

УДК 66.0402+5.51.243

©1993

## ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СЛОИ АНТРАЦЕНА. II. ОТЖИГ

*Г.А.Сандул, М.Т.Шпак*

С помощью методов низкотемпературной флуоресценции изучено влияние различных условий отжига поликристаллических слоев антрацена на их структуру и эволюцию ансамбля небазисных краевых дислокаций.

1. С отжигом поликристаллических слоев антрацена, полученных испарением его в вакууме на охлажденные до температуры 77 К подложки, сталкиваются уже при технологии получения самих слоев — во время отогрева их от 77 К до комнатной температуры.

Совершенно очевидно, что вышеназванная операция и дальнейший отжиг таких слоев должны стимулировать в них структурные изменения, которые в свою очередь могут приводить к изменению различных физических свойств системы, в частности и к изменению меры дислокаций в ней.

Подробное изучение этих вопросов, столь необходимое для технологии получения органических слоев поликристаллических слоев, прогнозирования их свойств и возможности управления ими, составляет содержание настоящей работы.

2. При исследовании слоев применяли два вида отжига.

Первый вид отжига: образцы непрерывно выдерживались в течение различного времени при комнатной температуре на воздухе или в инертной атмосфере при давлении 760 мм рт.ст. в специальной герметично закрытой кювете, соединенной с отростком фильтра-ситом, в котором находилось небольшое количество порошка антрацена. Это способствовало созданию определенного насыщающего давления паров антрацена в кювете, а следовательно, уменьшению сублимации антрацена из напыленного слоя. Количество порошка антрацена, объем и конструкция кюветы подбирались эмпирически таким образом, чтобы отжигаемые слои не изменяли своей толщины. Толщина слоев контролировалась микроинтерферометром Линника.

Второй вид отжига: образцы, находящиеся в кювете, подвергались циклической термообработке в муфельной печи в интервале температур 40–100 °С через каждые 7–10 °С в течение равных интервалов времени — 6 раз по 10 мин при каждой температуре. После каждого 10-минутного отжига при заданной температуре и отогреве до комнатной температуры измеряли спектр флуоресценции слоев при 4.2 К и по нему находили соотношение  $(I_d/I)_{T,t}/(I_d/I)_{0,0}$ , где  $I_d, I$  — относительные квантовые выходы флуоресценции, соответствующие краевым небазисным дислокаци-

ям с вектором Бюргерса, направленным вдоль  $\mathbf{b}$  — оси кристалла (кристаллита), и суммарной флуоресценции слоя, определяемые по площадям под соответствующей спектральной кривой флуоресценции. Отношения  $(I_d/I)_{0,0}$  и  $(I_d/I)_{T,t}$  отражают удельный вес дислокационного излучения в общем излучении исходного слоя, содержащего дислокации, и при его отжиге соответственно. На всех графиках при каждой температуре идет свой отсчет времени отжига начиная с нуля.  $I_d$  выделяли по специальной программе с учетом разделения спектральных кривых в коротковолновой области спектра ( $25\ 100 - 24\ 600\ \text{см}^{-1}$ ), принимая во внимание, что практически вся интенсивность дислокационного спектра сосредоточена в его  $O-O$  полосе.

Поскольку результаты отжигов слоев при температурах  $\sim 100\ ^\circ\text{C}$  и выше из-за большого разброса данных интерпретировать трудно, мы ограничились температурой отжига  $\sim 92\ ^\circ\text{C}$ .

Измерение размеров кристаллитов в пленке проводилось на микроскопе „Morphoquant“ при каждой температуре отжига после 6 отжигов по 10 мин перед переходом к отжигу при следующей температуре. Слои, используемые для измерения размеров кристаллитов и концентрации дислокаций в зависимости от параметров отжига, были получены в одном акте напыления; следовательно, с большой степенью достоверности такие слои можно считать идентичными. Кроме того, структурные изменения в слоях контролировались по спектрам флуоресценции, измеренным при 77 К, когда в полной мере проявляется эксимерная флуоресценция. Перераспределение интенсивности эксимерного и мономерного излучений в спектре служило индикатором изменений в структуре слоя: уменьшение интенсивности эксимерного излучения и увеличение мономерного совпадают с ростом размеров кристаллитов.

Специальное изучение влияния охлаждения образца до температуры измерения (4.2 К) на изменение размеров кристаллитов в нем (для различных размеров кристаллитов в слоях) показало, что при подобранной соответствующим образом скорости охлаждения образцов ( $\sim 10\ \text{K/мин}$ ) процессы изменения температуры на размеры кристаллитов не влияют.

3. Поскольку формирование структуры слоев антрацена в значительной степени определяется на этапе отогрева-отжига, оказалось актуальным прежде всего исследовать влияние скорости отогрева слоев на их структуру, используя в качестве индикатора структурных изменений низкотемпературные спектры флуоресценции.

С этой целью были изучены спектры флуоресценции и изменение их со временем у поликристаллических слоев различной толщины, полученных при различных условиях напыления с последующим отогревом до комнатной температуры в течение различных времен: от 5 мин до 50 ч.

На рис. 1 представлены спектры флуоресценции слоев одинаковой толщины, полученных в идентичных условиях (подложка-кварц), но при разном времени отогрева: 5 мин (1) и 8 ч (2). Далее в тексте такие условия будем называть „термической закалкой“ (ТЗ) и „термическим отжигом“ (ТО) соответственно.

На рис. 1 видно, что спектры флуоресценции слоев, измеренные в день напыления практически одинаковы; принципиальные же отличия между ними возникают лишь с течением времени: кривая 3 — спектр флуоресценции слоя, полученного в условиях ТО, измеренный через месяц.

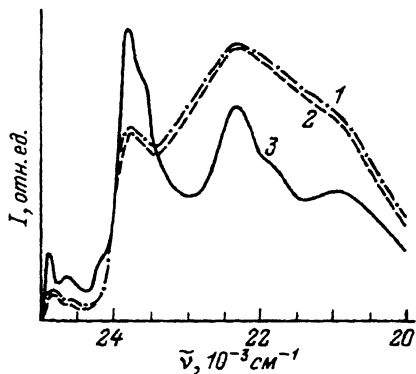


Рис. 1. Спектры флуоресценции слоев антрацена ( $d \approx 1.0$  мкм,  $T_{изм} = 77$  К), полученных при условии:  $P \approx 2 \cdot 10^{-6}$  Торр,  $T_{подл} = 77$  К,  $t_{напыл} = 1$  мин, при времени отогрева слоев от 77 до 300 К в течение 5 мин (1), 8 ч (2), 8 ч после отжига слоя при 300 К в течение 30 дней (3).

Спектр флуоресценции слоев, полученных в условиях ТЗ, со временем остается практически неизменным и напоминает спектр флуоресценции слоев, полученных примерно в таких же условиях и измеренных без предварительного отогрева до комнатной температуры [1], т.е. спектр флуоресценции слоев, не подвергнутых какому-либо отжигу. Для спектров флуоресценции таких слоев при 77 К характерна интенсивная эксимерная флуоресценция, «замывающая» мономерную. Спектры флуоресценции, измеренные со свободной поверхности слоя и со стороны подложки, для данных толщин отличаются незначительно.

Спектр флуоресценции слоев при 4.2 К начинается широкой структурной полосой с максимумом в области  $24819 \text{ см}^{-1}$ , которая сформирована полосами, соответствующими полосам чисто электронных переходов в спектрах когерентных и локализованных экситонов, а также краевых небазисных дислокаций [2].

Рентгеноструктурный анализ полученных в условиях ТЗ слоев показывает, что они являются квазиаморфными, структура их не изменяется в течение длительного времени (около года).

Спектр флуоресценции слоев, полученных в условиях ТО и в дальнейшем отжигающихся при комнатной температуре, со временем изменяется, приближаясь по виду к спектру флуоресценции монокристалла (рис. 1, кривая 3). Одновременно с этим наблюдается и рост размеров кристаллитов на свободной поверхности слоя.

Процесс изменения структуры слоев при комнатной температуре продолжается в течение длительного времени и существенно зависит от их толщины, температуры подложки и вакуума напыления, времени напыления и т.д.

Иными словами, процесс стабилизации структуры слоев зависит от времени отжига слоев, напыленных на охлажденные до 77 К подложки, до комнатной температуры, а при заданном времени отжига — от условий непосредственного роста пленки в процессе напыления. Таким образом, структурные изменения в слоях, происходящие во время отжига от температуры подложки, на которую происходит их осаждение, до комнатной являются «уверткой» ко всем дальнейшим структурным изменениям, происходящим в слоях при последующем их отжиге.

Эффект кристаллизации в слое при термическом отжиге (комнатная температура) становится более заметным при напылении на подложку,

имеющую температуру выше 77 К. Это явление, отчетливо наблюдающееся также на пленках нафтацена и пентацена [3], по-видимому, носит общий характер. Но при этих условиях напыления не удается получить сплошные и однородные по толщине пленки площадью, например, 1 см<sup>2</sup>.

Особо следует отметить, что длительный термический отжиг при комнатной температуре слоев, полученных при условиях ТО, приводит к изменениям их спектра флуоресценции и при измерении со стороны прозрачной подложки. Эти изменения заключаются в значительном уменьшении интенсивности эксимерного излучения, что свидетельствует о переориентации молекул по всей пленке, включая и область контакта ее с подложкой.

Исследования влияния подложки на процесс формирования структуры слоев (материал подложки, ее потенциальный рельеф как фактор, стабилизирующий структуру слоя либо изменяющий ее в каком-либо преимущественном направлении) положительных данных не дали.

Таким образом, полученные данные дали возможность определить те условия, которые позволяют получать поликристаллические слои антрацена со стабильной во времени структурой. Оказалось, что основным фактором получения таких слоев (сплошных и однородных по толщине на площади  $\geq 1$  см<sup>2</sup>) является напыление в высококом вакууме ( $\sim 10^{-6}$  торр) на охлажденные до 77 К подложки и последующий быстрый ( $\lesssim 5$  мин) отогрев их до комнатной температуры.

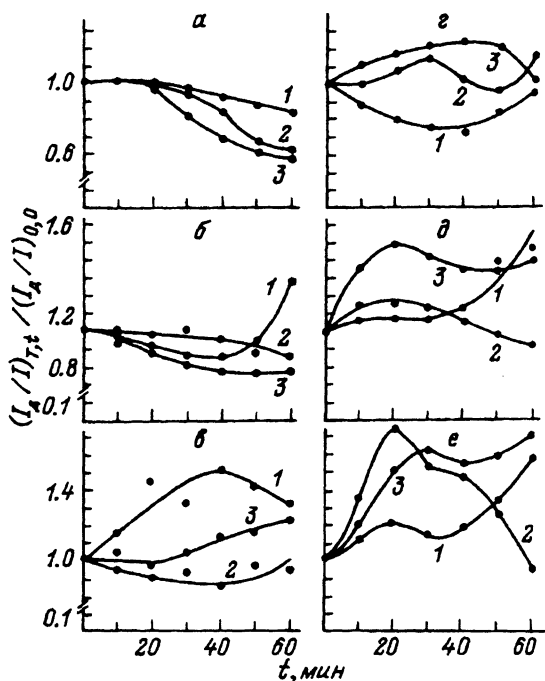
Актуальность получения слоев со стабильной во времени структурой продиктована прежде всего соображениями чисто прикладного характера, поскольку неконтролируемое изменение структуры, а следовательно, и свойств пленки со временем может послужить серьезным препятствием на пути их возможного практического применения.

У слоев, полученных при напылении в условиях низкого вакуума или на подложки, охлажденные до температур выше 77 К ( $\sim 140$  К и выше), основные отрицательные, с нашей точки зрения, качества, такие как уменьшение квантового выхода флуоресценции, наличие дыр и неоднородных по толщине участков, наличие островков и т.д., сохраняются независимо от времени отогрева напыленных слоев до комнатной температуры и их дальнейшего отжига.

4. Имея представление о структурной организации поликристаллических слоев антрацена, полученных в условиях ТЗ и ТО, интересно было бы проследить поведение ансамбля дислокаций в таких системах при отжиге в области температур, превышающих комнатные, и результат сравнить с данными, полученными при отжиге монокристаллов [4,5].

Необходимо отметить, что сложность самой поликристаллической системы, где имеется молекулярная организация моноклиной симметрии (ей соответствует известный экситонный спектр флуоресценции, характерный для монокристаллов антрацена) и, по-видимому, триклинной симметрии (ей соответствует эксимерная флуоресценция), не позволяет априори предвидеть поведение ансамбля дислокаций при отжиге.

В многообразии всех процессов, характерных для поведения дислокаций и эволюции структуры поликристаллического слоя при отжиге, следует выделить два основных. Первый: в случае, если концентрация дислокаций велика (а именно так обстоит дело у нас), то при определенных параметрах отжига (время, температура) она будет уменьшаться [4,5]. Второй: при определенных параметрах отжига в поликристаллической



**Рис. 2.** Изменение концентрации дислокаций в поликристаллических слоях антрацена при различных температурах (*a* — 50, *б* — 57, *в* — 65, *г* — 72, *д* — 84, *е* — 92 °С) и временах отжига для слоев толщиной  $d \approx 8$  (1,2) и  $\approx 1.0$  мкм (3).  
 1 — свободная поверхность слоя, средний диаметр кристаллита  $2.5 \pm 0.1$  мкм, ТО; 2 — поверхность, контактирующая с подложкой; средний диаметр кристаллита  $1.0 \pm 0.1$  мкм, ТО; 3 — свободная поверхность, средний диаметр кристаллита  $0.8 \pm 0.1$  мкм, ТЗ.

системе начинается рост отдельных кристаллитов, сопровождающийся перестройкой межкристаллитных границ соприкасающихся кристаллитов, что, как известно [6], приводит к рождению дислокаций.

Таким образом, поведение ансамбля дислокаций в поликристаллической системе будет определяться компромиссом как минимум двух вышеуказанных процессов.

Кроме того, перестройка межкристаллитных границ обязательно будет сопровождаться внутренними напряжениями в кристаллитах, что в значительной степени будет определять вероятность их дилатонного разрушения, а следовательно, и образования дислокаций [7].

На рис. 2 представлено изменение концентрации дислокаций в поликристаллических слоях при различных температурах и временах отжига для слоев толщиной  $d \approx 8$  мкм. Измерение флуоресценции слоев проводилось через пять дней после их напыления.

В данном случае мы имеем возможность в зависимости от условий термического отжига сравнивать поведение ансамблей дислокаций, возникающих на различных участках одного и того же слоя (свободная поверхность слоя и контактирующая с подложкой), сформированных кристаллитами, существенно отличающимися по величине, а также поведе-

ние ансамблей дислокаций, принадлежащих различным слоям, полученным в различных условиях (ТО, ТЗ).

Анализ данных (рис. 2) позволяет сделать следующие выводы.

1) Для ансамбля дислокаций, обусловленного кристаллитами больших размеров (свободная поверхность слоя, полученного в условиях ТО; кривая 1), можно выделить две области температур и времен отжига, при которых наблюдается резкое увеличение концентрации дислокаций: 1) 57 °С, 50 мин; 2) 84 °С, 40 мин. Между ними существует область температур и времен отжига, при которой наблюдается относительная стабильность (равновесие) процессов рождения и гибели дислокаций, связанная в свою очередь, по-видимому, со стабильностью структуры слоя.

2) Для ансамбля дислокаций, обусловленного кристаллитами малых размеров (контактирующая с подложкой поверхность слоя, полученного в условиях ТО; кривая 2), также можно выделить две области температур и времен отжига, которые можно связать с резким ростом концентрации дислокаций: 1) 65 °С, 50 мин; 2) 92 °С, 10–20 мин.

Однако в отличие от предыдущего случая после относительно резкого спада концентрации дислокаций при 50 °С для такого ансамбля характерен медленный спад ее вплоть до 65 °С, 50 мин. Далее идет четкая осцилляция плотности дислокаций относительно некоторого среднего значения и лишь при 92 °С наблюдается ее новый резкий рост.

3) Для ансамбля дислокаций, обусловленного кристаллитами малых размеров (свободная поверхность слоя, полученного в условиях ТЗ; кривая 3), при низких температурах отжига (50, 57 °С) характерен достаточно монотонный спад концентрации дислокаций с последующим плавным ростом ее при параметрах отжига 65 °С, 30 мин и 72 °С, 40 мин. Далее наблюдается спад концентрации дислокаций, и уже при температуре 84 и 92 °С мы имеем качественно новый резкий осциллирующий рост. Следовательно, и в этом случае можно говорить о двух этапах генерации дислокаций.

4) При низких температурах отжига (40, 50 °С) для всех исследуемых слоев наблюдается лишь уменьшение концентрации дислокаций. При этом там, где кристаллиты более мелкие, скорость отжига дислокаций выше. Это явление, по-видимому, можно объяснить высоким абсолютным значением концентрации дислокаций в данных объектах и влиянием размеров кристаллитов на их отжиг.

5) Изменение концентрации дислокаций в различных ансамблях при отжиге, как и в монокристаллах [4,5], носит осциллирующий характер.

Основной вывод из приведенных выше экспериментальных данных, на который хотелось бы обратить внимание, состоит в том, что в эволюции рассматриваемых ансамблей дислокаций при отжиге четко просматриваются два этапа, когда генерация дислокаций существенно доминирует над процессом их отжига.

5. Интерпретируя полученные результаты, прежде всего отметим, что в поликристаллической системе по сравнению с монокристаллической ситуация значительно осложняется за счет возможной генерации дислокаций при перестройке межкристаллитных границ и росте кристаллитов согласно явлению коалесценции [8]. При этом не исключено, что мера изменений в поликристаллической системе может вызвать такие локальные напряжения, которые определяют и дилатонное разрушение в системе

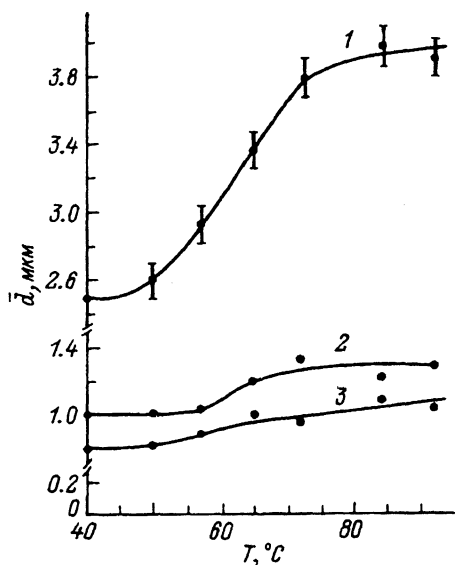


Рис. 3. Изменение размеров кристаллитов в поликристаллических слоях антрацена в зависимости от температуры отжига.

1 — средний диаметр кристаллита  $2.5 \pm 0.1$  мкм, свободная поверхность слоя,  $d \approx 8$  мкм, ТО; 2 — средний диаметр кристаллита  $1.0 \pm 0.1$  мкм; поверхность, контактирующая с подложкой,  $d \approx 8$  мкм, ТО; 3 — средний диаметр кристаллитов  $0.8 \pm 0.1$  мкм, свободная поверхность слоя,  $d \approx 1.0$  мкм, ТЗ.

(а следовательно, и генерацию дислокаций) при иных условиях термического отжига, чем у монокристаллов [4].

В этой связи необходимо было бы сопоставить данные на рис. 2 с данными о структурных изменениях, протекающих в поликристаллической системе при отжиге.

На рис. 3 представлен график роста размеров кристаллитов в слоях, соответствующих рассматриваемым ансамблям дислокаций.

Сопоставляя рис. 2 и 3, можно сделать вывод о том, что большие кристаллиты в слоях, полученных в условиях ТО, при отжиге начинают увеличиваться в размере первыми и этому соответствует резкий рост концентрации дислокаций уже при параметрах отжига  $57^\circ\text{C}$ , 50 мин. Далее следует отметить тот факт, что кристаллиты на свободных поверхностях слоев перестраиваются (растут) при более низких температурах отжига, чем на поверхностях, контактирующих с подложкой. Так, мелкие кристаллиты на свободной поверхности слоя, полученного при условии ТЗ, начинают расти при параметрах отжига, даже более низких, чем кристаллиты большего размера в слое, полученном при условиях ТО, но на поверхности, контактирующей с подложкой.

Здесь уместно отметить, что росту кристаллитов (одних за счет других) способствует ситуация, когда большой кристаллит граничит с кристаллитом (кристаллитами) малого размера. Тогда благодаря явлению коалесценции [8] при определенных параметрах отжига и соответствующих «критических» размерах кристаллитов граница между ними расплавляется и больший кристаллит поглощает меньший. Разумеется, такая перестройка структуры слоя может сопровождаться ростом концентрации дислокаций.

Таким образом, с достаточной степенью достоверности можно говорить о том, что рост дислокаций в области температур отжига  $57^\circ\text{--}72^\circ\text{C}$  связан именно с перестройкой межкристаллитных границ и ростом кристаллитов.

Изучение спектров флуоресценции (измерение при 77 К) поликристаллических слоев, имеющих различный размер кристаллитов и полученных в условиях ТО и ТЗ, также показало, что структурные изменения (перераспределение интенсивности мономерной и эксимерной флуоресценций) практически во всех слоях протекают при температурах отжига 60–75 °С. В области температур 75–95 °С изменений в спектрах (в смысле перераспределения интенсивности между мономерной и эксимерной флуоресценцией) практически нет.

Обсуждаемые выше результаты, хотя представляют определенный интерес с точки зрения понимания поведения данной системы, в значительной мере ординарны, поскольку допускают известную в общих чертах классическую трактовку. Однако уже совсем неординарными являются результаты, представленные на этих же рисунках и относящиеся к температурам отжига 84–92 °С. Здесь уже генерация дислокаций не коррелирует с ростом размеров кристаллитов. Совершенно очевидно, что причина генерации дислокаций при этих параметрах отжига принципиально отлична от рассмотренной ранее, обусловленной ростом размеров кристаллитов.

Область температур отжига, соответствующая второму периоду генерации дислокаций в поликристаллических слоях, довольно близка к области температур (~90 °С), соответствующей генерации дислокаций в монокристаллах. Это дает основание предположить, что в указанной области температур отжига в данных системах генерация дислокаций вызвана одними и теми же причинами.

Изохронные кривые (рис. 4) также иллюстрируют наличие двух максимумов генерации дислокаций, соответствующих двум рассматриваемым выше процессам. Следует отметить, что наличие двух аналогичных максимумов наблюдалось и ранее при отжиге монокристаллов [4,5], но осталось без интерпретации. Теперь можно сказать, что максимум концентрации дислокаций в области 70 °С для монокристаллов, по-видимому, связан с перестройкой, например, границ кристаллических блоков.

Анализ причинно-следственных связей, приводящих к генерации дислокаций при отжиге, равно как и в случае кристаллов [4], указывает на наличие в поликристаллических слоях значительных термонапряжений, которые в свою очередь могут быть вызваны различными структурными неоднородностями, включая и поверхность кристаллитов, а также процессом окисления, протекающим в поликристаллических слоях более активно, чем в монокристаллах. В последнем случае напряжения локализованы на границе слоя молекул антрацена и пленки его окисла — антрахинона.

Термонапряжения в принципе могут сами по себе привести к генерации дислокаций [9], а могут и способствовать общей неравновесности системы, увеличивая вероятность дилатонного взрыва, сопровождающегося рождением дислокаций [7].

Экспериментальных данных, свидетельствующих в пользу какой-либо из этих гипотез, к сожалению, в настоящее время нет, и вопрос остается открытым.

Таким образом, результаты экспериментов показывают, что отжиг поликристаллических слоев антрацена сопровождается генерацией дислокаций, которая в области температур отжига 57 – 72 °С зависит от раз-



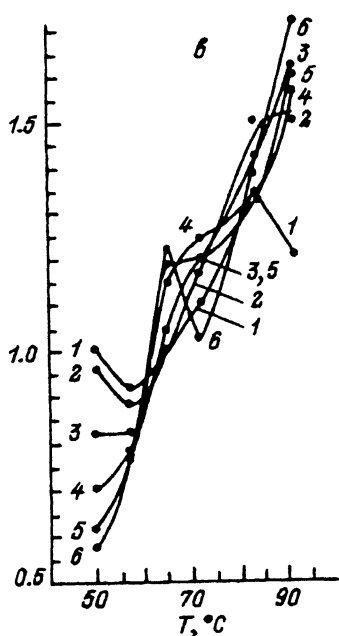
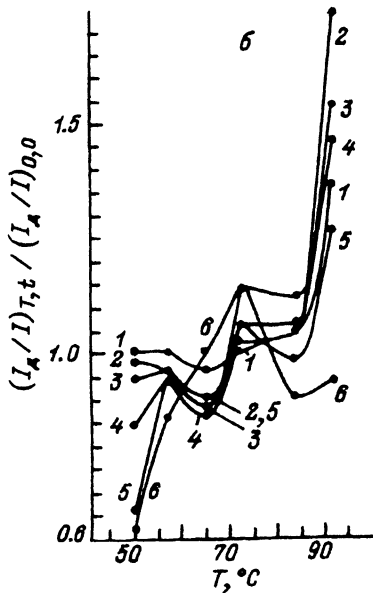
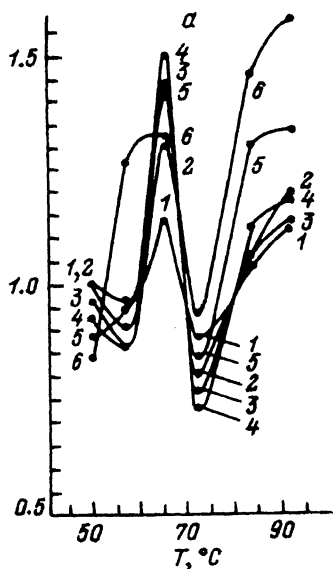


Рис. 4. Изохронные кривые для поликристаллических слоев антрацена при временах отжига (мин): 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 50, 6 — 60.

*a* —  $d \approx 8$  мкм, свободная поверхность слоя, средний диаметр кристаллита  $2.5 \pm 0.1$  мкм, ТО; *б* —  $d \approx 8$  мкм; поверхность, контактирующая с подложкой; средний диаметр кристаллита  $1.0 \pm 0.1$  мкм, ТО; *в* —  $d \approx 1.0$  мкм, свободная поверхность слоя, средний диаметр кристаллита  $0.8 \pm 0.1$  мкм, ТЗ.

меров кристаллитов и обусловлена, по-видимому, ростом их размеров и перестройкой межкристаллитных границ. При более высоких температурах отжига ( $84 - 92^\circ\text{C}$ ) генерация дислокаций, так же как и в монокристаллах, по-видимому, обусловлена термонапряжениями, которые либо сами приводят к генерации дислокаций, либо являются катализаторами дилатонного разрушения системы с рождением дислокаций.

## Список литературы

- [1] Perkampus H.-H., Pohl L. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1963. V. 39. N 5/6. P. 397-401.
- [2] Lisovenko V.A., Shpak M.T., Salo V.L. // Phys. Stat. Sol. 1975. V. 29(a). N 2. P. 101-103.
- [3] Perkampus H.-H., Pohl L. // Theor. Chim. Acta (Berlin). 1963. V. 1. N 2. P. 116-123.
- [4] Сандул Г.А., Шпак М.Т. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 12. С. 3585-3590.
- [5] Сандул Г.А., Шпак М.Т. // Препринт Ин-та физики АН Украины. Киев, 1991. № 1.
- [6] Pashley D.W. // Adv. in Phys. 1965. V. 14. N 55. P. 327-416.
- [7] Журков С.Н. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 3119-3123.
- [8] Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. № 2(8). С. 479-492.
- [9] Деш И., Твиит А. // Сб. „Физика твердого тела“ (серия „Над чем думают физики“). М.: Наука, 1972. В. 7. С. 63-74.

Институт физики АН Украины  
Киев

Поступило в Редакцию  
18 декабря 1992 г.