

УДК 535.343.2

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ АВТОЛОКАЛІЗОВАНИХ ЕКСИТОНІВ У КРИСТАЛАХ BaCl_2

З. Чорній¹, М. Дячук¹, І. Пірко², В. Салапак¹

¹Кафедра фізики,
Національний лісотехнічний університет України
вул. Ген. Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна
physic@nltu.edu.ua

²Кафедра інформаційних технологій,
Національний лісотехнічний університет України
вул. Ген. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

Розглянуто поляризовану люмінесценцію автолокалізованих екситонів у кристалах BaCl_2 (смуга $\lambda = 297$ нм). З'ясовано, що внаслідок низької симетрії кристалічної ґратки BaCl_2 (D_{2h}^{1b}) проєкції електричного диполя автолокалізованого екситона на кристалографічні осі \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} відрізняються між собою, що зумовлює виникнення поляризованого світіння. Експериментально визначено і теоретично розраховано ступінь поляризації люмінесценції: $\eta_a = 0,25$, $\eta_b = 0,36$, $\eta_c = 0,11$ в разі поширення світлового променя вздовж \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} осей, відповідно. Визначено, що з трьох можливих конфігурацій автолокалізованого екситона реалізується лише $(\text{Cl}_I\text{Cl}_{II})^*$ -конфігурація, де Cl_I і Cl_{II} – іони хлору, розміщені в ґратці кристала в двох нееквівалентних позиціях.

Ключові слова: рентгенолюмінесценція, поляризація, V_K -центри, електричні осцилятори.

Пропонована праця є продовженням статті [1], у якій відкрито і теоретично досліджено плеохроїзм у смузі поглинання V_K -центрів у кристалах BaCl_2 . Наявність анізотропії в смузі поглинання V_K -центрів (плеохроїзму) свідчить про те, що власна люмінесценція кристалів BaCl_2 , зумовлена радіаційним розпадом автолокалізованих екситонів [2–4], повинна бути поляризованою. Праця присвячена експериментальному пошуку і теоретичному вивченню ступеня поляризації власної люмінесценції кристалів BaCl_2 . В експериментальних дослідженнях використовували методики, описані в [1].

1. Результати експериментальних досліджень

1.1. Власна люмінесценція кристалів BaCl_2 . У чистих кристалах BaCl_2 під дією рентгеновських променів виникає світіння в ділянці 297 нм. На рис. 1 показано спектри рентгенолюмінесценції кристалів BaCl_2 , опромінених в інтервалі температур 80–300 К.

Як бачимо з рис. 1, зі зниженням температури інтенсивність рентгенолюмінесценції зростає. Залежність інтенсивності люмінесценції в смузі 297 нм від температури, за якої опромінують кристал, відображена на рис. 2 (крива 1). На рис. 2 (крива 2) зображено

криву термічного висвічування кристалів BaCl_2 , опромінених рентгеновськими променями при 80 К. Основний максимум термолюмінесценції розташований при 125 К і збігається з термічним зменшенням значення ЕПР сигналу V_K -центрів [5].

Згідно з працями [2, 3], смуга люмінесценції 297 нм зумовлена випромінювальною анігіляцією автолокалізованих екситонів, а максимум термічного висвічування при 125 К – термодисоціацією V_K -центрів. Мобільні дірки, утворені під час термічного руйнування V_K -центрів, рекомбінують з електронними центрами забарвлення, що й спричиняє виникнення термолюмінесценції.

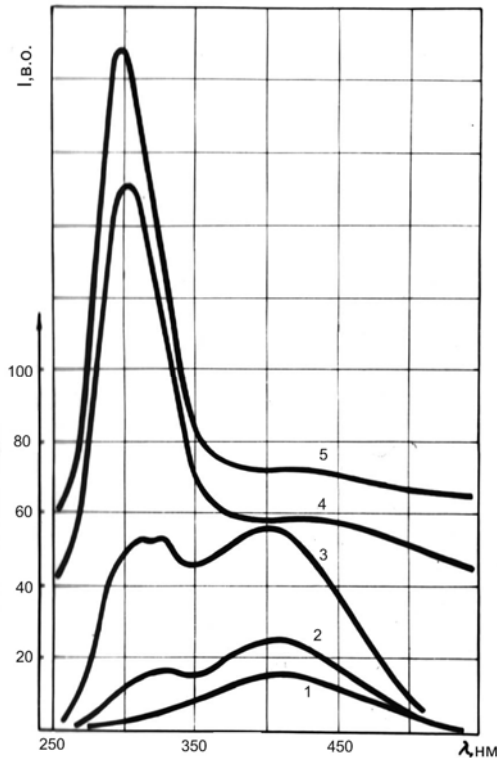


Рис. 1. Спектри рентгенолюмінесценції кристалів BaCl_2 , К: 1 – 295; 2 – 185; 3 – 160; 4 – 120; 5 – 80.

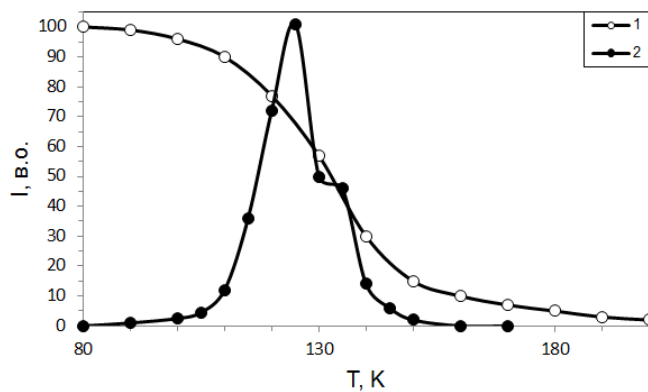


Рис. 2. Температурна залежність смуги рентгенолюмінесценції (1) $\lambda = 297$ нм і крива термолюмінесценції (2) в кристалах BaCl_2 .

Смуга люмінесценції в ділянці 300 нм простежується в кристалах BaCl_2 і в разі фотозбудження кристала ультрафіолетовим світлом ($\lambda < 200$ нм) [6]. Час загасання люмінесценції 300 нм $\tau = 1,38$ нс, що характерно для світіння синглетних екситонів. Отже, на підставі даних праць [2–5] можна однозначно стверджувати, що власна люмінесценція кристалів BaCl_2 (смуга 297 нм) зумовлена радіаційним розпадом синглетних автолокалізованих екситонів.

1.2. Поляризаційні властивості люмінесценції. Спектр рентгенолюмінесценції, зображений на рис. 1, вимірний інтегрально без урахування поляризації. Для поляризаційних вимірювань між кристалічною пластинкою і фотопомножувачем поміщали призму Глана. Вимірювання виконували для трьох кристалічних пластин, вирізаних паралельно до a , b і c площин кристала (рис. 3, a – v , відповідно).

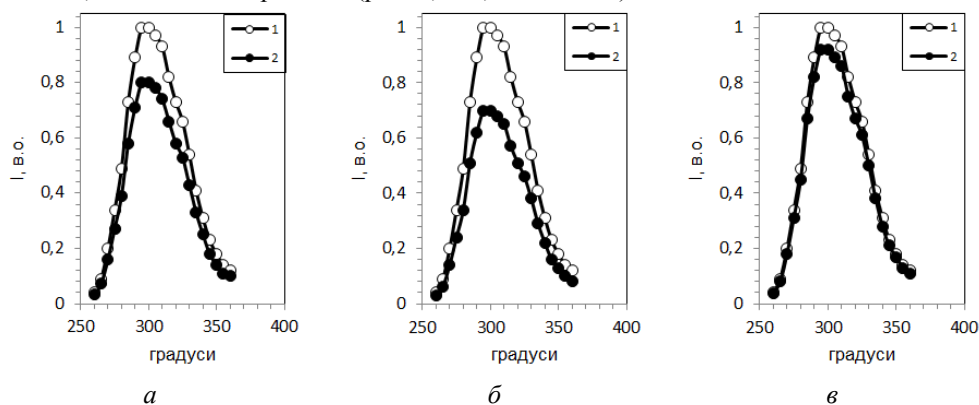


Рис. 3. Спектр рентгенолюмінесценції кристалів BaCl_2 .

Вимірні пластинки вирізані в площинах a (a), b (b) та c (v): $1a - \vec{E} \parallel \vec{c}$; $2a - \vec{E} \parallel \vec{b}$;
 $1b - \vec{E} \parallel \vec{c}$; $2b - \vec{E} \parallel \vec{a}$; $1v - \vec{E} \parallel \vec{a}$; $2v - \vec{E} \parallel \vec{b}$.

Інтенсивність світіння при $\varphi = 0$ нормована на одиницю. Як бачимо з даних, відображених на рис. 3:

- спектральний склад люмінесценції не залежить від просторової орієнтації кристалічних пластинок відносно площини поляризатора;
- водночас інтенсивність рентгенолюмінесценції залежить від просторової орієнтації кристала відносно вектора \vec{E} :

$$I_a \neq I_b \neq I_c, \quad (1)$$

де I_a , I_b , I_c – інтенсивності люмінесценції, коли світловий вектор \vec{E} площини поляризатора паралельний до осі \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , відповідно.

1.3. Азимутальні характеристики люмінесценції. На рис. 4 показано залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції в $\lambda = 297$ нм від кута φ між площиною поляризатора \vec{E} й осями кристала ($\varphi = 0$ – 180):

- крива 1: площина a , напрям поширення світла \vec{a} , $\varphi = 0$ відповідає $\vec{E} \parallel \vec{b}$ (I_{\parallel}), $\varphi = 90^\circ$ відповідає $\vec{E} \parallel \vec{c}$ (I_{\perp});
- крива 2: площина b , напрям поширення світла $\varphi = 0$ відповідає $\vec{E} \parallel \vec{a}$ (I_{\parallel}), $\varphi = 90^\circ$ відповідає $\vec{E} \parallel \vec{a}$ (I_{\perp});
- крива 3: площина c , напрям поширення світлового променя \vec{c} , кут $\varphi = 0$ відповідає $\vec{E} \parallel \vec{b}$ (I_{\parallel}), $\varphi = 90^\circ$ відповідає $\vec{E} \parallel \vec{a}$ (I_{\perp}).

Інтенсивність світла нормована ($I_{\parallel} = 1$).

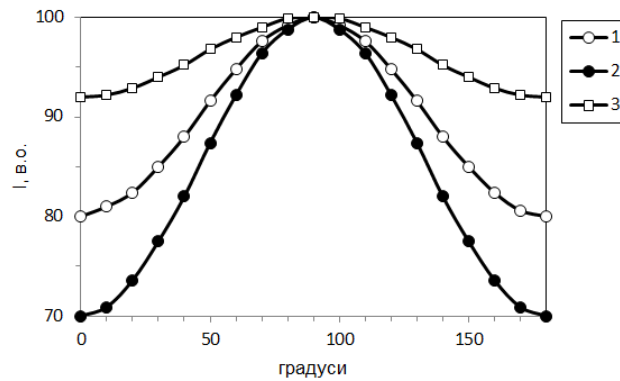


Рис. 4. Азимутальна залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції в смугі $\lambda = 297$ нм у кристалах BaCl_2 при $T = 80$ К: 1 – зразок вирізаний у площині a , 0° відповідає $\vec{E} \parallel \vec{b}$, кут 90° відповідає $\vec{E} \parallel \vec{c}$; 2 – зразок вирізаний у площині b , 0° відповідає $\vec{E} \parallel \vec{a}$, кут 90° відповідає $\vec{E} \parallel \vec{c}$; 3 – зразок вирізаний у площині c , 0° відповідає $\vec{E} \parallel \vec{b}$, кут 90° відповідає $\vec{E} \parallel \vec{a}$.

1.4. Ступінь поляризації люмінесценції. З даних, відображених на рис. 3, 4, випливає, що збуджена рентгеновськими променями люмінесценція кристалів BaCl_2 є частково поляризованою:

- частка природного світла $I = I_{\parallel} = \text{const}$;
- внесок плоскополяризованої компоненти світіння дорівнює $|I_{\parallel} - I_{\perp}|$ і є функцією кута φ ($I_{\parallel} - I_{\perp} \approx \cos^2 \varphi$).

За ступінь поляризації люмінесценції прийнято величину η :

$$\eta = \frac{|I_{\parallel} - I_{\perp}|}{|I_{\parallel} + I_{\perp}|}. \quad (2)$$

Оскільки в кристалах BaCl_2 поляризація анізотропна, то ступінь поляризації люмінесценції для кожної з кристалографічних площин розраховували окремо.

Результати обчислень наведені в таблиці.

Значення ступеня поляризації (η) люмінесценції в кристалах BaCl_2
(η_1 – експериментальні, η_2 – розрахункові)

Площина зразка	Напрямок світлового променя	η_1	η_2
a	\vec{a}	0,20	0,25
b	\vec{b}	0,30	0,36
c	\vec{c}	0,08	0,11

2. Розрахунок поляризаційних параметрів люмінесценції кристалів BaCl_2

2.1. Анізотропія поглинання V_K -центрів. У кристалах BaCl_2 напрямні косинуси осі V_K -центра з кристалографічними осями мають такі значення: $\cos\alpha = 0,756$, $\cos\beta = 0,670$, $\cos\gamma = 0,197$ [5]. Оскільки смуга поглинання V_K -центрів (смуга $\lambda = 400$ нм) зумовлена $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ -переходами, то максимальне поглинання $D_0 = k_1 n_0$ виникає, коли площина поляризатора збігається з віссю V_K -центра, де n_0 – концентрація V_K -центрів, які утворюються в кристалах у разі стаціонарного опромінення кристала рентгенівськими променями.

Відповідно, оптична густина в смугі поглинання 400 нм, коли площина поляризатора \vec{E} збігається з кристалографічними осями ($\vec{E} \parallel \vec{a}$, $\vec{E} \parallel \vec{b}$, $\vec{E} \parallel \vec{c}$),

$$D_{\vec{a}} = k_2 D_0 \cos^2 \alpha, D_{\vec{b}} = k_2 D_0 \cos^2 \beta, D_{\vec{c}} = k_2 D_0 \cos^2 \gamma. \quad (3)$$

Оскільки власне світіння (смуга 297 нм) виникає внаслідок рекомбінації зонних електронів з V_K -центрами, то її інтенсивність пропорційна до концентрації V_K -центрів у кристалі:

$$I_0 \approx k_1 k_2 D_0. \quad (4)$$

Пронормуємо I_0 на одиницю. Тоді

$$I_{\vec{a}} = \cos^2 \alpha, I_{\vec{b}} = \cos^2 \beta, I_{\vec{c}} = \cos^2 \gamma, \quad (5)$$

де $I_{\vec{a}}$, $I_{\vec{b}}$, $I_{\vec{c}}$ – інтенсивність люмінесценції, яка зумовлена коливаннями електричних осциляторів уздовж відповідних осей кристала.

2.2. Азимутальні залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції. Власна люмінесценція кристалів зумовлена радіаційним розпадом синглетних автолокалізованих екситонів (σ -переходи), а саме – їхнє світіння є π -люмінесценцією.

π -Люмінесценцію можна відобразити як суперпозицію двох плоскополяризованих світлових хвиль, які поширюються вздовж двох взаємно перпендикулярних напрямів:

$$I_{\vec{a}} = I_{\vec{ab}} + I_{\vec{ac}}, \quad I_{\vec{ab}} = I_{\vec{ac}} = \frac{1}{2} \cos^2 \alpha. \quad (6a)$$

$$I_{\vec{b}} = I_{\vec{ba}} + I_{\vec{bc}}, \quad I_{\vec{ba}} = I_{\vec{bc}} = \frac{1}{2} \cos^2 \beta. \quad (6b)$$

$$I_{\vec{c}} = I_{\vec{ca}} + I_{\vec{cb}}, \quad I_{\vec{ca}} = I_{\vec{cb}} = \frac{1}{2} \cos^2 \gamma. \quad (6b)$$

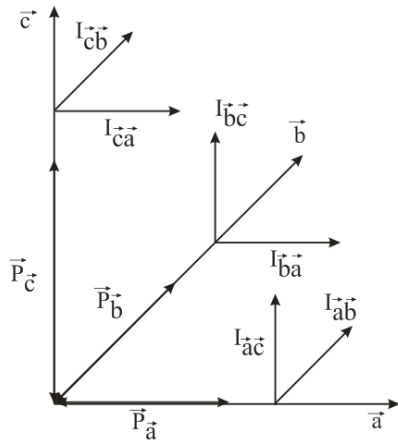


Рис. 5. Схематична модель σ -електронних осциляторів та компонентів плоскополяризованої π -люмінесценції автолокалізованих синглетних екситонів; \vec{P}_a , \vec{P}_b , \vec{P}_c – електронні осцилятори, які осцилюють уздовж відповідних кристалографічних осей; I_{ab}^{\pm} , I_{ac}^{\pm} , I_{ba}^{\pm} , I_{bc}^{\pm} , I_{ca}^{\pm} , I_{cb}^{\pm} – інтенсивність плоскополяризованої хвилі: перший індекс означає просторове розміщення осцилятора, другий – напрям коливання світлового вектора.

З урахуванням рівнянь потік світіння, який випромінює під дією рентгенівських променів пластинка, вирізана паралельно до:

- площини a в напрямі осі \vec{a} :

$$I(a) = (I_{ab}^{\pm} + I_{cb}^{\pm}) \cos^2 \varphi + (I_{ac}^{\pm} + I_{bc}^{\pm}) \sin^2 \varphi . \quad (7a)$$

- площини b в напрямі осі \vec{b} :

$$I(b) = (I_{ba}^{\pm} + I_{ca}^{\pm}) \cos^2 \varphi + (I_{ac}^{\pm} + I_{bc}^{\pm}) \sin^2 \varphi . \quad (7b)$$

- площини c в напрямі осі \vec{c} :

$$I(c) = (I_{ba}^{\pm} + I_{ca}^{\pm}) \cos^2 \varphi + (I_{ab}^{\pm} + I_{cb}^{\pm}) \sin^2 \varphi . \quad (7b)$$

Розраховані за формулами значення величин $I(a)$, $I(b)$, $I(c)$ показані на рис. 6–8, відповідно.

Перший індекс означає напрям коливання електричного осцилятора, другий – напрям поляризації π -люмінесценції.

2.3. Визначення ступеня поляризації рентгенолюмінесценції. З даних, відображених на рис. 6, випливає, що рентгенолюмінесценція кристалів BaCl_2 частково лінійно поляризована:

$$I(a) = \frac{1}{2}(I_{ab}^{\pm} + I_{cb}^{\pm}) + \frac{1}{2}(I_{bc}^{\pm} - I_{cb}^{\pm}) \sin^2 \varphi . \quad (8a)$$

$$I(b) = \frac{1}{2}(I_{ba}^{\pm} + I_{ca}^{\pm}) + \frac{1}{2}(I_{ac}^{\pm} - I_{ca}^{\pm}) \sin^2 \varphi .$$

(8б)

$$I(a) = \frac{1}{2}(I_{ca}^{\pm} + I_{ba}^{\pm}) + \frac{1}{2}(I_{ab}^{\pm} - I_{ba}^{\pm}) \sin^2 \varphi . \quad (8b)$$

Рис. 6. Азимутальна залежність інтенсивності радіюлюмінесценції в смузі $\lambda = 297$ нм. Зразок вирізаний у площині a , напрям поширення світлового променя \vec{a} ; 1 – інтенсивність

$\frac{1}{2}(I_{ab}^{+-} + I_{ca}^{+-})$; 2 – інтенсивність $\frac{1}{2}(I_{ac}^{+-} + I_{bc}^{+-})$; 3 – сумарна інтенсивність люмінесценції. Кут 0° відповідає $\vec{E} \parallel \vec{b}$, кут $90^\circ - \vec{E} \parallel \vec{c}$.

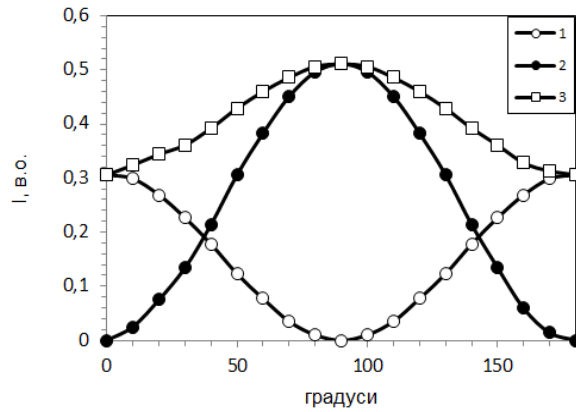


Рис. 7. Азимутальна залежність інтенсивності радіюлюмінесценції в смузі $\lambda = 297$ нм у кристалах BaCl_2 , опромінених при 80 К. Зразок вирізаний у площині b ; 1 – інтенсивність

$\frac{1}{2}(I_{ba}^{+-} + I_{ca}^{+-})$; 2 – інтенсивність $\frac{1}{2}(I_{ac}^{+-} + I_{ba}^{+-})$; 3 – сумарна інтенсивність люмінесценції. Кут 0° відповідає $\vec{E} \parallel \vec{a}$, кут $90^\circ - \vec{E} \parallel \vec{c}$.

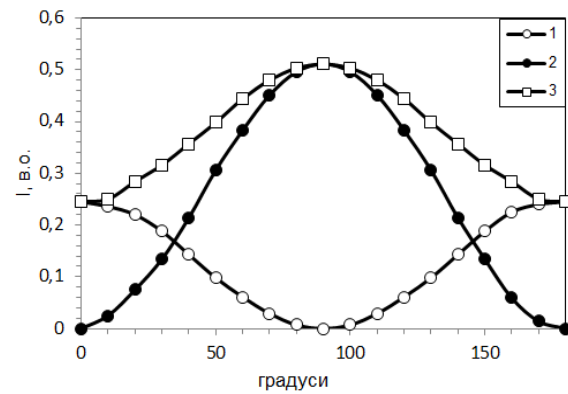
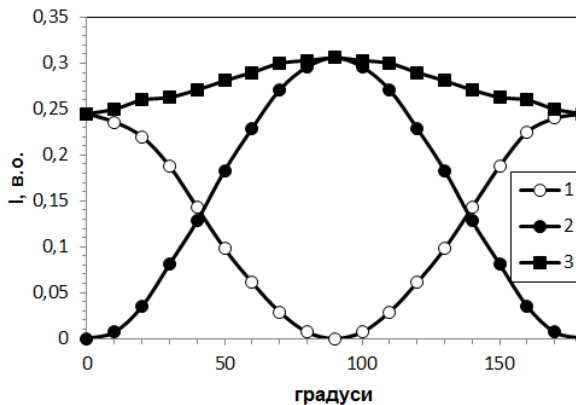


Рис. 8. Азимутальна залежність інтенсивності радіюлюмінесценції в смузі $\lambda = 297$ нм. Зразок вирізаний у площині c , напрям поширення світлового променя \vec{c} ; 1 – інтенсивність

$\frac{1}{2}(I_{ba}^{+-} + I_{ca}^{+-})$; 2 – інтенсивність $\frac{1}{2}(I_{ac}^{+-} + I_{cb}^{+-})$; 3 – сумарна інтенсивність люмінесценції. Кут 0° відповідає $\vec{E} \parallel \vec{b}$, кут $90^\circ - \vec{E} \parallel \vec{a}$.



Значення ступеня поляризації розраховані згідно з рівнянням (2) і наведені в таблиці. Розраховані значення ступеня поляризації задовільно корелюють з експериментальними значеннями (див. таблицю).

2.4. Просторова анізотропія енергетичного виходу рентгенолюмінесценції.

Оскільки середнє значення $\sin^2\varphi_1 = 1/2$ ($\varphi = 0-2\pi$), то рівняння (8) можна записати у вигляді

$$\bar{I}(a) = \frac{1}{2}I_{ab}^- + \frac{1}{4}I_{bc}^- + \frac{1}{4}I_{cb}^-; \quad (9a)$$

$$\bar{I}(b) = \frac{1}{2}I_{ba}^- + \frac{1}{4}I_{ac}^- + \frac{1}{4}I_{ca}^-; \quad (9б)$$

$$\bar{I}(c) = \frac{1}{2}I_{ca}^- + \frac{1}{4}I_{ab}^- + \frac{1}{4}I_{ba}^-. \quad (9в)$$

У кубічних кристалах, у яких електронні осцилятори автолокалізованого екситона з рівною ймовірністю розподілені вздовж еквівалентних кристалографічних осей ($I_{ac}^- = I_{bc}^- = I_{cb}^-$), то

$$\bar{I}(a) = \bar{I}(b) = \bar{I}(c) = 1/3I_0, \quad (10)$$

де I_0 – сумарний вихід рентгенолюмінесценції. Розрахуємо світловий потік рентгенолюмінесценції, який поширюється вздовж осей кристалів BaCl_2 (використаємо формулу (9)): $\bar{I}(a) = 0,42I_0$; $\bar{I}(b) = 0,37I_0$; $\bar{I}(c) = 0,28I_0$.

Тобто $\bar{I}(a) : \bar{I}(b) : \bar{I}(c) = 1 : 0,88 : 0,58$.

Отже, у кристалах BaCl_2 є залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від напрямку, у якому її вимірюють.

Під дією іонізуючої радіації в чистих кристалах BaCl_2 виникає світіння в ділянці 297 нм, зумовлене радіаційним розпадом синглетних автолокалізованих екситонів.

На відміну від кубічних кристалів (лужно-галоїдних кристалів і флюоритів) світіння автолокалізованих екситонів у кристалах BaCl_2 частково поляризоване. Найявніше плоскополяризованого світіння в кристалах BaCl_2 зумовлене тим, що внаслідок низької симетрії ґратки кристала (D_{2h}^{1b}) [1] є нерівномірний розподіл концентрацій електричних осциляторів уздовж осей кристала.

Уперше в літературі експериментально виявлено і теоретично розраховано просторову й азимутальну залежність енергетичного виходу рентгенолюмінесценції та ступінь її поляризації.

На підставі експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків ступеня поляризації люмінесценції з'ясовано, що з трьох можливих конфігурацій автолокалізованих екситонів реалізується лише $(\text{Cl}_I^-\text{Cl}_{II}^-)^*$ -конфігурація.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Чорній З. П. Автолокалізовані дірки в кристалах BaCl_2 / З. П. Чорній, І. Б. Пірко, М. В. Дячук [та ін.] // Електроніка та інформ. технології. – 2015. – Вип. 5. – С. 61–72.

2. *Вайданич В. І.* Люмінесцентні властивості монокристалів хлористого барію / В. І. Вайданич, Х. К. Максимович, З. П. Чорній // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. – 1971. – Вип. 6/14. – С. 20–26.
3. *Вайданич В. І.* Люмінесцентні властивості кристалів хлористого барію / В. І. Вайданич, О. Б. Лискович, Х. К. Максимович, З. П. Чорній // Укр. фіз. журн. – 1968. – № 13.
4. *Чорній З. П.* Іонні процеси в радіаційно забарвлених кристалах галогенідів двовалентних металів : дис. на здобуття наук. ступеня д-ра фіз.-мат. наук / З. П. Чорній. – Львів, 2000. – 275 с.
5. *Houlier B.* / В. Houlier // Solid State Comuns. – 1975. – Vol. 17, N 3. – P. 263-268.
6. *Бердичевський О. М.* Дослідження люмінесцентних характеристик кристалів BaCl₂ з використанням синхротронного випромінювання / О. М. Бердичевський, М. С. Підзирайло, Г. Б. Стриганюк, З. А. Хапко // Журн. фіз. досліджень. – 2004. – Т. 8, № 4. – С. 376–383.

Стаття: надійшла до редакції 04.04.2016,

доопрацьована 14.04.2016,

прийнята до друку 20.04.2016.

LUMINESCENCE OF AUTOLOKALIZED EXITONS IN CRISTALS BaCl₂

Z. Chorniy¹, N. Diyachuk¹, I. Pirko², V. Salapak¹

¹ *Department of Physics,
National Forestry University of Ukraine,
105 Gen. Chuprynky St., Lviv, Ua 79057, Ukraine
physic@nltu.edu.ua*

² *Department of Information Technology,
National Forestry University of Ukraine,
103 Gen. Chuprynky St., Lviv, Ua 79057, Ukraine*

Polarized luminescence of autolocalized excitons in BaCl₂ (band at $\lambda = 297$ nm) is discussed. It is established that due to low BaCl₂ lattice symmetry (D_{2h}^{1b}) the projections of electric dipole onto \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} crystallographic axes are different, therefore causing the polarized emission. The luminescence polarization degree is determined experimentally and theoretically, the respective values are $\eta_a=0,25$ and $\eta_b=0,36$, $\eta_c=0,11$. It is determined that only one configuration of autolocalized exciton out of three theoretically possible can be realized.

Key words: X-ray luminescence, polarization, V_K-centers, electrical oscillators.