

一种晶体表面水平纳米线生长机理的蒙特卡罗模拟研究*

兰木 向钢[†] 辜刚旭 张析[‡]

(四川大学物理科学与技术学院, 辐射物理与技术教育部重点实验室, 成都 610064)

(2012年4月23日收到; 2012年6月15日收到修改稿)

采用动力学蒙特卡罗方法模拟, 发现在较低过饱和度流体中对称性破缺的简单立方晶体光滑(001)表面上基于晶核的水平纳米线的生长机理. 在此基础上, 进一步研究了各向异性的表面上经向和纬向热粗糙度对纳米线形貌的影响, 分析了纳米线的生长随时间的变化, 并系统讨论了纳米线生长速率与表面经向和纬向热粗糙度、过饱和度、晶面尺寸以及表面扩散作用的依赖关系.

关键词: 蒙特卡罗模拟, 纳米线, 量子线, 生长动力学

PACS: 81.07.Gf, 81.07.Vb, 05.10.Ln, 65.80.-g

1 引言

纳米线因具备独特而有趣的物理性质, 已经引起物理、化学、材料等领域的研究者的广泛关注. 由于其微小尺度和相关量子效应, 纳米线已成为下一代集成度更高、功能更强大的电子和光电器件(如纳米晶体管和纳米太阳能电池^[1-5])的关键组成部分的重要候选材料. 纳米线的实验室可控生长近年来已是纳米科学与技术领域的热门课题, 而关于纳米线的生长机理的理论研究也一直是此领域的重点和难点. 迄今为止, 各种不同的纳米线生长机理, 如气体-固体-固体机理^[6], 气体-液体-固体机理^[7,8]和协同生长机理^[9], 已在实验中发现并在理论上进行了探讨. 此外, 计算机模拟也被用于解释纳米线生长机理, 研究者们已通过蒙特卡罗方法模拟得到了纳米颗粒排列形成纳米颗粒链的过程^[10].

上世纪70年代, Gilmer和Bennema较详细地描述了考虑扩散事件的晶体生长的模拟方法^[11];

随后, 通过引入详细的蒙特卡罗模拟流程, 并考虑简单晶体表面的热粗糙度、过饱和度和扩散距离等因素, 研究者们对晶体的二维和三维生长过程和相关表面形貌进行了模拟研究^[12-14]. 近年来, 一维水平纳米线, 从量子物理效应的角度, 也更多被称为水平量子线, 已引起研究者们关注^[15]. 蒙特卡罗方法对一维纳米线生长的模拟, 尤其是生长条件参数如热粗糙度、过饱和度以及表面扩散作用等与纳米线生长过程的相互关系的研究, 尚付阙如. 有鉴于此, 本文基于动力学蒙特卡罗方法, 以简立方晶体为模型, 通过调控晶体表面经向和纬向热粗糙度等条件参数, 成功模拟生长出水平量子线(或纳米线), 并讨论了不同参数对量子线生长的影响.

2 模型

在本文的讨论中我们选取简立方晶体(001)表面进行模拟, 采用Kossel模型, 只考虑最近邻相互作用. 固相基元只能在固相基元上生长, 排除固

* 国家自然科学基金(批准号: 11004141, 11004142, 11174212)和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: 11-0351)资助的课题.

[†] E-mail: gxiang@scu.edu.cn

[‡] E-mail: xizhang@scu.edu.cn

相分子悬挂、流体相分子吸附和晶体空位, 即遵循 Solid-on-Solid(SOS) 假设^[11,12]. 假设基元在界面上发生吸附和脱附, 先不考虑基元在界面上的扩散, 则吸附和脱附频率可分别表达为

$$k_i^+ = f \times \exp \{[-\alpha_1(1 - i_1) - \alpha_2(1 - i_2)]/4 + \beta/2\}, \quad (1)$$

$$k_i^- = f \times \exp \{[\alpha_1(1 - i_1) + \alpha_2(1 - i_2)]/4 - \beta/2\}, \quad (2)$$

其中, i_1 和 i_2 ($i = 0, 1, 2$) 分别表示晶体表面生长基元在经向和纬向的最邻近配位数. 由于 SOS 假设的限制, 我们不用考虑垂直方向的键合. f 为单位时间的尝试数, 依赖于黏性流体的活化自由能 ΔG_η , 即^[11]

$$f = kT/h \times \exp(-\Delta G_\eta/kT), \quad (3)$$

其中 h 为 Planck 常数, k 为 Boltzmann 常数, T 为温度. 当活化自由能与温度确定时, f 为常量. 为简化分析, 文中均取 $f = 1$. 参数 β 是结晶成核驱动力, 有时称为动力学粗糙系数或过饱和度, 它与溶质化学势 μ_s^f 和固相化学势 μ_s 之差成正比^[12]:

$$\beta = \Delta\mu/kT = (\mu_s^f - \mu_s)/kT. \quad (4)$$

(1), (2) 式中的经向和纬向热粗糙度 α_i 定义为

$$\alpha_i = [2(\Phi_{ss}^i + \Phi_{ff}) - 4\Phi_{sf}^i]/kT, \quad (5)$$

其中 $i = (1, 2)$, 即经向和纬向; 而 Φ_{ss}^i, Φ_{sf}^i 分别表示固体 - 固体, 固体 - 流体基元之间的沿 i 方向的键能或相互作用能. Φ_{ff} 表示流体 - 流体基元间的键能或相互作用能. 当立方晶体的经向和纬向对称性破缺时, 如在沿经向 (或纬向) 外部作用力下晶体产生各向异性应力, 晶体表面经向和纬向将具有不同的热粗糙度, 其物理本质是晶体中经向和纬向上不同的键能导致了不同方向上热粗糙度的差异. 这样

我们即可获得 (1), (2) 式所表达的对称性破缺的简单立方晶体中的 Kossel 模型. 当晶体无对称性破缺时, 即 $\alpha_1 = \alpha_2$, 则吸附和脱附频率的表达式可以简化为 $k_i^\pm = f \times \exp[\mp\alpha(2 - i)/4 \pm \beta/2]$ ^[11,12].

容易看出 (1), (2) 式中的频率满足

$$\frac{k_i^+}{k_i^-} = \exp \{[\alpha_1(i_1 - 1) + \alpha_2(i_2 - 1)]/2 + \beta\}. \quad (6)$$

由此可以得到一个成核驱动力的简单动力学解释: 在一个纠缠座点上 ($i_1 = 1, i_2 = 1$) 有 $k_i^+/k_i^- = \exp(\beta)$, 可以看出其吸附 - 脱附过程是不平衡的, β 表征了 2 维表面上的生长动力^[12]. 容易看出, 在 β 较小时, 即在较低过饱和度下, 此模型描述的生长可以看作近平衡生长. 模拟中我们采用所有座点事件可能发生频率总和 K 的倒数来表示一次事件完成所用时间, 即

$$t = 1/K, \quad (7)$$

其中

$$K = \sum_x \sum_y K_{xy} = \sum_x \sum_y (k_i^+ + k_i^-). \quad (8)$$

3 结果及讨论

基于对称性破缺的简单立方晶体中的 Kossel 模型, 在基底晶面上以 4 层 7×7 的基元为核, 进行晶面的生长模拟, 我们获得了量子线的生长形貌. 假设基底不发生脱附, $\alpha_1 = 16, \alpha_2 = 4, \beta = 0.5$ 时晶面的生长形貌如图 1.

对比两图可以看出在 $\alpha_2 = 4$ 方向上生长进行得很迅速, 在 $\alpha_1 = 16$ 方向上生长很慢以至于很难观察到. 不难推测随着时间增加, 在 $\alpha_2 = 4$ 方向上生长会一直进行下去并达到一定尺度, 我们就可以把生长出来的部分看作量子线 (或纳米带). 不妨设 $\alpha_1 > \alpha_2$

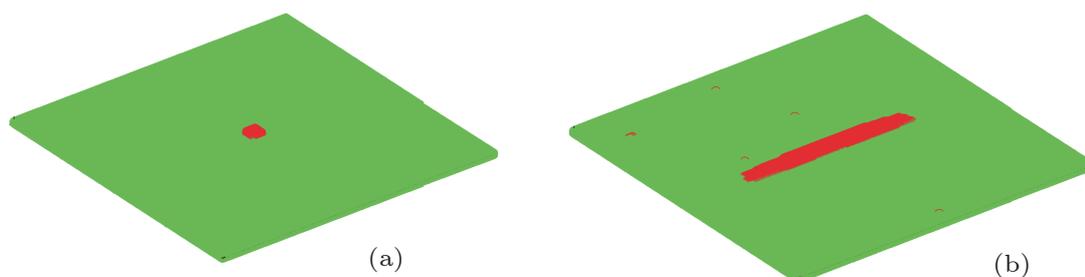


图 1 (a) $t = 0$ 和 (b) $t = 200, \alpha_1 = 16, \alpha_2 = 4, \beta = 0.5$ 的情况下量子线的生长形貌

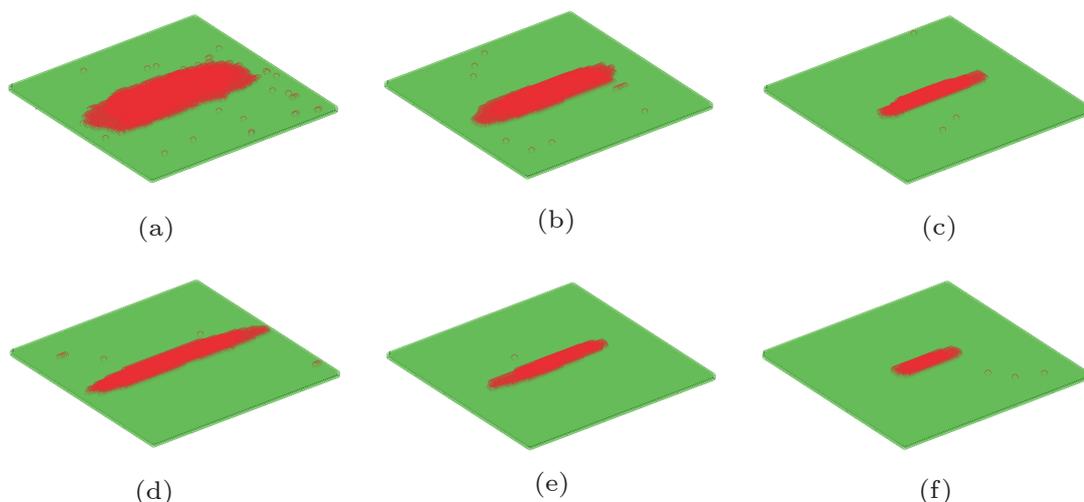


图2 (a)–(c) $\alpha_2 = 4, \beta = 0.5$ 的情况下 α_1 对量子线的生长形貌的影响: (a) $\alpha_1 = 9$, (b) $\alpha_1 = 12$, (c) $\alpha_1 = 15$; (d)–(f) $\alpha_1 = 16, \beta = 0.5$ 的情况下 α_2 对量子线的生长形貌的影响: (d) $\alpha_2 = 2$, (e) $\alpha_2 = 4$, (f) $\alpha_2 = 6$

由图 2 的两组图片分别可以看出 α_1, α_2 越小, 在其对应的方向上的生长就越快, 且当 α_1, α_2 之间的差值足够大时才能保证有较好的量子线形貌, 故取 $10 < \alpha_1 < 24$ 和 $2 < \alpha_2 < 4.5$ 的范围以生长出形貌较好的量子线. 通过设置不同的 α_1, α_2 值, 可以看出模拟生长的量子线总是沿着热粗糙度较小的方向生长. α_1, α_2 值的不同会对晶体生长速率产生很大影响, 不妨假设 $\alpha_1 > \alpha_2, \beta = 0.45$ 时拟合得晶体生长速率与 α_1, α_2 之间的关系如图 3.

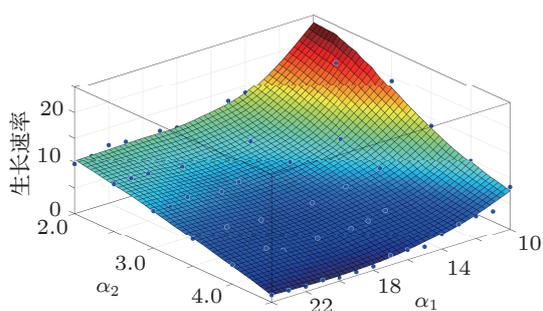


图3 $\beta = 0.45$ 时量子线生长速率与 α_1, α_2 之间的关系

可以看出, 生长速率会随着 α_1, α_2 的增大而减小, 在 α_1, α_2 两值较小的区域内, 生长速率的提升会变得非常迅速, 只要 α_1 和 α_2 的差值足够大, 基元的生长还是会主要沿着热粗糙度较小的水平方向, 而在热粗糙度较大的方向生长缓慢, 更不会在垂直晶面方向有明显生长, 即不会有类似于 $\alpha_1 = \alpha_2$ 时的二维成核生长^[12,13]. $\alpha_1 = 16, \alpha_2 = 4, \beta = 0.5$ 时增加的基元数目与时间的关系如图 4 所示. 当 $t < 150$ 时生长速率近似为常数, 增

加的基元数目与时间保持近似的线性关系; $t > 150$ 时生长速率明显加快. 可以认为在经过一段时间后在热粗糙度较大的方向尺度增大, 即宽度增大, 导致在热粗糙度较小的方向上生长座点 ($i_1 + i_2 > 0$ 的座点) 数目增加, 发生吸附作用的概率增大, 生长速率加快.

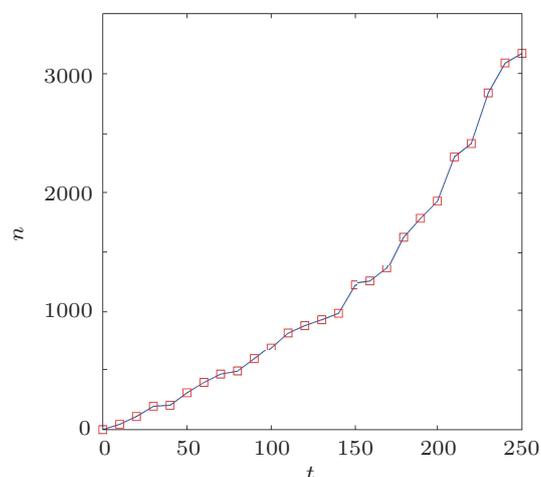


图4 在 200×200 基底上 $\alpha_1 = 16, \alpha_2 = 4, \beta = 0.5$ 的情况下增加的基元数目与时间的关系

当 $\alpha_1 = 16, \alpha_2 = 4, \beta = 0.5$ 时不同基底尺寸下的生长速率如图 5 所示. 从基底边长 $L = 80$ 开始, 生长速率呈下降趋势, 到 $L = 140$ 开始小幅上升至 $L = 180$ 之后又下降. 考虑到模拟结果存在涨落, 可以认为生长速率变化不大, 猜测在一定范围内基底尺寸对生长速率影响不明显.

如前所述, 正是由于 β 的存在导致了吸附 - 脱附的不平衡性, 驱动着晶体生长, 因此 β 也是量

子线生长的重要参数. 如图 6 所示, 当 $\alpha_1 = 18$, $\alpha_2 = 3$ 时 β 越大量子线生长越快, 该结果与晶体二维生长结果类似 [11-13].

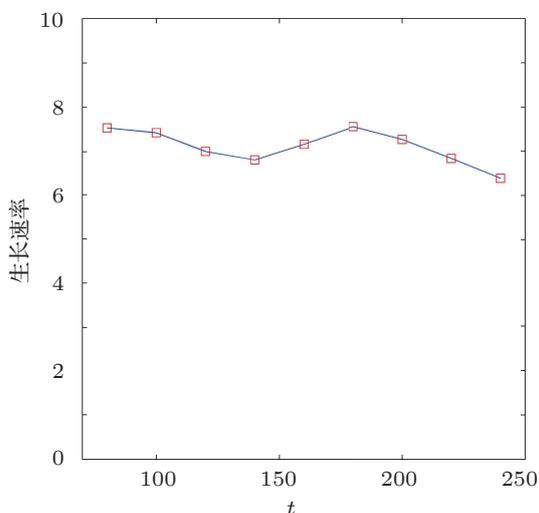


图 5 $\alpha_1 = 16, \alpha_2 = 4, \beta = 0.5$ 时不同基底尺寸下的生长速率

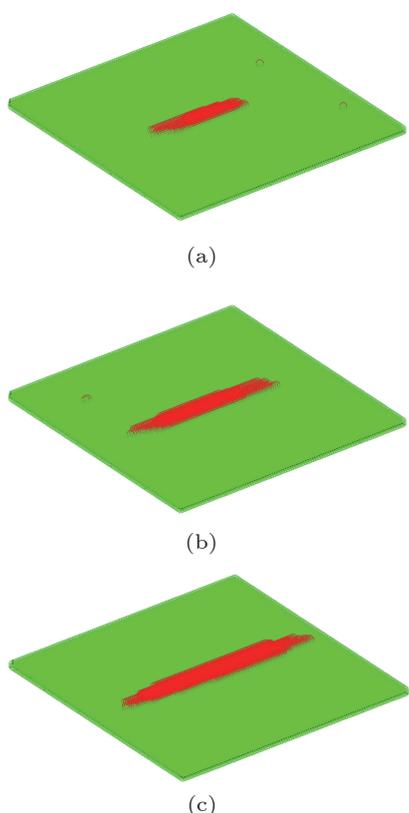


图 6 $\alpha_1 = 18, \alpha_2 = 3$ 的情况下 β 对量子线的生长形貌的影响 (a) $\beta = 0.3$, (b) $\beta = 0.4$, (c) $\beta = 0.5$

当 $\alpha_1 = 18, \alpha_2$ 分别取 3, 4, 5 时量子线生长速率与 β 之间的关系如图 7 所示.

可以看到当 $\alpha_1 = 18, \alpha_2$ 分别取 3, 4, 5 时都存

在一定的 β 值使得生长速率为 0, 但并不意味着 β 取所述值时绝对没有晶体生长或腐蚀, 事实上, 由于存在较大的统计涨落, 这时依然有一定可能会生长出量子线, 也有一定可能晶核会被腐蚀, 生长速率为 0 只是一个统计意义上的 0. 同样的, 当 β 略大于该值时晶核依然有可能被腐蚀, 只是随着 β 的增大, 这种可能越来越小; 当然 β 略小于该值时也可能生长出量子线, 随着 β 的减小, 生长出量子线的概率越来越小.

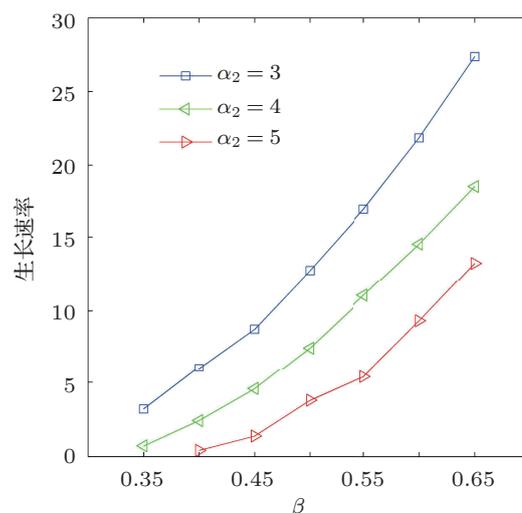


图 7 $\alpha_1 = 18, \alpha_2$ 分别取 3, 4, 5 时量子线生长速率与 β 之间的关系

之后, 我们再考虑基元在平面上的扩散, 加入扩散频率:

$$k_{ij} = f \times (X_s/a)^2 \times \exp[\alpha_1(1 + j_1 - i_1)/4 + \alpha_2(1 + j_2 - i_2)/4 - \beta/2]. \quad (9)$$

当 $\alpha_1 = \alpha_2$ 时, 考虑扩散时的生长速率比不考虑扩散情况时要大, 生长速率随扩散距离 X_s/a 增大而增大, 就整体而言扩散并不影响生长机理的变化 [13]. 但取 $X_s/a = 1$, 当 α_1 和 α_2 差值明显时, 我们所设置的晶核会在扩散作用下有明显的腐蚀, 导致量子线的生长几乎不可能进行. 因此, 晶面上的扩散作用对量子线的生长是非常不利的.

4 结论

我们采用动力学蒙特卡罗模拟, 对对称性破缺的简立方晶体 (001) 表面上经向和纬向不同热粗糙度对量子线 (纳米线) 生长的影响进行研究. 模拟结果显示: 在具有各向异性的表面上, 基于晶核的量子线生长会沿着热粗糙度较小的方向进行, 热粗糙

度较大的方向上生长缓慢,法向几乎没有生长;量子线生长速率会随着热粗糙度减小而加快,当经向和纬向的热粗糙度差距较明显时,量子线的生长形貌较好.过饱和度足够大时,量子线生长才能稳定地进行;生长速率随着过饱和度增大而加快;随着过饱和度减小,量子线晶核腐蚀的概率逐渐增大直至不能生长;虽然生长速率随基底尺寸变化有波动,但考虑到计算机模拟过程中不可避免的存在涨落,可认为在一定范围内,基底尺寸对生长速率影响不明显.扩散距离 $X_s/a = 1$ 时,晶核很快被腐蚀,量子线生长不能进行,所以晶面上的扩散作用对量子线的生长是不利的.需要指出的是,为方便计算,我

们的模型采用了简单立方晶格.模拟结果显示,在对称性破缺以及其他参数适合的情况下,各向异性是在晶体表面生长出一维量子线的最重要因素.这一结论,对其他的晶格仍然是适用的.只要这些晶格也因某些因素,如沿某一方向的外加电场或者磁场或者高压,出现对称性破缺,那么水平量子线的生长就是可能的.因此,我们的模拟结果有益于加深我们对热粗糙度、过饱和度和表面扩散等因素对水平量子线生长的影响机理的理解,并有利于基于平行量子线的异质结与相关纳米器件的可控生长和合成.

-
- [1] Meyer D J, Webb D A, Ward M G, Sellar J D, Zeng P Y 2001 *J. Mater. Sci. Semicond. Process* **4** 529
- [2] Singh R S, Rangari V K, Sanagapalli S, Jayaraman V, Mahendra S, Singh V P 2004 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **82** 315
- [3] Talapin D V, Lee J S, Kovalenko M V, Shevchenko E V 2010 *Chemical Reviews* **110** 389
- [4] Arias A C, MacKenzie J D, McCulloch L, Rivnay J, Salleo A 2010 *Chemical Reviews* **110** 3
- [5] Goldberger J, Hochbaum A I, Fan R, Yang P D 2006 *Nano Lett.* **6** 973
- [6] Persson A I, Larsson M W, Stenström S, Qhlsson B J, Samuelson L, Wallenberg L R 2004 *Nature Material* **3** 677
- [7] Zhang X, Lew K K, Nimmatoori P, Redwing J M, Dickey E C 2007 *Nano Lett.* **7** 3241
- [8] Lai Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8814 (in Chinese) [赖云锋 2010 物理学报 **59** 8814]
- [9] Borgström M T, Immink G, Ketelaars B, Algra R, Bakkers E 2007 *Nature Nanotechnology* **2** 541
- [10] Sinyagin A Y, Belov A, Tang Z, Kotov N A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7500
- [11] Gilmer G H, Bennema P 1972 *Journal of Applied Physics* **43** 1347
- [12] Rak M, Izdebski M, Brozi A 2001 *Computer Physics Communications* **138** 250
- [13] Zhu G, Lu G W, Li Y F, Lan J H, Zhang J, Zheng Q B, Huang Q S, Sun X, Xia H R 2006 *Journal of Synthetic Crystals* **35** 24 (in Chinese) [朱阁, 卢贵武, 李英峰, 蓝建慧, 张军, 郑庆彬, 黄乔松, 孙洵, 夏海瑞 2006 人工晶体学报 **35** 24]
- [14] Lee J W, Hwang N M, Kim D Y 2003 *Journal of Crystal Growth* **250** 538
- [15] Xu S, Ding Y, Wei Y, Fang H, Shen Y, Sood A K, Polla D L, Wang Z L 2009 *Journal of American Chemical Society* **131** 6670

A Monte Carlo simulation study on growth mechanism of horizontal nanowires on crystal surface*

Lan Mu Xiang Gang[†] Gu Gang-Xu Zhang Xi[‡]

(*Department of Physics and Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Ministry of Education,
Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

(Received 23 April 2012; revised manuscript received 15 June 2012)

Abstract

With the kinetic Monte Carlo simulation of smooth (001) surface of symmetry-broken simple cubic crystal in fluid with low supersaturation rate, the mechanism of nanowire growth based on crystal nuclei on the surface is discovered and the morphology of nanowire is obtained. The dependences of nanowire morphology on thermal roughness in the longitudinal and latitudinal direction and growth time on the anisotropic surface of the crystal are further discussed. The relations of nanowire growth rate with thermal roughness, supersaturation rate, surface size and diffusion rate on the surface are then systematically studied.

Keywords: Monte Carlo simulation, nanowire, quantum wire, growth mechanism

PACS: 81.07.Gf, 81.07.Vb, 05.10.Ln, 65.80.-g

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos.11004141, 11004142, 11174212), and the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No.11-0351).

[†] E-mail: gxiang@scu.edu.cn

[‡] E-mail: xizhang@scu.edu.cn