

02

Влияние связующего и красителей на механизм туннельной люминесценции микрокристаллов AgBr(I)

© А.В. Тюрин¹, С.А. Жуков^{2,¶}, А.Ю. Ахмеров²¹ ЭПФ Одесского национального университета им. И.И. Мечникова, 65082 Одесса, Украина² НИИ физики Одесского национального университета им. И.И. Мечникова, 65082 Одесса, Украина

¶ e-mail: zhukov@onu.edu.ua

Поступила в редакцию 30.01.2020 г.

В окончательной редакции 30.01.2020 г.

Принята к публикации 15.04.2020 г.

Ранее было установлено, что в эмульсионных микрокристаллах (ЭМК) AgBr(I) (с содержанием серебра, соответствующим рBr 4) центры, ответственные за туннельную рекомбинацию при $T = 77$ К, с максимумом свечения на $\lambda_{\max} \approx 560$ нм при возбуждении светом из области поглощения ЭМК AgBr(I) ($\lambda \approx 450$ нм) в результате температурного „гашения“ подвержены структурному преобразованию в центры, которые при том же возбуждении обеспечивают туннельную рекомбинацию с длиной волны, зависящей от связующего: для ЭМК AgBr(I), полученных в воде — $\lambda_{\max} \approx 720$ нм, в желатине — $\lambda_{\max} \approx 750$ нм. В настоящей работе аналогичные структурные преобразования центров, определяющих туннельную рекомбинацию с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм, в центры со свечением на $\lambda_{\max} \approx 720$ нм реализованы для ЭМК AgBr(I), синтезированных в поливинилово-спирте (ПВС) при увеличении содержания ионов серебра в эмульсии (от рBr 4 до 7). Ответственными за данное преобразование, как следует из полученных результатов, являются подвижные междоузельные ионы серебра Ag_i^+ , которые и преобразуют данные центры туннельной рекомбинации. Влияние связующего на рекомбинационные процессы в ЭМК AgBr(I) проявляется в изменениях кинетики нарастания свечения с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм при возбуждении светом из области поглощения ЭМК AgBr(I) ($\lambda \approx 450$ нм) до стационарного уровня. Для связующего, молекулы которого не взаимодействуют с центрами Ag_{in}^+ , $n = 1, 2$ (вода, ПВС при рBr 4), нарастание свечения с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм происходит монотонно от нуля до максимального стационарного уровня. Для связующего (в нашем случае G — желатина), молекулы которого с центрами Ag_{in}^+ ($n = 1, 2$) образуют комплексы ($Ag_{in}^0 G^+$), кинетика нарастания люминесценции в ЭМК AgBr(I) до стационарного уровня на $\lambda_{\max} \approx 560$ нм при рBr 4 характеризуется наличием „вспышечного разгорания“. Адсорбция на поверхности ЭМК AgBr(I) (в ПВС при рBr 7) красителя проявляется следующим образом: если до введения красителя кинетика нарастания свечения с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм при возбуждении светом из области поглощения ЭМК AgBr(I) ($\lambda \approx 450$ нм) до стационарного уровня обнаруживала „вспышечное разгорание“, то после введения красителя нарастание свечения с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм происходит монотонно от нуля до максимального стационарного уровня. Исследования „вспышки“ люминесценции, стимулируемой инфракрасным (ИК) светом, после прекращения действия возбуждающего света показали, что когда кинетика нарастания свечения с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм до стационарного уровня обнаруживает „вспышечное разгорание“, „вспышка“, стимулируемая ИК светом, на $\lambda \approx 560$ нм не наблюдается. В отсутствие же „вспышечного разгорания“ „вспышка“ на $\lambda \approx 560$ нм наблюдается. Полученные результаты, с нашей точки зрения, свидетельствуют, что „вспышечное разгорание“ обусловлено наличием глубоких центров локализации электронов с малым сечением захвата, а не фотохимической реакцией, стимулируемой возбуждающим светом.

Ключевые слова: микрокристаллы AgBr(I), эмульсии, центры свечения, разгорание люминесценции.

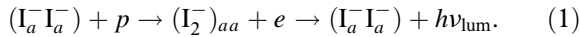
DOI: 10.21883/OS.2020.08.49705.21-20

Введение

Как было установлено в работах [1,2], свечение эмульсионных микрокристаллов $AgBr_{1-x}(I_x)$ ($x = 0.03$) (далее ЭМК AgBr(I)) в различных связующих (вода и желатина) при температуре $T = 77$ К и фотовозбуждении из области собственного поглощения ЭМК AgBr(I) ($\lambda \approx 450$ нм) с максимумом на $\lambda_{\max} \approx 560$ нм обусловлено двумя излучательными рекомбинационными процессами.

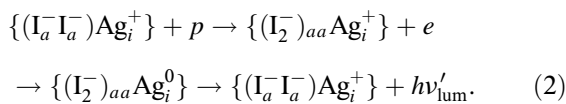
1) Сначала дырка p из валентной зоны ЭМК AgBr(I) захватывается парным йодным центром ($I_a^- I_a^-$) — ионы йода I_a^- расположены в соседних анионных узлах кристаллической решетки AgBr. Предполагается также, что при локализации дырки парным йодным центром возникает молекулярное образование $(I_2^-)_{aa}$, аналогичное V_k -центру в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) [3]. Затем в результате излучательной рекомбинации этой дырки с электроном из зоны проводимости ЭМК AgBr(I) возникает квант люминесценции с энергией $h\nu_{lum}$. Схе-

матически это можно записать следующим образом:

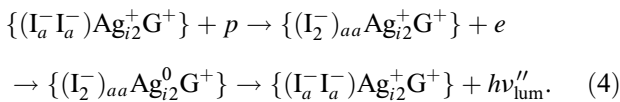
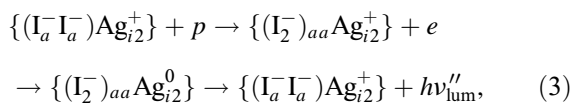


2) Как и в первом случае, дырка p из валентной зоны ЭМК AgBr(I) захватывается парным йодным центром $(I_a^- I_a^-)$. В результате туннельной излучательной рекомбинации этой дырки с электроном, локализованным на серебряном центре с глубиной залегания большей, чем глубины залегания электрона, локализованного на междоузельном ионе серебра Ag_i^+ в объеме ЭМК AgBr(I), возникает квант люминесценции с энергией $h\nu'_{lum}$, близкой к энергии кванта $h\nu_{lum}$ (реакция (1)).

Относительно центра локализации электрона, ответственного за туннельную излучательную рекомбинацию, рассматриваются два варианта: либо это междоузельный ион серебра Ag_i^+ , расположенный на поверхности ЭМК AgBr(I) и взаимодействующий со связующим [1], либо это междоузельный ион серебра Ag_i^+ , расположенный вблизи парного йодного центра $(I_a^- I_a^-)$ и образующий с ним донорно-акцепторный комплекс $\{(I_a^- I_a^-)Ag_i^+\}$ [2]. В последнем случае схему туннельной излучательной рекомбинации можно описать следующим образом:



Процесс температурного тушения люминесценции ЭМК AgBr(I) связан с преобразованием центров туннельной рекомбинации $\{(I_a^- I_a^-)Ag_i^+\}$ в центры молекулярно-кластерной дисперсности $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{in}^+\}$, $n = 2, 3, \dots$. При этом центры $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{in}^+\}$ ($n = 2$) сохраняют способность к туннельной рекомбинации с парными йодными центрами $(I_a^- I_a^-)$ со свечением в зависимости от связующего на $\lambda_{max} \approx 720$ nm (золь) и $\lambda_{max} \approx 750$ nm (желатина-G) в соответствии с реакциями



Постановка задачи

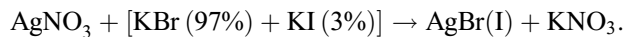
При существовании двух каналов излучательной туннельной рекомбинации в ЭМК AgBr(I) с указанными выше характеристиками естественно ожидать, что их люминесцентные свойства будут зависеть не только от связующего [2], но и от содержания междоузельных ионов серебра Ag_i^+ , а также и от адсорбированных на поверхности ЭМК AgBr(I) при конкретном связующем различных веществ.

Несомненно, выяснение влияния указанных факторов на люминесцентные свойства ЭМК AgBr(I) позволит

уточнить вклад в туннельную излучательную рекомбинацию с максимумом свечения на $\lambda_{max} \approx 560$ и 720 nm каждого из этих центров, а также механизм их структурного преобразования. С этой целью нами проведены спектральные исследования люминесценции ЭМК AgBr(I) (при $T = 77$ K), полученных в водном растворе синтетического связующего поливинилового спирта (ПВС) с различным содержанием междоузельных ионов серебра Ag_i^+ и красителей на поверхности ЭМК AgBr(I) при возбуждении светом не только из области собственного поглощения ЭМК AgBr(I), но и при возбуждении из области поглощения J-агрегатов красителя. Также изучено влияние содержания ионов серебра Ag_i^+ и красителей на поверхности ЭМК AgBr(I) на кинетику нарастания туннельной излучательной рекомбинации при данных возбуждениях и на ее „вспышечные“ свойства при действии инфракрасного (ИК) излучения после выключения возбуждающего света.

Образцы и методы экспериментального исследования

Для исследований использовались образцы ЭМК AgBr(I) кубической огранки, полученные в ПВС методом двухструйной эмульсификации [4] по реакции двойного обмена



Содержание ионов серебра в эмульсии контролировалось измерением рВг иономером ЭВ-74 по отношению к серебряному электроду сравнения, который изготовлен на основе хлорсеребряного электрода типа ЭВА-1МЗ и состоит из корпуса, разделенного перегородкой с электролитическим контактом на две части. Нижняя часть имеет электролитический контакт с эмульсией и заполнена насыщенным раствором KNO_3 . В верхней части, содержащей насыщенный раствор KCl , смонтирована измерительная часть электрода. В готовой эмульсии рВг изменялся путем добавления растворов $AgNO_3$ или KBr .

Контроль огранки и размера синтезированных ЭМК AgBr(I) осуществлялся с помощью электронного микроскопа типа УМВ-100К при наблюдении их угольных реплик, оттененных платиной. Типичная электронно-микроскопическая фотография ЭМК AgBr(I) кубической огранки показана на рис. 1. По нашим данным средний размер ЭМК AgBr(I) в эмульсиях составлял $d \approx 0.05 \mu m$.

Измерения спектров люминесценции ЭМК AgBr(I) и кинетики нарастания интенсивности свечения до стационарного уровня на $\lambda \approx 560$ и 720 nm во времени при $T = 77$ K проводились нами на переменном токе при возбуждении П-образными световыми импульсами с частотой следования 800 Hz по методике и на установке, описанных в [5]. В данном случае регистрируется лишь

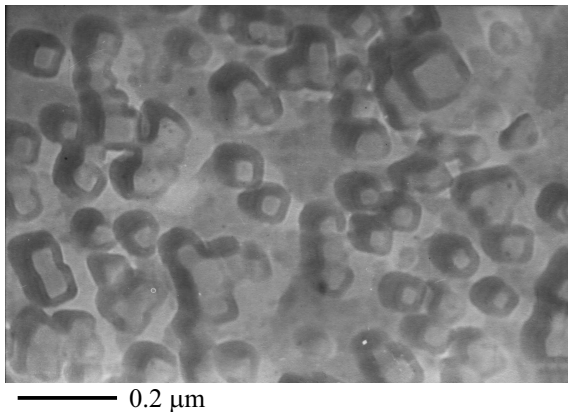


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография угольно-платиновых реплик кубических ЭМК AgBr(I) на ПВС.

фосфоресценция центров свечения с временами релаксации $\tau > 2.0$ ns. Именно эти релаксационные процессы при фотовозбуждении нас и интересуют.

Измерение спектра „вспышки“ свечения ЭМК AgBr(I), стимулируемой ИК светом, осуществлялось следующим образом. Образец возбуждался монохроматическим светом с $\lambda \approx 450$ nm в течение 1 min. Затем через 30 s темнового интервала, послесвечение практически отсутствовало, включалось ИК излучение с длиной волн $\lambda \geq 1000$ nm (фильтр ИКС-3 или германиевый светофильтр толщиной 1.5 mm). Регистрация „вспышки“ свечения на заданной длине волны осуществлялась запоминающим осциллографом С8-17, который регистрировал максимальное изменение интенсивности люминесценции во „вспышке“ (I_{flash}) при заданном темновом интервале: $I_{\text{flash}} = I_{\text{max}} - I_0$, где I_{max} — максимальное значение интенсивности свечения во „вспышке“, I_0 — интенсивность послесвечения на данной длине волны в заданном темновом интервале. В основном воздействие ИК подсветки осуществлялось, когда $I_0 \approx 0$.

Кинетики нарастания интенсивности люминесценции до стационарного уровня I_{st} оценивались числовым коэффициентом $B = (I_{\text{max}} - I_{\text{st}})/I_{\text{max}}$. При монотонном нарастании интенсивности люминесценции до стационарного уровня $I_{\text{max}} = I_{\text{st}}$ и $B = 0$, при наличии „вспышечного разгорания“ — $0 < B < 1$.

Спектральная сенсбилизация ЭМК AgBr(I) на ПВС проводилась спиртовыми растворами красителей при их введении в готовую эмульсию при 47°C и перемешивании на магнитной мешалке в течение 10 min. Применялись J-агрегирующие красители двух зарядовых состояний: анионный — пиридиновая соль 3,3'-ди- γ -сульфопропил-9-этил-4,5,4',5'-добензокарбодиаинбетаина (Кр1) и катионный — 3,3',9-триэтил-5,5'-дифенилоксакарбодиаиннитрат (Кр2).

Концентрация вводимых красителей обеспечила образование на поверхности ЭМК AgBr(I) J-агрегатов красителей [6] и составляла 10^{-4} М Кр/М AgBr.

Экспериментальные результаты

На рис. 2, *a–d* представлены результаты измерения спектров возбуждения и люминесценции ЭМК AgBr(I), полученных в синтетическом связующем ПВС при $T = 77$ К и различном содержании ионов серебра, а также спектры „вспышек“ под действием ИК излучения после выключения возбуждающего света. На рис. 2, *e, f* для этих же образцов представлены кинетики нарастания интенсивности люминесценции на $\lambda = 560$ nm (при содержании ионов серебра, соответствующем pBr 4, рис. 2, *e*) и на $\lambda = 560$ и 720 nm при pBr 7 (рис. 2, *f*, кривые 1 и 2 соответственно) при возбуждении светом с $\lambda = 450$ nm.

Согласно этим результатам, ЭМК AgBr(I) на ПВС с содержанием ионов серебра при pBr 4 характеризуется одним максимумом свечения на $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ nm (рис. 2, *a*, кривая 1), спектр его возбуждения имеет максимум на $\lambda_{\text{max}} \approx 450$ nm (рис. 2, *b*). После выключения возбуждения в образце под действием ИК излучения стимулируется „вспышка“ с максимумом на $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ nm (рис. 2, *a*, кривая 2), а кинетика нарастания интенсивности люминесценции на $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ nm при включении возбуждения монохроматическим светом с $\lambda \approx 450$ nm характеризуется ростом интенсивности свечения от нуля до стационарного уровня I_{st} и $B = 0$ (рис. 2, *e*).

Повышение содержания ионов серебра до pBr 7 приводит к изменению спектра люминесценции. В этом случае помимо свечения на $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ nm возникает дополнительное излучение на $\lambda_{\text{max}} \approx 720$ nm (рис. 2, *c*, кривая 1), а „вспышка“, стимулируемая ИК светом, проявляется не на $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ nm, а на $\lambda_{\text{max}} \approx 720$ nm (рис. 2, *c*, кривая 2).

Изменения наблюдаются также и в кинетике нарастания интенсивности люминесценции на $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ nm. Кинетика в этом случае характеризуется „вспышечным разгоранием“ (рис. 2, *f*, кривая 1). С увеличением содержания ионов серебра ($pBr_2 > pBr_1$) увеличивается и величина „вспышечного разгорания“ ($B_{pBr_2} > B_{pBr_1}$) в полосе с $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ nm. Аналогичную кинетику при возбуждении светом с $\lambda \approx 450$ nm имеет и нарастание интенсивности люминесценции на $\lambda_{\text{max}} \approx 720$ nm (рис. 2, *f*, кривая 2), но только при этом $B_{\lambda 560} > B_{\lambda 720}$.

Что же касается спектра возбуждения, то повышение содержания ионов серебра до pBr 7 не приводит к изменению спектра возбуждения как для полосы свечения на $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ nm, так и на $\lambda_{\text{max}} \approx 720$ nm, который по-прежнему состоит из одного максимума на $\lambda \approx 450$ nm (рис. 2, *d*, кривые 1' и 2').

После спектральной сенсбилизации ЭМК AgBr(I) на ПВС (с содержанием серебра при pBr 7) анионным Кр1, как и в предыдущем случае (рис. 2, *c*, кривая 1), при возбуждении образцов монохроматическим светом с $\lambda \approx 450$ nm в спектре люминесценции регистрируются две полосы свечения с $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ и 720 nm (рис. 3, *a*, кривая 1). Однако в этом случае в спектре возбуждения свечения с $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ nm, кроме полосы, связанной с поглощением галогенидом серебра ($\lambda_{\text{max}} \approx 450$ nm),

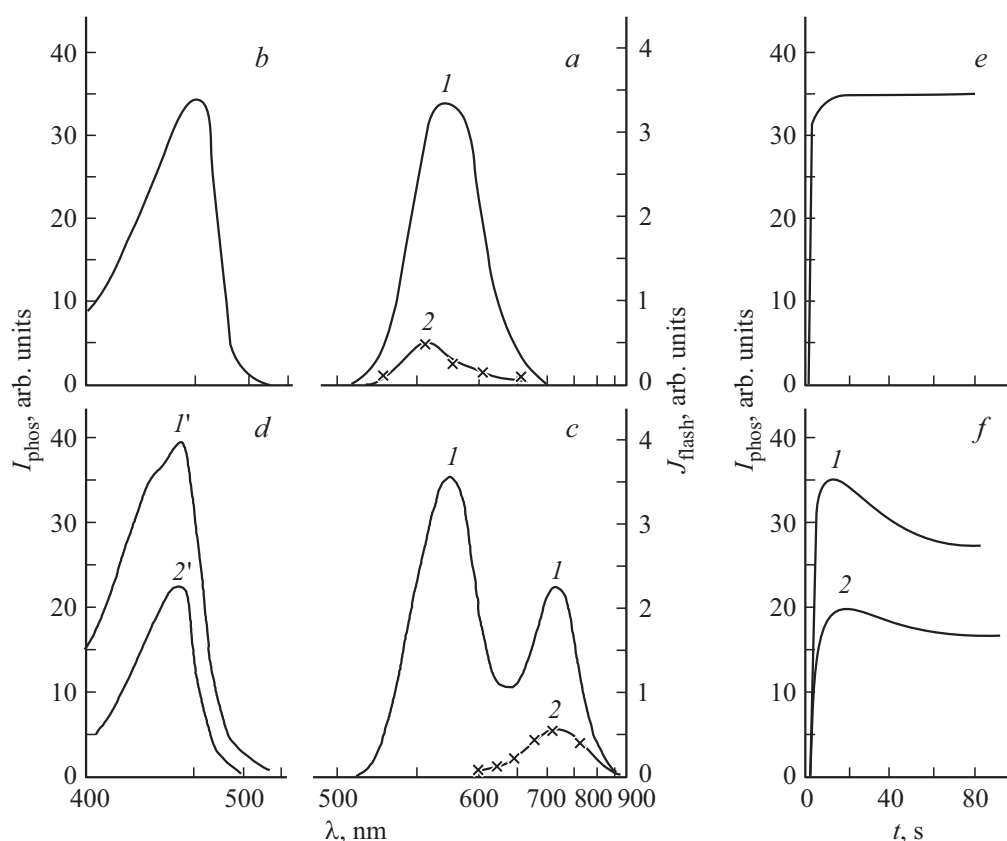


Рис. 2. Спектры свечения и возбуждения свечения, а также спектры „вспышки“ под действием ИК излучения (после выключения возбуждающего света) ЭМК AgBr(I) на ПВХ с различным содержанием серебра при рBr 4 (a, b, e), 7 (c, d, f). (a, c) Спектры свечения при возбуждении светом с $\lambda = 450$ nm (1) и спектры „вспышки“ (2) под действием ИК излучения после выключения возбуждающего света. (c) Спектр возбуждения полосы свечения на $\lambda_{\max} = 560$ nm. (d) Спектры возбуждения полос свечения на λ_{\max} (nm): 1' — 560, 2' — 720. (e) Кинетика нарастания интенсивности люминесценции на $\lambda_{\max} = 560$ nm при возбуждении светом с $\lambda = 450$ nm. (f) Кинетики нарастания интенсивности люминесценции при возбуждении светом с $\lambda = 450$ nm на λ_{\max} (nm): 1 — 560, 2 — 720.

появляются две перекрывающиеся между собой полосы с $\lambda_{\max} \approx 630$ и 650 nm, спектральное положение которых совпадает соответственно с областями поглощения молекулярного и J-агрегированного Кр1 (рис. 3, a, кривая 1').

При возбуждении светом из области поглощения J-агрегированного Кр1 с $\lambda_{\max} \approx 650$ nm в спектре люминесценции наблюдаются четыре полосы свечения: антистоксова с $\lambda_{\max} \approx 560$ nm и близлежащие перекрывающиеся между собой полосы стоксовой люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 700, 720$ и 800 nm, которые характерны соответственно для anomalно замедленной флуоресценции J-агрегированного Кр1, туннельной рекомбинации центров $\{(I_a^- I_a^-)Ag_2^+\}$ и фосфоресценции молекулярного Кр1 [7] (рис. 3, a, кривая 2).

Обращает на себя внимание отличие кинетики нарастания интенсивности стоксовой и антистоксовой люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 560$ nm для ЭМК AgBr(I), сенсибилизированных анионным Кр1, при возбуждении светом с $\lambda = 450$ и 650 nm (рис. 3, b и 3, c соответственно): при возбуждении светом с $\lambda = 450$ nm происходит из-

менение интенсивности стоксовой люминесценции монотонно от нуля до стационарного уровня I_{st} ($B = 0$); при возбуждении светом с $\lambda = 650$ nm в изменении антистоксовой люминесценции наблюдается „вспышечное разгорание“ ($0 < B_{\lambda 560} < 1$).

После спектральной сенсибилизации ЭМК AgBr(I) на ПВХ (с содержанием ионов серебра при рBr 7) катионным Кр2 (при возбуждении монохроматическим светом с $\lambda \approx 450$ nm) в спектре люминесценции регистрируются две полосы свечения с $\lambda_{\max} \approx 560$ и 720 nm (рис. 4, a, кривая 1).

В спектре возбуждения свечения с $\lambda_{\max} \approx 560$ nm, кроме полосы, связанной с поглощением галогенидом серебра ($\lambda_{\max} \approx 450$ nm), появляются две перекрывающиеся между собой полосы с $\lambda_{\max} \approx 600$ и 650 nm, спектральное положение которых совпадает с областями поглощения молекулярного и J-агрегированного Кр2 (рис. 4, a, кривая 1').

При возбуждении светом из области поглощения J-агрегированного Кр2 с $\lambda_{\max} \approx 650$ nm в спектре люминесценции наблюдаются четыре полосы свечения:

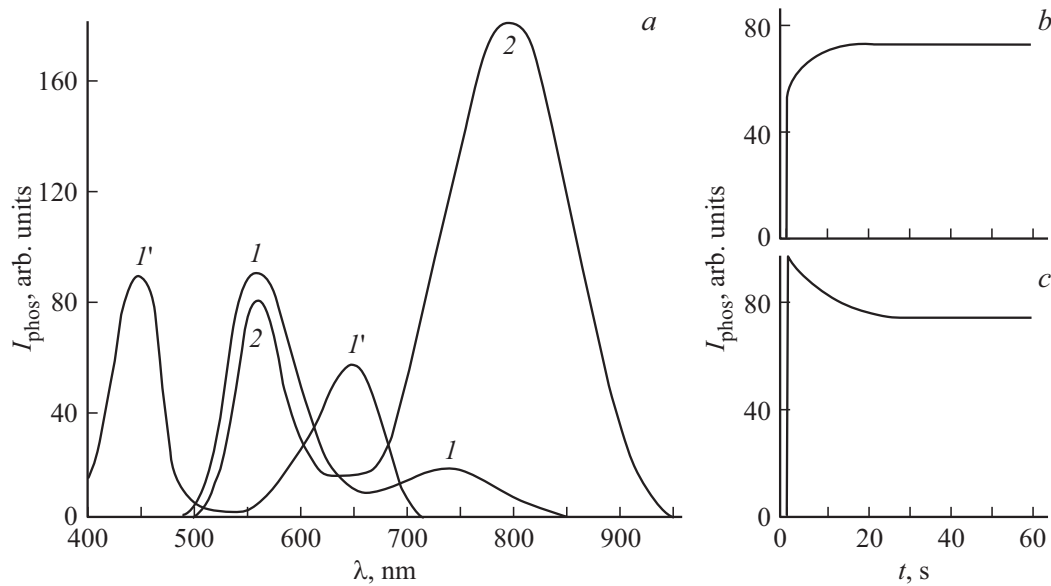


Рис. 3. Спектры люминесценции, возбуждения люминесценции и кинетики люминесценции для ЭМК AgBr(I) на ПВС, сенсibilизированных анионным Кр1 с содержанием серебра, соответствующим рBr 7. (а) Спектры свечения при возбуждении светом с λ (nm): 1 — 450, 2 — 650; 1' — спектр возбуждения полосы свечения на $\lambda_{\max} = 560$ nm. (b, c) Кинетики нарастания интенсивности люминесценции на $\lambda_{\max} = 560$ nm при возбуждении светом с λ (nm): b — 450, c — 650.

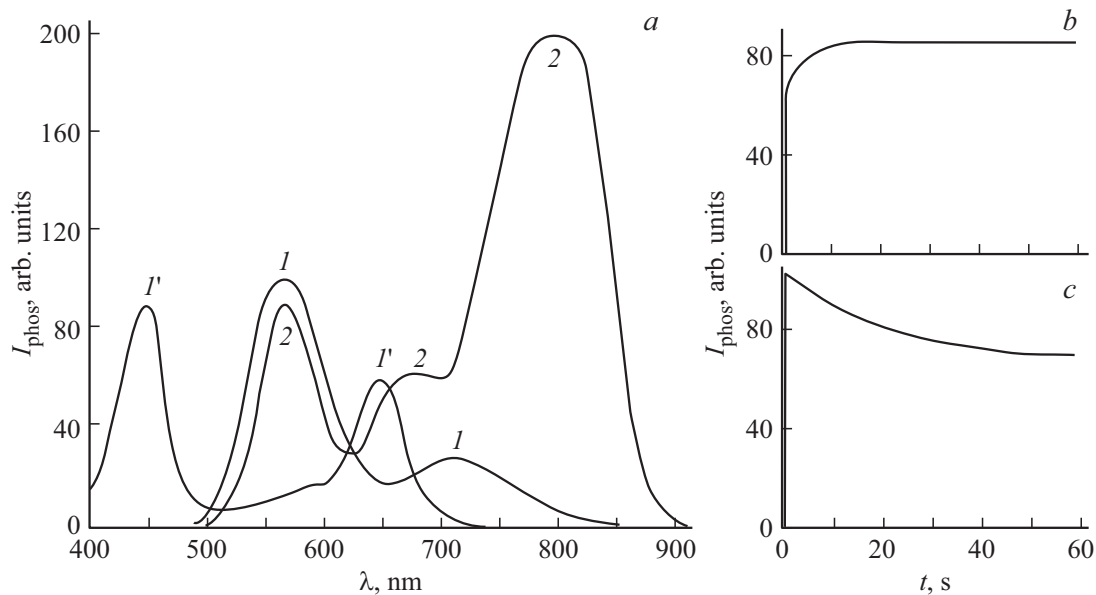


Рис. 4. Спектры люминесценции, возбуждения люминесценции и кинетики люминесценции для ЭМК AgBr(I) на ПВС, сенсibilизированных катионным Кр2 с содержанием серебра, соответствующим рBr 7. (а) Спектры свечения при возбуждении светом с λ (nm): 1 — 450, 2 — 650; 1' — спектр возбуждения полосы свечения на $\lambda_{\max} = 560$ nm. (b, c) Кинетики нарастания интенсивности люминесценции на $\lambda_{\max} = 560$ nm при возбуждении светом с λ (nm): b — 450, c — 650.

антистоксова с $\lambda_{\max} \approx 560$ nm, стоксова аномально замедленная флуоресценция J-агрегированного Кр2 с $\lambda_{\max} \approx 660$ nm и перекрывающиеся между собой стоксовы полосы с $\lambda_{\max} \approx 720$ и 800 nm, которые характерны для центров туннельной рекомбинации $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ и фосфоресценции молекулярного Кр2 [7] (рис. 4, а, кривая 2).

Кинетика нарастания люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 560$ nm, так же как и в случае Кр1, зависит от длины волны возбуждающего света: при $\lambda \approx 450$ nm (как и в случае ЭМК AgBr(I) на ПВС при рBr = 4) без красителя (рис. 2, е) и с Кр1 при рBr 7 (рис. 3, b) изменение интенсивности люминесценции происходит монотонно (рис. 4, b) — от нуля до стационарного уровня I_{st} ($B = 0$); при анти-

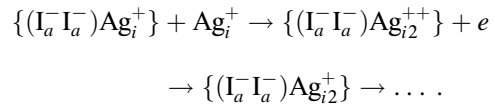
стоксовом возбуждении светом с $\lambda = 650 \text{ nm}$ кинетика люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ nm}$, как и с Kp1 при pBr 7 (рис. 3, c), обнаруживает „вспышечное разгорание“ (рис. 4, c).

Обсуждение результатов

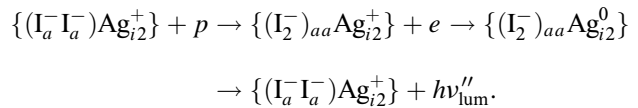
Как следует из результатов работы [1], центры, ответственные за туннельную рекомбинацию в ЭМК AgBr(I) с максимумом свечения на $\lambda \approx 560 \text{ nm}$, когда возбуждение осуществляется светом из области поглощения ЭМК AgBr(I) с $\lambda = 450 \text{ nm}$, при повышении температуры в пределах $77 \leq T \leq 120 \text{ K}$ независимо от связующей среды, в которой они распределены (вода или желатина), претерпевают структурное преобразование. Вновь образующиеся центры при том же самом возбуждении сохраняют способность к туннельной рекомбинации, но отличаются длинами волн излучаемых квантов: $\lambda \approx 720 \text{ nm}$ (в воде) и 750 nm (в желатине). Для ЭМК AgBr(I), полученных в воде и на желатиновой основе, различия наблюдаются и в поведении кинетики нарастания люминесценции на $\lambda \approx 560 \text{ nm}$ до стационарного уровня, и в спектре „вспышки“ люминесценции, стимулируемой ИК излучением. Если для ЭМК AgBr(I), полученных в воде, нарастание люминесценции в полосе с $\lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ nm}$ до стационарного уровня происходит монотонно и наблюдается стимулируемая ИК светом „вспышка“ люминесценции с максимумом на $\lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ nm}$, то в желатиновой среде нарастание люминесценции в полосе с $\lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ nm}$ до стационарного уровня характеризуется наличием „вспышечного разгорания“, а „вспышка“ люминесценции, стимулируемая ИК излучением, во всем измеряемом спектральном диапазоне отсутствует.

Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что центры, ответственные за туннельную рекомбинацию в ЭМК AgBr(I) и распределенные в ПВС, с максимумом свечения на $\lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ nm}$ и при возбуждении светом из области поглощения ЭМК AgBr(I) с $\lambda = 450 \text{ nm}$ претерпевают структурное преобразование не только при температурном „тушении“ в пределах $477 \leq T \leq 120 \text{ K}$ и pBr 4, но и при $T = 77 \text{ K}$ с увеличением содержания ионов серебра от pBr 4 до 7. При этом вновь образующиеся центры с тем же возбуждением, так же как и ЭМК AgBr(I), полученных в воде, сохраняют способность к туннельной рекомбинации с испусканием кванта с $\lambda \approx 720 \text{ nm}$. Кроме этого, так же как и в случае ЭМК AgBr(I), полученные в воде с тем же содержанием ионов серебра (pBr 4), кинетика нарастания люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ nm}$ до стационарного уровня имеет монотонный характер (рис. 2, e). При повышенном содержании ионов серебра (pBr 7), после того как произошли структурные преобразования центров туннельной рекомбинации с образованием новых центров, кинетика нарастания люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ nm}$ обнаруживает „вспышеч-

ное разгорание“ (рис. 2, f). Данные факты, безусловно, подтверждают выводы работы [1,2], что центры $\{(I_a^- I_a^-)Ag_i^+\}$, ответственные за туннельную рекомбинацию в ЭМК AgBr(I), претерпевают структурное преобразование, не связанное со связующей средой, и ответственными за данное преобразование являются подвижные междоузельные ионы серебра Ag_i^+ , которые центры $\{(I_a^- I_a^-)Ag_i^+\}$ преобразуют в центры молекулярно-кластерной дисперсности $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{in}^+\}$ ($n = 2, 3, \dots$) по схеме



Туннельная же люминесценция с $\lambda_{\text{max}} \approx 720 \text{ nm}$ протекает по схеме (3) следующим образом:



В отличие от ЭМК AgBr(I), распределенных в воде или ПВС при pBr 4, для ЭМК AgBr(I), распределенных в желатине, кинетика нарастания люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ nm}$ при том же возбуждении сопровождается „вспышечным разгоранием“. В [1,2] предполагается, что молекулы желатины, взаимодействуя с расположенными на поверхности ЭМК AgBr(I) центрами локализации электронов Ag_i^+ и центрами туннельной люминесценции $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{in}^+\}$ ($n = 2$), образуют центры $(Ag_i^+ G^+)$ и донорно-акцепторные комплексы $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{in}^+ G^+\}$ ($n = 2$) с большей глубиной залегания и малым сечением захвата для электрона. При этом донорно-акцепторные комплексы сохраняют способность к туннельной рекомбинации, которая происходит в соответствии с реакцией (4) с максимумом свечения на $\lambda_{\text{max}} \approx 750 \text{ nm}$, а сечение захвата электрона этим центром значительно меньше, чем центрами $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{in}^+\}$ ($n = 1, 2$), что и обеспечивает „вспышечное разгорание“ люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ nm}$. Отсутствие при этом „вспышки“, стимулируемой ИК излучением, также свидетельствует о том, что глубина залегания энергетического уровня локализации электронов на центрах $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{in}^+ G^+\}$ ($n = 1, 2$) относительно зоны проводимости значительно больше, чем на центрах $\{(I_a^- I_a^-)Ag_{in}^+\}$ ($n = 1, 2$), обеспечивающих „вспышку“ под действием ИК света.

Естественно предположить, что в случае ЭМК AgBr(I), распределенных в ПВС с большим содержанием ионов серебра (pBr 7), наблюдаемое „вспышечное разгорание“ люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ nm}$ и 720 nm (рис. 2, f, кривые 1 и 2) связано с центрами молекулярно-кластерной дисперсности Ag_{in}^+ , $n = 2, 3, \dots$

Для выяснения этого нами проведены исследования кинетики нарастания люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ nm}$ до стационарного уровня, когда на поверхности ЭМК

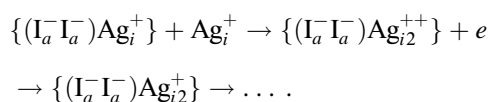
AgBr(I) высаживаются красители, способные с центрами молекулярно-кластерной дисперсности Ag_{in}^+ ($n = 1, 2$), так же как и желатина, в зависимости от зарядового состояния красителя образовывать комплексы $(Ag_{in}^0 Kp^+)$ или $(Ag_{in}^+ Kp^0)$.

Как показали исследования, наблюдаемые результаты в этом случае полностью согласуются с высказанным предположением о том, что за „вспышечное разгорание“ люминесценции с $\lambda_{max} \approx 560$ nm при возбуждении светом из области поглощения ЭМК AgBr(I) с $\lambda = 450$ nm ответственны центры молекулярно-кластерной дисперсности Ag_{in}^+ , $n = 2, 3$. Действительно, при адсорбции красителей на поверхности ЭМК AgBr(I), которые с центрами молекулярно-кластерной дисперсности Ag_{in}^+ ($n = 2, 3$) образуют комплексы $(Ag_{in}^0 Kp^+)$ или $(Ag_{in}^+ Kp^0)$, кинетика нарастания люминесценции ($\lambda_{max} \approx 560$ nm) до стационарного уровня при возбуждении светом из области поглощения ЭМК AgBr(I) с $\lambda \approx 450$ nm носит монотонный характер, и „вспышечного разгорания“ не наблюдается (рис. 3, *b* и рис. 4, *b*).

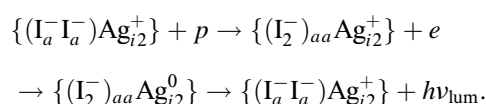
В заключение следует обратить внимание на следующий факт. При возбуждении светом из области поглощения J-агрегированного Kp1 (рис. 3, *a*, кривая 2) и Kp2 (рис. 4, *a*, кривая 2) с $\lambda \approx 650$ nm антистоксова люминесценция с $\lambda_{max} \approx 560$ nm обладает „вспышечным разгоранием“ (рис. 3, *c* и 4, *c*), что может быть обусловлено сложными процессами передачи возбуждения от J-агрегированного красителя как к ЭМК AgBr(I), так и к молекулярному красителю. Но это требует отдельного исследования.

Выводы

Структурные преобразования центров, определяющих туннельную рекомбинацию с $\lambda_{max} \approx 560$ nm при $T \approx 77$ K в ЭМК AgBr(I) (распределенных в воде и ПВС), вызванное повышением температуры либо увеличением содержания ионов серебра, обусловлено междоузельными ионами серебра Ag_i^+ , которые центры туннельной рекомбинации $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ преобразуют в центры молекулярно-кластерной дисперсности $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ ($n = 2, 3, \dots$) по схеме



Образующиеся при этом центры $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{i2}^+\}$ обеспечивают туннельную рекомбинацию с $\lambda_{max} \approx 720$ nm по реакции



Высаживание на поверхности ЭМК AgBr(I) в ПВС при pBr 7 J-агрегированного красителя и его фотовозбуждение с $\lambda \approx 650$ nm приводит к „вспышечному разгоранию“ антистоксовой люминесценции (с $\lambda_{max} \approx 560$ nm) до стационарного уровня.

Адсорбция на поверхности ЭМК AgBr(I) желатины, молекулы которой способны с центрами Ag_{in}^+ ($n = 1, 2$) образовывать донорно-акцепторные комплексы $Ag_{in}^+ G^+$, приводит, во-первых, к формированию центров туннельной рекомбинации $(I_a^- I_a^-) Ag_{i2}^+ G^+$ ($n = 1, 2$), а также к возникновению „вспышечного разгорания“ туннельной стоксовой люминесценции (с $\lambda_{max} \approx 560$ nm) до стационарного уровня при возбуждении светом с $\lambda \approx 450$ nm.

Явление „вспышечного разгорания“ (или, иначе, явление „усталости“) стоксовой и антистоксовой люминесценции (с $\lambda_{max} \approx 560$ nm) до стационарного уровня в ЭМК AgBr(I) при возбуждении светом с $\lambda \approx 450$ и 650 nm наблюдалось и в работах [7,8]. В них предполагалось, что возникновение „усталости“ стоксовой люминесценции с $\lambda_{max} \approx 560$ nm даже при $T = 77$ K связано с образованием серебряных центров молекулярной дисперсности, которые локализуют дырку и создают канал безызлучательной рекомбинации для электронов [8] либо в результате преобразования серебряной подсистемы происходит накопление молекул галоида, способных создавать дополнительный канал излучательной рекомбинации, что сопровождается уменьшением интенсивности („усталостью“) люминесценции в других полосах [9].

С нашей точки зрения, явление „вспышечного разгорания“ вызвано наличием глубоких донорно-акцепторных центров локализации электронов с малым сечением захвата. Что же касается „усталости“ антистоксовой люминесценции с $\lambda_{max} \approx 560$ nm, то, как и в нашем случае, в работе [9] механизм данного процесса не уточняется.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Тюрин А.В., Жуков С.А. // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 2. С. 178; Tyurin A.V., Zhukov S.A. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 124. N 2. P. 174. doi 10.1134/S0030400X18020182
- [2] Тюрин А.В., Жуков С.А. Фотоиндуцированные процессы в микрокристаллах AgHal с красителем. Lambert, 2018. 194 с.
- [3] Белоус В.М., Жуков С.А., Долбинова Э.А., Ахмеров А.Ю., Орловская Н.А., Чурашов В.П. // ЖНПФФК. 1992. Т. 37. № 2. С. 99.
- [4] Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1973. 572 с.
- [5] Жуков С.А. Автореф. докт. дис. Одесса, 2018. 296 с.
- [6] Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. М.: Эдиториал УРСС, 2000. 209 с.

- [7] *Тюрин А.В., Чурашов В.П., Жуков С.А., Левицкая Т.Ф., Свиридова О.И.* // Опт. и спектр. 2008. Т. 104. № 1. С. 97;
Tyurin A.V., Churashov V.P., Zhukov S.A., Manchenko L.I., Levitskaya T.F., Sviridova O.I. // Opt. Spectrosc. 2008. V. 104. N 1. P. 88. doi 10.1134/S0030400X08010128
- [8] *Денисова Н.В., Белоус В.М., Денисов И.Г., Деминов Р.Г.* // ЖНПФик. 1989. Т. 34. № 3. С. 221.
- [9] *Белоус В.М., Ахмеров А.Ю., Жуков С.А., Орловская Н.А.* // ЖНПФик. 2001. Т. 46. № 2. С. 19.