

沉积在硅油表面上的 Ag 原子分形凝聚体^{*}

杨 波 罗孟波 陶向明 冯春木 叶高翔

(杭州大学物理系, 杭州 310028)

(1998 年 7 月 6 日收到; 1998 年 11 月 2 日收到修改稿)

研究了沉积在硅油表面上的 Ag 原子团簇, 经过随机扩散和转动, 最终形成大尺度分形凝聚体的凝聚过程. 研究表明: Ag 原子团簇在这种液体基底上的转动为随机转动, 转动角位移的方均值 $\langle (\Delta\theta)^2 \rangle$ 和测量时间间隔 Δt 满足广义爱因斯坦关系 $\langle (\Delta\theta)^2 \rangle = 4D_0\Delta t$. 随机转动系数 D_0 与凝聚体面积 S 满足指数关系 $D_0 \propto S^{-\nu_0}$, 其中指数 $\nu_0 = 2.4 \pm 0.3$. 此外, 还研究了 Ag 原子凝聚体的分形维数与沉积速率以及凝聚时间的关系.

PACC: 7360D; 7390

1 引 言

沉积原子在固体基底表面的扩散和凝聚行为决定了超薄薄膜(约为 1 ML)的微观结构. 实验结果表明: 在一定条件下, 单个原子或较小的原子团簇均能够在固体基底表面无规扩散和凝聚^[1-4], 最终导致分枝状凝聚体的形成. 此类凝聚体的回转半径十分小, 典型值约为 $10-10^2 \text{ nm}$ ^[1-4], 而且在一定的标度范围内, 它们具有分形结构. 另外, 形成凝聚体所需的时间(即凝聚时间)也十分短, 一般仅为几秒钟^[4]. 因此, 要从实验上直接观察原子或原子团簇在固体表面的成核、扩散以及凝聚过程显得十分困难. 通常人们采用计算机模拟方法来研究此类凝聚体的形成机制问题^[5-7]. 迄今为止, 有关沉积原子团簇在基底表面的转动特性、凝聚速率以及它们对凝聚体分形维数的影响等方面的研究很少见有报道.

本文研究了 Ag 原子及其团簇在液体基底(硅油)表面的凝聚过程. 结果表明: 硅油表面上的 Ag 原子团簇(或凝聚体)在作线扩散运动的同时, 还随时间作随机转动, 其旋转扩散系数与团簇面积满足指数关系. Ag 原子团簇在液体表面经过无规扩散和转动, 最终形成回转半径较大的分枝状凝聚体, 其分形维数的饱和值几乎与沉积速率无关. 与固体表面上的情况截然不同, 此类凝聚体的凝聚时间可达到几个小时以上, 并且随着沉积速率的减小而增加.

2 实验方法

采用热蒸发方法将 Ag 原子沉积在液体基底表面. 液体基底采用旋转涂层(spin coat-

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

ing) 技术制备. 先将一小滴低蒸汽压商业硅油(DOW CORNING 705 diffusion pump fluid)置于面积为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的光滑有机玻璃表面, 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度约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的硅油层, 作为沉积 Ag 膜的液体基底. 为了让硅油层稳定地粘附在光滑的有机玻璃表面, 制备前先用金相沙纸将有机玻璃表面的边缘(约 1 mm) 稍稍磨毛. 蒸发材料 Ag 的纯度为 99.999% , 预真空度为 $2 \times 10^{-4}\text{ Pa}$, 沉积温度为室温($(23 \pm 4)\text{ }^\circ\text{C}$), 沉积速率在 $0.01\text{--}0.2\text{ nm/s}$ 之间变化. 用紧靠在基底旁的石英晶振测厚仪控制薄膜厚度. 所有薄膜样品的名义厚度均为 0.15 nm . 将制备好的样品移出真空室, 用固定在光学平台上的 Zeiss Axioscope 光学显微镜和照相系统观察和记录 Ag 原子团簇的结构和凝聚过程.

3 实验结果与讨论

3.1 凝聚体的表面形貌

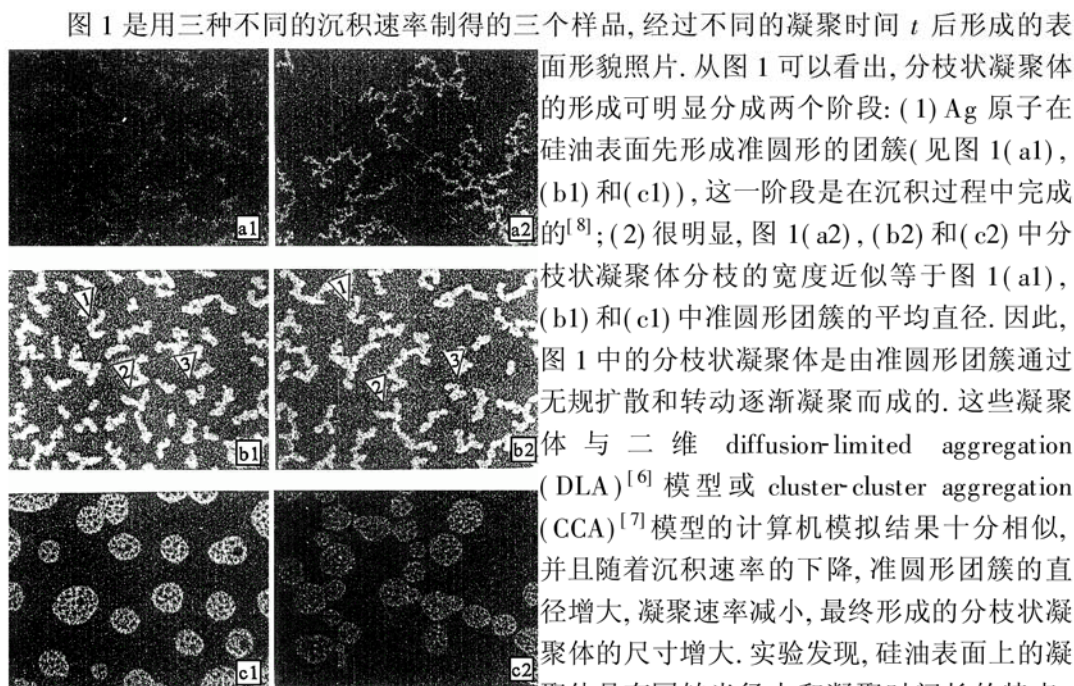


图 1 由三种不同沉积速率 f 制得的三个样品, 经过不同的凝聚时间 t 后形成的表面形貌照片(照片面积各为 $50\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$) (a1) 为 $f = 0.20\text{ nm/s}$, $t = 1.0\text{ h}$; (a2) 为 $f = 0.20\text{ nm/s}$, $t = 18\text{ h}$; (b1) 为 $f = 0.07\text{ nm/s}$, $t = 1.0\text{ h}$; (b2) 为 $f = 0.07\text{ nm/s}$, $t = 2.0\text{ h}$; (c1) 为 $f = 0.01\text{ nm/s}$, $t = 1.0\text{ h}$; (c2) 为 $f = 0.01\text{ nm/s}$, $t = 168\text{ h}$

图 1 是用三种不同的沉积速率制得的三个样品, 经过不同的凝聚时间 t 后形成的表面形貌照片. 从图 1 可以看出, 分枝状凝聚体的形成可明显分成两个阶段: (1) Ag 原子在硅油表面先形成准圆形的团簇(见图 1(a1), (b1) 和 (c1)), 这一阶段是在沉积过程中完成的^[8]; (2) 很明显, 图 1(a2), (b2) 和 (c2) 中分枝状凝聚体分枝的宽度近似等于图 1(a1), (b1) 和 (c1) 中准圆形团簇的平均直径. 因此, 图 1 中的分枝状凝聚体是由准圆形团簇通过无规扩散和转动逐渐凝聚而成的. 这些凝聚体与二维 diffusion-limited aggregation (DLA)^[6] 模型或 cluster-cluster aggregation (CCA)^[7] 模型的计算机模拟结果十分相似, 并且随着沉积速率的下降, 准圆形团簇的直径增大, 凝聚速率减小, 最终形成的分枝状凝聚体的尺寸增大. 实验发现, 硅油表面上的凝聚体具有回转半径大和凝聚时间长的特点, 且回转半径随凝聚时间的增加而增加. 如图 1(c2) 中的凝聚体的回转半径约为 10^{-2} mm , 已接近宏观尺度, 其凝聚时间约为 7 d . 对于如此缓慢的凝聚过程, 我们完全可用光学显微镜来对其凝聚机制进行直接研究. 这些结果与固体基底上凝聚体的情况大相径庭.

3.2 凝聚体的转动

从图 1(b1) 和(b2) 中标记的团簇 1, 2 和 3 的演变过程可以看出: 硅油表面的分枝状 Ag 原子凝聚体在作线扩散运动的同时, 还随时间作随机转动. 实验已经证明^[8]: Ag 原子团簇在硅油表面的线扩散运动为二维无规运动, 它是由液体分子和 Ag 原子凝聚体的无规弹性碰撞而引起的. 为了研究凝聚体的转动规律, 我们测量了三个典型凝聚体的旋转角度 θ 随时间 t 的变化规律, 结果如图 2 所示. 从图 2 中可以看出: 大尺寸凝聚体的转动速度较慢, 转动幅度较小; 而小尺寸凝聚体转动较为自由, 转动幅度也较大, 甚至可超过 2π rad. 对同一样品按时间顺序和固定时间间隔 (10 min) 拍摄了共 19 张照片, 测量后求得的一个 Ag 原子凝聚体的角位移方均值 $\langle (\Delta\theta)^2 \rangle$ 与时间间隔 Δt 的关系如图 3 所示, 其中每一个数据点是至少 6 个角位移值的方均值. 由图 3 可见: 角位移的方均值 $\langle (\Delta\theta)^2 \rangle$ 与

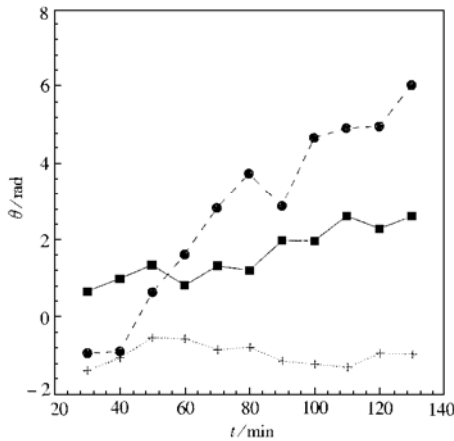


图 2 三个凝聚体的旋转角与时间的关系 (沉积速率为 $f = 0.20 \text{ nm/s}$) ● 为团簇面积 $S = 2.81 \mu\text{m}^2$; ■ 为团簇面积 $S = 5.10 \mu\text{m}^2$; + 为团簇面积 $S = 8.41 \mu\text{m}^2$

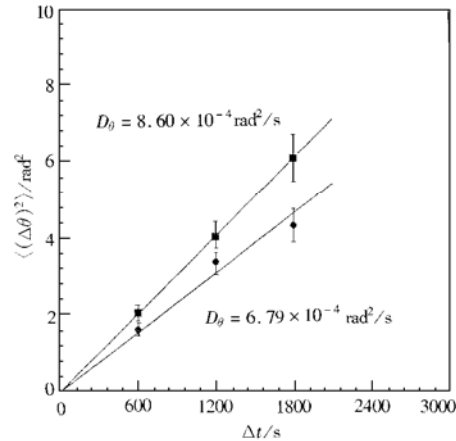


图 3 两个凝聚体的角位移方均值与时间间隔的关系 (沉积速率为 $f = 0.20 \text{ nm/s}$) ● 为 $S = 2.90 \mu\text{m}^2$; ■ 为 $S = 2.34 \mu\text{m}^2$

时间间隔 Δt 满足线性关系

$$\langle (\Delta\theta)^2 \rangle = 4D_\theta \Delta t, \quad (1)$$

其中 D_θ 是旋转扩散系数. (1) 式与描写随机运动的爱因斯坦关系相一致^[9]. 因此, 图 3 中的实验结果说明了硅油表面的 Ag 原子凝聚体的转动为随机转动, 相应的斜率正比于 D_θ , 它可由最小二乘法直线拟合后求得. 图 4 是对同一样品中的 21 个 Ag 原子凝聚体测得的旋转扩散系数 D_θ 与凝聚体面积 S 的关系, 显然它们满足较好的指数关系

$$D_\theta \propto S^{-\nu_\theta}. \quad (2)$$

这一现象在对其他样品的测量中也得到了证实. 对图 4 中 $\log D_\theta - \log S$ 点的数据用最小二乘法进行拟合后, 求得指数 $\nu_\theta = 2.4 \pm 0.3$. 这表明小尺寸凝聚体可以在液体表面较自由的转动, 随着凝聚体尺寸的增加, 转动幅度快速减小, 这与实验观察的结果相一致.

作者认为, 图 2 中凝聚体的旋转现象是大量液体分子与分枝状 Ag 原子凝聚体之间

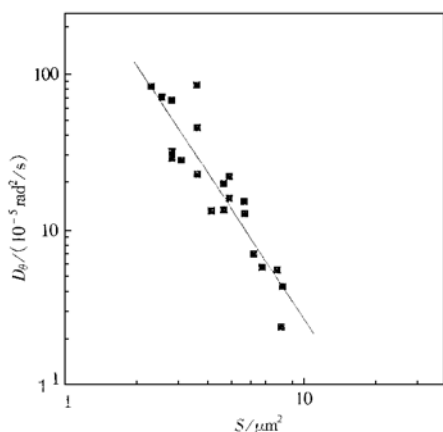


图4 旋转扩散系数与凝聚体面积的关系(沉积速率为 $f = 0.20 \text{ nm/s}$) 斜率为 -2.4 ± 0.3

聚体尺寸. 随着尺寸的增大, 受到的摩擦力矩增加, 凝聚体转动惯量增大, 而凝聚体因碰撞获得的平均动能减小, 因此旋转扩散系数随之减小. 对旋转扩散系数物理起源的更深入的研究将是很有意义的.

3.3 凝聚体的分形维数

我们采用两种不同的方法计算了硅油表面上 Ag 原子凝聚体的分形维数 D_f . 第一种是回转半径方法^[10], 即求出凝聚体的回旋半径 R_g 与粒子数 N (即数字化后凝聚体所占像素点) 的关系. 对分形体而言, R_g 与 N 之间满足

$$R_g \propto N^\beta, \quad (3)$$

式中指数 $\beta = 1/D_f$, 它可由 R_g 与 N 的对数关系的斜率求得. 另一种是盒维数(Box-counting)方法^[11]: 取一系列边长为 L 的正方形对照片进行分割, 然后计算凝聚体占有的正方形个数 $N(L)$. 对具有分形结构的凝聚体,

$$N(L) = L^{-D_f}. \quad (4)$$

从 $\log N(L)$ 与 $\log(1/L)$ 关系的斜率可得分形维数 D_f .

图5和图6是用上述两种方法对沉积速率为 $f = 0.20 \text{ nm/s}$, 凝聚时间为 $t = 18 \text{ h}$ 的同一个分枝状凝聚体所测得的 $\log R_g - \log N$ 和 $\log N(L) - \log(1/L)$ 的关系. 由图5和图6可知: 两者均具有较好的线性关系, 而且由这两种测量方法所测得的分形维数基本一致. 这一结果证明了在一定的标度范围内, 硅油表面上的分枝状凝聚体具有分形结构. 表1给出了用上述两种方法测得的不同沉积速率和不同凝聚时间的分枝状凝聚体的分形维数. 显然, 用这两种方法求得的分形维数也十分接近. 表1中给出的分形维数与 CCA 模型给出的结果($D_f \approx 1.45 - 1.5$) 十分接近^[7]. 这是一个很有意义的结论. 从我们的实验结果中可以看出, Ag 原子凝聚体在液面上的运动有两个明显的特征: 1) 扩散步长是一个随机量; 2) 凝聚体同时参与线扩散和无规转动两种运动. 而这两种特征在 CCA 模型中并没有被考

的相互作用(即弹性碰撞)引起的. 指数 ν_0 是一个表征扩散旋转系数受基底及凝聚体各种特性影响的参量. 首先, 旋转扩散系数依赖于基底特性. 液体基底具有流动性, 它的表面势十分光滑, 从而使得 Ag 原子凝聚体能在液面上比较自由的旋转. 液体基底粘滞系数越小, ν_0 值越小. 而对于一般的固体基底而言, 凝聚体与固体表面的接触势很大, ν_0 趋向于无穷大, 因此, 凝聚体在形成前后一般只有线扩散而无转动^[1-4]. 其次, 旋转扩散系数还依赖于凝聚体的结构. Ag 原子凝聚体具有分枝状结构, 凝聚体与液体分子的碰撞可以使凝聚体获得随机力矩, 从而导致凝聚体在液体表面上发生随机转动. 另外, 旋转扩散系数还依赖于凝

虑到. 看来, 上述两种特征对凝聚体分形维数的影响是很小的.

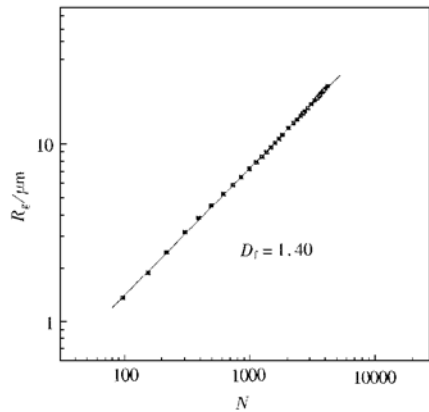


图 5 凝聚体粒子数 N 与相应的回转半径 R_g 的关系 直线斜率为 β ; 分形维数 $D_f = 1/\beta$; 沉积速率为 $f = 0.20 \text{ nm/s}$, 凝聚时间为 $t = 18 \text{ h}$

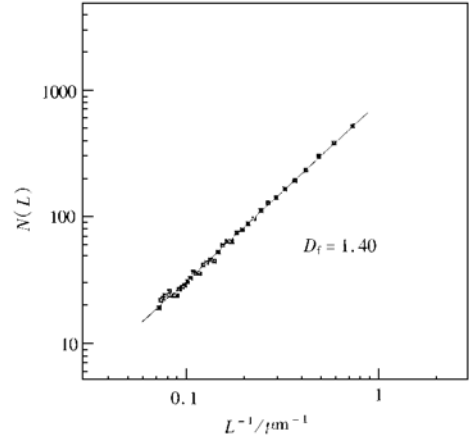


图 6 由盒维数方法测得的 $N \sim 1/L$ 关系 直线斜率为分形维数 D_f ; 沉积速率为 $f = 0.20 \text{ nm/s}$; 凝聚时间为 $t = 18 \text{ h}$

另外, 从表 1 中可以看出: 随着沉积速率的增加, 凝聚体的分形维数无明显变化. 事实上, 在凝聚之前, 各准圆形团簇的分形维数为零. 然后由于扩散和旋转, 准圆形团簇逐渐凝聚, 分形维数随凝聚时间的增加而增加. 当到达某一凝聚时间后, 由于分枝状凝聚体在凝聚时存在屏蔽效应^[12], 使得其它原子团簇进入分枝状凝聚体内部的概率比吸附在其分枝末梢的概率要小得多. 从而分枝状凝聚体的分形维数趋向某一饱和值. 由于沉积速率的变化只改变准圆形团簇的平均直径或凝聚体分枝的平均宽度(见图 1), 而不会影响这种屏蔽效应, 因此, 最终形成的分枝状凝聚体的分形维数与沉积速率无关.

表 1 采用不同沉积速率 f 和凝聚时间 t 制得的样品的分形维数(样品的名义厚度均为 $h = 0.15 \text{ nm}$)

样品	$f / (\text{nm/s})$	t / h	D_f (盒维数方法)	D_f (回转半径方法)
1	0.1	336	1.50 ± 0.03	1.48 ± 0.06
		168	1.49 ± 0.05	1.48 ± 0.07
2	0.3	30	1.49 ± 0.06	1.47 ± 0.07
		20	1.48 ± 0.03	1.47 ± 0.05
3	2.0	18	1.40 ± 0.06	1.36 ± 0.05
4	2.0	17	1.37 ± 0.03	1.33 ± 0.04

应该指出, 在我们的实验中, 沉积时间是由手工控制的. 当沉积速率较高时, 沉积时间极短, 表 1 中 $f = 0.2 \text{ nm/s}$ 两个厚度为 $h = 0.15 \text{ nm}$ 的样品的沉积时间还不到 1 s . 因此, 作者认为表 1 中样品 3 和样品 4 的分形维数的差别很可能是实验误差所造成的.

4 结 论

1. 银原子团簇在液体基底上的转动为随机转动, 转动角位移的方均值 $\langle (\Delta\theta)^2 \rangle$ 与

测量时间间隔 Δt 满足广义爱因斯坦关系 $\langle (\Delta\theta)^2 \rangle = 4D_0 \Delta t$.

2. 随机转动系数 D_0 与凝聚体面积 S 之间满足指数关系 $D_0 \propto S^{-\gamma_0}$, 其中指数 γ_0 是一个表征扩散旋转系数受基底及凝聚体各种特性影响的参量.

3. 银原子凝聚体的分形维数几乎不随沉积速率的变化而变化. 由于存在屏蔽效应, 经过一定的凝聚时间后, Ag 原子凝聚体的分形维数趋向某一饱和值.

- [1] R. Q. Hwang, J. Schröder, C. Günther and R. J. Behm, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 3279.
- [2] Th. Michely, M. Hohage, M. Bott and G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 3943.
- [3] L. S. Perkins and A. E. Depristo, *Surf. Sci.*, **317**(1994), L1152.
- [4] L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau, M. Treilleux and B. Cabaud, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 4694;
L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau, M. Treilleux, B. Cabaud, A. Perez and F. C. S. Aires, *Surf. Sci.*, **367**(1996), 276.
- [5] P. Jensen, A. L. Barabasi, H. Larralde, S. Havlin and H. E. Stanley, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 15316.
- [6] T. A. Witten, Jr. and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981), 1400.
- [7] P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 1119;
M. Kolb, R. Botet and R. Jullien, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 1123.
- [8] G. X. Ye, Th. Michely, V. Weidenhof, I. Friedrich and M. Wuttig, *Phys. Rev. Lett.*, **81**(1998), 622.
- [9] J. M. Wen, S. L. Chang, J. W. Burnett, J. W. Evans and P. A. Thiel, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 2591.
- [10] P. Meakin, *Phys. Rev.*, **A27**(1983), 1495.
- [11] Zhang Ji-zhong, *Fractal* (Tsinghua University, Beijing, 1995), p. 122 (in Chinese).
- [12] T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena* (World scientific, Singapore, 1992), p. 138.

FRactal Ag AGGREGATES ON SILICONE OIL SURFACES*

YANG BO LUO MENG-BO TAO XIANG-MING FENG CHUN-MU YE GAO-XIANG

(Department of Physics, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

(Received 6 July 1998; revised manuscript received 2 November 1998)

ABSTRACT

The growth process of large fractal aggregates formed by diffusion and rotation of silver clusters on silicone oil surfaces is investigated. Our results indicate that the silver clusters rotate randomly on the liquid substrates and the mean square angle displacement $\langle (\Delta\theta)^2 \rangle$ and time difference Δt satisfy the generalized Einstein relation $\langle (\Delta\theta)^2 \rangle = 4D_0 \Delta t$. The random rotation coefficient D_0 scales with the cluster size S as $D_0 \propto S^{-\gamma_0}$, where $\gamma_0 = 2.4 \pm 0.3$. The dependence of the fractal dimension of the aggregates on the deposition rate and aggregate time is also presented.

PACC: 7360D; 7390

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