

ОТ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ К ФИЗИКЕ НАНОЧАСТИЦ

А. Н. Латышев, О. В. Овчинников

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 20.11.2012 г.

Аннотация: проводится обзор научных работ, осуществлённых со времени открытия кафедры Оптики и спектроскопии физического факультета ВГУ её коллективом в течение пятидесяти лет по одному из направлений. Показаны логика их развития и основные результаты, которые внесли существенный вклад в современные представления о фотофизических процессах в ионно-ковалентных кристаллах.

Ключевые слова: фотостимулированные процессы, микрокристаллы фотографических эмульсий, частицы серебра, спектры поглощения, примесные состояния, галогениды серебра, ионно-ковалентные кристаллы, адсорбция атомов и молекул, органические сенсibilизаторы, поверхностная миграция адсорбированных атомов и молекул, методы исследования глубоких уровней, стационарная и антистоксовая люминесценция, фотостимулированная вспышка люминесценции, квантовые точки, низкопороговая оптическая нелинейность, плазменный резонанс.

Abstract: the review of the scientific works lead by collective of faculty of Optics and spectroscopy of physical faculty VGU on one direction since time of its opening within fifty years is spent. Logic of their development and the basic results which have brought the essential contribution to modern representations about photophysical processes in ionic-covalent crystals are shown.

Keywords: photostimulation processes, microcrystals of photographic emulsion, particles of silver, absorption spectra, local conditions, silver halide, ionic-covalent crystals, adsorption of atoms and molecules, organic sensitizers, superficial migration of the adsorbed atoms and molecules, methods of research of deep levels, stationary and autistics luminescence, photostimulation flash of a luminescence, quantum points, optical nonlinearity, a plasma resonance.

ВВЕДЕНИЕ

Пятьдесят лет прошло со времени открытия в Воронежском государственном университете кафедры Оптики и спектроскопии, сотрудники которой до этого работали на кафедре Электромагнитных колебаний, возглавляемой одной из первых российских женщин-физиков проф. Марией Афанасьевной Левитской (1883 – 1963 гг.) [1]. На начальном этапе развития кафедры Оптики и спектроскопии основные научные исследования были определены первым её заведующим доц. Ивановой Е.Н. (1907 – 1983 гг.), специалистом по атомной и молекулярной спектроскопии. Однако одно из научных направлений (оптическая спектроскопия твёрдого тела) было предложено самой М.А. Левитской ещё до формального образования этой кафедры. В дальнейшем на развитие данного направления оказывал большое влияние член-корр. АН СССР Константин Владимирович Чибисов (1897 – 1988 гг.) [2, 3], крупнейший учёный в области научной и прикладной фотографии.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕЛКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Первые работы по направлению “оптическая спектроскопия твёрдого тела” были посвящены исследованию примесных состояний галогенидов серебра (AgHal). В середине пятидесятих годов прошлого столетия в этих кристаллах интенсивно велись поиски центров окраски, подобных тем, которые были известны в щёлочно-галогидных кристаллах. Необходимость совершенствования фотоматериалов требовала подробных сведений о физической и химической природе центров скрытого изображения. Всё говорило о том, что они имеют серебряную природу. Предполагалось, что при экспонировании фотоэлектроны захватываются положительно заряженными кулоновскими центрами кристалла, например, F-центрами, после чего выделяющиеся атомы серебра объединяются, образуя скрытое изображение [4]. Впрочем, попытки обнаружить в AgHal F-центры успехом не увенчались [5 - 7]. По этой причине в работах того времени, рассматривающих начальную стадию фотографического процесса в микрокристаллах (МК) фотографических слоёв, фактически не конкретизировалась связь с кристаллом атомов серебра, выделяющихся в результате фотохимического процесса [8, 9]. Несколько позже теоретически и экспериментально показано, что F-центры и другие кулоновские центры в AgHal имеют очень малую энергию ионизации (~ 0.02 эВ) [10, 11] и поэтому при комнатных температурах существуют в течение очень короткого времени. Следовательно, было непонятно, как из неустойчивых при обычных температурах F и других кулоновских центров в объёме МК фотографических эмульсий могут формироваться достаточно устойчивые предцентры и центры скрытого изображения со значительным потенциалом ионизации и энергией диссоциации. По отклонению от закона взаимозаменяемости эти величины для предцентров, являющихся основой для построения центров скрытого изображения, составили $0.7 \div 0.8$ эВ [8, 9]. Остро встали вопросы о свойствах и механизме образования центров, возникающих в начальной стадии фотографического процесса. Именно над этой проблемой стали работать сотрудники и аспиранты кафедры.

Ранее в оптических спектрах тонких слоёв благородных металлов [12], а также фотохимически окрашенных липпмановских фотографических эмульсиях [13], наблюдалась структура в виде достаточно узких полос (тонкая структура) (рис. 1 и 2). В первой работе она связывалась с размерным эффектом в тонком слое, а во второй — рассматривалась как молекулярный спектр серебряных частиц, состоящих из нескольких ($5 \div 11$) атомов. Как выяснилось позже [14], напыленные на кварц или стекло металлические слои не являются сплошными, а имеют гранулярную структуру, представляя собой островковые плёнки. При этом металлические островки, как правило, не являются двумерными, и следовательно, их размеры должны быть

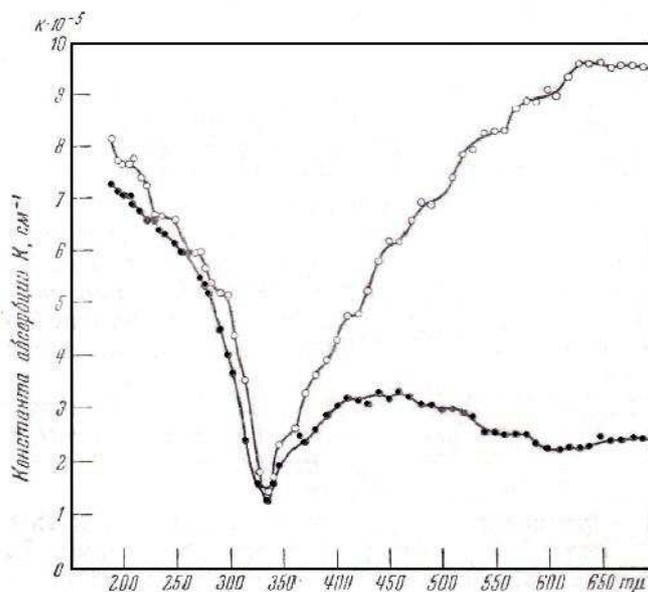


Рис. 1. Спектр поглощения в тонком слое серебра: \circ – продолжительность напыления 2-4 сек; \bullet – продолжительность напыления 1 мин (с 3 – 4 перерывами) [12]

такими, что размерный эффект в направлении, перпендикулярном поверхности слоя, вряд ли мог проявляться. Во втором случае при фотолизе AgHal в основном образовывались коллоидные частицы серебра, размеры которых, не превосходя размер МК в липпмановских эмульсиях, составлял $25 \div 50$ нм. Было известно, что спектры поглощения таких сравнительно крупных металлических частиц представляют собой бесструктурную колоколообразную полосу [15]. Поэтому можно было предположить, что в обоих случаях тонкая структура спектра возникает из-за наличия малоатомных металлических частиц. По всем существующим к тому времени представлениям центры скрытого изображения были как раз такими малоатомными частицами серебра. Представлялось логичным пытаться их исследовать с помощью изучения спектров поглощения [16]. Но в ряде работ эффект тонкой структуры в спектре поглощения не был найден [17], а в работах [18, 19] было высказано предположение об интерференционной природе наблюдающейся структуры. В связи с этим, на кафедре, прежде всего, начались экспериментальная проверка наличия тонкой структуры в спектрах поглощения серебряных тонких слоёв и исследования ее природы [20–22]. Кроме того, проводились и теоретические исследования возможности проявления структуры в спектре коллоидных частиц серебра [23–28].

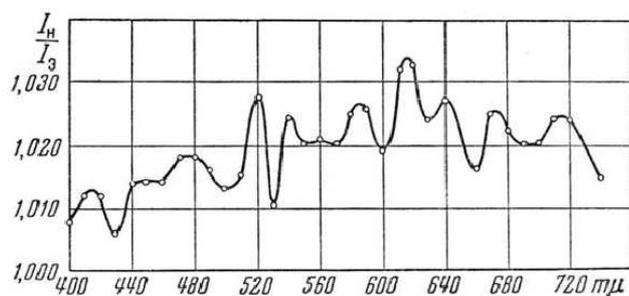


Рис. 2. Спектр поглощения фотохимически окрашенного бромистого серебра в липпмановском слое [13]

спектральных областях с разной скоростью. Другими словами, сначала исчезает одна группа максимумов, потом другая, определяя тем самым спектр частиц, отличающихся размером или строением. К такому же выводу приводят исследования по фотохимическому выцветанию структуры [22]. Позже подобная структура наблюдалась в спектрах предпробойного свечения островковых плёнок серебра [29] и в спектрах поглощения серебряных частиц, распределённых в криптоновой матрице [30]. Теоретическое рассмотрение возможности существования спектров поглощения малоатомных частиц серебра в виде чередующихся узких полос в некоторой области спектра сделано в работах [31–34]. Все эти работы подтвердили реальность тонкой структуры, а вместе с тем и наличие устойчивых серебряных малоатомных центров, которые могут существовать в контакте с подложкой.

Попытка показать, что крупные частицы коллоидного серебра не могут обеспечить эффект тонкой структуры, привела к расчётам коэффициентов ослабления света на сферических частицах различного радиуса, проведенных сотрудниками кафедры в работах [23–28]. К началу 60-х годов прошлого столетия уже было известно, что в спектрах рассеяния, поглощения и ослабления света малыми сферическими частицами возможно появление максимумов [15, 35–37]. Существование этого явления следовало из общих выражений, впервые полученных Г. Ми в 1908 г. [38], и было названо оптическим резонансом. Сначала это явление в полной мере было изучено для диэлектрических шаров и эллипсоидов в области прозрачности. В их спектрах рассеяния были

Тонкие серебряные слои выбраны потому, что их толщина гарантировала отсутствие интерференции типа полос равной толщины, которая впоследствии наблюдалась в работах [18, 19]. В результате показано, что тонкая структура в спектрах поглощения таких слоёв реально существует, однако она проявляется крайне редко и зависит от плохо контролируемых факторов при изготовлении образцов [20] (рис. 3). Эта структура не зависит от коллоидной полосы, являющейся своеобразным фоном. Хранение образцов тонких серебряных слоёв приводит к постепенному ослаблению структуры их спектров вплоть до её полного исчезновения [21], причём исчезновение происходит в разных

обнаружены широкие максимумы, связанные с интерференцией падающего и прошедшего через частицу и рассеянного вперёд света, и узкие мелкомасштабные колебания, названные “рябью” [15, 37], или по новейшей терминологии – моды “шепчущей галереи” [39]. Для поглощающих частиц на примере оптических явлений в воде в дециметровом диапазоне также было известно наличие, по крайней мере, нескольких максимумов [35]. Следует отметить, что действительная часть показателя преломления воды в этой области имеет очень большое значение (в среднем ~ 8.9), а мнимая часть, наоборот, – малое значение (~ 0.69). Это соответствует положительному значению действительной части диэлектрической проницаемости, в отличие от металлических частиц. В тоже время, ещё после работы Ми, подтверждённой М. В. Савостьяновой [40], а также Хильшем и Полем [41], стало понятно, что коллоидная полоса ослабления для некоторых металлов, попадающая в видимую область спектра и создающая необычную окраску коллоидных растворов, представляет собой результат дифракции света на металлических частицах. Вычисления по теории Ми в первых работах проводились с учётом лишь первого члена ряда разложения коэффициентов ослабления по мультиполям. Следовательно, результаты ограничивались модой Фрелиха [37]. Чтобы показать невозможность возникновения структуры подобной той, которая наблюдалась в работах [12, 13, 20–22] в спектрах коллоидных частиц, необходимы были точные расчёты по теории Ми без каких-либо приближений. Сотрудниками и студентами кафедры с помощью первых у нас в стране ЭВМ были проведены такие вычисления коэффициента ослабления света сферическими частицами серебра и золота разного размера (от 0.5 нм до 25 нм), находящимися в воздухе, кварце и галогениде серебра. Эти вычисления активно поддерживались проф. М.А. Красносельским, возглавлявшим в то время комиссию по формированию научных работ Вычислительного центра ВГУ.

В первых расчётах никаких максимумов, кроме моды Фрелиха, обнаружено не было [23]. Однако дальнейшие работы [24, 25] показали, что при некоторых значениях действительной и мнимой частей показателя преломления сферической частицы зависимость ослабления света от частоты имеет множество узких максимумов, затухающих с её увеличением (рис.4). Особенно сильная осцилляция кривых ослабления проявляется при действительной части показателя преломления меньше 0.1 и мнимой части около 1.5. Следовательно, коллоидная полоса серебряных частиц в желатине или в другой среде с показателем преломления, равным 1.5 и больше, может иметь структуру из двух или нескольких максимумов (рис. 5). При этом с увеличением диаметра частиц количество осцилляций в кривой ослабления должна расти, а амплитуда колебаний снижаться. Структура спектров становится подобной структуре, наблюдавшейся в спектрах поглощения тонких металлических слоёв лишь для размера частиц более 600 нм. Это значительно превышает толщину исследованных слоёв. Поэтому был сделан вывод о том, что наблюдающуюся тонкую структуру нельзя объяснить дифракцией света на серебряных сферических частицах, хотя подобное явление в спектре ослабления металлического слоя с островковой структурой, в принципе, не исключено при наличии достаточной монодисперсности частиц.

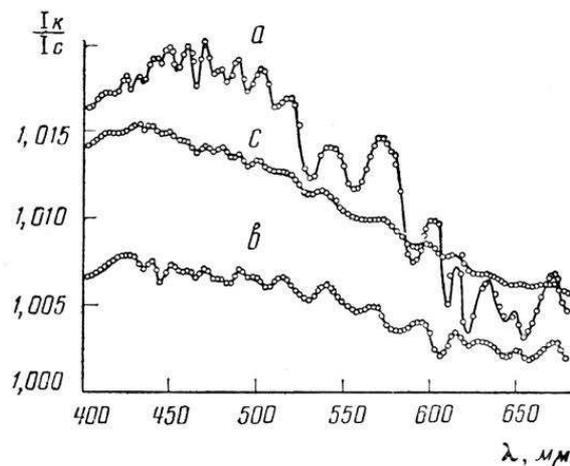


Рис. 3. Спектры поглощения серебряных слоёв, полученных напылением в вакууме на кварцевую подложку. Размер экспериментальных точек соответствует средней квадратичной ошибке. Степень выраженности структуры спектра разный

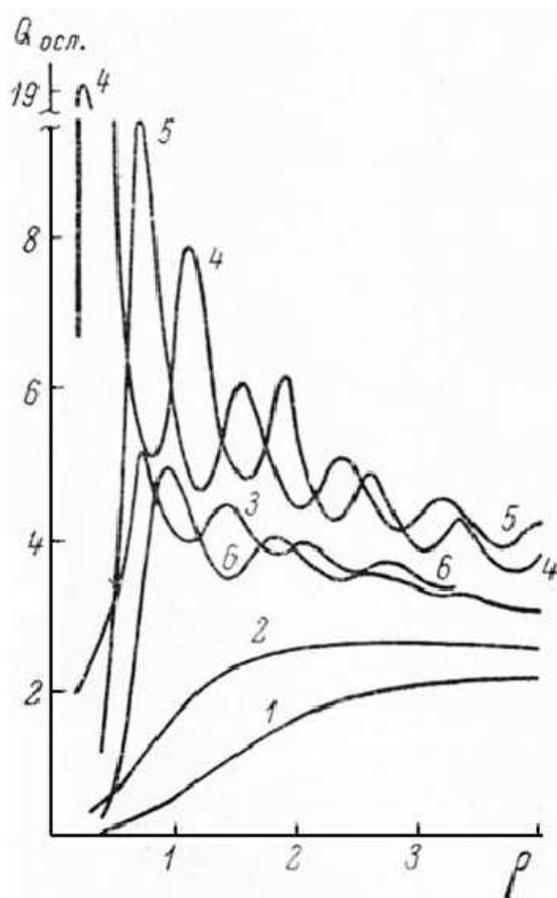


Рис. 4. Зависимость ослабления света сферическими частицами с действительной частью показателя преломления $n = 0.05$ и различными значениями мнимой части: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 1.3; 4 – 1.5; 5 – 2.0; 6 – 3.0

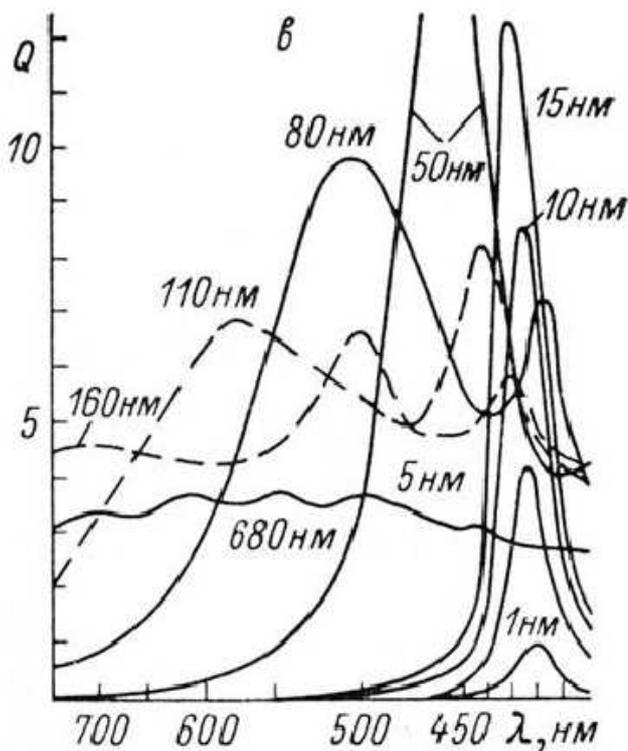


Рис. 5. Спектры ослабления сферических серебряных частиц разного размера

После наших исследований множественность резонансных максимумов была получена для малых шаров ионных кристаллов в работе [42], которая стала основополагающей для всех последующих работ в области плазмоники [38, 43]. Оптические возбуждения сферических металлических частиц, соответствующие этим резонансам, получили название локализованных плазмонов на том основании, что зависимость действительной части диэлектрической проницаемости металлов в отрицательной области проходит через нуль при частоте продольных плазмонов [44]. Эта терминология аналогична понятию плазмон-поляритонов, введенному для электромагнитных волн, распространяющихся по металлической поверхности [45].

Следует отметить, что действительная часть диэлектрической проницаемости для частот, при которых наблюдаются все эти максимумы, имеет отрицательное значение и не обращается в ноль. Поскольку основным признаком существования продольных плазменных колебаний в массивных образцах металлов является именно обращение в ноль действительной части диэлектрической проницаемости, термин “локализованные плазмоны” следует считать не точным.

Вопрос о взаимодействии серебряных частиц с AgHal-кристаллами, по-прежнему, оставался открытым. Поэтому были проведены теоретические исследования возможности существования малоатомных частиц в ядре краевых дислокаций кристалла, а также вблизи и на его поверхности

[46–48]. Непосредственное участие в этой работе принял первый аспирант кафедры, впоследствии ставший её профессором, М.И. Молоцкий. Он разработал оригинальный полуэмпирический подход к расчёту примесных энергетических состояний в объёме кристаллов, в ядре их дислокаций, а также для адсорбированных атомов на поверхности ионно-ковалентного кристалла. Оказалось, что поверхность незначительно углубляет состояния F-центров, а их объединение в комплексы не приводит к их устойчивости при комнатных температурах. В то же время, в ядре дислокаций и на поверхности атомы серебра способны иметь глубокие электронные состояния. Так, энергия ионизации атома серебра в ядре дислокации достигает 0.5 эВ, а на поверхности в адсорбированном состоянии даже 1.5÷2.5 эВ в случае AgCl. Подобные данные получены и для AgBr.

Разработанный метод расчёта позволял отдельно вычислять энергию ионизации при оптическом и термическом возбуждении. Разница между ними для случая адсорбции атомов серебра на поверхности AgHal-кристаллов составляла несколько десятых электрон-вольта. Эти результаты были подтверждены в работах [49, 50]. После этого стало ясно, что предцентры и центры скрытого изображения представляют собой малоатомные частицы серебра, достаточно сильно взаимодействующие с кристаллом и создающие примесные состояния.

Здесь следует заметить, что если связь малоатомных частиц серебра с AgHal-кристаллами сильна, то ожидать тонкую структуру в их спектрах поглощения трудно, поскольку оптические переходы должны осуществляться в зону проводимости. Это означает, что полосы поглощения будут достаточно широкими. Наблюдаемая ранее в спектрах поглощения структура, видимо, принадлежала малоатомным частицам, по каким-либо причинам не сильно взаимодействующим с подложкой. Из-за того, что условия для такой адсорбции осуществляются лишь в редких случаях, тонкая структура наблюдалась не всегда. В то же время, адсорбированные частицы серебра, сильно взаимодействующие с кристаллом, должны играть существенную роль при фотохимических процессах. Поэтому исследование таких частиц наиболее интересно. Трудностей, возникающих при изучении их спектральных свойств, удалось избежать, только применяя люминесцентные методики.

НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Люминесцентные методики по сравнению с абсорбционными более чувствительны, потому что люминесценция обусловлена примесными центрами, концентрация которых в кристаллах низка (~1%). Поглощение света этими центрами при использовании существующих методик и современных спектрофотометров находится на уровне ошибок измерений. Измерение же спектров люминесценции может происходить при значительно более высоком отношении полезного сигнала к шуму, имеющегося у приёмников световой энергии. При этом при зондировании непосредственно примесных состояний возможно создание условий для регистрации практически единичных примесных центров (фотостимулированная вспышка люминесценции) [51]. Применяя люминесцентные методы исследования, можно рассчитывать на получение информации о весьма малых изменениях в AgHal МК, происходящих при экспонировании фотоматериалов. Разработка методов для проведения этих исследований и соответствующей аппаратуры осуществлялась М.А.Кушником. С его участием были получены первые результаты, которые легли в основу всех последующих исследований.

Они проходили по двум направлениям. В одном из них изучалось воздействие актиничных световых потоков на AgHal-кристаллы при низких температурах. Их применение давало надежду на разделение ионной и электронной стадий фотографического процесса [52] и возможность исследования его начального этапа. Были изучены монокристаллы и таблетки плавленого AgCl, а также МК липшмановских и промышленных фотографических эмульсий [53–60]. Для решения этих задач была разработана методика прецизионного двухлучевого измерения слабых световых

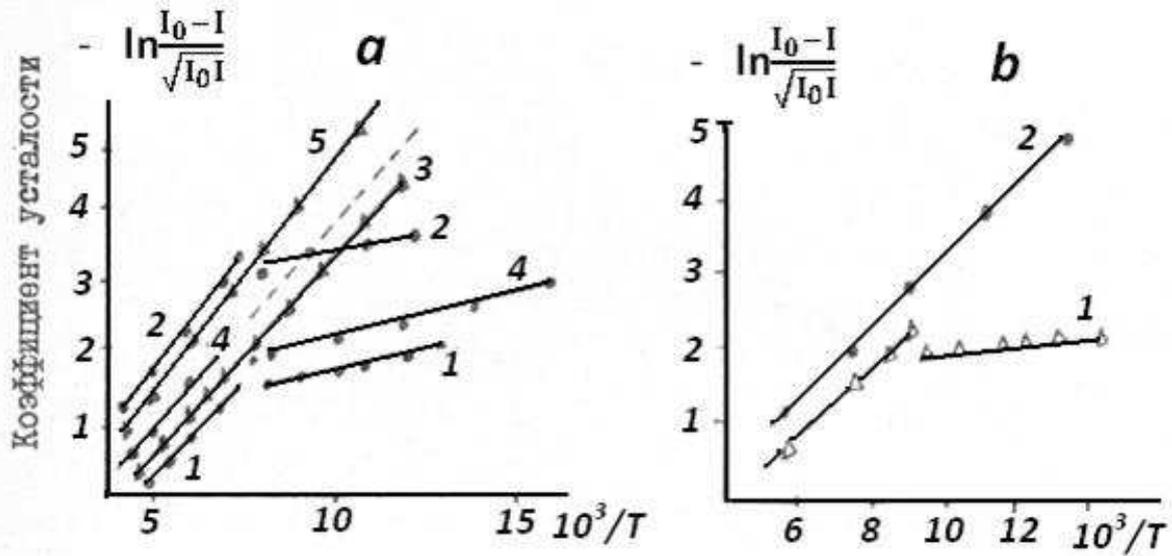


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента усталости: **a** – 1 и 4 для таблетки хлористого серебра, 2 для хлорсеребряной эмульсии, 3 для монокристаллической плёнки хлористого серебра, выращенной в атмосфере хлора, 5 для хлорсеребряной эмульсии, обработанной хлорной водой; **b** – для монокристалла до (1) и после (2) очистки полем

потоков, использующая счёт фотонов [53]. Исследуемые образцы помещались в оптический криостат с регулируемой температурой образца и подвергались облучению интенсивного УФ излучения, после чего проводились обычные измерения интенсивности люминесценции. При увеличении времени облучения образцов было обнаружено постепенное падение интенсивности (усталость) люминесценции. Скорость процесса была на два порядка меньше известного к тому времени эффекта усталости люминесценции [61,62], который связывался с движением междуузельных ионов Ag_i^+ . За меру обнаруженного эффекта был принят коэффициент усталости $K_f = \frac{I_0 - I_i}{\sqrt{I_0 I_i}}$, где I_0 и I_i – интенсивности люминесценции при температуре 77 К до засвечивания и после засвечивания при некоторой температуре T_i , соответственно. Кривая логарифм коэффициента усталости в зависимости от обратной температуры включала два прямолинейных участка, которым соответствовали энергии активации, равные 0.01 эВ и 0.05÷0.07 эВ [53, 54] (рис.6, **a** и **b**). Участок с меньшей энергией активации исчезал после обработок образцов хлором. Это указывало на то, что существует, по крайней мере, два независимых друг от друга процесса. По мере засвечивания образцов интенсивность люминесценции в разных областях спектра падала синхронно. Это позволило сделать заключение, что эти процессы приводят к образованию на поверхности кристаллов центров безызлучательной рекомбинации неравновесных электронов и дырок [53, 54, 57]. Исчезновение низкоэнергетического участка зависимости коэффициента усталости от температуры после обработки хлором свидетельствовало о серебряной природе центров, ответственных за него. Это было подтверждено изящным экспериментом по очистке монокристаллов AgCl постоянным электрическим полем, проведенным Л.Б. Антакановой [54]. Действительно, при наложении на охлажденный образец сильного электрического поля, смещающего междуузельные и адсорбированные ионы серебра, низкоэнергетический участок исчезал (рис. 6, **b**). При этом у катода образовывались дендриты серебра. Замечено было также, что центры, которые образуются с энергией

активации 0.01 эВ, являются неустойчивыми и распадаются уже при температуре 140 К. Так был обнаружен неизвестный ранее низкотемпературный фотохимический процесс (НТФХП). В исследованиях В.Г.Клюева, применившим гелиевые температуры, было показано, что этот процесс проходит уже при температурах 55 К и носит универсальный характер для ионно-ковалентных кристаллов [56].

Конечно, НТФХП может проходить и при комнатных температурах, однако при этом образующиеся серебряные частицы должны каким-то образом миновать неустойчивую форму. Можно предположить устойчивость только некоторой части образующихся центров. На это указывает тот факт, что при многократном проведении эксперимента по наблюдению усталости люминесценции на одном и том же образце, отогреваемом перед каждым циклом измерений до 300 К, формировались коллоидные серебряные частицы, имеющие в спектре ослабления максимум при 480 нм [54]. В описанных исследованиях фактически исследовалась начальная стадия фотографического процесса, а полученные данные могли стать основой для разработки его механизма, что и было сделано позже при участии К. В. Чибисова [63, 64].

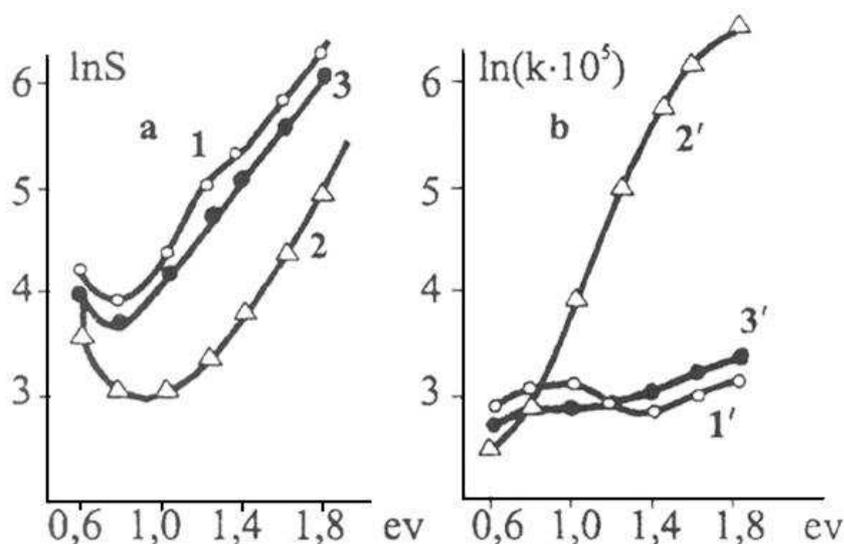


Рис. 7. Зависимость светосуммы S и коэффициента кинетики K вспышки от энергии стимулирующих квантов до (1 и 1') и после (2 и 2') ультрафиолетового облучения кристалла $AgCl$ при 77К. Кривые 3 и 3' получены после прогрева до 399К

Другое направление исследований представляло собой попытку прямого изучения центров, возникающих в фотографических слоях при нормальных экспозициях (в пределах прямолинейного участка характеристической кривой) при комнатных температурах [65, 66]. С этой целью был разработан прецизионный метод измерения параметров фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ). Ранее была обнаружена и подробно исследована ФСВЛ, возникающая под действием стимулирующих длинноволновых, по сравнению с их полосой люминесценции, квантов на фоне стационарного

свечения и после его затухания [51, 67–71]. Однако применить её для исследования начальной стадии фотографического процесса в пределах прямолинейного участка характеристической кривой [8, 16, 52] не удавалось. Только использование метода счёта фотонов дало возможность это сделать для сравнительно низкочувствительных фотографических слоёв. Оказалось, что амплитуда вспышки после затухания люминесценции, возникающая под воздействием облучения светом с длиной волны 700 нм, возрастает при увеличении экспозиции. В то же время полная светосумма S , являющаяся величиной, пропорциональной числу фотонов, испущенных за время разгорания и затухания вспышки, имела тенденцию к уменьшению. Это однозначно указывало на фотостимулированный рост в микрокристаллах фотографических эмульсий серебряных частиц, более крупных по сравнению с исходными центрами. Этот вывод подтвердил общие

представления о начальной стадии фотографического процесса [8, 9, 16, 52, 63, 64]. Фактически была показана возможность исследования центров чувствительности и центров проявления фотографических слоёв и был разработан люминесцентный метод для этого исследования, что крайне важно для теории фотолиза и фотографического процессов на ранних стадиях.

Применение метода ФСВЛ для исследования изменений, происходящих в AgHal-кристаллах при низкотемпературном их облучении, показало, что усталость люминесценции сопровождается существенным уменьшением плотности примесных состояний в запрещённой зоне микрокристаллов AgCl и резким увеличением эффективного сечения центров, которым соответствуют глубокие уровни (рис. 7). При этом прогрев до комнатных температур приводит к восстановлению плотности состояний и эффективных сечений. Чтобы показать связь между этим результатом и НТФСП, Т.В. Волошина измерила температурную зависимость светосуммы вспышки засвечиваемых при разных температурах образцов и получила экспоненциальную зависимость [58]. Наклон полученных кривых в полулогарифмическом масштабе соответствует 0.01 эВ (рис. 8). Этим была доказана генетическая связь процессов, наблюдаемых двумя разными методами, – по усталости и по ФСВЛ. Далее метод ФСВЛ дал сотрудникам кафедры богатейшую информацию о механизмах поверхностного фотохимического процесса в ионно-ковалентных кристаллах [63–66, 72–89]. Рассмотрим подробнее его возможности.

МЕТОД ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ ВСПЫШКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Явление ФСВЛ протекает в два этапа. Сначала происходит межзонное возбуждение образца коротковолновым (например, УФ) излучением. Разгорается стационарная люминесценция исследуемого образца. В этот период происходит заполнение фотоэлектронами или фотодырками ловушек – уровней ФСВЛ (запасание светосуммы, характеризующей полное число захваченных фотоносителей) и захват неравновесных носителей противоположного знака на центры люминесценции. Затем действие длинноволнового стимулирующего излучения вызывает фотоионизацию глубоких ловушек с последующей рекомбинацией освобожденных носителей с локализованными на центрах люминесценции носителями противоположного знака. В результате наблюдается кратковременная вспышка люминесценции.

ФСВЛ возможна в двух режимах: с одновременной и с последовательной по отношению к возбуждению кристалла стимулирующей вспышки длинноволновым излучением. В первом варианте излучение стационарной люминесценции является по отношению к ФСВЛ неотличимым фоном, что значительно снижает отношение сигнал/шум проводимых измерений [51, 67–70]. Следует заметить, что амплитуда и длительность ФСВЛ в этом случае зависят от соотношения концентрации и вероятностей переходов для всех центров, участвующих в кинетике свечения. При некоторых соотношениях этих параметров амплитуда вспышки может быть очень малой или от-

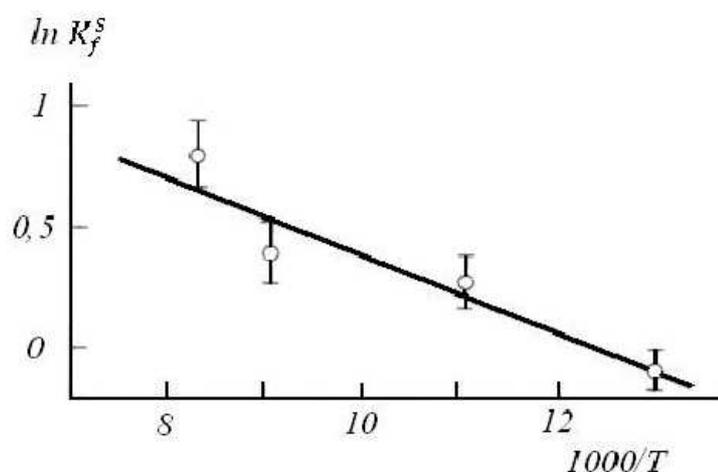


Рис. 8. Зависимость коэффициента усталости вспышки люминесценции $K_f^s = (S_1 - S_0)/S_0$ от обратной температуры. S_0 и S_1 светосуммы до и после облучения

существовать вовсе [90]. Поэтому использование этого варианта вспышки для исследований спектров малых концентраций глубоких локализованных состояний, возникающих на поверхности кристаллов, не может обеспечить достаточную чувствительность и точность измерений.

Во втором варианте стимулирующее излучение включается спустя некоторый промежуток времени после затухания стационарного свечения [64–66]. В этом случае фоном является лишь шум фотоприемника, который охлаждением можно свести практически к нулю. Это резко повышает отношение сигнал/шум и, соответственно, увеличивает чувствительность второй модификации метода ФСВЛ.

Следует заметить, что ФСВЛ может возникать при любом из известных рекомбинационных механизмов люминесценции [91]. В тоже время для интерпретации результатов требуется знание механизма люминесценции полосы, в которой регистрируется вспышка. В противном случае неоднозначным будет даже ответ на вопрос, ловушкой какого типа (дырочной или электронной) является исследуемый центр. В ранних работах [67–71] фактически постулировался механизм Шёна-Класенса, заключающийся в рекомбинации свободного фотоэлектрона с локализованной на центре люминесценции фотодыркой. Поэтому решению вопроса о механизмах люминесценции основных полос ряда ионно-ковалентных кристаллах, служивших объектами исследований с помощью этого метода, посвящен отдельный цикл исследований, проведенных М. С. Смирновым при выполнении кандидатской диссертации. Обобщение результатов по этому вопросу было сделано в [92]. В этой работе была разработана уникальная методика неоднородного (по толщине) заполнения в образце ловушек и центров люминесценции под действием постоянного электрического поля, прилагаемого к кристаллу в момент его фотовозбуждения. Сочетание этого подхода с анализом спектров оптического гашения фотолюминесценции позволило строго доказать, что низкотемпературная (77 К) люминесценция кристаллов AgCl, AgCl(I), AgBr(I) и ZnS в коротковолновых полосах с максимумами в области 480 – 540 нм действительно осуществляется по механизму Шёна – Класенса.

Кинетика вспышки люминесценции описывается системой уравнений [64]:

$$\begin{cases} \frac{dn^+}{dt} = -\sigma_0^- u^- n^+ N^+ = -\beta^- n^+ N^- \\ \frac{dn_i^-}{dt} = -\omega_i^- n_i^- + \delta_i^- (\nu_i^- - n_i^-) N^- \\ \frac{dN^-}{dt} = \omega_i^- n_i^- - \delta_i^- (\nu_i^- - n_i^-) N^- - \beta^- n^+ N^- \\ n^+ + N^+ = N^- + \sum_{i=1}^j n_i^- \end{cases}$$

где σ_0^- и u^- — эффективное сечение захвата и скорость фотоэлектронов, β^- — коэффициент излучательной рекомбинации фотоэлектронов с локализованными на ЦС дырками; δ_i^- — коэффициент локализации фотоэлектронов на ловушки сорта i , равный произведению их эффективного сечения на среднюю скорость; $\omega_i^- = I\sigma_i^-$ — вероятность поглощения i -той ловушкой стимулирующих квантов, σ_i^- — эффективное сечение поглощения стимулирующих квантов ловушками сорта i , I — плотность потока стимулирующих квантов; ν_i^- — полное число примесных состояний на определённой глубине запрещённой зоны, являющихся ловушками электронов; n^+ — число ионизированных центров свечения, n_i^- и N^- — число локализованных электронов на глубоких ловушках и фотоэлектронов в зоне проводимости. Следует отметить, что в эксперименте часто приходится сравнивать численные значения концентраций поверхностных и объёмных центров, имеющих разные размерности. Поэтому здесь рассматриваются их полные числа в данном образце.

Экспериментально достаточно легко измерить так называемую полную светосумму вспышки S_i , пропорциональную числу квантов света, излучаемых за всё время её длительности. Поскольку это число для случая, например, механизма Шёна-Класенса фактически равно числу прорекомбинированных локализованных дырок с выброшенными стимулирующим светом электронами с

ловушек сорта i , то

$$S_i = \int_0^{\infty} \frac{dn^+}{dt} dt.$$

Решение системы уравнений (1) – (3) при достаточно реальных экспериментальных условиях даёт $S_i = \gamma n_i^-$, то есть фактически пропорционально плотности примесных состояний. Здесь γ — степень заполнения ловушек сорта i . Как правило, $\gamma < 1$. Если во время всех измерений условия эксперимента (время возбуждения, темновой промежутков, время измерения светосуммы) строго выдерживаются, то эту величину можно считать постоянной. Из этих уравнений следует также, что амплитуда вспышки $S_{i0} = \gamma n_i^- \sigma_i^- I$. Поэтому отношение этой величины к полной светосумме будет $K = S_{i0}/S_i = const \cdot \sigma_i^-$, т.е. пропорционально эффективному сечению поглощения стимулирующего света ловушками сорта i . Ловушки сорта i расположены от дна зоны проводимости, вообще говоря, на разных энергетических расстояниях. Поэтому энергия стимулирующих квантов указывает на это положение. Таким образом, метод ФСВЛ даёт возможность изучать положение электронных состояний в запрещённой зоне кристалла, концентрацию и эффективное сечение примесных центров, ответственных за эти состояния. А спектральная зависимость амплитуды вспышки $S_{i0}(\lambda)$ представляет собой их спектр фотоионизации.

Использование метода ФСВЛ для исследования спектральных свойств глубоких состояний, возникающих в запрещенной зоне, требует учета ряда обстоятельств. Для получения спектров фотоионизации монодисперсных адсорбированных кластеров необходимо экспериментально подбирать условия получения ФСВЛ и время регистрации светосумм. Амплитуда ФСВЛ S_{i0} не может быть измерена мгновенно. Поэтому в качестве амплитуды, как правило, регистрируется светосумма, измеренная за первые 0.1-1.0 с стимуляции, пока концентрация электронов на уровнях вспышки уменьшается незначительно [76, 89]. Время измерения S_i значительно больше времени измерения S_{i0} и составляет $\sim 10-100$ с. Поэтому все захваченные ловушками электроны с энергиями меньшими, чем энергия стимулирующего кванта, в конечном счете, высвечиваются. Это обстоятельство важно, когда в ФСВЛ участвует несколько типов центров с разной энергией фотоионизации и близкими концентрациями.

Данные о спектральных свойствах глубоких уровней примесных центров (в т.ч. адсорбированных кластеров) могут быть получены, если стимуляция ФСВЛ происходит преимущественно с уровней одного типа, максимально заполненных электронами при фотовозбуждении [64, 76, 89, 90]. Экспериментально это условие обеспечивается предварительной очисткой поверхности от неконтролируемых в процессе роста монокристаллов биографических поверхностных центров, а также искусственным созданием монодисперсных примесных центров [76, 89, 90].

Следует также иметь в виду, что уменьшение измеряемых светосумм, наличие разгорания и увеличение времени затухания вспышки сильно зависят от присутствия мелких ловушек, заполняемых неравновесными носителями заряда при УФ возбуждении кристалла. Во время темнового интервала и во время измерения светосуммы вспышки за счёт тепловых колебаний последние освобождаются с этих ловушек, что приводит к уменьшению измеряемых значений S_i [76,93]. Величина S_{i0} искажается в меньшей степени ввиду кратковременности её измерения. Аспиранты кафедры М. С. Смирнов, П. В. Новиков и Ю. В. Герасименко подробно исследовали этот вопрос в работе [93]. В результате для кристаллов AgCl и AgCl(I) было показано, что причиной уменьшения светосуммы с течением времени является исчезновение локализованных носителей заряда. Основным каналом этого процесса является рекомбинация дырок, термически выброшенных в валентную зону с мелких ловушек, с электронами, локализованными на глубоких уровнях захвата. Обнаружено также, что вероятность такой рекомбинации увеличивается с ростом размера кластеров серебра, являющихся ловушками электронов [76]. При этом оправдалось выдвинутое ранее предположение, что часть из таких кластеров – центры усталости люминесценции.

Позже была выполнена серия работ, показавших, что чувствительность метода ФСВЛ позволяет при использовании метода счёта фотонов исследовать поверхностные электронные состояния адатомов, концентрация которых на шесть – семь порядков меньше их концентрации в монослое [76,81-83].

Рассмотренная модификация методики ФСВЛ не лишена недостатков. Она применима только для исследования уровней, лежащих выше уровней центров люминесценции. Попытки применить ФСВЛ для более глубоких уровней наталкиваются на трудность отделения сигнала вспышки от рассеянного образцом и деталями держателя образца стимулирующего излучения. Этот вопрос был затронут при выполнении диссертационных работ Тхи Нгуен Ким Чунг, Т. В. Суворовой и Е. А. Егорушиной.

Один из способов преодоления этой трудности основывался на результатах работы [69] и подробно был обоснован в [94, 95]. Он заключается в измерении дважды светосуммы для уровней, расположенных выше уровней свечения (уровни сравнения). Первый раз до, а второй – после высвечивания исследуемых уровней. Разность получаемых при этом величин даёт информацию о плотности состояний, расположенных в запрещенной зоне кристалла вблизи и ниже уровней центров люминесценции. Оказалось, что светосумма для уровней сравнения после высвечивания, как правило, меньше [69, 94]. Это возможно из-за перераспределения электронов с вышележащих уровней на изучаемый глубокий уровень. Такой процесс, имеющий релаксационный характер, наблюдался в работе [68]. В работе [94] это было полностью подтверждено и показано, что уменьшение светосуммы на уровнях сравнения связано в основном с переходом электронов на исследуемые уровни, с которых производилось высвечивание. Полученные результаты показывают эффективность метода предварительного высвечивания. По чувствительности он обладает всеми преимуществами люминесцентного метода и может быть применён при исследовании различных факторов (например, адсорбция молекул и атомов), влияющих на плотность поверхностных состояний [95].

МЕХАНИЗМ ПОВЕРХНОСТНОГО ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ КЛАСТЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ИОННО-КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В предыдущих разделах было показано, что метод ФСВЛ позволяет исследовать сравнительно глубокие электронные состояния в запрещённой зоне кристалла, а фотохимический процесс при комнатных и низких температурах сопровождается изменениями центров, ответственных за эти состояния. Поскольку объёмные центры в AgHal-кристаллах не могут обладать глубокими состояниями, можно было предположить, что эти процессы идут либо в ядре дислокаций и других нарушений кристаллической решётки, либо на поверхности кристаллов. Их поверхностная природа доказывалась экспериментально путем обработки поверхности образцов растворами хлора, бихромата и феррицианида калия и выращивания их в атмосфере хлора [57, 58, 72, 73]. Наиболее показательны в этом отношении эксперименты по нанесению на поверхность монокристалла AgCl в вакууме атомов серебра, что подробнее будет рассмотрено позже, и последующей обработки поверхности атомарным хлором [76, 81–83]. Однако, на первый взгляд, существует противоречие между фактами, что частицы, возникающие на поверхности кристаллов при НТФХП, имеют глубокие состояния ($1 \div 2$ эВ) и что для формирования этих частиц требуется очень малая энергия активации (сотые доли электрон-вольта).

Это противоречие было снято после разработки модели фотостимулированной миграции адсорбированных атомов и ионов серебра [74, 75]. Суть этой модели состоит в последовательной перезарядке адсорбированных атомов серебра при наличии неравновесных носителей заряда в кристалле. Действительно, если адсорбированный ион серебра, находящийся над анионом ионно-

ковалентного кристалла, захватит фотоэлектрон и превратится в атом серебра, то его положение адсорбции должно измениться, так как в этом случае адсорбция будет определяться слабыми поляризационными силами. В положении над соседним катионом между атомом серебра и кристаллом возможно ковалентное взаимодействие, что даёт существенное увеличение адсорбционной связи. Несмотря на то, что в обоих состояниях адсорбции атом серебра имеет достаточно глубокие состояния в запрещённой зоне [48], его смещение может происходить при любой энергии активации и даже безактивационно. В рассматриваемом случае можно ожидать малую энергию активации потому, что атом перемещается из положения, в котором связь слабее той, которая возникает в новом положении. По сути дела, захват электрона и смещение образующего при этом атома не являются элементарным актом обычной термической диффузии. Смещение атома в более выгодное положение адсорбции, в принципе, как указывалось, может проходить и безактивационно. Однако смещение атома вдоль поверхности из положения над анионом в положение над катионом связано с преодолением некоторого энергетического барьера. Он возникает потому, что поляризационные силы в положении над анионом создают мелкую и сравнительно широкую потенциальную яму для атома, в то время как ковалентные силы над катионом приводят к возникновению глубокой, но более узкой ямы. Далее, при захвате фотодырки адсорбированный над катионом поверхности атом серебра превращается в ион серебра, для которого в этом положении не может существовать достаточно сильная связь. Поэтому он смещается в положение над соседним анионом. На этом завершается элементарный этап перемещения иона серебра, который далее может много раз повторяться вплоть до попадания атома серебра в некоторую реакционно-способную зону, где он может объединиться с другими атомами, создавая крупные частицы.

В отличие от термической диффузии, описанное перемещение атома по поверхности следует называть миграцией. Важно отметить также, что для формирования в реакционно-способных местах частиц серебра не обязательно последовательное смещение каждого конкретного атома от определённой точки поверхности к конечной. В работе [75] было предложено представление о “мерцающем” двумерном газе, который представляет собой совокупность всех атомов и ионов, всё время меняющих свой заряд под воздействием освещения кристалла. С некоторой вероятностью захват электронов может произойти двумя или даже большим количеством адсорбированных ионов, находящихся вблизи реакционно-способного места. Тогда достаточно крупная частица может возникнуть сразу же. Особенностью низкотемпературного процесса формирования частиц серебра, как показывает опыт, является то, что образующиеся частицы малоустойчивы и распадаются при повышении температуры до 140К с энергией активации около 0.3 эВ [54]. Это обстоятельство подробно не изучено. Однако можно предположить, что при температуре жидкого азота и ниже формируются лишь плоские частицы, каждый атом которых сильнее взаимодействует с кристаллом по сравнению с взаимодействием с соседними атомами внутри этих частиц. Поэтому измеряемая энергия активации разрушения таких частиц фактически представляет собой энергию связи каждого атома с подложкой. Позже, когда была рассмотрена термическая устойчивость адсорбированных атомов [81], это предположение подтвердилось.

Рассмотренный механизм миграции и появления малых частиц серебра, конечно, возможен и в момент облучения AgHal-кристаллов актиничным светом при комнатных температурах с той лишь разницей, что в этом случае возможно образование малоатомных частиц серебра более устойчивых конфигураций. В работе [63] был предложен такой механизм начальной стадии фотографического процесса. Правда, в этой работе рассматривался случай несенсибилизированных микрокристаллов примитивной фотографической эмульсии. Кроме того, эта модель не решала и проблему концентрирования фотоэлектронов, приводящего к высокой фотографической чувствительности реальных фотоматериалов. Было известно, что для проявления микрокристалла высокочувствительной фотографической эмульсии достаточно поглощения им четырёх квантов света [52]. В тоже время исследования показали, что центры скрытого изображения, а, следова-

тельно, и центры, которые могут инициировать процесс проявления микрокристалла, содержат не менее четырёх атомов серебра [96,97]. Тем не менее, оставалось не ясно, каким образом все четыре фотоэлектрона попадают в одно место, ведь вероятность того, что это произойдёт случайно, весьма мала. Эта проблема была названа эффектом концентрирования и также не была решена ранее. Здесь следует отметить, что реальные светочувствительные фотографические слои при изготовлении всегда проходят стадию сернистой сенсibilизации [16, 52, 96–98], и поэтому центрами светочувствительности считались малоатомные сернисто-серебряные $(AgS)_n$, где n невелико.

Л. Ю. Леонова и А. Г. Небезина, используя последнее обстоятельство, нашли неожиданное решение проблемы концентрирования. В работах [99–102] они показали, что эти сернисто-серебряные центры могут распадаться при захвате фотодырки. При этом атомы серебра объединяются. Если $n \geq 4$, то сразу же образуется центр проявления. Необходимость концентрирования фотоэлектронов или фотодырок фактически отпала. Таким образом, были решены все основные проблемы фотографического процесса. Однако это произошло на рубеже, когда галогенсеребряный способ записи информации потерял главенствующую роль в связи с изобретением цифровой фотографии.

Наряду с проблемами понимания механизма фотографического процесса и, в частности, его начальной стадии, всегда возникал вопрос о причинах исключительности свойств галогенидов серебра, благодаря которым фотографическая запись достигла столь разительных успехов по сравнению с другими физико-химическими способами. Из общих представлений следовало, что подобные фотохимические процессы на поверхности могут проходить и для других ионно-ковалентных кристаллов. Первые исследования этого вопроса с помощью метода ФСВЛ были проведены М. А. Ефимовой [103]. Она показала, что в запрещённой зоне $CuCl$ действительно имеются глубокие центры, возникающие после облучения образцов светом. Хотя время жизни локализованных на глубоких ловушках электронов в $CuCl$ значительно меньше, чем в $AgCl$, стало понятным, что начальная стадия формирования металлических частиц на поверхности ионно-ковалентных кристаллов, в принципе, может проходить как в $AgHal$ -кристаллах. Этот вывод был подтверждён работами В. Г. Ключева и Л. Я. Малой на примере ZnS и CdS [59, 77, 78, 104]. Таким образом, было показано, что исключительность галогенидов серебра как материала для фотографических слоёв не связана с начальной стадией. Она проходит в ионно-ковалентных кристаллах практически одинаково. Видимо, успех “серебряной” фотографии кроется в удачно подобранных химических процессах проявления, устойчивости серебряных частиц скрытого изображения к окислению и т. п.

Рассмотренный механизм фотохимического процесса в ионно-ковалентных кристаллах основан на косвенном доказательстве связи глубоких электронных состояний в запрещённой зоне с адсорбированными атомами металлов (серебра в случае галогенидов серебра), а также на предположении об их термической устойчивости. Прямое тому доказательство было получено в цикле работ А. И. Кустова, О. В. Овчинникова, С. С. Охотникова и М. С. Смирнова, применивших методы нанесения отдельных атомов серебра на монокристаллы $AgCl$ и ZnS [76, 79–83]. Открывшиеся возможности позволили решить вопросы не только взаимодействия адсорбированных атомов с поверхностью кристалла, но и спектроскопии малоатомных кластеров металлов, адсорбированных на поверхности ионно-ковалентных кристаллов.

ОПТИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДСОРБИРОВАННЫХ МАЛОАТОМНЫХ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА

В описанных работах не были созданы условия для получения однородных по размерам частиц серебра. Поэтому получаемые спектры стимуляции ФСВЛ были широкими и бесструктурными, не дающими возможности в полной мере извлекать всю информацию о соответствующих им цен-

трах. Разложение этих сложных полос на составляющие оставалось в тот момент малоинформативным из-за отсутствия индивидуальных спектров малоатомных частиц. Для разрешения этой проблемы сначала изолированные ионы серебра осаждались на поверхность микрокристаллов и монокристаллов AgCl из сильно разбавленных растворов AgNO₃ [79, 80]. Облучение образцов ультрафиолетовым излучением в вакууме превращало адсорбированные ионы серебра в атомы. Выдерживание образцов при различных температурах позволило определить энергию активации десорбции адатомов. Она оказалась равной нескольким десятым эВ, что указывало на их термическую неустойчивость.

Затем была разработана методика нанесения ионов Ag₁⁺, Ag₂⁺, Ag₃⁺ в высоком вакууме на приготовленную в парах атомарного хлора поверхность монокристалла AgCl на основе их сепарирования [81–88]. Обработка этой поверхности потоком монодисперсных ионов серебра или молекулярных ионов плотностью 10⁸ см⁻², имеющих при подлете к ней тепловые скорости, и последующее УФ облучение создавали условия для создания монодисперсных частиц Ag₁, Ag₂, Ag₃. Спектры образцов с адсорбированными монодисперсными частицами имели узкие полосы стимуляции вспышки люминесценции полушириной ~ 0.1 эВ [83] (рис. 9). Было показано, что локальный уровень адатома серебра лежит ниже дна зоны проводимости на глубине 1.73±0.02 эВ, а уровень адсорбированных димеров Ag₂ – на 1.54±0.02 эВ. Спектр фотоионизации, полученный для адсорбированных тримеров Ag₃, оказался гораздо более сложным и определялся четырьмя уровнями, отстоящими от дна зоны проводимости на 1.62±0.02 эВ, 1.39±0.02 эВ, 1.26±0.02 эВ и 1.06±0.02 эВ. Обнаруженное многообразие уровней было интерпретировано разным строением адсорбируемых кластеров (линейная цепочка, треугольная конфигурация) и различными формами их адсорбции. Полученные экспериментальные значения энергий оптических глубин уровней оказались в согласии с результатами теоретических расчетов для таких центров [48–50]. Таким образом, было показано, что широкие бесструктурные спектры стимуляции ФСВЛ представляют собой суперпозицию спектров адсорбированных кластеров серебра разной дисперсности.

Далее, была продемонстрирована принципиальная возможность реализации фотоуправляемой поатомной сборки кластеров серебра на поверхности монокристалла AgCl, начиная с двух- и трехатомных структур за счет фотостимулированной диффузии адатомов (облучение при 77К ультрафиолетовым излучением с плотностью потока 10¹⁵ см⁻²с⁻¹) [88]. Этот способ оказался универсальным. С его помощью можно достигать формирования центров, обеспечивающих эффект усталости люминесценции, сенсibilизации антистоксовой люминесценции, низкопорогового ограничения мощности, не только в AgHal-кристаллах, но и в соединениях A₂B₆.

Кроме исследований адатомов и малоатомных кластеров серебра на AgCl кристаллах, были получены спектры поглощения адатомов золота на этих кристаллах [84], а также атомов и диме-

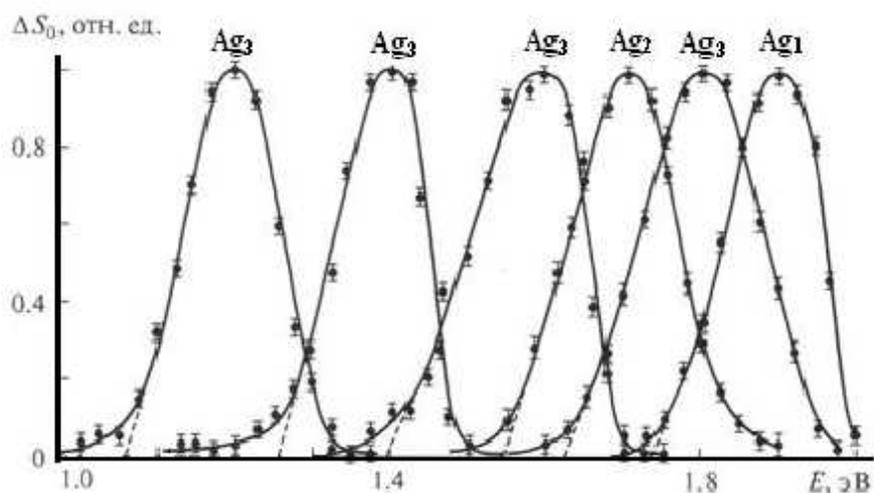


Рис. 9. Спектры фотоионизации адсорбированных на поверхности монокристалла AgCl атомов серебра, кластеров Ag₂ и Ag₃

ров серебра на поверхности монокристаллов ZnS [85–87]. В этих случаях также были обнаружены глубокие энергетические состояния в запрещённой зоне. Кроме того, и на таких системах была продемонстрирована фотостимулированная поатомная сборка ди- и тримеров серебра из адатомов. Тем самым была подтверждена универсальность характера низкотемпературного фотостимулированного процесса образования адсорбированных малоатомных кластеров в кристаллах с ионно-ковалентной связью.

Далее, были проведены эксперименты по исследованию других комбинаций подложек и адсорбированных атомов металлов. На рис. 10 представлены данные о спектрах глубоких локализованных состояний, связанных с адсорбированными малоатомными кластерами Zn_n на поверхности микрокристаллов (МК) ZnS, Cd_n , Cu_n и Ag_n – на МК ZnS, Ag_n – на МК AgBr. На поверхности МК AgBr, CdS и ZnS наносились атомы указанных металлов в концентрации $10^{-6} - 10^{-4}$ масс. дол. от атомов основной решетки. На рис. 10 приведены разностные спектры стимуляции ФСВЛ, отражающие изменения в спектрах локализованных состояний для перечисленных образцов после адсорбции атомов примеси. При адсорбции атомов Zn на поверхность МК ZnS появлялась интенсивная полоса с максимумом при 1.1 эВ и полушириной 0.35-0.40 эВ (рис. 10, кривая 1). Аналогичной полуширины, но со сдвинутым к 1.0 эВ максимумом, была полоса, обусловленная адсорбцией Cu на CdS (рис.10, кривая 3). Адсорбция Ag и Cd на поверхность МК CdS приводила к формированию состояний с энергиями фотоионизации 1.90–1.95 эВ (рис.10, кривые 2 и 4). Их спектры были несколько уже. Однако для МК AgBr после адсорбции атомов серебра спектр стимуляции (полученный при 4.2 К) давал, как и для AgCl, широкую бесструктурную полосу с максимумом при 1.6 эВ (рис. 10, кривая 5).

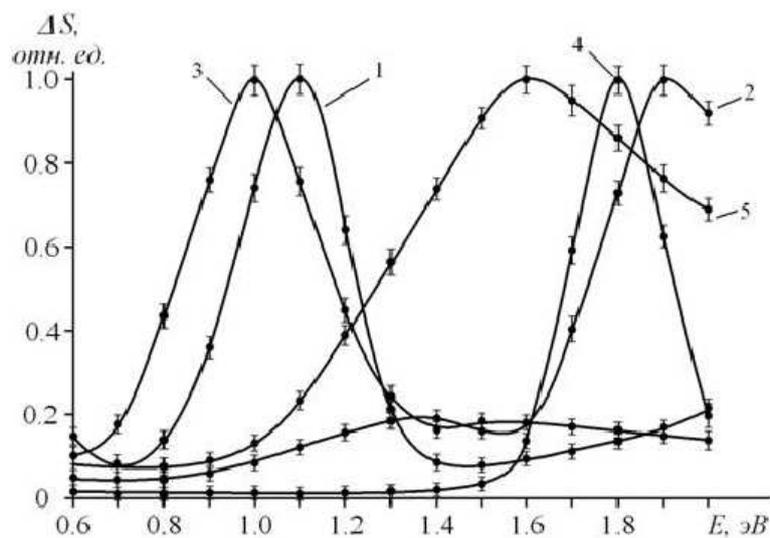


Рис. 10. Разностные спектры стимуляции ФСВЛ для МК с адсорбированными атомами: ZnS+Zn (1), CdS+Ag (2), CdS+Cu (3), CdS+Cd (4), AgBr+Ag (5)

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, прежде всего, о существовании общей тенденции – уровни адсорбированных на ионно-ковалентных подложках атомов и малоатомных кластеров металла являются глубокими электронными ловушками, расположенными на глубине 1.0-2.0 эВ под дном зоны проводимости. Результаты, приведенные на рис. 10, также хорошо согласуются с результатами теоретических оценок в рамках полуэмпирического метода [47, 48].

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

Полупроводниковые квантовые точки (КТ) – интересный объект современных нанотехнологий, для которого актуальны данные о спектрах локализованных состояний, формирующихся в нём на стадии синтеза [105, 106]. В работе [107] на примере КТ CdS, синтезированных золь-гель методом в желатиновой матрице, была показана возможность исследования глубоких локализованных состояний разработанным нами методом ФСВЛ. Использовались КТ CdS, покрытые

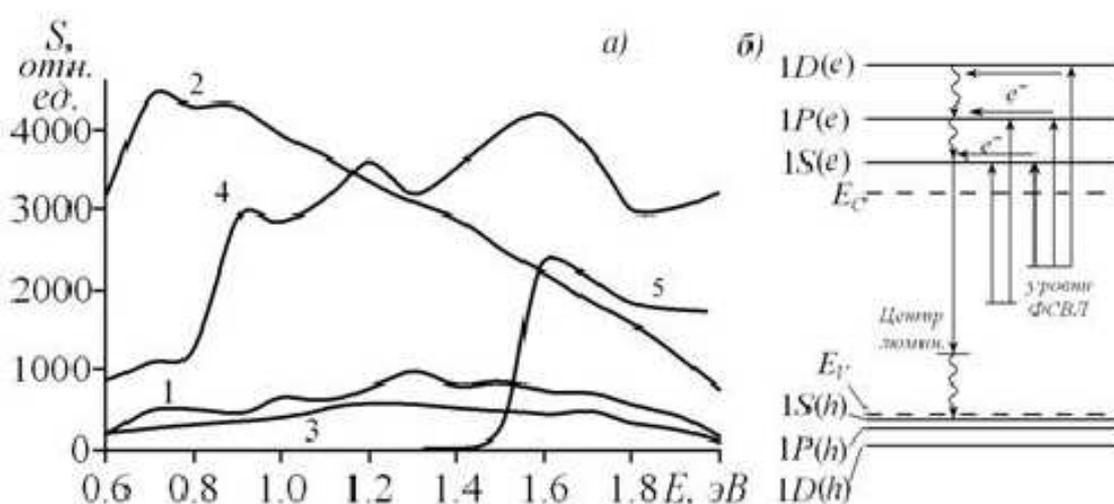


Рис. 11. Спектры стимуляции ФСВЛ (а) образцов КТ CdS ($d=2.7$ нм) - 1; КТ CdS ($d=2.7$ нм) + ZnS (0.0025 масс.д.) - 2; КТ CdS ($d=2.7$ нм) + ZnS (0.0298 масс.д.) -3; КТ CdS ($d=4.2$ нм) - 4, чистых МК CdS - 5 и схема оптических переходов, объясняющая полученные спектры

тонкой оболочкой ZnS и без нее, абсорбционные и люминесцентные свойства которых свидетельствуют о проявлении квантового размерного эффекта. Для КТ CdS со средними размерами 2.7 нм и 4.2 нм, спектры люминесценции представляли собой широкие рекомбинационные полосы с максимумами при 550 нм и 625 нм, соответственно. В указанных полосах наблюдалась ФСВЛ. Спектры стимуляции ФСВЛ для КТ CdS охватывали область 0.8-1.9 эВ (рис. 11, кривые 1 и 4) и имели характерный осциллирующий вид с интервалами между максимумами в диапазоне от 0.2 эВ до 0.4 эВ.

Осциллирующий характер наблюдаемых спектров стимуляции ФСВЛ в КТ является качественной спектральной особенностью исследуемых нанобъектов, поскольку в спектре стимуляции микрористаллов CdS, характеризуемых средним диаметром 1.0 мкм, таких осцилляций не наблюдалось вовсе (см. рис. 11, кривая 5). В свою очередь, различия в положениях максимумов и минимумов спектров стимуляции КТ CdS разных размеров, по-видимому, обусловлены фотоионизацией центров одного типа и глубины, сопровождаемой переходами электронов на несколько уровней размерного квантования (см, например, электронные уровни S, P, D на рис. 11,б).

Другой важной особенностью спектров стимуляции ФСВЛ КТ CdS явилась их существенная зависимость от присутствия и свойств оболочки из ZnS. Так, для КТ диаметром 2.7 нм эти изменения становились определяющими, когда количество реагентов, обеспечивающих рост оболочки из ZnS, достигало 0.1 доли монослойного покрытия поверхности КТ, а концентрация глубоких уровней возрастала в области 0.6-1.4 эВ более чем на порядок (рис. 11, кривая 2). Одновременно с этим значительно снижался контраст осциллирующих максимумов. Последующее наращивание толщины оболочки ZnS до двухслойного уровня приводит к резкому падению интенсивности и дальнейшему сглаживанию спектрального распределения во всем исследованном интервале ИК-стимуляции ФСВЛ (см. рис. 11, кривая 3). В то же время интенсивность в спектре люминесценции заметно возрастала.

В результате был сделан вывод о том, что по мере роста концентрации примесных ионов на поверхности КТ и формирования сплошных оболочек ZnS происходит построение межфазных границ типа "ядра-оболочки". Это приводит к снижению числа дефектно-примесных ловушек на поверхности КТ и снижению яркости сигнала ФСВЛ. Наблюдаемый же одновременный рост

интенсивности фотолюминесценции свидетельствует в пользу поверхностной природы ловушек, проявляющихся во вспышке, а также объемного характера дефектов, ответственных за центры рекомбинационной люминесценции в КТ на основе CdS.

НИЗКОПороГОВЫЕ ДВУХКВАНТОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ И АНТИСТОКСОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ С АДсорБИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ КРАСИТЕЛЕЙ

Еще одним направлением, интересовавших ученых кафедры еще в 80–90-х годах прошлого века, был вопрос о механизмах двухквантовых процессов, определяющих явление сенсibilизированной адсорбированными красителями (Кр) антистоксовой люминесценции (САСЛ) в AgHal-кристаллах [108], открытое В. В. Овсянкиным и П. П. Феофиловым [109, 110]. Наряду с двухквантовым характером возбуждения САСЛ характерны крайне низкие потоки возбуждения, имеющие при низких температурах плотности 10^{-5} - 10^{-11} Вт/см², и высокая квантовая эффективность, приближающаяся при 4.2 К и субнановаттных интенсивностях преобразуемого излучения к величине 0.5. Знание условий возникновения САСЛ при комнатной температуре для широкого круга гетерогенных систем открывает возможность решения различного рода прикладных задач. Среди них создание оптоэлектронных приборов и систем, новых устройств и материалов для сверхплотной оптической памяти, систем эффективной спектральной сенсibilизации в фотокатализе и т.п. Однако центральной проблемой, ограничивающей развитие перечисленных приложений, является однозначное установление природы центров САСЛ и механизмов двухквантовых процессов ее возбуждения.

подавляющее большинство работ в этой области выполнено для эмульсионных МК AgHal и стандартных галогенсеребряных фотоматериалов, сенсibilизированных Кр к излучению в видимой и ближней ИК областях спектра при температурах 4.2 - 77 К [110–114]. Однако картина САСЛ для таких объектов существенно усложнена присутствием на поверхности МК, наряду с молекулами Кр, биографических атомов и кластеров серебра, продуктов сернистой сенсibilизации и т.п. [57–60]. Имеются сообщения о влиянии на параметры САСЛ специальных добавок, сопутствующих синтезу галогенсеребряных фотоматериалов, условий приготовления образцов, в том числе показателей рВг, рСл, рAg, а также действия УФ-излучения [112–114]. Однако все эти факторы, как правило, не имеют однозначного объяснения.

В самых первых исследованиях САСЛ, проведенных В.В. Овсянкиным и Ф.Ф. Феофиловым, было обнаружено, что спектры ее возбуждения для всех из исследованных образцов на основе МК AgHal совпадают по положению и близки по форме к спектрам поглощения адсорбированных Кр [109,110]. Был сделан вывод о том, что первым шагом в процессе возбуждения САСЛ является поглощение света молекулой Кр. Была предложена кооперативная схема суммирования энергии возбуждения САСЛ в двух одновременно возбужденных адсорбированных молекулах Кр, находящихся во взаимодействии. Далее суммарный квант энергии передается в кристалл. Модель этого процесса аналогична случаю возбуждения сенсibilизированной люминесценции в редкоземельных ионах. Однако следует заметить, что для этого необходимы долгоживущие (10^{-4} - 10^{-3} с) возбужденные состояния сенсibilизаторов. Для адсорбированных молекул Кр этого достичь трудно, кроме случая суммирования возбуждений на триплетных состояниях, но и в этом случае данные о константах скоростей суммирования электронных возбуждений в молекулах и переноса суммарного кванта в кристалл пока не получены. Имелись и другие модели возбуждения САСЛ, в том числе с участием глубоких примесных центров. Однако зачастую они не представляли собой законченные циклы и, кроме того, сохранялась проблема многократного возбуждения одного центра [111–114].

Успешные попытки спектроскопического обоснования участия адсорбированных атомов и малоатомных кластеров серебра в процессах возбуждения САСЛ были реализованы в работах кафедры [115-123]. В них наряду с преподавателями (О.В. Овчинников, Смирнов М.С., В.Г. Клюев, Ефимова М.А.) активно участвовали студенты, ставшие впоследствии аспирантами (Черных С.В., Холкина А.М., Косякова Е.А., Квашнина Н.В., Шатских Т.С.). В этих работах основное внимание уделено исследованию фотостимулированного формирования центров САСЛ и идентификации в составе центра САСЛ малоатомных кластеров серебра.

Процессы возбуждения САСЛ были рассмотрены в МК AgCl , $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$, $\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ с адсорбированными молекулами Кр различных классов: метиленового голубого (Кр1); соли 1,1'-диэтил-2,2'-хиноцианина и 3,3'-ди-(γ -сульфо-пропил)-9-этил-4,5-бензо-4',5'-[4''5''-диметилено-(2''3'')] -тиа-тиазоло-карбоцианинбетаина (Кр2); малахитового зеленого (Кр3); пиридиниевой соли 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-добензотиакрбоцианинбетаина (Кр4) ; 3,3'-диэтил-4,5,4',5'-добензо-9-этил-тиакрбоцианин бромида (Кр5). Наиболее яркие закономерности представлены на рис. 12. В результате проведенных исследований были сформулированы следующие основные заключения.

Спектры возбуждения САСЛ в большинстве случаев близки по положению и форме либо к спектрам поглощения мономеров, либо Н- и J-агрегатов Кр. Гипсохромное смещение максимума спектра возбуждения САСЛ наблюдается при Н-агрегации адсорбированных молекул Кр, а батохромный сдвиг – при их J-агрегации.

Пиковые интенсивности САСЛ мономеров или Н- и J-агрегатов Кр имеют резкий (пороговый) характер зависимости от их концентрации. Эти зависимости начинают проявляться при значениях средних расстояний между геометрическими центрами молекул (при условии равномерной адсорбции) порядка радиуса Ферстера (5-15 нм). С уменьшением средних расстояний между адсорбированными молекулами до 1.5 - 4.5 нм, растет вероятность их агрегации и наблюдается аналогичная пороговая зависимость интенсивности САСЛ от концентрации агрегатов.

Изменение концентрации энергетических состояний, расположенных вблизи середины запрещенной зоны кристалла и обусловленных адсорбированными атомами и малоатомными кластерами серебра, приводит в одних случаях к изменению интенсивности САСЛ без заметных изменений спектра ее возбуждения, а в других – к изменению положения и формы спектра возбуждения САСЛ, наряду с изменением интенсивности.

С помощью двухчастотной методики получения спектров возбуждения САСЛ был показан последовательный характер возбуждения САСЛ и обнаружены проявления участия в нем, наряду с молекулами Кр, энергетических уровней адсорбированных малоатомных кластеров серебра, но это только в случае, если спектры обеих компонент центра не перекрываются.

Центры возбуждения САСЛ не элементарны. В их состав входят одна или несколько молекул Кр, а также адсорбированный атом (малоатомный кластер) серебра, которые слабо связаны друг с другом.

Таким образом, на широком круге объектов было показано, что двухквантовое возбуждение САСЛ при низких плотностях (10^{-4} - 10^{-3} Вт/см²) реализуется последовательно с участием нескольких компонентов центра возбуждения. Двухквантовое возбуждение САСЛ обеспечивается преимущественно за счет существования в запрещенной зоне кристалла глубоких электронных состояний, время жизни электронов на которых достигает 0.1-10 с. Эти уровни обусловлены адсорбированными малоатомными кластерами серебра. Красители выступают в качестве сенсibilизаторов оптических переходов “валентная зона – глубокий уровень” и “глубокий уровень – зона проводимости”. В одном случае возможна сенсibilизация (путем переноса энергии электронного возбуждения) обоих переходов одной (переходы с вероятностью μ и μ_1 , рис. 13) или несколькими (переходы с вероятностью μ и μ_2 , рис. 13) молекулами Кр, расположенными на расстояниях порядка радиуса Ферстера к примесному центру. В этом случае спектры возбуждения САСЛ и

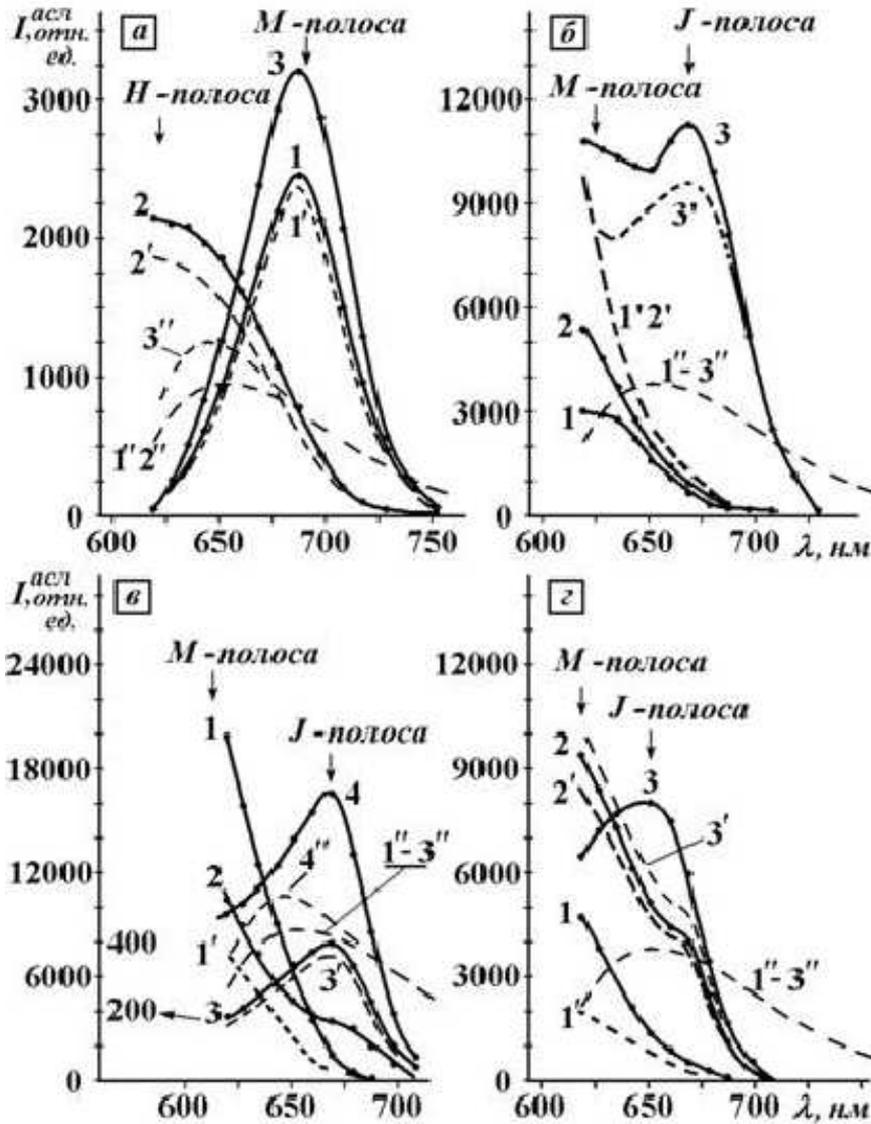


Рис. 12. Спектры возбуждения САСЛ, измеренные при 77 К для: а) МК $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05} + \text{Kp1}$ (10^{-5} м.д.) – 1; МК $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05} + \text{Kp1}$ (10^{-3} м.д.) – 2; МК $\text{AgCl} + \text{Kp1}$ (10^{-5} м.д.) + AgNO_3 (10^{-6} м.д.) – 3. б) МК $\text{AgCl} + \text{Kp2}$ (10^{-5} м.д.) – 1; МК $\text{AgCl} + \text{Kp2}$ (10^{-4} м.д.) – 2; МК $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05} + \text{Kp2}$ ($3 \cdot 10^{-4}$ м.д.) – 3. в) МК $\text{AgCl} + \text{Kp4}$ (10^{-5} м.д.) – 1; МК $\text{AgCl} + \text{Kp4}$ (10^{-4} м.д.) – 2; МК $\text{AgCl} + \text{Kp4}$ (10^{-3} м.д.) – 3; МК $\text{AgCl} + \text{Kp4}$ (10^{-3} м.д.) + УФ засветка (10 сек.) – 4. з) МК $\text{AgCl} + \text{Kp5}$ (10^{-5} м.д.) – 1; МК $\text{AgCl} + \text{Kp5}$ (10^{-4} м.д.) – 2; МК $\text{AgCl} + \text{Kp5}$ (10^{-3} м.д.) – 3. Кривыми 1', 2', 3' даны спектры поглощения адсорбированных молекул Кр, кривыми 1'', 2'', 3'', 4'' – спектры стимуляции ФСВЛ в концентрациях, соответствующих кривым возбуждения САСЛ под теми же номерами

поглощения адсорбированных Кр будут совпадать и повторять закономерность, обнаруженную в работах [109, 110]. Если происходит сенсibilизация только одного перехода в Кр (переходы с вероятностью μ) (рис. 13), спектры возбуждения САСЛ могут отличаться от спектров поглощения.

Следует отметить, что в нанокристаллах AgCl и AgCl(I) , обладающих САСЛ, при сравнительно низких световых потоках обнаруживают нелинейные эффекты, такие как формирование динамических линз и ограничение мощности падающего на образец светового потока. Это происходит

вследствие распределения при возбуждении неравновесных носителей заряда по локализованным состояниям особым образом, что приводит к динамическому изменению показателя преломления образца [124].

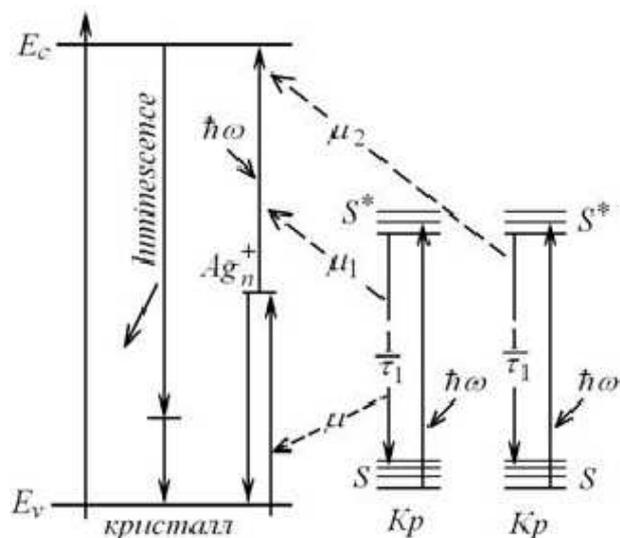


Рис. 13. Модели двухквантового возбуждения САСЛ

указанных КТ (со средним диаметром от 2.0 нм до 4.7 нм) с молекулами метиленового голубого и J-агрегатами Кр4. Были выявлены спектроскопические проявления формирования гибридных ассоциатов квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого. Кроме того, обнаружено увеличение интенсивности люминесценции молекул метиленового голубого в присутствии квантовых точек CdS по сравнению со случаем их отсутствия при одинаковом возбуждении излучением с длиной волны 380 нм. Была предложена и модель такого увеличения интенсивности, основанная на переносе энергии электронного возбуждения от центров люминесценции квантовых точек CdS к молекулам метиленового голубого.

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ И КРИСТАЛЛОВ

Не оставили без внимания сотрудники кафедры и современные проблемы наноплазмоники. Обнаруженные ещё в шестидесятых годах и описанные в первом разделе данной статьи резонансы в спектре ослабления малых металлических частиц после работы Парселла [127] стали предметом многих исследований. Выяснилось, что непосредственная близость каких-либо квантовых систем (атомы, молекулы) к наночастицам (НЧ) серебра и золота при совпадении частот оптических переходов с максимумом их полосы ослабления приводит к резкому изменению вероятности спонтанных переходов [128]. По мере сближения излучающих атомов и молекул с НЧ вероятность перехода из возбуждённого состояния, начиная с расстояний порядка размера этой частицы, увеличивается [129]. Интенсивность люминесценции молекул на расстояниях меньше 2 нм резко падает до нуля.

Несмотря на то, что рассматриваемый вопрос достиг достаточно глубокого понимания на

Несколько позже для МК ZnCdS низкопроговое возбуждение САСЛ наблюдалось и при создании на их поверхности нанокристаллов CdO в результате отжига образцов в атмосфере кислорода [122, 123]. Механизм возбуждения САСЛ в таких системах может быть иным и в настоящее время он подробно исследуется [123].

Полученный опыт в исследованиях фотофизических процессов в кристаллах с поверхностью, наноструктурированной молекулами и кластерами, открыл возможности для подробного изучения фотоники коллоидных квантовых точек и их ассоциатов с молекулами (J-агрегатами) красителей. Такие исследования ведутся на кафедре в последние три года. К настоящему времени разработаны оригинальные методики приготовления в желатине коллоидных квантовых точек CdS Ag_2S , ZnCdS [107, 125, 126]. Были исследованы люминесцентные свойства диспергированных в желатину смесей

уровне отдельных молекул, оставались нерешённые проблемы для неоднородных сред, содержащих как молекулы, так и НЧ. В этом случае атомы и молекулы могут быть на разных расстояниях от НЧ, а эффекты реабсорбции, экранировки и рассеяния света значительно маскируют изменение вероятностей переходов исследуемых систем. В определённых условиях, например, в пространстве между частицами [130] в неоднородных средах, это может привести к значительной концентрации поля. Другими словами, поведение неоднородных сред, содержащих молекулы и НЧ, требует специальных исследований. Вот эту задачу решила аспирантка кафедры Т.И. Суворова. Она получила усиление интенсивности люминесценции молекул некоторых органических красителей в случае наличия резонанса их оптических переходов с плазменными колебаниями в серебряных НЧ и при строгом контроле условий эксперимента [131, 132]. Также были учтены эффекты реабсорбции и экранировки [133]. Было обнаружено существование оптимальных условий, заключающихся в использовании для каждого размера наночастиц серебра с диаметрами, превышающими $40 \div 50$ нм, определённых концентраций, при которых коэффициент усиления достигает значений, равных $2 \div 3$, даже без учёта эффектов экранировки и реабсорбции. Этим была показана принципиальная возможность создания протяжённых неоднородных сред, усиливающих люминесценцию молекул. Такие среды могут быть применены как источники люминесцентного излучения, для фотохимического катализа при повышенной фотостабильности адсорбированных молекул, а также для активного усиления излучения.

Резонанс с плазменными колебаниями в металлических НЧ может возникать, вообще говоря, у любой квантовой системы и влиять на её свойства. Однако вопрос о возможности изменения вероятностей рекомбинационных переходов в кристаллах пока даже не ставился в научной литературе. Исследование указанного влияния НЧ особенно важно для микрокристаллов кристаллофосфоров, так как в этом случае их размер оказывается порядка тех расстояний, на которых сильнее всего это влияние проявляется. Изучением этого вопроса занялись молодые сотрудники кафедры при активном участии аспирантки Нгуен Тхи Ким Чунг. Ими было изучено усиление люминесценции микрокристаллов AgCl(I) , находящихся в контакте с серебряными НЧ, при антистоксовом возбуждении (АСЛ) [134]. Галогениды серебра под влиянием ультрафиолетового излучения разлагаются с выделением коллоидных частиц серебра [96, 97]. При этом частицы серебра оказываются в прямом контакте с остальной частью кристалла. Исследование было проведено в двух вариантах: после сенсибилизации или продуктами фотохимического процесса, или красителем метиленовым голубым (МГ). Полученные результаты представлены на рис. 14. Наличие НЧ серебра размером $50 - 60$ нм в отсутствие молекул МГ приводит к возрастанию кривой возбуждения АСЛ, а следовательно, к увеличению её интенсивности (рис. 14, кривая 3). Максимум возбуждения в этом случае

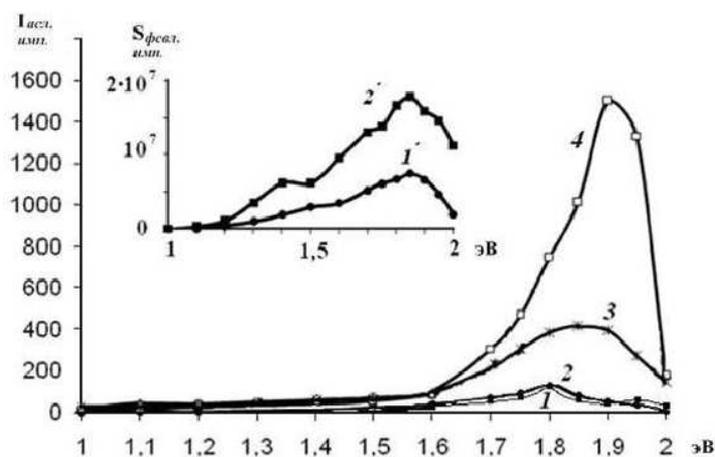


Рис. 14. Спектры возбуждения антистоксовой люминесценции эмульсии микрокристаллов AgCl(I) : 1 – необработанная, 2 – с адсорбированными на поверхности микрокристаллов молекулами метиленового голубого, 3 – облучённая, 4 – облучённая, а затем обработанная раствором метиленового голубого. На врезке – спектры светосуммы фотостимулированной вспышки люминесценции до (кривая 1) и после (кривая 2) облучения

расположен при 1,85 эВ и соответствует максимуму кривой примесных состояний, возникающих при таком облучении (кривая 2 врезки). Появление АСЛ в этом случае хорошо известно [135]. Однако следует обратить внимание на то обстоятельство, что максимум кривой 3 выше максимума кривой 1 почти в 4 раза, а число примесных состояний в области 1,85 эВ после облучения возрастает только в два раза. Это позволяет предположить, что наблюдаемое увеличение интенсивности АСЛ для облучённых эмульсий чистых микрокристаллов является результатом влияния серебряных наночастиц на вероятность рекомбинационного перехода.

Кривая 2 этого рисунка - спектр возбуждения АСЛ эмульсий МК AgCl(I) с адсорбированными молекулами МГ в отсутствии НЧ. Видно, что незначительно отличается от кривой возбуждения с участием только примесных центров, которые всегда присутствуют в исследуемых микрокристаллах [115]. Однако спектр возбуждения АСЛ исследуемых микрокристаллов, сначала облучённых до образования серебряных наночастиц, а потом обработанных раствором МГ, имеет резко увеличенный максимум (кривая 4). Он превышает максимумы кривых 1 и 2 этого рисунка более чем на порядок величины. Это также указывает на усиливающее влияние металлических НЧ на рекомбинационное свечение кристаллов.

Таким образом, этими работами было доказано, что влияние металлических частиц распространяется и на рекомбинационную люминесценцию, причём наблюдаемое усиление интенсивности люминесценции может быть значительным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из проведенного обзора, сотрудники кафедры в своих исследованиях затронули широкий круг вопросов. Это определялось тем, что научная фотография, которой было посвящено большинство работ, является фокусом многих разделов физики и химии кристаллов с ионно-ковалентной связью. Путь, проделанный кафедрой от научной фотографии к физике наночастиц, вполне естественен, так как фотографический процесс, который развивался в течение более 170 лет, определяется свойствами наночастиц и, по сути, является примером нанотехнологии.

В данной статье описана только часть научных работ кафедры Оптики и спектроскопии, выполненных за последние пятьдесят лет. В это описание не вошли работы доц. Е. Н. Ивановой по атомной и молекулярной спектроскопии. Остались без упоминания великолепные работы по измерению вероятностей атомных переходов, проведённых ст. преподавателем Н.Н. Кирсановой. Также не был затронут громадный цикл работ доц. Р.П. Воробьёвой и Т.А. Олейниковой по свойствам органических молекул и доц. С.М. Языковой по теории двухатомных молекул. Не было сказано и о работах, которые не лежат в основном русле рассмотренных исследований, например, по срыву поверхностных волн с металлических пластин (канд. физ.-мат наук В.Б. Зон, доц. Д.А. Минаков,). Не были представлены работы кафедры, выполненные по заказу воронежских заводов и оборонной промышленности. В этих исследованиях участвовали все сотрудники кафедры, инженеры, лаборанты, аспиранты и студенты. Авторы всем выражают им свою признательность, благодарят за интерес к решаемым научным и практическим проблемам и веру в осуществимость поставленных задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Памяти Марии Афанасьевны Левитской / Физик. 1883–1963 // УФН. — 1968. — Т. 95, Вып. 2. — С. 389.
- [2] Чибисов Константин Владимирович / В кн.: Большая Советская Энциклопедия. 2-е изд. Гл. ред. Б. А. Введенский. - М.: “Большая Советская Энциклопедия” — 1957. — Т. 47. — С. 359.
- [3] Алфимов М. В. Памяти Константина Владимировича Чибисова / М. В. Алфимов // Журн. науч. и прикл. фотографии. — 1998. — Т. 43, № 4. — С. 3–7.

- [4] *Mott H.* Электронные процессы в ионных кристаллах / Н. Мотт, Р. Герни. — М.: Изд. иностранной лит. — 1950. — 304с.
- [5] *Пуццейко Е.К.* Фотоэлектрические и оптические свойства кристаллов галоидного серебра / Е.К. Пуццейко, П.В. Мейкляр // ЖЭТФ. — 1951. — Т. 21, № 2. — С. 341–349.
- [6] *Гренишин С.Г.* Спектры поглощения кристаллов бромистого серебра / С.Г.Гренишин, А.А. Солодовников // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1957. — Т. 2, № 4. — С. 243–252.
- [7] *Мейкляр П.В.* О длинноволновом крае собственного поглощения кристаллов бромистого серебра / П.В. Мейкляр, Р.С. Шиманский // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1957. — Т. 2, № 4. — С. 253–259.
- [8] *Миз К.* Теория фотографического процесса. — М.: Гостехиздат. — 1949. — 864с.
- [9] *Митчелл Дж. У.* Фотографическая чувствительность / Дж. У. Мичелл // УФН. — 1959. — Т. 67, Вып. 2. — С. 293–337.
- [10] *Буймистров В.И.* Континуальная модель F-центра в AgBr / В.И. Буймистров // ФТТ. — 1963. — Т. 5, № 11. — С.3264–3272.
- [11] *Brandt R.C.* Induced infrared absorption due to bound char e in silver halides / R.C. Brandt, F.C. Brown // Phys. Rev. — 1969. — V. 181, № 3. — P. 1241–1250.
- [12] *Smakula A.* Uber die Absorption dunner Cu-, Ag- und Au- Schichten im sichtbaren und ultravioletten Gebiet / A. Smakula // Z. f. Phys. — 1933. — В. 86, № 3–4. — S. 185–194.
- [13] *Кириллов Е.А.* Тонкая структура в спектре поглощения фотохимически окрашенного галоидного серебра. — М.: Изд. АН СССР, 1954. — 80 с.
- [14] *Розенберг Г.В.* Оптика тонкослойных покрытий. — М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., — 1958. — 570с.
- [15] *Шифрин К.С.* Рассеяние света в мутной среде. — М.: Гос. изд. техн.-теор. лит., 1951. — 288с.
- [16] *Чибисов К.В.* Основные проблемы химии фотографических эмульсий. — М.: Изд. МГУ, — 1962. — 122 с.
- [17] *Moser F.* Absorption spectrum of photochemical colored silver halides / F. Moser // J. Opt. Soc. Amer. — 1961. — V. 51, № 6. — P. 603–608.
- [18] *Searle R. V. G.* Some observations relating to the measurement of fine structure in the absorption spectrum of silver halide / R.V.G. Searle // J. Photogr. Sci. — 1964. — V. 12, № 3. — P. 168–173.
- [19] *Hoeschen D.* Interferenzen in photographischen Schichten / D. Hoeschen, G. Vieth // Z. Naturforsch. — 1970. — В. 25a, № 7. — S. 1158–1159.
- [20] *Латышев А.Н.* Некоторые вопросы получения слоёв серебра с тонкой структурой в спектре поглощения / А.Н. Латышев // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1963. — Т. 8, № 6. — С. 454–459.
- [21] *Латышев А.Н.* Влияние старения серебряных слоёв на тонкую структуру спектров поглощения / А.Н. Латышев // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1964. — Т. 9, № 1. — С. 18–20.
- [22] *Латышев А.Н.* К вопросу о фотохимическом разрушении центров, ответственных за тонкую структуру в примесном спектре поглощения галогенида серебра / А.Н. Латышев // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1964. — Т. 9, № 4. — С. 263–266.
- [23] *Нечаева Т.А.* Спектры ослабления света коллоидными частицами серебра и золота малых размеров / Т.А. Нечаева, А.Н. Латышев, И.Ф. Гончарова // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1964. — Т. 9, № 3. — С. 203–205.
- [24] *Латышев А.Н.* Ослабление света поглощающими частицами с малой действительной частью показателя преломления / А.Н. Латышев, А.С. Сивков, Н.В. Тесёлкина // Опт. и спектр. — 1968. — Т. 25, вып. 4. — С. 565–567.

- [25] *Латышев А.Н.* К вопросу о природе полос тонкой структуры в примесном спектре поглощения галогенида серебра и других объектов / А.Н. Латышев, Т.А. Нечаева, Г.Д. Найденко // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1969. — Т. 14, № 3. — С. 181–183.
- [26] *Латышев А.Н.* О структуре коллоидной полосы в спектре поглощения галогенидов серебра / А.Н. Латышев, Т.А. Нечаева, Л.Л. Орехова // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1970. — Т. 15, № 1. — С. 68–69.
- [27] *Латышева С.Н.* О структуре коллоидной полосы спектра ослабления света серебряными частицами / С.Н. Латышева, А.Н. Латышев, Л.Л. Орехова // Опт. и спектр. — 1971. — Т. 30, вып. 3. — С. 524–527.
- [28] *Латышева С.Н.* Ослабление света сферическими частицами с комплексным показателем преломления / С.Н. Латышева, А.Н. Латышев // Атмосферная оптика. — М.: Наука. — 1974. — С. 202–206.
- [29] *Борзяк П.Г.* Электронные процессы в островковых металлических плёнках / П.Г. Борзяк, Ю.А. Кулюпин. — Киев: Наук. думка. — 1980. — 240с.
- [30] *Schulze W.* The preparation of silver molecules Ag_n ($n < 10$) in Kr matrices and their ultraviolet – visible absorption spectra / W. Schulze, H.U. Becker, H. Abe // Chem. Phys. — 1978. — V. 35, No. 1–2. — P. 177–186.
- [31] *Журавлёв В.К.* Расчёт положения максимумов тонкой структуры Кириллова / В.К. Журавлёв // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1968. — Т. 13, № 4. — С. 304–307.
- [32] *Латышев А.Н.* К теории тонкой структуры спектров поглощения фотохимически окрашенного галогенида серебра / А.Н. Латышев, М.И. Молоцкий // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1969. — Т. 14, № 4. — С. 264–267.
- [33] *Адамян В.М.* Теория осцилляционного эффекта в спектрах поглощения квазиметаллических центров в ионных кристаллах / В.М. Адамян, А.Е. Глауберман // ФТТ. — 1969. — Т. 11, № 7. — С. 1910–1919.
- [34] *Латышев А.Н.* Спектральные свойства мелких серебряных частиц / А.Н. Латышев, М.И. Молоцкий // В кн.: Природа фотографической чувствительности: Тр. Межд. конгресса по фотогр. науке. — Москва. — 1970. — С. 147–150.
- [35] *Ван де Хюлст Г.* Рассеяние света малыми частицами. — М.: Изд. ин. лит., 1961. — 536с.
- [36] *Born, M.* Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light / M. Born, E. Wolf. — Oxford, Pergamon Press, 1964. — 808p.
- [37] *Борен К.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен. — М.: Мир. 1986. — 660 с.
- [38] *Mie G.* Beiträgen zur Optik trüber Medien speziell kolloidaler Metallosungen / G. Mie // Ann. Phys. — 1908. — V. 25. — S. 377–445.
- [39] *Климов В.В.* Наноплазмоника. — М.: Физматлит, 2009. — 480с.
- [40] *Савостьянова М.В.* О природе окрашенной каменной соли / М.В. Савостьянова // Изв. физ.-мат. Института им. В.А. Стеклова. — 1930. — Т. 3. — С. 169–188.
- [41] *Hilsch R.* Zur Photochemie der Alkali – und Silberhalogenidkristalle / R. Hilsch, R.W. Pohl // Z. Phys. — 1930. — V. 64, № 7–8. — S. 606–622.
- [42] *Ruppin R.* Optical phonons of small crystals / R. Ruppin, R. Englman // Rep. Prog. Phys. — 1970. — V. 33. — P. 149–196.
- [43] *Kreibig U.* Optical properties of metal clusters / U. Kreibig, M. Vollmer. — Berlin: Springer. — 1995. — 532p.
- [44] *Пайнс Д.* Элементарные возбуждения в твёрдых телах. — М.: Мир. — 1965. — 382с.
- [45] Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред / под ред. В.М. Аграновича, Д.Л. Миллса. — М.: Наука. — 1985. — 525с.

- [46] *Молоцкий М.И.* К устойчивости агрегатов F-центров в бромиде серебра / М.И. Молоцкий, А.Н. Латышев // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1969. — Т. 15, № 5. — С. 380–382.
- [47] *Molotskii M. I.* Silver atoms in the vicinity of dislocations in a silver halide / М.И. Molotskii, А.Н. Latyshev, К.В. Chibisov // J. Photogr. Sci. — 1972. — V. 20, № 5. — P. 201–204.
- [48] *Молоцкий М.И.* Квазимолекулярная модель атомов, адсорбированных на поверхности ионного кристалла / М.И. Молоцкий, А.Н. Латышев, К.В. Чибисов // Докл. АН СССР. — 1970. — Т. 190, № 2. — С. 383–386.
- [49] *Baetzold R.C.* Molecular orbital description of the metal-semiconductor interface of Ag – AgBr / R.C. Baetzold // J. Solid St. Chem. — 1973. — V. 6, № 2. — P. 352–364.
- [50] *Baetzold R.C.* Properties of silver clusters on AgBr surface sites / R.C. Baetzold // Photogr. Sci. Eng. — 1975. — V. 19, № 1. — P. 11–16.
- [51] *Фок М.В.* Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. — М.: Наука, 1964. — 283с.
- [52] *Мейкляр П.В.* Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. — М.: Наука, 1972. — 400с.
- [53] *Кушнир М.А.* Люминесценция кристаллов хлорида серебра, засвеченных при низких температурах / М.А. Кушнир, А.Н. Латышев, Я.А. Угай // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1977. — Т. 22, № 5. — С. 380–382.
- [54] *Latyshev A.N.* The luminescence of silver chloride / А.Н. Latyshev, М.А. Kushnir, L.B. Antacanova // Photogr. Sci. Eng. — 1979. — V. 23, № 6. — P. 338–340.
- [55] *Латышев А.Н.* Усталость люминесценции кристаллов хлористого серебра / А.Н. Латышев, В.В. Бокарев, Т.В. Волошина, М.А. Кушнир, В.Н. Расхожев, Л.Б. Антаканова // Ж. прикл. спектр. — 1982. — Т. 37, № 4. — С. 580–586.
- [56] *Клюев В.Г.* Исследование усталости люминесценции AgCl при низких температурах / В.Г. Клюев, М.А. Кушнир, А.Н. Латышев, Т.В. Волошина // Ж. прикл. спектр. — 1984. — Т. 41, № 3. — С. 425–429.
- [57] *Латышев А.Н.* Адсорбция атомно-молекулярных частиц и фотографический процесс / А.Н. Латышев // Журн. науч. и прикл. фотографии. — 2001. — Т. 46, № 5. — С. 3–12.
- [58] *Latyshev A.N.* Photostimulated instability of adsorbed clusters and the initial stage of the photographic process in silver halide grains / А.Н. Latyshev // J. Inform. Record. — 1996. — V. 22. — P. 339–345.
- [59] *Klyuev V.G.* Identical Properties of the Surface Process Proceeding under UV-Radiation for AgHal, ZnS and CdS / V.G. Klyuev, А.Н. Latyshev // J. Inform. Record. — 1996. — V. 23. — P. 295–300.
- [60] *Латышев А.Н.* Развитие идей К.В. Чибисова в Воронежском государственном университете / А.Н. Латышев // Журн. науч. и прикл. фотографии. — 1998. — Т. 43, № 4. — С. 11–22.
- [61] *Meyer R.* Formierung der Kornoberfläche einer Photographischen Emulsion während der ersten Reifung / In: Sienty Photography // Oxford. — 1962. — S. 103–109.
- [62] *Mumaw C.T.* Luminescence effects of iodide addition to silver bromide emulsions / С.Т. Mumaw // Photogr. Sci. Eng. — 1970. — V. 14, № 4. — P. 262–268.
- [63] *Латышев А.Н.* Механизм начальной стадии поверхностного фотохимического процесса микрокристаллов малочувствительных фотографических слоев / А.Н. Латышев, К.В. Чибисов // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1983. — Т. 28, № 3. — С. 209–212.
- [64] *Латышев А. Н.* Оптические и электронные свойства серебряных центров и их роль в начальной стадии фотохимического процесса в галогенидах серебра: автореф. дис... докт. физ.-мат. наук. — Воронеж, 1983. — 26 с.

- [65] *Латышев А.Н.* Вспышка люминесценции центров скрытого изображения хлорсеребряной фотографической эмульсии / А.Н. Латышев, М.А. Кушнир, В.В. Бокарев // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1981. — Т. 26, № 5. — С. 379–381.
- [66] *Латышев А.Н.* Спектры фотостимуляции вспышки люминесценции хлорида серебра / А.Н. Латышев, М.А. Кушнир, В.В. Бокарев // Опт. и спектр. — 1982. — Т. 53, № 2. — С. 363–366.
- [67] *Белоус В.М.* О влиянии инфракрасного света на люминесценцию хлористого серебра / В.М. Белоус, Н.Г. Дьяченко // Опт. и спектр. — 1961. — Т. 10, № 5. — С. 649–652.
- [68] *Белоус В.М.* Об эффекте перераспределения электронов по уровню локализации у серебряно галоидных фосфоров и высвечивающем действии возбуждающего света / В.М. Белоус // Опт. и спектр. — 1961. — Т. 11, № 3. — С. 431–433.
- [69] *Белоус В.М.* О природе уровней захвата электронов в кристаллах хлористого серебра / В.М. Белоус // Опт. и спектр. — 1962. — Т. 13, № 6. — С. 852–854.
- [70] *Белоус В.М.* О кинетике затухания вспышки люминесценции хлористого серебра / В.М. Белоус // Укр. физ. журнал. — 1963. — Т. 8, № 12. — С. 1345–1351.
- [71] *Садыкова А.А.* Вспышка люминесценции галогенидов серебра под действием инфракрасного излучения / А.А. Садыкова, Л.Н. Ицкович, П.В. Мейкляр // Опт. и спектр. — 1971. — Т. 30, № 1. — С. 103–105.
- [72] *Кушнир М.А.* Образование глубоких электронных ловушек при адсорбции серебра на поверхность хлоросеребряных кристаллов / М.А. Кушнир, А.Н. Латышев, К.В. Чибисов, М.А. Ефимова // Докл. АН СССР. 1982. — Т. 263, № 2. — С. 364–366.
- [73] *Латышев А.Н.* Окисление поверхностных центров локализации электронов хлоросеребряных микрокристаллов / А.Н. Латышев, Т.В. Волошина, М.А. Кушнир, Н.Б. Чопорова // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1982. — Т. 27, № 6. — С. 445–446.
- [74] *Латышев А.Н.* Фотостимулированное преобразование поверхности ионно-ковалентных кристаллов / А.Н. Латышев // Конденсированные среды и межфазные границы. — 1999. — Т. 1, № 1. — С. 80–86.
- [75] *Латышев А.Н.* Некоторые аспекты развития представлений о примесных серебряных центрах в галогенидах серебра и их роли в начальной стадии фотографического процесса / А.Н. Латышев // Актуальные проблемы фото- и радиационной физико-химии твердых кристаллических неорганических веществ (Научные обзоры). — Под ред. Ю.А. Захарова // Кемерово: Кузбассвузиздат, 2004. — С. 179–204.
- [76] *Овчинников О.В.* Оптические свойства адсорбированных металлических и металлоорганических нанокластеров и фотостимулированные процессы с их участием // Автореф. дис... докт. физ. мат. наук. — Воронеж. — 2009. — 40с.
- [77] *Клюев В.Г.* Фотостимулированное образование кластеров серебра на поверхности микрокристаллов сульфида кадмия / В.Г. Клюев, М.А. Кушнир, А.Н. Латышев, А.В. Марков // Ж. прикл. спектр. — 1990. — Т. 52, № 3. — С. 503–506.
- [78] *Клюев В.Г.* Стационарная и фотостимулированная люминесценция ионно-ковалентных кристаллов с адсорбированными малоатомными кластерами серебра и меди / В.Г. Клюев, А.Н. Латышев, Т.В. Волошина, М.А. Кушнир, Л.Я. Малая, А.В. Марков // Ж. прикл. спектр. — 1991. — Т. 55, № 5. — С. 763–767.
- [79] *Латышев А.Н.* Термические свойства атомов серебра, адсорбированных на микрокристаллах хлористого серебра / А.Н. Латышев, В.Г. Клюев, А.И. Кустов, О.В. Овчинников // Журн. науч. и прикл. фотографии. — 1999. — Т. 44, № 6. — С. 22–25.
- [80] *Латышев А.Н.* Термическая десорбция адсорбированных атомов серебра с поверхности поли- и монокристаллов AgCl / А.Н. Латышев, В.Г. Клюев, А.И. Кустов, О.В. Овчинников, С.С. Охотников, О.В. Лосев // Поверхность. — 2001. — № 11. — С. 76–81.
- [81] *Латышев А.Н.* Свойства атома серебра, адсорбированного на поверхности монокристалла

хлористого серебра / А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, В.В. Крячко, В.Г. Клюев, С.С. Охотников // Журн. науч. и прикл. фотографии. — 2003. — Т. 48, № 4. — С. 25–30.

[82] *Латышев А.Н.* Спектры поглощения атомов металлов, адсорбированных на поверхности монокристалла / А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, С.С. Охотников // Ж. прикл. спектр. — 2003. — Т. 70, № 6. — С. 721–724.

[83] *Латышев А.Н.* Метод определения спектров ионизации монодисперсных адсорбированных на поверхности ионно-ковалентных кристаллов кластеров благородных металлов / А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, С.С. Охотников, М.С. Смирнов, В.Г. Клюев // ПТЭ. — 2004. — № 6. С. 119–124.

[84] *Латышев А.Н.* Энергетические состояния адсорбированных частиц золота атомно-молекулярной дисперсности / А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Д.А. Минаков // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2005. — Т. 7, № 1. — С. 52–54.

[85] *Латышев А.Н.* Спектры фотоионизации адсорбированных на поверхности монокристалла ZnS атомов серебра / А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, Д.А. Минаков, М.С. Смирнов // Ж. прикл. спектр. — 2006. — Т. 73, № 3. — С. 335–338.

[86] *Овчинников О.В.* Спектры фотоионизации адсорбированных на поверхности монокристалла ZnS димеров серебра / О.В. Овчинников, Д.А. Минаков, М.С. Смирнов, П.В. Новиков, А.Н. Латышев // Ж. прикл. спектр. — 2007. — Т. 74, № 4. — С. 545–547.

[87] *Латышев А.Н.* Фотостимулированное формирование малоатомных кластеров серебра заданной дисперсности на поверхности монокристаллов AgCl и ZnS / А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, Д.А. Минаков, М.С. Смирнов, П.В. Новиков // Российские нанотехнологии. — 2007. — Т. 2, № 11–12. — С. 75–77.

[88] *Латышев А.Н.* Спектрально-контролируемая поатомная фотосборка кластеров серебра на поверхности ионно-ковалентных кристаллов / А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Д.И. Стаселько, П.В. Новиков, Д.А. Минаков // Опт. и спектр. — 2010. — Т. 109, № 5. — С. 779–789.

[89] *Latyshev A.N.* Energy characteristics of silver atom adsorbed on surface of a silver chloride single crystal / A.N. Latyshev, O.V. Ovchinnikov, V.G. Klyuev, V.V. Kryachko // Eurasian Physical Technical Journal. — 2005. — V. 2, № 1(3). — P. 6–14.

[90] *Латышев А.Н.* Фотостимулированная вспышка и механизм люминесценции в галогенидах серебра / А.Н. Латышев, В.Г. Клюев, А.И. Кустов, М.А. Ефимова // Журн. науч. и прикл. фотографии. — 2001. — Т. 46, № 5. — С. 13–16.

[91] *Кронгауз В.Г.* Фотостимулированная люминесценция кристаллофосфоров / В.Г. Кронгауз, И.А. Парфианович // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1973. — Т. 37, № 4. — С. 725–731.

[92] *Ovchinnikov O.V.* Luminescence mechanisms of silver halide crystals at 77K / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, A.N. Latyshev, V.G. Klyuev, P.V. Novikov, M.A. Efimova // Luminescence: Journal of biolog. and chem. Luminescence. — 2010. — V. 25, № 3. — P. 277–278.

[93] *Латышев А.Н.* Механизм рекомбинации неравновесных носителей заряда, локализованных на глубоких ловушках в хлористом серебре / А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Ю.В. Герасименко, В.Г. Клюев // Ж. прикл. спектр. — 2005. — Т. 72, № 2. — С. 213–217.

[94] *Нгуен Тхи Тхи Ким Чунг* Метод высвечивания светосуммы для исследования глубоких электронных состояний в кристаллах / Нгуен Тхи Тхи Чунг, А.Н. Латышев, Е.А. Егорушина, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, М.А. Ефимова // Вестник ВГУ. сер. Физ. Мат. — 2011. — № 1. — С. 184–190.

[95] *Латышев А.Н.* Особенности переноса заряда при взаимодействии молекул сенсбилизаторов с кристаллами AgCl(I) / А.Н. Латышев, Нгуен Тхи Ким Чунг, Т.И. Суворова, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов // Ж. прикл. спектр. — 2011. — Т. 78, № 3. — С. 481–484.

[96] *Шапиро Б.И.* Теоретические начала фотографического процесса. — М.: Эдиториал УРСС, 2000. — 288с.

- [97] Джеймс Т. Теория фотографического процесса. — Л.: Химия. Ленинградское отделение, 1980. — 672с.
- [98] Чибисов К.В. Химия фотографических эмульсий. — М.: Наука. — 1975. — 344с.
- [99] Латышев А.Н. Проблема процесса концентрирования и фотостимулированная нестабильность адсорбированных Ag_2S и других кластеров / А.Н. Латышев, Л.Ю. Леонова // Журн. науч. и прикл. фотографии. — 1995. — Т. 40, № 1. — С. 60–63.
- [100] Латышев А.Н. Химико-физическая модель сернисто-серебряных центров светочувствительности / А.Н. Латышев, Л.Ю. Леонова, Н.И. Саввин // Журн. науч. и прикл. фотографии. — 1995. — Т. 40, № 6. — С. 18–22.
- [101] Латышев А.Н. Фотостимулированный распад сернисто-серебряных центров, адсорбированных на микрокристаллах хлорида серебра / А.Н. Латышев, Л.Ю. Леонова, А.Г. Невежина // Поверхность. — 1998. — № 4. — С. 47–51.
- [102] Латышев А.Н. Отклонение от закона взаимозаместимости при фотостимулированном распаде адсорбированных сернисто-серебряных кластеров / А.Н. Латышев, А.Г. Невежина // Журн. науч. и прикл. фотографии. — 1999. — Т. 44, № 5. — С. 37–42.
- [103] Домашевская Э.П. Сравнительное исследование вспышечных свойств порошков хлористой меди и хлористого серебра / Э.П. Домашевская, М.А. Ефимова, А.Н. Латышев // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1983. — Т. 28, № 4. — С. 300–302.
- [104] Клюев В.Г. Влияние сильных световых потоков на люминесценцию монокристаллов сульфида цинка с микропорами / В.Г. Клюев, М.П. Кулаков, М.А. Кушнир, А.Н. Латышев, Л.Я. Малая, С.З. Шмурак // Ж. прикл. спектр. — 1993. — Т. 59, № 3–4. — С. 93–94.
- [105] Ekimov A.I. Spectra and decay kinetics of radiative of recombination in CdS microcrystals / A.I. Ekimov, I.A. Kudryavtsev, M.G. Ivanov and Al.L. Efros. // J. Luminescence. — 1990. — V. 46. — P. 839–849.
- [106] Кревчик В.Д. Энергетический спектр и оптические свойства комплекса квантовая точка – примесный центр / В.Д. Кревчик, А.В. Левашов // ФТП. — 2002. — Т. 36. В. 2. — С. 216–218.
- [107] Овчинников О.В. Спектральные свойства диспергированных в желатине квантовых точек CdS и их ассоциатов с молекулами красителей // О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, А.Н. Латышев, Т.С. Шатских, Е.Е. Бордюжа, С.А. Солдатенко / Теорет. и эксперим. химия. — 2012. — Т. 48, № 1. — С. 43–48.
- [108] Клюев В.Г. Фотохимическая сенсibilизация антистоксовой люминесценции бромидо-серебряных эмульсий / В.Г. Клюев, М.А. Кушнир, А.Н. Латышев // Журн. науч. и прикл. фотографии. — 2001. — Т. 46, № 5. — С. 49–53.
- [109] Овсянкин В.В. Кооперативная сенсibilизация люминесценции галоидосеребряных солей и спектральная сенсibilизация фотографических эмульсий / В.В. Овсянкин, П.П. Феофилов // Докл. АН СССР. — 1967. — Т. 174, № 4. — С. 787–790.
- [110] Овсянкин В.В. Кооперативная сенсibilизация фотофизических и фотохимических процессов / В.В. Овсянкин, П.П. Феофилов // Молекулярная фотоника. — М.: Наука, 1970. — С. 86–106.
- [111] Акимов И.А. О многофотонном механизме спектральной сенсibilизации / И.А. Акимов, А.В. Шабля // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1968. — Т. 43, № 2. — С. 364–365.
- [112] Meikljar P.V. On the role of two-photon processes in spectral sensitization of photographic layers / P.V. Meikljar // J Imag. Sci. & Techn. — 1995. — V. 39. — P. 113–119.
- [113] Белоус В.М. Люминесцентные исследования электронно-дырочных процессов в галоген-серебряных микрокристаллах с адсорбированными красителями / В.М. Белоус, А.Ю. Ахмеров, С.А. Жуков, О.И. Свиридова // Журн. науч. и прикл. фотографии. — 1998. — Т. 43, № 1. — С. 3–10.

- [114] Садыкова А.А. Антистоксова люминесценция фотослоев / А.А. Садыкова, И.С. Логинова, П.В. Мейкляр // *Опт. и спектр.* — 1983. — Т. 55, № 1. — С. 74–77.
- [115] Иевлев В.М. Фотостимулированное формирование центров антистоксовой люминесценции в ионно-ковалентных кристаллах / В.М. Иевлев, А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.М. Холкина, А.Н. Утехин, А.Б. Евлев // *Доклады РАН.* — 2006. — Т. 409, № 6. — С. 756–758.
- [116] Овчинников О.В. Фотостимулированное формирование центров сенсibilизированной антистоксовой люминесценции в микрокристаллах AgCl(I) / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.Н. Латышев, Д.И. Стаселько // *Опт. и спектр.* — 2007. — Т. 103, № 3. — С. 497–504.
- [117] Овчинников О.В. Антистоксова люминесценция микрокристаллов твердых растворов $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ с адсорбированными молекулами органических красителей / О.В. Овчинников, Р.П. Воробьева, А.Б. Евлев, Н.В. Квашнина, А.Н. Латышев, А.Н. Утехин, С.В. Черных, М.С. Смирнов // *Ж. прикл. спектр.* — 2006. — Т. 73, № 5. — С. 592–596.
- [118] Смирнов М.С. Центры сенсibilизированной антистоксовой люминесценции в кристаллах AgCl / М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, А.Н. Латышев, А.М. Смирнова, П.В. Новиков, М.А. Ефимова // *ФТП.* — 2009. — Т. 43, № 7. — С. 884–889.
- [119] Овчинников О.В. Антистоксова люминесценция твердых растворов $\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ с адсорбированными молекулами органических красителей и малоатомными кластерами серебра / О.В. Овчинников, Е.А. Косякова, М.С. Смирнов, А.Б. Евлев, В.Г. Клюев, А.Н. Латышев, А.Н. Утехин // *Ж. прикл. спектр.* — 2007. — Т. 74, № 5. — С. 617–621.
- [120] Овчинников О.В. Низкопороговое антистоксово преобразование частоты в микрокристаллах твердых растворов состава $\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ с адсорбированными металлорганическими нанокластерами / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.Н. Латышев, Л.Ю. Леонова, Е.А. Косякова, В.Г. Клюев, Е.П. Татьяна // *Квантовая электроника.* — 2010. — Т. 40, № 6. — С. 490–494.
- [121] Klyuev V.G. Up-conversion photoluminescence at $\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ with adsorbed metal-organic complexes / V.G. Klyuev, O.V. Ovchinnikov, P.V. Novikov, L.Yu. Leonova, A.N. Latyshev, E.A. Kosyakova, M.S. Smirnov // *Luminescence: Journal of biolog. and chem. Luminescence.* — 2010. — V. 25, № 3. — P. 275–277.
- [122] Овчинников О.В. Антистоксова люминесценция микрокристаллов твердых растворов $\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$, подвергнутых отжигу в присутствии кислорода / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Е.А. Косякова, А.Н. Латышев, В.Г. Клюев // *ФТП.* — 2009. — Т. 43, № 3. — С. 364–368.
- [123] Smirnov M.S. Low-threshold up-conversion luminescence in $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ with oxidate surface / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, E.A. Kosyakova, A.N. Latyshev, A.F. Klinskikh, E.P. Tat'yanina, P.V. Novikov, Pham Thi Hai Mien // *Physica B: Cond. Mat.* — 2009. — V. 404. — P. 5013–5015.
- [124] Смирнов М.С. Низкопороговое ограничение мощности оптического излучения в кристаллах с антистоксовой люминесценцией / М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, П.В. Новиков, А.Н. Латышев, М.А. Ефимова // *Оптический журнал.* — 2009. — Т. 76, № 11. — С. 68–74.
- [125] Ovchinnikov O.V. Luminescence properties of CdS Quantum dots mixed with J-aggregates of the dye in gelatin // O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, B.I. Shapiro, A.N. Latyshev, A.O. Dedikova, T.S. Shatskikh, Pham Thi Hai Mien / *Journal of Nanoscience Letters.* — 2012. — V. 3, № 3. — P. 1–6.
- [126] Shatskikh T.S. Luminescence of hybride associates of CdS, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, Ag_2S quantum dots with the methylene blue // T.S. Shatskikh, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, B.I. Shapiro, A.N. Latyshev, A.G. Vitukhnovsky, S.A. Ambrozevich / *Luminescence: The J. of Biolog. and Chem. Luminescence.* — 2012. — V. 27. — P. 26–27.
- [127] Purcell E. M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies / E.M. Purcell // *Phys. Rev.* 1946. — V. 69. — P. 681.
- [128] Климов В.В. Спонтанное излучение атома в присутствии нанотел / В.В. Климов, М. Дюкля, В.С. Летохов // *Квантовая электроника.* — 2001. — Т. 37, № 7. — С. 569–586.

[129] *Anger P.* Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence / P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — V. 96(11). — P. 113002 (1–4).

[130] *Зуев В.С.* Поверхностные поляритоны и плазмоны. Спонтанное излучение атома вблизи тела малого радиуса. Препринт ФИАН. М.: — 2006. — 15с.

[131] *Суворова Т.И.* Усиление люминесценции молекул красителей в присутствии серебряных наночастиц / Т.И. Суворова, А.Н. Балбекова, А.Н. Латышев, В.Г. Ключев, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.М. Рыбалко, С.А. Солдатенко // *Конденсированные среды и межфазные границы.* — 2011. — Т. 13, № 4. — С. 484–491.

[132] *Суворова Т.И.* Усиление люминесценции молекул красителей в присутствии серебряных наночастиц / Т.И. Суворова, А.Н. Балбекова, В.Г. Ключев, А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.М. Рыбалко // *Оптический журнал.* — 2012. — Т. 79, № 1. — С. 79–82.

[133] *Владимиров Ю. А.* Физико-химические основы фотобиологических процессов / Ю.А. Владимиров, А.Я. Потапенко. — М: Высшая школа, 1989. — С. 42–47.

[134] *Нгуен Тхи Ким Чунг.* Увеличение антистоксовой сенсibilизированной люминесценции кристаллов AgCl(I) в присутствии серебряных наночастиц / Нгуен Тхи Ким Чунг, Е.А. Егорушина, А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.И. Суворова // *Ж. прикл. спектр.* — 2011. — Т. 78, № 6. — С. 969–972.

[135] *Акимов И.А.* О многофотонном механизме спектральной сенсibilизации / И.А. Акимов, А.В. Шабля // *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии.* — 1968. — Т. 13, № 5. — С. 364–365.

Латышев А.Н., доктор физ.-мат. наук, профессор, профессор кафедры Оптика и спектроскопия ВГУ
E-mail: latyshev@phys.vsu.ru
Тел.: (473)2-208-780

Latyshev A.N., Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Professor of the Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University
E-mail: latyshev@phys.vsu.ru
Tel.: (473)2-208-780

Овчинников О.В., доктор физ.-мат. наук, доцент, зав. кафедрой Оптики и спектроскопии ВГУ
E-mail: opt@phys.vsu.ru
Тел.: (473)2-208-780

Ovchinnikov O.V., Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University
E-mail: opt@phys.vsu.ru
Tel.: (473)2-208-780