

液相基底温度对沉积银原子及其 团簇凝聚过程的影响*

章盛林^{1,2)} 谢建平¹⁾ 方轶君¹⁾ 金进生¹⁾ 叶高翔^{1)†}

1) 浙江大学物理系, 杭州 310027)

2) 绍兴文理学院物理系, 绍兴 312000)

(2006 年 12 月 20 日收到, 2007 年 2 月 26 日收到修改稿)

研究了沉积银原子及其团簇在液相基底(硅油)表面的凝聚过程随基底温度的变化关系. 实验结果表明: 当硅油基底温度升高时, 沉积银原子及其团簇的凝聚过程仍基本符合二阶段生长模型; 样品具有明显的边缘效应, 在样品中心区域, 凝聚体的覆盖率比边缘的相应值小. 样品中心区域的凝聚体覆盖率先随薄膜名义厚度的增加迅速增大, 然后逐渐趋于饱和, 覆盖率趋于饱和时的膜厚值随基底温度的升高而降低; 对于一定的薄膜名义厚度, 硅油基底温度越高, 中心区域的凝聚体覆盖率越小. 银原子凝聚体的分枝平均长度随基底温度的演化过程也具有类似的规律. 对沉积银原子及其团簇向样品边缘区域扩散的物理机理也进行了研究.

关键词: 薄膜, 液相基底, 分枝状凝聚体, 生长模型

PACC: 7360D, 7390

1. 引 言

对固相基底表面薄膜生长过程的研究已有非常悠久的历史^[1-11]. 在一定条件下, 沉积原子或原子团簇均能在固体表面扩散和凝聚, 最终形成具有分枝状结构的凝聚体^[1-4]. 一般情况下, 由于生长在固相基底表面的凝聚体的回转半径十分小, 其典型值约为 $10-100 \text{ nm}^{[1-4]}$, 且形成凝聚体的时间(即凝聚时间)也非常短, 一般仅为几秒钟^[3, 4], 所以在实验中直接观察原子或原子团簇在固相基底表面的扩散和凝聚过程是十分困难的, 通常人们采用计算机模拟方法研究凝聚体的形成机理^[5-7].

基底的诸多特性对沉积其上的金属原子的扩散及凝聚行为有着重要的影响. 无论是固相还是液相基底, 基底温度是影响原子分枝状凝聚体的形成及形貌的重要因素. 当固相基底温度升高或降低时, 基底的微观结构(如晶格常数, 表面缺陷等)也随之发生改变, 沉积原子的扩散系数发生变化, 从而影响凝聚体的生长全过程. 有实验研究发现, 当固相基底温

度升高时, 生长在其表面的凝聚体分枝宽度增大, 从而使得凝聚体变得更加紧凑^[9].

自从 1996 年以来, 液相材料已被成功地用于诸多金属薄膜生长的基底^[12], 迄今人们已经对沉积在液相基底表面金属薄膜的成膜机理、微观结构和物理特性等进行了较为系统地研究^[12-26]. 与固相基底表面的沉积原子及其团簇相比, 常温下的液相基底表面的金属原子团簇具有尺寸大、扩散速度快、随机线扩散步长和无规旋转角度等许多独特的现象; 金属原子的凝聚速率也比较缓慢, 一般可长达几小时甚至几天^[13, 14]. 因此, 从实验上直接观察沉积原子的成核、扩散以及凝聚过程便成为可能. 已有的实验结果表明, 沉积在液相基底(硅油、熔融玻璃等)表面的金属薄膜的生长过程服从“二阶段生长模型”^[13, 14]: 沉积原子在液相基底表面首先成核并凝聚成准圆形原子团簇, 其尺寸约为 10^{-6} m 数量级; 然后, 它们在液体表面作无规扩散和旋转运动, 并逐渐凝聚成分枝状的凝聚体; 随着薄膜名义厚度的增加, 凝聚体逐渐相互连接成网状薄膜, 最终形成连续的致密薄膜.

* 国家自然科学基金(批准号: 10574109)、浙江省自然科学基金(批准号: 2005C24088)和浙江省自然科学基金(批准号: Y604064)资助的课题.

† E-mail: gxye@mail.hz.zj.cn

已有的实验研究均是在液相基底温度恒定的情况下进行的^[12-23]。众所周知,液相基底的诸多物理特性(如表面张力,黏滞系数等)与温度密切相关,而基底的物理特性将对沉积原子及其团簇的扩散、旋转和凝聚等产生很大影响,从而改变薄膜的成膜机理、微观结构以及各类物理特性。最近,在不同硅油基底温度下制备所得的铝薄膜表面形貌的研究中,发现基底温度的降低导致连续铝薄膜由透明色泽转变为金属色泽^[26]。我们认为这一现象与基底温度对薄膜生长过程的影响密切相关。

为了系统研究基底温度对薄膜生长过程的影响,本文采用真空蒸发的方法,将银原子沉积在液相基底(硅油)表面,并通过改变沉积时硅油基底的温度,研究银原子及其团簇的凝聚过程随基底温度 T 的变化规律。实验结果显示,在液相基底温度 $T = 303\text{—}338\text{ K}$ 的范围内,银原子及其团簇通过扩散、旋转和凝聚,最终形成具有分枝状的银原子凝聚体,凝聚过程仍基本符合二阶段生长模型;但随着 T 的增大,原子团簇具有向样品边缘定向扩散的倾向,而且团簇的大小、凝聚时间、薄膜微观结构等均有明显的变化。

2. 实验方法

样品采用真空蒸发方法在不同的基底温度下制备而成。先将一小滴纯净的硅油(Dow Corning 705;

室温下饱和蒸气压小于 10^{-8} Pa 数量级)均匀涂抹于面积为 $13\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 磨砂载玻片表面,硅油层的厚度约为 0.5 mm ,作为制备样品的液相基底;再用导热性能良好的银胶(SPI)将载玻片固定在真空室内的电炉上,利用电炉控制样品的温度 T 。载玻片在距蒸发源(合金丝)约 125 mm 的下方;蒸发材料银丝的纯度为 99.99% 。先将电炉升温加热硅油至实验所需温度,并在整个实验过程中保持恒定。当真空室气压降为 $6 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 时由电流加热合金丝使银融化蒸发,开始制备样品。沉积速率 f 和薄膜名义厚度 d 由石英晶振测厚仪(ULVAC CRTM-8000)实时监测控制。沉积结束后,让样品在真空室中保留一定时间间隔 Δt ,然后向真空室中缓慢充入空气,同时关闭电炉电源。打开真空室取出样品,用光学显微镜(Leica DMLM)和与之匹配的 CCD 照相机(Leica DC 300)对样品表面形貌进行观察分析。

3. 实验结果和分析

3.1. 银原子分枝状凝聚体的形貌及分布特征

为了研究银原子及其团簇的凝聚过程随液相基底温度的变化规律,我们改变基底温度 T ,使其在 $T = 303\text{—}338\text{ K}$ 的温度范围内变化,进而观察分析银原子分枝状凝聚体的形貌分布随基底温度的变化规律(见图 1)。

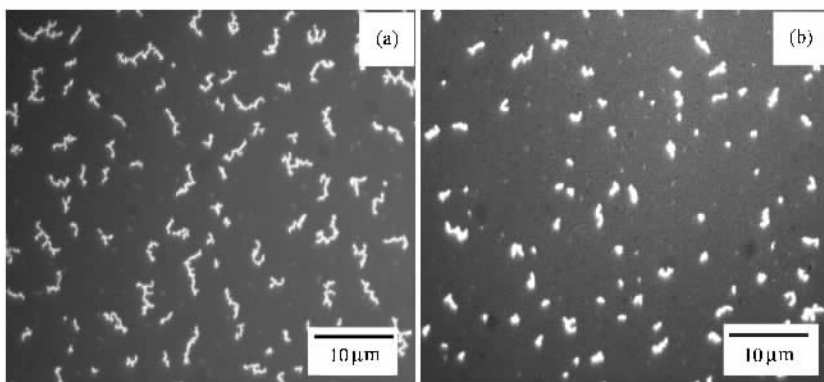


图 1 样品中心区域银原子分枝状凝聚体的形貌($f = 0.010\text{ nm/s}$, $d = 5.0\text{ nm}$, $\Delta t = 0.5\text{ h}$) (a) $T = 303\text{ K}$; (b) $T = 333\text{ K}$

从图 1 中的凝聚体形貌可以推断^[13-15]:在实验温度变化范围内,银薄膜的成膜机理仍近似服从二阶段生长模型。沉积银原子在液相基底表面首先成核并凝聚成准圆形原子团簇;然后,它们在液体表面作无规扩散和旋转运动,逐渐凝聚成分枝状的凝聚体;随着薄膜名义厚度的增加,银原子分枝状凝

聚体的覆盖率和分枝平均长度不断增大;然后经过无规扩散和旋转它们相互连接成网状薄膜,当薄膜厚度超过一定值时,网状薄膜最终演变成连续致密的银薄膜。图 1 中分枝状凝聚体的形貌与固相基底表面上由受限扩散凝聚(DLA)^[5]和团簇-团簇凝聚(CCA)^[6]所形成的凝聚体极为相似,但液相基底上的凝聚体尺寸比固体基底上的大得多,在我们实验

中银原子分枝状凝聚体的分枝平均宽度在 0.30—0.75 μm 之间变化,分枝平均长度均在 10 μm 以内,样品中心区域银原子分枝状凝聚体(白色)的覆盖率小于 15.0%.

实验中,当基底温度升高时,硅油的黏滞系数及表面张力均随之减小,从而导致沉积银原子及其团簇在基底上的扩散和凝聚行为的变化,最终影响到银原子凝聚体的形貌特征.另一方面,银薄膜的成膜机理仍近似服从二阶段生长模型,换言之,基底温度的升高并没有明显改变硅油基底与银原子之间的相互作用方式,银原子及其团簇在液相基底表面的成核、扩散、旋转、合并、凝聚等过程没有因基底温度升高而发生实质性变化.

3.2. 银原子分枝状凝聚体的覆盖率

实验中硅油是被均匀涂抹在毛玻璃表面的,但由于一定的边缘效应,硅油层一般呈现中间厚边缘薄的不均匀分布.由于硅油分子的流动性依赖于硅油层本身的厚度^[15],当硅油层厚度减小时,硅油分

子的流动性减小,硅油的粘滞系数增大,从而降低了银原子及其团簇的迁移(或扩散)能力,使团簇在样品边缘区域聚集,并较快地形成分枝状凝聚体,导致样品边缘区域凝聚体覆盖率远大于中心区域的相应值,如图 2 所示.从图 2(b)中可以看出,当薄膜名义厚度达到一定值时,由于凝聚体不断向边缘区域聚集,样品边缘形成一条带状的连续薄膜,而样品中心区域的覆盖率逐渐趋于饱和值.对此类边缘效应的定量解释还有待于理论和实验工作的进一步深入研究.

为了研究基底温度 T 对样品中凝聚体覆盖率 σ 的影响,改变基底温度以及薄膜厚度,制备了系列薄膜样品.研究发现,覆盖率 σ 随薄膜名义厚度 d 的变化规律如图 3(a)所示:(1)在 $0 < d \leq 20 \text{ nm}$ 的范围内,对于同一基底温度下制备的样品, σ 先随 d 的增加而迅速增大,然后逐渐趋于饱和;(2) σ 趋于饱和时所对应的膜厚值随 T 的升高而减小,对于一定的薄膜名义厚度 d ,基底温度越高,凝聚体覆盖率 σ 越小.

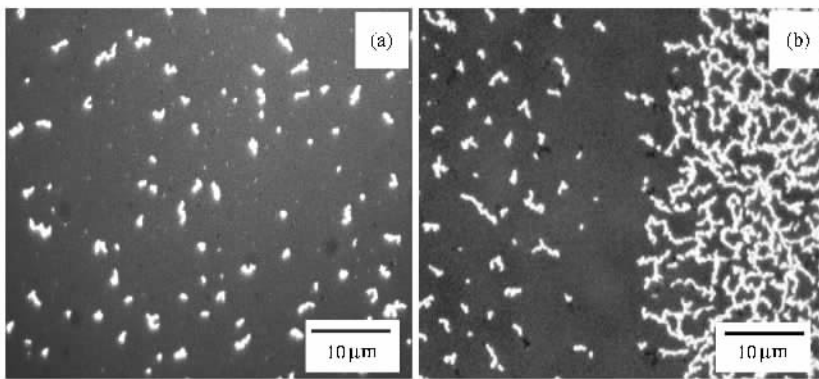


图 2 (a) $d = 5.0 \text{ nm}$ 时样品中心区域银原子分枝状凝聚体的形貌 (b) $d = 5.0 \text{ nm}$ 时样品边缘区域银原子分枝状凝聚体的形貌 ($f = 0.010 \text{ nm/s}$, $T = 333 \text{ K}$, $\Delta t = 0.5 \text{ h}$)

析表明,图 3(a)中所描述的现象是由两个过程竞争引起的.随着沉积时间的增加,硅油基底上沉积银原子的成核概率增大,团簇的数密度升高, σ 随着 d 的增加不断增大;但另一方面,由于银原子团簇不断地向样品边缘扩散,导致样品中心区域的凝聚体覆盖率逐渐减小.当在单位时间内向边缘扩散的团簇数与由于不断沉积而新产生的团簇数达到平衡时, σ 便趋于饱和.

两个团簇(或凝聚体)的相对均方根位移 $(\Delta r)^2$ 随 Δt 的变化关系满足爱因斯坦方程^[15,16]

$$(\Delta r)^2 = 4D\Delta t, \quad (1)$$

其中 D 为扩散系数.对于液相基底表面的凝聚体而

言,其扩散系数为^[16,17]

$$D = kTF^{-1}, \quad (2)$$

其中 k 为玻尔兹曼常数, T 为基底温度, F 为凝聚体与液相基底表面的摩擦系数,它与基底性质以及凝聚体的尺寸有关.当 T 升高时,硅油的黏滞系数逐渐减小^[26],凝聚体与基底表面的摩擦系数 F 也随之减小.因此由(2)式可知,团簇(或凝聚体)的扩散系数随基底温度的升高而迅速增大,导致团簇更快地向边缘扩散,从而减小了中心区域凝聚体覆盖率以及覆盖率达到饱和时的薄膜名义厚度.

当样品在真空中放置时间 Δt 变化时,样品中心区域凝聚体覆盖率 σ 的变化规律如图 3(b)所示:

σ 先随着 Δt 的增加迅速减小,当 Δt 达到一定值后 σ 逐渐趋于饱和值. 研究发现,随着 Δt 的增加,银原子及其团簇不断地向样品边缘扩散和凝聚,导致中心区域凝聚体覆盖率迅速降低;约 1 h 后,较小的凝聚体均已扩散到样品边缘,只有少量较大的凝聚体仍滞留在样品中心区域,它的扩散系数较小,不易向样品边缘定向扩散,于是中心区域的覆盖率逐渐

达到饱和值. 一般来说,对于固定的 Δt ,基底温度越高,中心区域凝聚体覆盖率越小,这一结论与图 3 (a) 中的结果一致. 在 $0.5 \text{ h} \leq \Delta t \leq 1.0 \text{ h}$ 的区域中, $T = 333 \text{ K}$ 时 σ 的下降速率略大于 $T = 303 \text{ K}$ 时的相应值,这是由于基底温度越高,银原子及其团簇向样品边缘扩散的速率越大,从而导致 σ 的下降速率略有提高.

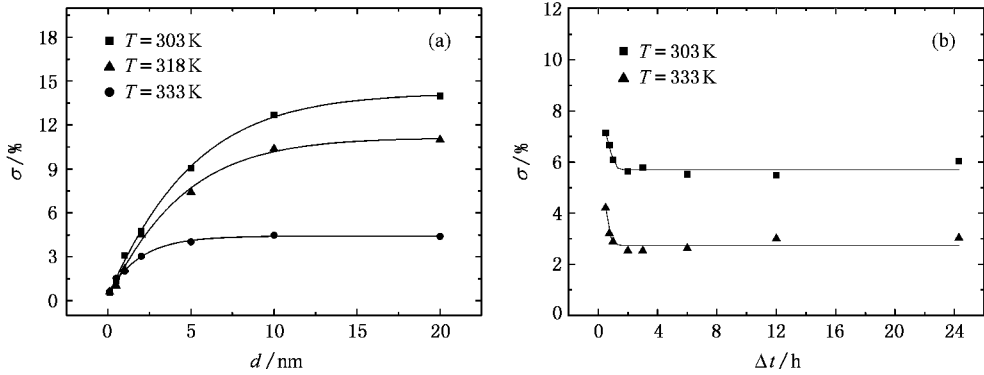


图 3 (a) 样品中心区域覆盖率 σ 随膜厚 d 的变化曲线 ($f = 0.010 \text{ nm/s}$, $\Delta t = 0.5 \text{ h}$); (b) 样品中心区域覆盖率 σ 随时间 Δt 的变化曲线 ($f = 0.010 \text{ nm/s}$, $d = 5.0 \text{ nm}$) (图中的实线为拟合曲线)

3.3. 银原子凝聚体的分枝平均宽度和分枝平均长度

由图 1 可知,当硅油基底温度升高时,凝聚体的分枝平均宽度不断增大. 已有的研究表明:分枝状凝聚体在凝聚过程中存在一定的屏蔽效应^[17-19]. 基底温度越高,团簇的动能越大,团簇突破屏蔽效应向凝聚体中心或沿分枝边缘扩散的概率增大,从而导致凝聚体分枝的平均宽度增加^[5]. 在图 1 中,当基底温度 $T = 303 \text{ K}$ 和 $T = 333 \text{ K}$ 时,凝聚体的分枝平均宽度分别为 $0.40 \mu\text{m}$ 和 $0.60 \mu\text{m}$.

当基底温度 T 变化时,凝聚体分枝的平均长度 L 随薄膜名义厚度 d 的变化规律如图 4 所示:在三种不同基底温度情况下,随着 d 的增加, L 先迅速增大,然后逐渐趋于饱和值, L 趋于饱和时所对应的膜厚值 d_c 随基底温度的升高而减小. 例如,当 $T = 303 \text{ K}$ 时, $d_c = 5 \text{ nm}$,而当 $T = 333 \text{ K}$ 时, $d_c = 1 \text{ nm}$ (见图 4). 对于一定的薄膜名义厚度, T 越高, L 越小.

随着沉积时间的延长,薄膜名义厚度逐渐增大,沉积原子成核数量增多,导致准圆形团簇数密度增加,它们通过无规扩散和旋转所形成的凝聚体分枝平均长度迅速增大^[13];膜厚的进一步增加可导致基底温度不断升高. 在这种情况下,由于沉积原子或刚

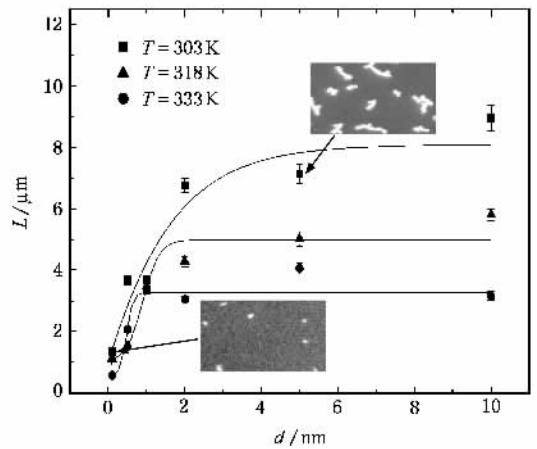


图 4 不同基底温度下银原子分枝状凝聚体的分枝平均长度 L 随薄膜名义厚度 d 的变化曲线 (图中的实线为拟合曲线)

形成的原子团簇的质量较小,它们的扩散系数很大,导致它们向样品边缘迅速扩散(见图 3),此时只有尺寸较大的凝聚体仍可能滞留在样品中心区域. 另一方面,当基底温度升高时,液相基底的黏滞系数减小,原子团簇的动能增大,团簇突破屏蔽效应向凝聚体中心扩散或沿分枝边缘扩散的概率增加,从而使凝聚体分枝平均长度减小. 当上述诸多因素达到平衡时,样品中心区域凝聚体分枝平均长度趋于饱和(见图 4).

4. 结 论

本文研究了气相沉积在液相基底表面的银原子及其团簇的凝聚过程随基底温度的变化规律. 所得主要结论如下:

1. 沉积在硅油基底表面的银薄膜的生长过程在基底温度变化($T = 303\text{—}338\text{ K}$)时仍基本服从二阶段生长模型, 即液相基底温度的改变对银薄膜的

成膜机理没有明显的影响.

2. 研究发现 样品中心区域凝聚体的覆盖率先随薄膜名义厚度的增加迅速增大, 然后逐渐趋于饱和. 覆盖率趋于饱和时的膜厚值随基底温度的升高而减小; 对于一定的薄膜名义厚度, 基底温度越高, 中心区域凝聚体覆盖率越小.

3. 当硅油基底温度升高时, 样品中心区域凝聚体分枝平均宽度增大, 分枝平均长度减小.

- [1] Röder H, Hahn E, Brune H, Bucher J P, Kern K 1993 *Nature* **366** 141
- [2] Hwang R Q, Schröder J, Günther C, Behm R J 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 3279
- [3] Bardotti L, Jensen P, Hoareau A, Treilleux M, Cabaud B 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 4694
- [4] Jensen P, Bardotti L, Hoareau A, Treilleux M, Cabaud B, Perez A, Aires F C S 1996 *Surf. Sci.* **367** 276
- [5] Witten T A, Sander L M 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 1400
- [6] Jensen P, Barabasi A L, Larralde H, Havlin S, Stanley H E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 15316
- [7] Kolb M, Botet R, Jullien R 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1123
- [8] Meakin P 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1119
- [9] Nishitani R, Kasuya A, Kubota S, Nishina Y J 1991 *Vac. Sci. Technol. B* **9** 806
- [10] Michely T, Hohage M, Bott M, Comsa G 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 3943
- [11] Brune H, Röder H, Boragno C, Kern K 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1955
- [12] Ye G X, Zhang Q R, Feng C M, Ge H L, Jiao Z K 1996 *Phys. Rev. B* **54** 14754
- [13] Ye G X, Michely Th, Weidenhof V, Friedrich I, Wuttig M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 622
- [14] Ye G X, Yang B, Xia A G, Jin J S, Luo M B, Xu J M 1998 *Acta. Phys. Sin.* **47** 1900 (in Chinese) [叶高翔、杨波、夏阿根、金进生、罗孟波、许键民 1998 物理学报 **47** 1900]
- [15] Michely Th, Ye G X, Weidenhof V, Wuttig M 1999 *Surf. Sci.* **432** 228
- [16] Yang B, Luo M B, Tao X M, Feng C M, 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]
- [17] Yang B, Scheidtmann J, Mayer J, Wuttig M, Michely Th 2002 *Surf. Sci.* **497** 100
- [18] Ye G X, Michely T, Wuttig M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 205409
- [19] Jin J S, Xia A G, Ye G X 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 2144 (in Chinese) [金进生、夏阿根、叶高翔 2002 物理学报 **51** 2144]
- [20] Ye G X, Xia A G, Gao G L, Lao Y F, Tao X M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125405
- [21] Jin J S, Ye G X, Qian C J, Zai G Q, Ye Q L, 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]
- [22] Tao X M, Zeng Y W, Feng C M, Jiao Z K, Ye G X 2000 *Acta. Phys. Sin.* **49** 2235 (in Chinese) [陶向明、曾耀武、冯春木、焦正宽、叶高翔 2000 物理学报 **49** 2235]
- [23] Luo M B, Ye G X, Xia A G, Jin J S, Yang B, Xu J M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 3218
- [24] Xia A G, Yang B, Jin J S, Zhang Y W, Tang F, Ye G X 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 302 (in Chinese) [夏阿根、杨波、金进生、张亦文、汤凡、叶高翔 2005 物理学报 **54** 302]
- [25] Luo M B, Ye G X, Tao X M, Xu J M, Jiao Z K 2000 *Chin. Phys.* **9** 414
- [26] Fang Y J, Wu Y Q, Ye Q L, Xie J P, Ye G X 2006 *Phys. Lett. A* **352** 170

Temperature dependence of the aggregation mechanism of silver atoms deposited on liquid substrates^{*}

Zhang Sheng-Lin^{1,2)} Xie Jian-Ping¹⁾ Fang Yi-Jun¹⁾

Jin Jin-Sheng¹⁾ Ye Gao-Xiang^{1)†}

¹ *Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*

² *Department of Physics, Shaoxing College of Arts and Sciences, Shaoxing 312000, China*

(Received 20 December 2006 ; revised manuscript received 26 February 2007)

Abstract

Temperature dependence of the aggregation mechanism of silver atoms deposited on liquid substrates is reported. The experiment shows that the aggregation mechanism of the silver atoms conforms to the two-stage growth model approximately when the substrate temperature changes. The fringe effect of the substrates was visible in the experiment and the coverage ratio of the silver atom clusters in the central region of the sample was smaller than that on the edge of the sample. As the nominal film thickness increased, the coverage ratio went up rapidly first, then its growth speed slowed down and finally the coverage ratio approached a saturation value. The film thickness corresponding to the saturation coverage ratio decreased obviously with the increase of the substrate temperature. For a fixed nominal film thickness, as the oil temperature increased, the coverage ratio decreased. The evolution behavior of the average length of the silver aggregate branches is similar to that of the coverage ratio in the central region of the sample. The diffusion mechanism of the silver atomic clusters towards the sample edge is also presented.

Keywords : thin film, liquid substrate, branched aggregate, growth model

PACC : 7360D, 7390

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574109), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. 2005C24088) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Y604064).

[†] E-mail : gxye@mail.hz.zj.cn