

ЛИТЕРАТУРА

1. Macdore M., Gerard P., Jouye H.//J. Appl. Phys. 1982. 53, N 3. P. 2510.
2. Вейко В. П. Лазерная обработка пленочных элементов. Л., 1986.
3. Neugebauer C. A.//Phys. Rev. 1959. 116, N 6. P. 1441.
4. Коренкова Л. М., Летова Т. Н., Сараева И. М.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1983. 24, № 6. С. 44.
5. Ushisiba H., Obokata T., Asama T.//Japan. J. Appl. Phys. 1977. 16, N 12. P. 2291.
6. Shin S. C.//J. Magn. and Magn. Mat. 1986. 61, N 3. P. 301.
7. Телеснин Р. В., Коренкова Л. М., Летова Т. Н. и др.//Микроэлектроника. 1985. 14, № 2. С. 184.
8. Кемерс Р. Я., Коренкова Л. М., Летова Т. Н. и др.//Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ.-техн. 1988. № 4. С. 28.
9. Коренкова Л. М.//Письма в ЖЭТФ. 1983. 9, № 17. С. 1074.
10. Балбашов А. М., Бахтеузов В. Е., Цветкова А. А. и др.//Журн. прикл. спектр. 1981. 34, № 3. С. 537.

Поступила в редакцию
27.06.94

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 3

УДК 537.534.6

КИНЕТИКА РОСТА ТОНКИХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

П. В. Шибяев, К. Шамбург*), К. Брюнфельдт*), А. Ф. Александров,
М. Э. Тимофеева, Н. А. Смирнова

(кафедра физической электроники)

Представлена модель роста ориентированных тонких пленок, основанная на рассмотрении кинетики системы жестких стержней решеточного газа. Выведены определенные соотношения между молекулярными кинетическими параметрами и величинами, характеризующими рост нормальных и планарных кластеров.

Введение

В экспериментальных работах, посвященных приготовлению тонких ориентированных молекулярных пленок вакуумным осаждением [1—4], показано, что молекулярная ориентация пленок парафина и карбоксильной кислоты, полученных на подложке NaCl, может быть изменена от нормальной к планарной путем уменьшения температуры подложки. В случае дикарбоксильной кислоты более сильная энергия взаимодействия между молекулой и поверхностью не допускает изменения молекулярной ориентации [3]. В статье [4] показано, что ориентация кристаллов в пропилен- и гексилосицианобифенильных пленках зависит от интенсивности молекулярного потока: чем выше интенсивность, тем меньше нормально ориентированных кристаллитов можно найти в пленке.

Было предложено несколько моделей для объяснения ориентационного характера роста тонких пленок. В частности, одна из них основывается на анализе молекулярного движения и объясняет длительное существование молекул в нормальной ориентации их прецессией [2]. Несмотря на важность этого фактора, нельзя объяснить только с его помощью главные особенности формирования тонких ориентированных органических пленок. Другая модель [2] базируется на де-

*) Копенгагенский университет, CSMI.

тальных вычислениях энергии взаимодействия молекулы с поверхностью и далее — времени жизни молекул в разных ориентациях. Оба этих подхода дают только очень качественную картину ориентационных процессов. К сожалению, систематического теоретического изучения ориентированного роста тонких органических пленок пока нет.

В настоящей статье использован подход, основанный на использовании кинетических уравнений для описания процессов роста ориентированных органических пленок.

Описание модели

В предлагаемой модели главным допущением является то, что все молекулы на подложке можно разделить на две группы: нормально и планарно ориентированные (рис. 1, *a*). Говоря о нормальной ори-

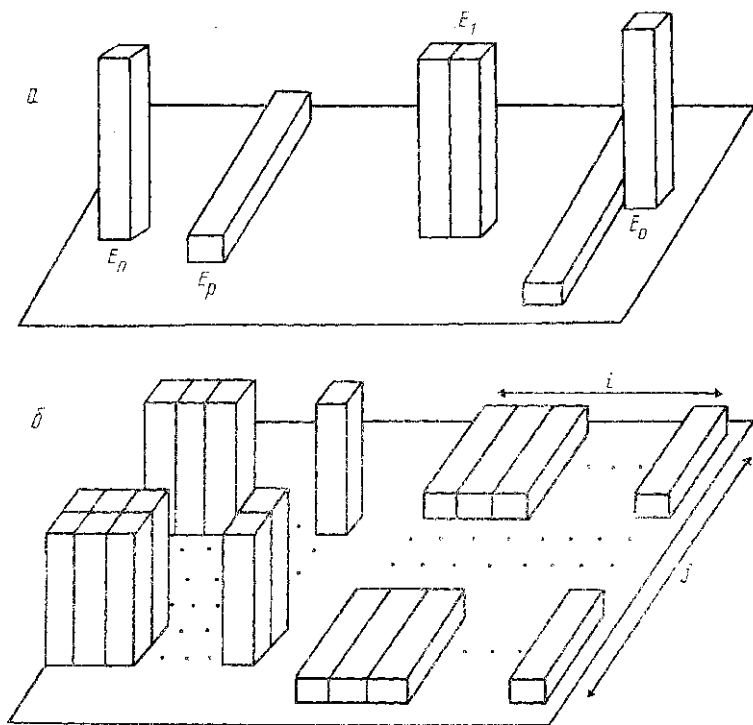


Рис. 1. Схематическое представление молекул и кластеров и их контакты на подложке

ентации, мы подразумеваем ориентацию самой длинной молекулярной оси. Так как мы рассматриваем бесструктурную подложку, то в распределении длинных молекулярных осей в плоскости пленки никакой анизотропии не будет. Все величины, относящиеся к планарно и нормально ориентированным молекулам, обозначены индексами « p » и « n » соответственно.

Далее можно представить молекулы в виде жестких цилиндров, эллипсов или параллелепипедов. Кроме того, важно приписать определенную энергию любым конфигурациям молекул на подложке. Для простоты мы рассмотрим молекулы как параллелепипеды и учтем взаимодействие только ближайших соседей. Такое рассмотрение находится в духе решеточно-газовой модели. Положим, что каждую моле-

кулу можно аппроксимировать параллелепипедом (рис. 1, а). Возможные энергии межмолекулярного взаимодействия и взаимодействия молекула—подложка показаны на рис. 1, а. В типичной ситуации жестких молекул гексилоксицианобифенила мы получили [5]: $E_1 = 16$ ккал/моль, $E_0 = 1,5$ ккал/моль.

Более того, в случае органических молекул как хорошее приближение мы рассмотрим следующее условие

$$E_p \gg E_n, \quad (1)$$

полученное из вычислений энергии взаимодействия больших органических молекул с подложкой методом атом-атомного потенциала. Рассмотрим кластер с ребрами, число молекул вдоль которых равно j и i (рис. 1, б). Если рассматриваемый кластер достаточно мал, то из условия (1) очевидно, что возникновение планарного кластера энергетически более выгодно, чем нормального. Так как мы рассматриваем начальную стадию роста пленки, то этот кластер не настолько большой, чтобы использовать понятие поверхностной энергии. В случае постоянной молекулярной высоты энергия формирования планарного кластера:

$$E_p(i) = (i_p - 1) j_p E_1 + (j_p - 1) i_p E_0 + i_p j_p E_p \quad (2)$$

и нормального:

$$E_n(i) = 2(i_n - 1) i_n E_1 + i_n^2 E_n.$$

При записи последнего уравнения мы использовали тот факт, что в плоскости пленки нет анизотропии в распределении кластеров различной формы, и, следовательно, ширина и длина N -кластеров (нормальной ориентации) одинаковы. Наша цель — сравнить энергии формирования E_p планарных и E_n нормальных кластеров одинаковых размеров, поэтому можно написать: $i_p j_p = i_n^2$. Подставляя это в формулу (2) и максимизируя E_p по i_p и j_p , имеем

$$E_p(i) = i^2 (E_1 + E_0 + E_p) - 2i \sqrt{E_1 E_0}. \quad (3)$$

Сравнение правых частей уравнений (2) дает характерный размер i , начиная с которого энергетически более выгодно формирование нормальных кластеров ($E_n > E_p$):

$$i_c = 2 \frac{E_1 - \sqrt{E_1 E_0}}{E_1 + E_n - E_0 - E_p}. \quad (4)$$

Ясно, что, если $E_1 + E_n < E_0 + E_p$, то $E_p(i) > E_n(i)$, так как $E_0 \ll E_1$ для всех размеров кластера. В этом случае на начальной стадии роста доминирует формирование планарно-ориентированных кластеров. Здесь необходимо отметить, что на последних стадиях роста кластера, когда его поверхность не вносит вклада в полную энергию, уравнения нарушаются и $E_n(i) = E_p(i)$. На рис. 2 показана типичная зависимость $E_p(i)$ и $E_n(i)$ от числа молекул. Легко видеть, что в области размеров от i_1 до i_2 существенно преобладают любые типы переходов, которые приводят к безбарьерному росту кластеров с размерами, большими i_1 , т. е. переходы кластеров из планарной ориентации в нормальную.

Детальный анализ перестройки структуры не может быть выполнен с помощью решеточной теории и выходит за рамки настоящей статьи. Однако важно отметить, что такое изменение ориентации может быть стимулировано добавлением одной молекулы к кластеру.

Далее в нашей модели мы ограничимся рассмотрением только переходов, которые возникают от присоединения P -молекул (планарных) к N -кластерам или N -молекулу к P -кластерам.

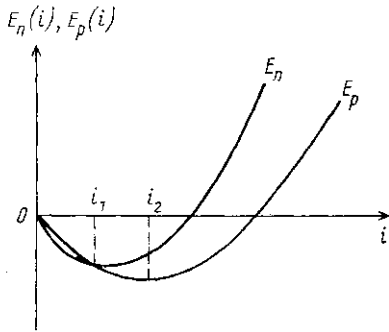


Рис. 2. Энергии нормальных и планарных кластеров как функции их размеров

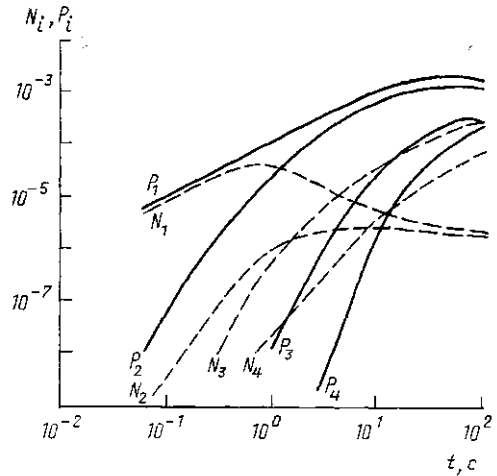


Рис. 3. Концентрации нормальных и планарных кластеров в зависимости от времени (в логарифмическом масштабе)

Кинетика формирования кластеров

Коэффициенты диффузии для нормально и планарно ориентированных молекул можно получить из обычной формулы

$$D = d^2 V_0 \exp(-E_d/kT), \quad (5)$$

где k — постоянная Больцмана, $V_0 = 10^{-12}$ с, E_d — энергия диффузии и d — длина прыжка. Энергия диффузии есть разность между молекулярной энергией на участке адсорбции и энергией в седловой точке. Время жизни можно аппроксимировать как обычно:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT), \quad (6)$$

где E_a — энергия адсорбции, $\tau_0 = 10^{-12}$ с.

Для дальнейшего рассмотрения мы примем, что кластеры, состоящие из двух молекул, стабильны, так как энергия взаимодействия двух молекул (16 ккал/моль) много больше kT в типичной области температур. Далее также не учитывается подвижность кластеров, которые состоят из более чем одной молекулы, и считается, что перестройка структуры кластеров происходит мгновенно. Обозначим концентрации нормальных и планарных кластеров размерами i через N_i и P_i соответственно и рассмотрим захват единичной молекулы N -кластером. Скорость изменения концентрации кластеров из-за этого процесса равна $DS_n N_i N_1$ (считается, что коэффициенты захвата порядка 1).

Принимая во внимание, что, как показано выше, добавление одной планарной молекулы к нормальному кластеру размером $i < i_1$ в основном приводит к переходу в планарную ориентацию за время, большее времени перехода в нормальную ориентацию кластеров размером $i_1 < i < i_2$, считаем, что эти переходы стимулированы добавлением одной молекулы к кластеру. Для кластеров $i_1 > i_2$ нет никаких изменений в ориентации.

Тогда, суммируя вклады различных процессов захвата, получаем следующие кинетические уравнения:

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = R_n - \frac{N_1}{\tau_n} - D_n N_1 \left(2N_1 + \sum_i N_i \right) - D_n N_1 \left(\sum_i P_i \right), \quad (7)$$

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = D_n N_1 N_{i-1} - (D_n N_1 + D_p P_1) N_i, \quad 1 < i < i_1, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_i}{\partial t} = & D_n N_1 N_{i-1} - (D_n N_1 + D_p P_1) N_i + D_p P_1 N_{i-1} + \\ & + D_n N_1 P_{i-1}, \quad i_1 \leq i < i_2, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = D_n N_1 N_{i-1} - D_n N_1 N_i, \quad i \geq i_2. \quad (10)$$

В первом уравнении R_n — поток нормально ориентированных молекул на поверхность, τ_n — время жизни N -молекулы на поверхности. Третий член описывает присоединение единичной нормальной молекулы к нормальным кластерам, четвертый — потерю молекул из-за присоединения их к планарным кластерам.

Первая часть второго уравнения, которая действительна для $i < i_1$, описывает рост нормальных кластеров размером i . Второй член — их рост из-за захвата единичными молекулами в планарной и нормальной ориентациях.

Третье уравнение справедливо для кластеров размером $i_1 < i < i_2$ и отличается от второго только добавлением двух последних членов, которые определяют переходы в нормальную ориентацию.

В четвертом уравнении мы рассматриваем только члены, которые описывают рост кластеров без изменения их молекулярной ориентации.

Подобные уравнения можно написать и для планарных кластеров:

$$\frac{\partial P_1}{\partial t} = R_n - \frac{P_1}{\tau_p} - D_p P_1 \left(2P_1 + \sum_i P_i \right) - D_p P_1 \left(\sum_i N_i \right), \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_i}{\partial t} = & D_p P_1 P_{i-1} - (D_n N_1 + D_p P_1) P_i + D_n N_1 P_{i-1} + \\ & + D_p P_1 N_{i-1}, \quad 1 < i < i_1, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = D_p P_1 P_{i-1} - (D_p P_1 + D_n N_1) P_i, \quad i_1 \leq i < i_2, \quad (13)$$

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = D_p P_1 P_{i-1} - D_p P_1 P_i, \quad i \geq i_2. \quad (14)$$

Очевидно, что системы уравнений (7)–(10) и (11)–(14) определяют число молекул в планарной и нормальной ориентациях. Для оценки концентраций кластеров эти системы были решены численно с использованием алгоритма Рунге–Кутты. В случае $i_1=1$, $i_2=2$ эти решения показаны на рис. 3 для некоторых типичных величин временных постоянных и коэффициентов диффузии.

Легко видеть, что в зависимости от величин D_n , D_p , τ_n , τ_p можно найти разные пропорции нормальных и планарных кластеров. Существует два характеристических времени: τ_n и τ_p и два коэффициента диффузии: D_n и D_p , определяющие распределение кластеров в систе-

ме. В момент времени $t > \tau_n$ после начала процесса осаждения N_1 достигает своего максимума и потом медленно уменьшается из-за роста более крупных кластеров. Если подвижность единичных атомов невысока и они не формируют быстро более крупные кластеры, то концентрация P_1 достигает своего максимума много позже, в момент времени $2\tau_p$. Здесь мы рассматриваем обычную ситуацию, когда

$$E_n \ll E_p, E_0 < E_1, E_n(t) < E_p(t). \quad (15)$$

Заметим, что здесь мы не интересовались детальным численным моделированием системы, а стремились найти состояния, приводящие к преобладанию кластеров с определенной ориентацией. Для анализа рассмотрим структуру уравнений на начальном этапе роста пленки и упростим уравнения с учетом неравенств (15), пренебрегая малыми членами. Для концентрации единичных планарных молекул имеем $P_1 = R_n t$. Тогда N_1 определяется первым и вторым членами в (7). Рассматривая время как параметр, можно получить решение для устойчивого состояния в виде

$$N_1 = R\tau_n (1 - \exp(-t/\tau_1)), \quad (16)$$

где $\tau_1 = 1/(D_n R t + 1/\tau_n)$.

В случае низкого молекулярного потока характеристическое время τ_1 равно τ_n , в другом случае оно определяется главным членом $D_n R t$ в (16). Для молекулярного потока $R = 10 \text{ см}^2/\text{с}$ и $D = 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, начиная с некоторого момента времени t второй член в (16) преобладает. Однако для таких больших времен главными становятся другие процессы, например многослойный рост. Подобные эффекты мы здесь не рассматриваем.

Оставляя в (8) только главные члены, легко получить следующее выражение для N_2 :

$$N_2 = (R\tau_n)^2 D_n (1 - \exp(-t/\tau_2)), \quad (17)$$

где $\tau_2 = 1/(D_n S \tau + D_p R t)$.

Для концентрации P_2 кластеров легко получаем

$$P_2 = (D_p (Rt)^2 + D_n R \tau_n R t \tau_2) (1 - \exp(-t/\tau)). \quad (18)$$

Из вида уравнения следует, что ситуация $N_2 > P_2$ не может реализоваться для реальных параметров и времен $t > \tau$. Таким образом, концентрация P_2 кластеров обычно намного выше, чем N_2 .

Применим теперь эту процедуру для нахождения концентрации P и N в случае $i_1 > 3$. Легко показать, что такие концентрации удовлетворяют условию $N_3 > N_4 > P_3 > P_4$. Более того, это неравенство действительно для более высоких концентраций i -кластеров, если только $i_1 > i$. Необходимо заметить, что этот результат согласуется с результатом Вэлтона, полученным для атомных кластеров. Физически это означает, что на начальной стадии роста мы можем рассматривать только самые большие кластеры в каждой области $1 < i < i_1$ и $i_1 \leq i < i_2$.

Следуя той же процедуре, для концентраций N_3 и P_3 будем иметь

$$N_3 = (D_n R \tau_n P_2 + D_p R t N_2) \tau (1 - \exp(t/\tau_3)), \quad (19)$$

где $\tau_3 = 1/(D_n R \tau + D_p R t)$,

$$P_3 = D R t P_2 \tau_3 (1 - \exp(-t/\tau_3)). \quad (20)$$

В рамках ограничений, описанных выше, наибольшая величина $t = \tau_p$. Сравнивая выражения (19) и (20) и принимая во внимание, что $N_2 < P_2$, легко увидеть, что

$$N_3 > P_3 \quad (21)$$

в случае $D_n/D_p > \tau_p/\tau_n$.

Далее процессы зародышеобразования развиваются без каких-либо изменений молекулярной ориентации. Для концентраций кластеров на этой стадии приближенно имеем

$$N_4 = DR\tau_n N_3 (1 - \exp(-t/\tau_n^d)), \quad (22)$$

$$P_4 = DRtP_3 (1 - \exp(-t/\tau_p^d)), \quad (23)$$

где $\tau_n^d = D_n (R\tau_n)$, $\tau_p^d = D_p Rt$.

Условие (21) вместе с (22), (23) вновь приводит к преобладанию N_4 над P_4 . Можно переписать (21), используя обычную аппроксимацию для D_n , D_p , τ_n , τ_p :

$$(E_p^d - E_p) - (E_n^d - E_n) > kT, \quad (24)$$

где E_p^d и E_n^d — энергетические барьеры для поверхностной диффузии.

Выводы

Резюмируя, подчеркнем, что в работе описана кинетика решеточной модели ориентированного формирования тонких пленок, которая была применена к начальной стадии роста пленки. Эта модель предсказывает преобладание роста кластеров с нормально ориентированными молекулами в определенной области кинетических параметров.

В заключение нам приятно отметить, что настоящая работа была поддержана Копенгагенским университетом (Дания) и Международным научным фондом (грант ММЕ-000).

ЛИТЕРАТУРА

1. Agarwal V. K. // Thin Solid Films. 1989. 179. P. 155.
2. Тапакэ К., Окуи Н., Сакай Т. // Ibid. 1991. 196. P. 137.
3. Тапакэ К., Кимура С., Накаhashи J. et al. // Kobunshi Ronbunshi. 1988. 44. P. 817.
4. Шибаяев Р. В., Гусева М. В. // J. Cryst. Growth. 1992. 119. P. 339.
5. Шибаяев П. В., Гусева М. В., Костишко Б. М. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1993. 34, № 2. С. 57.

Поступила в редакцию
01.06.94