

УДК 66.04+551
 © 1991

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ГЕНЕРАЦИИ ДИСЛОКАЦИЙ В СОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ АНТРАЦЕНА

Г. А. Сандул, М. Т. Шпак

Экспериментально показано, что в совершенных кристаллах антрацена при циклическом термическом отжиге параллельно протекают два процесса: генерация небазисных краевых дислокаций с вектором Бюргерса вдоль **b**-оси кристалла и их гибель, определяемые соотношением констант скоростей соответствующих процессов — α и β . Показано, что при наличии в кристалле некоторой концентрации термогенерированных дислокаций n_0 изменение этой концентрации при дальнейшем отжиге определяется пороговым соотношением $n_0 = (\alpha/\beta) N_0$, где N_0 — концентрация центров, потенциально способных развиться в дислокации данного типа. При $n_0 < (\alpha/\beta) N_0$ и $\beta > \alpha$ ход концентрационной кривой $n = n(t)$ будет иметь максимум, т. е. явно выраженные ветви, где будут доминировать процессы генерации и гибели дислокаций.

Концентрация термогенерируемых дислокаций является нестабильной во времени, и если прервать термический отжиг, то ее изменения будут зависеть как от абсолютной величины концентрации дислокаций, так и от времени «перерыва»: при относительно малом времени «перерыва» (~ 10 ч) и малой концентрации дислокаций последняя увеличивается тем больше, чем она меньше по абсолютной величине; при увеличении времени «перерыва» концентрация дислокаций падает и тем больше, чем абсолютное значение ее больше.

Такие неравновесные состояния кристалла при термическом отжиге в значительной степени способствуют дилатонному механизму его локального разрушения, обуславливая генерацию дислокаций.

Ранее в [1] на основании методики изучения низкотемпературных спектров люминесценции было показано, что при циклическом отжиге совершенных кристаллов антрацена в области температур 80—120 °C происходит термостимулированная генерация краевых небазисных дислокаций с вектором Бюргерса, направленным вдоль **b**-оси кристалла. Причем концентрация дислокаций, достигнув $\sim 10^4$ — 10^5 см⁻² при температуре 90 °C и времени отжига ~ 40 мин, имеет тенденцию к насыщению. На основании этих данных было сделано предположение о том, что экспериментально наблюдаемый результат является следствием двух конкурирующих параллельно протекающих процессов — генерации дислокаций и их гибели при термическом отжиге — либо вызван ограниченным числом центров, потенциально способных развиться в дислокации.

Выяснение этого вопроса и является целью настоящей работы.

Ответ на вопрос о наличии двух вышеупомянутых процессов, протекающих в кристалле при его термическом отжиге, могут дать такие исследования, которые позволят выделить каждый из них в отдельности, учитывая его доминирующее значение. Оказалось, что этого можно добиться, используя более тонкие ($d \sim 2 \div 10$ мкм) и меньшие по площади ($s \leq 25$ мм²) ограненные кристаллы с исходной концентрацией дислокаций роста ~ 10 см⁻².

Термический отжиг совершенных кристаллов антрацена, в низкотемпературных экситонных спектрах флуоресценции которых отсутствуют полосы, соответствующие каким-либо примесям или иным дефектам, осуществлялся на воздухе в муфельной печи в интервале температур 50—

120 °С в течение равных интервалов времени — 6 раз по 10 мин при каждой температуре. Причем при каждой температуре идет свой отсчет времени отжига, начиная с нуля. После каждого 10-минутного отжига измеряли спектр флуоресценции кристалла при 4.2 К и по нему находили отношение I_d/I , где I_d , I — относительные квантовые выходы флуоресценции, соответствующие указанному выше типу дислокаций и суммарной флуоресценции кристалла, определяемые по площади под соответствующей спектральной кривой флуоресценции [1]. Средняя квадратичная ошибка эксперимента не превышает 10 %.

На рис. 1 приведена зависимость отношения I_d/I , т. е. величины, отражающей удельный вес дислокационного излучения в общем свечении кристалла, от температуры и времени отжига. Видно, что начиная с температуры и времени отжига соответственно 90 °С и ~30 мин наблюдается

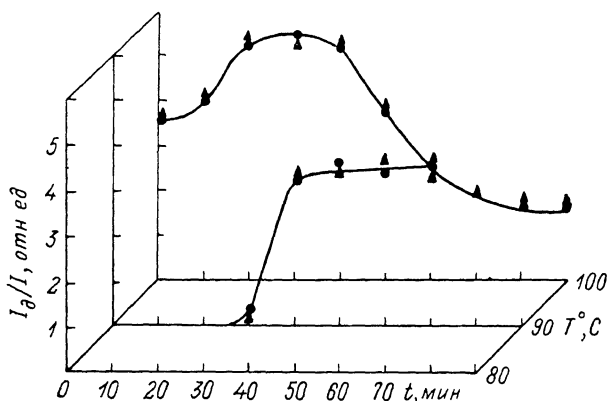


Рис. 1. Изменение концентрации дислокаций в зависимости от температуры и времени отжига.

Точки — различные кристаллы антрацена, выращенные в одной плавке ($d \sim 10 \div 12$ мкм).

резкий рост концентрации дислокаций (генерация дислокаций), которая, достигнув максимума при временах отжига ~50 мин, при дальнейшем увеличении времени отжига имеет тенденцию к насыщению.

Увеличение температуры отжига до 100 °С приводит к некоторому увеличению концентрации дислокаций, которая, достигнув максимума при времени отжига ~30 мин, с увеличением времени отжига существенно уменьшается (отжиг дислокаций) и становится меньше той концентрации, которую имел кристалл при параметрах отжига 90 °С, 40—60 мин. Следует обратить внимание на тот факт, что концентрация дислокаций при отжиге падает не до нуля, а до некоторого (по концентрации $\sim 10^3$ см⁻²) стационарного уровня. Здесь же следует отметить, что дальнейший рост концентрации дислокаций при изменении условий термического отжига кристалла служит гарантией тому, что число центров, потенциально способных развиться в дислокации, велико и вряд ли может быть полностью исчерпано в условиях нашего эксперимента.

Таким образом, в достаточно узком интервале температур и времен отжига можно реализовать такие состояния кристалла, для которых доминирующим будет либо генерация дислокаций, либо их гибель. В свою очередь это означает, что экспериментально наблюдаемые концентрации дислокаций, возникающие в совершенных кристаллах антрацена при термическом отжиге, отражают компромисс двух законов, по которым осуществляются процессы генерации и отжига дислокаций.

Область температур 90—100 °С для кристаллов антрацена весьма специфична; например, в этом интервале температур интенсивно протекает процесс окисления молекул антрацена (образование молекул антрахинона), а следовательно, и образование окисной пленки на поверхности

кристалла. При термическом отжиге в системе кристалл—окисная пленка из-за различного температурного коэффициента расширения окисной пленки и собственно кристалла возникают термические напряжения, которые и могут быть причиной возникновения дислокаций. Эти процессы стимулируются при дальнейшем увеличении температуры и времени отжига. Поскольку именно в этой области температур наблюдается не только генерация дислокаций, но и гибель их (хотя, подчеркиваем, условия для их генерации благоприятны), мы считаем, что генерацию и отжиг дислокаций в кристалле при термическом отжиге нельзя объяснить лишь термическими напряжениями в нем [1]. Причиной же генерации дислокаций, по-видимому, является дилатонный механизм локального разрушения твердых тел [2], а термические напряжения играют роль второстепенного, дополнительного, фактора, способствующего увеличению степени неравновесности состояния системы, а следовательно, и «взрыву» дилатона.

Интересен также вопрос: является ли стабильной во времени концентрация дислокаций, генерируемых в кристалле при его термическом отжиге? Эксперименты показывают, что если термический отжиг кристалла, в результате которого в последнем образовалась некоторая концентрация дислокаций, прервать и кристалл выдерживать при комнатной температуре, то концентрация дислокаций за время «перерыва» изменится. Эти

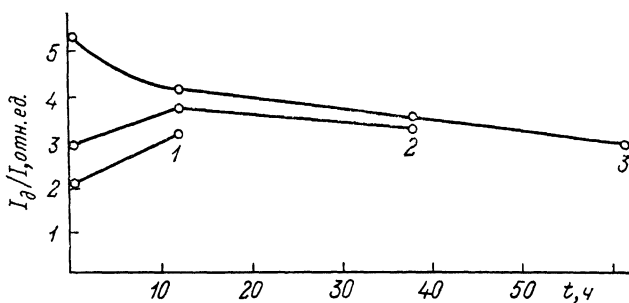


Рис. 2. Изменение концентрации дислокаций, термогенерированных в кристаллах антрацена при параметрах отжига: 90 °C 50 мин (1); 100 °C, 50 мин (2); 100 °C, 30 мин (3), в зависимости от времени выдерживания кристалла при комнатной температуре.

изменения зависят как от абсолютной величины концентрации дислокаций, так и от времени «перерыва»: при относительно малом времени «перерыва» (10—14 ч) и малой концентрации дислокаций последняя увеличивается тем больше, чем она была меньше по абсолютной величине; при увеличении времени «перерыва» концентрация дислокаций падает и тем больше, чем абсолютное значение ее больше.

На рис. 2 приведены данные, отражающие и некоторые количественные отношения: за 12 ч «перерыва» малая по абсолютной величине концентрация дислокаций при параметрах отжига 90 °C, 50 мин возросла на ~45 %; несколько бо́льшая концентрация дислокаций (100 °C, 50 мин) за это же время возросла на 24 %; концентрация дислокаций, существенно бо́льшая по абсолютной величине (100 °C, 30 мин), только убывает и за 62 ч уменьшилась на ~50 %.

Тот факт, что концентрация генерируемых в кристалле дислокаций после отжига со временем изменяется (рис. 2), указывает на то, что кристалл при данных условиях находится в неравновесном (метастабильном) состоянии. Такое состояние кристалла характеризуется локальными напряжениями, которые, как и в случае остаточных напряжений в области межфазных границ [3], приводят к увеличению амплитуды колебания атомов до таких значений, когда становятся существенными явления ангармонизма [2]. Последнее обстоятельство приводит к термическому разогреву дилатона и взрыву его с образованием зародышевой микротрещины, а следовательно, и поля дислокаций [2].

Физически важным, на наш взгляд, является также вопрос: начинаются ли оба процесса — генерация и отжиг дислокаций — одновременно или для подключения механизма отжига дислокаций необходима уже некоторая исходная концентрация дислокаций?

Для выяснения этого вопроса рассмотрим простейшую модель, отражающую главные черты вышерассмотренной ситуации: процессы генерации и отжига дислокаций в кристалле. Согласно выбранной модели, будем считать, что в кристалле имеется некоторое количество центров N_0 , потенциально способных развиваться в дислокацию изучаемого типа концентрации $n(t)$, причем $n(0) = 0$. Для простоты будем также считать, что $N_0 = \text{const}$, а константы скорости генерации и отжига дислокаций α и β соответственно так медленно изменяются со временем, что их можно считать постоянными. Кроме того, ввиду малых концентраций возникающих дислокаций ($\sim 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-2}$) будем считать, что дислокации между собой не взаимодействуют. Последнее обстоятельство находит отражение в линейном характере уравнений, описывающих данную модель при указанной постоянной температуре отжига

$$dN(t)/dt = -\alpha N(t), \quad (1)$$

$$dn(t)/dt = \alpha N(t) - \beta n(t). \quad (2)$$

При этом решение системы уравнений (1)–(2) имеет вид

$$n(t) = \frac{\alpha N_0}{\beta - \alpha} (e^{-\alpha t} - e^{-\beta t}). \quad (3)$$

Это решение описывает изменение концентрации дислокаций лишь от времени отжига, хотя, согласно экспериментальным данным (рис. 1), изменение концентрации дислокации со временем при различных температурах весьма различно. Например, из рис. 1 видно, что при 90 и 100 °C скорость нарастания дислокаций различна; при 90 °C концентрация дислокаций выходит на насыщение, а при 100 °C проходит через максимум. Тот факт, что при отжиге совершенных кристаллов антрацена параллельно протекают два процесса: генерация дислокаций и их гибель, наиболее отчетливо наблюдается при температуре 100 °C. Однако, согласно рис. 1, в этом случае мы видим, что при $t=0$ уже имеется некоторая исходная концентрация дислокаций n_0 , равная концентрации дислокаций при условиях отжига $T=90$ °C, $t=60$ мин.

Для описания зависимости $n=n(t)$ в этом случае необходимо модернизировать конструкцию решения таким образом, чтобы при $T=100$ °C выполнялось равенство $n(0) = n_0$.

Изменение концентрации дислокаций со временем при 100 °C будет иметь вид

$$n(t) = \frac{\alpha N_0}{\beta - \alpha} (e^{-\alpha t} - e^{-\beta t}) + n_0 e^{-\beta t}, \quad (4)$$

или

$$n(t) = A e^{-\alpha t} - B e^{-\beta t}, \quad (5)$$

где $A = \alpha N_0 / (\beta - \alpha)$, $B = A - n_0$.

Исследование полученного решения показывает, что максимум функции $n=n(t)$ может быть реализован лишь при выполнении условий $\beta > \alpha$ ($A > 0$) и $n_0 < (\alpha/\beta) N_0$.

Отсюда изменение концентрации дислокаций от времени отжига (при заданной температуре отжига) соответствует кривой, имеющей максимум, т. е. явно выраженные ветви генерации и отжига дислокаций, лишь в случае, если константа скорости гибели дислокаций превышает константу скорости их генерации. Кроме того, если в кристалле уже имеется некоторая концентрация термогенерированных дислокаций (например, при переходе к другой температуре отжига, как в нашем случае n_0), то она должна быть обязательно ниже порогового значения $n_0 = (\alpha/\beta) N_0$.

Таким образом, в настоящей работе показано, что в совершенных кристаллах антрацена при циклическом термическом отжиге параллельно протекают два процесса: генерация и отжиг дислокаций. Изменение концентрации дислокаций в зависимости от условий отжига определяется в основном соотношением скоростей генерации и отжига дислокаций, зависящих в свою очередь от параметров, характеризующих кристалл при термическом отжиге.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Лисовенко В. А., Сандул Г. А., Шпак М. Т. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 8. С. 2465—2469.
- [2] Журков С. Н. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 3119—3123.
- [3] Тимашев С. Ф. // ДАН СССР. 1984. Т. 276. № 4. С. 898—902.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
11 декабря 1989 г.
В окончательной редакции
15 августа 1990 г.
