

УДК 535.37, 535.3

АНТИСТОКСОВА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ AgCl(I), СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ПРОДУКТАМИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА И КРАСИТЕЛЕМ

© 2003 М. А. Ефимова, В. Г. Клюев, О. В. Овчинников

Воронежский государственный университет

Разработка комплексного люминесцентного метода позволила провести исследования антистоксовой люминесценции (АСЛ) микрокристаллов AgCl(I), «чистых» и обработанных красителем (метиленовым голубым) под действием УФ-света при 77 К. Впервые получены спектры АСЛ и спектры фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ) твердых растворов AgCl(I), при этом обнаружено достаточно сильное увеличение интенсивности АСЛ при некоторых временах экспозиции УФ-светом, а также изменение параметров ФСВЛ. Результаты указывают на значительные изменения в микрокристаллах (с красителем и без) под действием света при низких температурах. Показано также, что в результате этих воздействий происходит изменение структуры глубоких уровней локализации электронов.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования сенсibilизированной антистоксовой люминесценции (АСЛ) в светочувствительных средах представляют несомненный интерес при изучении явлений кумуляции энергии с участием примесных поверхностных дефектов кристаллов. Это также является необходимым с точки зрения научной фотографии, поскольку оптическая сенсibilизация галоидносеребрянных слоев, имеющих собственную чувствительность лишь к синему и более коротковолновому свету, является одной из ее главных задач. Представляются перспективными также сенсibilизированные полимерные фотослои. Процессы, происходящие при возникновении АСЛ открывают возможности для непосредственного преобразования ИК излучения в видимый свет. Синтезу и исследованию таких «антистоксовых» люминофоров и их разнообразным применениям посвящено множество работ [1—4]. Однако эффективность этих систем еще далека от оптимальной, а кинетика переноса энергии еще не выяснена окончательно, также не известна зависимость от концентрации красителя. Наконец, выяснение возможностей и условий обмена энергией и электронами между полупроводником и красителем представляет самостоятельный теоретический интерес.

В литературе [5—7] представлены данные об АСЛ йодида серебра и смешанных микрокристаллов AgBr(I). В работах [8, 9] изучали сенсibilизированную низкотемпературную люминесценцию бромидосеребрянных фотографических слоев. В работе [5] впервые была обнаружена интенсивная АСЛ, сенсibilизированная продуктами фотохимической реакции, протекающей при комнатных температурах. В работе [10] изучена АСЛ бромидосеребрянных фотографических слоев Фото-65, Фото-250, Микрат-200, Микрат-300, возникающая при облучении длинноволновым излучением. Показано, что экспонирование слоев при комнатных температурах приводит к возникновению новой полосы возбуждения АСЛ, не совпадающей с полосой поглощения сенсibilизатора.

Известно, что глубокий фотолиз в AgHal может протекать и при низких температурах [11]. Кроме того при изучении влияния высоких доз УФ на галогениды серебра при температуре жидкого азота, наблюдается уменьшение стационарной фотолюминесценции («усталость люминесценции») [12, 13]. Поэтому представляется интересным изучить влияние на АСЛ продуктов низкотемпературного (НТ) (в отличие от [5, 10]) фотохимического процесса (ФХП).

В настоящей работе исследовали собственную и антистоксовую люминесценцию микрокристаллов AgCl(I) (данных по АСЛ AgCl(I) в литературе не было найдено), сенсibilизированную продуктами НТФХП, а также красителем — метиленовым голубым.

МЕТОДИКА

Для изучения люминесцентных свойств галогенидов серебра требуется наличие специальной аппаратуры. Она должна быть высокочувствительной и быстродействующей. Исследуемый образец необходимо размещать в высоком вакууме, поскольку речь идет об изучении поверхности. Кроме этого, должна быть учтена возможность использования в эксперименте низких температур (вплоть до температуры жидкого азота), при которых существенно замедляются фотохимические процессы в галогенидах серебра, и появляется возможность изучать их самую начальную стадию. Наряду с выше перечисленными требованиями, аппаратура должна позволять проводить измерения в широком диапазоне температур. Разработка комплексного люминесцентного метода, включающего в себя и метод фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ), позволила провести исследования начальной стадии ФХП на поверхности AgI и других ионно-ковалентных кристаллов.

Методика ФСВЛ позволяет регистрировать полную высвеченную светосумму S , пропорциональную концентрации электронных ловушек, имеющих определенную глубину в запрещенной зоне, и коэффициент кинетики K , пропорциональный эффективному сечению поглощения исследуемым центром стимулирующего излучения σ , связанному с размером исследуемого центра. Энергия кванта, стимулирующего эту вспышку, указывает на положение энергетических уровней изучаемых центров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение интенсивности стационарной фотолюминесценции проводилось с помощью автоматического спектрального комплекса для исследования спектров люминесценции в области от 400 до 850 нм и спектров ФСВЛ с энергиями стимуляции вспышки от 0.6 до 2.0 эВ. Стоксовую люминесценцию получали

УФ-возбуждением от ртутной лампы ДРК-120 (365 нм). Этой же лампой осуществляли и УФ-засветки, при помощи нейтральных светофильтров меняя интенсивность источника (поток света при засветках был на порядок больше, чем при возбуждении люминесценции). Источником ИК-излучения служила лампа СИ-200У, направляемая на монохроматор УМ-2. Антистоксовую люминесценцию возбуждали в области поглощения красителя ($\lambda = 640$ нм и полушириной 30 нм) [14]. Регистрация спектров люминесценции, вспышки люминесценции и спектров возбуждения АСЛ осуществлялась с помощью дифракционного монохроматора МДР-4 и ФЭУ-79, охлаждаемого до температуры -20 °С и работающего в режиме счета фотонов. Исследуемый образец помещался в криостатируемый держатель, расположенный в вакуумной камере (10^{-6} мм рт. ст.) с устройством для измерения температуры в диапазоне 77—300 К.

Исследовался твердый раствор AgCl(I) , чистый и обработанный в растворах разных концентраций, содержащих краситель (метиленовый голубой). Микрокристаллы AgCl(I) получали при одноструйном сливании [11] водных растворов KJ , KCl и азотнокислого серебра (AgNO_3). Необходимую концентрацию йода (5 мол. % AgI) выбирали исходя из работ [15]. Все этапы приготовления образцов производились в темноте.

Адсорбцию красителя (кр) производили путем смачивания микрокристаллов (МК) AgCl(I) раствором цианинового красителя (метиленового голубого: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в этиловом спирте [4]. Диапазон концентраций метиленового голубого составлял: 10^{-1} — 10^{-6} , 10^{-8} , 10^{-10} моль(кр)/моль(AgCl(I)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований были получены спектры собственной (стоксовой) люминесценции твердых растворов AgCl(I) . Максимум полос люминесценции приходится на $\lambda_{\text{max}} = 515$ нм, полуширина — 50 нм. Для образцов с красителем при концентрациях 10^{-3} — 10^{-10} моль/моль интенсивность полос стоксовой люминесценции не меняется, а при больших концентрациях красителя (10^{-1} , 10^{-2}) уменьшается интенсивность свечения по сравнению с люминесценцией необработанных МК AgCl(I) примерно в 5 раз.

Полосы АСЛ имеют те же максимум и полуширину, что и собственная люминесценция $AgCl(I)$, но с меньшей интенсивностью свечения. Оптимальное количество красителя, при котором интенсивность АСЛ максимальна соответствует концентрации 10^{-3} моль/моль.

Далее проводились эксперименты по влиянию экспонирования УФ-светом при 77 К на параметры АСЛ и ФСВЛ необработанных МК $AgCl(I)$ и обработанных различными концентрациями красителя.

На рис. 1 представлен спектр возбуждения АСЛ неокрашенного образца $AgCl(I)$: экспозиция в 20 с при 77К не меняет интенсивности АСЛ незасвеченного образца (кривые 1 и 2 сливаются), затем после экспонирования в течение 20 мин интенсивность АСЛ резко возрастает. Длительное облучение (порядка 1 ч) приводит к значительному уменьшению интенсивности АСЛ (но не до первоначальной). Спектр возбуждения АСЛ простирается от 1.6 до 2.0 эВ, его максимум расположен в районе 1.9 эВ.

Рисунок 2 — спектр ФСВЛ этого же образца МК $AgCl(I)$. Отмечается немонотонный

рост светосуммы S вспышки с увеличением времени экспозиции вплоть до 1 ч. Спектр ФСВЛ расположен в диапазоне энергий стимуляции вспышки — от 1.0 эВ до 2.0 эВ с максимумом при 1.8—1.9 эВ.

Зависимость коэффициента кинетики K ФСВЛ от времени экспозиции для различных энергий высвечивающего кванта неодинакова.

Из представленных результатов можно сделать следующие выводы: во-первых, на микрокристаллах $AgCl(I)$ впервые обнаружена интенсивная АСЛ в области 600—700 нм, сенсibilизированная НТФХП, причем экспозиции порядка 20 мин являются оптимальными для запуска механизма АСЛ (при данном потоке возбуждающего АСЛ света); во-вторых, в данном образце МК $AgCl(I)$ присутствуют уровни захвата электронов с глубинами залегания под дном зоны проводимости от 1.0 до 2.0 эВ. При этом низкотемпературный ФХП немонотонно увеличивает число соответствующих электронных уровней (особенно с глубинами порядка 1.8—1.9 эВ, количество которых и в незасвеченном образце максимальное), а размер их постепенно увеличивается

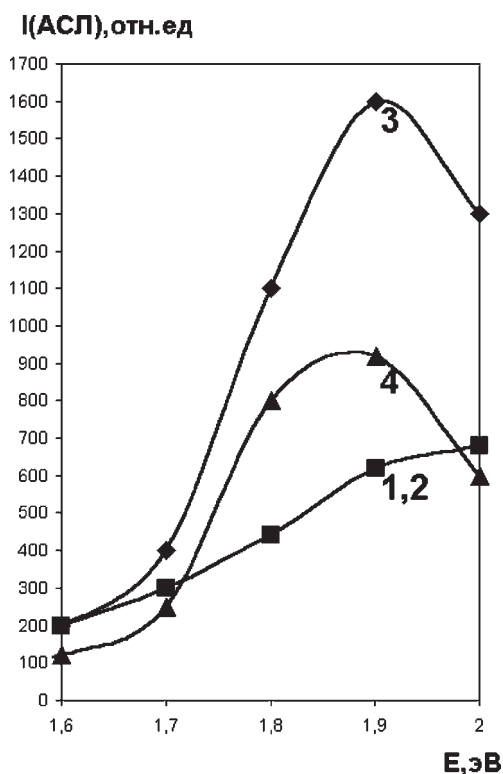


Рис. 1. Спектры возбуждения АСЛ неокрашенного МК $AgCl(I)$ с различными временами засветки УФ-светом при 77 К: 1 — незасвеченный образец, 2 — засветка 20 с, 3 — 20 мин, 4 — 1 ч

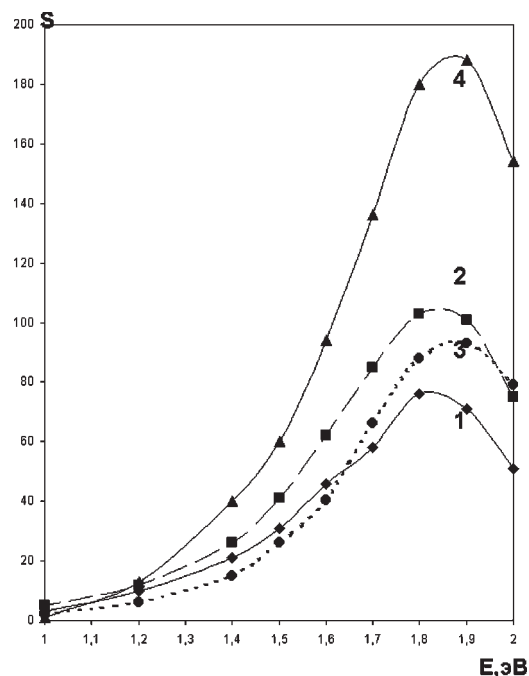


Рис. 2. Спектры ФСВЛ неокрашенного МК $AgCl(I)$ с различными временами засветки УФ-светом при 77 К: 1 — незасвеченный образец, 2 — засветка 20 с, 3 — 20 мин, 4 — 1 ч

по мере развития ФХП, в то время как размер центров с глубиной 1.0 и 1.4 эВ уменьшается.

Можно предположить, что НТФХП в твердых растворах AgCl(I) приводит к образованию серебряных кластеров, которые являются ловушками электронов с вышеуказанными энергетическими состояниями и которые претерпевают соответствующие изменения по мере увеличения экспозиции. Например, глубокие электронные ловушки укрупняются и количество их сначала увеличивается (рис. 2, кривые 1 и 2). Увеличение размера (эффективного сечения) соответствующих центров наблюдается на рис. 3 и может быть связано с объединением серебряных кластеров в более крупные во время ФХП. По мере увеличения экспозиции уменьшается их количество (рис. 2 — кривые 2 и 3), таким образом объясняется немонотонность в зависимости S от времени засветки в интервале экспозиций, увеличивающих интенсивность АСЛ. При этом интенсивность АСЛ сначала не меняется, затем растет, это можно объяснить первоначальным увеличением числа последовательных каскадных [2] переходов электронов в зону проводимости после поглощения квантов света с энергией, примерно равной половине ширины запрещенной зоны AgCl(I) через промежуточные уровни за счет их фотохимического образования. В области экспозиции 20 мин, когда интенсивность АСЛ проходит через максимум (рис. 1, кривая 3) по данным ФСВЛ происходит уменьшение количества соответствующих центров и перераспределение по энергиям (сдвиг максимума в спектре ФСВЛ с 1.8 на 1.9 эВ — рис. 2, кривые 2 и 3), а размеры центров претерпевают значительные изменения (рис. 3). Следовательно, можно считать, что существуют некие центры, участвующие в механизме АСЛ и обладающие уровнями вблизи 1.9 эВ. Наблюдаемое уменьшение интенсивности в спектре возбуждения АСЛ (рис. 1, кривая 4), по-видимому, можно объяснить возможной конкуренцией между переходами электронов из валентной зоны на центры АСЛ и переходами с центров АСЛ в зону проводимости, возникающей в результате увеличения концентрации центров АСЛ (рис. 2, кривая 4) при неизменном потоке возбуждающего АСЛ излучения.

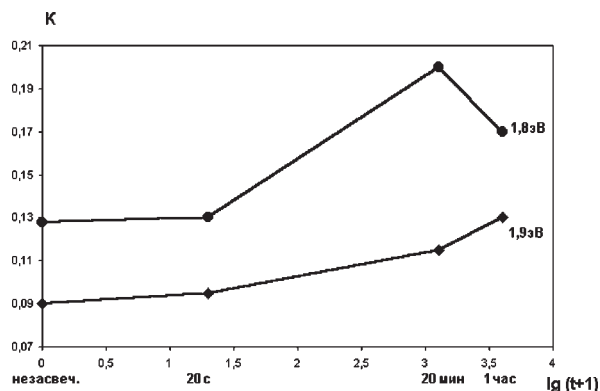


Рис. 3. Зависимость коэффициента кинетики K ФСВЛ неокрашенного МК AgCl(I) от времени экспозиции t для различных энергий высвечивающего кванта света.

Для образцов AgCl(I) с красителем поведение соответствующих зависимостей аналогично, но резкое возрастание АСЛ наблюдается намного раньше, чем для необработанного AgCl(I) . Например, для концентрации красителя 10^{-3} — при экспозиции 1 с, при последующих экспозициях (уже через 20 с) интенсивность АСЛ становится постепенно меньше первоначальной. Таким образом, обработка красителем резко ускоряет протекание НТФХП на МК AgCl(I) , что в свою очередь сказывается на сенсбилизации АСЛ. Можно предположить, что молекулы красителя каким-то образом взаимодействуя с серебряными кластерами, образуют частицы, которые участвуя в каскадном процессе, влияют соответствующим образом на интенсивность АСЛ, а также проявляют себя в ФСВЛ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арапова Э.Я., Барышников Н.В. Антистоксова люминесценция пары $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ в оксихлоридных и фторидных основах // Изв. АН СССР, Сер. Физ. — 1974. — Т. 38, № 6. — С. 1185—1189.
2. Чукова Ю.П. Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения. — М.: Сов. радио, 1980. — 192 с.
3. Свербиль П.П., Горелик В.С., Карузский А.Л., Пересторонин А.В. Антистоксова люминесценция в монокристаллах селенида цинка при гелиевой температуре // Междунар. конф. по люминесценции, Москва, 17—19 окт. 2001г.: Тез. докл. — М., 2001. — С. 49.
4. Сенникова Н. И., Кузнецова Л. Н., Натансон С. В. Об адсорбции цианиновых красителей на галогенидах серебра // Int. Congr. of Photographic

Sciences, Dresden, 1—8 September 1974 у.: Тез. докл. — 1974. — С. 59—60.

5. Овсянкин В. В., Феофилов П. П. Кооперативная sensibilizация люминесценции галоидосеребряных солей и спектральная sensibilizация фотографических эмульсий // ДАН СССР. — 1967. — Т. 174, № 4. — С. 787—790.

6. Акимов И. А., Шабля А. В. О многофотонном механизме спектральной sensibilizации // ЖНиПФиК. — 1968. — Т. 43, № 2. — С. 364.

7. Белоус В. М., Ахмеров А. Ю., Жуков С. А., Свиридова О. И. Люминесцентные исследования электронно-дырочных процессов в галогенсеребрянных микрокристаллах с адсорбированными красителями // ЖНиПФиК. — 1998. — Т. 43, № 1. — С. 3—10.

8. Садыкова А. А., Пескова М. З., Мейкляр П. В. Влияние красителей на люминесценцию bromoiodosеребрянных фотографических слоев // Оптика и спектроскопия. — 1967. — Т. 23, № 2. — С. 250—253.

9. Ицкович Л. Н., Мейкляр П. В. Sensibilizированная люминесценция фотографических слоев // ЖНиПФиК. — 1969. — Т. 14, № 2. — С. 132—135.

10. Клюев В. Г., Кушнир М. А., Латышев А. Н. Фотохимическая sensibilizация антистоксовой люминесценции bromoiodosеребрянных эмульсий // ЖНиПФиК. — 2001, — Т. 46, № 5. — С. 49—53.

11. Мейкляр П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. — М.: Наука, 1972. — 400 с.

12. Кушнир М. А., Латышев А. Н., Угай Я. А. Люминесценция кристаллов хлорида серебра, засвеченных при низких температурах // ЖНиПФиК. — 1977. — Т. 22, № 5. — С. 380—382.

13. Latyshev A. N., Kushnir M. A. The Low-Temperature Photochemical Process in Silver Chloride // Papers from Int. Congr. of Photographic Science. — Cambridge. — 1982. — P. 67—69.

14. Шапиро Б. И. Теоретические начала фотографического процесса // М.: Эдиториал УРСС, 2000, С. 136—138.

15. Белоус В. М., Чибисов К. В. Люминесцентные исследования хлорсеребрянных и хлориодосеребрянных фотографических эмульсий // ДАН СССР. — 1969. — Т. 187, № 3. — С. 593—596.