

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

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

(Получена 20 ноября 2008 г. Принята к печати 27 ноября 2008 г.)

В микрокристаллах AgCl с адсорбированными молекулами красителя метиленового голубого обнаружен эффект формирования центров сенсibilизированной антистоксовой люминесценции в результате низкотемпературного (77 К) фотостимулированного процесса. Свечение регистрировалось при возбуждении излучением плотностью потока $10^{14}–10^{15}$ квант \cdot см⁻² \cdot с⁻¹ из спектральной области 620–750 нм, соответствующей области поглощения света адсорбированным красителем и адсорбированными кластерами Ag₁, Ag₂ и Ag₃. Показано, что центры антистоксовой люминесценции, сформированные фотостимулированным путем, представляют собой гибридную наноструктуру типа „адсорбированная молекула красителя–субнанокластер серебра“, связь компонентов которой является слабой, но достаточной для реализации двухквантовых межзонных переходов, осуществляющихся в результате переноса энергии электронного возбуждения от красителя к кластеру серебра и его дальнейшей фотоионизации.

PACS: 78.55.Hs, 82.50.Hr

1. Введение

Одним из процессов, сопровождающих нелинейное поглощение света в кристаллах полупроводников, является люминесценция с антистоксовым сдвигом, достигающим в ряде случаев 150–300 нм [1–17]. В случае использования слабых световых потоков, недостаточных для инициирования двухфотонных переходов через виртуальные состояния, антистоксова люминесценция кристаллов, в том числе ионно-ковалентных, возникает в результате их легирования различными объемными и поверхностными примесями [1–3]. При этом возможно как возбуждение антистоксова свечения в гетероструктурах [5,6] за счет оже-процессов, так и вследствие поглощения света адсорбированными кластерами металла и молекулами красителей [7–17]. Принципиальной особенностью антистоксовой люминесценции, сенсibilизированной адсорбированными молекулами органических красителей, является использование для ее двухквантового возбуждения светом предельно низкой интенсивности ($10^{-11}–10^{-5}$ Вт/см²), что имеет несомненный прикладной интерес [8].

Явление сенсibilизированной антистоксовой люминесценции (САСЛ) обнаружено и исследовано в основном в галогенидах серебра, ртути и таллия с адсорбированными молекулами красителей при температурах 4.2–77 К [7–16]. В последнее время показана принципиальная возможность возбуждения САСЛ в микрокристаллах (МК) Zn_{0.60}Cd_{0.40}S с адсорбированными молекулами красителей и субнанокластерами серебра [17]. Однако все из отмеченных работ объединяет одна проблема — природа и механизм работы центра возбуждения САСЛ. На основании различных экспериментальных данных, как правило косвенного характера,

выдвинуто несколько механизмов возбуждения САСЛ в AgHal-кристаллах с адсорбированными молекулами красителей [1,8,10,12,15,16]. Во-первых, на основании совпадения спектров возбуждения САСЛ со спектрами поглощения адсорбированного красителя предложен кооперативный механизм суммирования энергии двух фотовозбужденных молекул и ее передачи в кристалл [8]. Во-вторых, имеется точка зрения на то, что часть адсорбированных на различных дефектах молекул красителей инжектирует электроны в зону проводимости, а другая — дырки в валентную зону, что и приводит к возбуждению САСЛ [10]. Однако вопрос о механизмах восстановления анион- и катион-радикалов молекул красителей, а также механизмах компенсации насыщения процесса возбуждения САСЛ в этой работе не обсуждался. Но самое главное, оба этих механизма не способны объяснить обнаруженный эффект сенсibilизации антистоксова свечения продуктами фотохимического процесса (ФХП) и зависимость интенсивности САСЛ от величины показателя катионов pAg , используемого при синтезе галогенсеребряных микрокристаллов [9,12–14,16]. Поэтому предложен ряд модификаций механизма последовательной сенсibilизации, согласно которым возбужденная молекула красителя отдает примесному центру серебряной природы электрон или энергию электронного возбуждения [12,15,16]. Вторым квантом возбуждающего излучения электрон переводится в зону проводимости, а дырка в случае переноса электрона туннелирует с красителя в валентную зону. Однако для механизма с переносом электрона должно выполняться жесткое условие — возбужденный уровень молекул должен располагаться вблизи уровня серебряного примесного центра кристалла, чтобы электрон мог туннелировать. Основной же уровень молекулы должен быть не выше потолка валентной зоны. В ра-

[¶] E-mail: opt@phys.vsu.ru

боте [16] вообще отсутствуют экспериментальные подтверждения образования уровней серебряных кластеров и особенно Ag_2 вблизи середины запрещенной зоны $\text{AgBr}(\text{I})$ и корреляции их энергетических характеристик с данными о спектрах поглощения адсорбированных молекул красителей. Заключение о серебряной природе центров возбуждения САСЛ, как правило, основано на изменении интенсивности САСЛ в зависимости от $p\text{Ag}$, изменяемого на стадии синтеза [13]. Вместе с тем такие данные являются крайне неоднозначными, поскольку от содержания ионов галогена и серебра при эмульсификации, например, зависит габитус получаемых кристаллов и количество различных дефектов, таких как дислокации, ступеньки, вакансии [18]. Соответственно роль центров, участвующих в процессе возбуждения САСЛ, могут играть любые из указанных дефектов. Механизм, предложенный в [15], обоснован только для МК $\text{AgCl}(\text{I})$. Таким образом, в литературе имеются часто противоречивые данные относительно механизмов возбуждения сенсibilизированной антистоксовой люминесценции в ионно-ковалентных кристаллах и роли уровней адсорбированных субнанокластеров серебра в этих процессах. Отсутствуют четкие и однозначные критерии установления механизмов возбуждения САСЛ в каждом конкретном случае.

Настоящая работа посвящена исследованиям эффекта сенсibilизации антистоксовой люминесценции микрокристаллов AgCl с адсорбированными молекулами органического красителя метиленового голубого (МГ) в результате низкотемпературного фотостимулированного процесса (НТФСП). Особое внимание уделяется роли адатомов и малоатомных кластеров серебра в процессе возбуждения САСЛ.

2. Эксперимент

В работе исследовались микрокристаллы AgCl , приготовленные методом двухструйного синтеза из солей галоида и азотно-кислого серебра, с последующей адсорбцией из этанольных растворов молекул МГ в концентрациях 10^{-3} – 10^{-5} мольМГ/моль AgCl (м.д.). Исследования проводились двумя методами: спектров возбуждения САСЛ и спектров фотостимуляции вспышки люминесценции (ФСВЛ), наблюдаемой после затухания стационарного свечения. Первый метод позволял исследовать изменения эффективности и спектральных характеристик центров возбуждения САСЛ, а также сопоставить их со спектрами поглощения адсорбированных молекул МГ. А второй — исследовать изменения в распределении по энергиям концентрации уровней примесных центров МК AgCl , обусловленных молекулами органического красителя, адатомами и малоатомными кластерами серебра, создаваемыми на стадии синтеза или фотостимулированно под действием ультрафиолетового (УФ) излучения. В кристаллах AgCl при 77 К люминесценция возникает в результате рекомбинации свободного элек-

трона с локализованной на центре свечения дыркой [19]. Поэтому метод ФСВЛ дает информацию о параметрах электронных уровней локализации. Светосумма ФСВЛ S , регистрируемая счетчиком фотонов при стимуляции длинноволновым иллучением с определенной энергией кванта предварительно возбужденного УФ-излучением образца, пропорциональна концентрации глубоких электронных ловушек, освобождаемых стимулирующим излучением [20].

Информацию о спектрах поглощения адсорбированных молекул органического красителя на поверхности МК AgCl получали из анализа спектров диффузного отражения, измеренных на спектрофотометре с интегрирующей сферой СФ-18 в диапазоне длин волн 400–750 нм. А измерения спектров возбуждения САСЛ, спектров стимуляции ФСВЛ осуществляли на автоматизированном спектрально-люминесцентном комплексе [20]. Образец размещался в вакуумном оптическом криостате при давлении 10^{-7} мм.рт.ст. и $T = 77$ К. Стационарную люминесценцию возбуждали УФ-излучением ртутной лампы ДРК-120 со светофильтрами СЗС-21 и УФС-6, выделяющими линию ртути $\lambda = 365$ нм, при плотности потока 10^{13} квант \cdot см $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$. Низкотемпературный фотостимулированный процесс (НТФСП) при 77 К инициировался таким же источником, но с плотностью потока 10^{15} квант \cdot см $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$. Возбуждение САСЛ и стимуляция ФСВЛ осуществлялись излучением кварцевой галогеновой лампы накаливания КГМ-36-400, прошедшим через монохроматор УМ-2, энергетическая спектральная ширина которого поддерживалась постоянной для всех энергий возбуждения, с плотностью потока 10^{15} квант \cdot см $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$, и была равной 0.03 эВ. Излучение САСЛ и ФСВЛ от образца, прошедшее дифракционный монохроматор МДР-23, регистрировалось ФЭУ-79, работающим в режиме счета фотонов. При выяснении природы центров возбуждения САСЛ осуществлялась адсорбция ионов серебра из водных растворов азотно-кислого серебра в концентрациях 10^{-5} – 10^{-7} м.д.

3. Обсуждение результатов

Отметим, что для МК AgCl , чистых и с адсорбированными молекулами МГ спектры стоксовой и антистоксовой люминесценции не меняют своего положения от образца к образцу и имеют максимум при $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм, что соответствует собственному свечению AgCl при 77 К. На рис. 1 представлены спектры возбуждения САСЛ МК AgCl с адсорбированными мономерами молекул МГ (10^{-5} м.д.) при температуре 77 К до и после воздействия УФ-излучения. Спектр возбуждения САСЛ неэкспонированных образцов (рис. 1, кривая I) совпадает с полосой поглощения адсорбированных на поверхности МК мономеров МГ и располагается при 685 нм (см. вставку на рис. 1, кривая I'). При увеличении концентрации адсорбированных молекул МГ,

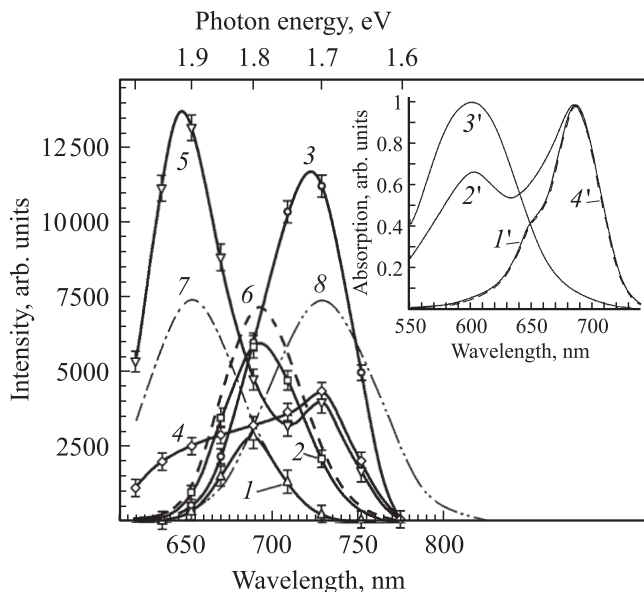


Рис. 1. Спектры возбуждения сенсibilизированной антистоксовой люминесценции микрокристаллов AgCl с адсорбированными молекулами метиленового голубого (10^{-5} м.д.) до (1) и после УФ-облучения в течение, с: 2 — 1, 3 — 10, 4 — 100, 5 — 1000, AgCl + AgNO₃ (10^{-6} м.д.) — (6). 7 и 8 — спектры фотоионизации Ag и Ag₂ соответственно взяты из [19]. На вставке — нормированные спектры поглощения микрокристаллов AgCl с адсорбированными молекулами метиленового голубого в концентрации 10^{-5} м.д. (1'), 10^{-4} м.д. (2'), 10^{-3} м.д. (3'), и образец, экспонированный 10 с 10^{-5} м.д. (4' штриховая линия).

когда образуются *H*-агрегаты красителя [21], а максимум их спектра смещается к $\lambda_{\max} = 600$ нм, интенсивность САСЛ уменьшается без смещения максимума полосы возбуждения и для концентрации 10^{-3} м.д. полностью исчезает. Это, по-видимому, обусловлено сильным влиянием фильтр-эффектов, обеспечивающих снижение реальной интенсивности САСЛ как за счет поглощения возбуждающего ее излучения слоем адсорбированных молекул, так и поглощения сигналов люминесценции этим же слоем [22].

В результате низкотемпературной (77 К) УФ-засветки МК AgCl изменяются спектры возбуждения САСЛ. Такое воздействие приводит к увеличению интенсивности имеющихся полос возбуждения САСЛ и появлению новых в другой спектральной области. Так, воздействие УФ-излучения в течение 1 с приводит к уширению полосы и увеличению интенсивности в 2 раза в максимуме (рис. 1, кривая 2). Но уже увеличение времени УФ-экспонирования до 10 с (рис. 1, кривая 3) приводит к смещению спектра возбуждения САСЛ к 720 нм, его уширению и увеличению интенсивности в максимуме еще в 2 раза. При дальнейшем росте времени засветки до 100–1000 с эффективность возбуждения САСЛ в области 700–760 нм уменьшается и начинает возрастать в коротковолновой части спектра. Экспонирование МК

в течение 1000 с приводит к появлению интенсивной полосы с $\lambda_{\max} = 650$ нм (рис. 1, кривая 5).

Как известно, в результате воздействия УФ-излучения на МК AgCl при 77 К на их поверхности имеет место НТФСП [23]. Он сопровождается перестройкой системы поверхностных дефектов, обусловленных адатомами и малоатомными кластерами серебра, выделением атомов хлора и т.д. Под действие УФ-излучения эти дефекты могут фотостимулированно диффундировать по поверхности [23,24]. В нашем случае приближение их к адсорбированным молекулам МГ на расстояния, необходимые для взаимодействия, может приводить к образованию новых центров эффективного возбуждения САСЛ.

Для исследования процесса низкотемпературной фотостимулированной перестройки поверхностных дефектов МК AgCl измерялись спектры стимуляции ФСВЛ. На рис. 2 они представлены для образцов, подвергнутых УФ-экспонированию в течение 1–1000 с. Спектр стимуляции ФСВЛ неэкспонированного образца представляет собой достаточно широкую полосу в области энергий стимуляции 1.00–2.00 эВ с максимумом в районе 1.80 эВ (рис. 2, кривая 1). Воздействие УФ-излучения в течение 1 с приводит к увеличению концентрации электронных ловушек с энергиями фотоионизации 1.40–2.00 эВ (рис. 2, кривая 2). При дальнейшем увеличении времени УФ-экспонирования до 10 с (рис. 2, кривая 3) возрастает концентрация дефектов с энергией ионизации 1.70 эВ. При больших временах экспонирования (100 с) наряду с уменьшением концентрации в области 1.70 эВ наблюдается заметный рост концентрации уровней в областях 1.00–1.60 и 1.90–2.00 эВ. Вместе с тем 1000-секундное УФ-экспонирование приводит к резкому возрастанию интенсивности ФСВЛ в области 1.90 эВ при незначительном росте в области 1.00–1.80 эВ. Такое поведение хорошо согласуется с данными, полученными по спектрам возбуждения САСЛ. Действительно, для времени экспонирования 10 с увеличивается как эффективность возбуждения САСЛ (рис. 1, кривая 3) в области энергий квантов возбу-

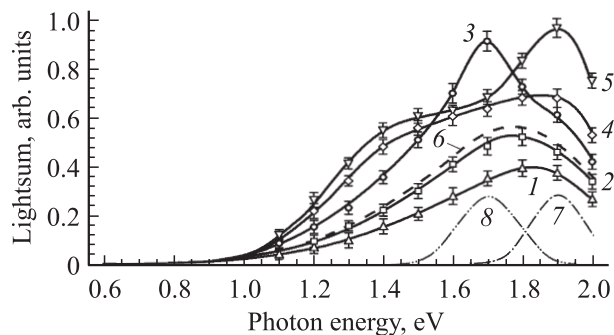


Рис. 2. Спектры стимуляции ФСВЛ МК AgCl с адсорбированными молекулами метиленового голубого (10^{-5} м.д.) до (1) и после УФ-облучения в течение, с: 2 — 1, 3 — 10, 4 — 100, 5 — 1000; AgCl + AgNO₃ (10^{-6} м.д.) — (6); 7 и 8 — спектры фотоионизации Ag и Ag₂ соответственно взяты из [19].

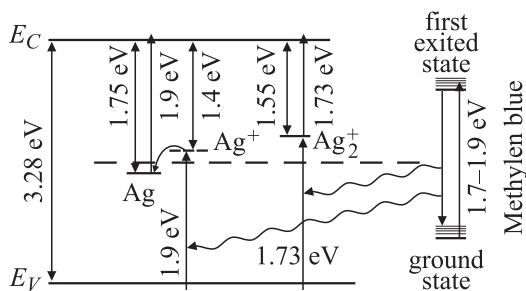


Рис. 3. Энергетическая диаграмма относительного расположения уровней кристалла AgCl и адсорбированной молекулы метиленового голубого.

ждения 1.70 эВ, так и концентрация дефектных уровней с такими значениями энергий фотоионизации (рис. 2, кривая 3). А для времени экспонирования в 1000 с соответствующие корреляции имеют место для полосы возбуждения САСЛ с энергией квантов 1.90 эВ (рис. 1, кривая 5 и рис. 2, кривая 5).

Подтверждение участия в возбуждении САСЛ поверхностных дефектов серебряной природы найдено в экспериментах по адсорбции ионов серебра и хлора из растворов AgNO₃ и KCl соответственно. Адсорбция ионов серебра из водного раствора AgNO₃ на неэкспонированных МК AgCl в концентрации 10⁻⁶ м.д. приводила к изменениям в спектрах возбуждения САСЛ и стимуляции ФСВЛ, аналогичным, что и воздействие УФ-излучения (рис. 1, кривые 2, 6 и рис. 2, кривые 2, 6). Адсорбция же ионов хлора на МК AgCl не приводила к заметным изменениям в спектрах стимуляции ФСВЛ и возбуждения САСЛ. Этот факт подтверждает, что при низкой температуре на поверхности образуются субнанокластеры серебра, участвующие в возбуждении САСЛ. Это хорошо согласуется с данными ряда работ для кристаллов AgBr(I) и AgCl(I) [12–16].

Следует также отметить, что спектр поглощения адсорбированных молекул МГ после УФ-облучения образцов практически не менялся (см. вставку на рис. 1, кривая 4'). Этот факт указывает на то, что молекулы красителя не устанавливают сильной химической связи ни с кристаллом, ни с кластерами серебра. Поскольку выше отмечалось подобие спектров ФСВЛ для центров, возникающих при НТСФП и обработке растворами AgNO₃, сделанное заключение относится и к низким температурам.

Тогда при слабом взаимодействии молекул с кристаллом уровень их электрохимического потенциала должен совпадать с уровнем Ферми кристалла, а невозбужденный и первый возбужденный уровни этих молекул равноудалены от этого общего уровня (рис. 3) [25]. Поэтому совпадение спектра возбуждения САСЛ до УФ-облучения со спектром поглощения адсорбированных молекул МГ показывает, что возбуждение САСЛ происходит в результате кумуляции энергии двух молекул и передачи возбуждения в кристалл [8].

После УФ-экспонирования образцов спектр возбуждения САСЛ менялся. Это изменение заметно уже после экспонирования в течение 1 с. Как отмечалось, полоса возбуждения САСЛ возрастала в максимуме и уширялась. Это уширение происходило в основном в сторону длинных волн. При УФ-облучении в течение 10 с максимум располагался при 720–730 нм (~ 1.73 эВ), а в спектре стимуляции ФСВЛ явно выделялся максимум при 1.70 эВ. Важно отметить, что при той же энергии квантов ИК-излучения имеется максимум в спектре стимуляции ФСВЛ для адсорбированных димеров Ag₂ [24]. Это указывает на определенную роль димеров серебра в возбуждении САСЛ. Оптическая глубина уровня адсорбированного димера, определенная по красной границе спектра фотоионизации, располагается на 1.55 эВ ниже дна зоны проводимости [24], т.е. чуть выше уровня Ферми (1.65 эВ). Следовательно, в равновесном состоянии кристалла димеры на поверхности должны быть ионизованы. В отсутствие молекул красителя димеры серебра увеличивают вероятность возбуждения САСЛ незначительно [26]. Поэтому можно сделать заключение, что в случае, когда молекулы красителя и ионы димеров серебра адсорбируются вместе, между ними возникает некоторая связь и образуются металлоорганические комплексы. При этом механизм возбуждения САСЛ меняется. Первый квант света, соответствующий длинноволновому крылу полосы поглощения молекулы, возбуждает молекулу. Энергия этого возбуждения индуктивно-резонансным путем передается кристаллу, переводя электрон из валентной зоны на свободный уровень иона Ag₂⁺. Второй квант может быть использован двумя способами. Во-первых, он может быть поглощен непосредственно образовавшимся димером Ag₂. Во-вторых, возможно возбуждение молекулы вновь, которая опять передаст энергию возбуждения кристаллу с переводом электрона с уровня димера серебра в зону проводимости. Таким образом, механизм возбуждения САСЛ будет ступенчатым.

Изменения, происходящие в спектре возбуждения САСЛ при дальнейшем УФ-экспонировании и возникновение полосы с максимумом при 650 нм, указывают на осуществление аналогичного механизма. Только в этом случае молекулы МГ устанавливают связь с атомами серебра, концентрация которых растет по мере воздействия УФ-излучения. Действительно, в спектре стимуляции ФСВЛ при длительном облучении кристалла появляется полоса с максимумом при 1.90 эВ, которая может быть отнесена к атомам серебра. Оптическая глубина уровней атомов серебра составляет 1.73 эВ [14]. Здесь необходимо отметить следующее. Адсорбированный наданионом ион серебра является ловушкой электрона, глубина которой на 20–22% (~ 1.40 эВ) меньше потенциала ионизации атома серебра [27,28], и, следовательно, отстоит от потолка валентной зоны на 1.88–1.90 эВ. Поэтому участие атомов серебра в возбуждении САСЛ должно быть следующим. Сначала квант света с энергией 1.90 эВ поглощается атомом серебра.

Образовавшийся при этом ион серебра оказывается в неустойчивом положении над катионом и перемещается в соседнее положение над анионом. В этом положении он может принять электрон, который переводится из валентной зоны благодаря индуктивно-резонансной передаче энергии кристаллу от возбужденной вторым квантом молекулы красителя.

Следует отметить, что после длительного облучения образцов УФ-излучением в спектре возбуждения САСЛ остается длинноволновый край в области 670–750 нм. Это указывает на то, что с молекулами МГ взаимодействуют как димеры серебра, так и возникающие трехатомные кластеры серебра Ag_3 , у части которых имеются уровни в этой области [24], а спектр фотоионизации совпадает по форме и положению с кривой 6 рис. 1. Вместе с тем в результате НТФСП, по-видимому, образуется максимальная доля адатомов серебра. Часть из них может тратиться на формирование дополнительной концентрации адсорбированных Ag_2 и Ag_3 к имеющимся биографическим центрам. Другая часть будет определять рост концентрации металлорганических комплексов с молекулами МГ, являющихся центрами возбуждения САСЛ и отвечающих за коротковолновую полосу возбуждения с максимумом при 650 нм (рис. 1, кривая 5).

4. Заключение

Таким образом, в результате воздействия УФ-излучения на поверхности МК $AgCl$ с адсорбированными молекулами метиленового голубого при температуре 77 К образуются металлорганические наноструктуры, являющиеся эффективными центрами САСЛ. При этом эти структуры различны на разных стадиях низкотемпературного фотохимического процесса. Наиболее вероятный механизм возбуждения САСЛ для полосы с $\lambda_{max} = 730$ нм — двухступенчатый с передачей энергии от фотовозбужденной молекулы примесному серебряному центру кристалла. В результате переноса энергии электрон из валентной зоны $AgCl$ переходит на уровень серебряного кластера, а в валентной зоне кристалла возникает дырка, локализуемая впоследствии на центре люминесценции. Электрон с примесного уровня при поглощении второго кванта довозбуждается в зону проводимости и рекомбинирует с дыркой на центре люминесценции. Полоса с $\lambda_{max} = 650$ нм возбуждается в обратном порядке. Сначала осуществляется фотоионизация адатома серебра, а вторым квантом осуществляется фотовозбуждение МГ и передача энергии ее электронного возбуждения кристаллу, сопровождающаяся оптическим переходом электрона из валентной зоны на уровень адсорбированного иона серебра.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 06-02-96313р-центр_a) и частичной поддержке гранта РФФИ (№ 08-02-00744-а).

Список литературы

- [1] Ю.П. Чукова. *Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения* (М., Сов. радио, 1980).
- [2] C. Carlone, A. Beliveau, N.L. Rowell. *J. Luminesc.*, **47**, 309 (1991).
- [3] V. Yu. Ivanov, Yu.G. Semenov, M. Surma, M. Godlewski. *Phys. Rev. B*, **54** (7), 4696 (1996).
- [4] I.V. Ignatiev, I.E. Kozin, W. Ren, S. Sugou, Y. Masumoto. *Phys. Rev. B*, **60** (2), R14001 (1999).
- [5] W. Seidel, A. Titkov, J.P. Andre, P. Voisin, M. Voos. *Phys. Rev. Lett.*, **73** (17), 2356 (1994).
- [6] D. Ban, H. Luo, H.C. Liu, Z.R. Wasilevski, A.J. SpringThorpe, R. Glew, M. Buchanan. *J. Appl. Phys.*, **96** (9), 5243 (2004).
- [7] И.А. Акимов, А.В. Шаблия. *ЖНиПФик*, **13** (2), 364 (1968).
- [8] В.В. Овсянкин, П.П. Феофилов. *Письма ЖЭТФ*, **14**, 548 (1971).
- [9] Л.И. Ицкович, П.В. Мейкляр. *ЖНиПФик*, **14** (2), 132 (1969).
- [10] T.L. Prenner, P.B. Gilman. *Photogr. Sci. Eng.*, **19**, 102 (1975).
- [11] H. Hediger, P. Junod, R. Steiger. *J. Luminesc.*, **24/25**, 881 (1981).
- [12] P.V. Meikljar. *J. Imag. Sci. & Techn.*, **39**, 113 (1995).
- [13] В.М. Белоус, А.Ю. Ахметов, С.А. Жуков, О.И. Свиридова. *ЖНиПФ*, **43** (1), 3 (1998).
- [14] В.Г. Клюев, М.А. Кушир, А.Н. Латышев. *ЖНиПФ*, **46** (5), 49 (2001).
- [15] О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.Н. Латышев, Д.И. Стаселько. *Опт. и спектр.*, **103** (3), 497 (2007).
- [16] А.В. Тюрин, В.П. Чурашов, С.А. Жуков, О.В. Павлова. *Опт. и спектр.*, **104** (2), 237 (2008).
- [17] О.В. Овчинников, Е.А. Косякова, М.С. Смирнов, А.Б. Евлев, В.Г. Клюев, А.Н. Латышев, А.Н. Утехин. *ЖПС*, **74** (5), 617 (2007).
- [18] Т. Джеймс. *Теория фотографического процесса* (Л., Химия, 1980).
- [19] А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, С.С. Охотников, М.С. Смирнов, В.Г. Клюев. *ПТЭ*, вып. 6, 119 (2004).
- [20] А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов. *ЖНиПФ*, **48** (5), 47 (2003).
- [21] А.Н. Теренин. *Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений* (Л., Наука, 1967).
- [22] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект* (М., Наука, 1980).
- [23] A.N. Latyshev. *J. Infr. Rec. Mater.*, **22**, 339 (1996).
- [24] А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, Д.А. Минаков, М.С. Смирнов, П.В. Новиков. *Российские нанотехнологии*, **2** (11/12), 75 (2007).
- [25] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М., Наука, 1987).
- [26] О.В. Овчинников, А.Б. Евлев, М.А. Ефимова, В.Г. Клюев, А.Н. Латышев, А.Н. Утехин, А.М. Холкина. *ЖПС*, **72** (6), 738 (2005).
- [27] М.И. Молоцкий, А.Н. Латышев, К.В. Чибилов. *Докл. АН СССР*, **190** (2), 383 (1970).
- [28] R.C. Baetzold. *J. Sol. St. Chem.*, **6** (2), 352 (1973).

Редактор Л.В. Беляков

Centers of sensitized anti-Stokes luminescence in AgCl crystals

*M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.N. Latyshev,
A.M. Smirnova, P.V. Novikov, M.A. Efimova*

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

Abstract It was shown, that for AgCl microcrystals with dye molecules of methylene blue, adsorbed on their surface, the centers of sensitized anti-Stokes luminescence were formed as a result of low-temperature photostimulated process. Excitation was carried out by flux density $10^{14}–10^{15}$ quant/cm⁻²s⁻¹ in range 620–750 nm, that correspond to absorption range of the dye and Ag₁, Ag₂, Ag₃ clusters adsorbed on the surface of those microcrystals. The centers of the anti-Stokes luminescence, formed by photostimulated way, was shown to be of hybrid nanostructure as „adsorbed dye molecule–silver subnanocluster“. The bond of the components is weak, but it is sufficient for realization of two-step interband transition, occurring as a result of transfer of electron excitation energy from dye to silver cluster, with following photoionization of this cluster.