

РОЛЬ ЭКСИТОННОГО И РАДИАЦИОННОГО МЕХАНИЗМОВ ПЕРЕНОСА
ЭНЕРГИИ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ К ПОВЕРХНОСТИ

А. Г. Витужновский, Н. Д. Жевандров, С. В. Климов

УДК 535.373.2

Экспериментально оценен вклад радиационного и экситонного механизмов переноса энергии в монокристаллическом стильбене из объема к поверхности с адсорбированным родамином 6Ж. Показано, что роль радиационного переноса незначительна по сравнению с экситонным.

В последнее время значительно возрос интерес к явлениям на поверхности твердых тел /1,2/, к пленкам на поверхности кристаллов, к границам в слоистых структурах, а также к поверхностным экситонам. Экспериментальные исследования в этом направлении только начинаются.

Изучение явлений на поверхности молекулярных кристаллов представляет интерес с различных точек зрения. Во-первых, люминесценция поверхностных активаторов может быть полезна при изучении поверхностных экситонов. Во-вторых, люминесценция примесей на поверхности представляет интерес как метод изучения характера вхождения примесей в основу молекулярного кристалла. В-третьих, люминесцирующая примесь, нанесенная на грани кристалла, соответствующие разным кристаллографическим плоскостям, дает возможность изучать передачу энергии в кристалле по разным направлениям.

Поиски простой системы для исследования закономерностей передачи энергии электронного возбуждения из объема молекулярного кристалла к поверхности включали подбор подходящих пар (молекулярный кристалл основы — адсорбированная примесь) и разработку метода нанесения примеси на поверхность основы /3/. Монокристаллический стильбен выбран в качестве подложки, а краситель родамина 6Ж как примесь на поверхности. Наилучшим методом нанесения

примеси оказался метод осаждения из водного раствора. Преимуществом данной системы, помимо относительной простоты технологии приготовления, является значительное разнесение максимумов полос поглощения примеси и основы. Это дало возможность прямого возбуждения примеси линией ртутной лампы $\lambda_{\text{возб}} = 436$ нм, лежащей вне области поглощения стильбена. Использование более коротковолновой ртутной линии $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм приводило к одновременному возбуждению и примеси (красителя) и основы (стильбена). Энергия электронного возбуждения стильбена передается из объема к поверхности как диффузией экситонов, так и радиационным способом вследствие значительного перекрытия спектра люминесценции стильбена и спектра поглощения красителя.

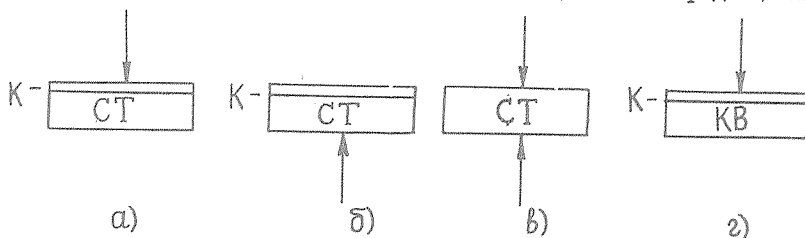
Оценка эффективного вклада в сенсibilизованную люминесценцию красителя экситонного и радиационного механизмов переноса составляет задачу данной работы. Нами измерялись спектры люминесценции красителя родамина 6Ж адсорбированного на поверхности стильбена, при разных способах возбуждения, а также спектры люминесценции самого стильбена. Измерения проводились на установке, созданной на базе спектрометра СДЛ-1. Разделение двух механизмов передачи энергии электронного возбуждения к красителю удалось осуществить, сопоставляя люминесценцию красителя при возбуждении с той стороны монокристалла стильбена, на которую он нанесен (возбуждение "спереди"), и возбуждении с противоположной стороны монокристалла стильбена (возбуждение "сзади"), а также люминесценцию чистого стильбена в тех же условиях и люминесценцию красителя, адсорбированного на кварцевой подложке. Суть метода состоит в использовании значительного различия эффективных расстояний, на которые происходит радиационный и экситонный перенос. Очевидно, что при возбуждении "сзади" играть роль может только первый из них.

Схема экспериментов иллюстрируется рисунком 1.

а) Система стильбен-родамин 6Ж при возбуждении "спереди" ($\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм). При этом люминесценция красителя определяется тремя слагаемыми: люминесценция в результате собственного возбуждения красителя, люминесценция за счет диффузии экситонов и за счет радиационного механизма переноса. Используя возбуждение "спереди" при $\lambda_{\text{возб}} = 436$ нм, лежащей вне полосы поглощения стильбена, можно определить вклад собственной люминесценции краси-

теля в суммарную люминесценцию.

б) Система стильбен-родамиин 6Ж при возбуждении "сзади" ($\lambda_{\text{возб}} = 313 \text{ нм}$). Эта геометрия эксперимента дает возможность выделить люминесценцию красителя, обусловленную только радиационным



Р и с. I. Схема экспериментов: ст - стильбен, кв - кварц, к - адсорбированный краситель родамиин 6Ж, стрелками показано направление возбуждающего света

механизмом переноса энергии электронного возбуждения, так как глубина проникновения возбуждающего света не превышает $0,5 \text{ мкм}$ для данной длины волны $\lambda/4$. Толщина кристалла стильбена $\sim 3 \text{ мм}$, длина диффузионного смещения экситонов в молекулярных кристаллах много меньше - порядка нескольких десятков нм. Таким образом, экситонный перенос возбуждения к красителю в этом случае исключен. Что касается радиационного переноса, то он для прозрачного и нерассеивающего кристалла будет одинаков при возбуждении и спереди и сзади, если диаметр возбуждаемого участка поверхности ($\sim 1 \text{ см}$) существенно больше толщины кристалла ($\sim 3 \text{ мм}$).

в) Чистый стильбен при возбуждении "спереди" и "сзади" ($\lambda_{\text{возб}} = 313 \text{ нм}$). Сопоставление результатов измерений позволило ввести поправку на потери света люминесценции при возбуждении "сзади" (реабсорбция, рассеяние и пр.).

г) Пластинка плавного кварца с адсорбированным на ней красителем родамином 6Ж, возбуждаемая "спереди". Вследствие малой толщины слоя красителя по измерениям интенсивности люминесценции красителя при $\lambda_{\text{возб}} = 313 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{возб}} = 436 \text{ нм}$ можно определить соотношение коэффициентов поглощения и ввести поправки на различие поглощений разных длин волн.

Таким образом, зная интенсивности люминесценции красителя, обусловленные собственным поглощением и радиационным переносом, а также суммарную люминесценцию красителя, можно оценить третье слагаемое — люминесценцию, обусловленную диффузией экситонов.

Если принять полную интенсивность люминесценции красителя за единицу, то доля собственной люминесценции, обусловленная поглощением в слое красителя, составляет $\sim 0,16$; интенсивность люминесценции красителя за счет радиационного переноса энергии $\sim 0,09$; основной вклад вносит диффузия экситонов $\sim 0,75$. Таким образом, перенос энергии электронного возбуждения в кристалле стильбена из объема к поверхности обусловлен в основном миграцией экситонов, и, следовательно, адсорбированный краситель родамин 6Ж является детектором выхода экситонов на поверхность.

Поэтому сопоставление интенсивности люминесценции примеси, адсорбированной на разных гранях кристалла, соответствующих различным кристаллографическим плоскостям, дает возможность исследовать анизотропию именно диффузии экситонов /3/.

Следует отметить, что монокристаллы чистого стильбена дают различную интенсивность люминесценции с разных кристаллографических плоскостей при одинаковой геометрии эксперимента: $I_{\max}/I_{\min} = 1,3 \div 1,5$. По-видимому, это объясняется тем, что световой поток, падающий на щель спектрометра $\propto n^2$ (n — коэффициент преломления). Зная значение n по главным кристаллографическим осям /5/, получаем $(n_{\max}/n_{\min}) \sim 1,3$. Однако отличие этого отношения от единицы практически не должно сказаться на различии люминесценции примеси на разных поверхностях, вследствие малой роли радиационного переноса.

Поступила в редакцию
20 сентября 1978 г.

Л и т е р а т у р а

1. С. В. Duke, R. L. Park, Phys. Today, 25, 23 (1972).
2. В. М. Агранович, УФН, 115, 199 (1975).
3. А. Г. Витухновский, Н. Д. Жвандров, изв. АН СССР, сер. физ., 42, 323 (1978).
4. М. С. Еродин, Опт. и спектр., 1, 876 (1956).
5. W. M. D. Bryant, J. Am. Chem. Soc., 65, 96 (1943).