

# СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ АНТИСТОКСОВА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОННО-КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ С АДСОРБИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ И МАЛОАТОМНЫМИ КЛАСТЕРАМИ СЕРЕБРА

О. В. Овчинников

*Воронежский государственный университет*

Исследовано явление сенсibilизированной антистоксовой люминесценции, возникающей в гетерогенных системах на основе микрокристаллов  $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Zn}_{0.60}\text{Cd}_{0.40}\text{S}$  с адсорбированными молекулами ряда органических красителей, их агрегатами, а также атомами и малоатомными кластерами серебра. Показано, что образование на поверхности микрокристаллов  $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Zn}_{0.60}\text{Cd}_{0.40}\text{S}$ , наряду с адсорбированными молекулами органических красителей, частиц серебра атомно-молекулярной дисперсности приводит к возникновению интенсивной антистоксовой люминесценции. Такое свечение наблюдается при температуре 77 К и возбуждении оптическим излучением из спектрального диапазона 600–750 нм и плотности потока  $10^{13}$ – $10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. Обнаружены общие закономерности в изменениях спектров возбуждения сенсibilизированной антистоксовой люминесценции указанных кристаллических систем при появлении на их поверхности определенной концентрации адсорбированных атомов и малоатомных кластеров серебра. Предложены механизмы возбуждения такой люминесценции, основанные на последовательной передаче электрона или энергии электронного возбуждения от молекулы красителя примесному поверхностному серебряному центру.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в научной литературе отмечается внимание к проблемам эффективного управления параметрами оптического излучения (длиной волны, интенсивностью, фазой, поляризацией и т. д.) [1, 2]. Одним из наиболее перспективных путей решения задач подобного рода является разработка новых материалов, обладающих подходящими для этой цели оптическими свойствами. Среди сред, обладающих подобными свойствами, следует выделить группу кристаллов полупроводников, в которых наблюдается явление антистоксовой люминесценции [2–4]. В частности, для кристаллов галогенидов различных металлов, например  $\text{AgI}$ ,  $\text{TlI}$ ,  $\text{HgI}_2$ , с адсорбированными на их поверхности молекулами органических красителей, при низких температурах (4.2–77 К) обнаружено явление сенсibilизированной антистоксовой люминесценции (САСЛ) [5–13]. САСЛ возбуждается слабыми световыми потоками плотностью  $10^9$ – $10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> из спектрального диапазона, совпадающего с полосой поглощения адсорбированных молекул красителей, и имеет двухквантовый характер [5, 10]. Полное соот-

ветствие спектров возбуждения САСЛ указанных кристаллов спектрам поглощения адсорбированных на их поверхности молекул красителей, по мнению авторов работ [5, 6, 9] указывало на то, что первичным актом при возбуждении этого свечения является поглощение света молекулами красителей. Отмечалось и отличие более чем на порядок длительностей послесвечения при стоксовом и антистоксовом возбуждении [9, 12]. По мнению В. В. Овсянкина и П. П. Феофилова в подобных случаях имеет место кооперативный механизм возбуждения сенсibilизированной люминесценции [5, 6, 9, 10, 12, 13].

Таким образом, интенсивность антистоксова свечения, длина волны его возбуждения связаны со спектральными свойствами адсорбированных молекул красителей и определяются условиями синтеза образцов. Вместе с тем, известно несколько работ [7, 9, 14], в которых отмечалась возможность фотохимической сенсibilизации антистоксовой люминесценции галогенсеребряных фотоматериалов. В результате такой сенсibilизации наблюдалось появление новых интенсивных полос в спектрах возбуждения САСЛ. Предполагалась связь этих полос с возникновением в результате фотохимического процесса кластеров серебра [7, 14].

В ряде случаев обнаруживалось влияние на параметры САСЛ галогенсеребряных фотоматериалов условий их синтеза [15—17]. В частности, отмечалась немонотонная зависимость изменения интенсивности этого свечения от значения показателя содержания катионов рAg. Однако подробных исследований механизмов влияния примесных серебряных центров различной дисперсности на особенности возбуждения САСЛ проведено не было.

Для соединений  $A_2B_6$  с адсорбированными молекулами органических красителей и другими примесными центрами явление сенсibilизированной антистоксовой люминесценции практически не исследовалось. В то же время для указанных систем пробно рассматривался вопрос механизмов сенсibilизированного фотоэффекта [18, 19].

В данной работе представлены результаты исследований природы и механизмов явления сенсibilизированной антистоксовой люминесценции на примере гетерогенных систем на основе микрокристаллов (МК)  $AgCl_{0.95}I_{0.05}$ ,  $ZnS$ ,  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$  с адсорбированными молекулами ряда органических красителей, их агрегатами, а также атомами и малоатомными кластерами серебра.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И АППАРАТУРА

Метод спектров возбуждения САСЛ и метод фотостимуляции вспышки люминесценции (ФСВЛ), наблюдаемой после затухания стационарного свечения, использовались в работе в качестве основных. С помощью первого метода отслеживалась корреляция вида спектра возбуждения САСЛ со спектрами поглощения адсорбированных на поверхность МК молекул органических красителей в различных концентрациях. Кроме того, им исследовались изменения первоначальных спектров возбуждения антистоксова свечения по мере увеличения времени воздействия на образцы при температуре 77 К УФ излучения и концентрации адсорбированных атомов и малоатомных кластеров серебра. Второй метод давал возможность наблюдать изменения в распределении плотности примесных поверхностных состояний МК, возникающих в результате адсорбции на их поверхности молекул красителей и образовании на ней серебряных центров в результате как низкотемпературного фотостимулированного процесса [20—22], так и

адсорбции из серебряносодержащих растворов. ФСВЛ регистрировалась в полосах стоксовой фотолюминесценции под действием длинноволнового излучения, ионизирующего глубокие состояния фотовозбужденных МК  $AgCl_{0.95}I_{0.05}$ ,  $ZnS$ ,  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$ . Вспышка люминесценции регистрировалась в полосах свечения указанных объектов, имеющих максимумы при 515, 520 и 545 нм соответственно, возникающих в результате рекомбинации свободного электрона с дыркой, локализованной на центре свечения [23, 24]. Поэтому методом ФСВЛ исследовались параметры глубоких электронных состояний. Светосумма ФСВЛ, наблюдаемая при воздействии квантов определенной энергии, пропорциональна концентрации глубоких ловушек электронов, освобождаемых этим излучением в зону проводимости кристалла [20, 21]. Значения энергии квантов стимулирующего излучения соответствовали энергиям фотоионизации примесных центров, участвующих в ФСВЛ.

Информация о спектрах поглощения адсорбированных органических молекул красителей и их агрегатов получалась из анализа спектров диффузного отражения, измеренных с помощью спектрофотометра СФ-18.

Измерение люминесцентных параметров осуществлялось с помощью полностью автоматического спектрально-люминесцентного комплекса [25]. Исследуемый образец размещался в вакуумном оптическом криостате, в котором с помощью турбомолекулярного насоса ТМН-500 достигалось давление  $10^{-7}$  мм. рт. ст. Температура образцов составляла 77 К. Стоксову люминесценцию возбуждали УФ излучением ртутной лампы ДРК-120 за светофильтрами УФС-6 и СЗС-22 ( $\lambda_{\max} = 365$  нм) при плотности потока  $10^{13}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. Дополнительную засветку УФ излучением осуществляли с помощью этой же лампы, но при потоках излучения  $10^{15}$  квант/с·см<sup>2</sup>. Возбуждение САСЛ МК осуществлялось излучением лампы накаливания СИ400, прошедшим через монохроматор УМ-2 в диапазоне 600—800 нм. Плотность потока возбуждающего САСЛ излучения могла изменяться в диапазоне  $10^{13}—10^{16}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> и поддерживалась постоянной на всем спектральном участке. Слабые световые потоки САСЛ и ФСВЛ, проходя через дифракционный монохроматор МДР-23, регистрировались с помощью охлаждаемого ФЭУ-79, работающего в режиме счета отдельных фотонов.

Микрокристаллы  $\text{AgCl(I)}$  получались по стандартной методике [14] при показателе содержания катионов  $r_{\text{Ag}} = 7$ . По данным рентгено-структурных исследований, проведенных на дифрактометре ДРОН-4, полученная кристаллическая фаза представляла собой твердые растворы замещения  $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ . В данной работе также использованы самоактивированные образцы МК  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Zn}_{0.60}\text{Cd}_{0.40}\text{S}$ , выращенные в ИФТТ РАН (г. Черноголовка). На поверхность указанных микрокристаллов из этанольных растворов наносились молекулы органических красителей различных классов, в том числе метиленового голубого (Кр1), также соли 1,1'-диэтил-2,2'-хиноцианина и 3,3'-ди-( $\gamma$ -сульфопропил)-9-этил-4,5-бензо-4',5'-[4''5''-диметилено (2''3'')] -тиадиазолокарбоцианинбетаина (Кр2). Адсорбция атомов и малоатомных кластеров серебра осуществлялась из водных растворов  $\text{AgNO}_3$  одновременно с адсорбцией молекул красителей.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для МК  $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$  с адсорбированными молекулами Кр1 и Кр2 в концентрациях от

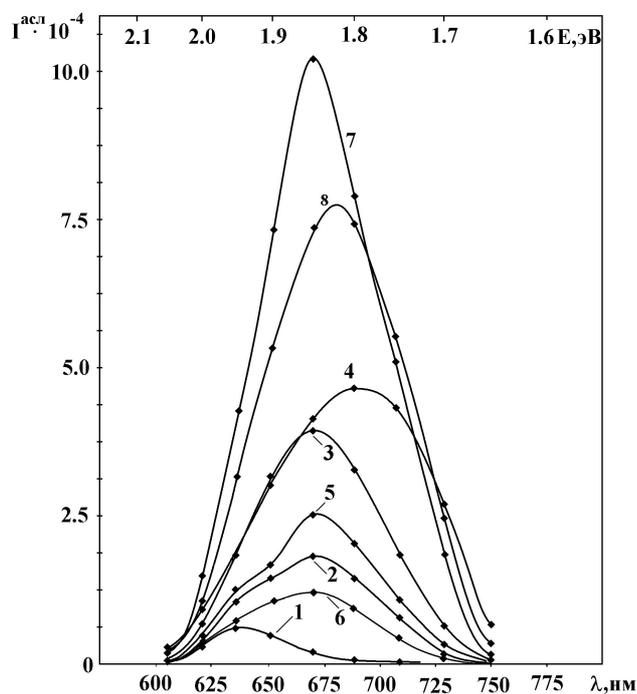


Рис. 1. Спектры возбуждения САСЛ для МК  $\text{AgCl(I)}$  + Кр1 ( $10^{-3}$  моль %) до (кр. 1) и после УФ облучения при  $T = 77$  К в течение 1 с (кр. 2), 10 с (кр. 3), 100 с (кр. 4); МК  $\text{AgCl(I)}$  + (Кр1 ( $10^{-3}$  моль %) +  $\text{AgNO}_3$  ( $10^{-6}$  моль %)) (кр. 5); МК  $\text{AgCl(I)}$  + Кр1 ( $10^{-5}$  моль %) до (кр. 6) и после УФ облучения при  $T = 77$  К в течение 10 с (кр. 7), 100 с (кр. 8)

$10^{-2}$  до  $10^{-6}$  моль % при температуре 77 К и плотностях потока возбуждения, составляющих  $10^{15}$  квант·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$ , наблюдалась САСЛ. Спектр САСЛ располагался в той же области, что и спектр стоксовой люминесценции, и имел максимум при 515 нм. Положение спектров возбуждения и их форма соответствовали виду спектров поглощения адсорбированных молекул красителей. Они меняли свою форму, положение и интенсивность по мере перехода от мономерных форм к агрегатам красителей (рис. 1 и 2, кр.1,6). Для образцов МК  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Zn}_{0.60}\text{Cd}_{0.40}\text{S}$ , содержащих на своей поверхности молекулы Кр1, Кр2 в аналогичных концентрациях при плотностях потока возбуждения  $10^{16}$  квант/с·см $^2$  и температуре образцов 77 К, также регистрировались спектры возбуждения САСЛ, вид которых определялся спектрами поглощения адсорбированных молекул красителей. На рис. 3 (кр. 1, 5, 8) приведены эти спектры для самоактивированных МК твердых растворов  $\text{Zn}_{0.60}\text{Cd}_{0.40}\text{S}$ , поскольку для аналогичных образцов МК  $\text{ZnS}$  интенсивность САСЛ была значительно меньшей. Это, по-видимому, связано с соответствием величины ширины

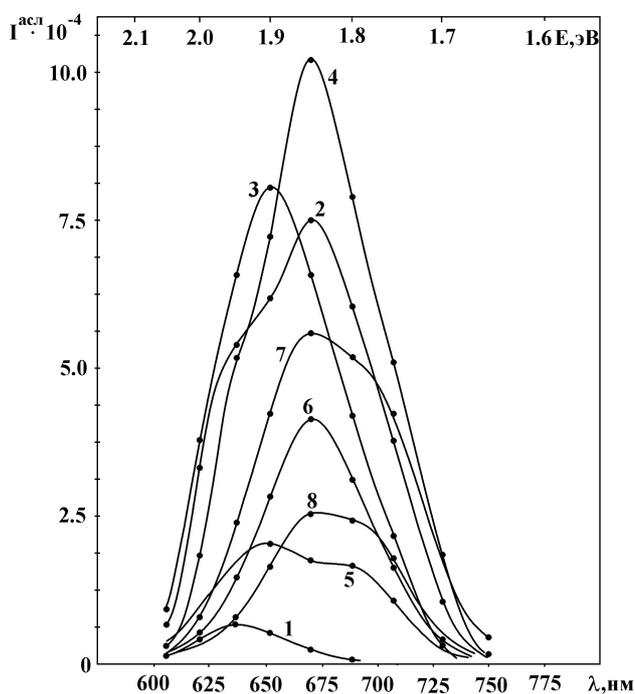


Рис. 2. Спектры возбуждения САСЛ для МК  $\text{AgCl(I)}$  + Кр2 ( $10^{-5}$  моль %) до (кр. 1) и после УФ облучения при  $T = 77$  К в течение 1 с (кр. 2), 100 с (кр. 3); МК  $\text{AgCl(I)}$  + (Кр2 ( $10^{-5}$  моль %) +  $\text{AgNO}_3$  ( $10^{-6}$  моль %)) (кр. 4); МК  $\text{AgCl(I)}$  + (Кр2 ( $10^{-5}$  моль %) +  $\text{AgNO}_3$  ( $10^{-5}$  моль %)) (кр. 5); МК  $\text{AgCl(I)}$  + Кр2 ( $10^{-3}$  моль %) до (кр. 6) и после УФ облучения при  $T = 77$  К в течение 100 с (кр. 7), 1000 (кр. 8)

запрещенной зоны и энергией кванта возбуждающего САСЛ излучения. У МК  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$  эта величина составляет около 3.2 эВ, в то время как у МК  $ZnS$  она 3.7 эВ.

Здесь следует заметить, что в случае адсорбированных на поверхности кристалла молекул Кр1, начиная с концентраций  $10^{-4}$  моль % и выше, имеет место образование Н-агрегатов, в то же время для Кр2, начиная с этих же концентраций, преимущественно образуются адсорбированные J-агрегаты молекул [26]. Полученные зависимости указывают на участие в процессе возбуждения САСЛ как мономерных форм красителей, так и их агрегатов и коррелируют с данными работ [5, 6].

В результате воздействия на все образцы МК  $AgCl_{0.95}I_{0.05}$  с адсорбированными молекулами Кр1 и Кр2 при температуре 77 К УФ излучения с  $\lambda=365$  нм и плотностью потока  $10^{15}$  квант·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$  спектральные полосы возбуждения САСЛ меняли свою форму, интен-

сивность и в ряде случаев спектральное расположение. Так, для МК  $AgCl_{0.95}I_{0.05}$  с адсорбированными молекулами Кр1 в концентрации  $10^{-3}$  моль % спектр возбуждения САСЛ, максимум которого расположен в области 620—630 нм, после облучения по мере увеличения времени экспонирования смещался в область 670 нм, а затем и к 690 нм. При этом интенсивность в максимуме спектра монотонно увеличивалась в 4—5 раз (рис. 1, кр. 1—4) при временах УФ облучения от 1 до 100 с. Изменения подобного рода наблюдались и для образцов МК, содержащих на своей поверхности молекулы Кр2 в концентрации  $10^{-5}$  моль % (рис. 2, кр. 1—4), уже при временах экспонирования, составляющих 0.1 с. Однако положение максимума спектра возбуждения САСЛ для этих образцов менялось немонотонно. Смещение сначала происходило от 630 к 670 нм, а затем при увеличении времени засветки до 100 с — обратно к 655 нм. В то же время для образцов МК  $AgCl_{0.95}I_{0.05}$  с адсорбированными молекулами Кр1 и Кр2, максимумы первоначальных спектров возбуждения которых лежат в области 670—680 нм, под действием УФ облучения менялась только интенсивность (например, рис. 1 и 2, кр. 6, 7). И лишь при временах засветки, составляющих 100—1000 с в случае МК  $AgCl_{0.95}I_{0.05}$  с адсорбированными молекулами Кр2 ( $10^{-3}$  моль %), появлялось свечение в области возбуждения 690—710 нм (рис. 2, кр. 7, 8). Следует отметить, что для всех рассмотренных ситуаций процесс изменения интенсивности САСЛ оказался немонотонно зависящим от времени УФ облучения. Увеличение времени УФ облучения от 100 до 1000 с приводило к снижению интенсивности САСЛ (рис. 1 и 2, кр. 8). В ряде случаев изменялось и положение максимума спектра возбуждения (рис. 1, кр. 8).

Исследования с помощью ФСВЛ показали, что в результате облучения ультрафиолетом чистых и с адсорбированными молекулами Кр1 и Кр2 МК  $AgCl_{0.95}I_{0.05}$  изменялась концентрация глубоких электронных ловушек. Концентрация состояний с энергиями фотоионизации 1.30—2.00 эВ возрастала по мере увеличения времени УФ засветки при температуре 77К как для чистых (рис. 4, кр. 1—3), так и содержащих на своей поверхности молекулы красителей (рис. 4, кр. 5—7). По мере увеличения времени УФ облучения максимумы спектров стимуляции

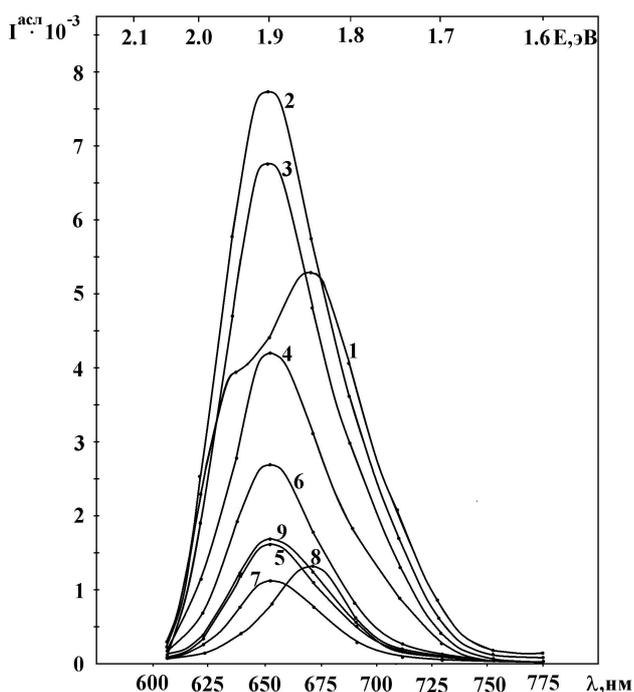


Рис. 3. Спектры возбуждения САСЛ для МК  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$  + Кр1 ( $10^{-5}$  моль %) (кр. 1),  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$  + (Кр1 ( $10^{-5}$  моль %) +  $AgNO_3$  ( $10^{-7}$  моль %)) (кр. 2),  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$  + (Кр1 ( $10^{-5}$  моль %) +  $AgNO_3$  ( $10^{-6}$  моль %)) (кр. 3),  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$  + (Кр1 ( $10^{-5}$  моль %) +  $AgNO_3$  ( $10^{-5}$  моль %)) (кр. 4); МК  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$  + Кр2 ( $10^{-5}$  моль %) (кр. 5), МК  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$  + Кр2 ( $10^{-5}$  моль %) +  $AgNO_3$  ( $10^{-6}$  моль %) (кр. 6); МК  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$  + (Кр2 ( $10^{-5}$  моль %) +  $AgNO_3$  ( $10^{-5}$  моль %)) (кр. 7); МК  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$  + Кр2 ( $10^{-3}$  моль %) (кр. 8), МК  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$  + (Кр2 ( $10^{-3}$  моль %) +  $AgNO_3$  ( $10^{-5}$  моль %)) (кр. 9).

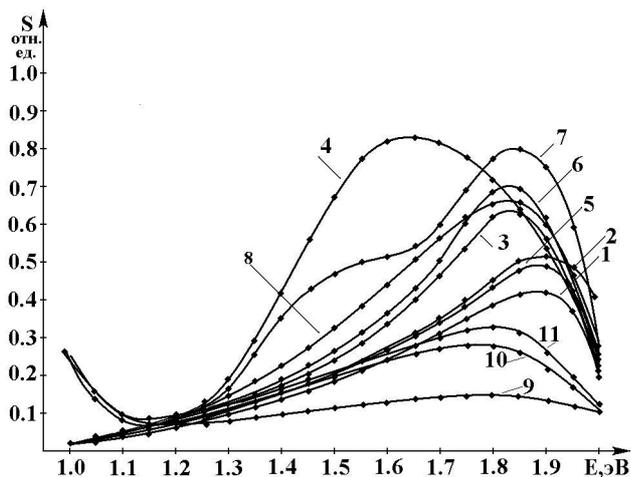


Рис. 4. Спектры стимуляции ФСВЛ чистых МК AgCl(I) до (кр. 1) и после УФ облучения при  $T = 77$  К в течение 10 с (кр. 2), 100 с (кр. 3); 1000 с (кр. 4); МК AgCl(I)+Кр2 ( $10^{-5}$  моль %) до (кр. 5) и после УФ облучения при  $T = 77$  К в течение 1 с (кр. 6), 10 с (кр. 7); МК AgCl(I) + AgNO<sub>3</sub> ( $10^{-6}$  моль %) (кр. 8); МК Zn<sub>0.60</sub>Cd<sub>0.40</sub>S (кр. 9), Zn<sub>0.60</sub>Cd<sub>0.40</sub>S + AgNO<sub>3</sub> ( $10^{-6}$  моль %) (кр. 10), Zn<sub>0.60</sub>Cd<sub>0.40</sub>S + AgNO<sub>3</sub> ( $10^{-6}$  моль %) + Кр2 ( $10^{-5}$  моль %) (кр. 11)

ФСВЛ, увеличиваясь по интенсивности, смещались в область 1.80—1.85 эВ (рис. 4, кр. 6, 7). При больших временах засветки этих образцов, вплоть до 1000 с, максимум концентрации глубоких состояний располагался вблизи 1.60 эВ (рис. 3, кр. 4). Аналогичные изменения в спектрах стимуляции вспышки люминесценции наблюдались для МК AgCl<sub>0.95</sub>I<sub>0.05</sub>, предварительно обработанных растворами AgNO<sub>3</sub> различных концентраций (например, рис. 4, кр. 8). Это указывает на то, что ловушки, образующиеся под действием УФ излучения при температуре 77 К в МК AgCl<sub>0.95</sub>I<sub>0.05</sub> с адсорбированными молекулами красителей Кр1 и Кр2 и регистрируемые в спектрах стимуляции ФСВЛ, имеют серебряную природу.

Наблюдаемые изменения в поведении спектров стимуляции ФСВЛ для всех исследованных образцов МК AgCl<sub>0.95</sub>I<sub>0.05</sub>, в том числе и не содержащих на своей поверхности молекул красителей, под действием УФ излучения качественно аналогичны тем, что имеют место в МК AgCl в результате низкотемпературного фотостимулированного процесса [22]. Смещение максимума спектра стимуляции ФСВЛ в область 1.60 эВ, по-видимому, является следствием образования под действием ультрафиолета кластеров серебра, возникающих в резуль-

тате фотостимулированной миграции атомов серебра, имеющих энергетические состояния в области 1.90—2.00 эВ, и их объединения вблизи реакционно-способных мест поверхности [22].

Подтверждением участия образующихся на поверхности МК AgCl<sub>0.95</sub>I<sub>0.05</sub> в результате низкотемпературного фотостимулированного процесса адсорбированных частиц серебра атомно-молекулярной дисперсности в возбуждении САСЛ является изменение положений максимумов ее спектров по мере увеличения времени УФ облучения образцов по сравнению с первоначальными, определяемыми только спектрами поглощения адсорбированных молекул красителей. Последовательное смещение положения максимума спектра возбуждения САСЛ является, по-видимому, проявлением размерного эффекта в спектре энергетических состояний адсорбированных кластеров серебра. Немонотонность поведения спектров возбуждения САСЛ по интенсивности от времени УФ облучения указывает на то, что только часть из образующихся серебряных частиц атомно-молекулярной дисперсности участвует в формировании центров возбуждения этого свечения.

Данные по САСЛ МК AgCl<sub>0.95</sub>I<sub>0.05</sub>, поверхность которых обработана водно-этанольными растворами, содержащими молекулы красителей и AgNO<sub>3</sub>, полностью подтверждают выдвинутые выше предположения (рис. 1, кр. 5, рис. 2, кр. 4, 5). Зависимость параметров спектров возбуждения САСЛ от концентрации наносимых ионов серебра оказалась качественно аналогичной зависимости для образцов, содержащих на поверхности только молекулы органических красителей и подвергнутых воздействию УФ излучения при температуре 77 К.

Спектры возбуждения САСЛ МК Zn<sub>0.60</sub>Cd<sub>0.40</sub>S, содержащих на своей поверхности молекулы Кр1, Кр2, также заметно изменялись по интенсивности и положению максимумов при дополнительной обработке поверхности растворами AgNO<sub>3</sub> различных концентраций. Наиболее интересные из них приведены на рис. 3 (кр. 2—4, 6, 7, 9). Действительно, появление на поверхности МК Zn<sub>0.60</sub>Cd<sub>0.40</sub>S молекул Кр1 в концентрации  $10^{-5}$  моль % и адсорбированных атомов и малоатомных кластеров серебра (концентрация обрабатываемого раствора AgNO<sub>3</sub> составляла  $10^{-7}$  моль %) приводило к смещению максимумов спектров возбуждения САСЛ от

675 нм к 655 нм и увеличению их интенсивности (рис. 3, кр. 2). Однако при увеличении концентрации серебряных центров на поверхности таких образцов интенсивность в спектре САСЛ уменьшалась, а новых полос возбуждения не возникало (рис. 3, кр. 3, 4). Одновременная адсорбция на поверхность МК  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$  молекул Кр2 ( $10^{-3}$  моль %) и серебряных центров также приводила к изменению положения спектра возбуждения САСЛ по сравнению с МК, обработанными только растворами молекул Кр2 (рис. 3, кр. 8, 9). Следует отметить, что в случае, когда максимум спектра возбуждения САСЛ располагался при 655 нм (например, для МК  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$ , содержащих на своей поверхности молекулы Кр2 ( $10^{-5}$  моль %)), появление на поверхности микрокристаллов атомов и малоатомных кластеров серебра меняло лишь интенсивность спектра возбуждения (рис. 3, кр. 5–7)).

Анализ спектров стимуляции ФСВЛ для МК  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$ , до и после адсорбции на их поверхности частиц серебра атомно-молекулярной дисперсности показал во всех случаях увеличение концентрации глубоких электронных состояний в области энергий стимуляции 1.5–1.9 эВ (рис. 4 кр. 9, 10). При этом значительных изменений в спектре глубоких примесных состояний при появлении на поверхности МК  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$ , кроме серебряных центров, молекул органических красителей не обнаружено (рис. 4, кр. 11).

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что появление на поверхности МК  $AgCl_{0.95}I_{0.05}$ ,  $ZnS$ ,  $Zn_{0.60}Cd_{0.40}S$  молекул органических красителей, атомов и малоатомных кластеров серебра имеет место образование эффективных центров двухквантового возбуждения САСЛ.

Рассмотрим возможные механизмы работы центров возбуждения САСЛ подобного рода. Адсорбированные молекулы красителей и малоатомные кластеры серебра могут образовать прочные металлорганические наноструктуры, участвующие в возбуждении этого свечения в виде единого примесного центра, один из уровней которого лежит вблизи середины запрещенной зоны. Тогда возбуждение САСЛ наиболее вероятно по каскадному механизму последовательного поглощения двух фотонов [2]. Но в таком случае образовавшийся в результате фотостимулированного процесса центр должен

обладать спектром поглощения, резко отличающимся от спектра молекулы его составляющей, поскольку интенсивность САСЛ при неизменном потоке возбуждения увеличивается в десятки раз. Этого экспериментально обнаружено не было. Существование подобного центра не было подтверждено и по инфракрасным спектрам поглощения адсорбированных молекул органических красителей.

Вместе с тем, образующиеся в результате фотостимулированного процесса адсорбированные частицы серебра атомно-молекулярной дисперсности, в том числе и расположенные вблизи молекул красителей, сами по себе оказываются ловушками электронов. Но они не являются эффективными центрами двухквантового возбуждения САСЛ [27]. Следует отметить, что антистоксово свечение для МК  $AgCl(I)$ , не содержащих на поверхности молекул красителей, может возникать при длительном экспонировании микрокристаллов УФ излучением с  $\lambda=365$  нм и плотностью потока  $10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> в течение 100–1000 с. Но оно имеет на два порядка меньшую интенсивность при используемых потоках возбуждения [27]. По-видимому, оптические переходы электронов из валентной зоны на примесные центры серебряной природы являются маловероятными. В то же время переход электронов, локализованных на уровнях этих центров, в зону проводимости имеет высокую вероятность, что и проявляется в спектрах стимуляции ФСВЛ. Следовательно, глубокие электронные ловушки, обусловленные адсорбированными кластерами серебра  $Ag_n^+$  ( $n=1,2...$ ), способны, захватив электрон, хранить его при отсутствии возбуждения в течение времени много большего, чем время жизни возбужденного состояния молекулы красителя. Это должно приводить к увеличению вероятности антистоксова возбуждения кристалла в случае передачи электрона от возбужденной молекулы красителя на примесный серебряный центр (рис. 5, а) [18]. Однако для реализации механизма с передачей электрона принципиальное значение имеет расположение уровней основного и возбужденного состояния красителя относительно валентной зоны. В этом случае основное состояние красителя должно располагаться в валентной зоне кристалла или вблизи нее на расстоянии порядка кТ. Тогда в результате поглощения первого кванта света осуществляется передача электрона от возбужденной

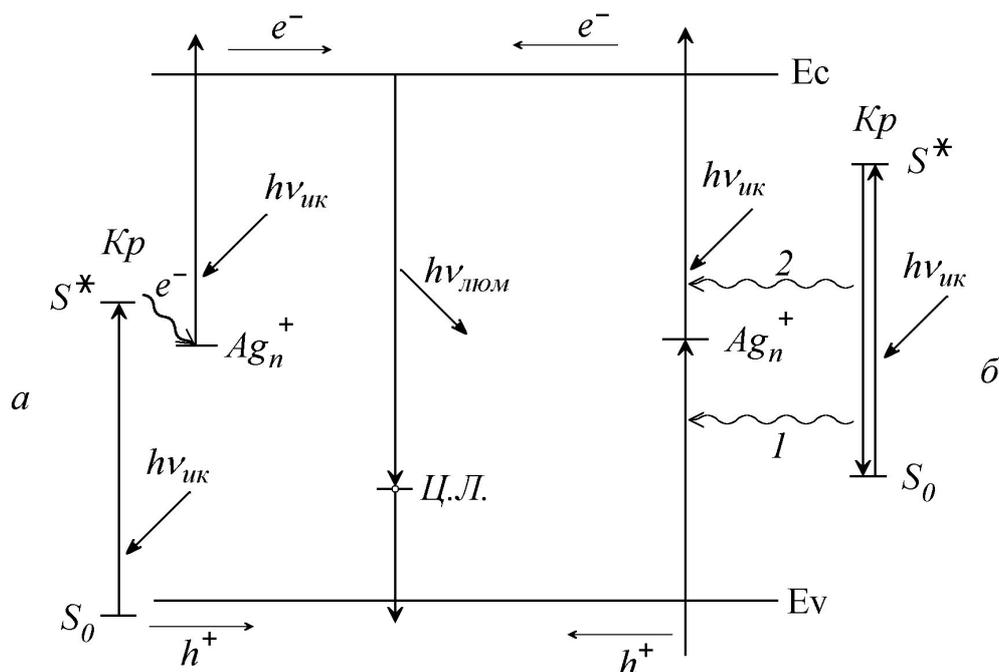


Рис. 5. Модели возникновения САСЛ. Модель последовательной передачи электрона (а) и энергии (б) от молекулы красителя примесному центру

молекулы Кр примесному центру — ловушке электрона, уровень которого расположен вблизи середины запрещенной зоны кристалла. Вторым квантом осуществляется перевод этого электрона в зону проводимости кристалла (рис. 4, а). При этом катион-радикал молекулы красителя восстанавливается путем захвата электрона из валентной зоны.

Если уровень основного состояния красителя лежит высоко в запрещенной зоне кристалла, то возбуждение САСЛ двухквантовым путем возможно осуществить в обсуждаемых системах в случае, когда имеет место передача энергии электронного возбуждения от молекулы красителя, поглотившей квант света, молекулярному иону  $Ag_n^+$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) [18, 28–32]. В результате этого становится вероятным переход электрона из валентной зоны на примесный центр, а в валентной зоне появляется свободная дырка. Следующим квантом осуществляется фотоионизация этого центра, а появившийся в зоне проводимости электрон излучательно рекомбинирует с дыркой, локализованной на центре свечения (рис. 5, б). Следует заметить, что энергия, передаваемая от возбужденной молекулы красителя примесному серебряному центру, принципиально может стимулировать как переход электрона из валентной зоны на локальный уровень (рис. 5, б (1)), так и переход электрона с локального уровня в зону проводимости

(рис. 5, б (2)). Во втором случае это может проявляться в значительном изменении амплитуды ФСВЛ для МК с адсорбированными молекулами красителей по мере образования заметной концентрации малоатомных кластеров серебра в результате фотостимулированного процесса. Вместе с тем для исследованных образцов этот эффект не наблюдался, что указывает на малую вероятность реализации процесса 2 в схеме (б) (рис. 5).

Передача энергии электронного возбуждения от адсорбированной молекулы красителя адсорбированному примесному центру серебряной природы возможна как путем индуктивно-резонансного переноса, так и путем нерезонансного переноса либо переноса, осуществляемого при обменном взаимодействии молекул красителя и примесного центра [28–32].

Приведенная на рис. 5 схема возможных механизмов возбуждения САСЛ рассматривает случай, когда уровень адсорбированного на поверхности кристалла  $AgCl(1)$  серебряного центра атомно-молекулярной дисперсности лежит выше уровня Ферми. Однако возбуждение САСЛ по этим механизмам возможно, если уровень такого центра заполнен электроном, с тем лишь отличием, что первым квантом света осуществляется перевод этого электрона в зону проводимости, а вторым возбуждение молекулы красителя и последующая локализация элект-

рона на уровне, обусловленном примесным серебряным центром.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что при появлении на поверхности МК  $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Zn}_{0.60}\text{Cd}_{0.40}\text{S}$  молекул органических красителей, атомов и малоатомных кластеров серебра имеет место образование эффективных центров двухквантового возбуждения САСЛ при поглощении оптического излучения слабой интенсивности из спектрального диапазона 600—750 нм. При этом примесные серебряные центры могут возникать на поверхности кристаллов как в результате низкотемпературного фотохимического процесса, так и адсорбции из серебряносодержащих растворов. Обнаружены общие закономерности в изменениях спектров возбуждения САСЛ указанных кристаллических систем при появлении на поверхности определенной концентрации адсорбированных атомов и малоатомных кластеров серебра. Полученные результаты указывают на то, что возможные механизмы возбуждения САСЛ основаны на последовательной передаче электрона или энергии электронного возбуждения от молекулы красителя примесному поверхностному серебряному центру.

Автор выражает благодарность проф. А. Н. Латышеву и с.н.с. М. С. Смирнову за ценные советы и замечания, высказанные при обсуждении данной работы.

Работа поддержана грантами РФФИ (№05-02-96402-р-цпр\_а, №06-02-96312р-центр\_а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tutt L.W., Boggess T.F.* // Prog. Quant. Electr. — 1993. — Vol. 17. — P. 299—338.
2. *Чукова Ю.П.* Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения. / Ю. П. Чукова. — М.: Сов. радио, 1980. — 193 с.
3. *Равикович Ю.П., Гладыщук А.А., Рушаков К.И. и др.* // Журн. Прикл. Спектр. — 2002. — Т. 69, № 3. — С. 383—389.
4. *Ignatiev I.V., Kozin I.E., Wen Ren H. ect.* // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 60, № 20. — P. 14001—14008.
5. *Овсянкин В.В., Феофилов П.П.* // Доклады АН СССР. — 1967. — Т. 174, № 4. — С. 787—790.
6. *Овсянкин В.В., Феофилов П.П.* // Журн. Прикл. Спектр. — 1967. — Т. 7, № 4. — С. 498—505.
7. *Акимов И.А., Шаблия А.В.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинемат. — 1968. — Т. 13, № 2. — С. 364—365.
8. *Ицкович Л.Н., Мейкляр П.В.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинемат. — 1969. — Т. 14, № 2. — С. 132—135.
9. *Овсянкин В.В., Феофилов П.П.* // Молекулярная фотоника. — М.: Наука, 1970. — С. 86—106.
10. *Овсянкин В.В., Феофилов П.П.* // Письма в ЖЭТФ. — 1971. — Т. 14. — С. 548—551.
11. *Мейкляр П.В.* Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения / П. В. Мейкляр. — М.: Наука, 1972. — 400 с.
12. *Овсянкин В.В., Феофилов П.П.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. — 1973. — Т. 37, № 2. — С. 262—272.
13. *Овсянкин В.В., Феофилов П.П.* // ФТТ. — 1975. — Т. 17, вып. 4. — С. 1075—1079.
14. *Клюев В.Г., Кушнир М.А., Латышев А.Н.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинемат. — 2001. — Т. 46, № 5. — С. 49—53.
15. *Ицкович Л.Н., Мейкляр П.В.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинемат. — 1969. — Т. 14, № 4. — С. 288—289.
16. *Ицкович Л.Н.* // Оптика и спектроскопия. — 1969. — Т. 28, № 6. — С. 1216—1217.
17. *Белоус В.М., Ахмеров А.Ю., Жуков С.А. и др.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинемат. — 1998. — Т. 43, № 1. — С. 3—10.
18. *Акимов И.А.* Сенсibilизированный фотоэффект / И. А. Акимов, Ю. А. Черкасов, М. И. Черкашин. — М.: Наука, 1980. — 384 с.
19. *Акимов И.А.* // Доклады АН СССР. — 1980. — Т. 251, № 1. — С. 135—138.
20. *Латышев А.Н., Кушнир М.А., Бокарев В.В.* // Оптика и спектр. — 1982. — Т. 31, № 2. — С. 364—366.
21. *Latyshev A.N.* // J. Inf. Recoding. — 1996. — Vol. 22. — P. 339—343.
22. *Латышев А.Н.* // Актуальные проблемы фото- и радиационной физико-химии твердых кристаллических неограниченных веществ. Научные обзоры. — Кемерово: Кузбассвузиздат. — 2004. — С. 179—204.
23. *Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С.* // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2004. — Т. 6, № 1. — С. 70—74.
24. *Овчинников О.В., Латышев А.Н., Смирнов М.С.* // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2005. — Т. 7, № 3. — С. 260—264.
25. *Латышев А.Н., Овчинников О.В., Охотников С.С. и др.* // Приб. и техн. эксп. — 2004. — № 6. — С. 119—124.
26. *Шапиро Б.И.* Теоретические начала фотографического процесса / Б. И. Шапиро. — М.: Эдиториал, 2000.
27. *Овчинников О.В., Евлев А.Б., Ефимова М.А. и др.* // Журн. прикл. спектр. — 2005. — Т. 72, № 6. — С. 738—742.
28. *Forster Th.* // Z. Naturforsch. — 1949. — Vol. 4a. — P. 321—334.

29. Галанин М.Д. // ЖЭТФ. — 1951. — Т. 21. — С. 126—132.
30. Dexter D.L. // J. Chem. Phys. — 1953. — Vol. 21. — P. 836—850.
31. Ермолаев В.Л. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / В. Л. Ермолаев, Е. Н. Бодунов, Е. Б. Свешникова и др. — Л.: Наука, 1977. — 312 с.
32. Агранович В.М. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах / В. М. Агранович, М. Д. Галанин. — М.: Наука, 1978. — 384 с.