

# Низкопороговое антистоксово преобразование частоты в микрокристаллах твердых растворов $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ с адсорбированными металлоорганическими нанокластерами

О.В.Овчинников, М.С.Смирнов, А.Н.Латышев, Л.Ю.Леонова,  
Е.А.Косякова, В.Г.Клюев, Е.П.Татьянина

*Установлена возможность низкопорогового ( $10^{-2} - 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup>) антистоксова преобразования излучения с энергиями квантов 1.72–2.00 эВ в излучение люминесценции с энергиями квантов 2.14–2.38 эВ для кристаллов твердых растворов  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  с адсорбированными наноразмерными комплексами типа молекула красителя – субнанокластер серебра при температурах 77–300 К. Исследованы спектральные характеристики центров, участвующих в антистоксовом преобразовании частоты. Показано, что антистоксово преобразование частоты в исследуемых материалах возможно за счет двухквантовых межзонных оптических переходов, реализующихся последовательно. Поглощение первого кванта света молекулой красителя и перенос от нее энергии электронного возбуждения к адсорбированному субнанокластеру серебра обеспечивают появление свободной дырки в валентной зоне. Дальнейшая фотоионизация субнанокластера серебра приводит к возникновению свободного электрона, излучательная рекомбинация которого с дыркой, локализованной на центре свечения, завершает процесс антистоксова преобразования частоты.*

**Ключевые слова:** антистоксово преобразование частоты, двухквантовых межзонные оптические переходы, металлоорганические субнанокластеры, люминесценция.

## 1. Введение

Одной из важных проблем, возникающих на пути создания элементов объемной оптической памяти, оптических переключателей и ограничителей мощности и т. п., является разработка материалов, обладающих большими оптическими нелинейностями, обеспечивающими низкие пороги соответствующих процессов [1–3]. В частности, интересны материалы, в которых возможно двухквантовое фотовозбуждение антистоксовой люминесценции [4, 5]. Среди антистоксовых люминофоров рассматриваются широкозонные полупроводники с объемными и поверхностными дефектами [6–12], кристаллы с редкоземельными активаторами [10, 12], полупроводниковые гетероструктуры [13–15], а также системы с квантовыми точками [16–18] и квантовыми ямами [19, 20]. Однако для большинства из них пороги антистоксова преобразования частоты (АПЧ) оказываются высокими и составляют  $1 - 10^3$  Вт/см<sup>2</sup> [4, 16–19]. Меньшие их значения ( $10^{-1} - 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>) достижимы, как правило, при низких температурах (77–4.2 К) [7, 8, 13, 14]. Самыми низкопороговыми ( $10^{-5} - 10^{-9}$  Вт/см<sup>2</sup>) являются процессы возбуждения сенсibilизированной антистоксовой люминесценции (САСЛ) в кристаллах галогенидов серебра с адсорбированными молекулами органических красителей или их агрегатами, наблюдаемые при низких

температурах [8, 9, 20, 21]. В таких гетерогенных системах осуществляется антистоксово преобразование квантов, поглощаемых адсорбированными молекулами красителей (1.7–2.0 эВ), в излучение люминесценции (2.5–2.8 эВ) [10, 11]. При самых низких температурах (2–4.2 К) квантовая эффективность АПЧ составляла  $10^{-2} - 10^{-3}$ . В работе [10] указывалось, что АПЧ в этих материалах (аналогично материалам с ионами редких земель [12]) определяется кооперативным суммированием энергии электронного возбуждения двух одновременно возбужденных молекул красителей, между которыми имеется незначительное взаимодействие, достаточное для осуществления этого процесса и переноса кванта суммарной энергии в кристалл.

Недавно было обнаружено [22, 23], что эффективность рассматриваемого АПЧ можно увеличить на два порядка и более за счет создания на поверхности кристаллов галогенидов серебра, наряду с молекулами органических красителей, субнанокластеров серебра  $Ag_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ). Такой необычный нелинейный оптический эффект интересен из-за низкого порога своего проявления. В частности, с использованием этих модельных систем впервые показана принципиальная возможность реализации низкопорогового ограничения мощности ( $0.1$  Вт/см<sup>2</sup>) для непрерывного излучения с  $\lambda = 660$  нм [5, 24]. Однако кристаллы галогенидов серебра для АПЧ в практических целях мало пригодны вследствие их высокой фотохимической активности для возбуждающего излучения. Для других же хорошо люминесцирующих при комнатной температуре кристаллов условия возникновения подобных эффектов остаются невыясненными. Например, для твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}S$  антистоксово преобразование частоты обнаружено при воздействии мощных све-

О.В.Овчинников, М.С.Смирнов, А.Н.Латышев, Л.Ю.Леонова, Е.А.Косякова, В.Г.Клюев, Е.П.Татьянина. Воронежский государственный университет, Россия, 394006 Воронеж, Университетская пл., 1; e-mail: opt@phys.vsu.ru, leonova@phys.vsu.ru

товых потоков в случае объемной активации растворов металлическими примесями (Pb, Fe, Cu и др.) [6–9].

В настоящей работе приведены результаты, показывающие возможность реализации АПЧ при температуре 300 К в случае использования потоков с плотностью  $10^{-2} - 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup> в кристаллах твердых растворов  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  с адсорбированными молекулами красителей и субнанокластерами серебра. Использовались красители, принадлежащие тиазиновому (метиленовый голубой), карбоцианиновому (соль 1,1'-диэтил-2,2'-хиноцианина и 3,3'-ди-( $\gamma$ -сульфопропил)-9-этил-4,5-бензо-4',5'-[4''5''-диметилено(2''3'')] -тиатиазолокарбоцианин-бетаина) и трифенилметановому (малахитовый зеленый) рядам (Кр1, Кр2 и Кр3 соответственно). Эти красители обладали способностью к образованию агрегатов различного типа. Для Кр1 и Кр2 характерно формирование Н- и J-агрегатов соответственно, а Кр3 не склонен к агрегации [25, 26]. Мономеры и агрегаты выбранных красителей обладают необходимыми полосами поглощения в области 600–730 нм. Заметим, что удвоенный квант энергии излучения из этой области был чуть больше ширины запрещенной зоны кристалла  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ , оцененной в рамках эмпирического закона Вегарда (3.25–3.30 эВ). Такое соотношение являлось одним из условий возбуждения антистоксовой люминесценции, как и в случае САСЛ в кристаллах галогенидов серебра [23].

## 2. Методы исследований и аппаратура

Исследовались мелкодисперсные кристаллы (МК) (0.7–1.3 мкм) твердых растворов  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  высокой чистоты, выращенные в ИФТТ РАН (Черноголовка). Данные рентгеноструктурных исследований, полученные с помощью дифрактометра ДРОН-3, указывают на то, что эти образцы представляют собой твердые растворы замещения. Для улучшения собственных люминесцентных свойств МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  подвергали отжигу в течение 1 ч при температуре 650–700 К в атмосфере азота и в присутствии в качестве плавня NaCl с концентрацией  $10^{-2}$  моля NaCl на моль  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  (далее м. д.) по стандартным методикам [27]. Такая операция позволяла увеличить квантовый выход собственной люминесценции  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ , наблюдаемой при УФ возбуждении ( $\lambda = 365$  нм) в полосе с  $\lambda_{max} = 570$  нм, в 150–200 раз. Это впоследствии существенно сказывалось на эффективности АПЧ. Однако исходно, в отсутствие на поверхности МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  молекул красителей и субнаносубнанокластеров серебра, эффект САСЛ не наблюдался.

Адсорбция на поверхности МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  осуществлялась путем их купания в этанольных растворах молекул Кр1, Кр2 либо Кр3 с заданной концентрацией вводимых компонентов и последующего полного высушивания образцов. Концентрации обрабатываемых растворов красителей варьировались от  $10^{-2}$  до  $10^{-6}$  м. д. Другую группу составляли образцы, на поверхности которых, наряду с молекулами красителей, создавались субнанокластеры серебра. Для этого проводилась дополнительная обработка МК водными растворами  $AgNO_3$  с концентрациями  $10^{-5} - 10^{-8}$  м. д.

Исследования процессов АПЧ в МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  с адсорбированными молекулами красителей и субнанокластерами серебра осуществлялись методами люминесцентной и абсорбционной спектроскопии. Спектральный интервал длин волн излучения, поглощаемого адсорби-

рованным примесным центром и преобразуемого в фотолюминесценцию кристаллов  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ , определялся из спектров возбуждения САСЛ. Кроме того, спектр антистоксовой люминесценции, регистрируемой при фиксированной частоте возбуждающего излучения, сравнивался со спектром, получаемым при УФ возбуждении кристалла в области фундаментальной полосы поглощения. Тем самым сравнивалась природа центров, отвечающих за люминесценцию при стоксовом и антистоксовом возбуждении. Информация о двухквантовых межзонных оптических переходах в  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  с адсорбированными молекулами красителей и малоатомными субнанокластерами серебра, приводящих к САСЛ, получалась из спектров ее возбуждения. Сопоставление этих спектров со спектрами поглощения адсорбированных молекул красителей позволяло установить роль молекул красителей в процессе двухквантового АПЧ.

Изменения в спектрах глубоких примесных состояний МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ , возникающих в результате адсорбции на их поверхностях молекул красителей и субнанокластеров серебра, контролировались стимулированной ИК излучением вспышкой люминесценции предварительно фотовозбужденного образца [28]. Эти данные были необходимы для построения модели механизма рассматриваемого эффекта. Фотостимулированная вспышка люминесценции (ФСВЛ) регистрировалась в основной полосе собственной рекомбинационной люминесценции МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  с максимумом при  $\lambda_{max} = 570$  нм под действием ИК излучения, ионизирующего глубокие электронные состояния, обусловленные адсорбированными центрами. Регистрируемая в результате воздействия ИК квантов, ионизирующих глубокие электронные состояния, энергия ФСВЛ пропорциональна их концентрации [28].

Для измерений люминесцентных параметров исследуемых образцов использовался автоматический спектрально-люминесцентный комплекс [29]. Возбуждение стоксовой люминесценции и запасание энергии ФСВЛ осуществлялись УФ излучением диода HPL-N77GV1BT-V1 ( $\lambda = 380$  нм) с плотностью потока  $10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. Спектры люминесценции и сигналы ФСВЛ регистрировались с помощью дифракционного монохроматора МДР-23 (ЛОМО, Россия), к выходной щели которого подключен работающий в режиме счета фотонов ФЭУ R928P (Hamamatsu, Япония) с источником питания С4900-51 (Hamamatsu, Япония). Для получения спектров возбуждения САСЛ применялись специальный вольфрамовый источник КГМ-36-400 и дифракционный монохроматор МДР-4 (ЛОМО, Россия). Ширина щели монохроматора была такой, что спектральная ширина излучения, выделяемого от источника возбуждения, составляла 0.05 эВ, а падающий на образец и возбуждающий САСЛ световой поток для каждой длины волны во всей спектральной области (1.60–2.05 эВ) поддерживался постоянным. Это достигалось изменением накала вольфрамовой лампы, что контролировалось измерителем оптической мощности ИМО-2М. Плотность потока, возбуждающего САСЛ, могла варьироваться по всему спектру в пределах  $10^{-2} - 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup>. Управление световыми потоками, возбуждающими САСЛ, и регистрация импульсов ФЭУ осуществлялись через блок сопряжения с помощью компьютера.

Данные об областях поглощения света адсорбированными молекулами красителей получались из спектров диффузного отражения, регистрируемых двухлучевым

спектрофотометром Shimadzu-210 UV (Япония) с интегрирующей сферой, который имел разрешение 1 нм в области 400–800 нм.

### 3. Результаты и их обсуждение

Для образцов МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ , содержащих на поверхности адсорбированные молекулы Кр1–Кр3 с концентрациями  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  м.д., при температуре 300 К обнаруживалось АПЧ излучения с энергиями квантов 1.60–2.00 эВ при плотности потока  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup> (рис.1, кривые 1–3) в люминесценцию, максимум спектра которой располагался вблизи 2.20 эВ (кривая 4). Спектры возбуждения САСЛ таких образцов полностью совпадали по положению и были близки по форме со спектрами поглощения адсорбированных молекул красителей (кривые 1'–3'). Кроме того, максимум спектра возбуждения МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  с адсорбированными молекулами Кр1 в области 1.82–1.88 эВ, по-видимому, определяется поглощением света адсорбированными мономерами Кр1, а перегиб в области 1.97–2.00 эВ обусловлен частью полосы поглощения Н-агрегатов этого красителя [25, 26] (кривая 1). Сложная структура спектра, представленного кривой 2, также может быть объяснена участием в возбуждении САСЛ как мономерных форм Кр2, так и его упорядоченных J-агрегатов. Действительно, энергии возбуждающих квантов 1.88–2.00 эВ соответствуют области поглощения адсорбированных мономеров Кр2, а энергии 1.77–1.80 эВ отвечают области поглощения J-агрегатов этого красителя (кривая 2'). В случае красителя Кр3, который не образует агрегатов [25] при адсорбции на поверхностях кристаллов, обнаружилась одна элементарная полоса возбуждения САСЛ (кривая 3), точно совпадающая с положением спектра поглощения адсорбированных молекул малахитового зеленого (кривая 3'). Отмеченные закономерности могут быть объяснены в рамках кооперативной модели возникновения САСЛ, аналогичной предложенной в работе [10] для галогенидов серебра.

Спектры частот, возникающих при антистоксовом возбуждении в области поглощения света адсорбированными молекулами Кр1–Кр3, полностью совпадали по своему положению со спектрами люминесценции, которая возникает при УФ возбуждении в области фундаментального поглощения (рис.1, кривая 4). Они представляют собой полосы полушириной  $\sim 0.22$  эВ с максимумом при энергии квантов  $2.18 \pm 0.05$  эВ (кривая 4). Это свидетельствует о единой природе центров излучательной рекомбинации при САСЛ и обычной собственной рекомбинационной люминесценции МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ .

Следующий важный результат – зависимость эффективности АПЧ от сверхмалых концентраций серебро-содержащих растворов ( $10^{-6}$ – $10^{-8}$  м.д.). При адсорбции субнанокластеров серебра с указанными концентрациями может возникать около  $10^9$ – $10^{11}$  субнанокластеров  $Ag_n$  ( $n=1, 2, \dots$ ) на 1 см<sup>2</sup> поверхности МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ . Наиболее интересными и показательными оказались спектры возбуждения САСЛ в МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  с адсорбированными молекулами Кр1–Кр3, обработанных дополнительно серебро-содержащими растворами с концентрацией  $10^{-7}$  м.д. (рис.1, кривые 5–7). В этом случае изменялась не только интенсивность, но и положение максимумов спектров возбуждения САСЛ. Для образцов МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  с адсорбированными молекулами

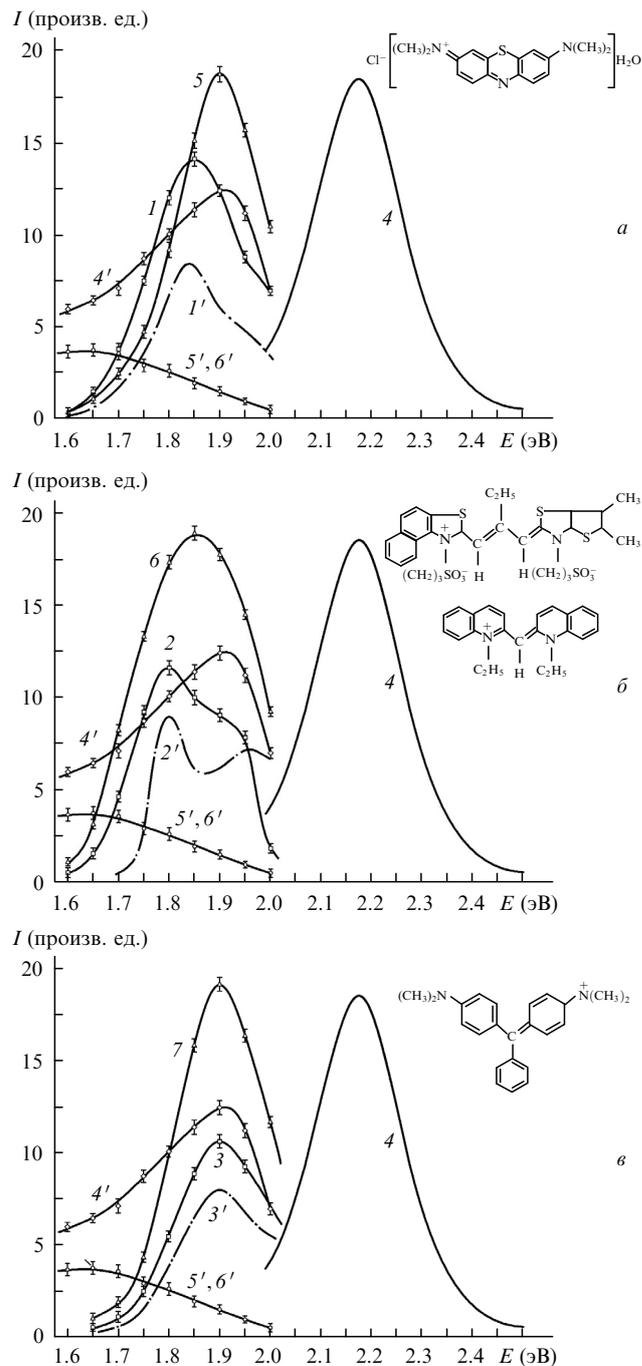


Рис.1. АПЧ в МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  с адсорбированными субнанокластерами серебра и молекулами Кр1 (а), Кр2 (б), Кр3 (в): спектры возбуждения САСЛ в указанных кристаллах, содержащих на поверхности адсорбированные молекулы красителей ( $10^{-4}$  м.д.) (1–3), спектр САСЛ (4), спектры поглощения этих образцов (1'–3'), спектры САСЛ с адсорбированными молекулами красителей и субнанокластерами  $Ag_n$  ( $10^{-7}$  м.д.) (5–7), спектры стимуляции ФСВЛ для образцов, содержащих на поверхности как молекулы красителей, так и субнанокластеры серебра с концентрациями  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  ( $5'$ ),  $10^{-8}$  м.д. ( $6'$ ).

Кр1 и Кр2, атомами и субнанокластерами серебра максимум возбуждения смещался в область 1.85–1.91 эВ (кривые 5, 6). Важно, что для этих образцов увеличивается интенсивность антистоксова свечения и АПЧ возбуждается потоками с плотностью  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup>. Заметим, что при использовании концентраций  $AgNO_3$ , равных  $10^{-5}$  и  $10^{-8}$  м.д., интенсивность САСЛ была ниже,

чем для образцов, содержащих на поверхности только молекулы красителей, но спектры этих образцов имели форму, аналогичную спектрам 1–3 на рис.1.

Эти закономерности становятся понятными, если проанализировать изменения в спектрах глубоких электронных состояний по методу ФСВЛ (рис.1, кривые 4', 5'). Сразу следует отметить, что адсорбция Кр1–Кр3 на поверхности  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  не приводит к возникновению ловушек, проявляющих себя в спектрах стимуляции ФСВЛ на глубинах 1.50–2.00 эВ под дном зоны проводимости. Совпадение спектров стимуляции ФСВЛ для одной концентрации субнанокластеров серебра и разных красителей, говорит о том, что последние не проявляют себя во вспышке люминесценции. В свою очередь, адсорбция на поверхности МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  ионов серебра из растворов  $AgNO_3$  как без молекул красителей, так и совместно с ними приводит к одинаковым спектрам, представленным кривыми 4' и 5' на рис.1. При этом в случае адсорбции ионов серебра с концентрацией  $10^{-7}$  м. д. в спектре глубоких электронных состояний наблюдается максимум концентрации для энергий фотоионизации 1.80–1.90 эВ (кривая 4'). Данный максимум перекрывается с областью энергий квантов, возбуждающих САСЛ (кривые 5–7), и близок по своему положению к спектру поглощения света адсорбированными молекулами Кр1–Кр3 (кривые 1'–3'). В этой ситуации возрастает и эффективность АПЧ (кривые 5–7). В то же время уменьшение концентрации на порядок ( $10^{-8}$  м. д.), равно как и ее увеличение до  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  м. д., не приводит к появлению максимума в спектре глубоких электронных состояний в области 1.80–1.90 эВ (кривая 5'). В случае самых малых концентраций максимумы в спектре глубоких электронных состояний не обнаруживаются вовсе, что, вероятно, обусловлено как низкой концентрацией адсорбированных центров, так и пределом концентрационной чувствительности этого метода. При концентрациях  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  м. д. ситуация отличается от предыдущей тем, что наряду с отсутствием максимума в рассматриваемой области отмечается его наличие в области 1.40–1.70 эВ. Это, по-видимому, обусловлено формированием все более крупных субнанокластеров серебра, которые по оптическим свойствам не подходят для возбуждения двухквантовых межзонных оптических переходов квантами с энергией 1.80–2.00 эВ.

Таким образом, сопоставление закономерностей изменений спектров возбуждения САСЛ и стимуляции ФСВЛ указывает на участие в АПЧ, наряду с молекулами органических красителей, субнанокластеров серебра с энергиями фотоионизации, близкими к энергиям максимумов спектров поглощения Кр1–Кр3. Присутствие на поверхности МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ , помимо молекул Кр1–Кр3, атомов и малоатомных субнанокластеров серебра существенно влияет на характеристики процесса АПЧ. Отмечаемые в ФСВЛ изменения концентрации глубоких электронных ловушек подтверждают их связь с присутствием субнанокластеров серебра, а корреляция положений максимумов в спектрах стимуляции ФСВЛ и возбуждения САСЛ при концентрациях субнанокластеров серебра  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  м. д. (в области 1.80–1.90 эВ) свидетельствует в пользу их участия в возбуждении антистоксова свечения. Молекулы Кр1–Кр3 влияют на САСЛ, поскольку в отсутствие их на поверхности кристаллов АПЧ не происходит. Кроме того, максимальная эффективность АПЧ достигается при близости (в пред-

делах 0.10–0.15 эВ) спектральных характеристик как адсорбированных молекул красителя, так и субнанокластеров серебра. С увеличением же концентрации субнанокластеров серебра до таких значений, при которых начинается формирование более крупных, чем участвующие в АПЧ, субнанокластеров серебра, имеющих энергетические состояния в области 1.60–1.70 эВ, интенсивность антистоксова свечения снижается. Итак, в состав центров, ответственных за двухквантовое АПЧ, входят как молекулы красителей, так и субнанокластеры серебра. Эти результаты указывают также на общую природу данного эффекта и эффекта дополнительной сенсibilизации антистоксовой люминесценции в кристалле  $AgCl(I)$  в результате низкотемпературного фотостимулированного процесса [22, 23].

Следовательно, с увеличением концентрации субнанокластеров серебра на поверхности  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ , наряду с кооперативной схемой суммирования энергий электронного возбуждения двух одновременно возбужденных молекул красителя, расположенных друг от друга на расстоянии порядка радиуса Ферстера, начинает преобладать другая, более эффективная схема двухквантового АПЧ. В основе ее лежит тот факт, что глубокие электронные ловушки, обусловленные адсорбированными субнанокластерами серебра, способны, захватив электрон, хранить его в отсутствие возбуждения (а также свободных дырок вблизи центра локализации) в течение времени, много большего времени жизни возбужденного состояния молекулы красителя. В свою очередь, роль сильно поглощающих свет в области возбуждения САСЛ адсорбированных молекул красителей заключается в повышении эффективности переходов электрона из валентной зоны на уровни адсорбированных субнанокластеров серебра за счет переноса энергии электронного возбуждения (рис.2). В то же время оптические переходы с уровней адсорбированных субнанокластеров серебра в зону проводимости имеют место при длительном воздействии длинноволнового излучения. Принципиальная возможность их существования фиксируется по наблюдению ФСВЛ. По этой причине возможно увеличение вероятности возбуждения САСЛ в рассматриваемом случае. В итоге двухквантовая схема АПЧ включает в себя последовательные процессы: поглощение первого кванта света молекулой красителя, перенос возникшего электронного возбуждения к расположенному вблизи нее субнанокластеру серебра и фотоионизацию  $Ag_n$  вторым квантом (рис.2). Первая ступень предполагает наличие хотя бы Ван-дер-Ваальсова взаимодействия в системе

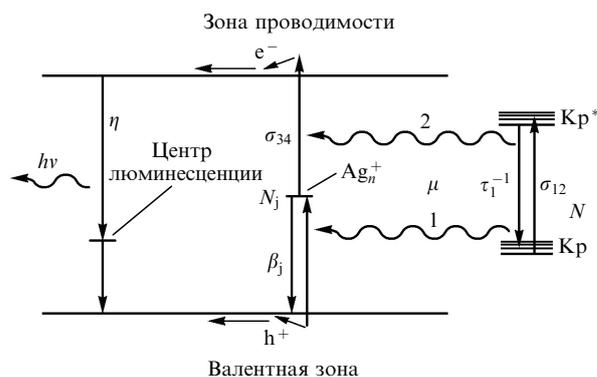
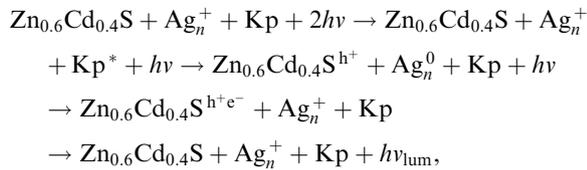


Рис.2. Схема низкопорогового АПЧ в МК  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  с адсорбированными металлорганическими наноструктурами.

субнанокластер серебра – молекула красителя. При этом возникает дырка в валентной зоне, которая впоследствии локализуется на центре свечения. Фотоионизация субнанокластера серебра вторым квантом света вызывает появление в зоне проводимости свободного электрона, который впоследствии рекомбинирует с ионизованным центром люминесценции. Схема этого процесса может быть представлена следующим образом:



где Kp – молекулы красителя.

Рассмотрение кинетики АПЧ в рамках этой схемы дает следующее выражение для интенсивности САСЛ:

$$J_{\text{SASL}} = \eta \frac{J^2 \sigma_{12} \sigma_{34} N_j \mu N}{\sigma_{12} J N \mu + (\sigma_{34} J + \beta_j)(\tau_1^{-1} + N_j \mu)}.$$

Здесь  $J$  – интенсивность возбуждающего излучения;  $N_j$  и  $N$  – концентрации адсорбированных субнанокластеров металла и молекул красителей соответственно;  $\mu$  – константа скорости переноса энергии электронного возбуждения от молекулы красителя к  $\text{Ag}_n^+$ ;  $\beta_j$  – вероятность рекомбинации электронов на уровне  $j$  с дырками в валентной зоне;  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_{34}$  – эффективные сечения поглощения света молекулой красителя и соответствующей фотоионизации  $\text{Ag}_n^+$ ;  $\tau_1$  – время жизни молекулы красителя в возбужденном состоянии;  $\eta$  – квантовый выход процесса люминесценции в рассматриваемой схеме.

Из представленного выражения видно, что спектр возбуждения САСЛ в общем случае является сложным, зависящим как от спектра поглощения адсорбированных молекул, так и от спектра фотоионизации адсорбированных субнанокластеров серебра. Кроме того, существенную роль в увеличении интенсивности САСЛ по мере формирования субнанокластеров серебра играет рост их концентрации  $N_j$ . При этом перенос энергии электронного возбуждения от молекулы красителя к субнанокластеру серебра в принципе может стимулировать переход электрона как из валентной зоны на локальный уровень (процесс 1), так и с локального уровня в зону проводимости (процесс 2) (см. рис.2). Однако отсутствие значительных изменений амплитуды ФСВЛ в рассматриваемых образцах по мере роста (до значений, регистрируемых данным методом) концентрации субнанокластеров серебра указывает на малую вероятность реализации процесса 2 в схеме на рис.2.

#### 4. Заключение

Таким образом, полученные результаты демонстрируют возможность низкорогового ( $10^{-2} - 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup>) антистоксова преобразования излучения с энергиями

квантов 1.72–2.00 эВ в излучение люминесценции с энергиями квантов 2.14–2.38 эВ для кристаллов твердых растворов  $\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$  с адсорбированными молекулами красителей и субнанокластерами серебра. Низкороговое АПЧ в таких материалах возможно при комнатной температуре за счет двухквантовых межзонных оптических переходов в адсорбированных наноразмерных комплексах типа молекула красителя – субнанокластер серебра. Показано, что двухквантовые межзонные оптические переходы реализуются последовательно, с переносом энергии электронного возбуждения от молекул красителей к адсорбированным на поверхности  $\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$  субнанокластерам серебра, создающим в запрещенной зоне глубокие локальные состояния с энергиями фотоионизации 1.80–1.90 эВ. При этом экспериментальная оценка квантовой эффективности процесса АПЧ, выполненная с учетом квантового выхода излучательной рекомбинации и потерь люминесценции в случае ее детектирования при комнатной температуре, составила  $10^{-3} - 10^{-4}$  для потоков с плотностью  $10^{-2}$  Вт/см<sup>2</sup>. Блокировка каналов безызлучательной рекомбинации в кристаллах позволит увеличить квантовую эффективность процесса АПЧ.

Работа поддержана грантом РФФИ № 08-02-00744.

- Ban D. et al. *J. Appl. Phys.*, **96**, 5243 (2004).
- Akimov D.A., Zheltikov A.M., Koroteev N.I. *Laser. Phys.*, **7**, 1242 (1997).
- Potasek M., Kim S., Melaughlin D. *J. Nonlinear Opt. Physics Mat.*, **9**, 343 (2000).
- Акимов Д.А. *Квантовая электроника*, **23**, 871 (1996).
- Смирнов М.С. и др. *Оптический журнал*, **76**, 68 (2009).
- Brown M.R. et al. *J. Luminesc.*, **1/2**, 78 (1970).
- Carlone C., Beliveau A., Rowell N.L. *J. Luminesc.*, **47**, 303 (1991).
- Ivanov V.Yu. et al. *Phys. Rev. B*, **56**, 4696 (1996).
- Chen W. *Phys. Rev. B*, **64**, 041202 (2001).
- Овсянкин В.В., Феофилов П.П. *Письма в ЖЭТФ*, **14**, 548 (1971).
- Hediger H., Junod P., Steiger R. *J. Luminesc.*, **24/25**, 881 (1981).
- Овсянкин В.В., Феофилов П.П. *Письма в ЖЭТФ*, **4**, 471 (1966).
- Heimbrot W. et al. *Phys. Rev. B*, **60**, R16326 (1999).
- Cho Y.H. et al. *Phys. Rev. B*, **56**, R4375 (1997).
- Seidel W. et al. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 2356 (1994).
- Kammerer C. et al. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 27401 (2001).
- Ignatiev I.V. et al. *Phys. Rev. B*, **60**, R14001 (1999).
- Wang X. et al. *Phys. Rev. B*, **68**, 125318 (2003).
- Vagos P. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1018 (1993).
- Driessen F.A.J.M. et al. *Phys. Rev. B*, **64**, R5263 (2001).
- Dexter D.L. *J. Chem. Phys.*, **21**, 835 (1953).
- Иевлев В.М. и др. *Докл. РАН*, **409**, 756 (2006).
- Овчинников О.В. и др. *Оптика и спектроскопия*, **103**, 497 (2007).
- Латышев А.Н. и др. Патент РФ № 2359299. Приоритет от 16.10.2007.
- Теренин А.Н. *Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений* (Л.: Наука, 1967).
- Шапиро Б.И. *Теоретические начала фотографического процесса* (М.: Эдиториал, 2000).
- Медведев В.И. *Физика и химия соединений группы  $A_2B_6$*  (М.: Мир, 1970).
- Klyuev V.G., Latyshev A.N. *J. Inf. Rec.*, **23**, 295 (1996).
- Латышев А.Н. и др. *ПТЭ*, № 6, 119 (2004).