

Cu(111) 三维表面岛对表面原子扩散影响的 分子动力学研究*

唐 鑫 张 超 张庆瑜†

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

(2005 年 1 月 27 日收到, 2005 年 7 月 11 日收到修改稿)

采用嵌入原子方法的原子间相互作用势, 利用分子动力学方法计算了同质外延生长中不同层数的三维 Cu(111) 表面岛上表面原子扩散激活能, 分析了三维表面岛的层数对表面原子交换扩散和跳跃扩散势垒的影响. 研究表明, 二维 Enrlich-Schwoebel (ES) 势垒小于三维 ES 势垒, 且三维 ES 势垒不随表面岛层数的增加而显著变化. 对于侧向表面为 (100) 的表面岛, 表面原子沿 $0\bar{1}\bar{1}$ 方向上的扩散行为随表面岛层数增加而逐渐变化, 在表面岛层数达到 3 层时, 扩散路径上的势垒变化趋于稳定, 表面原子扩散以下坡扩散为主. 对于侧面取向为 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 的表面岛, 当表面岛层数大于 3 层后, 开始呈现上坡扩散的可能.

关键词: 表面原子, 扩散, 分子动力学模拟

PACC: 6855

1. 引 言

表面原子 (adatom) 扩散控制着薄膜生长过程中表面原子的成核、表面岛的生成和粗化等诸多过程, 是当前表面科学领域的一个研究热点^[1,2]. 有关表面原子扩散过程的研究, 特别是各种表面状态下表面原子扩散激活能的确定, 对于理解表面原子的成核动力学过程、了解导致薄膜生长模式改变的物理机制都具有重要的理论价值.

表面岛是薄膜生长中常见的一种表面形貌. 1966 年, Enrlich, Schwoebel 等^[3,4] 在研究单层表面岛上的表面原子扩散行为时发现, 在表面岛的边缘, 表面原子发生层间扩散需要克服一个额外的能量势垒, 即 Enrlich-Schwoebel (ES) 势垒, 现在习惯上称为二维 ES 势垒 (2D-ES). 2002 年, Liu 等^[5] 发现 ES 势垒随表面岛层数的变化而有所改变, 从而提出了三维 ES 势垒 (3D-ES) 的概念. 随后, Lagally 和 Zhang^[2] 提出了一维 ES 势垒 (1D-ES) 的概念, 即表面原子沿单层表面岛边缘扩散时, 在台阶边缘拐角处 (kink) 的扩散激活能. 2003 年, 文献 [6] 利用表面原子在

3D 表面岛侧面上的上坡扩散机制解释了 Al(110) 表面量子点的形成. Zhu 等^[7] 利用密度泛函计算和基于 1+1 模型的 Monte Carlo 模拟进而证明了表面原子上坡扩散的可能性.

本文采用嵌入原子方法 (EAM) 的原子间相互作用势, 对具有 3D 表面岛的 Cu(111) 表面进行了分子动力学弛豫, 计算了同质外延生长中表面原子扩散的 2D-ES 势垒和 3D-ES 势垒以及表面原子在 (100), $(\bar{1}\bar{1}1)$ 侧向表面上上坡扩散路径上的扩散激活能随表面岛层数的变化, 探讨了表面原子在表面岛上坡扩散的可能性.

2. 物理模型与计算方法

原子水平上的计算机模拟是研究表面扩散的重要手段. 目前, 人们普遍采用基于量子力学的从头计算方法和半经验势模拟两种方法. 基于量子力学的从头计算方法由于考虑了电子运动行为的变化, 模拟结果可信度较高^[8,9]. 然而, 这种模拟方法计算复杂、运算量庞大, 特别是在研究复杂表面问题时, 由于受到计算机处理速度的制约, 所采用的计算模

* 国家自然科学基金和中国工程物理研究院基金 (批准号: 10476003) 联合资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qy Zhang@dlut.edu.cn

型与实际问题相去甚远. 基于半经验势的分子动力学模拟方法, 由于可采用的计算模型相对较大, 且计算结果对于定性了解表面扩散机制非常有效, 因而被广泛应用于表面扩散研究中^[10-12].

2.1. EAM 原子间相互作用势

EAM 原子间相互作用势^[13,14]是基于 EAM 构造的一种经验势, 由于在参数拟合过程中采用了晶体的结合能、点阵常数、弹性模量等实际物理参数, 同时考虑了原子核外的电子构型, 因而对固体物性的描述具有较高的精确度, 被广泛应用于固体声子谱、缺陷、合金、杂质、表面吸附以及表面扩散等现象的研究中, 并取得了相当大的成功. 在 EAM 中 N 个原子体系的总能量为

$$E_{\text{total}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (1)$$

式中 r_{ij} 是原子 i 、 j 间的距离, ϕ_{ij} 是两体间的静电排斥势能, $F_i(\rho_i)$ 为原子 i 的嵌入能, 是原子 i 所处位置的电子密度 ρ_i 的函数. 电子密度 ρ_i 是其他所有原子在 i 处的电子密度贡献的线性叠加,

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}), \quad (2)$$

式中 $f_j(r_{ij})$ 是原子 j 在原子 i 位置的电子密度.

2.2. 计算模型

计算模型分为基底和 3D 表面岛两部分, 如图 1 所示. 在分子动力学模拟中计算模型的基底是具有周期性边界条件, 表面取向为 (111) 方向的计算单胞 (如图 1 中 B 部分). 单胞体积为 $4\sqrt{2}a_0 \times 16\sqrt{6}a_0 \times 5\sqrt{3}a_0$ ($a_0 = 0.3615 \text{ nm}$ 为 Cu 点阵常数), 共 3840 个原子组成, 每层 256 个原子, 垂直方向共分 15 层, 以避免基底层数对计算结果的影响. 固定 15 层中最下面 3 个原子层, 近似地模拟表面下无限延伸的基底. A 部分是 3D 表面岛, 3D 表面岛侧面取向分别选择为 (100) 以及 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 方向 (如图中的黑色原子面). 表面岛的另一个侧面采用周期性边界, 表面岛顶面平行于基底表面, 取向为 (111) 方向. 为了讨论层数对表面原子扩散势垒的影响, 岛的层数选择 1—6 层.

2.3. 表面势垒的计算方法

表面原子扩散势垒的计算一般采用分子动力学模拟和静态计算两种方法. 选择的关键在于权衡计

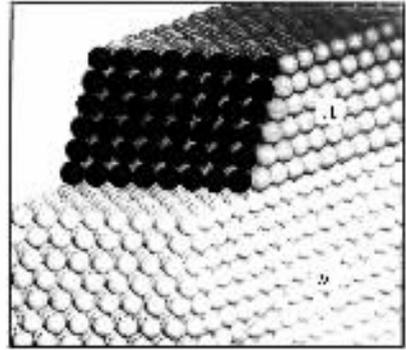


图 1 计算模型示意图. A 是 3D 表面岛, 黑色为岛侧面表层原子; B 是表面取向 (111) 的基底.

算方法所适用的环境. 分子动力学方法是通过分子动力学模拟扩散原子在不同温度下的运动, 统计扩散原子在各种扩散机制下的扩散距离, 进而计算出表面原子的扩散势垒^[15,16]. 静态方法是通过迫使扩散原子沿某一扩散路径运动, 通过系统总能量的变化而计算原子扩散激活能的一种计算方法. 由于比较适用于复杂体系的计算而在表面扩散研究中被广泛使用. 而本文所采用的是一种静态计算与分子动力学弛豫相结合的准静态方法, 类似于文献 [17] 的方法, 即沿着表面原子的扩散路径, 分成若干等份, 并在每个等份点上做垂直于路径的平面, 然后使其表面原子分别在这些平面内做淬火分子动力学弛豫 (即控制弛豫温度, 使其从高温逐渐降低到接近零度, 最后获得稳定位置和能量值). 此外, 为了使表面原子所处的局域环境更接近实际的真实表面, 首先将整个计算单元在 300 K 下弛豫 4 ps, 然后采用淬火分子动力学的方法, 将整个系统降温弛豫到能量最小值, 从而得到该状态的能量值.

3. 结果及讨论

3.1. 3D-ES 势垒随层数的变化

首先, 我们采用准静态方法计算了表面原子在单纯的 Cu(001) 和 Cu(111) 的跳跃扩散势垒, 计算结果分别为 0.46 和 0.027 eV. 这一结果与 Liu 等^[18]报道的 0.38/0.53 和 0.026/0.044 eV, Eremeer 等^[19]报道的 0.49 和 0.03 eV, Karimi 等^[20]报道的 0.48 和 0.028 eV 以及其他学者^[21-24]的计算结果一致, 说明我们所采用的这种准静态计算方法是可靠的. 同时, 我们注意到对于不同的计算方法和不同的经验势, 计

算结果之间存在一定的差异. 而且, 这种差异是有一定规律的, 如我们的结果与 Karimi 等的结果相比, 系统偏低, 但误差小于 10%.

自从 3D-ES 势垒概念提出后, 人们利用不同的计算方法对很多体系的 2D-ES 到 3D-ES 势垒转变进行了比较系统的研究, 但采用准静态方法计算 3D-ES 势垒的报道并不多见. 表 1 是我们计算的 Cu(111) 表面岛的 ES 势垒随表面岛原子层数的变化及与文献 [12] 利用共轭梯度法的计算结果比较. 从表 1 中可以看到, 我们利用准静态方法所计算的 ES

势垒随表面岛原子层数的变化趋势与文献 [12] 的计算结果是类似的. 但需要指出的是, 对于跳跃扩散过程, 我们发现利用准静态方法所得到的 2D-ES 势垒与 3D-ES 势垒的差异不是很明显, 即跳跃扩散的 ES 势垒对表面岛原子层数的变化不是很敏感; 而对于交换扩散过程, 3D-ES 势垒(原子层数 $N \geq 2$) 比 2D-ES 势垒有明显的升高, 特别是对于表面岛侧面取向为 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 的交换扩散过程, 其 2D-ES 势垒仅为 0.06 eV, 而 3D-ES 势垒在 0.27 eV 左右. 这一结果说明, 表面岛原子层数对交换扩散过程影响较大.

表 1 ES 势垒随表面岛层数的变化

扩散途径	扩散类型		表面岛层数					
			1	2	3	4	5	6
$(111) \rightarrow (100)$	交换	本文计算值/eV	0.21	0.33	0.30	0.30	0.32	0.32
		文献 [12] 计算值/eV	0.28	0.38	0.40	0.40	0.40	0.40
	跳跃	本文计算值/eV	0.52	0.52	0.53	0.53	0.54	0.54
		文献 [12] 计算值/eV	0.50	0.56	0.57	0.57	0.57	0.57
$(111) \rightarrow (\bar{1}\bar{1}1)$	交换	本文计算值/eV	0.06	0.27	0.27	0.26	0.28	0.27
		文献 [12] 计算值/eV	0.08	0.29	0.30	0.30	0.30	0.30
	跳跃	本文计算值/eV	0.52	0.54	0.55	0.55	0.56	0.56
		文献 [12] 计算值/eV	0.50	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57

此外, 我们注意到本文的计算结果比文献 [12] 利用共轭梯度法计算的结果系统偏低. 这一差异可能是由于两者之间的原子间相互作用势的不同所导致的. 但需要指出的是, 对于表面岛侧面取向为 (100) 的交换扩散过程, 本文的计算结果比文献 [12] 的结果偏低约 0.1 eV, 即相差约 30%. 这说明除了原子间相互作用势的差异之外, 还有所采用的计算方法不同而导致的差异. 我们认为, 交换扩散过程涉及两个原子的相对运动, 原子扩散路径选择的不确定性比较大, 由于准静态方法使用了扩散原子的局域弛豫, 所以能够更准确地获得体系的能量最小值. 同时, 我们也注意到准静态方法由于是通过分子动力学弛豫方法确定体系能量的最小值, 所确定的体系最低能量存在一定的不确定性, 误差一般在 0.01—0.03 eV 之间.

通过对表面岛 ES 势垒随原子层数变化的计算, 我们可以看到, 无论是表面岛的侧面取向是 (100) 还是 $(\bar{1}\bar{1}1)$, 表面原子从表面岛顶面向下扩散以交换扩散过程为主, 特别是对于侧面取向为 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 的表面岛, 其 2D-ES 势垒仅为 (111) 面上扩散

势垒的 2 倍. 说明对于单层的表面岛而言, 其 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 边界对于表面岛上的表面原子扩散几乎没有阻止作用. 换言之, 单层表面岛上的原子非常容易在 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 边界发生层间扩散, 从而实现层状生长.

3.2. 表面原子在 (100) 侧面上的扩散

为了进一步了解表面岛对表面原子扩散的影响, 我们计算了表面原子在表面岛侧面上的扩散势垒随表面岛层数的变化. 图 2 是表面原子在表面岛侧面取向为 (100) 的表面上扩散的计算模型. 我们选择的扩散方向为 $0\bar{1}\bar{1}$, 具体的扩散路径为 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$, 如图 2(a) 所示. 此外, 我们还计算了表面原子沿表面岛下沿边缘的跳跃扩散势垒随表面岛层数的变化.

图 3 为表面原子在 (100) 侧面的扩散随表面岛原子层数的变化, 表面原子在扩散路径上的各点能量均以 b 处的系统能量为零点, 横坐标是以表面原子的扩散势阱间距为单位的相对坐标. 图 3 中曲线上的 a, b, c, d, e, f 点分别对应路径上的几个重要能量极值点. 此外, 由于交换扩散的 ES 势垒比跳跃

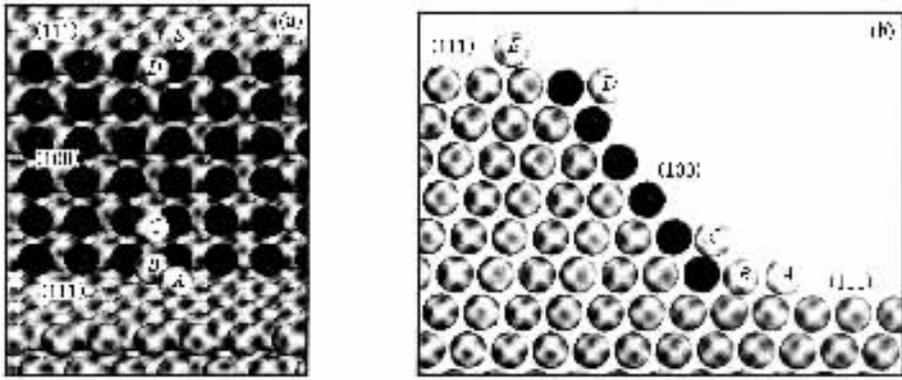


图2 表面原子在(100)侧面上的扩散模型 (a)正视图 (b)侧视图. 黑色为3D岛侧面表层原子, 浅灰色为表面扩散原子, 扩散沿 $0\bar{1}\bar{1}$ 方向, 即 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$ 路径

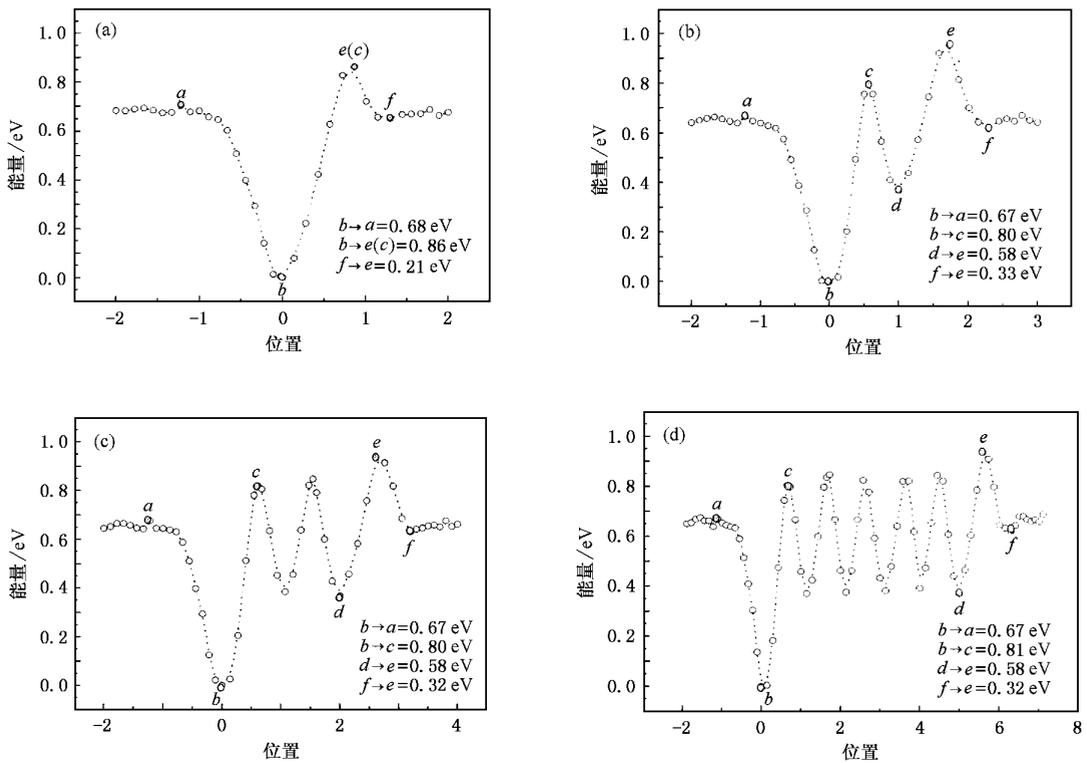


图3 表面原子在(100)侧面的扩散随表面岛原子层数的变化 (a)1层 (b)2层 (c)3层 (d)6层

扩散的ES势垒低得多,因此这里给出的是ES势垒的交换扩散路径,而其他位置均为跳跃扩散.由图3可知,表面岛下沿边缘处为一能量势阱,势阱左侧的势垒高度为 0.67 eV ,且不随表面岛原子层数的增加而变化;对于单层表面岛,势阱右侧的势垒高度为 0.85 eV ,随着表面岛原子层数的增加逐渐减低至 0.80 eV 左右.这一结果说明,表面岛层数的变化对

于表面原子在表面岛下沿边缘处沿 $0\bar{1}\bar{1}$ 方向的扩散行为影响不大.同时,关于表面原子沿表面岛下沿边缘的扩散势垒计算表明,单层表面岛的扩散势垒为 0.24 eV ,多层表面岛的扩散势垒为 0.2 eV .说明表面岛层数对表面原子沿表面岛下沿边缘扩散的影响与对沿 $0\bar{1}\bar{1}$ 方向扩散的影响相似.由于表面原子沿表面岛下沿边缘的扩散势垒比对沿 $0\bar{1}\bar{1}$ 方

向的扩散势垒低得多,同时从 $D \rightarrow E$ 的扩散势垒(0.58 eV)比 $E \rightarrow D$ 的 ES 势垒高,所以,对于侧向取向为(100)的表面岛而言,表面原子发生上坡扩散的可能性很小。

从图 3 中还可以看出,表面原子在(100)侧面上的扩散行为在表面岛层数为 3 层时就基本与表面原子在纯(100)表面的扩散相类似,其扩散激活能介于 0.43—0.49 eV 之间,如表 2 所示。同时,我们注意到表面原子在(100)侧面上扩散势垒的最小值均出现在表面岛下沿附近,且低于纯(100)表面的扩散势垒,而扩散势垒的最大值均出现在表面岛上沿附近,并高于纯(100)表面的扩散势垒。这说明,处于表面岛(100)侧面上的原子有向下扩散的倾向。综上所述,我们认为对于侧面为(100)的 3D Cu 表面岛而言,下坡扩散机制支配着表面原子在表面岛上的扩散行为。另外,我们发现一个十分有趣的现象:单层表面岛角内侧的向上跳跃扩散势垒(1.17 eV)远大于交换扩散势垒(0.85 eV),而当表面岛增加到 2 层以后,向上跳跃扩散势垒(0.80 eV 左右)略小于交换扩散势垒(0.86 eV)。这说明当表面岛达到 2 层以后,对于角内侧表面原子向上扩散行为而言,交换扩散和跳跃扩散是等价的。

表 2 表面原子在(100)侧面的扩散势垒随表面岛原子层数的变化

原子层数 N	1	2	3	4	5	6
最小势垒/eV	—	0.43	0.44	0.43	0.43	0.43
最大势垒/eV	—	0.43	0.48	0.49	0.49	0.49

3.3. 表面原子在 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 侧面上的扩散

图 4 是表面原子在表面岛侧面取向为 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 的表面上扩散的计算模型。具体的扩散路径为 $A \rightarrow B$

$\rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$,如图 4(a)所示。图 5 是表面原子在 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 侧面的扩散随表面岛原子层数的变化,图中除 ES 势垒是交换扩散路径外,其余位置均是跳跃扩散。从图 5 中可以看出,单层表面岛的扩散行为与侧面为(100)的表面岛情形相似,只是 B 位置的势阱比较浅(0.67 eV),但表面原子沿表面岛边缘的扩散势垒为 0.3 eV,比侧面为(100)的表面岛高。同时,由于和表面岛分离的扩散势垒(左侧)与表面原子向上扩散交换势垒(右侧)相差不大,所以表面原子存在向上扩散的可能。但当表面岛层数增加到 2 层时,与侧面取向为(100)的表面岛完全不同,在 C 位置不存在势能的极小值,即表面原子不能停留在 C 位置。这意味着从表面岛上跳跃(或交换)下来的表面原子将直接到达 B 位置,而处于 B 位置的表面原子将很难实现向上扩散,因为其向上交换扩散势垒为 0.95 eV,而向上跳跃扩散势垒高达 1.21 eV。

从图 5(c)和(d)中可以看到,当表面岛的原子层数达到 3 层以上后,表面岛侧面逐渐呈现出(111)面的特征,并随着原子层数的增加而接近完整(111)表面,所以此时表面原子在表面岛侧面的扩散行为与在完整(111)表面上的扩散是类似的。由于表面岛侧面与表面岛顶面的对称性,表面原子从侧面向顶面的向上扩散与从顶面向下扩散没有明显的差异,所以此时存在表面原子上坡扩散的可能。这一结果与表面原子在侧面取向为(100)的表面岛上只存在下坡扩散是完全不同的。以上结果说明,在薄膜生长过程中一旦出现以 $\{111\}$ 晶面族构成的表面岛,表面原子在各个晶面上和晶面间的扩散行为是类似的,而表面原子在不同晶面上扩散行为的差异取决于表面岛的尺度不同。换言之,表面岛生长过

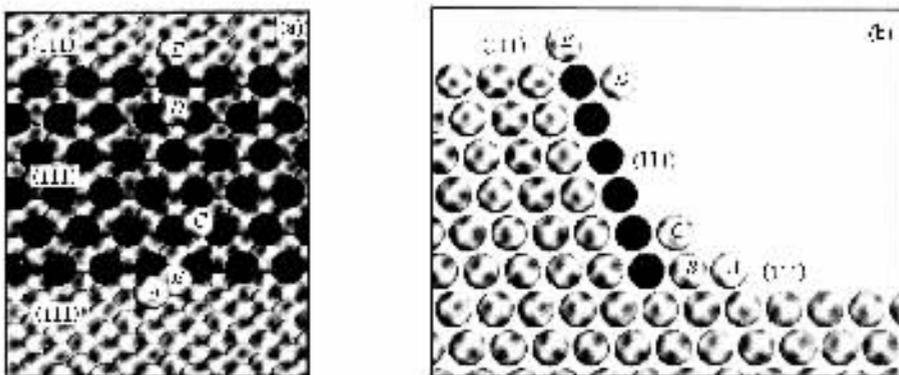


图 4 表面原子在 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 侧面上的扩散模型 (a)正视图 (b)侧视图。黑色为 3D 岛侧面表层原子,浅灰色为表面扩散原子,扩散沿着 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$ 路径

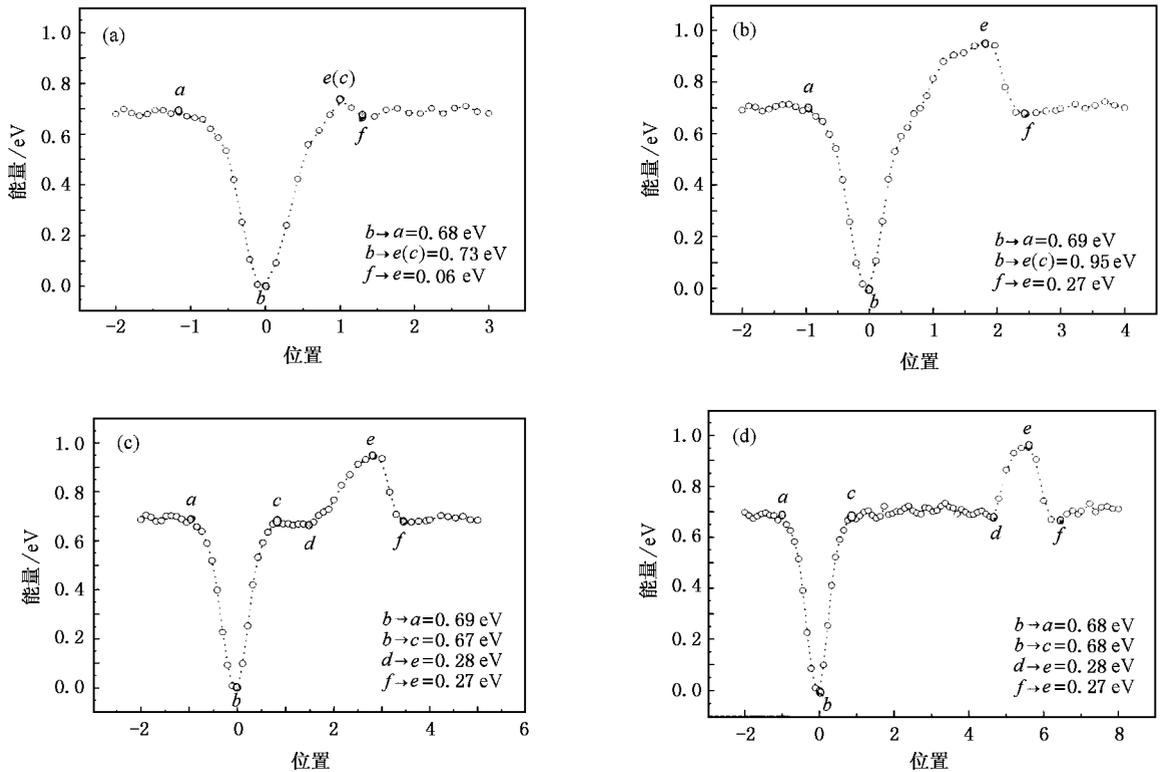


图5 表面原子在(111)侧面的扩散随表面岛原子层数的变化 (a)1层 (b)2层 (c)3层 (d)6层

程中的随机涨落决定着表面岛生长的竞争能力. 在薄膜生长的成核阶段, 由于表面岛的尺寸比较小, 所以这种随机涨落所导致的差异更为明显.

4. 结 论

1) 2D-ES 势垒小于 3D-ES 势垒, 且 3D-ES 势垒不随表面岛层数的增加而发生显著变化, 表面原子从表面岛顶面向下扩散以交换扩散过程为主.

2) 对于侧向表面为(100)的表面岛, 表面原子沿 $0\bar{1}\bar{1}$ 方向上的扩散行为, 随表面岛层数的增加而逐渐变化, 在表面岛层数达到 3 层时, 扩散路径上的势垒变化趋于稳定, 下坡扩散机制支配着表面原子在表面岛上的扩散行为.

3) 对于侧向表面为(111)的表面岛, 当表面岛层数大于 3 层后, 表面岛侧面逐渐呈现出(111)面的特征, 并随着原子层数的增加而接近完整的(111)表面, 存在上坡扩散的可能性.

- [1] Zhang Z Y , Lagally M G 1997 *Science* **276** 377
- [2] Lagally M G , Zhang Z Y 2002 *Nature* **417** 907
- [3] Enrllich G , Hudda F G 1966 *J. Chem. Phys.* **44** 1039
- [4] Schwoebel R L , Shipsey E J 1966 *J. Appl. Phys.* **37** 3682
- [5] Liu S J , Huang H C , Woo C H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3295
- [6] de Mongeot F B , Zhu W G , Molle A *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 016102
- [7] Zhu W G , de Mongeot F B , Valusa U *et al* 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 106102

- [10] Mishin Y , Farkas D , Mehl M *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 3393
- [11] Huang H C 2002 *J. Computer-aided Mater. Des.* **9** 75
- [12] Wang J , Huang H C , Timothy S C 2004 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **12** 1209
- [13] Daw M S , Baskes M I 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285
- [14] Daw M S , Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [15] Xiang S , Zhuang J , Liu L 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 678 (in Chinese) [向 嵩、庄 军、刘 磊 1998 物理学报 **47** 678]
- [16] Zhuang J , Liu L 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2418 (in Chinese) [庄 军、刘 磊 1997 物理学报 **46** 2418]
- [17] Liu S J , Wang E G , Woo C H *et al* 2001 *J. Computer-aided*



- Mater. Des.* **7** 195
- [18] Liu C L , Cohen J M , Adams J B *et al* 1991 *Surf. Sci.* **253** 334
- [19] Eremeer S V , Lipnitskii A G , Potekaev A I *et al* 1997 *Phys. Low-Dim. Struct.* **3/4** 127
- [20] Karimi M , Tomkowski T , Idali G *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **52** 5364
- [21] Kallinteris G C , Evangelakis G A 1996 *Surf. Sci.* **369** 185
- [22] Boisvert G , Lewis L J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 7643
- [23] Lee C , arkema G T , Breeman M *et al* 1994 *Surf. Sci. Lett.* **306** L575
- [24] Zhuang J , Liu L 1999 *Phys. Rev. B* **59** 13278

Study on the influence of three-dimensional Cu(111) islands on the diffusion of adatom by molecular dynamics simulation^{*}

Tang Xin Zhang Chao Zhang Qing-Yu[†]

(State Key Laboratory of Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beams ,
Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China)

(Received 27 January 2005 ; revised manuscript received 11 July 2005)

Abstract

The adatom diffusion barriers on homoepitaxial three-dimensional (3D) Cu(111) islands with different numbers of monolayers have been studied by using molecular dynamics simulation combined with a molecular statics method. The parameter of atomic interaction potentials, which has been introduced in the embedded atom method, was applied in the simulation. The influence of 3D islands with different numbers of monolayers on the hopping diffusion and the exchange diffusion has been discussed in the paper. The results show that the two-dimensional (2D) Enrlich-Schwoebel (ES) barriers are lower than the 3D-ES barriers and the 3D-ES barrier is independent of the atomic layers in 3D islands. For the 3D island with (100) side-facet, the adatom diffusion along $0\bar{1}\bar{1}$ will be affected by the number of monolayers in the 3D island. The adatom diffusion on the 3D islands is dominated by downward diffusion mechanism. For the 3D islands with the $(\bar{1}\bar{1}1)$ side-facet, however, upward diffusion on the 3D islands is possible.

Keywords : adatom , diffusion , molecular dynamics simulation

PACC : 6855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China and the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 10476003).

[†] Corresponding author. E-mail : qzhang@dlut.edu.cn