cl, Br). *Phys. Stat. Sol. (b)*. 154(11), K9-K12 (1989).
2. Z. Chornii Reorientacia ta termodisociacia domishkovo-vakansinyh kompleksiv u krystalah $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$ j. of Phys. Studies. 3(4), 513-518 (1999).
3. P. Feofilov, Polyarizovanaia luminescencia atomov, molekul i krystallov.), 289 (1959).
4. Z. Chornii, A. Kulchytskyi, I. Pirko, N. Belianinova Naukovi zapysky UAD. 1(11), 86-94 (2007)(in Ukrainian).

5. P. Feofilov, A. Kapljanskij *Uspehi phizicheskikh nauk.* **76**, 201-238. (1962)(in Ukrainian).
6. A. Kapljanskij *Optika i spektroskopija.* **16(4)**, 602-614 (1964).
7. A. Kulchytskyi *Poligraphia i vydavnycha sprava [Ukrainian Academy of Printing].* **3(67)**,47-50 (2014).
8. M. Sastry, A. Dalvi, A. Page, B. Joshi *Termoluminescence and EPR of rare-earth-doped SrCl₂.* *J. Phys. Ser. C. Solid State Phys.* **8(5)**, 3232-3240 (1975).
9. A. Kulchytskyi, I. Pirko, V. Salapak *Naukovi zapysky UAD.* **1(54)**, 40-44 (2017)(in Ukrainian).
10. A. Kulchytskyi, I. Pirko, V. Salapak, O. Semotiuk *Naukovi zapysky UAD.* **1(56)**, 107-115 (2018)(in Ukrainian).

Статтю отримано: 13.10.2020
Прийнято до друку: 10.05.2021

Total photo-induced anisotropy cubic crystals

A. Kulchytskyi, A. Pushak, O. Semotyuk

*Ukrainian Academy of Printing
Pid Holoskom St., 19, 79020 Lviv, Ukraine
e-mail: antoniykulch@gmail.com*

The studies have shown the nature of the absorption bands of the M_A -center, and to determine the ratio of the frequency factors of the corresponding dipole transitions. The absorption spectra and photoinduced dichroism of the $SrCl_2$ -Eu-K crystal after X-ray irradiation at 150 K were analyzed 3.11–1.55 eV. Absorption in the regions of 2.80 eV, 2.32 eV, 1.64 eV is indicated as α -, β -, γ -bands, respectively. To compare both the areas under the absorption bands and the areas under the photoinduced dichroism bands, the results of the experiments are presented as graphical dependences of D on $h\nu$ (eV) and ${}_1D$ - ${}_2D$ on $h\nu$ (eV), respectively. Indexes 1 and 2 denote measurements in polarized light with the electric vector $E||[100]$ and $E||[010]$, respectively. The areas under α -, β -, γ -absorption bands coincide with an accuracy of 5–8%. Optical excitation in the β -band by polarized light with the electric vector $E|| [100]$ induces in the α -band the dichroism of the same sign with the dichroism in the β -band and causes oppositional dichroism in the γ -band region. In this case, the areas under the α - and β -bands of the dichroism coincide with an accuracy of 3–5%. But the area under oppositional dichroism of the γ -band (in absolute value) is approximately 2 times larger than the area of each of the previous dichroism bands. Therefore, in this case the algebraic sum of all three surfaces under the α -, β -, γ -bands of the dichroism is approximately zero. That is, the total dichroism of the M_A - center of color in the cubic crystal is not induced, although in each band in particular it may exist. Generalized theoretical calculations of the total photoinduced optical dichroism of cubic crystals in singlet mutually perpendicular α -, β -, γ -bands of absorption of an arbitrary color center by illumination of linearly polarized light in any of its optically active band have been done. The calculations showed that (with equal frequency factors of the corresponding dipole transitions) $A_\Sigma = A_\alpha + A_\beta + A_\gamma = 0$ irrespective of the methods (dissociation or reorientation) and the photo-induced dichroism pointing time.

Key words: colour centres, dichroism, dipole model, anisotropy.