

УДК 538.915; 621.315.592

doi.org/10.15407/fmmit2022.34-35.039

Інформаційний зв'язок фотоіндукованих дихроїзмів в смугах поглинання M_A -центрів забарвлення кристалів $SrCl_2-Me^+$

Антоній Кульчицький¹, Ігор Пірко², Остап Семотюк³

¹ доц., к.ф.-м.н., Українська академія друкарства, вул. Під Голоском, 19, Львів, 79020, Україна;
e-mail: antoniukulch@gmail.com

² доц., к.ф.-м.н., Національний лісотехнічний університет України, вул. Генерала Чупринки, 103, Львів, 790057, Україна

e-mail: pirko1966@ukr.net

³ ст. викл., к.ф.-м.н., Українська академія друкарства, вул. Під Голоском, 19, Львів, 79020, Україна;
e-mail: oossttaarp@gmail.com

Розроблена методика отримання з кристалу $SrCl_2$ зразка з двома взаємно перпендикулярними площинами (001) та $(1\bar{1}0)$. Розрахована інформаційна залежність фотоіндукованих дихроїзмів в різних смугах поглинання M_A -центрів забарвлення в кристалах $SrCl_2-Me^+$, якщо висвічування та спостереження проводили у площинах (001) та $(1\bar{1}0)$.

Проведені розрахунки показують, що в деяких кристалографічних площинах кубічних кристалів дія лінійно поляризованого світла на оптично активну смугу поглинання може не привести до виникнення в цій області оптичного дихроїзму, хоча це індукує дихроїзм в інших смугах поглинання цього центра забарвлення, незалежно від степені їх оптичної активності. При цьому ці дихроїзми завжди опозиційні один до одного.

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

Вступ. Кристалічні галогеніди двовалентних металів можуть використовуватися в радіаційній дозиметрії, квантовій електроніці, оптичному запису інформації тощо. Наявність домішки Me (K, Na, Rb, Cs) різко підвищує радіаційну чутливість кристалів $SrCl_2-Me$ [1]. Чисті кристали $SrCl_2$ під дією рентгенівської радіації не забарвлюються. При введенні в шихту розплаву галогеніду лужного металу ($KCl, NaCl, RbCl, CsCl$), внаслідок принципу електронейтральності, утворюється відповідна кількість домішково-вакансійних диполів [2]. Тобто, в кубічному кристалі з'являються анізотропні зародки (остови), які, під дією іонізуючого випромінювання, можуть захоплювати електрони, перетворюючись в анізотропні електронні центри забарвлення. При утворенні в кристалі анізотропних центрів, останні утворюють природний рівномірний розподіл по усім можливим напрямкам. І тому кубічні кристали з такими анізотропними центрами є оптично ізотропними, а їхнє оптичне поглинання не залежить від поляризації світла.

Існування анізотропних центрів в ізотропних кубічних кристалах називають "скритою" анізотропією [3]. Для вивчення "скритої" анізотропії використовується метод фотоіндукованого дихроїзму [3 - 5]. Його суть полягає у створенні точковими центрами нерівномірного заселення осей симетрії кристалу, на відміну від природного рівномірного розподілу. Ми досягали цього висвічуючою дією лінійно поляризованого світла в області смуги поглинання анізотропного центру забарвлення. Це спричиняло виникнення оптичного

(фотоіндукованого) дихроїзму – залежність оптичної густини кубічного кристалу від площини поляризації лінійно поляризованого світла.

Оптична густина зразка визначалася як $D = \ln(I_0/I)$, де I_0 – інтенсивність проходячого світла до опромінення кристалу рентгенівською радіацією, I – інтенсивність проходячого світла після опромінення кристалу рентгенівською радіацією та після висвічуючої дії лінійно поляризованим монохроматичним світлом.

A_{β}^{α} - наведений дихроїзм в β -смузі поглинання при підсвітці лінійно поляризованим світлом в α -смузі визначається як площа під графіком залежності різниці оптичних густин ${}_1D_{\beta}^{\alpha} - {}_2D_{\beta}^{\alpha}$ від енергії кванту $h\nu$. Для компактності запису взаємно перпендикулярні напрямки позначено цифрами 1 та 2.

В тексті статті три цифри в квадратних дужках (без розділових знаків) означатимуть кристалографічний напрямок в прямокутній системі координат. Дві вертикальні лінії вказують на паралельність електричного вектора лінійно поляризованого світла вище вказаному кристалографічному напрямку.

1. Формулювання задачі

Для практичного вимірювання фотоіндукованого дихроїзму кубічних кристалів з анізотропними центрами забарвлення, як правило, готувалися зразки в кристалографічній площині (001). Для лужно-галоїдних кристалів це абсолютно природньо, так як вони дають сколи в цих площинах. Кристали $SrCl_2$ дають сколи в площинах (111). Постає питання, як правильно здійснити просторове розташування кристалу $SrCl_2$ та як підготувати зразок з необхідними кристалографічними площинами?

Під дією рентгенівського випромінювання при $T=150$ К в кристалах $SrCl_2-Me$ ($Me: Na, K, Rb, Cs$) з'являються смуги поглинання 444 нм, 535 нм та 760 нм, які обумовлені M_A -центрами забарвлення [4].

Взаємна залежність фотоіндукованих дихроїзмів в трьох синглетних смугах поглинання M_A -центрів забарвлення кристалів $SrCl_2-Me$ досліджувалася на зразках з кристалографічною площиною (001) [4]. При цьому виникла проблема теоретичного розрахунку інформаційної залежності фотоіндукованого дихроїзму в цих смугах, якщо зразок виготовлено в площині ($\bar{1}\bar{1}0$).

2. Методика підготовки зразків

Кристали вирощувалися методом Стокбаргера у вигляді циліндра діаметром 30 мм і висотою 60 мм. Для того, щоб вийти на площину (001) та перпендикулярну до неї площину ($\bar{1}\bar{1}0$), з циліндричного зразка досить легко скальпелем виколоти призму з площинами (111) (рис. 1).

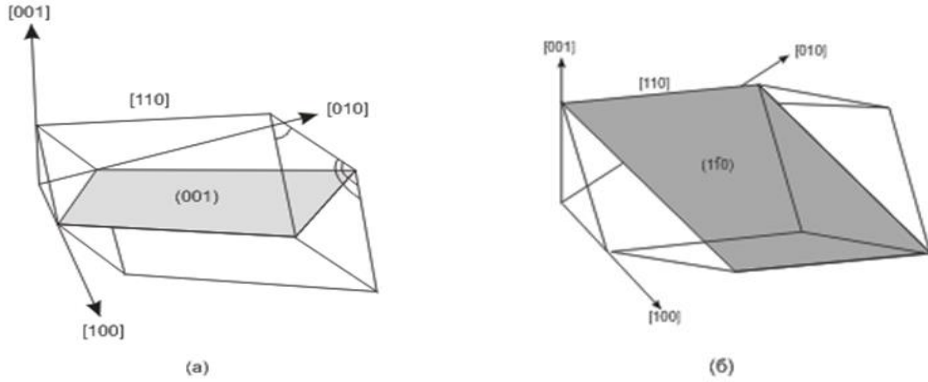


Рис. 1. Орієнтації виготовлених зразків відносно сколів кристалу SrCl₂:
а) зразок в площині (001); б) зразок в площині (110)

Грані цієї призми утворюють гострі (60°) та тупі (120°) кути. Поліровка гострих кутів змоченим у воді фетром (з кінцевою полірувкою алмазною пастою) дає вихід на площину (001) (рис. 1а). Поліровка тупого кута дасть вихід на площину (110) (рис. 1б), яка перпендикулярна до площини (001). Таким чином, можна отримати зразок з двома визначеними взаємно перпендикулярними площинами.

3. Теоретичні розрахунки

Дипольна модель M_A-центру забарвлення в кристалах SrCl₂-Me представлена в роботі [4]. По заданій дипольній моделі проведемо індексацію груп центрів забарвлення з врахуванням того, що концентрація *i*-ої групи центрів збігається з індексацією диполів максимально можливих кристалографічних орієнтацій, що відображено в таблиці 1.

Таблиця 1

Індексація груп M_A-центрів та груп диполів (α, β, γ), які відповідають за поглинання в областях 444 нм, 535 нм, 760 нм (2,80 еВ, 2,32 еВ, 1,64 еВ), відповідно

<i>i</i>	напрямки [ζηξ] осциляторів		
	α	β	γ
1	011	011	100
2	011	011	100
3	101	101	010
4	101	101	010
5	110	110	001
6	110	110	001

Використовуючи позначення, введені в роботах [5, 6], запишемо формули, за якими можна оцінити величини фотоіндукованих дихроїзмів в різних смугах поглинання M_A-центрів забарвлення.

Підсвітка площини (001) лінійно поляризованим світлом з електричним вектором E₁ || [110]. В площині (001) розрахунки робимо для

$E_1 \parallel [110]$ та $E_2 \parallel [\bar{1}\bar{1}0]$. Наведений дихроїзм в β -смузі, при підсвітці лінійно поляризованим світлом в α -смузі, розраховуємо за формулою (1).

$$\frac{110}{110}A_{\beta}^{\alpha} = c \cdot f_{\beta} \left(\sum_{i=1}^6 n_0 \cos^2 \omega_{\beta i1} - \sum_{i=1}^6 n_0 \cos^2 \omega_{\beta i2} \right) \cdot \exp(-bt f_{\alpha} \cos^2 \varphi_{\alpha i}). \quad (1)$$

При досягненні максимального дихроїзму ($t \rightarrow \infty$):

$$\exp(-bt f_{\alpha} \cos^2 \varphi_{\alpha i}) = \begin{cases} 1 & n p u \cos^2 \varphi_{\alpha i} = 0 \\ 0 & n p u \cos^2 \varphi_{\alpha i} \neq 0 \end{cases}, \quad (2)$$

$$\text{де } \cos^2 \varphi_{\alpha i} = \frac{([110] \cdot [\xi \eta \zeta])^2}{[110]^2 \cdot [\xi \eta \zeta]_{\alpha}^2} = \frac{1}{4} ([110] \cdot [\xi \eta \zeta])^2. \quad (3)$$

$\varphi_{\alpha i}$ - кут між напрямими α -осциляторів та напрямом $E_1 \parallel [110]$;

$\omega_{\beta i1}$ - кут між напрямими β -осциляторів та напрямом $E_1 \parallel [110]$;

$\omega_{\beta i2}$ - кут між напрямими β -осциляторів та напрямом $E_2 \parallel [\bar{1}\bar{1}0]$.

Кути $\omega_{\alpha i1}$, $\omega_{\alpha i2}$ мають аналогічний зміст, тільки для α -осциляторів. Використовуючи дані табл.1, за формулою (1) розраховуємо величину фотоіндукованого дихроїзму в β -смузі (535 нм) поглинання при дії підсвітки лінійно поляризованим світлом з $E \parallel [110]$ в α -смузі (444 нм) поглинання.

$$\frac{110}{110}A_{\beta}^{\alpha} = -c \cdot n_0 \cdot f_{\beta}, \quad (4)$$

де f_{β} – частотний фактор β -осциляторів; n_0 – початкова рівноважна дипольна заселеність усіх можливих кристалографічних напрямів.

Аналогічно розраховуємо величину фотоіндукованого дихроїзму в α - та γ -смугах при підсвітці лінійно поляризованим світлом з $E \parallel [110]$ в α -смузі (444 нм):

$$\frac{110}{110}A_{\alpha}^{\alpha} = c \cdot n_0 \cdot f_{\alpha} \quad (5)$$

$$\frac{110}{110}A_{\gamma}^{\alpha} = 0. \quad (6)$$

Порівнюючи рівняння (4) та (5), отримаємо:

$$\frac{110}{110}A_{\beta}^{\alpha} / f_{\alpha} = -\frac{110}{110}A_{\beta}^{\alpha} / f_{\beta}. \quad (7)$$

Співвідношення (7) показує, що наведення в площині (001) фотоіндукованого дихроїзму в α -смузі лінійно поляризованим світлом з $E \parallel [110]$ викликає опозиційний дихроїзм в β -смузі (7) при відсутності дихроїзму в γ -смузі (6).

Результати проведених теоретичних розрахунків співпадають з експериментальними вимірюваннями інформаційної залежності фотоіндукованих дихроїзмів в кристалі $SrCl_2-K$ [4].

Теоретичний розрахунок фотоіндукованих дихроїзмів в площині ($\bar{1}\bar{1}0$) дає наступні результати:

$${}_{001}^{110}A_{\alpha}^{\alpha} = 0 ; \quad (8)$$

$${}_{001}^{110}A_{\beta}^{\alpha} = c \cdot n_0 \cdot f_{\beta} ; \quad (9)$$

$${}_{001}^{110}A_{\gamma}^{\alpha} = -c \cdot n_0 \cdot f_{\gamma} , \quad (10)$$

які графічно представлені на рис. 2.

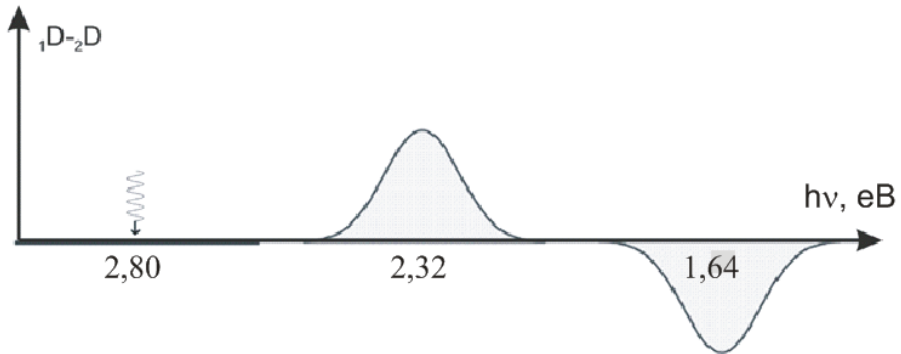


Рис. 2. Фотоіндукований дихроїзм в смугах поглинання M_A -центрів забарвлення при висвічуючій дії в α -смузі (2,80 eV) лінійно поляризованим світлом з електричним вектором $E \parallel [110]$ для кристалу $SrCl_2 \cdot Me^+$ в площині $(\bar{1}\bar{1}0)$

Проведемо моделювання висвічуючої дії на β -диполі (535 нм) лінійно поляризованого світла з електричним вектором $E \parallel [110]$. Оцінку, як безпосередньо наведеного дихроїзму в β -смузі, так і індукованих дихроїзмів в α - та γ -смугах поглинання, проведемо для площини $(\bar{1}\bar{1}0)$. Тобто, вимірювання оптичної густини ${}_1D$ та ${}_2D$ проводяться в лінійно поляризованому світлі з $E_1 \parallel [110]$ та $E_2 \parallel [001]$, відповідно.

$${}_{001}^{110}A_{\alpha}^{\beta} = c \cdot n_0 \cdot f_{\alpha} , \quad (11)$$

$${}_{001}^{110}A_{\beta}^{\beta} = 0 , \quad (12)$$

$${}_{001}^{110}A_{\gamma}^{\beta} = -c \cdot n_0 \cdot f_{\gamma} , \quad (13)$$

Результати проведених розрахунків (11), (12), (13) графічно представлено на рис. 3.

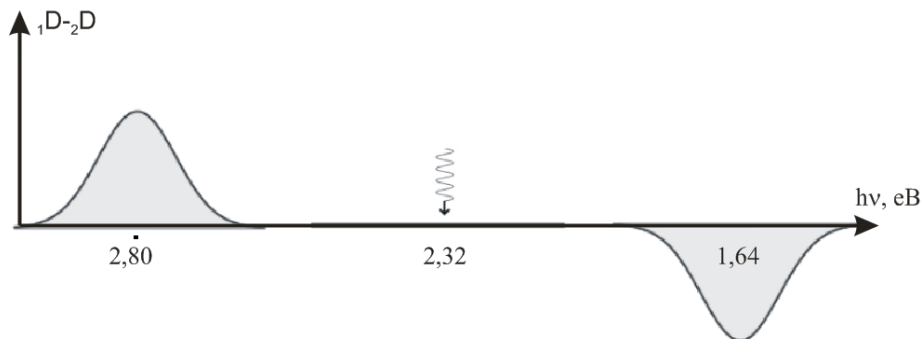


Рис. 3. Фотоіндукований дихроїзм в смугах поглинання M_A -центрів забарвлення при висвічуючій дії в β -смугі (2,32 eV) лінійно поляризованим світлом з електричним вектором $E \parallel [110]$ для кристалу $SrCl_2-Me^+$ в площині $(\bar{1}\bar{1}0)$

Співставляючи (8), (9), (10) з (11), (12), (13) можна зробити висновок, що така подібність є наслідком того, що α - та β -диполі мають однакову кристалографічну орієнтацію, але в кожному конкретному центрі забарвлення ці диполі перпендикулярні один до одного.

Аналізуючи результати попередніх експериментальних досліджень [4], та проведені вище теоретичні розрахунки, можна зробити висновок, що існує певний інформаційний зв'язок між фотоіндукованими дихроїзмами, коли висвічування проводиться лінійно поляризованим світлом в одній смугі поглинання, а дихроїзми спостерігаються по всім смугам поглинання даного центру забарвлення. Користуючись дипольною моделлю центру забарвлення, можна проводити оцінку фотоіндукованого дихроїзму навіть в тих смугах поглинання, які є оптично неактивні. Наприклад, як γ -смуга (760 нм) в нашому випадку. Теоретично це дає можливість оптичного запису інформації в короткохвильовому діапазоні, де смуги поглинання (444 нм, 535 нм) оптично активні. При підсвітці в цих смугах центри руйнуються. Зчитування цієї інформації можна проводити в більш довгохвильовій смугі поглинання, яка є оптично неактивна. Зчитування в такій довгохвильовій області спектру не викликає руйнації центрів.

Висновки. Проведені розрахунки показують, що в деяких кристалографічних площинах кубічних кристалів дія лінійно поляризованого світла на оптично активну смугу поглинання анізотропного центру забарвлення може не привести до виникнення в цій смугі дихроїзму, хоча ця дія індукує дихроїзми в інших смугах поглинання цього центра забарвлення незалежно від степені їх оптичної активності. При цьому ці дихроїзми завжди опозиційні один до одного.

Література

- [1] *Chorny Z.P., Pirko I.B., Salapak V.M.* Study on radiation sensitivity of $SrCl_2-K$ crystals // Functional materials, 2011, 18, №2. - P. 206-210.
- [2] *Щур Г.О., Крочук А.С., Панасюк М.Р., Чорній З.П.* Дослідження дипольних агрегатів в кристалах $SrCl_2-Me^+$ // Вісник Львівського університету. Питання фізики конденсованих систем. Серія фізична, 1983, 17. - С. 12-17.
- [3] *Феофилов П.П., Каплянський А.А.* Скрытая оптическая анизотропия кубических кристаллов, содержащих локальные центры, и методы ее исследования // Успехи физических наук, 1962, 76. - С. 201-238.

- [4] Кульчицький А.Д. Оптичний дихроїзм M_A -центрів забарвлення в кристалах $SrCl_2-Me^+$ // Поліграфія і видавнича справа, 2014, 3 (67). - С. 47-50.
- [5] Кульчицький А.Д., Пірко І.Б., Салапак В.М. Методика розрахунку фотоіндукованої оптичної анізотропії кубічних кристалів // Наукові записки УАД, 2017, 1 (54). - С. 40-44.
- [6] Кульчицький А.Д., Пушак А.С., Семотюк О.В. Сумарний фотоіндукований дихроїзм кубічних кристалів // Вісник Львівського університету. Серія фізична, 2020, 1 (57). - С. 114-120.

Informational coupling of photoinduced dichroism in the absorption bands of M_A -centers of coloration $SrCl_2 - Me^+$ crystal

Antonii Kulchytskyi, Igor Pirko, Ostap Semotjyuk

A method of obtaining a sample with two mutually perpendicular planes (001) and ($\bar{1}\bar{1}0$) from the $SrCl_2$ crystal has been developed. Calculated information dependence of photoinduced dichroisms in different absorption bands of M_A - coloring centers in $SrCl_2-Me^+$ crystals, if illumination and observation are carried out in the (001) and ($\bar{1}\bar{1}0$) planes. The performed calculations show that in some crystallographic planes of cubic crystals the action of linearly polarized light on an optically active absorption band may not lead to the occurrence of optical dichroism in this region, although it induces dichroism in other absorption bands of this color center, regardless of the degree of their optical activity. At the same time, these dichroisms are always opposite to each other.

Отримано 05.09.22.