

УДК 546.185 + 546.791

Д.С. УМРЕЙКО, В.В. СЫТЬКО, В.И. ПОКАТАШКИН

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ БЕСФОНОННЫХ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ ФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛА

Temperature dependence of zero-phonon lines parameters (ZPLP) in electronic-vibration spectra of crystals of a type $\text{Me}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ has been investigated in a range of 4,2÷40 K. Stokes shift of combining electronic states has been determined as a factor leading to the asymmetrical distorting of ZPLP which can be approximated by lognormal distribution with parameters depending on Huang-Rhys factor and effective temperature. Temperature broadening of ZPLP is mainly due to the change of initial states populations. In turn, ZPLP maximums shift is stipulated by the forbidden nature of the first electronic transitions of complex uranyl compounds and is determined mainly by non-linear character of zero-phonon coupling. The temperature dependence of the total integral intensity of given zero-phonon lines can be described in configuration coordinates model of impurity center with one local oscillation.

Изучение температурной зависимости электронных спектров комплексных соединений уранила (КСУ), с одной стороны, дает ценную информацию о природе активных центров, характере их межцентрового взаимодействия и взаимодействий с матрицей. С другой стороны, исследование спектров селективно возбуждаемой люминесценции (СВЛ) КСУ может дать новые сведения о характере перераспределения энергии электронного возбуждения, особенностях взаимодействия возбужденного центра с окружающей средой и уточнить механизм формирования полос электронных переходов. Такая задача в свое время была поставлена Антоном Никифоровичем Севченко, 100-летие со дня рождения которого отмечается научной общественностью Беларуси. В плане ее решения нами исследовано температурное уширение и сдвиг бесфононных линий (БФЛ) кристаллов пентафторуранилатов $\text{M}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ (M – K, Rb) в диапазоне 4,2÷40 K, в том числе и при селективном лазерном возбуждении.

Электронные спектры кристаллов $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ и $\text{Rb}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ подобны и подвержены однотипной температурной трансформации. При 4,2÷40 K полоса поглощения, отвечающая первому электронному переходу, с высокой степенью точности может быть представлена логарифмически нормальным контуром и слабо подвержена температурной эволюции в отличие от спектров люминесценции, которые изменяются с температурой более сильно (зависимость БФЛ спектров люминесценции от температуры показана на рис. 1 для области первого колебательного повторения линии чисто электронного перехода ν_0 с частотой $\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$ на примере $\text{Rb}_3\text{UO}_2\text{F}_5$). При росте

температуры наблюдается гипсохромный сдвиг спектра и изменение параметров формы, однако значения колебательных частот практически остаются прежними.

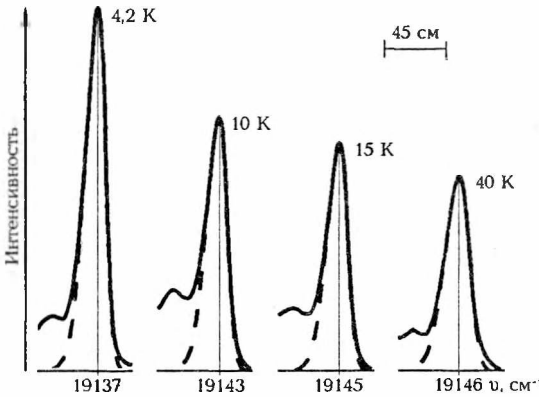


Рис. 1. Фрагменты спектров люминесценции кристалла $Rb_3UO_2F_5$ в области $\nu_0 - \nu_5$. Штриховая линия – логарифмически нормальная составляющая БФЛ

Термоуширение и сдвиг БФЛ в спектрах КСУ в диапазоне $77 \div 300$ К рассматривали в ряде работ [1, 2]. Форма БФЛ КСУ с островной структурой при $120 \div 300$ К аппроксимировалась лоренцевым контуром, а в диапазоне $77 \div 120$ К – сверткой гауссова и лоренцева контуров. Форма БФЛ КСУ полимерного типа при $T > 120$ К представлялась контуром Лоренца, а в области $77 \div 120$ К – искаженными гауссовым либо лоренцевым контурами. Рассматривая БФЛ кристаллов

КСУ как оптический аналог γ -линии Мессбауэра, авторы работ [3, 4] отмечали, что термозависимость ее полуширины $\Gamma(T)$ может быть описана в рамках теории Кривоглаза – Маккамбера выражением вида

$$\Gamma(T) = \alpha_1 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^{7 \Theta/T} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1)$$

где α_1 – постоянная, определяемая свойствами кристалла, $\Theta = h\nu_F/k$ – дебаевская температура, ν_F – фононная частота, k – постоянная Больцмана. В то же время температурный сдвиг БФЛ $\Delta\nu(T)$ не подчиняется удовлетворяющей теории [3, 4] зависимости

$$\Delta\nu(T) = \alpha_2 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^4 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (2)$$

а, скорее, может быть описан степенной функцией

$$\Delta\nu(T) = \alpha_3 T^n, \quad (3)$$

где α_2 и α_3 – постоянные, а показатель степени $n \approx 4$.

Наши исследования показали, что в диапазоне $4,2 \div 40$ К контур БФЛ кристаллов пентафторуранилатов, скорее, может рассматриваться как логарифмически нормальный (асимметричный гауссов), температурная зависимость полуширины БФЛ (рис. 2) не удовлетворяет выражению (1), а изменение с температурой ее спектрального положения не может быть описано формулами (2) либо (3). Очевидно, если учесть, что спектроскопические свойства КСУ удовлетворительно описываются в рамках модели примесного центра, наблюдаемые закономерности целесообразно рассматривать в модели конфигурационных координат [5, 6]. В данной модели контур БФЛ определяется конфигурационными кривыми комбинирующих состояний, фононным спектром кристалла и является функцией температуры:

$$I(\nu_{ij}) = |V_{ij}|^2 \int \rho_i(T) \delta(|E_i(Q) - E_j(Q) - h\nu|) dQ,$$

где Q – конфигурационная координата, i и j – индексы начального и конечного состояний, $|V_{ij}|$ – матричный элемент диполь-дипольного взаимодей-

ствия, $\rho_i(T)$ – температурное распределение заселенности состояния осцилляторов:

$$\rho_i(T) = \exp\left(-\frac{E_i(Q)}{kT^*}\right) \left[\int \exp\left(-\frac{E_i(Q)}{kT^*}\right) dQ \right]^{-1},$$

$$T^* = \frac{h\nu_{F,i}}{2k} \coth\left(-\frac{h\nu_{F,i}}{2kT}\right).$$

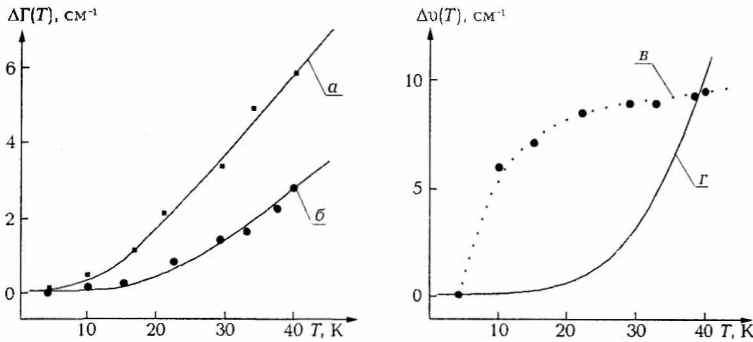


Рис. 2. Термоуширение и сдвиг БФЛ спектров люминесценции $K_3UO_2F_5$ (а) и $Rb_3UO_2F_5$ (б-з): точки – эксперимент; сплошные линии (а, б) – расчет по формуле (4), (з) – по формуле (5); $\alpha_4 = 271 \text{ см}^{-2}$, $\Theta = 37,5 \text{ К}$, $\alpha_5 = 4,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1} \text{ К}^{-4}$ для $Rb_3UO_2F_5$

Если силовые постоянные основного (ω) и возбужденного (ω') состояний равны (случай линейного электрон-фононного взаимодействия), то контур БФЛ описывается гауссовым распределением вида

$$I(\nu_{ij}) = \frac{|V_{ij}|^2}{\sqrt{2\pi\omega^2 q^2 kT^*}} \exp\left[-\frac{(h\nu - E_{ij})^2}{2\omega^2 q^2 kT^*}\right].$$

Если условие $\omega = \omega'$ нарушается, контур БФЛ претерпевает несимметричное искажение. Согласно [5] он может быть аппроксимирован функцией логарифмически нормального распределения

$$I(\nu) = I_0 \exp\left\{-\frac{\ln 2}{\beta^2} \left[\ln\left(1 + 2\beta \frac{\nu - \nu_0}{\sigma}\right)\right]^2\right\},$$

где β и σ – параметры, определяемые свойствами кристалла, причем $2\beta(\nu - \nu_0)/\sigma > 1$. Отношение силовых постоянных конфигурационного взаимодействия ω'/ω в возбужденном и основном состояниях активного центра определяет отношение полуширин БФЛ спектров поглощения и люминесценции как $\Gamma_{\text{погл}}/\Gamma_{\text{люм}} = (\omega'/\omega)^3$ [6]. Однако в обоих случаях термозависимость полуширины БФЛ удовлетворяет уравнению

$$\Gamma(T) = \sqrt{4\omega^2 q^2 h\nu_{F,i} \ln 2 \coth\left(\frac{h\nu_{F,i}}{2kT}\right)} = \sqrt{\alpha_4 \coth\left(\frac{\theta'}{T}\right)}. \quad (4)$$

Для всех кристаллов $M_3UO_2F_5$ характерно уменьшение значений частот колебаний $\nu_s(UO_2^{2+})$ в первом возбужденном состоянии по сравнению с основным на 14÷17%. Это свидетельствует об увеличении межатомного расстояния U–O в группе уранила и указывает на уменьшение силовой постоянной взаимодействия U–O в ураниловом комплексе. По нашим оценкам, в

диапазоне 4,2÷40 К отношения $\overline{\omega'}/\overline{\omega}$ для кристаллов $K_3UO_2F_5$ и $Rb_3UO_2F_5$ остаются практически постоянными, составляя ~1,11 для $K_3UO_2F_5$ и около 1,14 – для $Rb_3UO_2F_5$, т. е. температурное уширение БФЛ преимущественно связано с изменением заселенности начальных состояний осцилляторов. В то же время сдвиг максимумов БФЛ в спектрах поглощения практически не наблюдается, а в спектрах люминесценции (см. рис. 2) не подчиняется степенной зависимости

$$\Delta\nu(T) \cong \alpha_5 T^4, \quad (5)$$

предсказываемой в модели конфигурационного взаимодействия. Это обусловлено запрещенным характером первых электронных переходов в КСУ [7], когда спектральное положение БФЛ определяется вкладами только членов нелинейного электрон-фононного взаимодействия. С этим связан и тот факт, что температурный сдвиг БФЛ в спектрах поглощения практически отсутствует.

Дополнительная информация о механизме формирования контура БФЛ может быть получена из анализа распределения ее интегральных интенсивностей и колебательных повторений, а также из кинетических измерений. Интегральные интенсивности логарифмически нормальных компонент БФЛ в спектрах люминесценции кристаллов $Me_3UO_2F_5$ изменяются неодинаково с изменением температуры, причем по мере увеличения числа колебательных повторений характер этой зависимости меняется. Температурное поведение интегральной интенсивности асимметричной гауссовой составляющей в спектре поглощения соответствует таковому в спектре люминесценции.

Люминесценция кристаллов $Me_3UO_2F_5$ характеризуется тем, что наблюдаемое время ее жизни τ в исследованном диапазоне температур остается постоянным. Скорость люминесценции $w=1/\tau$ связана со скоростью дезактивации возбужденного состояния $w_0=1/\tau_0$ соотношением

$$w = w_0 + d = \frac{w_0}{\eta}, \quad \eta(T) = I_{\text{люм}}(T)/I_{\text{погл}}(T),$$

где τ_0 – естественное время жизни возбужденного состояния, d – скорость безызлучательных переходов, η – квантовый выход люминесценции. Совпадающее изменение интенсивности БФЛ в спектрах поглощения и люминесценции и постоянство времени жизни люминесценции в области 4,2÷40 К свидетельствуют о независимости квантового выхода люминесценции от температуры. Таким образом, наблюдаемая термозависимость интенсивности БФЛ в спектрах должна быть связана с зависимостью от температуры ее сил осцилляторов.

Закономерности изменения интенсивности БФЛ также весьма удовлетворительно описываются в модели конфигурационных координат центра с одним локальным колебанием $\nu_L = \nu_s(UO_2^{2+})$. Условием, позволяющим такое описание, является то, что для исследуемого диапазона температур значения частот $\nu_s(UO_2^{2+})$ достаточно велики ($h\nu_s/k \approx 1145 \text{ K} > T$).

В отсутствие локальных колебаний сила осциллятора БФЛ центра определяется величиной перекрытия волновых функций комбинирующих электрон-фононных состояний и температурным распределением заселенности состояний. При термодинамическом равновесии электрон-фононной системы в момент начала перехода ($t=0$) сила осциллятора БФЛ

$$f_0(T) = C|V|^2 \exp\left(-\mathfrak{R}_0 \coth\left[\frac{h\nu_F}{2kT}\right]\right), \quad (6)$$

где C – постоянная, $|V|$ – электронный матричный элемент взаимодействия, ν_F – "эффективная" фононная частота, а фактор Хуанга – Риса (стоксовы потери) \mathfrak{R}_0 в простейшем случае может быть представлен в виде

$$\mathfrak{R}_0 = \frac{\nu_{\text{погл}} - \nu_{\text{люм}}}{2\nu_F} = \frac{P_S}{h\nu_F}.$$

При наличии локального колебания ν_L структура спектра меняется [8, 9]. В электронно-колебательных спектрах БФЛ соответствующая чисто электронному переходу ν_0 повторяется с частотой $\pm\nu_L$ ("+" – поглощение, "-" – люминесценция), причем в силу принципа подобия форме БФЛ ν_0 соответствуют формы линий ее колебательных повторений с n квантами ν_L . Силы осцилляторов f_n БФЛ определяются произведением функции (6) на весовой коэффициент $S_n(\nu_L, T)$ n -го повторения ν_0 с частотой ν_L :

$$f_n(T) = S_n(\nu_L, T) f_0(T), \quad (7)$$

где $S_n(\nu_L, T)$ в свою очередь является функцией температуры, модулированной в такт функции Бесселя первого рода n -го порядка. Распределение сил осцилляторов (интегральных интенсивностей I) соответствующих переходов, пропорциональных квадратам интегралов Франка – Кондона для локального осциллятора при заданной температуре, определяется как

$$\frac{f_n}{f_0} = \frac{I_n}{I_0} = \frac{(p_L)^n}{n!},$$

где $p_L = P_L/(h\nu_L)$ называют параметром Стокса для локального колебания ν_L , P_L – энергия стоксовых потерь при наличии локального колебания в системе.

Для кристаллов $\text{Me}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ с ростом температуры величина стоксовых потерь и соответственно параметры Стокса $p_L = p_\nu$ возрастают (рис. 3).

При этом с увеличением числа n колебательных квантов $\nu_s(\text{UO}_2^{2+})$ растет и относительная интенсивность соответствующей БФЛ на частоте $\nu_0 - n\nu_s(\text{UO}_2^{2+})$, однако суммарная интегральная интенсивность

$$I_\Sigma = I(\nu_0) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{p_\nu^n}{n!} = I(\nu_0) \exp(p_\nu)$$

с ростом температуры падает.

С учетом экспериментальных данных для $p_\nu(T)$ зависимость $I_\Sigma(T)$ может быть представлена выражением типа (7) с "эффективным" весовым коэффициентом $S_\Sigma(\nu_s, T)$. При этом, когда энергия локального колебания $h\nu_s/k$ существенно больше энергии системы в равновесном состоянии kT , коэффициент $S_\Sigma(\nu_s, T)$ может быть с достаточной степенью точности аппроксимирован экспоненциальной функцией от параметра Стокса p_ν . Тогда

$$I_\Sigma(T) \approx I_\Sigma(0) \exp(-\alpha p_\nu(T)) \exp\left(-\mathfrak{R}_0 \coth\left[\frac{h\nu_F}{2kT}\right]\right), \quad (8)$$

где параметр α определяется эффективным вкладом рассматриваемого локального колебания ν , из совокупности возможных для данного центра. Соответствующие зависимости $I_\Sigma(T)$, определенные из эксперимента и полученные по формуле (8), показаны на рис. 3. Значения эффективной фонон-

ной частоты $\nu_f \approx 108 \text{ см}^{-1}$ и фактора Хуанга – Риса $\mathcal{R}_0 \approx 0,114$ определены в экспериментах по исследованию температурной зависимости полуширины БФЛ. Удовлетворительное согласование экспериментальных и расчетных данных достигается при значении $\alpha = 0,52$.

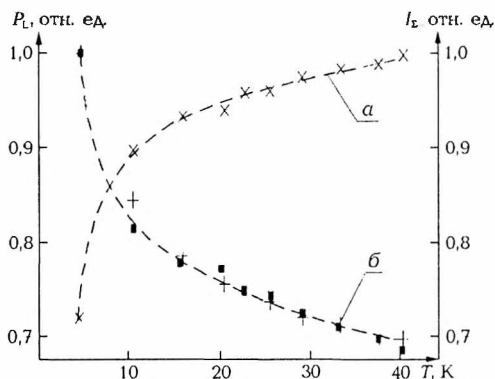


Рис. 3. Температурная зависимость параметров Стокса (а) и суммарной интегральной интенсивности БФЛ $\nu_0 - n \nu_s(\text{UO}_2^{2+})$ (б) в спектре люминесценции $\text{Rb}_3\text{UO}_2\text{F}_5$: \times и $+$ – эксперимент, \blacksquare – расчет по формуле (8)

Нами было показано [7], что электронные переходы в КСУ в области до $30\,000 \text{ см}^{-1}$ носят характер переходов с переносом электрона преимущественно с орбиталей экваториальных лигандов уранилового комплекса на атомные U5f-орбитали, а фотофизические процессы развиваются главным образом в группе уранила. Электронное возбуждение ведет к ослаблению связей иона UO_2^{2+} с лигандами, индуцируя усиление его взаимодействия с решеточными модами кристалла. Это соответствует проявлению основных признаков модели примесного

центра. В данном случае форма БФЛ определяется величиной сдвига q равновесных расстояний основного и возбужденного состояний активного центра, а уширение – преимущественно температурным распределением заселенности состояний осцилляторов. Очевидно, что свою роль играет и запрещенный характер рассматриваемых электронных переходов.

1. Щелоков Р.Н., Красилов Ю.И., Карасев В.Е. // ФТТ. 1972. Т. 14. С. 2175.
2. Щелоков Р.Н., Эллерт Г.В., Карасев В.Е. и др. // Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 35. С. 982.
3. Кривоглаз М.А. // ЖЭТФ. 1961. Т. 41. С. 765.
4. McCumber D.E. // J. Math. Phys. 1964. Т. 5. С. 222.
5. Jacobs P.V.M., Thorsley S.A. // Cryst. Latt. Defects. 1974. Т. 5. С. 51.
6. Tyner C.E., Drotning W.D., Drickamer H.G. // J. Appl. Phys. 1976. Т. 47. С. 1044.
7. Сытько В.В., Умрейко Д.С. // ЖПС. 1998. Т. 65. С. 818.
8. Ребане К.К. Элементарная теория колебательной структуры примесных центров кристаллов. М., 1968.
9. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. М., 1978. Т. 1.

Поступила в редакцию 28.10.2002.

Дмитрий Степанович Умрейко – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник НИИФП им. А.Н. Севченко БГУ.

Владимир Владимирович Сытько – доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики ГГУ им. Ф. Скорины.

Виктор Иннокентьевич Покаташкин – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Национального научно-исследовательского центра мониторинга озоносферы БГУ.