

Самоорганизация при зарождении пленок в системе высокотемпературного сверхпроводника Y–Ba–Cu–O

© Е.К. Гольман, В.И. Гольдрин, Д.А. Плоткин, С.В. Разумов, С.А. Кукушкин*, А.В. Осипов*

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия

* Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 28 июня 1996 г.)

Исследован процесс зарождения новой фазы в системе $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, получаемой методом ионно-плазменного осаждения. Впервые экспериментально наблюдалось явление временной самоорганизации в процессе образования новой фазы, ранее предсказанное теоретически. Автоколебания числа зародышей различных химических соединений размером 20–60 нм были обнаружены во временном интервале от 15 до 300 с. Полное число зародышей при этом менялось аperiodически от 10^{13} до менее чем 10^{11} м^{-2} .

В [1–3] была построена теория зарождения новой фазы на поверхности твердых тел в многокомпонентных системах. Так, в частности, было показано, что в том случае, когда зарождение новой фазы происходит из многокомпонентного пара, в котором одновременно с фазовым переходом протекают химические реакции, скорость хотя бы одной из которых имеет вид kA^mC^l (где k — константа химической реакции, C — концентрация компонента, l и m — целые числа, причем $m + l \geq 3$), в такой системе может возникать либо временная, либо пространственная самоорганизация. В настоящей работе рассмотрена временная самоорганизация, теоретически описанная в [1].

Рассмотрим физическую сущность этого явления. В [1] была исследована следующая простая модель, описываемая системой уравнений

$$\begin{cases} \frac{dA}{dt} = J_0 - kAC^2, \\ \frac{dC}{dt} = kAC^2 - NC\gamma, \\ \frac{dN}{dt} = \beta_0(C - C_e), \end{cases} \quad (1)$$

в которой J_0 — скорость поступления компонента A на подложку (испарение A и C с подложки в [1] не рассматривалось), k — константа химической реакции, β_0 — коэффициент пропорциональности между концентрацией и скоростью роста островков новой фазы, γ — коэффициент пропорциональности, A и C обозначают соответственно концентрации поступающих и образующихся вследствие химической реакции $A + B \rightarrow C$ компонентов, т. е. C — продукт реакции, из которого растут островки новой фазы, C_e — равновесная концентрация продукта реакции. Предполагается, что компонента B на подложке так много, что он не оказывает существенного влияния на скорость реакции.

Рассмотрим каждое из трех уравнений, входящих в систему (1). Первое уравнение описывает скорость изменения концентрации компонента A , которая зависит от мощности потока J_0 и скорости его

превращения kAC^2 . Выражение kAC^2 означает, что само вещество A вступает в реакцию с продуктом C и тем самым активирует его появление. Второе уравнение показывает, что концентрация продукта реакции C меняется вследствие его синтеза из-за взаимодействия с компонентом A и убыли из-за роста островков новой фазы N (предполагается, что островки могут зарождаться только из продукта реакции C). Третье уравнение системы (1) описывает скорость роста числа зародышей, которая в данной модели предполагается пропорциональной пересыщению $(C - C_e)$. Анализ системы уравнений [1] показал, что при потоках вещества C $J_0 > kC_e^3 - \beta\gamma/k$ поведение такой системы может стать неустойчивым и в этой системе могут возникнуть незатухающие колебания концентраций $N(t)$, $C(t)$ и $A(t)$, причем число зародышей может уменьшаться до нуля. Таким образом, даже такая простая система демонстрирует столь сложное поведение.

В случае роста пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) эти процессы будут значительно сложнее, поскольку в процессе синтеза соединений типа $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ должно протекать большое число промежуточных реакций. Учет этого обстоятельства крайне необходим, так как область составов на фазовой диаграмме $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [4] достаточно узкая. Вхождение системы во временную или пространственную самоорганизацию приводит к периодическому изменению состава пленки и соответствующих свойств. Вполне возможно, что при определенных условиях система может вступать в хаотический режим роста, при котором состав будет нерегулируемым. В связи с этим исследования процессов зарождения и роста новой фазы в таких системах крайне необходимы. Кроме того, если для простых систем такие исследования ведутся давно [3], то для многокомпонентных систем, в том числе для ВТСП, такие исследования не проводились. В данной статье изучены самые ранние стадии зарождения островков новой фазы при конденсации компонентов Y–Ba–Cu–O при

осаждении методом ионно-плазменного распыления, а также возможное влияние на этот процесс химических реакций, протекающих между компонентами на подложке.

1. Методика исследования

Пленки YBCO осаждались с помощью планарной магнетронной системы распыления постоянного тока на монокристаллическую подложку Al_2O_3 с подслоем CeO_2 [5]. Время напыления варьировалось от 15 до 500 s при токе разряда 100 мА. Минимальное время определялось корректностью его измерения и воспроизводимостью. Скорость осаждения, измеренная по времени напыления толстой (300 nm) пленки, составляла $1.2 \text{ \AA}/\text{min}$. Рабочее давление поддерживалось 1 Torr (чистый O_2), температура подложки была 650°C . Выбранная температура подложки соответствует температуре, при которой ранее были получены пленки с высокими сверхпроводниковыми и структурными характеристиками.

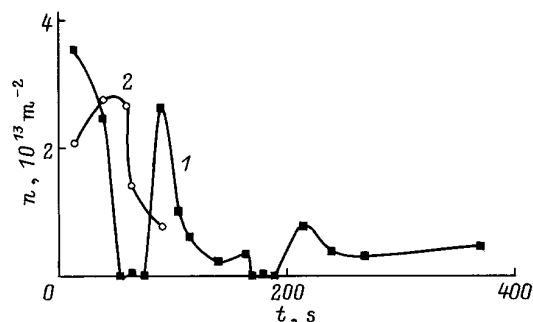
Морфология поверхности полученных пленок исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе JSM35, по полученным фотографиям поверхности с помощью компьютерной обработки определялась концентрация объектов на поверхности пленок.

Многочисленные повторения экспериментов показали воспроизводимость результатов. Концентрация островков по поверхности пленки и на различных пленках, осажденных при одинаковых условиях (время и параметры напыления), не изменялась.

2. Результаты и их обсуждение

На рисунке изображена зависимость изменения во времени плотности (поверхностной концентрации) зародышей всех возможных фаз (химических соединений) на подложке, полученная при плотности тока 100 мА. Видно, что с пятнадцатой секунды напыления их число начинает меняться от $\sim 10^{13}$ до $\sim 10^{11} \text{ m}^{-2}$, а затем вновь возрастает примерно до той же величины. Значения среднего радиуса островков изменяются в интервале от $\sim 5.5 \cdot 10^{-8}$ до $\sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ m}$. Далее, при $t > 250 \text{ s}$, колебания прекращаются.

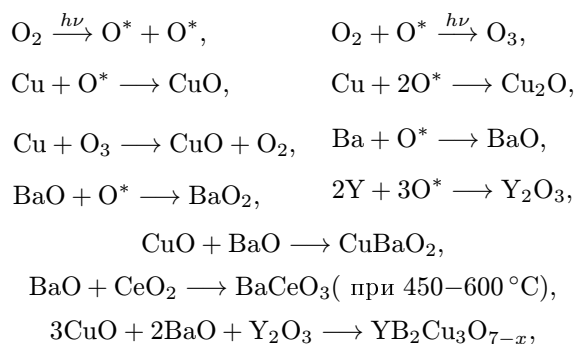
Такие колебания концентрации зародышей новой фазы могут быть следствием явления самоорганизации [1,2]. Из экспериментальных данных (см. рисунок) следует, что других процессов, которые могут привести к изменению концентрации островков, а именно процессов коагуляции и автокоалесценции [3], при данных условиях не наблюдается. Действительно, из микрофотографий видно, что столкновений островков на этой стадии нет, площадь заполнения подложки не превышает 20%. Кроме того, концентрация островков при этих процессах не может уменьшаться до нуля, а величина среднего радиуса



Изменение концентрации островков в процессе напыления при токе разряда 100 (1) и 400 мА (2).

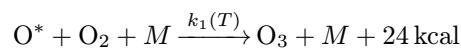
не может совершать периодических колебаний во времени. Такие изменения присущи только процессам самоорганизации или автоколебательным явлениям, возникающим в многокомпонентных системах при фазовых переходах [1,2].

Для возникновения автоколебаний, как упоминалось выше, необходимо, чтобы в данной системе, испытывающей фазовый переход, происходила хотя бы одна химическая реакция с нелинейной положительной обратной связью. При росте пленок столь сложного состава, как $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, на поверхности подложки протекает много промежуточных реакций. Можно предположить, что при росте пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ на подложках могут протекать следующие реакции:

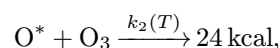


где O^* — активированный кислород.

Кроме того, очевидно, что возможны и иные промежуточные стадии. На сегодняшний день механизм этих реакций до конца неизвестен, однако даже из приведенных выше реакций следует, что уже в этой системе возможно явление самоорганизации. Достаточно рассмотреть, например, первые две реакции, которые являются так называемыми реакциями Чэпмена [6]. Известно [6], что в качестве дополнительных стадий в реакцию Чэпмена входят трехчастичная рекомбинация



и бимолекулярная рекомбинация



где $k_1(T)$ и $k_2(T)$ — константы реакций, M — материал подложки.

Скорость этих реакций зависит от температуры, что обуславливает нелинейную обратную связь между тепловыми и химическими переменными.

На поверхности в результате фазового перехода из молекул оксидов CuO , CuO_2 , BaO и т. д. образуются островки соответствующих фаз. Для того чтобы точно рассчитать поведение такой системы, необходимо было бы составить систему уравнений, подобную (1), но значительно более сложную. Решение этой системы позволило бы полностью описать начальные стадии зарождения, однако на сегодняшний день неизвестно, какие из реакций протекают на поверхности подложки, а также неизвестны константы химических реакций. Даже при наличии указанных данных решение такой нелинейной системы может быть только приближенным. Тем не менее очевидно, что процесс изменения во времени концентрации зародышей и величины их среднего радиуса является именно тем процессом, который был предсказан в [1,2]. Это есть первое и строгое обнаружение процесса временной самоорганизации при фазовых переходах первого рода. Это подтверждается воспроизводимостью результатов на различных образцах. Прекращение колебательного процесса при $t > 250$ s является следствием роста размеров островков, поглощения компонентов и соответственно нарушением условий протекания данного процесса [1]. Об этом же свидетельствует прекращение колебательного процесса (хотя тенденции к изменению концентрации островков наблюдались при 60 s) при значительно больших плотностях потоков частиц. Колебательный процесс, как показано в [1], возможен только на ранних стадиях фазовых переходов. Можно предположить, что представленные на рисунке данные являются практически концом колебательного процесса. Исследование более ранних стадий фазового перехода представляет технически сложную процедуру, которую предлагается осуществить в дальнейшем.

Работа была выполнена при поддержке проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 96-03-32396 и BMBF/VDI проекта № 029850 (Germany).

Список литературы

- [1] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **36**, 5, 1258 (1994).
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **37**, 7, 2127 (1995).
- [3] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Prog. Surf. Sci. **51**, 1, 1 (1996).
- [4] M. Maeda, M. Kadot, T. Ikeda. Jap. J. Appl. Phys. **28**, 8, 1417 (1989).
- [5] E.K. Hollmann, A.G. Zaitsev, V.E. Loginov, Y.V. Likhovetov. J. Phys. D: Appl. Phys. **26**, 504 (1993).
- [6] Г. Николис, И. Пригожин. Самоорганизация в неравновесных системах. М. (1979). 512 с.