

УДК 535.343.2.

## МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ ФОТОІНДУКОВАНОЇ ОПТИЧНОЇ АНІЗОТРОПІЇ КУБІЧНИХ КРИСТАЛІВ

А. Д. Кульчицький<sup>1</sup>, І. Б. Пірко<sup>2</sup>, В. М. Салапак<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Українська академія друкарства,  
вул. Під Голоском, 19, Львів, 79020, Україна

<sup>2</sup>Національний лісотехнічний університет України,  
вул. Генерала Чупринки, 103, Львів, 79057, Україна

*Застосовуючи дипольну модель центрів забарвлення, в роботі розвинено методику розрахунку співвідношень параметрів фотоіндукованої оптичної анізотропії кубічних кристалів у різних смугах поглинання однакових анізотропних центрів.*

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

**Постановка проблеми.** Ізотропні кубічні кристали за певних умов можуть мати анізотропні центри (як забарвлення, так і люмінесценції). В лужно-галогідних кристалах (ЛГК) ідентифікована структура більшості таких центрів (як діркових, так і електронних). Кубічні кристали з точковими анізотропними центрами одразу після вирощування й опромінення іонізуючою радіацією 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 «скритою» [1].

Для вивчення «скритої» анізотропії був розвинутий в роботах [1, 2] метод фотоіндукованого дихроїзму. Його суть полягає у створенні нерівноважного заселення точковими центрами осей симетрії кристала, на відміну від природнього рівноважного розподілу.

Працюючи з кристалами  $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$ , ми побачили, що деякі центри ( $F_A$ ,  $M_A$ ) [3] мають по декілька смуг поглинання кожен. Якщо центр має декілька смуг поглинання, то наведення фотоіндукованого дихроїзму (анізотропії) в одній смузі призводить до виникнення анізотропії в іншій смузі. Іноді такої взаємозалежності немає.

Тому виникла необхідність розробити загальну методику розрахунку параметрів оптичної анізотропії кубічних кристалів, які мають у своїй структурі анізотропні точкові центри.

У своїй роботі ми використали дипольну модель центра забарвлення, відповідно до якої оптичному переходу в центрі забарвлення можна співставити електричний дипольний перехід, що можна розкласти на три синглетні взаємно перпендикулярні електричні дипольні переходи.

При побудові дипольних моделей анізотропних центрів опиратимемося на наукові дослідження. В роботі [5] показано, якщо до складу кристалічної ґратки входить анізотропний центр, то група точкової симетрії, яка його характеризує, є підгрупою групи точкової симетрії досліджуваного кристала. Тому в кубічних кристалах можливі центри забарвлення п'яти систем симетрії [6]: тетрагональна, тригональна, ромбічна, моноклінна та триклінна.

Оскільки група симетрії центра є підгрупою групи симетрії кристала, елементи симетрії центра орієнтуються в ґратці по відповідних кристалографічних елементах. Наприклад, площини симетрії центра і кристала збігаються, вісь симетрії центра напрямлена вздовж кристалографічної осі такого ж або більш високого порядку.

Як показано в роботі [5], вид і орієнтація осциляторів у центрах однакові для всіх центрів, які належать до однієї системи симетрії.

*Позначення:*

$[h_0 k_0 l_0]$  — орієнтація електричного вектора  $E_0$  висвітлюючого світла;

$[h k l]$  — орієнтація електричного вектора  $E$  під час вимірювання оптичної густини;

$\alpha, \beta, \gamma$  — взаємно перпендикулярні електричні диполі;

$f_\alpha, f_\beta, f_\gamma$  — сили осциляторів відповідних дипольних переходів;

$n_i$  — концентрація диполів  $i$ -ї групи центрів, індексація яких збігається з індексацією диполів максимально можливих кристалографічних орієнтацій;

$[\zeta \eta \xi]$  — напрямки орієнтації диполів;

$\{\alpha\}, \{\beta\}, \{\gamma\}$  — набори напрямків орієнтації  $\alpha, \beta, \gamma$ -диполів відповідно;

$[\alpha_i], [\beta_i], [\gamma_i]$  — взаємно перпендикулярні напрямки можливих дипольних переходів у центрах із однаковою індексацією (диполі з однаковим індексом належать однаковим центрам забарвлення);

$\varphi_{\alpha i}$  — кут між  $[h_0 k_0 l_0]$  висвітлюючого світла та напрямом  $[\zeta \eta \xi]$   $\alpha$ -диполів  $i$ -ї групи;

$\omega_{\beta i}$  — кут між  $[h k l]$  при вимірюванні оптичної густини та напрямом  $[\zeta \eta \xi]$   $\beta$ -диполів  $i$ -ї групи;

$D_{\beta}^{\alpha} = \ln \frac{I_0}{I}$  — оптична густина у  $\beta$ -смузі при Е II  $[h k l]$  після підсвітки в  $\alpha$ -смузі при Е II  $[h_0 k_0 l_0]$ ;

$S_{\beta}^{\alpha}$  — площа під  $\beta$ -смугою поглинання на графіку  $D=f(h\nu)$  при Е II  $[h k l]$  після висвітлюючої дії світла в  $\alpha$ -смузі при Е II  $[h_0 k_0 l_0]$ ;

$A_{\beta}^{\alpha} = S_{1\beta}^{\alpha} - S_{2\beta}^{\alpha}$  — наведена оптична анізотропія (дихроїзм).

Для компактності запису напрямки  $[h_1 k_1 l_1]$  та  $[h_2 k_2 l_2]$  замінено цифрами 1 та 2 відповідно.

### **Розрахунок параметрів очікуваної фотоіндукованої анізотропії**

Допустимо, що досліджувані центри забарвлення мають дві смуги поглинання, які обумовлені  $\alpha$ - та  $\beta$ -синглетними електричними дипольними переходами, орієнтованими за напрямками  $[\zeta \eta \xi]_{\alpha i}$  та  $[\zeta \eta \xi]_{\beta i}$ ,  $i$ -ї групи центрів із концентрацією  $n_i$ .

Враховуючи те, що обумовлене  $\beta$ -диполями поглинання в плоскополяризованому світлі прямо пропорційне квадрату косинуса кута ( $\cos^2 \omega_{\beta i}$ ) між напрямом  $[h k l]$

поляризації проходячого світла та напрямком  $[\zeta \eta \xi]_{\beta i}$  дипольних переходів  $i$ -ї групи центрів із концентрацією  $n_i$ , та з урахуванням формули Смакули [7], для площі під смугою поглинання можна записати:

$${}_{hkl}S_{\beta} = kf_{\beta} \sum \cos^2 \omega_{\beta i} n_i, \quad (1)$$

де

$$\cos^2 \omega_{\beta i} = \frac{([hkl] \cdot [\zeta \eta \xi]_{\beta i})^2}{[hkl]^2 \cdot [\zeta \eta \xi]_{\beta}^2}. \quad (2)$$

За заданою дипольною моделлю центра забарвлення можна розрахувати теоретичні значення наведеної оптичної анізотропії за формулою:

$${}_{hkl}^{h_0 k_0 l_0} A_{\beta}^{\alpha} = {}_{hkl}^{h_0 k_0 l_0} S_{\beta}^{\alpha} - {}_{hkl}^{h_0 k_0 l_0} S_{\beta}^{\alpha}. \quad (3)$$

### Кінетика висвічуючої дії поляризованої підсвітки

При оптичному руйнуванні диполів поляризованим світлом упродовж малого проміжку часу  $dt$  зміну кількості диполів  $i$ -ї групи центрів можна записати як:

$$dn_i = -bf_{\alpha} n_i \cos^2 \varphi_{ai} dt, \quad (4)$$

звідки

$$n_i = n_0 \exp(-bf_{\alpha} \cos^2 \varphi_{ai} t). \quad (5)$$

Для розрахунку часової залежності оптичного поглинання (обумовленого  $\beta$ -диполями) у світлі з ЕП  $[hkl]$  під час висвічуючої дії світла (з ЕП  $[h_0 k_0 l_0]$ ) на  $\alpha$ -диполі після підстановки (5) в (1) отримаємо:

$${}_{hkl}^{h_0 k_0 l_0} S_{\beta}^{\alpha} = kf_{\beta} \sum \cos^2 \omega_{\beta i} n_0 \exp(-bf_{\alpha} \cos^2 \varphi_{ai} t), \quad (6)$$

де

$$\cos^2 \varphi_{ai} = \frac{([h_0 k_0 l_0] \cdot [\zeta \eta \xi]_{ai})^2}{[hkl]^2 \cdot [\zeta \eta \xi]_{\alpha}^2}, \quad (7)$$

а  $\cos^2 \omega_{\beta i}$  знаходиться з рівняння (2).

### Співвідношення між фотоіндукованими анізотропіями, обумовленими різними електричними дипольними переходами

Якщо центр забарвлення має декілька смуг поглинання, то наведення анізотропії в одній смузі, обумовленої  $\alpha$ -диполями, призводить до виникнення анізотропії в іншій смузі поглинання, обумовленої  $\beta$ -диполями. Співвідношення між ними можна розрахувати за формулою:

$$\frac{A_{\beta}^{\alpha}}{A_{\alpha}^{\alpha}} = \frac{({}_1 S_{\beta}^{\alpha} - {}_2 S_{\beta}^{\alpha})}{({}_1 S_{\alpha}^{\alpha} - {}_2 S_{\alpha}^{\alpha})}. \quad (8)$$

Підставляючи сюди значення відповідних площ, розрахованих на основі рівняння (7), та провівши необхідні скорочення, отримаємо:

$$\left( \frac{A_{\beta}^{\alpha}}{A_{\alpha}^{\alpha}} \right)_{theor} = \frac{f_{\beta} \sum (\cos^2 \omega_{\beta i1} - \cos^2 \omega_{\beta i2}) \exp(-bf_{\alpha} \cos^2 \varphi_{ai} t)}{f_{\alpha} \sum (\cos^2 \omega_{\alpha i1} - \cos^2 \omega_{\alpha i2}) \exp(-bf_{\alpha} \cos^2 \varphi_{ai} t)}. \quad (9)$$

При подальших розрахунках за формулою (9) необхідно враховувати, що при наведенні максимальної анізотропії (при  $t \rightarrow \infty$ ):

$$\exp(-bf_{\alpha} \cos^2 \varphi_{ai} t) = \begin{cases} 1 & \text{при } \cos^2 \varphi_{ai} = 0 \\ 0 & \text{при } \cos^2 \varphi_{ai} \neq 0 \end{cases}. \quad (10)$$

Групи центрів, для яких  $\cos^2\varphi_{\alpha i} = 0$ , не висвічуються, а групи центрів, для яких  $\cos^2\varphi_{\alpha i} \neq 0$ , висвічуються повністю.

### Розрахунок експериментальних параметрів фотоіндукованої анізотропії

Для знаходження експериментального значення  $\left(\frac{A_{\beta}^{\alpha}}{A_{\alpha}^{\alpha}}\right)_{\text{exper}}$  :  
— будемо графіки залежності:

$${}_1D = f(h\nu) \text{ та } {}_2D = f(h\nu) \quad (11)$$

(при Е II  $[h_1 k_1 l_1]$  та Е II  $[h_2 k_2 l_2]$ , відповідно) після висвічуючої дії поляризованим світлом.

— на основі графіків, які відображають рівняння (11), будемо графік залежності:

$${}_1D - {}_2D = f(h\nu). \quad (12)$$

— знаходимо  $A_{\alpha}$  та  $A_{\beta}$  як площі під  $\alpha$ - та  $\beta$ -смугами в попередньо побудованому графіку.

Для якісного аналізу результатів експерименту в багатьох випадках експериментальне значення фотоіндукованої анізотропії можна розрахувати за формулою:

$$\frac{h_0 k_0 l_0}{h k l} A_{\beta}^{\alpha} = h_0 k_0 l_0 {}_1D_{\beta}^{\alpha} - h_0 k_0 l_0 {}_2D_{\beta}^{\alpha}, \quad (13)$$

тобто як різницю оптичних густин у максимумі  $\beta$ -смуги при Е II  $[h_1 k_1 l_1]$  та Е II  $[h_2 k_2 l_2]$ , відповідно, після підсвітки в  $\alpha$ -смузі при Е II  $[h_0 k_0 l_0]$ .

Для порівняння теоретичних співвідношень (9) із експериментом розрахуємо співвідношення:

$$\left(\frac{A_{\beta}^{\alpha}}{A_{\alpha}^{\alpha}}\right)_{\text{exper}} = \frac{({}_1D_{\beta}^{\alpha} - {}_2D_{\beta}^{\alpha})}{({}_1D_{\alpha}^{\alpha} - {}_2D_{\alpha}^{\alpha})}. \quad (14)$$

**Висновки.** Розроблена методика дає змогу:

- 1) передбачити можливі співвідношення між параметрами фотоіндукованої анізотропії в різних смугах поглинання анізотропного центра;
- 2) порівнювати теоретичні розрахунки з експериментом на сколах кристалів у довільних кристалографічних площинах.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Феофилов П. П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. Москва : Физматгиз, 1959. 288 с.
2. Феофилов П. П., Каплянский А. А. Скрытая оптическая анизотропия кубических кристаллов, содержащих локальные центры и методы ее исследования. Успехи физических наук. 1962. Т. 76. С. 201–238.
3. Центри забарвлення в кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-K}^+\text{-Br}$ . Чорній З. П., Кульчицький А. Д., Пірко І. Б., Белянінова Н. П. Наукові записки [Української академії друкарства]. 2007. Вип. 1 (11). С. 86–94.
4. Кульчицький А. Д. Дослідження центрів забарвлення в кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$ . Наукові записки [Української академії друкарства]. 2014. №3. С. 47–50.
5. Каплянский А. А. Некубические центры в кубических кристаллах и их пьезоспектроскопические исследования. Оптика и спектроскопия. 1964. Т. 16, вып. 4. С. 602–614.

6. Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц. Москва : Мир, 1967. 385 с.
7. Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. Т. 2. Москва : Мир, 1978. 357 с.

#### REFERENCES

1. Feofilov, P. P. (1959). Poljarizovannaja ljuminescencija atomov, molekul i kristallov. Moskva: Fizmatgiz (in Russian).
2. Feofilov, P. P. & Kapljanskij, A. A. (1962). Skrytaja opticheskaja anizotropija kubicheskikh kristallov, sodержashhih lokal'nye centry i metody ee issledovaniya. Uspehi fizicheskikh nauk, 76, 201–238 (in Russian).
3. Chornii, Z. P., Kulchytskyi, A. D., Pirko, I. B. & Belianinova, N. P. (2007). Tsentry zabarvleniia v krystalakh SrCl<sub>2</sub>-K<sup>+</sup>-Br<sup>-</sup>. Naukovi zapysky [Ukrainskoi akademii drukarstva], 1 (11), 86–94 (In Ukrainian).
4. Kulchytskyi, A. D. (2014). Doslidzhennia tsestriv zabarvleniia v krystalakh SrCl<sub>2</sub>-Me<sup>+</sup>. Naukovi zapysky [Ukrainskoi akademii drukarstva], 3, 47–50 (in Ukrainian).
5. Kapljanskij, A. A. (1964). Nekubicheskie centry v kubicheskikh kristallah i ih p'ezospektroskopicheskie issledovaniya. Optika i spektroskopija, Vol. 16, 4, 602–614 (in Russian).
6. Naj, Dzh. (1967). Fizicheskie svoystva kristallov i ih opisaniie pri pomoshhi tenzorov i matric. Moskva: Mir (In Russian).
7. Stounhjem, A. M. (1978). Teorija defektov v tverdyyh telah. Vol. 2. Moskva: Mir (In Russian).

#### METHODS OF CALCULATION OF PHOTOINDUCED OPTICAL ANISOTROPY OF CUBIC CRYSTALS

A. D. Kulchytskyi<sup>1</sup>, I. B. Pirko<sup>2</sup>, V. M. Salapak<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ukrainian Academy of Printing,  
19, Pid Holoskom St., Lviv, 79020, Ukraine

<sup>2</sup> Ukrainian National Forestry University,  
103, Heneral Chuprynka St., Lviv, 79057, Ukraine  
antonykulch@gmail.com

*By applying the dipole model of the colour centres, we have developed the methods of calculation of the relations between the parameters of the photoinduced optical anisotropy of cubic crystals in different absorption bands of similar anisotropic centres in this work.*

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

*Стаття надійшла до редакції 26.01.2017.*

*Received 26.01.2017.*