

УДК 535.3.7
© 1990ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ
В КРИСТАЛЛАХ АНТРАЦЕНА
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ
ЭКСИМЕРНОГО ЛАЗЕРА

Э. Рейнот, Т. Рейнот, Т. Тамм, Я. Аавиксоо

Количественно исследовано влияние интенсивности эксимерного лазера на спектры низкотемпературной люминесценции кристаллов антрацена. Механизм развития дислокации сводится к светоиндуцированию термических напряжений. Пороговая интенсивность генерации дислокаций 10^5 Вт/см², количество дислокаций растет линейно с дозой. При больших дозах тонкие лепестки разрушаются, а в толстых кристаллах спектры экситонного излучения подавляются полностью.

Совершенные монокристаллы антрацена, выращенные сублимацией или методом Бриджмена, обладают при низких температурах спектром собственной люминесценции, спектрально-временные характеристики которого свойственны свечению экситонных поляритонов [1-3]. Исследование облученных светом кристаллов показало наличие светоиндуцированных линий в спектре свечения, которые приписываются свечению образующихся в кристалле дефектов [4-8]. Установлено формирование димеров антрацена на поверхности кристалла под воздействием слабого (лампового) УФ свечения [4, 5]. При воздействии лазерного свечения большой мощности видимого [7] или УФ диапазона [6, 8] установлено возникновение (развитие) дислокаций в кристалле, которое вызвано термическими деформациями при облучении. Последние результаты согласуются с результатами исследований механически деформированных кристаллов [9]. Эти исследования позволяют заключить существование взаимосвязанности образования дислокаций и димеров разной конфигурации, а также зависимости этих процессов от длины волны, интенсивности и дозы излучения. Эксперименты имели в этом отношении в основном качественный характер.

В данной работе исследовалось воздействие излучения эксимерного лазера ($\lambda = 308$ нм) на монокристаллы антрацена с целью установления количественной зависимости интенсивности светоиндуцированных полос в спектре низкотемпературной люминесценции от интенсивности и дозы облучения, чтобы на основе полученных данных оценить эффективность образования дефектов при облучении и интерпретировать наблюдаемые изменения.

1. Образцы и методика исследований

В экспериментах использовались два типа образцов: монокристаллические сублимированные лепестки антрацена толщиной 30—50 мкм и монокристаллы антрацена, выращенные методом Бриджмена из расплава (сколы толщиной ~ 1 мм). Исходный антрацен очищен предварительно зонной плавкой (~ 100 зон), кристаллы выращены в атмосфере аргона. Облучение (001) поверхности образцов производилось импульсами излучения эксимерного ХеС1-лазера ЭЛИ-3 (длительность импульса

$\Delta t = 10^{-8}$ с, $\lambda = 308$ нм, энергия импульса 8 мДж, частота повторения 5 Гц) при комнатной температуре в воздухе. Плотность мощности излучения варьировалась от 10^4 до 10^6 Вт/см², а доза облучения доходила до 300 Дж/см². Облученные кристаллы исследовались по изменениям в спектре низкотемпературной люминесценции (НТЛ). Возбуждение осуществлялось Хе-лампой ДКСШ-3000 через двойной монохроматор МДР-1 ($\lambda_{\text{возб}} = 397$ нм, $\Delta\lambda = 4$ нм), и свечение измерялось с (001) поверхности кристалла в геометрии «на отражение» через двойной монохроматор ДФС-12. Исследуемые образцы находились свободно в бумажных конвертах при температуре 4.2 К. Образцы для облучения выбирались по качеству спектра НТЛ — использовались лишь те, которые имели минимальные интенсивности фонового излучения и полос «дефектной» люминесценции. После облучения спектры НТЛ измерялись повторно. Разностный спектр НТЛ (до и после облучения) с нормировкой по интенсивности линии $\nu_{00} = 394$ см⁻¹ собственной люминесценции служил основой для количественной характеристики наблюдаемых изменений. Последняя выражалась как процентное отношение интенсивности актуального участка разностного спектра к интегральной интенсивности исходного спектра.

2. Результаты

Сублимированные кристаллы антрацена. Совершенные кристаллы антрацена, выращенные сублимацией, обладают спектром НТЛ, который относится к свечению поляритонов. Поверхностная плотность дислокаций в этих образцах колеблется в пределах $10-10^2$ см⁻² [10], что ничтожно мало для проявления в спектрах свечения (рис. 1, а). При воздействии УФ лазерным излучением на исследуемые кристаллы в спектре НТЛ появляются новые полосы в области 200—400 см⁻¹ ниже дна экситонной зоны, где можно выделить линии на частотах 24 848 см⁻¹ (X_1), 24 833 см⁻¹ (X_2) и 24 818 см⁻¹ (X_3), что соответственно 249, 264 и 279 см⁻¹ ниже дна экситонной зоны ($\nu_{00} = 25\,097$ см⁻¹ в вакууме) (рис. 1). Линии X_1 , X_2 и X_3 наблюдались также в [4] как относящиеся к так называемым X-ловушкам и были интерпретированы как индуцированные краевыми дислокациями, вызванными термической или механической деформацией в [9] (линия D_1 при $\nu_{00} = 235$ см⁻¹ соответствует (010) [100], линия D_2 при $\nu_{00} = 275$ см⁻¹ — (100) [010] типу). Появление трех линий X в спектре облученных кристаллов свидетельствует о том, что в кристаллах под воздействием интенсивного свечения эксимерного лазера образуются вышеназванные дислокации. Зависимость интенсивности индуцированного свечения от интенсивности и дозы лазерного излучения имеет следующий вид. При низкой плотности излучения ($4 \cdot 10^4$ Вт/см²) вплоть до доз 15 Дж/см² ($4.5 \cdot 10^4$ импульсов соответственно) относительная интенсивность X-полосы (<5 %) не превышает статистического разброса ее в необлученных кристаллах. При повышении интенсивности облучения до $4 \cdot 10^5$ Вт/см² в облученных кристаллах появляется X-полоса, интенсивность которой увеличивается по мере увеличения дозы облучения до 50—55 %. При дальнейшем облучении тонкие (< 40 мкм) лепестки разрушаются, при этом суммарная доза до разрушения колеблется в пределах 15—18 Дж/см² или $4.5-5.5 \cdot 10^8$ импульсов соответственно. Разброс интенсивностей индуцированных полос при одинаковой дозе облучения составляет 20 %, что превышает статистический разброс интенсивностей в исходном спектре. Последнее обстоятельство указывает на зависимость возникновения дислокаций от начальных условий, в частности от начальной концентрации дислокаций. Появление X-полосы наблюдалось также при облучении кристаллов рубиновым лазером ($\lambda = 694.3$ нм, что попадает в область прозрачности кристалла) [7], однако при более высоких уровнях облучения ($I = 2 \cdot 10^8$ Вт/см²). Интересно, что X-полоса не возникает при облучении кристаллов слабым УФ светом [4, 5], что подтверждается также нашим экспериментом с $I = 4 \cdot 10^4$ Вт/см². Это обстоятельство явно указывает на механизм возникновения (распростра-

нения) пластической деформации (дислокации) через светоиндуцированное термических напряжений. Для тонких лепестков это вполне понятно, ибо при $4 \cdot 10^5$ Вт/см² повышение температуры поверхностного слоя тол-

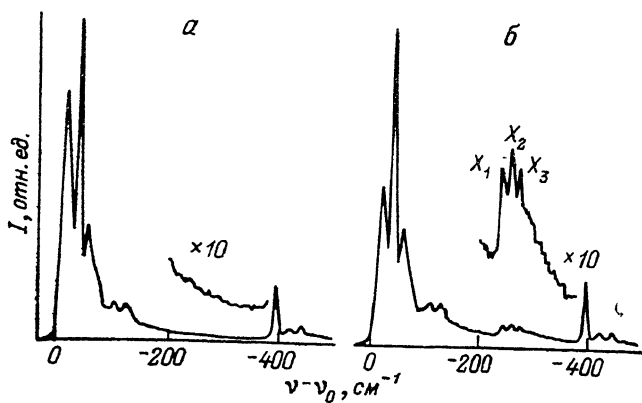


Рис. 1. Спектры низкотемпературной люминесценции сублимированных монокристаллов антрацена.

а — необлученный кристалл, б — после облучения при $4 \cdot 10^5$ Вт/см² и дозе 3.4 Дж/см².

щиной 1 мкм (глубина поглощения) за один лазерный импульс достигает 15 К ($\Delta I = \chi I \Delta t / l c \rho$, термическое КПД 50 %, теплоемкость $c = 1.26$ Дж/г·град и плотности $\rho = 1.25$ г/см³), что соответствует пересчетному перепаду температуры на толщину кристалла толщиной 20 мкм $\Delta T = 300$ К. Возникновение пластических деформаций при сравнимых термических напряжениях наблюдалось при изучении кристаллов, находя-

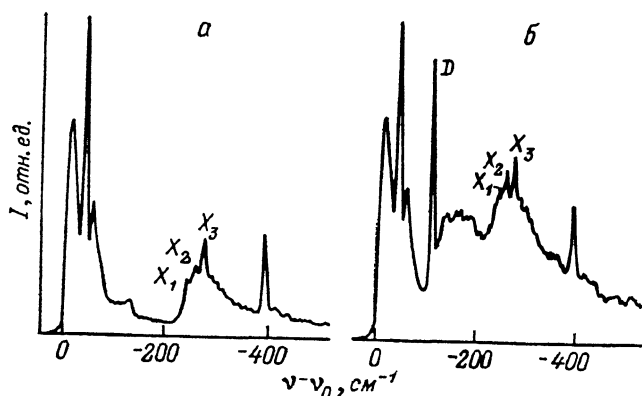


Рис. 2. Спектры низкотемпературной люминесценции монокристаллов антрацена, выращенных из расплава.

а — необлученный кристалл, б — после облучения при $4 \cdot 10^5$ Вт/см² и дозе 210 Дж/см².

щихся в оптическом контакте с кварцевой подложкой [9]. Наблюдаемое экспериментально разрушение кристаллов можно понять как результат накопления и развития в глубь кристалла светоиндуцированных дислокаций. Интенсивность X-полосы при дозе облучения, равной средней дозе разрушения (15—18 Дж/см²), позволяет заключить, что плотность дислокаций при этом составляет 10^4 — 10^5 см⁻², что на 2—3 порядка превышает начальную плотность, уступая примерно на порядок концентрации дислокаций в необлученных, но выращенных из расплава кристаллах. Вычисленная вероятность создания дислокации при интенсивности возбуждения $4 \cdot 10^5$ Вт/см² составляет 0.2 имп.⁻¹. Повышение интенсивности лазерного света до $5 \cdot 10^6$ Вт/см² приводит к разрушению кристаллов за 1—2 лазерных импульса.

Кристаллы антрацена, выращенные из расплава. В спектрах НТЛ необлученных объемных кристаллов, в отличие от сублимированных кристаллов уже наблюдается X-полоса, что указывает на существование начальной плотности краевых дислокаций на уровне $10^5-10^6 \text{ см}^{-2}$ [11]. При облучении (001) плоскости сколотого кристалла относительная интенсивность указанной полосы увеличивается. Дополнительно возникает узкая линия ($\Delta\nu = 5-7 \text{ см}^{-1}$), отстоящая от дна экситонной зоны в длинноволновую сторону на 114 см^{-1} , и более широкая полоса с максимумом около 130 см^{-1} (рис. 2). Последняя полоса интерпретируется как результат возникновения базисных дислокаций типа (001) [010] [8], а узкая линия отнесена к образованию димеров (D_3 -полоса в [4] или начало P-серии в [8]). Отметим, что дислокационная полоса 130 см^{-1} наблюдалась также в результате механической деформации [8], а линия димера — при облучении кристалла слабым УФ светом [4].

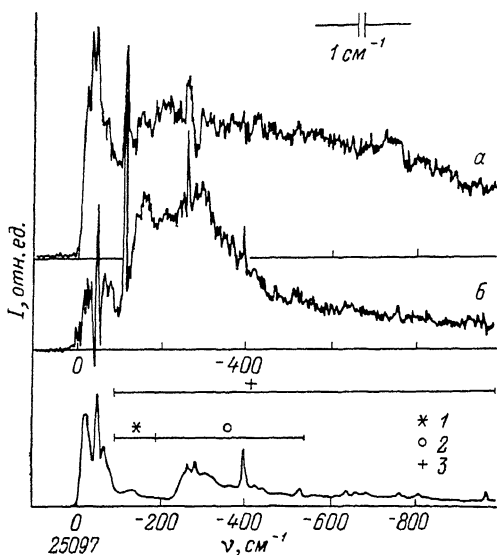


Рис. 3. Разностные спектры низкотемпературной люминесценции монокристаллов антрацена, выращенных из расплава (А, В).

Рис. 4. Зависимость относительных интенсивностей дефектных полос (рис. 3) в спектре низкотемпературной люминесценции монокристаллов антрацена, выращенных из расплава, от дозы облучения.

Интенсивность облучения $4 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$. а — доза облучения 280, б — 210 Дж/см². Внизу приведен исходный спектр и указаны участки спектра со светоиндуцированными полосами. 1 — полоса при 130 см^{-1} , 2 — X-полоса с хвостом, 3 — интегральная полоса.

Ввиду большей интегральной радиационной стойкости объемных кристаллов, выращенных из расплава, стало возможным исследование зависимости относительной интенсивности светоиндуцированного свечения от дозы и интенсивности облучения. Характерные разностные

спектры при разных дозах приведены на рис. 3, где указаны также протяжения трех выделенных в спектре полос X, 130 см^{-1} и интегрального участка свечения дефектов. Зависимость интенсивности этих полос от дозы облучения приведена на рис. 4. Отмечается, что интенсивности всех трех полос растут линейно с увеличением дозы. Это свидетельствует о независимом возникновении дислокационных дефектов и образовании димеров (по крайней мере при наличии достаточной начальной концентрации исходных дислокаций в кристалле ($10^5-10^6 \text{ см}^{-2}$ [11])). При низких уровнях облучения ($4 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$) наблюдается насыщение интенсивности полос индуцированного свечения начиная от дозы 100 Дж/см^2 . При этом максимальная интенсивность индуцированного свечения достигает 200 % по отношению к невозмущенной люминесценции. Характерно, что это

Рис. 4. Зависимость относительных интенсивностей дефектных полос (рис. 3) в спектре низкотемпературной люминесценции монокристаллов антрацена, выращенных из расплава, от дозы облучения.

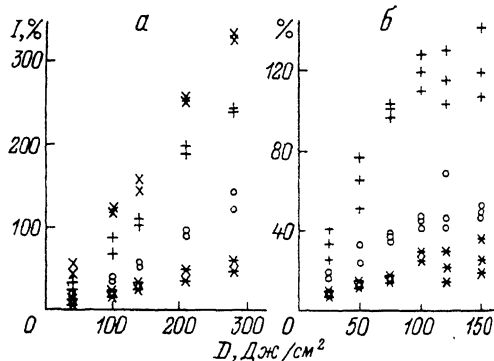


Рис. 4. Зависимость относительных интенсивностей дефектных полос (рис. 3) в спектре низкотемпературной люминесценции монокристаллов антрацена, выращенных из расплава, от дозы облучения.

а — интенсивность возбуждения $4 \cdot 10^5$, б — $4 \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^2$. Крестик изображает интенсивность суммарной полосы при двухэтапном облучении.

спектры при разных дозах приведены на рис. 3, где указаны также протяжения трех выделенных в спектре полос X, 130 см^{-1} и интегрального участка свечения дефектов. Зависимость интенсивности этих полос от дозы облучения приведена на рис. 4. Отмечается, что интенсивности всех трех полос растут линейно с увеличением дозы. Это свидетельствует о независимом возникновении дислокационных дефектов и образовании димеров (по крайней мере при наличии достаточной начальной концентрации исходных дислокаций в кристалле ($10^5-10^6 \text{ см}^{-2}$ [11])). При низких уровнях облучения ($4 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$) наблюдается насыщение интенсивности полос индуцированного свечения начиная от дозы 100 Дж/см^2 . При этом максимальная интенсивность индуцированного свечения достигает 200 % по отношению к невозмущенной люминесценции. Характерно, что это

насыщение происходит при одинаковой дозе для всех дислокационных полсс. При более высоких уровнях возбуждения ($4 \cdot 10^5$ Вт/см²) насыщения не наблюдается и рост интенсивности полос дефектного свечения продолжается линейно до того, когда это свечение полностью преобладает в спектре НТЛ (суммарная доза 400 Дж/см²). В последнем случае изначально зеркальная поверхность кристалла приобретает матовый вид. Это результат лазерной десорбции молекул от поверхности кристалла в результате повышения температуры в ходе облучения [12].

Сравнение результатов, полученных при двух интенсивностях облучения, позволяет заключить, что генерация дефектов (дислокаций) в этих режимах имеет разный характер. Наблюдаемое насыщение интенсивности дефектных полос при $I=4 \cdot 10^5$ Вт/см² свидетельствует об определенной роли первоначальных дефектов, которые служат центрами генерации дислокаций. При более высокой интенсивности облучения генерация дислокаций происходит самостоятельно и насыщения не наблюдается.

Было исследовано влияние многократного накопления дозы облучения. С этой целью кристаллы облучались в два этапа с промежуточным измерением спектра НТЛ. Интенсивность дислокационных полос при одинаковой дозе облучения в последнем случае примерно на 25 % выше, чем при однократном облучении (рис. 4). Это связано с дополнительной генерацией дефектов при промежуточном охлаждении кристаллов. Таким образом, излучение эксимерного лазера приводит к появлению в спектре НТЛ антрацена полос дислокаций аналогично воздействию других источников лазерного излучения. Механизм возникновения (развития, распространения) дислокаций сводится, таким образом, к светоиндуцированию термических напряжений. Пороговой интенсивностью генерации дислокаций является 10^5 Вт/см². Тонкие лепестки (десятки микрон) антрацена разрушаются при дозах излучения $10-20$ Дж/см² в результате повышения плотности дислокаций в кристалле до 10^4-10^5 см⁻². В объемных образцах и интенсивностях облучения 10^6 Вт/см² относительная интенсивность светоиндуцированных полос растет линейно с дозой облучения; при дозах порядка 500 Дж/см² исходный спектр экситонного (поляритонного) излучения полностью подавлен и люминесценция облученного кристалла состоит из одной неоднородно-уширенной полосы шириной 200 см⁻¹ (и ее вибронных повторений), которая относится к разным возмущенным дефектами молекулам антрацена.

Список литературы

- [1] Brodin M. S., Dudinskii M. A., Marisova S. V., Myasnikov E. N. // Phys. St. Sol. (b). 1976. V. 74. N 2. P. 453—460.
- [2] Galanin M. D., Myasnikov E. N., Khan-Magometova Sh. D. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1980. V. 57. P. 119—126.
- [3] Aaviksoo J. e. a. // J. Lumin. 1987. V. 37. P. 313—322.
- [4] Craig D. P., Rajikan J. J. // Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. Pt II. V. 74. N 2. P. 292—303.
- [5] Gaievskii A. S., Lisovenko V. A., Faidysh A. N., Yankovskaya L. B. // Phys. St. Sol. (b). 1979. V. 92. N 1. P. 31—37.
- [6] Грибенюк Е. Е., Лисовенко В. А., Шпак М. Т. // УФЖ. 1981. Т. 26. № 9. С. 1567.
- [7] Лисовенко В. А., Хуторная Л. А., Шпак М. Т. // УФЖ. 1981. Т. 26. № 5. Р. 862—864.
- [8] Лисовенко В. А., Шпак М. Т. // Физика молекулярных кристаллов. Киев, 1986. С. 48—61.
- [9] Lisovenko V. A., Shpak M. T., Antoniuk V. G. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 42. N 2. P. 339—341.
- [10] Lisovenko V. A., Shpak M. T., Salo V. L. // Phys. St. Sol. (a). 1975. V. 29. N 2. P. K101—K103.
- [11] Thomas J. M., Williams J. O. // Progress in Solid State Chemistry. 1971. V. 6. P. 119—154.
- [12] Egorov S. E., Letokhov V. S., Shibanov A. N. // Surface Studies with Lasers. Springer Series in Chemical Physics. V. 33. Springer—Verlag, Berlin, 1983. P. 156—170.