

УДК 66.04 : 551

© 1991

## ПОВЕДЕНИЕ АНСАМБЛЯ ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ АНТРАЦЕНА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

Г. А. Сандул, М. Т. Шпак

На основании измерения низкотемпературных спектров флуоресценции изучены особенности поведения ансамбля небазисных краевых дислокаций в кристаллах антрацена при циклическом отжиге в зависимости от концентрации дислокаций в ансамбле, температуры и времени отжига.

Показано, что изменение концентрации дислокаций при отжиге зависит от исходной концентрации дислокаций в ансамбле и носит осциллирующий характер, соответствующий параллельно развивающимся двум процессам: генерации дислокаций и их гибели. Проведен анализ причинно-следственных связей, приводящих к генерации дислокаций с акцентом на доминирующую роль дилатонного разрушения кристалла.

Свойства реального кристалла в значительной мере определяются различными нарушениями периодичности его структуры: поверхностью, наличием примеси, вакансий, дислокаций и т. д. При этом известно, что действие внешних факторов приводит к существенному изменению меры нарушений кристаллической структуры, вызывая соответствующие изменения свойств системы.

Целью настоящей работы является изучение поведения ансамбля дислокаций и возможности направленного изменения концентрации дислокаций в нем при циклическом отжиге кристаллов антрацена.

Для металлов и неорганических полупроводниковых кристаллов, содержащих дислокации, отжиг, как известно [1, 2], приводит к монотонному уменьшению концентрации дислокаций при увеличении температуры и времени отжига. Другими словами, при отжиге кристалла происходит «залечивание» его нарушенной структуры и даже при значительных температурах одной энергии тепла недостаточно для рождения новых дислокаций [3].

Эксперименты, проведенные на монокристаллах антрацена, содержащих дислокации, показали принципиальное отличие от названной закономерности: процесс термического отжига сопровождается генерацией дислокаций. Причем рост концентрации дислокаций зависит как от температуры и времени отжига, так и от исходной концентрации дислокаций: наиболее интенсивно он протекает в области температур 90—110° (363—383 К) и при меньшей исходной концентрации дислокаций.

Кристаллы антрацена выращивали из чистого антрацена (очистка зонной плавкой: 100 зонных проходов) методом сублимации.

Дислокации в совершенных кристаллах антрацена создавались за счет термической деформации кристаллов, помещенных на контакт с подложкой посредством глицеринового слоя и последующим охлаждением их до температуры 4.2 К. При этом из-за различия термических коэффициентов растяжения (сжатия) подложки и кристалла антрацена последний испытывает возмущение, приводящее к пластической деформации и, следовательно, к возникновению поля дислокаций, в данном случае — краевых,

Поскольку при растяжении (сжатии) кристалла вектор трансляции лежит в плоскости скольжения (001): *ab*-плоскости кристалла, контактирующей с подложкой.

В зависимости от выбранной подложки можно получить в кристалле дислокации различного типа, которым при низких температурах измерения будут соответствовать свои дислокационные спектры флуоресценции, смещенные в длинноволновую область относительно экситонного спектра флуоресценции на различную величину энергии. Дислокационные спектры в свою очередь соответствуют свечению молекул антрацена, находящихся в ядрах дислокаций [4, 5].

Поскольку интенсивность электронно-колебательных полос в спектре, соответствующем тем или иным дислокациям, значительно меньше интенсивности полосы чисто электронного перехода, ими можно пренебречь и говорить лишь об одной новой полосе, соотнося ее с наличием в кристалле определенных краевых дислокаций. Таким образом, положение в спектре

(частота) и интенсивность этой полосы являются мерой, характеризующей тип дислокаций и их концентрацию в кристалле соответственно.

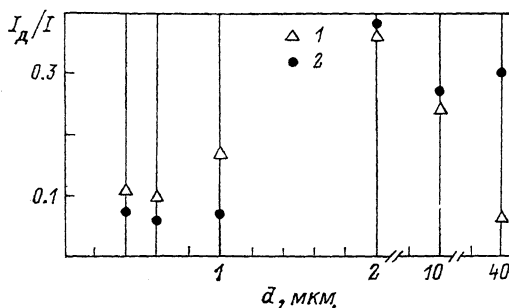


Рис. 1. Зависимость  $I_d/I$  в кристалле антрацена на его свободной поверхности (1) и поверхности, находившейся в контакте с подложкой (2), при различных толщинах кристалла.

Используя кварц в качестве подложки (при охлаждении кристалл находится в растянутом состоянии), получаем в кристалле краевые небазисные дислокации с вектором Бюргера в направлении [010] (*b* — ось кристалла); предельная концентрация дислокаций при этом составляет величину  $10^6$ – $10^7$  см<sup>-2</sup> [6].

Максимум полосы чисто электронного перехода спектра флуоресценции, соответствующего указанным дислокациям, как и в случае дислокаций, образующихся в совершенных, бездислокационных кристаллах (исходная концентрация дислокаций роста для кристаллов толщиной  $1 \text{ мкм} < d < 100 \text{ мкм}$  и площадью  $10$ – $30 \text{ мм}^2$  равна  $10$ – $10^2$  см<sup>-2</sup>) при термическом отжиге [7], соответствует частоте  $\sim 24\,814 \text{ см}^{-1}$  и отстоит от дна экситонной зоны кристалла на величину  $275 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ .

Циклический отжиг кристаллов осуществлялся на воздухе в муфельной печи в интервале температур  $50$ – $120^\circ$  ( $323$ – $393 \text{ К}$ ) в течение равных интервалов времени — 6 раз по 10 мин при каждой температуре. После каждого 10-минутного отжига измеряли спектр флуоресценции кристалла при  $4.2 \text{ К}$  [7] и по нему находили соотношение  $I_d/I$ , где  $I_d$ ,  $I$  — относительные квантовые выходы флуоресценции, соответствующие указанному типу дислокаций и суммарной флуоресценции кристалла, определяемые по площадям под соответствующей спектральной кривой флуоресценции. Отношение  $I_d/I$  для исходного кристалла выбрано за 1. Во время отжига и измерения флуоресценции кристалл постоянно находился в специальной металлической капсуле — оправе в бумажном конверте между двумя калиброванными диафрагмами в свободном состоянии. Диафрагмой выделялась центральная часть кристалла. Средняя квадратичная ошибка эксперимента находится в пределах от 4 до 9 %.

Прежде всего следует отметить, что вышеописанная методика введения дислокаций в кристалл определяет соотношение концентраций дислокаций на его свободной поверхности и поверхности, находившейся в контакте с подложкой, в зависимости от толщины кристалла. Рис. 1 иллюстрирует эту зависимость. Видно, что начиная с толщин кристалла  $\sim 2 \text{ мкм}$  интенсивность «дефектной» полосы, а следовательно, и концентрация дисло-

наций больше при регистрации спектра флуоресценции с поверхности кристалла, контактировавшей с подложкой, чем со стороны свободной поверхности. С увеличением толщины кристалла эта разница возрастает. Данный результат очевиден: деформационное возмущение затухает в толще кристалла и со значительным ослаблением достигает его второй (свободной) грани. При толщинах кристалла  $d \leq 1$  мкм интенсивность «дефектной» полосы со стороны свободной поверхности становится больше, чем со стороны поверхности, контактировавшей с подложкой. Этот размерный эффект наблюдался и ранее [8], но однозначного объяснения в настоящее время не имеет.

Данные исследования проводились на кристаллах, имеющих толщину от нескольких мкм до нескольких десятков мкм.

На рис. 2 представлены графики, отражающие изотермический процесс отжига кристаллов. Кривые 1, 2 относятся к одному и тому же кри-

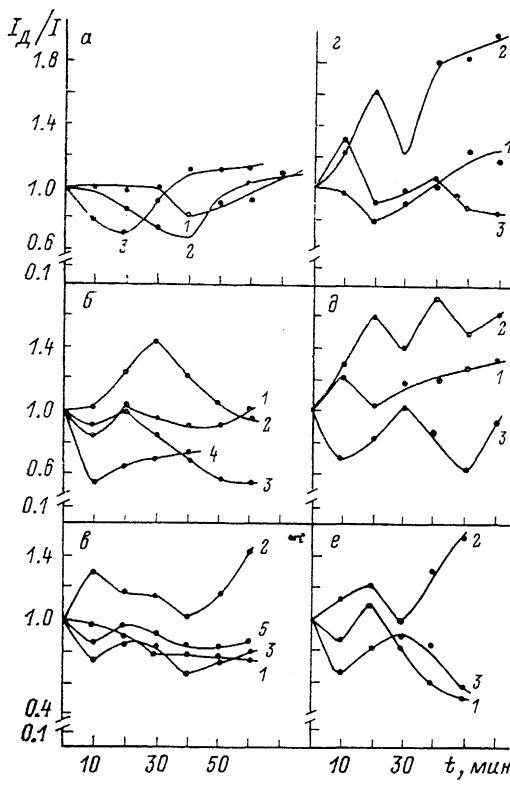


Рис. 2. Зависимость  $I_D/I$  при изотермическом отжиге кристаллов антрацена для различных температур.

$T, ^\circ\text{C}$  (K): а — 50 (323), б — 70 (343), в — 90 (363), г — 100 (373), д — 110 (383), е — 120 (393). Измерения концентрации дислокаций в кристаллах проводились со стороны поверхности, контактировавшей с подложкой ( $d \approx 40$  мкм) (1), и со стороны свободной поверхности (2—5) при  $d \approx 40$  (2),  $\approx 2$  (3),  $\approx 1 \div 2$  мкм (4, 5).

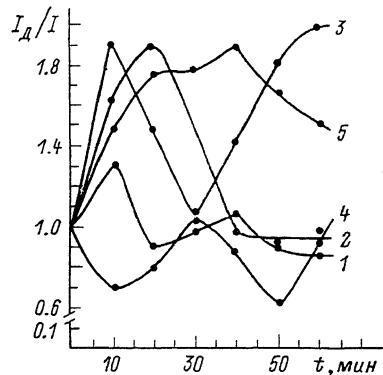


Рис. 3. Зависимость  $I_D/I$  при изотермическом отжиге кристаллов антрацена для различных температур.

$T, ^\circ\text{C}$  (K): 1 — 100 (373); 2 — 104 (377); 3 — 108 (381); 4 — 110 (383); 5 — 110 (383), кристалл ранее не отжигался (измерения проводились со свободной стороны,  $d \approx 1 \div 2$  мкм).

сталлу ( $d \approx 40$  мкм) и отражают изменения концентрации дислокаций в зависимости от условий отжига кристалла при измерениях, выполненных со стороны поверхности, контактировавшей с подложкой (1), и со стороны свободной поверхности (2). При этом отношение концентраций дислокаций на указанных поверхностях равно  $\sim 5 : 1$  соответственно (рис. 1). Кривая 3 относится к кристаллу ( $d \approx 2$  мкм), у которого концентрация дислокаций велика и значения ее примерно одинаковы как со стороны свободной поверхности, так и со стороны, контактировавшей с подложкой.

Таким образом, мы имеем возможность в зависимости от условий отжига сравнивать поведение как значительно отличающихся по концентрации ансамблей дислокаций, принадлежащих одному и тому же кристаллу, так и примерно одинаковых по концентрации дислокаций ансамблей, относящихся к различным кристаллам, существенно отличающимся по толщине.

Данные, представленные на рис. 2, позволяют сделать следующие выводы.

1. Если концентрация дислокаций мала, то начало отжига при всех температурах отжига (за исключением  $50^\circ$ ) сопровождается ростом концентрации дислокаций (генерация дислокаций).

2. Если концентрация дислокаций велика, то начало отжига при всех температурах отжига (за исключением  $110^\circ$ ) сопровождается уменьшением концентрации дислокаций (отжиг дислокаций). Качественно этот же эффект наблюдается и на тонких кристаллах (кривая 3), имеющих большую концентрацию дислокаций на обеих поверхностях. Это позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемая закономерность не зависит от толщины кристалла, а связана лишь с концентрацией дислокаций.

Следует также отметить, что кристаллы, у которых на каком-либо этапе отжига резко возрастает скорость отжига дислокаций (кривая 4), при дальнейшем отжиге быстро разрушаются и выполнить исследования по полной программе на них не удается.

3. При малых температурах ( $40-50^\circ$ ) и малых временах (10—30 мин) отжига у всех кристаллов независимо от исходной концентрации дислокаций и толщины наблюдается уменьшение концентрации дислокаций. На наш взгляд, это явление заслуживает особого внимания, поскольку оно сопровождается и уменьшением фоновой составляющей флуоресценции, природа которой, несмотря на многочисленные попытки объяснения, остается неясной.

4. Изменение концентрации дислокаций в различных ансамблях при циклическом отжиге кристаллов (независимо от численного значения исходных концентраций дислокаций) носит осциллирующий характер.

Особый интерес представляют собой те случаи, когда поведение ансамбля дислокаций при определенных условиях циклического отжига не подчиняется общей закономерности, характерной для данного ансамбля. Например, для кристалла толщиной  $\approx 2$  мкм (рис. 2, кривая 3) только при  $100^\circ$  начало отжига сопровождается генерацией дислокаций. На рис. 3 представлено изменение концентрации дислокаций в ансамбле этого кристалла в интервале температур отжига  $100-120^\circ$ . Видно, что в указанном интервале температур отжига концентрация дислокаций в ансамбле имеет резкий максимум в области  $104-108^\circ$ . Эта же закономерность видна из рис. 4, 5, отражающих изохронный отжиг кристаллов.

Необходимо отметить, что указанный интервал температур ( $100-110^\circ$ ), практически совпадающий с интервалом температур, в котором происходит термостимулированная генерация дислокаций в совершенных кристаллах антрацена [7], соответствует началу резкого уменьшения времени жизни экситонов в триплетном состоянии, что послужило основанием авторам работы [9] также сделать вывод о рождении «термических» дефектов в данном температурном интервале.

При интерпретации полученных результатов основным вопросом, по-видимому, является вопрос об осцилляциях концентрации дислокаций в кристалле при его циклическом отжиге. Это явление можно объяснить, предположив, что при определенных условиях отжига в кристалле параллельно развиваются два процесса: генерация дислокаций и их отжиг (гибель). Причем реально существующая в каждый конкретный момент концентрация дислокаций должна рассматриваться как результат компромисса этих двух процессов.

В рамках высказанной концепции в свою очередь основными являются следующие вопросы: 1) причины генерации дислокаций в кристалле, 2) механизм генерации дислокаций, 3) механизм гибели дислокаций

Изучение изменений коэффициента преломления света в кристалле методом теневых картин, полученных по схеме с использованием ножа Фуко [10], показало, что кристалл во время отжига представляет собой сильно напряженную систему. Причем напряжения в ней в зависимости от условий отжига сильно изменяются от точки (области) к точке кристалла.

Наличие напряжений в кристалле при его нагреве можно объяснить рядом причин. Во-первых, образование на поверхности кристалла антрацена окисной пленки — антрахинона [11]. Этот процесс становится актуальным начиная с температуры  $\sim 80^\circ$  и сильно стимулируется явлением

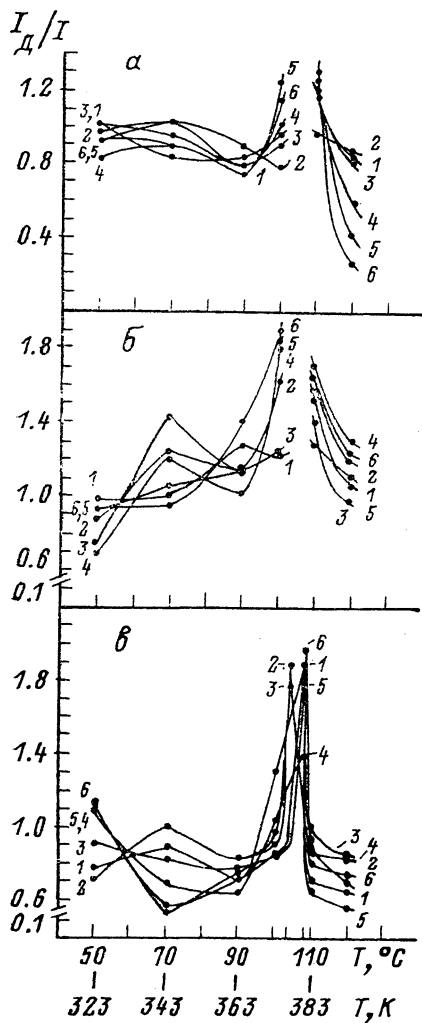


Рис. 4. Зависимость  $I_D/I$  при изохронном отжиге кристаллов антрацена для времен, равных 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5), 60 мин (6).

Измерения концентрации дислокаций в кристалле проводились со стороны поверхности, контактировавшей с подложкой (а), и со стороны свободной поверхности (б, в).  $d \approx 40$  (а, б) и  $\approx 2$  мкм (в).

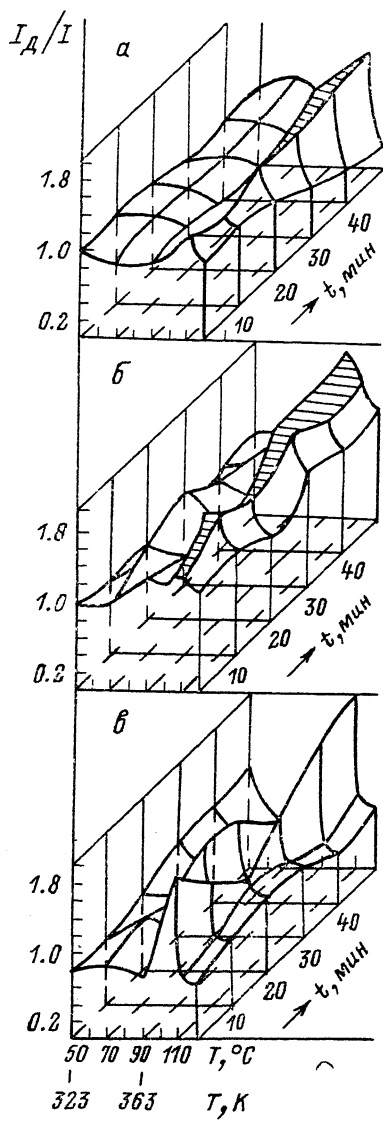


Рис. 5. Поверхности, построенные на изохронных и изотермических линиях. а — поверхность, контактировавшая с подложкой; б, в — свободная поверхность.  $d \approx 40$  (а, б) и  $\approx 2$  мкм (в).

сублимации кристалла [12]. Различия в коэффициентах термического отклика пленки окисла и собственно кристалла являются источником напряжений на их границе раздела, и когда эти напряжения приводят к пластической деформации, происходит генерация дислокаций [3]. Во-вторых, напряжения в кристалле могут быть локализованы и на границе раздела областей структурных неоднородностей (блоки), которые всегда имеют место в толстых и больших по площади кристаллах.

Все это позволяет предположить, что локальные напряжения, возникающие в кристаллах за счет окисной пленки и межблочных границ, с одной стороны, могут сами по себе приводить к элементарным актам разрушения и, следовательно, к генерации дислокаций, а с другой стороны, играть роль катализатора процесса термофлуктуационного разрушения [13]. Согласно [14], эти напряжения могут способствовать неравновесности состояния кристалла и тем самым увеличивать вероятность взрыва дилатона, который, являясь очагом микроразрушения, одновременно является источником дислокаций. Вопрос о том, какая из названных причин генерации дислокаций является доминирующей, на наш взгляд, замыкается уже на следующий фундаментальный вопрос о механизме генерации дислокаций. При этом необходимо учитывать, что при отжиге кристалла в ядре дислокации происходит термоактивируемая структурная перестройка и вызванная этим реконструкция связей, определяющая изменения энергетике дислокаций, что существенно влияет на их диффузию, аннигиляцию и т. д. Поскольку в настоящее время и экспериментальных, и теоретических данных, позволяющих что-либо сказать о механизме генерации дислокаций, равно как и о механизме их гибели (выход на поверхность кристалла, аннигиляция и т. д.), в органических молекулярных кристаллах явно не достаточно, эти вопросы остаются открытыми.

Таким образом, в работе показано, что при циклическом отжиге кристаллов антрацена ансамбли дислокаций в зависимости от условий отжига и концентрации дислокаций в них ведут себя по-разному: в случае малой исходной концентрации дислокаций в кристалле доминирует процесс генерации дислокаций, в случае большой концентрации дислокаций — процесс их гибели. Это обстоятельство, по-видимому, можно объяснить, предположив, что совершенная структура для кристалла столь же энергетически не выгодна, как и структура с большим числом нарушений.

Что же касается вопроса об управлении концентрацией дислокаций в кристалле с помощью термического отжига, то эксперимент указывает на большие трудности в решении этой проблемы.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967. С. 327—356.
- [2] Келли Б. Радиационное повреждение твердых тел. М.: Атомиздат, 1970. С. 178—208.
- [3] Деш В., Твиит А. // Сб. «Физика твердого тела» (серия «Над чем думают физики»). М.: Наука, 1972. В. 7. С. 63—74.
- [4] Лифшиц И. М., Пушкиarov X. И. // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 11. № 9. С. 456—459.
- [5] Сугаков В. И., Хотяинцев В. Н. // Опт. и спектр. 1978. Т. 45. № 2. С. 301—306.
- [6] Лисовенко В. А., Шпак М. Т. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1975. Т. 39. № 11. С. 2226—2230.
- [7] Лисовенко В. А., Сандул Г. А., Шпак М. Т. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 8. С. 2465—2469.
- [8] Бондар В. В., Курик М. В. // Опт. и спектр. 1979. Т. 47. № 1. С. 200—202.
- [9] Yokoi K., Ohba Y. // Jap. J. Appl. Phys. 1980. Т. 19. № 9. P. 1655—1662.
- [10] Васильев Л. А. Теневые методы. М.: Наука, 1968.
- [11] Vree A., Lyons L. E. // J. Chem. Phys. 1956. Т. 25. N 6. P. 1284—1285.
- [12] Неймарк И. Е. Пory в твердых телах и их значение в технологических процессах. М.: Знание, 1984.
- [13] Кусов А. А. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 10. С. 3095—3099.
- [14] Журков С. Н. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 3119—3123.

Институт физики АН Украины  
Киев

Поступило в Редакцию  
14 мая 1991 г.

В окончательной редакции  
16 июля 1991 г.