

银原子在液体基底上的凝聚特性^{*}

叶高翔 杨 波 夏阿根 金进生 罗孟波 许健民

(杭州大学物理系, 杭州 310028)

(1998 年 4 月 17 日收到; 1998 年 5 月 22 日收到修改稿)

研究了沉积在液体基底表面上的银原子的扩散和凝聚特性. 实验结果表明: 银原子在液体表面先形成准圆形的团簇, 然后通过无规扩散而逐渐凝聚成具有分枝状的凝聚体. 准圆形团簇的平均半径以及凝聚速率均随沉积速率的变化而变化. 还提出了一个凝聚速率概率模型, 计算结果与凝聚速率的实验曲线相符合.

PACC: 7360D; 7390

1 引 言

沉积在固体基底表面的超薄薄膜(约 1 ML)的微观结构取决于沉积原子在基底表面的扩散和凝聚行为. 在一定条件下, 沉积原子或原子团簇均能在固体基底表面扩散和凝聚, 最后形成具有分枝状的凝聚体^[1-3]. 此类凝聚过程有三个显著特点: (1) 常温下只有单个原子或者较小的原子团簇才可能在固体表面扩散和凝聚. 实验结果表明^[4], 团簇的扩散系数 D 和团簇中所包含的原子数目 S 可用标度关系

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

表示. 对外延系统, 指数 $\gamma \approx 10$, 因此, 包含多个原子的团簇一般不会有明显的扩散运动. 但对于非外延系统, 普遍认为 $\gamma < 1$ ^[4]. 这就使得较大的原子团簇的扩散和凝聚显得十分明显. 最近, 有人报道了包含 10^3 个原子的团簇的扩散和凝聚行为^[3]. (2) 由于扩散而形成的分枝状凝聚体的回转半径较小, 一般为 10—100 nm^[1,3]. (3) 凝聚时间较短. Bardotti 等人^[3,5]发现: 铈原子团簇在石墨表面形成分枝状凝聚体的时间仅几秒钟. 因此, 用常规方法(如扫描隧道显微镜和原子力显微镜的原子分辨率扫描等)只能拍摄稳定的凝聚体形貌照片, 很难直接观察原子或团簇在固体基底表面上的凝聚过程, 所以通常人们用计算机模拟方法研究凝聚体的形成机制^[4,6,7].

本文采用真空蒸发方法, 将银原子沉积在液体基底(硅油)表面. 实验结果表明: 液体表面的银原子通过扩散和凝聚, 最终形成具有分枝状的凝聚体. 此类凝聚体的凝聚速率、回转半径等均与固体表面上的凝聚情况有很大区别. 我们还提出了凝聚速率概率模型, 对凝聚机理进行了研究, 其结果与实验数据一致.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 19504003)及浙江省青年人才基金(批准号: 1997-RC9603)资助的课题.

2 实验方法

样品用真空蒸发方法在室温下制备而成. 先将一小滴纯净的扩散泵硅油(DOW CORNING 705, 室温下其蒸汽压小于 10^{-8} Pa)置于表面积为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的透明有机玻璃光滑表面, 然后将有机玻璃放在转速为 6000 r/min 的离心机转轴上, 旋转 10 s 后, 在有机玻璃表面形成一层厚约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的硅油膜, 作为样品的液体基底(为了将硅油膜固定在光滑的有机玻璃表面, 用金相砂纸将有机玻璃的边缘稍稍磨毛), 再将液体基底放入真空室内, 蒸发沉积上一层名义厚度为 0.15 nm 的银原子. 真空室气压为 2×10^{-4} Pa. 蒸发材料银的纯度为 99.999% , 薄膜名义厚度用石英晶振测厚仪控制. 为了保证在沉积样品过程中液体基底不会被蒸发源明显加热, 基底和蒸发源之间应保持较大的距离, 本实验中该距离为 180 mm . 样品制好后, 将其从真空室中取出, 用固定在光学平台上的 Zeiss Axio-scope 光学显微镜及拍照系统对样品中的团簇凝聚过程进行拍照记录.

3 实验结果与理论分析

3.1 凝聚体的形成

图 1 为沉积在硅油表面的银原子经过 18 h (即凝聚时间 $t = 18\text{ h}$)后形成的凝聚体形貌图. 从形貌上看, 图 1 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-团簇凝聚(CCA)^[7]所形成的凝聚体极为相似, 但图 1 中凝聚体的回转半径约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 数量级, 而且随时间 t 的变化而变化. 这些特征和固体表面上凝聚体的情况大相径庭^[1-5].

为了研究图 1 中凝聚体的形成过程, 用两种不同的沉积速率 f 制得两种样品, 如图 2 所示. 根据样品的名义膜厚、准圆形银原子团簇面积(白色)占总面积的比例($10\text{--}20\%$)以及团簇的平均直径, 可估算出图 2(a)和(c)中准圆形团簇的平均厚度为 3 至 7 层原子, 每个准圆形团簇包括的原子数在 10^7 以上. 由图 2 可知: (1)银原子在液体表面先形成准圆形的团簇, 然后, 这些准圆形团簇在液体基底表面随机地扩散, 并随时间 t 的增加而逐渐相互连接在一起, 最后形成分枝状凝聚体, 凝聚体分枝的平均宽度等于准圆形团簇的平均直径, 因此, 图 1 中的分枝状凝聚体由一个个准圆形团簇凝聚而成; (2)准圆形团簇的平均直径随沉积速率的增大而减小, 而且团簇越大, 扩散速率越慢, 凝聚时间越长. 这和固体基底表面上的凝聚情况一致^[4]. 此外, 在我们制备样品时, 沉积速率可从 $f = 0.01\text{ nm/s}$ 变至 $f = 0.20\text{ nm/s}$.



图 1 硅油表面分枝状银原子凝聚体的形貌图
沉积速率 $f = 0.20\text{ nm/s}$, 凝聚时间 $t = 18\text{ h}$, 照片面积为 $70\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$

但每当以最短的时间取出样品,并用光学显微镜观察其表面结构时(此时, $t=0.5\text{ h}$, 这是我们能从真空室取出样品的最短时间),准圆形团簇均早已形成.而且我们发现,当两个准圆形团簇相遇时,它们不会合并成一个大的准圆形团簇,而是各自保持原来的大小互连接在一起.这充分说明准圆形团簇是在取出样品之前($t<0.5\text{ h}$)形成的.因此,这一形成过程很难被直接观察到.

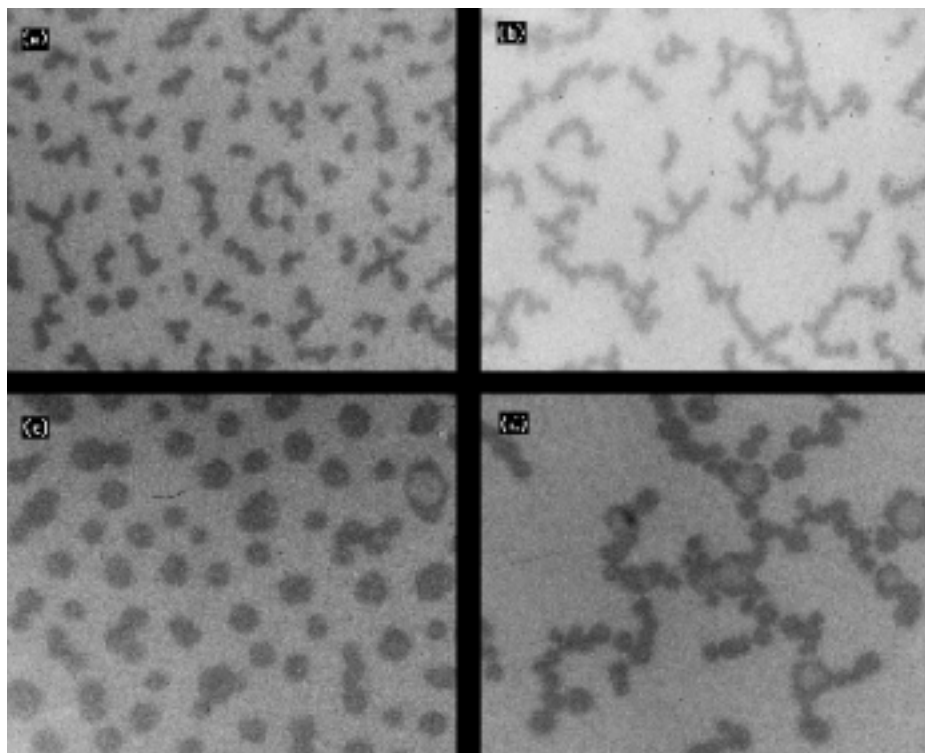


图2 由两种不同沉积速率 f 制得两个样品的表面形貌随凝聚时间 t 的变化 照片面积均为 $50\text{ }\mu\text{m}\times 40\text{ }\mu\text{m}$. (a): $f=0.07\text{ nm/s}$, $t=0.5\text{ h}$; (b): $f=0.07\text{ nm/s}$, $t=2.6\text{ h}$; (c): $f=0.03\text{ nm/s}$, $t=1.0\text{ h}$; (d): $f=0.03\text{ nm/s}$, $t=30\text{ h}$

由于准圆形团簇的直径随沉积速率的变化而变化,因此,我们认为准圆形团簇的形成与原子沉积过程密切相关.在沉积初期,由于热运动,被沉积到硅油表面的银原子和较大的硅油分子发生频繁的碰撞,从而使银原子快速无规地运动.当银原子的密度达到一定值时,便开始凝聚而形成较小的团簇.随沉积时间的增加,银原子的密度不断加大,团簇逐渐长大.与固体基底上的凝聚情况不同的是^[1-5]硅油表面的小银原子团簇的运动比较自由,扩散速度快,并能高速转动,其扩散步长、转动角度以及方向均为随机量,从而导致准圆形团簇的形成.当准圆形团簇所包含的银原子数达到一定值 S_c 时(S_c 与沉积速率 f 有关),其线扩散速度和角向转动明显减慢.此时的系统与固体表面上的凝聚情况相似.因此,准圆形团簇不会继续长大,而是逐渐形成成分枝状的凝聚体.对这一问题的更深入研究将是很有意义的.

3.2 凝聚速率和概率模型

由于与液体分子的不断碰撞,银原子准圆形团簇在液面上作无规扩散运动,逐渐凝聚成分枝状凝聚体.凝聚体回转半径随凝聚时间 t 的增加而增加,团簇数密度 N 随 t 逐渐减小,实验结果如图 3 所示.准圆形团簇在液面上的凝聚过程可用如下凝聚速率概率模型描述.

设在 τ 时间间隔内一个团簇所扩散到的面积为 $D\tau$, 因此,在 τ 时间内一个团簇所俘获的其他团簇数为 $n \equiv D\tau N$. 团簇的凝聚速率可表示为^[8,9]

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{n}{\tau} \left(N + \tau \frac{dN}{dt} \right) \\ \equiv DN \left(N + \tau \frac{dN}{dt} \right), \quad (2)$$

其中 N 为 t 时刻的团簇数密度, $N + \tau \frac{dN}{dt}$ 近似等于 $t + \tau$ 时刻的团簇数密度.(2)式中采用 $N + \tau \frac{dN}{dt}$ 而不采用 N 的原因是为了避免俘获团簇数的重复计算.这一点对于具有较大 N 值和较大凝聚速率的系统十分重要.由于在凝聚过程中 $S \propto 1/N$, 代入(1)式后得

$$D = D_0 N^\gamma, \quad (3)$$

其中 D_0 为一个常系数.将(3)式代入(2)式,得

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{D_0 N^{2+\gamma}}{1 + D_0 \tau N^{1+\gamma}} = -\frac{N}{\tau} \left(\frac{n}{1+n} \right). \quad (4)$$

作为第一级近似,(4)式未考虑团簇的尺寸和结构效应.

在凝聚速率较大的情况下,即 $n \gg 1$ 时,(4)式可近似化为

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau}. \quad (5)$$

解此方程后得

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (6)$$

其中 N_0 为 $t=0$ 时的团簇数密度.由(6)式可知:时间间隔 τ 近似等于团簇的平均寿命.(4)式的一般解为

$$N = N_0 \exp\left\{-\frac{t}{\tau} + \frac{1}{D_0 \tau (1+\gamma)} (N^{-1-\gamma} - N_0^{-1-\gamma})\right\}, \quad (7)$$

通常可令 $\gamma=1$ ^[4]. (7)式和实验值的最小二乘法拟合结果如图 3 所示.图 3 中拟合实线和虚线基本与实验数据重合.通过拟合得到:对 $f=0.07$ nm/s 的样品, $N_0=5.7 \times 10^6$ cm⁻²,

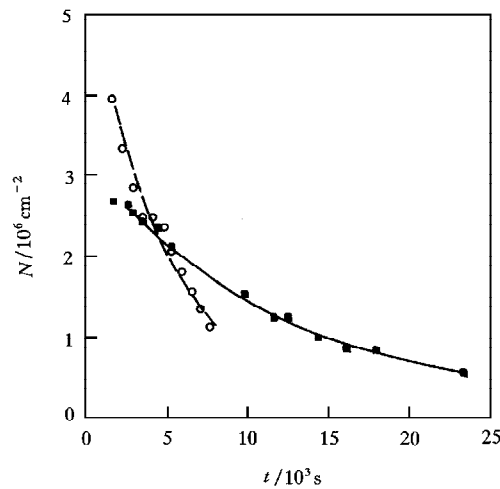


图3 沉积速率变化时,银原子团簇数密度 N 与凝聚时间 t 的关系 ■: $f=0.03$ nm/s; ○: $f=0.07$ nm/s; —和---为(7)式和实验数据的拟合结果

$\tau = 4.74 \times 10^3$ s, $D_0 = 7.37 \times 10^{-16}$ cm⁴/s; 对 $f = 0.03$ nm/s 的样品, $N_0 = 3.3 \times 10^6$ cm⁻², $\tau = 1.19 \times 10^4$ s, $D_0 = 7.37 \times 10^{-16}$ cm⁴/s. 因此, 对于图 3 中两个样品, $\tau \sim 10^3 - 10^4$ s, 它比原子在固体表面上的凝聚时间大 10^3 倍以上. 这样缓慢的凝聚过程完全可用光学显微镜对其进行直接观察. 这与我们观察到的实验事实相符合.

将图 3 中曲线拟合结果 $N_0 = 5.7 \times 10^6$ cm⁻², $D_0 = 7.37 \times 10^{-16}$ cm⁴/s 和 $N_0 = 3.3 \times 10^6$ cm⁻², $D_0 = 7.37 \times 10^{-16}$ cm⁴/s 分别取代(3)式中的 N 和 D_0 , 并令 $\gamma = 1$, 可求得团簇扩散系数的最大值 $D_{\max} \sim 10^{-10}$ cm²/s. 对于包含 10^7 个原子的团簇而言, 此扩散系数是一个不小的数值^[10].

应该指出: 较大的扩散系数并不与较长的平均寿命相矛盾. 事实上, 图 1 中凝聚体的回转半径约在 $10 \mu\text{m}$ 数量级, 亦即团簇在凝聚之前平均要扩散 $10 \mu\text{m}$ 左右的路程. 此值比固体表面上凝聚体的尺度大 10^3 倍以上^[1-3]. 而图 3 中给出的团簇平均寿命 $\tau \sim 10^3 - 10^4$ s 比固体表面上的相应值大 10^3 倍^[3, 5]. 这说明在液体表面上的巨大银原子团簇(包括 10^7 个原子以上)的扩散速率和固体表面上单个原子或小原子团簇(包括 10^3 个原子以下)的扩散速度相差无几. 因此, 原子团簇在液体表面的扩散远比在固体表面的扩散容易.

4 结 论

本文采用真空蒸发方法, 将银原子沉积在硅油基底表面, 研究了其凝聚过程, 所得主要结论如下:

1. 银原子在液体基底表面先形成准圆形原子团簇. 这一过程在我们从真空室中取出样品之前已经完成. 团簇中所包含的原子数约在 10^7 以上, 并随沉积速率的减小而增大.
2. 由于和液体分子的相互作用, 准圆形银原子团簇形成以后, 在液体表面作无规扩散运动, 逐渐形成分枝状的巨大凝聚体, 其回转半径约为 $10 \mu\text{m}$, 并随凝聚时间的增加而增加.
3. 银原子团簇在液面上的凝聚过程可用凝聚速率概率模型描述. 团簇扩散系数的上限 $D_{\max} \sim 10^{-10}$ cm²/s.

本文的实验部分是在德国 Jülich 研究中心完成的. M. Wuttig 教授和 Th. Michely 博士曾给予作者许多帮助, 谨此致谢.

- [1] H. Röder, E. Hahn, H. Brune *et al.*, *Nature*, **366**(1993), 141.
- [2] R. Q. Hwang, J. Schröder, C. Cünther *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 3279.
- [3] L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau *et al.*, *Surf. Sci.*, **367**(1996), 276.
- [4] P. Jensen, A. L. Barabasi, H. Larralde *et al.*, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 15316.
- [5] L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 4694.
- [6] T. A. Witten, Jr., L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981), 1400.
- [7] P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 1119.
- [8] C. Zhu, S. Misawa, S. Tsukahara *et al.*, *Surf. Sci.*, **357-358**(1996), 926.
- [9] M. C. Bartelt, J. W. Evans, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), R17359.

[10] J. M. Wen, S. L. Chang, J. W. Burnett *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 2591.

AGGREGATION CHARACTERISTICS OF SILVER ATOMS DEPOSITED ON LIQUID SUBSTRATES *

YE GAO-XIANG YANG BO XIA A-GEN

JIN JIN-SHENG LUO MENG-BO XU JIAN-MIN

(*Department of Physics, Hangzhou University, Hangzhou 310028*)

(Received 17 April 1998; revised manuscript received 22 May 1998)

ABSTRACT

The diffusion and aggregation characteristics of silver atoms deposited on liquid substrates are studied. Experimental results indicate that the silver atoms first form compact clusters. Then the clusters diffuse and aggregate on the liquid surfaces. Finally they shape into ramified aggregates. We find that both the average radius of the compact clusters and the aggregation rate depend on the deposition rate. An aggregation rate possibility model is established and the theoretical result is in good agreement with the experimental data.

PACC: 7360D; 7390

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19504003) and by the Special Foundation for Young Scientists of Zhejiang Province (Grant No. 1997-RC9603), China.