

金原子在熔融玻璃表面的凝聚特性*

金进生¹⁾ 叶高翔¹⁾ 钱昌吉²⁾ 翟国庆¹⁾ 叶全林¹⁾ 焦正宽¹⁾

¹⁾ 浙江大学物理系, 杭州 310028)

²⁾ 温州大学物理教研组, 温州 325027)

(2000 年 9 月 19 日收到, 2000 年 10 月 15 日收到修改稿)

研究了沉积在熔融玻璃表面的金原子的扩散、凝聚以及结晶行为. 实验结果表明: 金原子在胶状的玻璃表面先形成具有特征结构的网状薄膜, 其中金原子晶粒直径约为 20 nm, 然后网孔逐渐增大直至薄膜破裂, 金原子凝聚成准圆形的团簇, 其饱和直径约为 1.2 μm , 扩散系数为 10^{-7} — 10^{-8} cm^2/s 数量级, 通过快速且准无规地扩散, 准圆形团簇最终凝聚成直径约为 50 μm 的大型分枝状凝聚体.

关键词: 薄膜, 凝聚, 扩散

PACC: 7360D, 7390

1 引 言

金属原子及其团簇在固体表面的无规扩散行为往往会导致分枝状凝聚体的形成. 实验结果表明: 团簇中的原子数目 S 与其扩散系数 D 之间满足标度关系^[1]

$$D \propto S^{-\gamma}. \quad (1)$$

对外延系统而言, 指数 $\gamma \approx 10$; 但对非外延系统, γ 值较小, 普遍认为 $\gamma < 1$ ^[1]. 因此, 在非外延系统中, 较大原子团簇的扩散行为也可能十分明显. 最近, 金属原子在液体表面的扩散和凝聚规律引起了人们的关注^[2-4]. 已有的实验结果表明: 在液体基底表面, 常温下的银原子团簇具有团簇尺寸大, 扩散速度快, 并且同时具有线扩散和无规转动等特点, 其凝聚现象具有许多独特的规律.

在一定的条件下, 团簇数密度 N 随时间 t 的变化可表示为^[4,5]

$$N = N_0 \exp(-t/\tau), \quad (2)$$

其中 N_0 为 $t=0$ 时的团簇数密度, τ 为团簇在凝聚前的平均寿命. 对于沉积在固体表面的原子而言, 其 τ 值仅为几秒钟, 而在液面上的金属团簇的 τ 值可达几个小时^[4]. 因此, 实时观察和研究团簇在液体表面的扩散凝聚规律成为可能. 然而, 在液面成膜这

一新的领域中, 还有许多尚未解决的问题. 例如凝聚体以及薄膜微结构的稳定性问题是广为关注的难题之一, 它不仅是液面成膜机理以及各种物理特性研究的基础, 而且也是此类新型薄膜应用性研究的关键.

本文采用真空蒸发方法, 将金原子沉积在处于熔融状态的玻璃表面, 从而研究其凝聚规律. 实验结果表明: 在胶状的熔融玻璃表面, 被均匀沉积的金原子层先破裂成网状结构的薄膜, 然后薄膜逐渐破裂, 金原子凝聚成准圆形团簇, 最后, 通过无规扩散和凝聚, 准圆形团簇凝聚成具有分枝结构的分形凝聚体.

2 实验方法

样品用真空蒸发方法制备而成. 先用约 0.5 kg/cm^2 的压力将质量为 0.5—1.0 g 的低熔点玻璃粉压成直径约为 10 nm、厚度约为 1 mm 的小圆块, 并将其置于一载玻片之上. 玻璃粉的熔点为 480°C, 此值远低于载玻片的熔点. 载玻片被放置在距蒸发灯丝(钨丝)200 mm 之下的电炉表面. 薄膜的名义厚度以及沉积速率用轮廓仪(α -step 200 profilemeter, TENCOR)测量. 制备样品时, 先将真空室气压抽至 1.0×10^{-3} Pa, 然后将电炉升温至 $500 \pm 10^\circ\text{C}$. 此时玻璃粉块已被融化在仍处于固体状态的载玻片

*国家自然科学基金(批准号: 19874016)及浙江省青年人才基金(批准号: 1997-RC9603)资助的课题.

之上.在实验中不能精确测得熔融玻璃的蒸汽压.但从实验结果看,熔融玻璃的有关特性(如总重量、熔点温度等)在沉积过程中并无明显变化.这说明熔融玻璃在样品的制备过程中蒸发量非常少,基本满足本文的实验要求.然后在这熔融的玻璃基底表面沉积纯度为 99.9% 的金原子.沉积结束后,将电炉温度保持时间间隔 Δt ,即让沉积原子在熔融玻璃表面扩散和凝聚时间 Δt ,然后关闭电炉电源,让其自然冷却.待炉温降至 100℃ 以下,将样品从真空室中取出,并用光学显微镜和摄像系统对样品的表面形貌进行拍照.用 X 射线衍射仪对样品进行晶相分析.

3 实验结果与分析

图 1 为沉积在熔融玻璃表面的金原子从均匀原子层到分枝状凝聚体的演变过程.由图 1 可知,由于凝聚时间 Δt 不同,4 个样品的表面形貌呈现出明显的三阶段过程:(1)被均匀沉积到基底表面的金原子层首先破裂而形成具有网状结构的薄膜(图 1(a)和(b));(2)然后网孔逐渐增大直到薄膜完全破裂,金原子凝聚成准圆形团簇(图 1(c));(3)由于和熔融玻璃表面分子的相互碰撞^[3],准圆形团簇在基底表面作无规扩散运动.当团簇与团簇相遇时,它们并不合并成更大的圆形团簇,而是相互连接在一起,最后它们凝聚成具有分枝结构的凝聚体(图 1(d)).这一过程与银原子团簇在硅油表面的凝聚行为十分相似^[3].

仔细观察发现:金原子层的破裂与熔融玻璃表面的非均匀结构(见图 1 基底背景中的深颜色颗粒物)有关,因为图 1 中每一网孔内均存在此类颗粒物.实验发现:假如在大气中将同种玻璃粉熔化,则观察不到此类颗粒物.因此,颗粒物的形成与真空制备有关.作者相信:这种非均匀颗粒物是真空缺氧所致.

根据上述实验现象及分析,分枝状凝聚体是由准圆形团簇组成的.如果这一推论正确,则分枝的宽度 d 应该等于准圆形团簇的直径 φ .在不同的沉积速率 $f(=0.065\text{--}3\text{ nm/s})$ 和沉积厚度 $h(=5\text{--}84\text{ nm})$ 情况下,本文的测量结果均表明: d 和 φ 值没有明显区别,说明以上对凝聚过程的描述符合实际情况.

从形貌上看,图 1(d)中的分枝状凝聚体与固体表面上由受限扩散凝聚(DLA)^[6]以及团簇-团簇

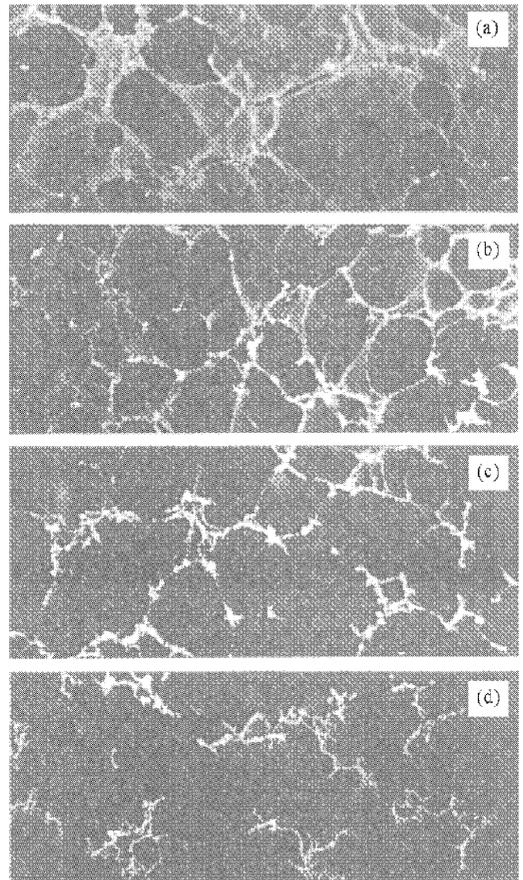


图 1 熔融玻璃表面的金薄膜表面形貌(白色部分)随凝聚时间 Δt 的演化过程.沉积速率 $f=0.35\text{ nm/s}$,薄膜名义厚度 $h=42\text{ nm}$,照片面积为 $250\text{ }\mu\text{m}\times 105\text{ }\mu\text{m}$.(a)为 $\Delta t=0\text{ s}$ (b)为 $\Delta t=60\text{ s}$ (c)为 $\Delta t=180\text{ s}$ (d)为 $\Delta t=240\text{ s}$

凝聚(CCA)^[7]所形成的凝聚体极为相似.不过,图 1 中凝聚体的回转半径约为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 数量级,分枝宽度约为 $1.2\text{ }\mu\text{m}$,这些特征与硅油表面的银原子凝聚体的参数接近,但与固体表面原子凝聚体的情况大相径庭^[1,8,9].

采用盒维数方法^[10],测得了图 1(d)中分枝状凝聚体的分形维数.在一个多数量级的变化范围内,覆盖熔融玻璃表面金原子凝聚体的方盒数目 $S(L)$ 与方盒边长的倒数 $1/L$ 具有明显的标度关系,即 $S(L)\propto 1/L^{D(H)}$,其中分形维数为 $D(H)=1.38\pm 0.02$,如图 2 所示.对其他样品的测量结果表明:此类凝聚体的分形维数一般均在 1.30 至 1.50 之间.这些数据与 CCA 模型的结果以及硅油表面银原子凝聚体的分形维数范围一致^[5,7].应该指出:由于受到基底表面非均匀颗粒物的影响,图 1 中的准圆形团簇的原始分布和扩散行为应与 CCA 模型所描述

的均匀分布和无规扩散情况有所不同.但是由于图 1(d)中的凝聚体一般均在较小的区域中形成,而在这些较小的区域中,团簇的扩散是近似各向同性的.因此,图 2 中的结果一方面反映了基底的局域各向同性特征,另一方面,也说明了分形维数对此类分枝状凝聚体的描述具有一定的局限性.

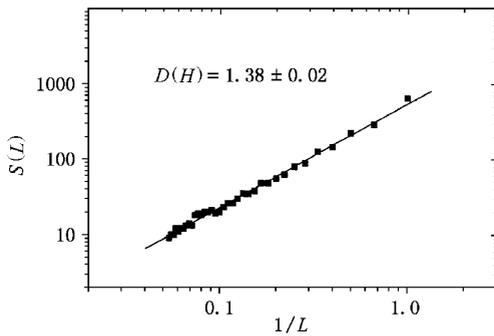


图 2 图 1(d)中分枝状凝聚体的分形维数 $D(H)$ (图中直线斜率)

为了进一步证实上述分枝状凝聚体的形成过程,将凝聚时间 $\Delta t = 0$ 的样品(见图 1(a))重新放入真空室,并将其加热至 $500 \pm 10^\circ\text{C}$,然后保温 10 min,即让该样品的凝聚时间从 $\Delta t = 0$ 变为 $\Delta t = 600$ s,冷却后取出样品.此时样品的形貌如图 3 所示,它与图 1(d)中的情况相似.这表明:本来具有网状结构的金薄膜(图 1(a)),经过适当的凝聚时间,便形成了分枝状结构.这一实验事实充分说明了图 1(d)与图 3 中的分枝状结构完全是在凝聚过程 Δt 内形成的,而冷却过程对这一标度范围内的样品微结构没有明显的影响.

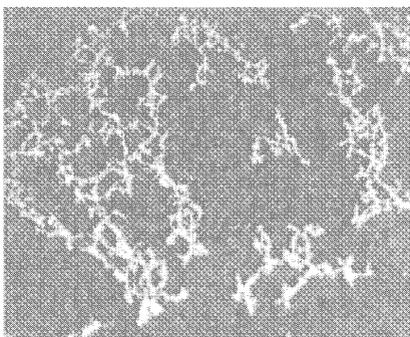


图 3 薄膜样品图 1(a)经过 500°C 保温 $\Delta t = 600$ s 后的表面形貌图.照片面积为 $160 \mu\text{m} \times 135 \mu\text{m}$

随着薄膜厚度 h 的增加,凝聚体形貌的变化如

图 4 所示.我们发现:当沉积速率 $f = 0.35 \text{ nm/s}$ 时,凝聚体的分枝密度随着名义膜厚 h 的增加而增加,但分枝宽度 d 随着 h 的增加没有明显的变化,说明沉积在熔融玻璃表面的金原子具有相当大的扩散系数.另一方面,根据传统的成核理论^[11],分枝宽度 d 与沉积速率 f 之间应满足关系 $d \propto f^{-\chi}$,且指数 χ 应是一个接近 0.5 的数值.而 DDA 模型则认为^[11]: $\chi \gg 0.5$.对硅油表面银原子凝聚体的测量显示, $\chi = 0.69 \pm 0.05$ ^[3].图 5 中的结果表明:在沉积速率 $f = 0.06 - 3.0 \text{ nm/s}$ 范围内,对于沉积在熔融玻璃表面的金原子团簇, $\chi \rightarrow 0$,即分枝宽度几乎与沉积速率无关.这一结果说明准圆形团簇的直径有一饱和值 d_0 .迄今为止,有关团簇饱和直径的研究尚未见报道.

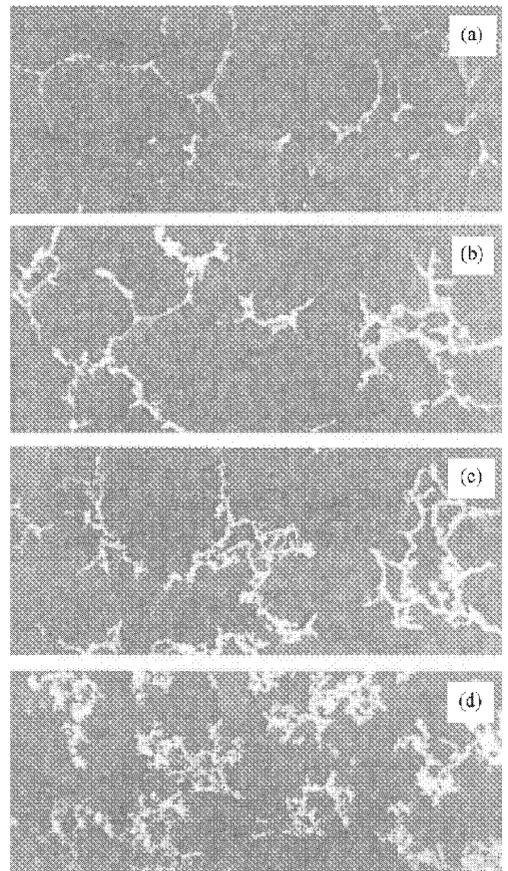


图 4 熔融玻璃表面的金原子凝聚体形貌随薄膜厚度的演化过程 ($f = 0.35 \text{ nm/s}$, $\Delta t = 240 \text{ s}$). (a) 为 $h = 11 \text{ nm}$ (b) 为 $h = 21 \text{ nm}$ (c) 为 $h = 63 \text{ nm}$ (d) 为 $h = 84 \text{ nm}$

在图 1(d)中,金原子团簇的面积覆盖率(白色部分)约为 5%—10%,薄膜名义厚度为 42 nm ,准圆形团簇的饱和直径为 $d_0 \approx 1.2 \mu\text{m}$ (见图 4 和图 5),

假设准圆形团簇呈圆盘状结构^[3],根据上述参数便可求得每个具有饱和直径 d_0 的准圆形团簇内所包含的金原子数为 $10^{10}—10^{11}$.

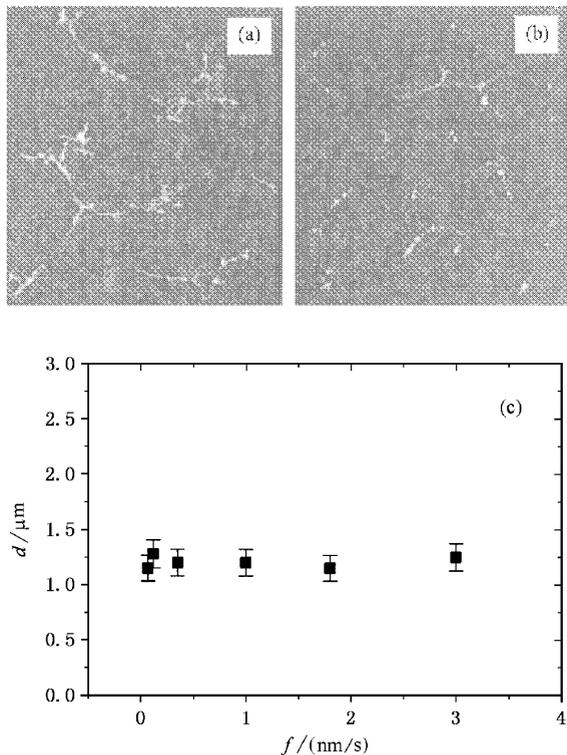


图5 熔融玻璃表面的金原子凝聚体形貌与沉积速率 f 的关系。照片面积为 $120\ \mu\text{m} \times 135\ \mu\text{m}$ 。(a) 为 $f = 0.12\ \text{nm/s}$, $h = 14\ \text{nm}$; (b) 为 $f = 0.065\ \text{nm/s}$, $h = 8\ \text{nm}$ (c) 为分枝宽度 d 与沉积速率 f 的关系, $h = 42\ \text{nm}$, $\Delta t = 240\ \text{s}$

从图1中可以看出,和硅油表面的银原子团簇相比,熔融玻璃表面的准圆形金原子团簇的平均寿命 τ 值相当短,其上限约在 $2 \times 10^2\ \text{s}$ 数量级。又由于我们的样品制备是在高温情况下进行的,因此实时原位观察团簇的扩散行为十分困难,扩散系数 D 的精确值不能直接测量。但从图1中可对 D 值的数量级作一估算。图1中分枝状凝聚体的回转半径约为 $50\ \mu\text{m}$,准圆形团簇约在 $2 \times 10^2\ \text{s}$ 时间内扩散到面积约为 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ 的区域。因此其扩散系数的数量级约为 $D \approx 10^{-7}—10^{-8}\ \text{cm}^2/\text{s}$ 。对于一个包含 $10^{10}—10^{11}$ 颗原子的巨大团簇而言,此扩散系数是一个相当大的数值^[3,8,9],这一结果与由图4所得结论相一致。

事实上,根据布朗运动理论^[12,13],扩散系数 $D = kTF^{-1}$,其中 k 为玻耳兹曼常数, T 为基底温度, F 为团簇与基底之间的磨擦系数。由此可见, D 正比于温度 T 。在本文的实验中, $T \approx 780\ \text{K}$ (即 $500 \pm$

10°C),它比一般用于研究此类问题的系统温度高很多^[3,8,9]。因此,较高的基底温度是导致较大团簇能在熔融玻璃表面快速扩散的原因。

图6为样品的X射线衍射图谱。由图谱可以看出,在其他沉积条件相同的情况下,沉积在一般载玻片(固体)和熔融玻璃表面的金薄膜均呈现多晶体结构,这与液体基底表面银薄膜的情况相似^[14]。对衍射峰形状的数值分析表明:载玻片表面金薄膜的晶粒较大,其值约为 $d_{\text{crystal}} = 45 \pm 5\ \text{nm}$;熔融玻璃表面金薄膜的晶粒较小,其值与凝聚时间 Δt 有关:当 $\Delta t = 0\ \text{s}$ 时, $d_{\text{crystal}} = 20 \pm 5\ \text{nm}$;当 $\Delta t = 360\ \text{s}$ 时, $d_{\text{crystal}} = 33 \pm 5\ \text{nm}$ 。由此可得结论:尽管在无定形的熔融玻璃表面生长薄膜不存在晶格失配势能,但从总体上讲,胶体表面不利于晶粒的生长。这对于生长纳米薄膜十分有利。

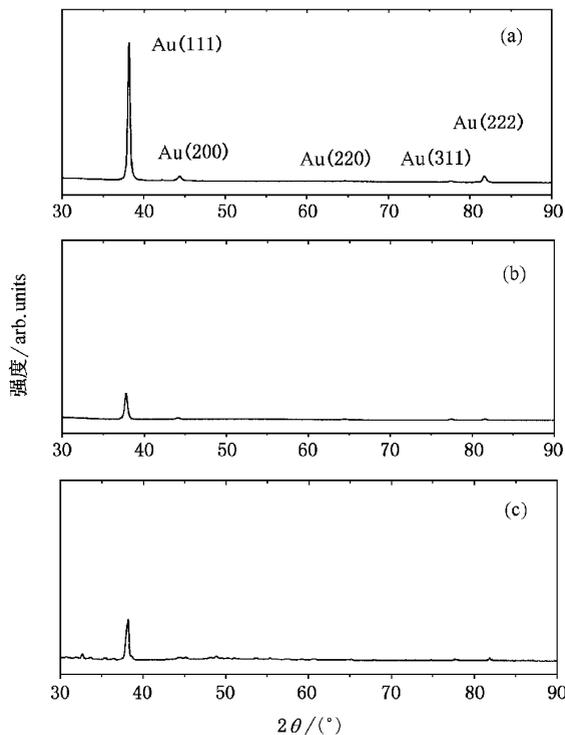


图6 样品的X射线衍射图谱 $f = 0.35\ \text{nm/s}$, $h = 42\ \text{nm}$ 。(a) 的基底为载玻片, $\Delta t = 0\ \text{s}$ (b) 的基底为熔融玻璃, $\Delta t = 0\ \text{s}$ (c) 的基底为熔融玻璃, $\Delta t = 360\ \text{s}$

4 结 论

本文采用真空蒸发方法,将金原子沉积在熔融玻璃表面,并研究了其凝聚机理,所得主要结论如下:

1. 金原子在熔融玻璃表面的凝聚过程具有明

显的三个阶段. 由于凝聚而形成的金原子准圆形团簇具有饱和直径 $d_0 \approx 1.2 \mu\text{m}$, 每颗团簇中所含原子数目约在 10^{10} — 10^{11} 数量级, 其扩散系数约为 $D \approx 10^{-7}$ — $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. 最终形成的分枝状凝聚体的回转半径约为 $50 \mu\text{m}$.

2. 对 X 射线衍射峰的数值分析表明: 胶状基底的特性不利于晶粒的生长. 这一规律为制备具有纳

米晶粒尺寸的薄膜提供了一种可能性.

3. 本文中所采用的方法能固定在液体或胶体基底表面生成的薄膜微结构. 这对于进一步的基础研究和此类薄膜的大规模应用十分重要.

本文中照片拍摄过程得到了陈怀宁教授的悉心指导, 谨此致谢.

-
- [1] P. Jensen, A. L. Barabasi, H. Larralde, S. Havlin, H. E. Stanley, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 15316.
- [2] B. Yang, M. B. Luo, X. M. Tao, C. M. Feng, G. X. Ye, *Acta Physica Sinica* **48**(1999), 1523 [in Chinese] 杨波、罗孟波、陶向明、冯春木、叶高翔, *物理学报* **48**(1999), 1523.]
- [3] G. X. Ye, Th. Michely, V. Weidenhof, I. Friedrich, M. Wutting, *Phys. Rev. Lett.* **81**(1998), 622.
- [4] G. X. Ye, B. Yang, A. G. Xia, J. S. Jing, M. B. Luo, J. M. Xu, *Acta Physica Sinica* **47**(1998), 1900 [in Chinese] 叶高翔、杨波、夏阿根、金进生、罗孟波、许健民, *物理学报* **47**(1998), 1900.]
- [5] Th. Michely, G. X. Ye, V. Weidenhof, M. Wutting, *Surface Science* **A32**(1999), 228.
- [6] T. A. Witten, Jr., L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **47**(1981), 1400.
- [7] P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.* **51**(1983), 1119; M. Kolb, R. Botet, R. Jullien, *Phys. Rev. Lett.* **51**(1983), 1123.
- [8] J. M. Wen, S. L. Chang, J. W. Burnett, J. W. Evans, P. A. Thiel, *Phys. Rev. Lett.* **73**(1994), 2591.
- [9] H. Röder, E. Hahn, H. Brune, J. P. Bucher, K. Kern, *Nature*, **366**(1993), 141.
- [10] A. Bunde, S. Havlin (eds.), *Fractals in Science* (Springer, Berlin, 1994).
- [11] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbücken, *Rep. Prog. Phys.* **47**(1984), 399.
- [12] I. N. Levine, *Physical Chemistry* (McGraw Hill, New York, 1988).
- [13] A. Einstein, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **17**(1905), 549.
- [14] G. X. Ye, Q. R. Zhang, C. M. Feng, H. L. Ge, Z. K. Jiao, *Phys. Rev.* **B54**(1996), 14754.

AGGREGATION CHARACTERISTICS OF GOLD ATOMS DEPOSITED ON MOLTEN GLASS SURFACES^{*}

JIN JIN-SHENG¹⁾ YE GAO-XIANG¹⁾ QIAN CHANG-JI²⁾ ZHAI GUO-QING¹⁾
YE QUAN-LIN¹⁾ JIAO ZHENG-KUAN¹⁾

¹⁾(*Department of Physics ,Zhejiang University ,Hangzhou 310028 ,China*)

²⁾(*Teaching and Research Group of Physics ,Wenzhou University ,Wenzhou 325027 ,China*)

(Received 19 September 2000 ; revised manuscript received 15 October 2000)

ABSTRACT

The diffusion ,aggregation and crystallization characteristics of gold atoms deposited on molten glass surfaces are studied. Experimental results indicate that the gold atoms first form a characteristic web-shaped Au film on the colloid glass surface and the average diameter of the crystal grains in the film is about 20 nm. The area of the meshes gradually increases and then the whole film tatters. Thus the compact clusters are formed. The saturated diameter of the compact clusters is about 1.2 μ m and its diffusion coefficient D is of the order of 10^7 — 10^8 cm²/s. The compact clusters diffuse on the molten glass surface quickly and quasi-randomly ,and finally large ramified aggregates with diameter of about 50 μ m form.

Keywords : thin film , condensation , diffusion

PACC : 7360D , 7390

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 19874016) , and the Special Foundation for Young Scientists of Zhejiang Province ,China(Grant No. 1997-RC9603).