

НОВОЕ В НАНОРАЗМЕРНОЙ ФОТОФИЗИКЕ СОЕДИНЕНИЙ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

В.Н. Михайлов, Е.Ю. Перлин, Д.И. Стаселько, С.А. Тихомиров, С.М. Марков

Санкт-Петербургский Государственный университет информационных технологий,
механики и оптики

E-mail:dmitry@staselko.spb.ru

Методами пико- и фемтосекундного флеш-фотолиза изучены процессы образования и захвата фотоносителей в нанокристаллах голографических светочувствительных фотослоев. Эксперименты проводились на пико- и фемтосекундном лазерных спектрометрах ИМАФ, описанных в работах ^{1,2}. Длительность импульсов возбуждения составляла 3-5 пс на длинах волн второй и третьей гармоник излучения неодимового лазера на стекле ($\lambda = 530$ и 353 нм) и 150-200 фс на длине волны второй гармоники титансапфирового лазера ($\lambda = 390$ нм). Объектом исследования служили нанокристаллы AgBr(J) размерами от 25 до 50 нм в желатиновых слоях с содержанием ионов J от 0.5 до 4%.

Обнаружено наличие трех короткоживущих полос наведенного поглощения в областях 850-900 нм, 600-700 нм и 500-560 нм с временами нарастания в диапазоне 0,3...15 пс и временами жизни от 3 до 150 пс. Легирование образцов акцепторами электронов - ионами Ir^{3+} и Pb^{2+} , а также сопоставление полученных данных с известной зонной структурой кристаллов AgBr позволили связать эти полосы с поглощением света свободными электронами, свободными дырками и захваченными дырками соответственно. При этом энергия полосы электронного поглощения соответствовала энергии непрямого междолинного перехода электронов, находящихся на дне зоны проводимости, а поглощение света свободными дырками определялась прямыми переходами электронов внутри валентной зоны к ее потолку из ближайшей к ней ветви этой же зоны.

При возбуждении оптически сенсibilизированных нанокристаллов в полосе поглощения красителя ($\lambda_{max} = 560$ нм) наблюдалось быстрое просветление этой полосы с последующим спадом в течение примерно 10 пс до уровня, соответствующего примерно 0,3 от достигнутого максимального значения. Одновременно с этим наблюдалась временная задержка образования полосы поглощения света свободными электронами на такой же временной интервал по сравнению со случаем возбуждения электронно-дырочных пар путем межзонных переходов на длине волны 353 нм. Это позволяет оценить скорость передачи электронного возбуждения от молекул красителя кристаллической решетке, составляющую 10^{11} с^{-1} , и одновременно с отмеченным сохранением значительного остаточного просветления этой полосы служит аргументом в пользу механизма передачи возбуждения от молекул красителя кристаллической решетке путем инжектирования электронов. Аналогичные эксперименты, проведенные с нанокристаллами, подвергнутыми предварительному глубокому фотолизу, при фемтосекундном возбуждении в полосе поглощения фотолитического серебра ($\lambda_{max} = 450$ нм), показали полное восстановление поглощения в этой полосе за значительно более короткое время (1-2 пс) и одновременное нарастание за это же время поглощения в полосах, связанных со свободными электронами и дырками. Это является доказательством передачи серебряными частицами энергии возбуждения, приводящей к генерации в решетке электронно-дырочных пар.

Таким образом, показана возможность реализации в нанокристаллах AgBr(J) обоих широко обсуждаемых механизмов генерации свободных носителей при поглощении света оптическими сенсibilизаторами.

Сообщается также о наблюдении аномально высокого для ионных кристаллических соединений сдвига линий спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния и вместе с тем высокого коэффициента усиления ВКР в номинально чистых кристаллах AgCl, подвергнутых поверхностной обработке концентрированными водными растворами KJ при комнатной температуре. Изучение спектра поглощения кристалла в видимой и ближней УФ-областях позволило оценить общее содержание примесных ионов иода, составлявшее около 0,1%. Одновременно на длине волны 417 нм был обнаружен характерный для кристаллической фазы AgJ экситонный максимум поглощения. Заметный коротковолновый сдвиг этого максимума относительно известного максимума для массивного кристалла AgJ (420 нм), является свидетельством формирования фазы AgJ в виде частиц с размерами порядка 10 нм.

При возбуждении излучением непрерывного аргонового лазера на длине волны 488 нм сдвиг наиболее интенсивной из линий спонтанного комбинационного рассеяния составлял 2943 см^{-1} , что намного превосходило значения частот колебаний кристаллических решеток AgCl и AgJ, лежащих в диапазоне $150...300 \text{ см}^{-1}$. Амплитуда этой линии более чем на порядок превосходила амплитуды линий, соответствующих как низкочастотным решеточным колебаниям, так и двух симметричных сателлитов, смещенных на 40 и 107 см^{-1} . При возбуждении исследуемых образцов на фемтосекундном лазерном спектрометре ИМАФ импульсами длительностью 150 фс на длине волны 780 нм наблюдалось усиление пробного излучения континуума на стоксовой и вдвое меньшее поглощение на антистоксовой компонентах, сдвинутых относительно частоты накачки на 3030 см^{-1} . Усиление стоксова сигнала при плотности мощности 10^{11} Вт/см^2 достигало 2 раз при толщине кристалла 2 мм и в 1,5 раза превосходило усиление, достигнутое в тех же условиях эксперимента при помещении на место исследованного образца кристалла КГВ толщиной 4 мм, известного как один из лучших ВКР-преобразователей на твердом теле и обеспечивающего сдвиг частоты излучения до 1000 см^{-1} [1]. Наблюдаемое сочетание аномально высокого сдвига частоты и одновременно с этим большого значения усиления сигнала ВКР может быть объяснено, если учесть факт образования наноструктурированной фазы AgJ, а также возможность агрегации на ее поверхности молекул воды. Известно, что наличие высокодисперсной фазы AgJ значительно стимулирует фотолиз кристаллов AgCl и AgBr с образованием наночастиц металлического серебра. Одновременно она позволяет связать значительное количество молекул воды. По нашему мнению, взаимодействие атомов водорода, входящих в состав воды, с тяжелыми атомами серебра и галогенидосеребряным окружением качественно объясняет наблюдаемое в эксперименте понижение частоты комбинационного сдвига по сравнению с частотой КР в воде. В свою очередь, образование наночастиц металлического серебра приводит к многократному усилению комбинационного рассеяния света молекулами, находящимися вблизи поверхности таких частиц, известному как гигантское комбинационное рассеяние [2]. Таким образом, в кристаллах AgCl, легированных наночастицами AgJ, обнаружено высокоэффективное ВКР со сдвигом частоты около 3000 см^{-1} , что представляет интерес с точки зрения создания твердотельных преобразователей частоты фемтосекундных импульсов излучения.

Литература

1. A.S. Grabtchikov, R.V.Chulkov, V.A. Orlovich, M. Shmitt, R. Maksimenko, W. Kiefer. Opt. Lett. **28**, 926(2003).
2. A.P. Marchetti, J.C. Hansen, S. Chen, M. Irving, R. Beatzold, B.R. Sever. Phys. Rev. **B 69**, 835(2004).

