

ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

УДК 77.01:535.37

<https://doi.org/10.18524/0367-1631.2026.64.361457>

Тюрин О. В.¹, Жуков С. О.¹, Бекшаєв О. Я.^{1,2}

¹Науково-дослідний інститут фізики Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
E-mail: tyurin@onu.edu.ua

ORCID iD: ¹ <https://orcid.org/0000-0002-4079-3610>

³ <https://orcid.org/0000-0003-4153-559X>

Механізм антистоксової люмінесценції мікрокристалів AgHal, сенсibilізованих барвником

Експериментально обґрунтовано та уточнено двоквантово-ступінчастий механізм низькотемпературної ($T = 77$ К) антистоксової люмінесценції ($\lambda_{\max} \approx 560$ нм) емульсійних мікрокристалів AgBrI (ЕМК), сенсibilізованих барвником (ЕМК-Бр), викликаній фотозбудженням J-агрегату барвника (Бр) ($\lambda = 670\text{--}700$ нм). Згідно з цим механізмом, енергія фотозбудження від Бр передається до AgBrI через срібні центри атомно-молекулярного ступеня дисперсності (АМСД). Встановлено, що за антистоксову люмінесценцію ЕМК-Бр відповідає рекомбінація вільних нерівноважних електронів, дозбуджених у зону провідності (ЗП) AgBrI із срібних центрів АМСД, з дірками, локалізованими на парних йодних центрах (ПЙЦ) у забороненій зоні (ЗЗ) AgBrI. В той же час, рекомбінація електронів, локалізованих на срібних центрах АМСД, з дірками, що знаходяться на ПЙЦ, відповідає за стоксову люмінесценцію в смузі з $\lambda \approx 720\text{--}800$ нм. Рекомбінація таких же електронів з вільними дірками у ВЗ AgBrI відбувається безвипромінювально, що зумовлює виникнення ефекту «втоми люмінесценції» антистоксової смуги.

Ключові слова: мікрокристали галогенідів срібла, сенсibilізація барвниками, низькотемпературна люмінесценція, антистоксова люмінесценція, локальні центри захоплення носіїв, процеси генерації-рекомбінації.

Вступ. Механізм передачі енергії фотозбудження від Бр-сенсibilізатора галогеніду срібла (AgHal) досі залишається остаточно не з'ясованим, а запропоновані моделі не можуть претендувати на вичерпне пояснення всієї сукупності наявних експериментальних фактів.

Одним із експериментальних методів, що дозволяють досліджувати електронно-діркові процеси, зумовлені спектральною сенсibilізацією, є виникнення в ЕМК AgHal низькотемпературної ($T = 4.2\text{--}77$ К) антистоксової люмінесценції. Вперше антистоксова люмінесценція AgHal, обумовлена Бр, була зареєстрована в роботах [1–3]. Пропоновані механізми [4,5] виникнення антистоксової люмінесценції, що спостерігалась в [1–3], неоднозначні і носять вельми загальний характер. Так, у [4] розглядається вид кооперативної люмінесценції, при якому один

квант антистоксової люмінесценції виникає при поглинанні двох квантів світла молекулами Br, адсорбованими на різних дефектах поверхні ЕМК AgHal. Різність умов адсорбції обумовлює відмінність набору енергетичних рівнів у різних молекул. Поглинання світла одними молекулами Br призводить до утворення електронів у ЗП і катіон-радикалу Br^+ , а при поглинанні світла іншими молекулами виникають дірки у ВЗ та аніон-радикали Br^- . Подальша доля заряджених радикалів Br^+ та Br^- у роботі не обговорюється.

Автори роботи [5] розвивають уявлення про двофотонно-ступінчастий механізм антистоксової люмінесценції, при якому одна фотозбуджена молекула Br відновлює іон срібла до атома. Утворений при цьому іон-радикал барвника Br^+ віддає дірку у ВЗ, а інша молекула Br передає свою енергію збудження знов утвореному атому срібла, з переходом електрона в ЗП AgHal. Проте, як саме енергія збудження Br передається атому срібла, у роботах не уточнюється, і це питання залишається відкритим.

Відсутність надійних знань щодо механізму виникнення антистоксової люмінесценції ускладнює інтерпретацію експериментальних результатів і не дає можливості оцінити роль та ефективність Br при використанні його для різних практичних застосувань [6–12].

Все вищесказане і стало підставою для проведення цього дослідження, метою якого є побудова моделі електронно-діркових переходів, яка становитиме надійну основу при інтерпретації експериментальних спостережень антистоксової люмінесценції ЕМК-Br.

Приготування зразків та експериментальні результати. Описані в роботі низькотемпературні ($T = 77$ К) люмінесцентні дослідження були виконані за умови, що тривалість збудження зразків і тривалість реєстрації їх люмінесценції однакові і становлять 10^{-4} с, проміжок часу між закінченням опромінення та реєстрацією світіння (темновий інтервал) становив 1.1×10^{-3} с на частоті модуляції 400 Гц.

Об'єктом люмінесцентних досліджень було обрано однорідні кубічні ЕМК AgBrI (3 моль% AgI), отримані в середовищі полівінілового спирту (ПВС) або желатини методом контрольованої двоструменевої емульсифікації. Контроль огранки та розмірів синтезованих ЕМК здійснювався за допомогою електронного мікроскопа типу УМВ-100К при спостереженні їх вугільних реплік, відтінених платиною. Типова електронно-мікроскопічна фотографія ЕМК AgBrI кубічної огранки показана на рис. 1. За нашими даними, середній розмір ЕМК в емульсіях становив $d \approx 0.25$ мкм.

Після синтезу вміст іонів срібла в емульсії доводився до $p_{\text{Br}} = 3$ та $p_{\text{Br}} = 7$. Спектральна сенсibiliзація ЕМК AgBrI здійснювалась:

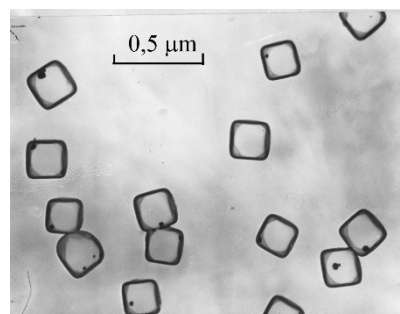


Рис. 1. Електронно-мікроскопічна фотографія вугільно-платинових реплік кубічних ($d = 0.25$ мкм) ЕМК AgBrI на желатині

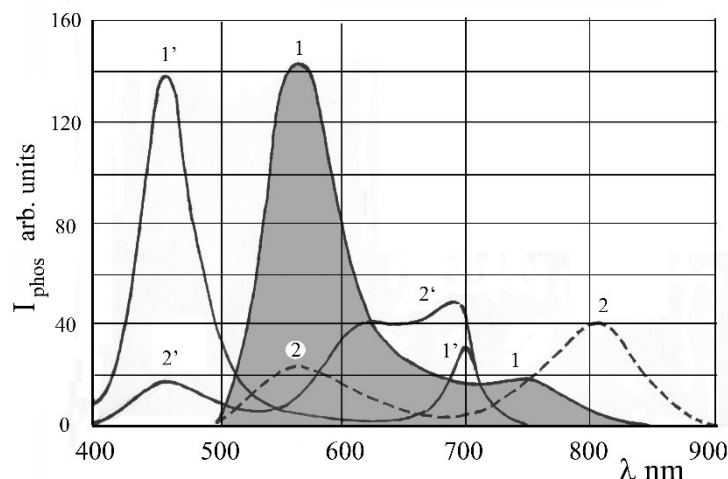


Рис. 2. Спектри низькотемпературної люмінесценції (1, 2) та спектри збудження люмінесценції (1', 2') ЕМК-Бр при $pBr = 3$. Спектри люмінесценції записані при збудженні світлом з $\lambda = 470$ нм (крива 1) і $\lambda = 690$ нм (крива 2). Спектри збудження записані для люмінесценції з $\lambda = 560$ нм (крива 1') та $\lambda = 800$ нм (крива 2').

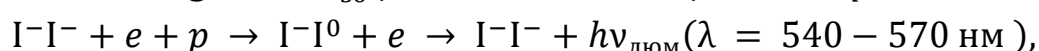
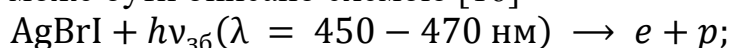
1) аніонним *J*-агрегуючим панхроматичним барвником – піридиновою сіллю 3,3'-ди-γ-сульфопропіл-9-етил-4,5,4',5'-добензокарбоціанінбетаїна з концентрацією $C_{Br} = 10^{-4}$ моль Бр / моль AgBr;

2) катіонним *J*-агрегуючим барвником – 3,3',9-тріетил-5,5'-дифенілоксакарбоціаніннітратом з концентрацією $C_{Br} = 10^{-4}$ моль Бр / моль AgBr.

Стандартний шлях збудження низькотемпературної ($T = 77$ К) люмінесценції ЕМК AgBrI полягає в опроміненні світлом з краю смуги власного поглинання (СВП) ЕМК з довжиною хвилі $\lambda = 450\text{--}470$ нм. Але відомо [13–15], що в ЕМК, спектрально-сенсibilізованих або аніонним Бр, або катіонним Бр (ЕМК-Бр) як у желатині, так і в ПВС, з'являються додаткові канали збудження і керування люмінесцентними процесами. Так, за концентрації $C_{Br} \geq 10^{-4}$ виникають полімолекулярні форми Бр (так звані *J*-агрегати), що адсорбуються на поверхнях ЕМК і формують додаткові центри локалізації електронів чи дірок; зокрема, вони призводять до виникнення смуги поглинання в інтервалі $\lambda = 670\text{--}700$ нм.

При збудженні таких ЕМК світлом з СВП, виникає характерна «зелена» люмінесценція з $\lambda_{max} = 550\text{--}570$ нм та слабо виражена смуга світіння з $\lambda = 750\text{--}800$ нм, обумовлені наявністю домішкових йодних центрів у сусідніх вузлах кристалічної ґратки (рис. 2, крива 1). В подальшому викладі цей процес використовується як «базовий», що служить основою для порівняльного аналізу люмінесценції, викликаної іншими варіантами збудження, наприклад, світлом зі смуги поглинання *J*-агрегатів Бр (ПАБр), і на рисунках його характеристики представляються кривими з заливкою.

Обидва канали мають стоксів характер; виникнення кванта зеленої люмінесценції при цьому може бути описано схемою [16]



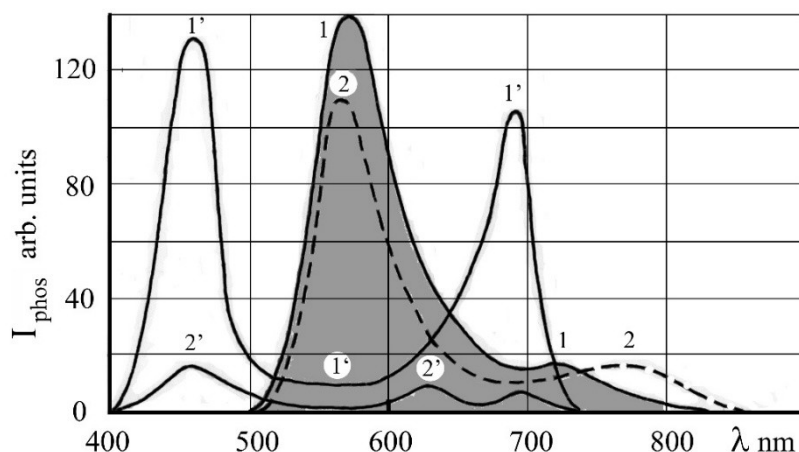


Рис. 3. Спектри низькотемпературної люмінесценції (1, 2) та спектри збудження люмінесценції (1', 2') ЕМК-Бр при $pBr = 7$. Спектри люмінесценції записані при збудженні світлом з $\lambda = 470$ нм (крива 1) і $\lambda = 690$ нм (крива 2). Спектри збудження записані для люмінесценції з $\lambda = 560$ нм (крива 1') та $\lambda = 750$ нм (крива 2').

де I^-I^- позначає ПЙЦ, в якому іони йоду розташовані в сусідніх вузлах кристалічної ґратки, e – електрон, p – дірка. За світіння з $\lambda = 750$ – 800 нм відповідає тунельна рекомбінація електронів, локалізованих на срібних центрах АМСД, з дірками, що знаходяться на ПЙЦ, а також рекомбінація локалізованих електронів з вільними дірками, що знаходяться у ВЗ ЕМК AgBrI.

При збудженні світлом з $\lambda = 670$ – 700 нм, що відповідає смузі ПАБр, у спектрі люмінесценції ЕМК-Бр знову спостерігається смуга зеленої люмінесценції з $\lambda_{\max} = 550$ – 570 нм. Тепер вона є антистоксовою і має помітно меншу інтенсивність, ніж при збудженні світлом СВП, зате стоксова люмінесценція виражена більш яскраво, а її спектр поширюється у довгохвильовий бік до $\lambda = 750$ – 850 нм (обидві смуги описуються кривою 2, рис. 2). Слід звернути увагу на те, що в спектрі збудження світіння з $\lambda = 800$ нм, крім смуг в області СВП ЕМК AgBrI ($\lambda = 450$ – 470 нм) та ПАБр ($\lambda = 670$ – 700 нм) (рис. 2, крива 1'), наявна смуга, характерна для поглинання молекулярного Br $\lambda = 630$ нм (рис. 2, крива 2').

При підвищенні вмісту іонів срібла в ЕМК AgBrI до $pBr = 7$ можна відзначити, що в цілому спектральне положення смуг післясвітіння та його збудження залишаються без змін, але суттєво змінюється відносна інтенсивність антистоксової та стоксової компонент при збудженні післясвітіння в області ПАБр: перша зростає, тоді як друга істотно зменшується (рис. 3, криві 2, 1').

Результати досліджень спектрів збудження світіння з $\lambda_{\max} = 540$ – 570 нм як при стоксовому ($\lambda = 450$ – 470 нм), так і при антистоксовому ($\lambda = 670$ – 700 нм) збудженні при різних температурах представлені на рис. 4. Як видно, хід температурної залежності інтенсивності світіння («температурного гасіння»), в обох випадках в цілому однаковий (рис. 4А, криві 1' – 4') і характеризується двома ділянками (рис. 4В, криві 1, 2). В області температур $77 < T < 90$ К енергія активації «температурного гасіння» становить 0.15 – 0.16 еВ, що збігається з енергією переміщення міжвузлових іонів срібла, а при температурах $T > 90$ К енергія активації становить 0.24 еВ.

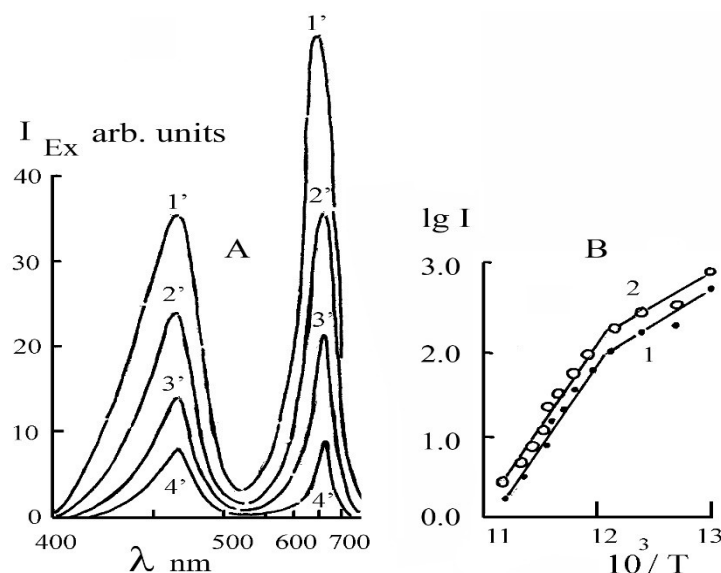


Рис. 4. (А) Залежність інтенсивності збудження люмінесценції смуги $\lambda = 560$ нм ЕМК-Бр при $pBr = 7$ від температури T , К: 1' – 82; 2' – 84; 3' – 85; 4' – 87). (В) Залежності логарифма інтенсивності післясвітіння смуги з $\lambda_{max} = 570$ нм від оберненої температури при збудженні світлом з $\lambda = 450$ нм (крива 1 – стокове світіння) та 670 нм (крива 2 – антистоксове світіння).

Після проведення циклу температурного гасіння та при повторному охолодженні зразка до $T = 77$ К (за незмінності всіх інших умов експерименту) у люмінесценції спостерігаються наступні зміни: при збудженні світлом як СВП ЕМК-Бр ($\lambda = 450\text{--}470$ нм), так і ПАБр ($\lambda_{max} = 670\text{--}700$ нм) інтенсивність зеленої люмінесценції з $\lambda_{max} = 550\text{--}570$ нм знижується, а світіння в довгохвильовій ділянці з $\lambda_{max} \approx 750$ нм, яке у початковому зразку було слабо виражене, збільшується.

Для детального вивчення електронно-діркових рекомбінаційних процесів, відповідальних за люмінесценцію ЕМК-Бр, крім спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції, проводилася реєстрація кінетики наростання люмінесценції для різних довжин хвиль світіння, збудження, pBr та при додатковому підсвічуванні інфрачервоним (ІЧ) випромінюванням різних довжин хвиль, отриманим від світла ксенонової лампи, що пройшло через подвійний монохроматор ДМР-4 (рис. 5).

Головні особливості кінетики наростання люмінесценції з $\lambda_{max} = 550\text{--}570$ нм виглядають таким чином:

- після увімкнення збуджуючого світла для кривих (а), (с) – (е) зростання інтенсивності люмінесценції відбувається монотонно від нуля до певного стаціонарного рівня, який позначено на кривих як I;
- для кривої (b) після увімкнення збуджуючого світла поява антистоксової люмінесценції характеризується досягненням максимального значення інтенсивності, яка затим спадає, виходячи на стаціонарний рівень. Такий тип кінетики є досить типовим і в літературі звичайно називається «спалаховим розгоранням», або ж «втомою люмінесценції» [17,18];

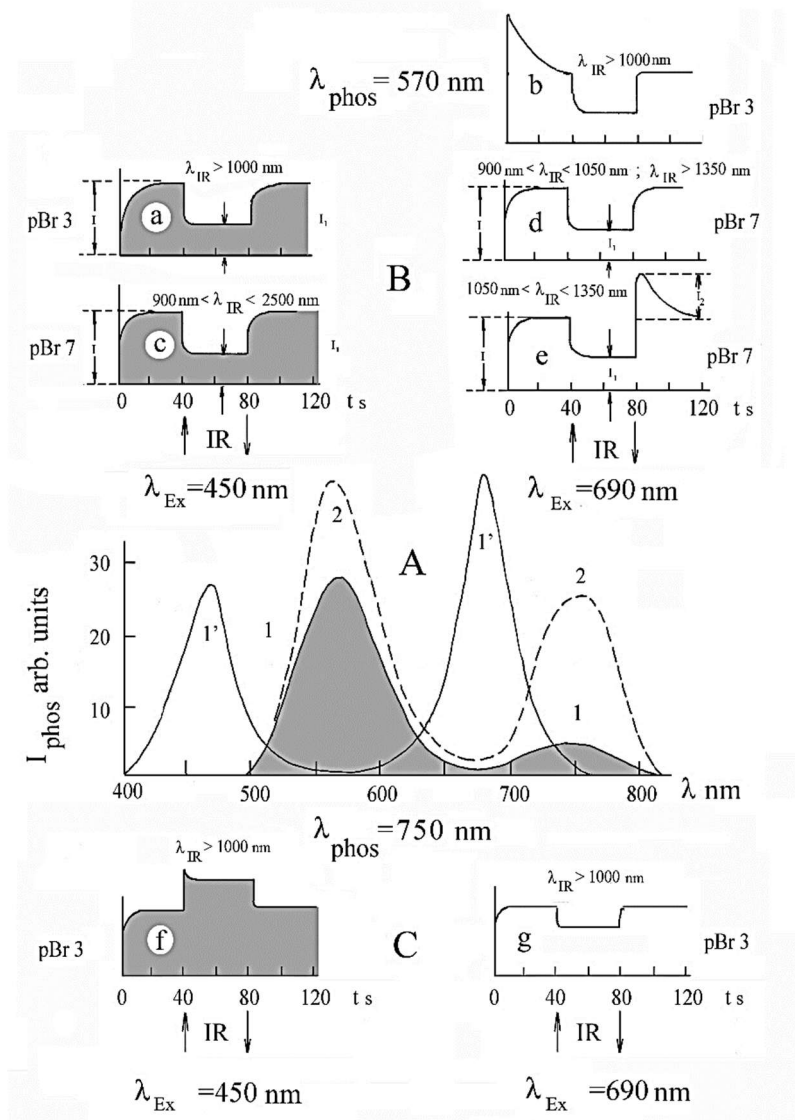


Рис. 5. Спектри збудження і випромінювання (А) та кінетики наростання (В, С) інтенсивності люмінесценції ЕМК-Бр. Моменти увімкнення и вимкнення додаткового ІЧ випромінювання позначені стрілками.

(А) Спектри інтенсивності люмінесценції при збудженні світлом з $\lambda = 450$ нм (крива 1) і $\lambda = 690$ нм (крива 2); спектр збудження записано для світіння з $\lambda = 570$ нм (крива 1');

(В) Кінетики наростання інтенсивності люмінесценції з $\lambda = 570$ нм при збудженні світлом (а, с) $\lambda = 470$ нм, стоксова люмінесценція, і (b, d, e) з $\lambda = 690$ нм, антистоксова люмінесценція. Кінетики (а, b) записані при $pBr = 3$, (с, d, e) – при $pBr = 7$.
 (С) Кінетики наростання інтенсивності люмінесценції з $\lambda = 750$ нм при збудженні світлом (f) з $\lambda = 450$ нм і (g) р $\lambda = 690$ нм; кінетики записані при $pBr = 3$.

- в момент увімкнення додаткового ІЧ випромінювання, для всіх типів кінетики (а) – (е) динаміка люмінесценції характеризується монотонним зниженням («гасінням») інтенсивності від I до іншого стаціонарного значення, позначеного на кривих (а) – (е) як I_1 . Залежність величини відносного гасіння I_1/I від довжини хвилі ІЧ-підсвічування показана на рис. 6А, криві 1,

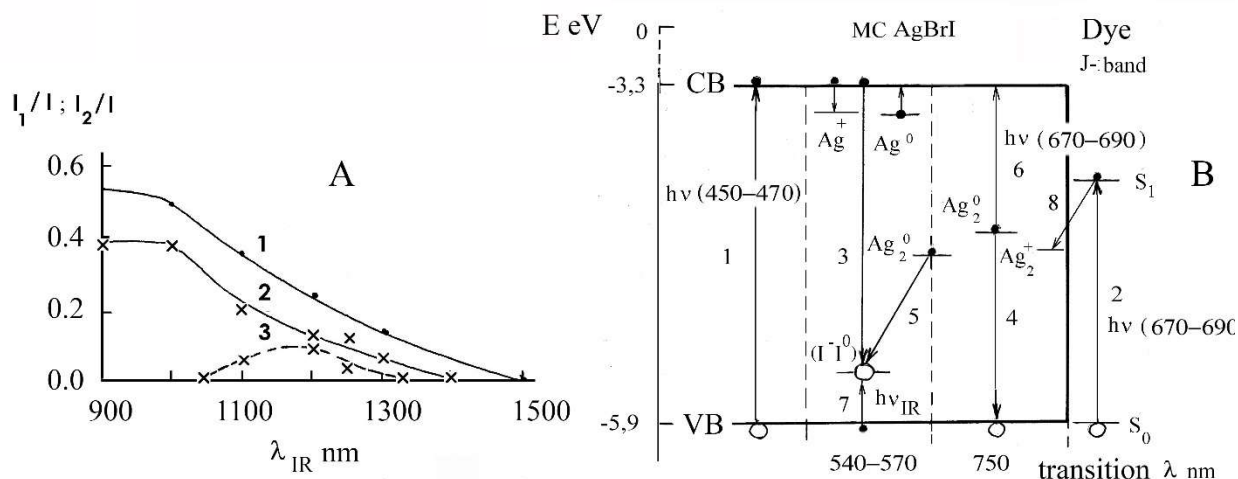


Рис. 6. (А) Залежності I_1/I , I_2/I для люмінесценції ЕМК-Бр з $\lambda_{max} = 570$ нм при збудженні світлом з $\lambda = 450$ нм (крива 1) і $\lambda = 670$ нм (крива 2); для кривої 3 пояснення в тексті.

(В) Енергетична схема електронно-діркових переходів при збудженні люмінесценції ЕМК-Бр: VB і СВ – валентна зона і зона провідності ЕМК-Бр; довжини хвиль фотонів, пов’язані з переходами між рівнями, вказані в нанометрах.

2. Звідси випливає, що хід відносного «гасіння» люмінесценції (I_1/I) з $\lambda_{max} = 550–570$ нм, незалежно від довжини хвилі збудження, однаковий для всіх довжин хвиль ПЧ-підсвічування і характеризується монотонним спаданням при $\lambda_{ПЧ} > 1000$ нм;

- вимкнення ПЧ випромінювання для всіх видів кінетики (а) – (д) призводить до монотонного повернення інтенсивності люмінесценції від I_1 до стаціонарного рівня I ;
- для кінетики (е) вимкнення ПЧ-підсвічування в спектральному діапазоні 1050 – 1350 нм (0.92 – 1.18 еВ) веде до «спалахового розгорання» антистоксової зеленої люмінесценції, в результаті чого її інтенсивність I_2 після вимкнення ПЧ перевищує стаціонарний рівень I , що спостерігався до початку ПЧ впливу. Залежність відносної величини I_2/I антистоксової люмінесценції від довжини хвилі ПЧ-підсвічування показана на рис.6А, крива 3.

У порівнянні зі стоксовим варіантом збудження світіння, можна відзначити такі риси антистоксової люмінесценції з $\lambda_{max} = 540–570$ нм;

- «втома люмінесценції», спостережувана у ЕМК-Бр з $pVr = 3$ (рис. 5В, б), зі збільшенням вмісту іонів срібла до $pVr = 7$ зникає;
- для ЕМК-Бр з $pVr = 7$, у досить вузькому спектральному діапазоні ПЧ-підсвічування 1050 – 1350 нм (0,92 – 1,18 еВ), після вимкнення ПЧ-підсвічування спостерігається «спалахове розгорання» антистоксової зеленої люмінесценції (рис. 5В, е).

У свою чергу, кінетики наростання стоксової люмінесценції з $\lambda_{max} = 750$ нм, представлені на рис. 5С кривими (f), (g), характеризуються такими особливостями:

- після включення збуджуючого світла зростання інтенсивності люмінесценції йде монотонно від нуля до певного стаціонарного значення I незалежно від довжини хвилі збуджуючого світла;
- для випадку збудження монохроматичним світлом СВП AgBrI з $\lambda = 450$ нм, у момент включення ІЧ-підсвічування спостерігається підвищення рівня інтенсивності люмінесценції до стаціонарного значення $I' > I$ з незначним спалахом. При вимиканні ІЧ світла інтенсивність люмінесценції монотонно повертається до початкового рівня I (рис. 5С, f);
- при збудженні монохроматичним світлом зі смуги ПАБр і під дією ІЧ випромінювання люмінесценція з $\lambda_{\max} = 750$ нм показує лише монотонне зниження інтенсивності – «гасіння» (Рис. 5С, g).

Обговорення результатів. Порівняння двох основних механізмів виникнення антистоксової люмінесценції, обумовленої збудженням J -агрегату Бр, з урахуванням отриманих експериментальних даних приводить до висновку, що переважним є двоквантово-ступінчастий механізм передачі фотозбудження від Бр до ЕМК. Цей висновок підтримується такими міркуваннями:

1. Інтенсивність антистоксової люмінесценції ЕМК-Бр з $\lambda_{\max} = 540\text{--}570$ нм (при збудженні світлом з ПАБр) зростає зі збільшенням вмісту іонів срібла в емульсії. Водночас інтенсивність стоксової люмінесценції тієї ж смуги (при збудженні з СВП) за тих самих умов зменшується. Якщо виходити з механізму, за яким електрони та дірки, збуджені в Бр, безпосередньо передаються до ЗП і ВЗ AgHal, то в цьому випадку навряд чи слід очікувати різницю між стоксовою та анти-стоксовою люмінесценцією в смузі з $\lambda_{\max} = 540\text{--}570$ нм при зміні вмісту іонів срібла в емульсії. На нашу думку, існуюча різниця у поведінці стоксової та антистоксової люмінесценції свідчить на користь двоступінчастого механізму антистоксової люмінесценції, при якому збудження від Бр спочатку передається до проміжного донорного центру, найімовірніше, утвореного атомами або іонами Ag, і лише після цього електрон або потрапляє в ЗП AgHal, або тунельно рекомбінує з центрами світіння.
2. Температурне «гасіння» стоксової та антистоксової зеленої люмінесценції відбувається практично однаково (рис. 4В). Для першої низькотемпературної ділянки температурного «гасіння» люмінесценції енергія активації процесу збігається з енергією, необхідною для руху міжвузельних іонів срібла Ag_i^+ , які й забезпечують «гасіння». Цей механізм є досить очевидним для температурного «гасіння» стоксової та антистоксової люмінесценції, за умови, що антистоксова люмінесценція здійснюється за двоступінчастим механізмом. Спочатку електрон локалізується на проміжному срібному центрі АМСД, розташованому в ЗЗ ЕМК AgHal, а потім він «дозбуджується» у ЗП. Дірки ж від Бр безпосередньо потрапляють до ВЗ. Якщо для пояснення антистоксової люмінесценції виходити з того факту, що електрони та дірки з різних молекул Бр потрапляють, відповідно, в ЗП та ВЗ ЕМК з утворенням на їх поверхні просторово розділених радикалів Br^- і Br^+ , то для їх нейтралізації $Br^- + Br^+ \rightarrow 2Br^0$, природно, потрібна енергія активації, відмінна від енергії активації

руху іонів срібла. У цьому випадку температурне «гасіння» стоксового та антистоксового світіння має характеризуватися різними енергіями активації.

3. Поява люмінесцентної смуги з $\lambda_{\max} = 750$ нм також свідчить на користь двоступінчастого механізму антистоксової люмінесценції, згідно з яким збудження від Бр передається на ЕМК через проміжні донорні центри срібної природи, з енергіями в 33 ЕМК AgHal, які, до того ж, здатні еволюціонувати під впливом температури, утворюючи стабільні випромінювальні (обумовлюють світіння з $\lambda = 750$ нм) центри рекомбінації.

Отже, як впливає з вищезазначеного, антистоксова люмінесценція реалізується двоступінчастим механізмом, за яким збудження від Бр передається до ЕМК AgHal через проміжні донорні центри, енергетично розташовані в 33 ЕМК. Природно припустити, що ці центри є кластерами Ag_n^+ ($n \geq 2$), які утворюються під впливом збуджувального світла внаслідок утримання емульсії при підвищених температурах, коли міжвузлові іони Ag_i^+ достатньо рухливі [19]. Виходячи з цього припущення, електронно-діркові процеси, відповідальні за антистоксове зелене світіння та стоксове світіння з $\lambda_{\max} = 750$ нм, можна представити енергетичною схемою, зображеною на рис. 6В, що включає низку електронно-діркових переходів для двох довжин хвиль фотозбудження.

- При збудженні світлом СВП AgBrI з $\lambda = 450\text{--}470$ нм (перехід 1), в AgHal з'являються вільний електрон і дірка в ЗП і ВЗ відповідно. В подальшому, дірка локалізується на ПЙЦ і рекомбінує з вільним електроном із ЗП, що відповідає переходу 3 на схемі. Таким чином, стоксове світіння з $\lambda_{\max} = 540\text{--}570$ нм описується механізмом люмінесценції Шена–Клазенса. У випадку, коли фотоелектрон локалізується на срібному кластері, біля якого, як вважалося у роботах [20,21], є ПЙЦ, то тунельна рекомбінація цього електрона з діркою, локалізованою на ПЙЦ, призводить до люмінесценції в області $\lambda_{\max} = 750$ нм (перехід 5 на схемі, механізм люмінесценції Вільямса–Преннера). Однак реалізація переходу 5 не виключає можливості рекомбінації електрона, локалізованого на срібному кластері, з вільною діркою із ВЗ (перехід 4 на рис. 6В). Більш того, цей перехід 4 є єдино можливим для електрона, локалізованого на срібному кластері, поруч із яким немає ПЙЦ (механізм Ламбе–Кліка).
- При збудженні світлом зі смуги ПАБр ($\lambda = 670\text{--}700$ нм, перехід 2), згідно з двоквантово-ступінчастим механізмом антистоксової люмінесценції, на першому етапі відбувається передавання електрона з першого синглетного рівня (S_1') збудженого *J*-агрегату Бр до сусіднього срібного кластера Ag_2^+ (перехід 8, рис. 6В) та його відновлення до Ag_2^0 . Потім, коли світло поглинається самим срібним кластером Ag_2^0 [21,22], електрон збуджується в ЗП (рис. 6В, перехід 6). *J*-агрегат Бр відновлюється, передаючи дірку з основного рівня S_0 до ВЗ AgHal. Локалізація дірки з ВЗ на парному йодному центрі та її рекомбінація з електроном із ЗП спричиняє антистоксове світіння з $\lambda_{\max} = 540\text{--}570$ нм (перехід 3 на схемі). Рекомбінація електрона, локалізованого срібним кластером Ag_2^0 , та дірки з ВЗ або дірки, локалізованої на ПЙЦ, забезпечує канали рекомбінації, позначені на схемі переходами 4 і 5 відповідно. Один із цих переходів (що буде зрозуміло з подальшого розгляду) є радіаційним і відповідає за люмінесценцію при $\lambda_{\max} = 750$ нм.

Тепер розглянемо інтерпретацію експериментальних результатів щодо кінетики та впливу додаткового ІЧ-світла на люмінесценцію вищезгаданих смуг при збудженні світлом як з СВП ЕМК AgHal, так і з ПАБр. Той факт, що при збудженні світлом з СВП вплив ІЧ-світла призводить до «гасіння» смуги зеленої люмінесценції та зростання люмінесценції з $\lambda = 750$ нм, свідчить, що ІЧ-світло не забезпечує збудження срібних центрів Ag_n^0 з переходом електронів з Ag_n^0 -центрів до ЗП. (В такому випадку слід було б очікувати протилежного ефекту – підсилення зеленої смуги люмінесценції та «гасіння» люмінесценції на $\lambda = 750$ нм). Тому природно припустити, що ІЧ-випромінювання впливає на Γ^0 -центри, звільняючи з них дірки з переходом у ВЗ (рис. 6В, перехід 7). Такий процес призводить до зменшення інтенсивності переходів 3 і 5 та до збільшення інтенсивності переходу 4. Це дає підставу вважати, що відповідальним за люмінесценцію з $\lambda = 750$ нм є перехід 4. Звідси впливає також, що перехід 5 є безвипромінювальним.

На користь вищесказаного свідчать подальші аргументи. При збудженні світлом ПАБр в емульсії з малим вмістом срібла ($pBr = 3$) кінетика наростання антистоксової зеленої смуги демонструє «втому люмінесценції» (рис. 5, b). Це говорить про існування «повільних центрів», які здійснюють процес рекомбінації, відповідальний за «втому» антистоксової люмінесценції. Природно припустити, що таким процесом при збудженні J -агрегатів Бр є перехід 5, час релаксації якого для встановлення стаціонарного значення довший, ніж для переходів 3 і 4. Часи релаксації процесів 3 і 4 мають бути порівнянними, оскільки обидва визначаються загальним переходом фотозбудженого електрона в Бр від першого збудженого синглетного рівня S_1' J -агрегату до центру Ag_2^+ , який розташований на поверхні ЕМК AgHal (перехід 8). Перехід фотозбудженого електрона з рівня S_1' J -агрегату Бр до центру Ag_2^+ , поруч із яким розташований центр Γ^0 , найімовірніше, потребує більш тривалого часу. Справді, як показали наші дослідження, темпи зростання антистоксової зеленої люмінесценції до квазістаціонарного значення (перехід 3), і люмінесценції на $\lambda = 750$ нм (перехід 4) практично збігаються.

Як уже згадувалося, якщо люмінесценція збуджується світлом з СВП ЕМК AgHal, дія ІЧ-випромінювання призводить до «гасіння» антистоксової люмінесценції та збільшення стоксової люмінесценції на $\lambda = 750$ нм. Якщо збудження здійснюється зі смуги ПАБр, то ІЧ-підсвічування призводить до «гасіння» обох зазначених смуг (рис. 5, кінетики (b, d, e, g)). Можливою причиною такої поведінки може бути додатковий канал нерадіаційної рекомбінації, що виникає безпосередньо в Бр під впливом ІЧ-світла, наприклад, внаслідок взаємодії молекулярних і полімолекулярних форм Бр [23]. Проте відповідь на це питання не є предметом даного дослідження і потребує окремого аналізу.

Висновки. Головні висновки роботи полягають у встановленні та якісному обґрунтуванні електронно-діркових процесів, що обумовлюють особливості низькотемпературної люмінесценції ЕМК-Бр. Так, з наших спостережень впливає, що антистоксова люмінесценція ($\lambda = 540$ – 570 нм) ЕМК-Бр при збудженні J -агрегатів Бр ($\lambda = 670$ – 700 нм) реалізується за двоквантово-ступінчастим механі-

змом, згідно з яким, коли світло поглинається J -агрегатом Br , електрон локалізується на срібному кластері AgBrI , а барвник Br^+ відновлюється при релокалізації дірки у ПЙЦ через ВЗ AgBrI або тунельно. У подальшому, електрон або потрапляє в ЗП при поглинанні світла срібним кластером, після чого рекомбінує з діркою, локалізованою на ПЙЦ, або рекомбінує з такою діркою тунельно. В результаті кожного з цих процесів генерується квант антистоксової зеленої люмінесценції.

Крім того, встановлено, що рекомбінація електрона, локалізованого на срібному кластері, з вільною діркою у ВЗ ЕМК AgBrI відповідає за люмінесценцію з $\lambda = 750$ нм (перехід 4 на рис. 6В). Перехід 5 на рис. 6В здійснює канал нерадіаційної рекомбінації, який викликає «спалахове розгорання» або «втому» антистоксової зеленої люмінесценції при збудженні J -агрегатів Br .

Автори висловлюють подяку Національному фонду досліджень України за підтримку в рамках проєкту № 2025.07/0069 “Новітні застосування структурованих оптичних полів у поляризаційно-інтерференційних методах вирішення задач телекомунікацій та біомедицини”.

Література

1. Ovsyankin V. V., Feofilov P. P. 2-Quantum mechanism of sensitized photolysis of silver haloid salts. *Fiz. Tverd. Tela*. 1975. Vol. 17, no. 4. P. 1075–1079.
2. Ovsyankin V. V., Feofilov P. P. Cooperative luminescence of condensed media. *Journal of Applied Spectroscopy*. 1967. Vol. 7, no. 4. P. 340–344.
3. Ovsyankin V. V., Feofilov P. P. Cooperative sensitization of luminescence in silver halide salts and spectral sensitization of photographic emulsions // *Doklady Akademii Nauk (USSR)*. 1967. Vol. 174, no. 4. P. 787–790.
4. Penner T.L., Gilman P.B. Influence of dye energy levels on the spectrally sensitized luminescence from silver bromiodide. *Photogr. Sci. Eng.* 1975. Vol. 19, no. 2. P. 102–114.
5. Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Latyshev A.N., Smirnova A.M., Novikov P.V., Efimova M.A. Sensitized anti-Stokes luminescence centers in AgCl crystals. *Semiconductors*. 2009. Vol. 43, no. 7. P. 852–857. <https://doi.org/10.1134/S1063782609070057>
6. Davidenko N.A., Studzinskii S.L., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Skryshevskii Y.A., Al-Kahdymi A.J. Photoluminescence and recombination luminescence in amorphous molecular semiconductors doped with organic dyes. *Semiconductors*. 2002. Vol. 36, no. 10. P. 1169–1179. <https://doi.org/10.1134/1.1513864>
7. Shapiro B.I. Theoretical foundations of the photographic process. Moscow : Editorial URSS, 2000. 284 p.
8. Shapiro B.I. Molecular assemblies of polymethine dyes. *Russian Chemical Reviews*. 2006. Vol. 75, № 5. P. 433–456. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n05ABEH00120>
9. Glukhova J.S., Ponyaev A.I. Functional materials based on organic dyes for molecular electronics, solar energy accumulation systems, and medicine // *Известия*

- СПБГТИ(ТУ)*. 2018. № 42. С. 32–38. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2018.42>
10. *Ponyaev A. I., Glukhova J. S., Chernykh J. S.* Photosensitizers for photodynamic therapy (review) // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2017. № 41. С. 71–78. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2017.41>
 11. *Ishchenko A. A.* Laser media based on polymethine dyes. *Quantum Electron.* 1994. Vol. 24, iss. 6. P. 471–492. <https://doi.org/10.1070/QE1994v024n06ABEH000122>
 12. *Ishchenko A. A.* Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes. *Russian Chemical Reviews.* 1991. Vol. 60, iss. 8. P. 865–884. <https://doi.org/10.1070/rc1991v060n08abeh001116>
 13. *Sorokin A. V.* Optical properties and structure of JC-1 J-aggregates in solutions. *Biophysical Bulletin.* Iss. 2(21). P. 115–121.
 14. *Voznyak D. A., Chibisov A. K.* Kinetic models of J-aggregation of polymethine dyes. *Nanotechnologies in Russia.* 2008. Vol. 3, no. 9. P. 543–550. <https://doi.org/10.1134/S1995078008090024>
 15. *Yegorov V.V., Alfimov M.V.* Theory of the J-band: from the Frenkel exciton to charge transfer. *Physics Uspekhi.* 2007. Vol. 50, iss. 10. P. 985–1029. <https://doi.org/10.1070/PU2007v050n10ABEH006317>
 16. *Белоус В.М., Долбинова Э.А., Чурашов В.П.* Определение энергетических уровней йодных центров в эмульсионных микрокристаллах. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии.* 1976. Т. 23, № 3. С. 211–213.
 17. *Денисова Н.В., Белоус В.М., Денисов И.Г., Деминов Р.Г.* Механизм эффекта «усталости люминесценции» микрокристаллов бромо-йодо-серебряных фотографических эмульсий // *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии.* 1989. Т. 34, № 3. С. 221–224.
 18. *Денисова Н.В.* Люминесценция и фотографические свойства галогенидосеребряных микрокристаллов : Диссертация ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.05. Казань, 1989. 112 с.
 19. *Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С., Минаков Д.А., Охотников С.С.* Спектр фотоионизации монодисперсных кластеров Ag_2 , адсорбированных на поверхности монокристаллов $AgCl$. // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2006. Т. 8, № 1. С. 25–28.
 20. *Tyurin A. V., Zhukov S. A., Bekshaev A. Y., Ternovsky V. B.* Structure and transformations of tunnel-luminescence centres in emulsion microcrystals $AgBr(I)$. *Ukr. J. Phys. Opt.* 2023. Vol. 24, no. 3. P. 173–184. <https://doi.org/10.3116/16091833/24/3/173/2023>
 21. *Tyurin A.V., Zhukov S.A., Bekshaev A.Y., Ternovsky V.B.* Spectral and kinetic luminescence characteristics of emulsion microcrystals $AgBr(I)$ with adsorbed organic dye. *Ukr. J. Phys. Opt.* 2023. Vol. 24, no. 4. P. 04008–04020. <https://doi.org/10.3116/16091833/24/4/04008/2023>
 22. *Tyurin A.V., Bekshaev A.Ya., Zhukov S.A.* Electron-hole processes determining the self-desensitization of dyes on the surface of $AgHal$ microcrystals. *Proc. SPIE.* 2020. Vol. 11369. 113690L. <https://doi.org/10.1117/12.2556080>

23. Tyurin A.V., Churashov V.P., Zhukov S.A., Manchenko L.I., Levitskaya T.F., Sviridova O.I. Interaction of molecular and polymolecular forms of a dye // *Opt. Spectrosc.* 2008. Vol. 104, no. 1. P. 88–94.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X08010128>

Дата надходження: 23.01.2026

Дата прийняття до друку: 26.02.2026

Дата публікації: 28.05.2026

O. V. Tyurin, S. O. Zhukov, A. Y. Bekshaev

Mechanism of the anti-Stokes luminescence of dye-sensitized AgHal microcrystals

Summary

Spectral and kinetic characteristics of the light-induced luminescence offer efficient tools for investigation of the atomic-molecular structure, energy levels, and the generation-recombination processes involving free and captured charge-carriers. In particular, especial interest is attracted to luminescence properties of the silver-halide emulsion microcrystals (EMC) which find a lot of existent and potential applications for the optical methods of data registration and processing. In this work, the low-temperature ($T = 77$ K) luminescence properties of dye-sensitized AgBrI EMC (EMC-Dye) are studied experimentally. When such EMC-Dyes are excited by light from the absorption band of the dye J-aggregate ($\lambda = 670\text{--}700$ nm), the two luminescence bands appear in the after-glow spectrum: the Stokes band with $\lambda \approx 720\text{--}800$ nm and the anti-Stokes “green” luminescence with $\lambda_{\max} \approx 560$ nm. Based on the experimental results, the two-quantum step-wise mechanism of this anti-Stokes luminescence has been substantiated and clarified. According to this mechanism, the photoexcitation energy, absorbed by the dye, is transferred to AgBrI through the silver centers of the atomic-molecular degree of dispersion (AMDD): at the first step, an electron is localized at the intermediate silver center, at the second step it is re-excited into the conduction band. It has been established that the anti-Stokes luminescence of EMC-Dye is caused by the recombination of free non-equilibrium electrons, excited into the AgBrI conduction band from the AMDD silver centers, with holes localized on paired iodine centers in the AgBrI band gap. At the same time, the recombination of electrons, localized at the AMDD silver centers, with holes, located on the paired iodine centers, is responsible for the Stokes luminescence in the band with $\lambda \approx 720\text{--}800$ nm. Recombination of the same electrons with free holes in the AgBrI valence band occurs without radiation, which causes the effect of “luminescence fatigue” for the anti-Stokes luminescence.

Keywords: silver-halide microcrystals, dye-sensitization, low-temperature luminescence, anti-Stokes luminescence, local charge-carrier capture centers, electron-hole generation-recombination.