

01;11

Дискретная модель адсорбции с тремя состояниями

© С.А. Каплий, А.В. Проказников, Н.А. Рудь

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
E-mail: rnrigio@yandex.ru

Поступило в Редакцию 19 января 2004 г.

В рамках теории вероятностных клеточных автоматов построена модель адсорбции с перезарядкой состояния и с учетом латерального взаимодействия между молекулами. Обнаружено, что данная модель приводит к возникновению организованного поведения системы с глобальной синхронизацией параметров всей системы. Переход от турбулентного (хаотического) режима к упорядоченному режиму происходит через возникновение локальной упорядоченности, связанной с появлением локальных ведущих центров (пейсмекеров). Возникновение организованного поведения является результатом развития собственной внутренней неустойчивости в системе. Процесс упорядочения связан с коллективным поведением подсистем, образующих систему.

Проблема исследования адсорбции различных веществ на поверхности твердых тел привлекает к себе пристальное внимание исследователей на протяжении длительного времени, так как поверхность является единственным каналом проникновения в глубь кристалла [1]. Кроме того, модификация свойств поверхности существенно сказывается на изменении объемных свойств твердого тела, особенно в областях с малыми размерами кристаллитов, где объем и площадь поверхности становятся соизмеримы друг с другом.

В ходе процессов анодирования полупроводниковых кристаллов кремния в плавиковой кислоте в определенных режимах было обнаружено периодическое изменение динамических характеристик процесса с изменением времени [2–5]. Аналогичные явления были также обнаружены в ходе экспериментов с электролюминесцентными устройствами [6] на основе пористого кремния, помещенными в среду поверхностно-активных веществ, как правило, содержащих полярные молекулы [7,8]. Непрерывная модель для усредненных величин поверхностной плотности адсорбированных молекул, описывающая явления осцилляции при

адсорбции поверхностно-активных молекул, разработана и описана в работе [8]. Эта модель во многом опирается на физические представления, развитые в более ранней работе [9], описывающей теоретическую модель, базирующуюся на кинетике процессов, протекающих на поверхности кремния, и объясняющей закономерности плазмохимического травления кремния атомами фтора. В работе [9] также представлены энергетические диаграммы адсорбированных на поверхность кремния атомов (ионов) фтора, система кинетических уравнений и их решение для процессов травления кремния атомарным фтором. В работе [8] продемонстрировано, что при сохранении возможности для адсорбированной молекулы (атома) находиться в заряженном состоянии система уравнений, описывающая адсорбцию молекул (атомов) на поверхности, может быть сведена к одномерному уравнению Ван-дер-Поля, описывающему режим осцилляций некоторой глобальной, усредненной величины (поверхностной концентрации адсорбированного вещества). Необходимым условием приведения системы уравнений к одномерному уравнению Ван-дер-Поля является учет латерального взаимодействия молекул (атомов), что приводит к нелинейному виду вольт-амперных характеристик системы с наличием участка отрицательной дифференциальной проводимости [2–5].

Настоящая работа базируется на модельных представлениях адсорбционной системы, подробно описанной в работе [8]. Согласно этой модели, адсорбированные на поверхности твердого тела атомы могут находиться в двух различных состояниях: нейтральном и заряженном вследствие туннельного обмена электроном между атомом и твердым телом [9]. Рассматривается элементарная ячейка на поверхности твердого тела, которая может находиться в трех состояниях: без адсорбированного атома (молекулы), с адсорбированным нейтральным атомом и с адсорбированным заряженным атомом. Элементарная ячейка может изменять свое состояние в зависимости от состояния ближайших соседей, таким образом учитывается латеральное взаимодействие между адсорбированными атомами. Данная модель процесса является двумерной и связана с поверхностью твердого тела, которая считается идеальной, т. е. не учитываются дефекты и неоднородности на поверхности.

Рассматриваемая в данной работе компьютерная модель основывается на теории вероятностных клеточных автоматов. Модель, в отличие от описанной в работе [10] модели классических клеточных автоматов,

является двумерной и относится к классу вероятностных клеточных автоматов. Все поле событий на поверхности твердого тела разбивается на элементарные квадратные ячейки, которые могут находиться в одном из трех состояний: пустое (белое — (-1)), занятое нейтральной молекулой (серое — (0)), занятое заряженной молекулой (черное — $(+1)$). Учет латерального взаимодействия производится таким образом, что вероятность ячейки перейти в то или иное состояние зависит от числа ближайших соседей, находящихся в определенном состоянии. Система эволюционирует согласно следующим локальным правилам:

$$X(i, j, t + 1) = F(\bar{X}(i, j, t)), \quad (1)$$

$$\bar{X}(i, j, t) = \sum_{(k,l) \in O} \frac{X(k, l, t)}{N} + X(i, j, t), \quad (2)$$

где символ O обозначает ближайшую окрестность центральной клетки (обычно $|i - k| = 1$, $|j - l| = 1$) с координатами i, j , а N — число клеток в этой окрестности (обычно $N = 8$). В нашем случае правила перехода в новое состояние, в отличие от классического клеточного автомата (см., например, [10,11]), не детерминированы жесткими условиями, а содержат вероятности переходов в зависимости от состояния ближайших соседей, т.е. от значения величин $\bar{X}(i, j, t)$, так что величина $F(x)$ на каждом последующем шаге принимает определенные значения с некоторыми вероятностями, описываемыми матрицей вероятностей переходов P_{ij} :

$$F(x) = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$P_{ij} = \begin{pmatrix} w_{11} & w_{12} & w_{13} \\ w_{21} & w_{22} & w_{23} \\ w_{31} & w_{32} & w_{33} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

если соответствующие значения x попадают в определенные диапазоны: $A'_l < x < A_l$, причем $l = 1, 2, 3$ есть число возможных состояний элементарной ячейки, $A_l(A'_l)$ — некоторое число, задаваемое правилами перехода и связанное с некоторым числом ближайших соседей в определенном состоянии. Значения w_{ij} — суть вероятности переходов

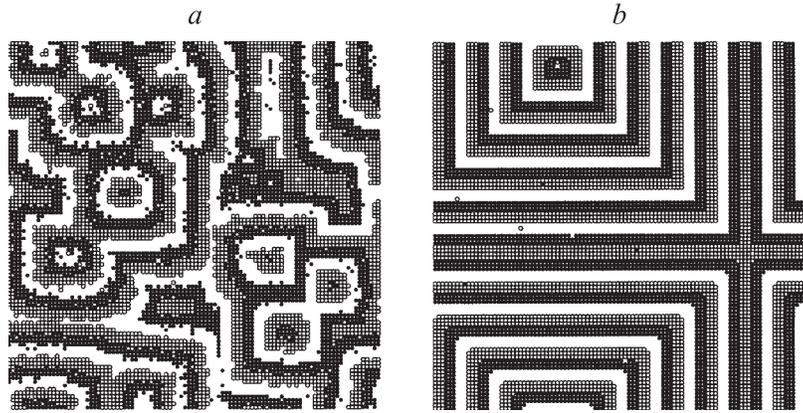


Рис. 1. *a* — картина распространяющихся по поверхности фазовых волн, обусловленная работой нескольких ведущих центров с формой, близкой к сферической; *b* — аналогичная картина, обусловленная работой „квадратных“ ведущих центров.

из состояния i в состояния j , причем $w_{13} = 0$, так как не существует перехода из состояния без наличия в нем атома в состояние с заряженным атомом (ионом). Таким образом, величина $F(x)$ принимает значения $(-1), 0, (+1)$ в соответствии с вероятностями, описываемыми матрицей P_{ij} .

Реализация описанного выше достаточно простого алгоритма приводит к большому числу разнообразных динамических режимов, которые тем не менее могут быть классифицированы согласно четырем основным группам клеточных автоматов, введенных Уолфрамом [12]. Модель описывает, в частности, периодические режимы, отличающиеся периодом колебаний и выходом на стационарное состояние. Существует также область турбулентного (хаотического) поведения системы, характеризующаяся разнообразным поведением выходных параметров для многочисленных турбулентных режимов. Характерной особенностью нашей модели является наличие режимов с ведущими центрами (пейскекерами), отличающимися различной эволюцией развития.

Поведение системы при наличии ведущих центров характеризуется большим разнообразием. На рис. 1, *a* представлен „мгновенный снимок“

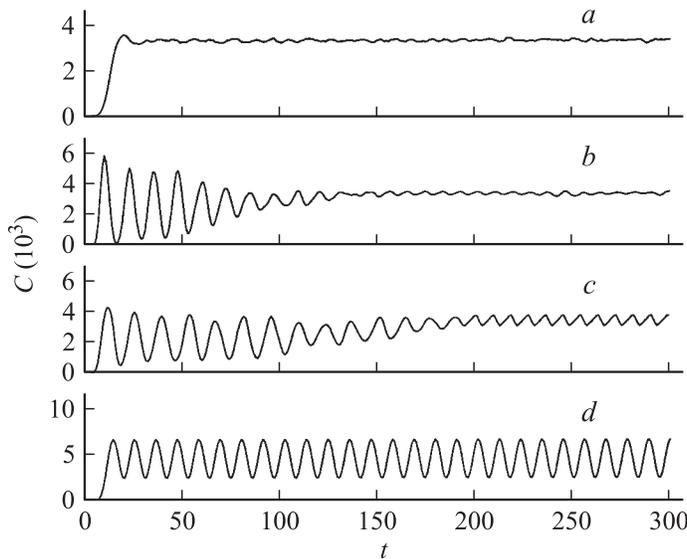


Рис. 2. Зависимость числа „черных“ ячеек от времени (тактов): *a* — для хаотической динамики системы; *b* — для ведущих центров с формой, близкой к сферической — солитон I; *c* — для ведущих центров с формой, близкой к квадратной — солитон II; *d* — для периодической динамики системы.

системы при наличии в ней нескольких одновременно работающих ведущих центров, которые взаимодействуют друг с другом посредством волновых систем солитонного типа, порождающих волны, движущиеся по всей системе. На рис. 1, *b* показан пейсмекер, обладающий прямоугольной симметрией. Такой режим работы в подобной системе является результатом конкуренции нескольких пейсмекеров, в ходе которой с течением времени остается пейсмекер, работающий с наибольшей частотой, причем одномоментной синхронизации различных точек пространства не наступает.

На рис. 2 представлены временные зависимости количества черных ячеек для различных режимов работы модели. Показанные кривые получаются, варьируя управляющие параметры. Отметим, что построить фазовую диаграмму, подобную приведенной в работе [10], в нашем случае не представляется возможным, так как в работе [10] число

параметров, описывающих поведение системы, равно двум, в нашем же случае таких параметров имеется несколько.

Поведение адсорбционной системы с тремя состояниями, описываемое локальными правилами (1), гораздо богаче, чем поведение усредненных глобальных характеристик, поведение которых описывается одномерным уравнением Ван-дер-Поля [8]. Во многом подобный факт объясняется эффективной размерностью системы. Так, известно, что обобщение одномерного уравнения Ван-дер-Поля на случай трехмерного пространства [13] содержит в качестве решения стохастический (странный) аттрактор. Эти уравнения описывают генератор с инерционной нелинейностью (генератор Анищенко—Астахова) [13].

Важно отметить, что одномерная адсорбционная задача с двумя состояниями для вероятностных клеточных автоматов не приводит к такому разнообразию решений [14], причем полностью отсутствуют осциллирующие решения и решения с наличием пейскекеров. В работе [11] отмечалось, что в настоящее время отсутствует ответ на вопрос о том, как находить локальные правила, следуя которым множество отдельных элементов будет воспроизводить желаемую динамику.

Как отмечено в работе [15], в осцилляционном режиме порообразования в локальных, выделенных местах наблюдалось экспериментально формирование различных пористых структур, которые можно отождествить с результатом работы пейскекеров различной конфигурации — как сферической формы, так и с прямыми углами. Фронты фазовых волн в этих двух типах ведущих центров разбегаются как по окружностям, так и под прямыми углами. Наша модель, как это демонстрирует рис. 1, описывает ведущие центры подобных форм, которые наблюдались в работе [15].

Отметим, что одним из наиболее интересных выводов данного исследования является тот факт, что при переходе от хаоса к глобальной синхронизации система вначале локально синхронизируется в режиме ведущих центров. Это означает, что возникают локально осциллирующие центры с определенными частотами колебаний. Наиболее удобным параметром, характеризующим различные режимы динамики исследуемой системы, является энтропия динамической системы (энтропия Колмогорова—Синая), связанная с показателями Ляпунова [16], значение которой максимально для режимов хаотических колебаний и равно нулю в режиме регулярных осцилляций, причем для режимов с наличием ведущих центров энтропия имеет промежуточные значения.

В заключение отметим, что построена и исследована двумерная модель негамильтоновой системы, обладающая всеми характерными свойствами, присущими активным средам с самоорганизацией. Результаты данной работы могут быть использованы для прогнозирования и интерпретации результатов работы различных сенсорных устройств (см., например, [7,8]).

Авторы выражают свою признательность проф. Х. Феллю и док-ру Й.К. Клауссену из Университета г. Киля (Германия) за привлечение внимания к данной проблеме.

Список литературы

- [1] *Адамсон А.* Физическая химия поверхности, М.: Мир, 1979. 568 с.
- [2] *Ozanam F., Chazalviel J.N., Radi A.* et al. // *Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 98.
- [3] *Carstensen J., Prange R., Poprikov G.S.* et al. // *Appl. Phys. A.* 1998. V. 67. P. 459–467.
- [4] *Smith R.L., Collins S.D.* // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 71. N 8. P. R1–R22.
- [5] *Бучин Э.Ю., Проказников А.В.* // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 5. С. 1–7.
- [6] *Babanov Yu.E., Prokaznikov A.V., Rud N.A.* и др. // *Phys. Stat. Sol. (a).* 1997. V. 162. N 1. P. R7–R8.
- [7] *Лантев А.Н., Проказников А.В., Рудь Н.А.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 23. С. 47–54.
- [8] *Лантев А.Н., Проказников А.В., Рудь Н.А.* // Микросистемная техника. 2002. № 6. С. 31–40.
- [9] *Babanov Yu.E., Prokaznikov A.V., Svetovoy V.B.* // *Vacuum.* 1990. V. 41. P. 902–905.
- [10] *Oono Y.* // *Phys. Rev. Letters.* 1985. V. 55. P. 2927–2931.
- [11] *Ванаг В.К.* // УФН. 1999. Т. 169. № 5. С. 481–505.
- [12] *Wolfram S.* // *Rev. Mod. Phys.* 1983. V. 55. P. 601.
- [13] *Анищенко В.С.* Сложные колебания в простых системах. М.: Наука, 1990.
- [14] *Fuks H.* // arXiv:nlin.CG/0302015. 2003. V. 1.
- [15] *Buchin E.Yu., Prokaznikov A.V.* // *Phys. Low-Dim. Structures.* 2003. V. 7/8. P. 69–76.
- [16] *Benettin G., Gallani L., Strelcyn J.M.* // *Phys. Rev. A.* 1976. V. 14. N 6. P. 2338–2345.