

表面三维纳米结构在衰变过程中的层间质量传输机制*

李茂枝¹ 刘邦贵¹ 王恩哥^{1,2}

(1 中国科学院物理研究所 表面物理国家重点实验室 北京 100080)

(2 中国科学院物理研究所国际量子结构中心 北京 100080)

摘要 文章研究了三维纳米结构的稳定性和退化机制,提出了两种层间传输机制 any-site descent (ASD) 机制和 selective-site descent (SSD) 机制,并用动力学蒙特卡罗模拟方法研究了这两个理论模型.结果表明,ASD 和 SSD 机制为目前关于 $fcc(111)$ 和 $fcc(100)$ 表面上的三维纳米结构的形成、表面形貌演化和稳定性提供了一个微观尺度上的深入理解.

关键词 纳米结构 稳定性

DECAY CHARACTERISTICS OF SURFACE 3-DIMENSIONAL NANOSTRUCTURES WITH CONTRACTING INTERLAYER MASS TRANSPORT MECHANISMS

LI Mao-Zhi¹ LIU Bang-Gui¹ WANG En-Ge^{1,2}

(1 State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(2 International Center for Quantum Structures, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Two types of descent mechanisms are proposed to study the stability and decay of 3-dimensional nanostructures. The first is when an upper atom can easily descend from any edge site by an any-site descent (ASD) mechanism. The other is when the atom has to descend primarily by selective-site descent (SSD) through some particular site such as a kinked site. We have studied the two different interlayer mass transport mechanisms by kinetic Monte Carlo simulation. It is found that if the islands decay primarily via ASD, an optimal island slope and a constant terrace width will be selected. In contrast, SSD gives rise to a gradual increase in the island slope. These generic conclusions provide the basis for a microscopic understanding of the morphological evolution observed in existing experimental studies of island smoothing for a variety of systems, as well as the decay of 3D Cu islands on the (100) and (111) surfaces of Cu observed in the present study.

Key words nanostructures, stability

随着现代微电子工业向着集成化和微型化方向的发展,探索满足特殊需要的材料和器件结构,并研究其制备和控制过程以及特异的量子效应已经成为当今众多学科交叉研究的热点之一.对一般情况而言,这些材料和结构都是在非平衡态下通过薄膜生长而获得的,而薄膜生长归根到底是一个表面过程,它集中地表现在原子/分子的扩散、粘接、成核、生长,以及原子岛的 ripening¹⁾, coarsening²⁾, 退化和失稳等一系列的表面原子过程^[1,2].

目前,纳米结构和纳米材料因其在纳米器件的制备和组装中具有潜在的广泛应用前景而成为当前国际研究的热点.现代的集成电路仅有几个原子层

厚,面积大约 $0.2\mu\text{m}$,信息存储单元已经变得越来越小,因此对纳米结构和纳米材料的研究也就显得尤为重要.过去人们的精力主要集中在如何高质量和大批量地制备材料方面,而对所获得或可能获得的表面纳米结构稳定性方面的研究却没有给予充分的重视.而这些纳米结构的稳定性经常是合成组装新

* 国家自然科学基金(批准号:19974069,19928409)资助项目;国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G2000067103, G1999064509)

2001-08-15 收到初稿,2001-09-26 修回

1) 2) 尚无标准中译名

的纳米结构的关键因素.因此,研究理解纳米结构的稳定性的微观机制和动力学是最终控制纳米尺度器件制备和实际应用的一个很重要的前提^[3].

近年来,由于先进的表面探测手段的不断出现,使得在纳米尺度量级研究纳米结构的稳定性成为可能.STM技术的应用已经可以研究单个纳米结构的特征行为.通过观测单个孤立的纳米结构的行为,由于没有与其他纳米结构和系统之间的复杂的相互作用,可以直接研究纳米结构的稳定性和退化的机制.Chey等人^[4]用STM研究了在室温下Ag三维多层岛分别在Ag(111)表面,应变的Ag(111)表面和Ag/Si(111)-(3×3)R30表面上的稳定性.当然在后两种表面上,由于应力的作用三维岛相对来说比较稳定,而在Ag(111)表面上,三维岛将退化消失.但是,在退化的过程中,三维岛表现出自组织.在退化过程中,岛的斜率保持不变,台阶宽度相等并保持不变.Giesen等人^[5]在研究三维Cu岛在Cu(111)表面的快速退化时,也得到了类似的结果,台阶宽度在岛的退化过程中基本相等并保持不变.但是,我们在研究三维Cu岛在Cu(100)表面的退化时发现,岛的斜率随时间是增大的^[6].

从以上三个实验中我们很容易发现,对于不同材料Ag和Cu的三维岛同在相应的(111)表面退化时,退化行为很相似,即台阶宽度相等并保持不变;而对于三维Cu岛,但在不同的表面[如(111)和(100)表面]上,岛的退化行为则截然不同.很显然,岛的退化行为和机制与表面结构有着密切的关系.那么,导致这样一种奇特现象的微观机制是怎么样的呢?下面我们将用一个简单的物理模型来探讨三维纳米结构在表面的退化机制.

众所周知,扩散原子的层间扩散传输决定着表面上三维纳米结构的稳定性.如果上层原子很容易扩散到下层,那么岛的退化速率将很快,三维岛很不稳定.如果上层原子很难扩散到下层,岛将比较稳定.因此我们提出以下模型: any-site descent(ASD)机制和 selective-site descent(SSD)机制. ASD机制是上层原子可以从台阶的任何一个位置扩散到下层,而SSD机制则是上层原子只能从一些特殊的位置扩散到下层,如kink¹⁾位或角(corner)位.我们首先用动力学蒙特卡罗方法研究了在ASD和SSD机制下三维岛的退化.图1显示了我们所考虑的各种原子扩散过程.图中白、黑、灰色的圆分别表示下、中、上层原子.一个原子过程表示一个原子从一个稳定点扩散到另一个稳定点,如图中的t过程就是原子

从初始位置扩散到箭头所指的位置. e, d, s, ds, dk, ek, sk 等过程的意义与 t 过程类似. 三个重要的原子扩散过程的能量势垒分别为 V_t, V_d, V_s ^[7-9]. 原子从kink位置扩散到下一层的势垒为 V_{sk} . 模拟温度为400K.

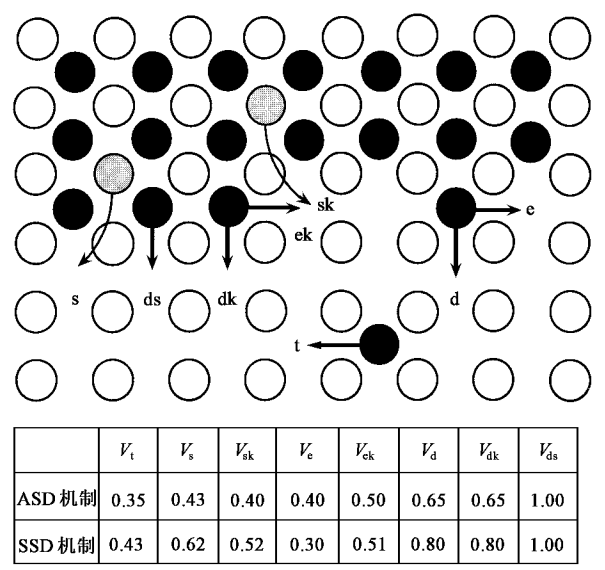


图1 各种原子扩散过程和相应的能量势垒(以eV为单位)

首先,我们研究了在ASD机制下三维岛的退化.图2(a)显示了在ASD退化机制下三维岛每层台阶宽度随时间的变化. $T_i (i=1-6)$ 分别表示第 i 层和第 $i+1$ 层之间的台阶宽度.除了第一个台阶宽度之外,其他台阶宽度基本保持不变.对于第一个台阶宽度,它是由第一层原子数和第二层原子数共同决定的.由于最高层没有外来原子的加入,原子不断地越过层边跳到第二层,原子数不断减少.对于第二层,原子不断脱离跳到第三层的同时,也在接纳从第一层跳下来的原子.因此,第一个台阶宽度随着第一层的不断缩小而增大.当第一层消失时,台阶宽度达到最大.此时,原来的第二层成为新的第一层,原来的第一个台阶宽度也已无法定义.

从图2(a)中我们可以看到,第二个台阶宽度和第六个台阶宽度稍微有点偏离最初设定的台阶宽度,这是因为这两台阶分别受到了边界的影响.对于第二个台阶,由于受到第一个台阶的边界效应的影响,台阶宽度会慢慢增大.而当第一层消失后,原来的第二个台阶成为第一个台阶,其后来的演化行为将类似于原来第一个台阶,逐渐增大,直到这个新的第一个台阶消失无法定义时为止.由于中间三个台

1) 尚无标准中译名

阶受到边界的影响非常小,因此在三维岛的退化过程中,台阶宽度基本保持与初始值相等.在图 2(a) 中的两个三维岛的截面示意图分别表示三维岛退化的初始结构状态和在 100s 之后的结构状态.在岛的退化过程中,岛的斜率保持不变.

为了显示岛自身的自组织能力,我们改变了初始条件,研究了在 ASD 机制下三维岛的退化.每层的台阶宽度不相等,这样的初始岛的结构更接近于实验.图 2(b) 显示了这样的初始三维岛的台阶宽度随时间的演化.可以看出,除了第一台阶宽度,较宽的台阶宽度逐渐变窄,而较窄的台阶宽度逐渐变宽.当退化到一定程度时,这些台阶的宽度变得相等,并在一段时间内保持不变.这是为什么呢?

在生长过程中,当二维层状生长向三维岛状生长转变时,如果扩散原子在尝试从一层越过 Ehrlich-Schwoebel 势垒跳到下一层时,如果原子尝试跳跃

的频率越高,那么它跳到下一层的几率就越高,生长就越容易从三维岛状生长转变为二维层状生长^[10].如果扩散过程的激活能相等,那么原子访问台阶边的尝试频率与台阶宽度成反比.而在我们这里也可以这样来理解三维岛台阶的演化:较宽的台阶宽度逐渐变窄,而较窄的台阶宽度逐渐变宽.由于台阶宽度的不同,处在不同宽度台阶的原子的层间扩散几率不同,尽管层间扩散势垒对于不同台阶来说是相等的.在较宽台阶上的原子的层间扩散几率比在较窄台阶上的原子的层间扩散几率小,因此,对于一个较窄的台阶,台阶上的原子的层间扩散几率比较高,原子很快就跳到下一层;而从上面较宽台阶上跳下来的原子由于层间扩散几率比较小,所以要少得多.这样在窄台阶上的原子数不断减少,而对于较宽台阶的台阶,跳到下层的原子比较少,而从上面接纳的原子比较多,所以原子数不断增加.因此,窄台阶在不断变宽,而宽台阶则不断变窄.到一定程度之后,台阶宽度就会演化到相等.一旦台阶宽度相等,对于相等的台阶上的原子的层间扩散几率也就变得相等了.因此,台阶宽度会在一定时间内保持相等并不变,岛的斜率也保持不变.当受到边界影响之后就失去了平衡.

对于第一个台阶,其演化与前面所讨论的相同.第二个台阶由于比较窄,所以不断变宽.当第一层岛消失后,成为第一个台阶继续增大直至无法定义.对于第三个台阶,由于比较宽,因此开始时是逐渐变窄,而当受到边界影响之后,逐渐变宽.而对于第四、五、六台阶而言,由于受边界影响较小,台阶宽度按照窄台阶变宽、宽台阶变窄的规律演化.到一定程度后,三个台阶宽度演化为相等,之后则保持不变.在这个阶段,岛的斜率保持不变.当其中的某个台阶受到边界的影响之后,小体系失去了平衡.从图中可以看出,当第三层逐渐退化消失时,第四层开始慢慢变宽.

因此,在 ASD 机制下,三维岛在退化的过程中会发生自组织现象,根据自身的情况逐渐演化出最佳的台阶宽度和斜率,并在这之后的一段时间内保持台阶宽度不变和斜率不变.

下面我们将研究在 SSD 机制下三维岛的退化.图 3 显示了岛的每一层原子数随时间的演化.最高层和最底层的退化速率相对较快,而中间层的退化速率非常慢,几乎与时间无关,但整个岛在缩小.可以看出,在 SSD 机制下,每一层原子数的退化行为完全不同于在 ASD 机制下的退化行为.

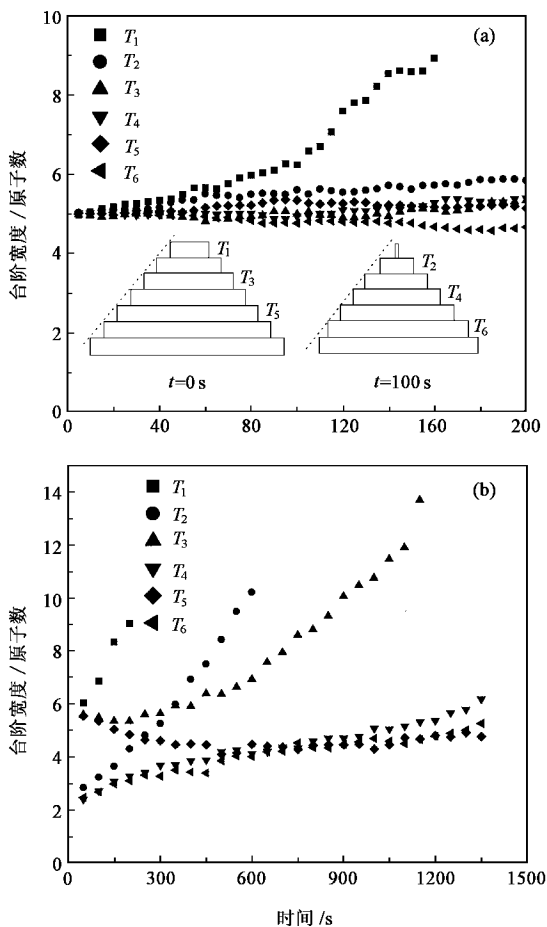
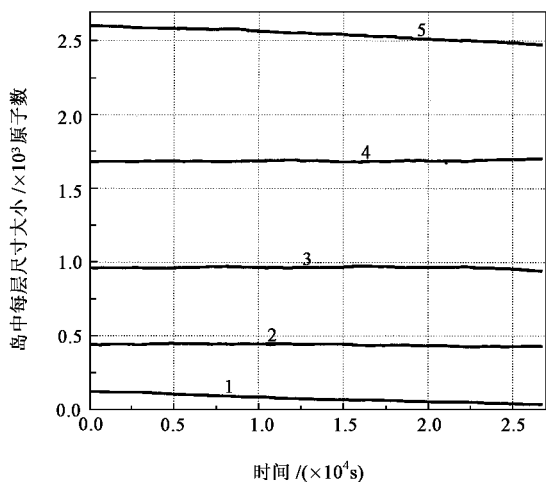


图 2 在 ASD 机制下台阶宽度随时间的演化 ($T = 400\text{K}$)

(a) 初始台阶宽度相等情况下的演化;

(b) 初始台阶宽度不等情况下的演化

(其中 $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6$ 分别为第一、二、三、四、五、六个台阶的宽度)



3 SSD 机制下三维岛在退化过程中各层原子数随时间的变化

在 SSD 机制下,原子从直边位置扩散到下层需要克服比较高的能量势垒,因此很不容易发生层间扩散.而在 kink 位和 corner 位,层间扩散势垒比较小,原子很容易在这样的位置从一层扩散到下一层.对于第一层而言,没有外来原子的加入,随着原子扩散到下一层而逐渐减少.因此在图 3 中,第一层原子数随时间减少.对于中间层来说,一方面有原子扩散到下一层,同时也接纳从上一层跳下来的原子.但是由于离开的原子数和加入的原子数没有太大的差别,因此,尽管原子数在减少,但随时间减少较慢.而对于最下面一层,情况就不同了.由于原子脱离台阶边后,在离开岛的过程中仅仅是台阶扩散,而不像上面几层原子,需要克服较高的层间扩散势垒.因此,一旦原子脱离了最下层台阶边,就发生快速的台阶扩散,很快就会离开岛而消失在有效活动边界之外.因此,最下一层的退化速率很快.

在 SSD 机制下,由于岛的最下层退化速率很快,最下层的台阶宽度会变得很窄,将会使台阶上的原子扩散几率有所增加而使倒数第二层的台阶宽度变窄,但宽于最下层的台阶宽度.因此,随着岛的退化,岛的斜率在慢慢增大.但由于表面能的限制,当岛的斜率增大到一定程度之后,原来的台阶形成一种能量比较低的小面.此时,体系处于一个能量比较稳定的结构,这时,进一步的退化将更困难,岛的斜率也将不再增大^[11].

因此,在 SSD 机制下,岛在退化的过程中,岛的斜率逐渐增大,到一定程度形成能量较稳定的小面后,斜率将不再增大.

通过动力学蒙特卡罗的模拟,我们研究了三维岛的 ASD 和 SSD 两种层间质量传输机制.当原子从

上层边缘任何位置扩散到下一层时,在岛的退化过程中,岛的斜率将选择出一个优化值,并保持各层台阶宽度不变.而当原子主要从某些特殊的位置扩散到下一层时,在岛的退化中,斜率将逐渐增大.

对于一个特定的体系,如果原子的层间扩散势垒比较低,体系更可能遵循 ASD 机制,因为原子扩散到直边没有必要去找更有效的扩散通道就可以越过势垒扩散到下一层.相反,如果原子的层间扩散势垒比较高,体系更可能遵循 SSD 机制,因为原子到达台阶边缘需要多次地尝试跨越比较高的势垒,在此过程中更容易找到 kink 位等实现层间扩散.

基于以上考虑,我们可以预料,在 fcc(111)金属表面上,三维岛的退化将遵循 ASD 机制,而在 fcc(100)金属表面上,三维岛的退化将遵循 SSD 机制.当原子从上一层扩散到下一层时,需要克服层间扩散势垒.在 fcc(111)表面上,尽管原子在跨越台阶边界时配位数要减少,但由于 fcc(111)表面是密排面,所以原子层间扩散势垒比较小,原子很容易从边缘的任何位置跳到下一层^[7,8].而在 fcc(100)表面上,原子跨越台阶边缘时配位数减少较多,因此原子层间扩散势垒比较大,原子的层间扩散比较困难^[7-9].再者,由于 fcc(111)表面是密排面,kink 和 corner 位的存在对层间扩散势垒影响比较小,层间扩散势垒差别较小.但对于 fcc(100)表面,kink 和 corner 的存在有效地降低了层间扩散势垒,使得原子很容易从这样的位置扩散到下一层.许多理论计算也已经表明了这样的差别^[7-9].因此,在 fcc(111)表面,三维岛的退化将遵循 ASD 机制,而在 fcc(100)表面上,三维岛的退化将遵循 SSD 机制.

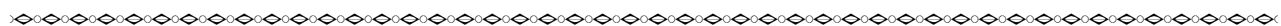
本文中,我们研究了三维纳米结构的稳定性和退化机制.原子的层间传输控制着三维纳米结构的稳定性.我们提出了两种层间传输机制: any-site descent(ASD)机制和 selective-site descent(SSD)机制. ASD 机制是上层原子可以从台阶的任何一个位置扩散到下层,而 SSD 机制则是上层原子只能从一些特殊的位置扩散到下层,如 kink 位或 corner 位.不同的层间传输机制将导致三维纳米结构不同的稳定性和退化特征.如果三维纳米结构在退化的过程中原子的层间传输 ASD 机制占主导地位,那么,在退化过程中三维纳米结构将发生自组织,选择出一个优化的岛的斜率,并且使各层的台阶宽度保持不变.相反,如果三维纳米结构在退化过程中原子的层间传输 SSD 机制占主导地位,也就是原子主要从某些选择的位置跨越边界扩散到下一层,在退化过程中,

岛的斜率将不断增大.通过分析 $fcc(111)$ 和 $fcc(100)$ 表面的结构,我们得出如下结论:在 $fcc(111)$ 金属表面上,三维岛的退化将遵循 ASD 机制,而在 $fcc(100)$ 金属表面上,三维岛的退化将遵循 SSD 机制.我们提出的层间质量传输机制为目前的关于在 $fcc(111)$ 和 $fcc(100)$ 表面上的三维纳米结构的形成,表面形貌演化和稳定性提供了一个微观尺度上的深入理解.

参 考 文 献

[1] Zhang Z Y ,Lagally M G.Science ,1997 276 377
[2] Himpsel F J ,Ortega J E ,Mankey G J *et al.* Adv. Phys. ,1998 47 : 511
[3] Zou J K ,Wendelken J F.Phys. Rev. Lett. ,1997 78 2791 ;
Israeli N ,Kandel D. Phys. Rev. Lett. ,1998 80 3300 ;

Ichimiya A ,Hayashi K ,Williams E D *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2000 84 3662
[4] Chey S J ,Huang L ,Weaver J H. Surf. Sci. ,1998 419 1100
[5] Giesen M ,Jacking-Konert G S ,Ibach H. Phys. Rev. Lett. ,1998 80 : 552
[6] Li M Z ,Wendelken J F ,Liu B G *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2001 86 : 2345
[7] Karimi M ,Tomkowski T ,Vidali G *et al.* Phys. Rev. B ,1995 52 : 5364
[8] Trushin O S ,Kokko K ,Salo P T *et al.* Phys. Rev. B ,1997 56 : 12135
[9] Mehl H ,Biham O ,Fruman I *et al.* Phys. Rev. B ,1999 60 2106
[10] Rosenfeld G ,Servaty R ,Teichert Ch *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1993 , 71 895
[11] Ernst H-J ,Fabre F ,Lapujoulade J. Phys. Rev. Lett. ,1992 69 458



· 物理新闻 ·

细菌的分裂(The Bacteriail Divide)

一个棒状的大肠杆菌一般用一个小时就能复制出它的 DNA ,并将它分裂成为两个第二代的大肠杆菌 ,其中的每一个都载有全部的基因信息.但有一点很重要 ,即母体杆菌的分裂点总是发生在它的中心点附近 ,从而能很好地保持第二代杆菌的生存能力.那么细菌是如何测定出它的中心点 ,并且利用这个中心点作为它的断裂点 ,这长期来一直是一个未解决的谜.

英国哥伦比亚大学的 M. Howard 教授和 Dalhousie 大学的 A. Rutenberg 教授宣称 ,他们在研究大肠杆菌内三类微型蛋白质在细菌体内的流动与相互作用时揭开了上述的谜 ,这三类微型蛋白质分别是 :Min C ,Min D 和 Min E. 几年前生物物理学家就已经知道 ,当细胞分裂时 ,上面提到的三类微型蛋白质是起着极其重要的作用的 ,缺少它们中的任何一种或者它们的细胞体内分布不合适时都会使细胞分裂发生混乱 ,并对分裂过程产生抑制的作用.现在研究者的实验表明 ,这些微型蛋白每分钟都在大肠杆菌的两端间振荡 ,振荡产生的结果是使 Min C 和 Min D 在杆菌的二个端点具有很高的浓度 ,而 Min C 的作用是抑制分裂 ,因此细菌的断裂点就一定是位于 Min C 浓度最低的中点处.接着而来要解答的下一个问题是 :为什么这些微型蛋白质能在杆菌的两端不断地振荡 ,是什么力量在趋动着它们 ? 我们知道一般在气体与液体中冲撞着的分子 ,按照分子扩散的原理 ,它们的浓度分布是倾向于均匀化的 ,这也就是我们经常能在房间的每一个角落闻到放在房间内的鲜花芳香的原因.显然在细菌内部 ,扩散仍然是一个重要的运输机制 ,它的作用是使微型蛋白质在细菌内均匀地分布 ,而不可能形成浓度集中在大肠杆菌的两个端点上.

M. Howard 和 A. Rutenberg 教授提出了一个新的模型来描述微型蛋白质的运动规律 ,他们一方面考虑蛋白质的扩散过程 ,另一方面考虑蛋白质与细胞膜的耦合与松弛作用 ,这两个效应相结合的结果就产生了微型蛋白质在杆菌内部的振荡斑图 ,它的作用类似于在自然界中产生复杂斑图的反应扩散模型——图林模型.我们知道利用图林模型曾很好地再现了老虎背上的条纹和昆虫身上的斑点.由此可见 ,在大肠杆菌内部 ,由微型蛋白质振荡引起的自组织行为导致了细菌在中点处的断裂.

(云中客摘自 Physical Review Letters 31 Dec. 2001)