

03;05;12

## Автоколебательные режимы роста тонких пленок из многокомпонентного пара: динамика и управление

© П.Ю. Гузенко, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, А.Л. Фрадков

Институт проблем машиноведения РАН,  
199178 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 29 апреля 1996 г.)

Проведено подробное исследование модельной системы, описывающей процесс зарождения пленок из многокомпонентного пара с учетом химических реакций между различными компонентами в исходной фазе. Показано, что в зависимости от значений внешних параметров, таких как температура или скорость осаждения частиц той компоненты, которая лимитирует химическую реакцию, конденсация тонких пленок может протекать различными путями. В частности, для низких значений скорости осаждения характерен режим устойчивой конденсации, при котором любые отклонения от равновесия затухают. При средних значениях скорости осаждения фазовый переход протекает в автоколебательном режиме, отвечающем устойчивому предельному циклу. И наконец, при высоких значениях скорости осаждения устойчивый предельный цикл разрушается и конденсация новой фазы обычно протекает в пилообразном (накопительном) режиме. Разработана методика управления данными колебательными процессами путем целенаправленного изменения со временем внешних параметров. Обнаружено, что исследуемая система обладает своеобразной памятью, так как конденсация пленок при одинаковых внешних параметрах, но с различной их предысторией протекает по-разному, причем даже небольшое различие в предыстории внешних параметров может привести к различным режимам осаждения. Сделан вывод, что именно данные эффекты памяти ответственны за слабую воспроизводимость экспериментов по росту пленок с использованием химических реакций, имеющую место в ряде случаев.

### Введение

Исследования процессов зарождения и роста новой фазы на поверхностях твердых тел уже длительное время вызывают повышенный интерес [1,2]. Это связано с тем, что, во-первых, тонкие пленки широко используются в микроэлектронике, оптике и т. д. и являются основой многих технологий, и, во-вторых, данные процессы являются типичными для многих фазовых переходов первого рода. Характерной особенностью этих фазовых переходов является наличие разнообразных нелинейных связей, порождающих целый ряд нелинейных явлений [3–6]: самоорганизацию, образование солитонов, кинков, ударных волн, автомодельность различных параметров, рост неустойчивостей, автоколебания в многокомпонентных системах. В частности, возникновение автоколебаний обязано нелинейному взаимодействию химической реакции в исходной фазе с фазовым переходом, который испытывает продукт реакции. Действительно, с одной стороны, химическая реакция поставляет вещество в исходную фазу и тем самым ускоряет фазовый переход, с другой — новая фаза потребляет продукт реакции, который является катализатором и, следовательно, замедляет химическую реакцию. Такая ситуация характерна для многих методов выращивания тонких пленок, использующих химические реакции, в частности для MOCVD-метода. Исследованию свойств таких автоколебаний и разработке методики управления ими и посвящена настоящая работа.

### Модельная система и ее основные свойства при постоянных внешних параметрах

Рассмотрим химическую реакцию типа  $A + B \rightleftharpoons C$ . Будет считать, что концентрация веществ  $A$  и  $B$  достаточно низка для конденсации их смеси и тем более конденсации  $A$  и  $B$  по отдельности, но продукта реакции  $C$  образуется больше равновесной концентрации  $C_e$ , поэтому продукт реакции испытывает фазовый переход первого рода [4]. Если  $C$  не образует твердых растворов с  $A$  и  $B$ , то будет расти пленка вещества  $C$  стехиометрического состава. Для определенности предположим, что вещества  $B$  на подложке так много, что лимитирует протекание химической реакции только вещество  $A$ . Пусть  $A$  и  $C$  — концентрации соответствующих веществ,  $\varphi$  — скорость химической реакции,  $\Psi(C - C_e)$  — скорость образования островков новой фазы,  $N$  — их концентрация,  $\Phi(N, C)$  — скорость убыли продукта реакции  $C$  в островки новой фазы, тогда в рамках простейшей модели кинетика химической реакции и фазового превращения описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} dA/d\tau &= J_0 - \varphi(A, C, N), \\ dC/d\tau &= \varphi(A, C) - \Phi(N, C), \\ dN/d\tau &= \Psi(C - C_e). \end{aligned} \quad (1)$$

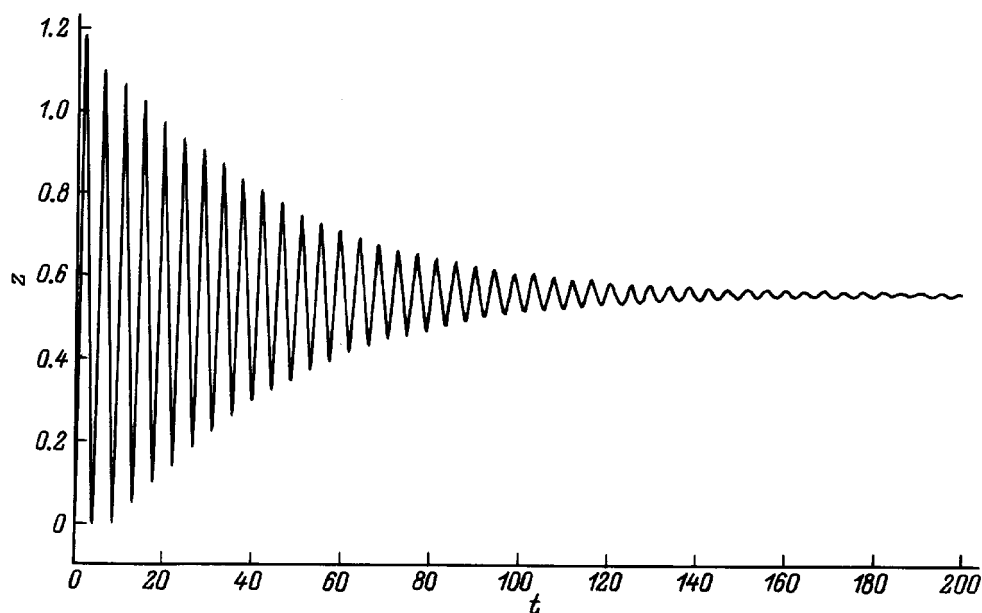


Рис. 1. Зависимость концентрации островков новой фазы  $z$  от времени  $t$  при режиме роста пленок ( $J = 0.7$ ).

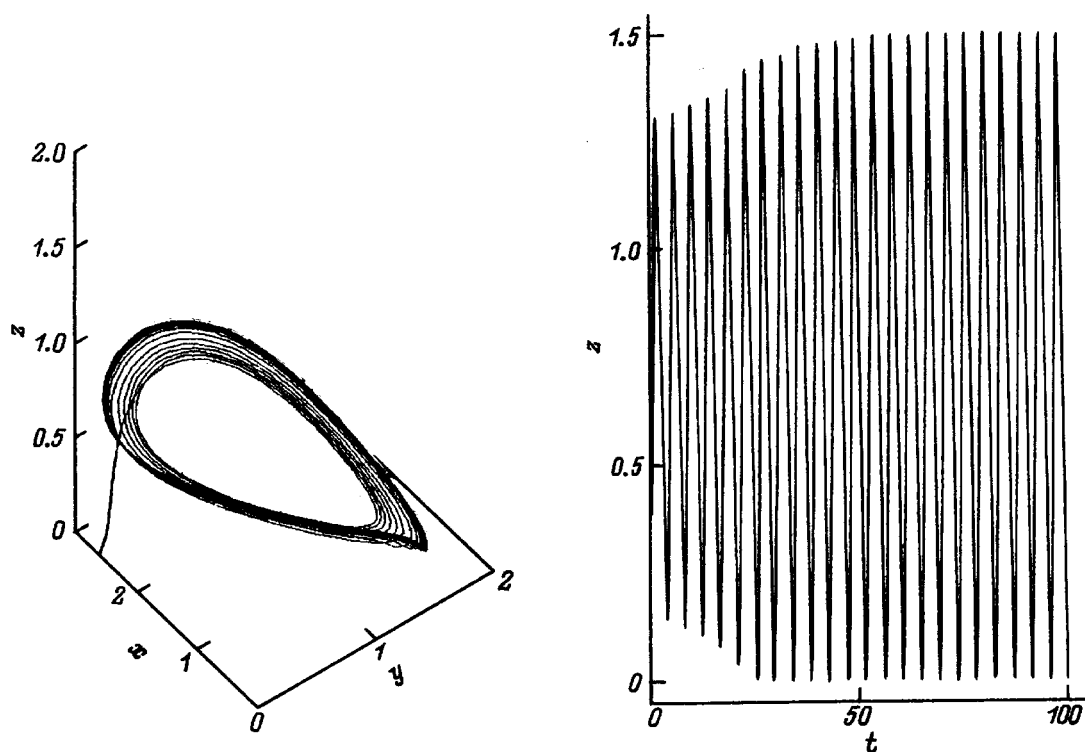
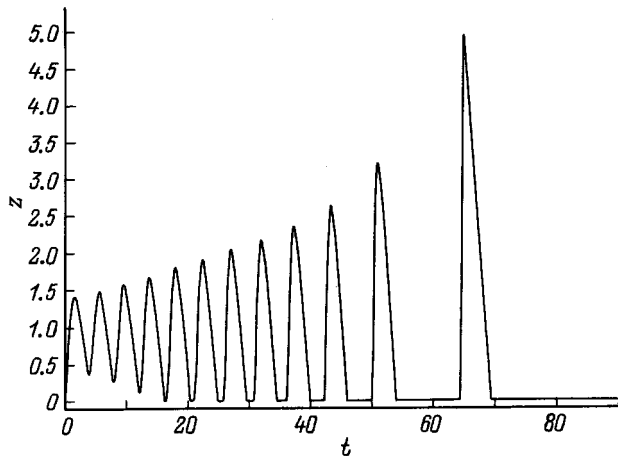


Рис. 2. Зависимость концентрации островков новой фазы  $z$  от времени  $t$  при устойчивом колебательном режиме роста и соответствующий фазовый портрет ( $J = 0.96$ ).

Здесь  $\tau$  — время,  $J_0$  — скорость поступления на подложку вещества А. При наиболее часто встречающемся диффузионном режиме роста все островки новой фазы потребляют одинаковое число молекул  $C$ , т. е.  $\Phi = \gamma NC$ , где  $\gamma$  — коэффициент пропорциональности. Зависимость

$\Psi$  от  $C - C_e$  является очень сложной [1], однако, учитывая, что анализ особых точек все равно проводится в линейном приближении и что  $\Psi(0) = 0$ , ограничимся линейной зависимостью  $\Psi = \beta_0(C - C_e)$ , где  $\beta_0$  — соответствующий коэффициент пропорциональности. В качестве



**Рис. 3.** Зависимость концентрации островков новой фазы  $z$  от времени  $t$  при неустойчивом "накопительном" режиме роста ( $J = 1.2$ ).

скорости реакции  $\varphi$ , следуя [4], выберем простейшую функцию с положительной обратной связью  $\varphi = k_0 A C^2$ , где  $k_0$  — константа реакции. Введем новые безразмерные переменные  $x = A k_0^{2/3} \beta_0^{-1/3} \gamma^{-1/3}$ ,  $y = C k_0^{2/3} \beta_0^{-1/3} \gamma^{-1/3}$ ,  $z = N k_0^{1/3} \beta_0^{-2/3} \gamma^{-1/3}$ ,  $t = \tau k_0^{-1/3} \beta_0^{2/3} \gamma^{2/3}$  и безразмерные константы  $J = k_0 J_0 / \beta_0 \gamma$ ,  $y_0 = C_e k_0^{2/3} \beta_0^{-1/3} \gamma^{-1/3}$ , тогда система (1) примет следующий вид:

$$\dot{x} = J - xy^2, \quad \dot{y} = xy^2 - yz, \quad \dot{z} = y - y_0 \quad (z \geq 0). \quad (2)$$

Анализ особых точек этой системы, выполненной в линейном приближении, показывает, что точка  $J = y_0^3 - 1$  является точкой бифуркации, приводящей к образованию устойчивого предельного цикла. Выберем для определенности значение  $y_0$ , равное  $5/4$ , тогда бифуркация будет иметь место в точке  $J_1 \approx (5/4)^3 - 1 \approx 0.95$ . Значение этой величины, найденное в результате компьютерного моделирования, равно  $J_1 \approx 0.888$  (с точностью 0.0002), т. е. при постоянных потоках  $J$ , меньших  $J_1$ , система стремится к равновесию (рис. 1), а при  $J_1 < J < J_2 \approx 1.049$  система испытывает незатухающие колебания, соответствующие устойчивому предельному циклу (рис. 2). И наконец, при  $J > J_2$  данный цикл разрушается и рост пленки осуществляется в неустойчивом "накопительном" режиме (рис. 3). В такой ситуации чрезвычайно актуальной задачей является управление колебаниями в системе, поскольку структура и свойства пленок будут зависеть от амплитуды и периода колебаний [1]. В частности, возникает вопрос, как нужно изменять во времени внешний поток  $J$ , чтобы максимальное значение концентрации островков  $z_{\max}$  приближалось при больших временах к заданному значению  $z_*$ . С этой целью в настоящей работе разработан общий алгоритм решения данной задачи, справедливый, вообще говоря, для широкого класса функций  $\varphi$ ,  $\Psi$  и  $\Phi$ .

### Метод управления колебательными режимами роста тонких пленок

Задача управления системой (2) ставится как задача поддержания на заданном уровне значений локальных максимумов величины  $z(t)$  путем изменения функции  $J(t)$ . Таким образом, управлением является функция  $J(t)$ , измеряемой переменной —  $z(t)$ , а цель управления (ЦУ) записывается в виде

$$|z_k - z_*| \leq \Delta, \quad (3)$$

где  $z_k = z(t_k)$ ,  $t_k$  — моменты времени достижения  $k$ -го локального максимума  $z(t)$ .

Предлагается решение задачи на основе алгоритмов адаптивного управления, не требующих значения правых частей модели (2) [7]. Величина управляющего воздействия  $J(t)$  меняется в моменты  $t_k$  с учетом измерения величины  $z_k$ , причем закон изменения  $J_k = J(t_k)$  также изменяется в ходе процесса по мере уточнения оценок параметров модели объекта управления, вычисляемых алгоритмом адаптации. Особенностью предлагаемого алгоритма является переход от непрерывной нелинейной модели объекта (2) к линейной дискретной модели, получаемой путем линеаризации отображения Пуанкаре в точках последовательных локальных максимумов  $z(t)$  и перехода к разностному уравнению

$$z_{k+1} + a_1 z_k + a_2 z_{k-1} + a_3 z_{k-2} = b_0 J_k + b_1 J_{k-1} + b_2 J_{k-2} + f_k \quad (4)$$

относительно измеряемых величин  $z_k$  и управляющих воздействий  $J_k$ . В (5)  $a_1, a_2, a_3, b_0, b_1, b_2$  — неизвестные коэффициенты,  $f_k$  — ограниченное возмущение (погрешность модели). Можно показать, что погрешность  $f_k$  подчиняется оценке

$$|f_k| \leq C_1 |z_k - z_*| + C_2 |J_k - J_*|, \quad (5)$$

где  $C_1 > 0, C_2 > 0, J_*$  — значение управления, соответствующее условию  $z_k = z_*$ .

Таким образом, точность модели повышается по мере приближения к решению. Оценка (5) справедлива не только для моделей (2), но и для более общего класса уравнений (1) с произвольными кусочно-гладкими правыми частями, удовлетворяющими условию Липшица в некоторой окрестности периодического решения.

Алгоритм адаптивного управления включает алгоритм основного контура, вычисляющий новое значение управляющего воздействия  $J_k$ , и алгоритм адаптации, подстраивающий оценки  $\hat{a}_{1k}, \hat{a}_{2k}, \hat{a}_{3k}, \hat{b}_{0k}, \hat{b}_{1k}, \hat{b}_{2k}$  параметров модели (4). Алгоритм основного контура, записываемый в виде

$$J_k = [z_* + \hat{a}_{1k} z_k + \hat{a}_{2k} z_{k-1} + \hat{a}_{3k} z_{k-2} - \hat{b}_{1k} J_k - \hat{b}_{2k} J_{k-1}] / \hat{b}_{0k}, \quad (6)$$

выбран таким образом, чтобы обеспечить достижение цели (3) за один шаг, если оценки совпадают с истинными параметрами модели объекта. Алгоритм адаптации,

уточняющий оценки параметров, выбирается по методу рекуррентных целевых неравенств [8] и имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{a}_{i,k+1} &= \hat{a}_{i,k} - \alpha \vartheta_k z_{k-i+1}, \quad i = 1, 2, 3, \\ \hat{b}_{i,k+1} &= \hat{b}_{i,k} - \alpha \vartheta_k J_{k-i}, \quad i = 0, 1, 2, \\ \vartheta_k &= \begin{cases} z_{k+1} - \hat{z}_{k+1}, & |z_{k+1} - \hat{z}_{k+1}| > \Delta, \\ 0, & |z_{k+1} - \hat{z}_{k+1}| \leq \Delta, \end{cases} \end{aligned} \quad (7)$$

где  $\hat{z}_{k+1} = -\hat{a}_{1k}z_k - \hat{a}_{2k}z_{k-1} - \hat{a}_{3k}z_{k-2} + \hat{b}_{0k}J_k + \hat{b}_{1k}J_{k-1} + \hat{b}_{2k}J_{k-2}$  — прогнозируемое по текущей модели значение локального максимума на очередном шаге,  $\alpha > 0$  — коэффициент усиления.

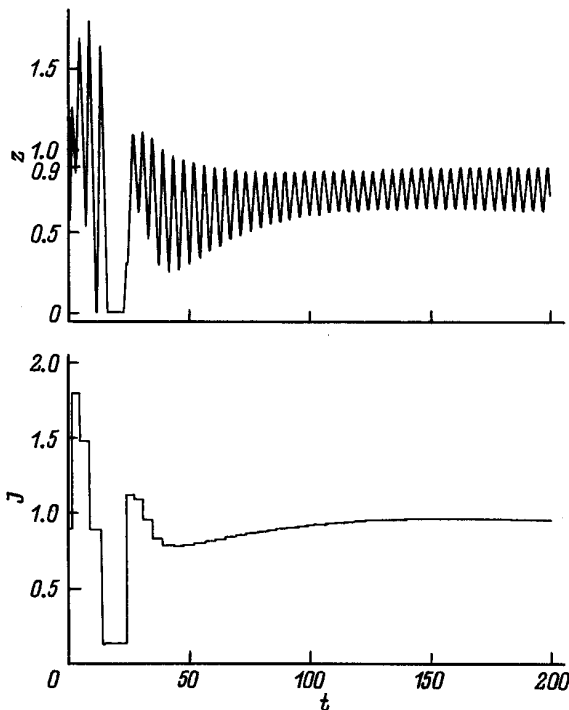
Используя результаты [7], можно показать, что при выполнении ограничения на погрешность модели

$$|f_k| \leq \Delta_\varphi < \Delta \quad (8)$$

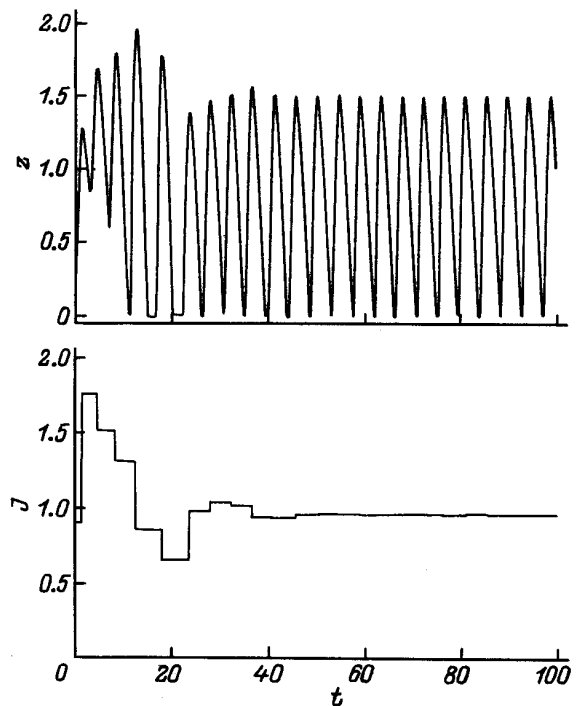
и при достаточно малой величине  $\alpha$  цель управления (3) достигается за конечное число шагов, т.е. неравенство (3) выполнено для  $k > k_*$  при некотором  $k_*$ . Это доказывает принципиальную работоспособность предложенного метода адаптивного управления.

## Основные результаты и их обсуждение

Исследование точности и скорости сходимости алгоритма (6), (7) было проведено путем компьютерного моделирования. Для моделирования была использована



**Рис. 4.** Зависимость внешнего потока  $J$  и концентрации островков новой фазы  $z$  от времени  $t$  в задаче управления  $z_* = 0.9$ .



**Рис. 5.** Зависимость внешнего потока  $J$  и концентрации островков новой фазы  $z$  от времени  $t$  в задаче управления  $z_* = 1.5$ .

программная система ADAM [9], функционирующая в среде MATLAB.

На рис. 4 приведены зависимости  $J(t)$  и  $z(t)$ , полученные для ЦУ (3) при  $z_* = 0.9$ . Были выбраны следующие начальные условия и параметры:  $J(0) = 0.9$ ,  $x(0) = 0$ ,  $y(0) = 2.6$ ,  $z(0) = 0$ ,  $y_0 = 5/4$ . Видно, что при больших временах  $J(t) \rightarrow 0.96$ , причем амплитуда колебаний концентрации островков новой фазы существенно уменьшается и становится примерно в два раза меньше, чем амплитуда колебаний при постоянном  $J = 0.96$ . На рис. 5 приведены те же зависимости, но для ЦУ  $z_* = 1.5$ . Как и следовало ожидать, амплитуда колебаний  $z$  в этом случае увеличивается, причем при  $t \rightarrow \infty$  также  $J(t) \rightarrow 0.96$ . Таким образом, предложенная методика управления является эффективной. Видно, что поведение системы на больших временах определяется не только асимптотическими значениями внешних параметров задачи, но и тем, каким образом они изменялись в начальные моменты времени, что свидетельствует об эффектах памяти систем, претерпевающих фазовый переход первого рода с химическими реакциями. По-видимому, именно эти эффекты приводят к тому, что многие соответствующие эксперименты, в частности по выращиванию ВТСП пленок методом МOCVD имеют слабую воспроизводимость.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (коды № 96-03-32396, 96-01-01151) Международного научного фонда совместно с Российским правительством (грант № J58100) и гранта ISSEP.

## Список литературы

- [1] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Prog. Surf. Sci. 1996. Vol. 51. N 1. P. 1–107.
- [2] *Трофимов В.И., Осадченко В.А.* Рост и морфология тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1993. 272 с.
- [3] *Kozak J.J.* // Adv. Chem. Phys. 1979. Vol. 40. P. 229–368.
- [4] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // J. Phys. Chem. Solids. 1995. Vol. 56. N 6. P. 831–838.
- [5] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ФТТ. 1995. Т. 37. Вып. 7. С. 2127–2132.
- [6] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. N 3. P. 856–860.
- [7] *Фрадков А.Л.* Адаптивное управление в сложных системах. М.: Наука, 1990. 294 с.
- [8] *Фомин В.Н., Фрадков А.Л., Якубович В.А.* Адаптивное управление динамическими объектами. М.: Наука, 1981. 448 с.
- [9] *Егоренков Д.Л., Фрадков А.Л., Харламов В.Ю.* Основы математического моделирования. Построение и анализ моделей с примерами на языке MATLAB. СПб.: БГТУ, 1994. 191 с.