

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОЦЕНКИ АНИЗОТРОПИИ ДИФФУЗИИ ЭКСИТОНОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СТИЛЬБЕНА

А. Г. Витухновский и Н. Д. Жевандров

Численными методами решено уравнение диффузии, описывающее движение синглетных экситонов в монокристаллах стильбена к примеси на поверхности с учетом ферстеровского переноса. Сопоставление с проведенным расчетом экспериментальных данных по сенсibilизированной люминесценции примеси, нанесенной на поверхности, параллельные разным кристаллографическим плоскостям, позволило оценить анизотропию коэффициента диффузии синглетных экситонов в стильбене.

Для изучения переноса энергии электронного возбуждения в молекулярных кристаллах широко используется сенсibilизированная люминесценция примеси. Нанесение люминесцирующей примеси на поверхность молекулярного кристалла дает возможность исследовать перенос энергии электронного возбуждения из объема к поверхности. Нанесение люминесцирующей примеси на разные поверхности, параллельные кристаллографическим плоскостям, дает возможность сравнить перенос энергии по различным направлениям в кристалле-подложке.

В данной работе проведен количественный анализ диффузии синглетных экситонов в стильбене по разным направлениям при использовании в качестве детектора на поверхности адсорбированного красителя — родамина 6Ж.

Количественные оценки миграции экситонов на основе уравнения диффузии возможны благодаря тому обстоятельству, что в течение жизни экситон успевает совершить большое число соударений с фононами.

Уравнение диффузии в нашем случае можно записать без учета лучистого переноса (обоснование малости вклада лучистого переноса дано в [1]).

Рассмотрим полубесконечный кристалл и пусть ось  $x$  направлена в глубь кристалла перпендикулярно к поверхности,  $C(x, t)$  — концентрация экситонов в точке  $x$  в момент времени  $t$ .

Уравнение диффузии, определяющее изменение функции  $C(x, t)$  в пространстве и времени, имеет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - PC - W(x)C + f(t)kI_0 e^{-kx}, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $P$  — вероятность излучательного или безызлучательного распада экситона в кристалле за единицу времени,  $k$  — коэффициент поглощения возбуждающего света,  $W(x)$  — вероятность переноса по ферстеровскому индуктивно-резонансному механизму. Последнее слагаемое в правой части определяет число экситонов, которые создаются в единице объема за единицу времени внешним излучением.

Условия эксперимента таковы, что возбуждающий свет с коэффициентом поглощения  $k$  падает практически перпендикулярно плоскости  $x=0$ . Экситоны, достигающие поверхности из области  $x > 0$ , передают свою энергию молекулам красителя родамина 6Ж. Граничное условие для кон-

центрации экситонов на поверхности кристалла можно представить в общем виде

$$D \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} = VC(0), \quad (2)$$

где  $V$  — величина, имеющая размерность скорости, характеризует оптическую «серость» поверхности. При  $V \rightarrow \infty$  поверхность абсолютно черная, при  $V \rightarrow 0$  поверхность полностью отражающая. В нашем случае примеси на поверхности предполагаем, что поверхность является абсолютной ловушкой, т. е.  $V \rightarrow \infty$  и граничное условие принимает вид

$$C(0) = 0. \quad (3)$$

Второе граничное условие — это отсутствие экситонов на больших расстояниях от поверхности, т. е.

$$C(\infty) = 0. \quad (4)$$

Конкретный вид функции  $W(x)$  определяется взаимным расположением молекул примеси-акцепторов и молекул стильбена в решетке, являющихся донорами энергии. В общем случае функция  $W(x)$  для пары молекул донора и акцептора имеет вид [2]

$$W'(x) = \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_0}{x} \right)^6. \quad (5)$$

Характеристическое расстояние  $R_0$  — ферстеровский радиус определяется по известной формуле, учитывающей перекрытие спектра излучения донора и спектра поглощения акцептора. Для определения  $R_0$  необходимо также знать ориентационный фактор, характеризующий взаимное расположение диполя акцептора и диполя донора в пространстве.

Прямые поляризационные измерения поверхностно-активированных кристаллов показали, что люминесценция родамина 6Ж на поверхности монокристаллов стильбена неполяризована. Это обстоятельство свидетельствует об отсутствии закономерной ориентации молекул красителя. В случае, когда все ориентации равновероятны, ориентационный фактор  $\Phi^2 = 0.845$  [3]

$$R_0^6 = \frac{9\Phi^2 c^4}{8\pi n} \int I_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) \nu^{-4} d\nu, \quad (6)$$

$\varepsilon_A$  — молярный десятичный коэффициент поглощения,  $I_D$  — спектральная плотность излучения люминесценции, нормированная на единичную площадь,  $n$  — показатель преломления,  $c$  — скорость света. Для стильбена время жизни экситона  $\tau = 4$  нс [4].

С помощью ЭВМ, используя спектры люминесценции стильбена и спектры поглощения родамина 6Ж, было вычислено значение  $R_0 = 2.7$  нм. Проверка алгоритма данной программы осуществлялась на классической паре тетрацен—антрацен.

В нашем случае молекулы красителя расположены на поверхности кристалла. Для определения  $W(x)$  необходимо произвести интегрирование по разным направлениям, ибо одна молекула донора стильбена может взаимодействовать с различными молекулами красителя поверхности кристалла. В предположении двумерного расположения примеси на поверхности получаем

$$W(x) = \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_{эфф.}}{x} \right)^4, \quad (7)$$

где  $R_{эфф.} = \sqrt[4]{\frac{\pi}{2}} \delta R_0^{6/4}$ .

Значение поверхностной плотности молекул красителя  $\delta$  принимается одинаковым для разных поверхностей кристалла. Основанием для этого служат следующие обстоятельства. Отсутствие поляризации люминесценции красителя на всех поверхностях свидетельствует об одинаковом

механизме адсорбции. Технология нанесения из водного раствора красителя на кристаллы разной ориентации строго выдерживалась одинаковой (экспозиция, концентрация в растворе, температура, обработка поверхностей кристалла и т. п.). Геометрический расчет показывает, что одна молекула родамина 6Ж занимает поверхность  $\sim 1 \text{ нм}^2$ . Поэтому  $\delta$  принято за  $1 \text{ мол/нм}^2$ . Однако дальнейший расчет показывает, что точное значение  $\delta$  для наших целей не так важно. Расчеты, проделанные для  $\delta = 2 \text{ мол/нм}^2$ , дали результат, отличающийся всего на 2%. Главная суть предположения, обоснование которого приведено выше, состоит в том, что  $\delta$  одинаково для разных поверхностей.

При выполнении расчетов для разных кристаллографических направлений учитывалась анизотропия коэффициента поглощения стильбена.

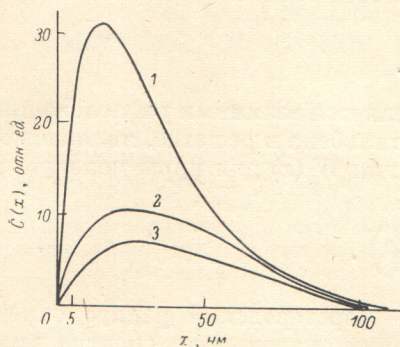


Рис. 1. Зависимость концентрации экситонов от расстояния до поверхности при учете ферстеровского члена.

1 —  $D=100$ , 2 —  $600$ , 3 —  $1100 \text{ нм}^2/\text{нс}$ .

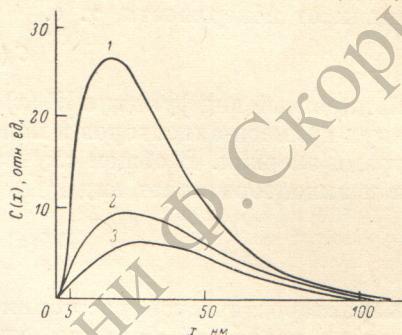


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, без учета ферстеровского члена.

В стационарном случае уравнение диффузии синглетных экситонов принимает вид

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} - \frac{1}{\tau} C - \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_{\text{эфф.}}}{x} \right)^4 C + k I_0 e^{-kx} = 0. \quad (8)$$

Задача о диффузии синглетных экситонов из объема кристалла подложки к поверхности сводится к решению линейного неоднородного дифференциального уравнения 2-го порядка. Для решения данного уравнения использовались численные методы.

Для решения краевой задачи 1-го рода

$$\frac{d^2 y}{dx^2} - P(x)y = f(x) \quad (9)$$

была составлена разностная схема с трехточечной аппроксимацией. Вторую производную можно заменить следующим алгебраическим выражением:

$$U''(x_n) = \frac{1}{h^2} (U_{n-1} - 2U_n + U_{n+1}), \quad (10)$$

где  $h$  — шаг равномерной сетки.  $h = x_{n+1} - x_n$ ;  $U_n$  — значение функции в  $n$ -й точке. После соответствующих подстановок уравнение (9) сводится к системе алгебраических уравнений

$$y_{n-1} - (2 + h^2 P_n) y_n + y_{n+1} = h^2 f_n, \quad (11)$$

где  $y_n = y(x_n)$ ;  $P_n = P(x_n)$ ;  $f_n = f(x_n)$ . Так как используется трехточечная аппроксимация, то система уравнений имеет трехдиагональную матрицу. Система алгебраических уравнений с матрицей такого вида решается методом исключения Гаусса. Так как  $P_n > 0$ , решение существует,

а дважды дифференцируемость функций  $P(x)$  и  $f(x)$  приводит к равномерной сходимости разностного решения к точному.

Решение уравнения диффузии по указанному алгоритму осуществлялось на ЭВМ.

Косвенным критерием правильности предлагаемой разностной схемы служит сопоставление численного решения уравнения диффузии без ферстеровского члена с соответствующим аналитическим решением, которое возможно в этом простом случае.

В результате решения уравнения диффузии получены распределения концентраций экситонов как функции расстояния от поверхности. На рис. 1 приведены зависимости  $C(x)$  для разных коэффициентов диффузии.

Аналогичные зависимости концентраций экситонов от расстояния в случае отсутствия передачи по ферстеровскому механизму показаны на рис. 2.

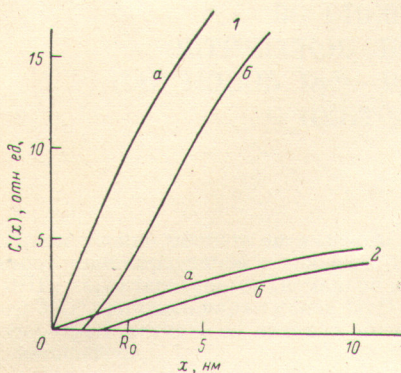


Рис. 3. Ход тех же концентрационных кривых вблизи поверхности для разных коэффициентов диффузии.

1 —  $D=100$ , 2 —  $1100 \text{ нм}^2/\text{нс}$ ; а — без учета ферстеровского члена, б — с ферстеровским членом.

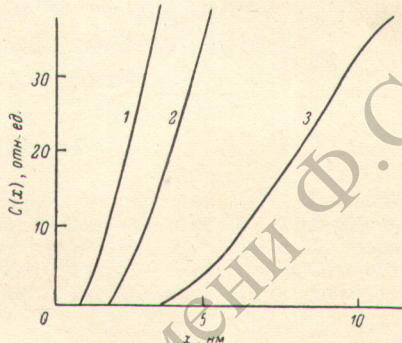


Рис. 4. То же, что и на рис. 3, для разных значений характерного ферстеровского радиуса при постоянном коэффициенте диффузии.

1 —  $R_0=3$ , 2 — 5, 3 — 10 нм.

Как и следовало ожидать, наиболее существенное различие проявляется на малых расстояниях от поверхности, сравнимых с характерным ферстеровским радиусом. Для наглядности начальные участки концентрационных кривых, построенных для разных коэффициентов диффузии, приведены на рис. 3.

При постоянном коэффициенте диффузии наблюдается прямая зависимость между шириной «испущенной приповерхностной области» экситонов и характерным ферстеровским радиусом (рис. 4).

Физический смысл соотношения двух механизмов переноса энергии и их роли в сенсibilизированной люминесценции примеси на поверхности состоит в том, что диффузия экситонов играет роль на значительных расстояниях и она осуществляет перенос в приповерхностный слой, а сенсibilизированная люминесценция примеси на поверхности в основном обусловлена ферстеровским индуктивно-резонансным механизмом.

Зная распределение концентрации экситонов, можно оценить количественно отношение люминесценции примеси на поверхностях, параллельных разным кристаллографическим плоскостям.

Из предыдущей экспериментальной работы [5] известно отношение интенсивностей сенсibilизированной люминесценции родамина 6Ж на разных поверхностях монокристаллического стильбена. Таблицы рассчитанных отношений интенсивностей люминесценции примеси, вычисленных для различных коэффициентов диффузии (в пределах  $100 \div 2000 \text{ нм}^2/\text{нс}$ ), сравнивались с экспериментальными данными.

Таким образом, были определены значения коэффициентов диффузии по главным кристаллографическим направлениям:  $D_a=350 \text{ нм}^2/\text{нс}$ ,  $D_b=450 \text{ нм}^2/\text{нс}$ ,  $D_c=1300 \text{ нм}^2/\text{нс}$ .

#### Литература

- [1] А. Г. Витухновский, Н. Д. Жевандров, С. В. Климов. Краткие сообщ. по физике, № 3, 3, 1979.
- [2] Th. Förster. Ann. Phys., 2, 55, 1948.
- [3] М. Д. Галанин. ЖЭТФ, 28, 485, 1955.
- [4] S. Singer, L. K. Neher, R. A. Ruehle. Rev. Sci. Instrum., 27, 40, 1956; J. B. Birks, D. J. Dyson, I. H. Munro. Proc. Roy. Soc., A275, 575, 1963.
- [5] А. Г. Витухновский, Н. Д. Жевандров. Изв. АН СССР, сер., физ., 42, 323, 1978.

Поступило в Редакцию 9 июля 1979 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИНЫ