

液体基底表面金薄膜中的有序结构和自组装现象^{*}

夏阿根[†] 杨 波 金进生 张亦文 汤 凡 叶高翔

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

(2004 年 2 月 13 日收到, 2004 年 4 月 22 日收到修改稿)

研究了沉积在液体基底(硅油)表面金薄膜中的带状有序结构和自组装现象. 实验结果表明:在一定条件下,生长在硅油表面的金薄膜中可形成一种特征的有序结构,它是由近似矩形状的畴块拼接而成的,相邻畴块的长度近似相等,但宽度一般不同,因而具有特征长度为 $10^1 \sim 10^2 \mu\text{m}$ 数量级的准周期结构. 进一步的实验发现,此类带状有序结构是由薄膜中特征内应力所引起的物质相互挤压而形成的. 另外,对此类具有近似自由支撑边界条件的薄膜中的内应力形成机理进行了研究.

关键词:薄膜,有序结构,内应力,自组装

PACC:6860,6890

1. 引 言

通常人们采用各类固体表面作为薄膜的基底,如单晶外延基底,多晶体基底,非晶体基底等等,一方面是因为固体基底可以固定和保持薄膜的微观结构,另一方面,利用固体基底的各类表面属性,可以对薄膜微结构进行有效地控制. 由于晶格失配、缺陷运动、薄膜材料与基底材料的热膨胀系数不同等原因,生长在固体基底表面的薄膜中一般均存在一定强度的内应力,并对薄膜的诸多物理特性(如微观结构、超导临界温度、德拜频率等)产生影响.

几十年来,人们对薄膜内应力的研究取得了很大的进展^[1-6]. 理论研究发现:在一定条件下,薄膜中可以形成各种各样的正弦(或余弦)型内应力分布^[1,4]. 但由于薄膜和固体基底之间一般存在较强的黏附力,薄膜中的裂纹和褶皱的产生不仅与膜中的内应力有关,而且还与薄膜和基底的相互作用有关,因此,利用薄膜中裂纹和褶皱的形貌来研究薄膜的内应力分布及演化规律有较大困难.

最近,采用液相基底沉积金属薄膜的研究有了较大进展^[6-12],为研究薄膜的内应力以及其他物理特性提供了一个比较理想的物理系统. 由于液相基底的流体特性,它与生长在其上的薄膜的切向相互作用势能很小,从而使薄膜具有近似自由支撑的自

由界面和边界条件. 人们已在此类薄膜系统中发现了正弦型和准周期型的薄膜裂纹形貌,显示了薄膜中与之相对应的应力场分布及演化规律^[6,7]. 但迄今为止,对此类裂纹的形成过程以及物理机理研究仍处于起步阶段.

本文报道了生长在液体基底表面金薄膜中的带状有序结构,并根据薄膜中的内应力分布规律,研究了薄膜中的自组装现象和带状有序结构的形成机理.

2. 实验方法

金薄膜样品由热蒸发方法制备而成. 先将纯净的硅油(DOW CORNING 705,常温下蒸气压小于 10^{-8}Pa)均匀地涂抹于面积约为 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 毛玻璃表面,硅油层的厚度约为 0.5mm ,作为制备金薄膜的液体基底,并将其置于距蒸发源(钨丝)约 110mm 的下方. 蒸发材料金丝的纯度为 99.9% . 当真空室的气压降至 $6 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 时由电流加热钨丝,开始沉积薄膜. 沉积速率 f 和金薄膜的厚度 d 由安装在样品旁的石英晶振测厚仪(OLVAC CRTM-8000)监测控制,并用轮廓仪(α -step 200, TENCOR)进行校正. 沉积结束后,待样品在真空室滞留时间 Δt ,然后将样品从真空室取出,并用光学显微镜(Leica DMLM)和与之匹配的 CCD 照相机(Leica DC 300)对薄膜的表面形貌进行拍摄和研究.

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10174063, 20274040)资助的课题.

[†] E-mail: agxia@zju.edu.cn; 电话: 0571-87953662.

3. 实验结果与理论分析

3.1. 带状有序结构的形成

图 1 是沉积在硅油基底表面金薄膜样品的表面形貌照片。由图 1 可见，具有近似自由支撑界面和边界条件的金膜中出现了一种特征的带状有序结构：它是由一条折线形裂纹弯曲延伸而成的；在大多数情况下，折线的转角均为 $\theta = 90^\circ$ ，所以从形貌上看，整条有序结构是由矩形的畴块拼接而成的；相邻畴块的长度 L （即带状有序结构的平均宽度）近似相等，但它们的宽度 w 一般不同（见图 1）。图 2 是一组名义膜厚 d 不同，但滞留时间 Δt 和沉积速率 f 均相同的金薄膜样品的表面形貌照片。当薄膜名义厚度 $d = 20.0 \text{ nm}$ 时（图 2(a)），薄膜中已有较明显的有序结构迹象；当 $d = 30.0 \text{ nm}$ 时（图 2(b)），薄膜中已形成较为完整的带状结构；当 $d = 60.0 \text{ nm}$ 时（图 2(c)），带状有序结构轮廓清晰，幅度也最大；当金薄膜的名义厚度 $d = 80.0 \text{ nm}$ 时（图 2(d)），带状有序结构的幅度显著变小，然后随着膜厚的进一步增加而

逐渐消失。实验结果表明：在相当宽的实验条件范围内，即 $d = 30.0\text{—}80.0 \text{ nm}$ ； $f = 0.02\text{—}2.0 \text{ nm/s}$ ； $\Delta t = 0.5\text{—}13 \text{ h}$ 范围内，类似图 1 和图 2 所示的带状有序结构普遍存在于金薄膜样品中；而且随着样品在真空室滞留时间的延长，带状有序结构从样品边缘逐渐向中间区域延伸，随着沉积速率的增加，畴块的平均长度没有明显变化，但畴块的平均宽度明显加大。

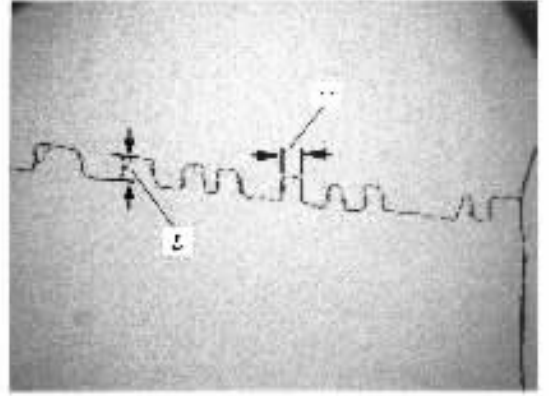


图 1 沉积在硅油表面的金薄膜中的带状有序结构($d = 50.0 \text{ nm}$, $f = 0.5 \text{ nm/s}$, $\Delta t = 13 \text{ h}$, 照片面积为 $290\mu\text{m} \times 210\mu\text{m}$)

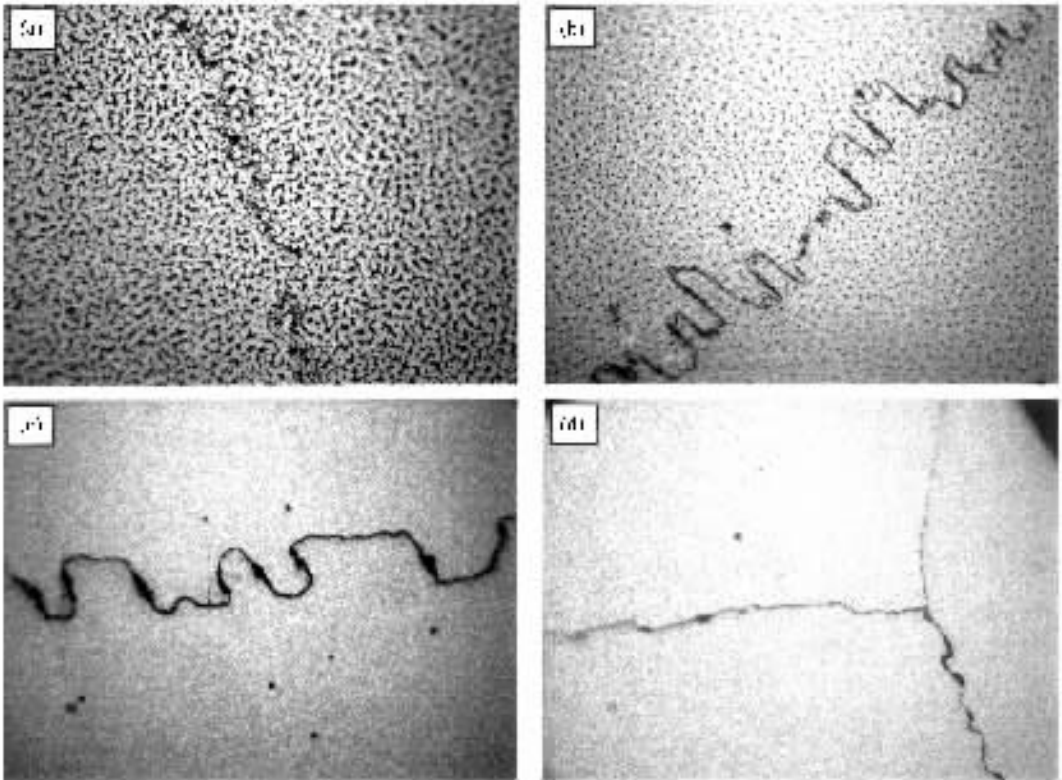


图 2 不同厚度金薄膜中的带状有序结构($f = 0.05 \text{ nm/s}$, $\Delta t = 13 \text{ h}$, 照片面积均为 $145\mu\text{m} \times 105\mu\text{m}$)

(a) $d = 20.0 \text{ nm}$ (b) $d = 30.0 \text{ nm}$ (c) $d = 60.0 \text{ nm}$ (d) $d = 80.0 \text{ nm}$.

为了进一步了解金薄膜中的特征有序结构,我们用一针尖小心刺破刚从真空室内取出的金薄膜,发现在离开刺破处一定距离的区域中也形成了图1、图2中的特征有序结构.图3(a)和(b)分别是同一刺破后金薄膜样品中同一区域的反射和透射光学显微镜照片.从反射照片(图3(a))中可以看出该薄膜的左侧已形成了明显且规则的有序结构.从透射照片(图3(b))中进一步发现,对应图3(a)中左侧有序结构部分的区域在图3(b)中是黑色的,说明该区域是由两层薄膜叠加而成的;而对应图3(a)中右侧黑色部分的区域在图3(b)中是白色的,说明该区域是薄膜的裂纹.由此可以判断图3中的特征有序结构是在两块断裂薄膜的相互穿插(见图3(a)中所示的转动和穿插方向)时形成的.另一方面,从图3(b)中两个区域的黑白几何形状几乎是互补的这一事实也可以得出同样的结论.

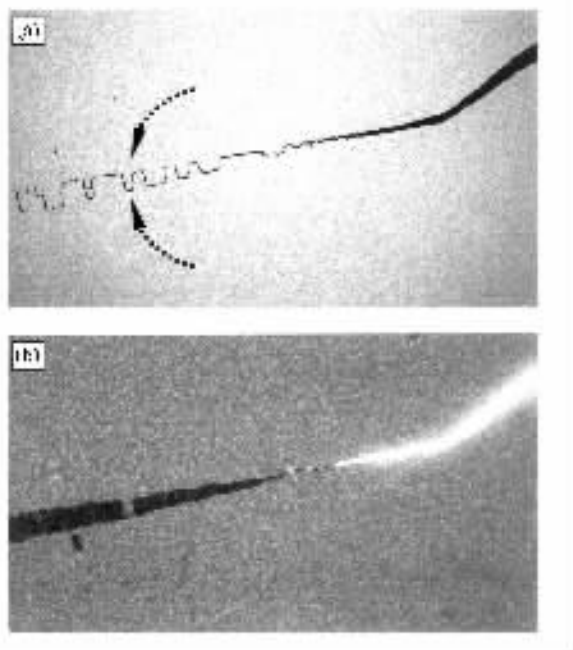


图3 相互挤压后两块金薄膜的破裂和叠加($d = 80.0 \text{ nm}$, $f = 0.05 \text{ nm/s}$, $\Delta t = 13 \text{ h}$, 照片面积为 $725 \mu\text{m} \times 415 \mu\text{m}$)
(a)反射照片;(b)透射照片

为了进一步证明图1、图2和图3中特征有序结构的形成过程,我们仍然用一针尖小心刺破刚从真空室内取出的金薄膜,然后用光学显微镜拍摄该金薄膜中带状有序结构的形成过程,如图4(a)至(f)所示.图中相邻两幅照片拍摄时间间隔为25s.外界的扰动使薄膜受到外力的作用而发生弹性形变,使薄膜在结构较为薄弱处发生断裂.由于液体基底与生长在其上的金薄膜之间的切向相互作用势能很小,

薄膜具有近似自由支撑界面和边界条件,它们能在液体表面较自由地滑动,断裂的薄膜在弹性形变势能的释放过程中相互穿插.由图4可知:穿插初期,特征有序结构的前沿形貌几乎是无序的,如图4(a)中箭头1、2、3和4所指出的区域;随着相互穿插的继续,特征有序结构前沿的形貌逐渐演变成类似图1、图2和图3中的带状有序结构(见图4(a)中箭头所指的区域演变成图4(f)中箭头1、2、3和4相对应的四个区域),再一次证明了金薄膜中的特征有序结构是在薄膜相互挤压和穿插时形成的.

x射线衍射实验显示:上述薄膜样品均呈现多晶结构,晶粒尺寸为 10^1 nm 量级.因此,图1至图4中的带状有序结构尺寸 L 和 w 与晶粒直径没有直接关系.

3.2. 金薄膜中的内应力及微观结构分析

从形貌上看,图1和图2所展示的有序结构的诸多特征与不久前人们在磁性铁薄膜中发现的有序结构十分相似^[6],说明此类有序结构的形成机理与薄膜材料中的原子磁矩相互作用无关.

薄膜中的裂纹结构和断面形貌反映了薄膜中的内应力分布和微观结构,一条裂纹或一个断面的形貌反映了薄膜中内应力场的一个等势面,换言之,裂纹和断面是沿着与最大内应力相垂直的方向延伸的^[1-3].按照一般的弹性薄膜裂纹理论^[1,3],为了减小系统的自由能,薄膜中的裂纹、褶皱和薄膜断面的形貌应满足方程

$$D \left(\frac{\partial^4 W}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4 W}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 W}{\partial y^4} \right) + \sigma_x d \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \sigma_y d \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} + 2\tau_{xy} d \frac{\partial^2 W}{\partial x \partial y} + F = 0, \quad (1)$$

其中 W 是薄膜的裂纹位移坐标; D 是薄膜的惯量矩; x 和 y 是基底平面坐标; σ_x 和 σ_y 分别为 x 和 y 方向的内压应力; τ_{xy} 为剪切应力; F 为外力.不难看出,(1)式的一个特解是

$$W = 1 + \cos(kx + qy). \quad (2)$$

最大内应力的方向应垂直于直线^[1]

$$kx + qy = 2n\pi, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3)$$

由(3)式可知,两组斜率分别为 $\pm |k/q|$ 的直线族相互交叉,所形成的每条直线和折线的轨迹均是裂纹的可能走向,从而可在薄膜中形成正弦型(或余弦型)的裂纹,它们可近似表示为^[1,6]

$$y = A \cos(kx), \quad (4)$$

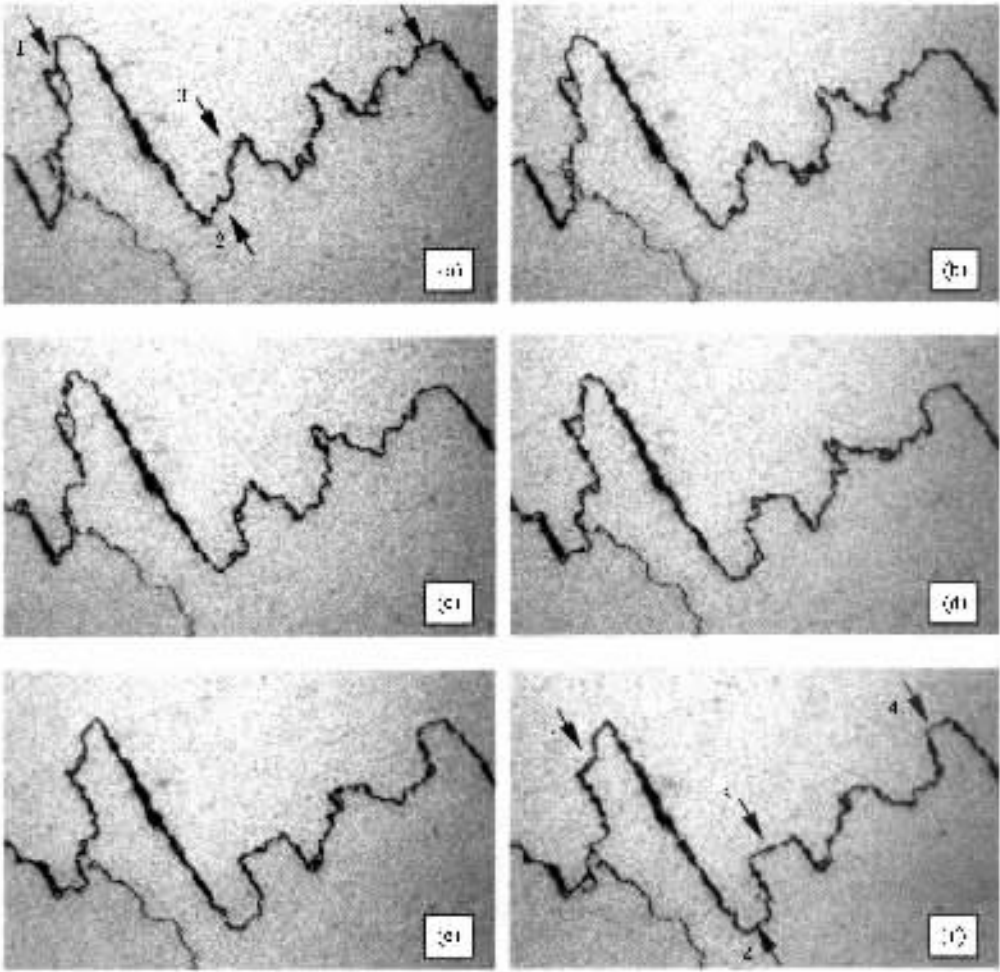


图4 金薄膜中的带状有序结构的形成过程(相邻照片的拍摄时间间隔为25 s,照片面积为 $1450\mu\text{m} \times 1050\mu\text{m}$, $d = 30.0\text{ nm}$, $f = 0.5\text{ nm/s}$, $\Delta t = 3\text{ h}$)

其中振幅 $A = \frac{L}{2} = \frac{\pi}{q}$, 波矢 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ 是正弦型裂纹的波长. 值得注意的是, 由于(3)式中的 n 是一个变量, 因此存在一系列的 k 和 q 值, 它们均能满足(3)式, 对应具有不同振幅和周期的内应力振动模式. 这些 k 和 q 值的数目以及大小与薄膜的界面和边界条件密切相关.

图1和图2中的特征有序结构反映了此类薄膜中特征的内应力分布以及畴块状的微观结构, 说明在具有近似自由支撑界面和边界条件的金薄膜样品中, 可以同时存在许许多多的正弦型或余弦型应力场, 它们具有不同的振幅、周期和位相, 它们的相互叠加最终形成特征的矩形内应力场, 在该应力场的作用下, 致使薄膜中的物质自发凝聚, 从而形成了特征的自组装结构, 即图1和图2中的矩形畴块, 最终导致了薄膜中的带状有序结构. 根据图1和图2中的实验结果, 此类金薄膜中正弦和余弦型

应力场的基波波长约为 $\lambda = 10^4 - 10^5\text{ nm}$, 振幅的数量级约为 $A = 10^4 - 10^5\text{ nm}$, 这些结果与其他薄膜系统中发现的应力场的相应值接近^[1,3,6,7]. 当有外力扰动(如压强变化或液体流动等)使薄膜相互挤压时, 这种特征结构就通过裂纹或断面等显现出来了.

4. 结 论

本文采用真空蒸发方法, 在硅油表面生长了连续金薄膜, 并研究了薄膜中的特征带状有序结构的形成机理, 所得主要结论如下:

1. 在一定条件下, 生长在硅油表面的具有近似自由支撑界面和边界条件的连续金薄膜中可形成一种特征的带状有序结构, 它是由一条折线形裂纹弯曲延伸而成的. 实验证明: 这种特征有序结构是在

两块断裂薄膜相互挤压和穿插时形成的.

2. 金薄膜中的特征有序结构反映了此类薄膜系统中特征的内应力场分布, 它是由多种正弦型或余弦型内应力场叠加而成的; 特征有序结构还反映了

薄膜中存在畴块状微观结构, 它是一种由内应力场诱导的物质自组装现象.

3. 特征的矩形内应力场分布与薄膜的近似自由支撑界面和边界条件有关.

- [1] Nir D 1984 *Thin Solid Films* **112** 41
- [2] Bowden N , Brittain S , Evans A G , Hutchinson J W and Whitesides G M 1998 *Nature (London)* **393** 146
- [3] Iyer S B , Harshavardhan and K S Kumar V 1995 *Thin Solid Films* **256** 94
- [4] Williams D R M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 453
- [5] Muller J and Grant M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 1736
- [6] Ye Q L , Yu S J , Jin J S and Ye G X 2003 *Chinese Physics Letters* **20** 1109
- [7] Cai P G , Yu S J , Ye Q L , Jin J S and Ye G X 2003 *Phys. Lett. A* **312** 119
- [8] Yang B , Luo M B , Tao X M , Feng C M and Ye G X 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1523 (in Chinese) [杨 波、罗孟波、陶向明、冯春木、叶高翔 1999 *物理学报* **48** 1523]
- [9] Ye G X , Michely Th , Weidenhof V , Friedrich I and Wuttig M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 622
- [10] Jin J S , Ye G X , Qian J C , Di G Q , Ye Q L and Jiao Z K 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 544 (in Chinese) [金进生、叶高翔、钱昌吉、翟国庆、叶全林、焦正宽 2001 *物理学报* **50** 544]
- [11] Qian J C , Gao G L , Li H and Ye G X 2002 *Acta Physica Sinica* **51** 1960 (in Chinese) [钱昌吉、高国良、李 洪、叶高翔 2002 *物理学报* **51** 1960]
- [12] Yang B , Xia A G , Jin J S , Ye Q L , Lao Y F , Jiao Z K and Ye G X 2002 *J. Phys : Condense Matter* **14** 10051

Ordered structures and self-organized phenomena in Au films deposited on silicone oil surfaces^{*}

Xia A-Gen Yang Bo Jin Jin-Sheng Zhang Yi-Wen Tang Fan Ye Gao-Xiang

(Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

(Received 13 February 2004 ; revised manuscript received 22 April 2004)

Abstract

An optical microscopy study of ordered structures and self-organized phenomena in a continuous gold film system deposited on silicone oil surface is presented. Band-shaped ordered patterns , namely bands , are formed after deposition under certain condition. The bands are composed of a large number of parallel key-shaped domains with different width but nearly uniform length. Further experiments show that the ordered patterns result from compressive stress in films. We also study the formation mechanism of internal stress in nearly free sustained films.

Keywords : thin film , ordered structure , internal stress , self-organization

PACC : 6860 , 6890

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10174063 and 20274040).