

硅油基底上受限金属薄膜自组装褶皱的原子力显微镜研究*

余森江[†]

(同济大学物理科学与工程学院, 上海 200092)

(中国计量学院物理系, 杭州 310018)

(2014年1月3日收到; 2014年2月18日收到修改稿)

利用喷雾装置在清洁载玻片上喷洒出各种尺寸(微米到毫米量级)的硅油滴, 采用直流磁控溅射方法在硅油滴上沉积金属铬薄膜, 研究了薄膜中由热应力引起的自组装褶皱。实验发现硅油滴上的铬薄膜受到油滴边缘的约束而具有受限的边界条件, 其对褶皱的形貌具有很好的调控作用: 褶皱呈垂直于边界的辐射状条纹; 越靠近约束边界, 褶皱的波长和振幅越小。褶皱的形貌特征还与薄膜厚度和硅油滴尺寸密切相关。随着膜厚的增加, 褶皱在约束边界处首先形成, 并逐渐扩展到油滴中心区域; 相同尺寸油滴中心处的褶皱波长基本不变, 而振幅随膜厚先增大随后减小。薄膜厚度相同时, 随着油滴尺寸的增加, 褶皱的波长和振幅都相应增加。进一步的研究表明: 在沉积过程中, 高能粒子的轰击和溅射源的热辐射导致硅油表面层的结构发生改变而形成聚合物层, 在此基础上对褶皱的形貌特征和振幅演化给出合理的解释。

关键词: 液体基底, 金属薄膜, 自组装, 约束边界

PACS: 68.55.-a, 68.15.+e, 46.32.+x

DOI: 10.7498/aps.63.116801

1 引言

自组装现象广泛存在于具有不同尺度的自然体系和人工体系当中, 如宇宙空间的星际物质和星云, 宏观的地表形貌和颗粒物质, 微观尺度的纳米团簇、纳米线、纳米管和纳米阵列, 各种复杂的生物组织及非生物结构等等^[1–3]。其中, 弹性薄膜在内应力驱动下物理自组装形成微纳米尺度的有序褶皱是近年来备受关注的研究热点, 此类自组装结构可应用于柔性电子器件、微流体器件、印刷转移、细胞培育等各个领域^[4–6]。已有研究表明: 在目前应用最为广泛的薄膜/基底双层结构体系中, 基底的特性对薄膜的自组装过程起着决定性的作用^[4–15]。对于刚性基底, 由于基底的形变受到限制, 薄膜在压应力作用下容易与基底发生局部脱层, 形成直线形、圆形和电话线形的屈曲结构^[7–9]。对于聚合物

软基底, 在压应力作用下基底往往与薄膜发生共形形变, 保持界面的良好结合, 最终形成迷宫状、锯齿状、直条纹等褶皱^[4–6]。对于液相基底, 由于液体具有流动形变的特性, 且其对薄膜的切向约束力非常微弱, 薄膜片可在基底表面自由滑移, 因而此类薄膜往往具有非常独特的应力释放模式和物理自组装过程^[10–15]。例如, 热蒸发沉积在硅油基底上的金属镍薄膜形成平行的正弦形裂纹^[10]; 热蒸发沉积在硅油基底上的金属 Fe, Al, Cu, Au 等薄膜中自然形成矩形畴块串接而成的带状有序结构^[11–13]; 热蒸发生长在硅油表面的有机分子晶体, 其边界自然形成台阶状褶痕^[14]; 磁控溅射沉积在硅油基底上的金属铁薄膜形成圆盘形结构^[15]等。

以上讨论的薄膜/液相基底双层结构体系的尺寸较大(毫米量级以上), 且边界处于开放状态, 即具有自由边界条件。最近人们也开始关注薄膜在约束边界条件下的应力释放模式和力学响应行为。

* 国家自然科学基金(批准号: 11204283)资助的课题。

† 通讯作者。E-mail: sjyu@cjlu.edu.cn

如 Pocivavsek 等^[16] 和 Huang 等^[17] 研究了放置在水面上的弹性薄片在单轴压缩应力作用下的形貌演化规律, 发现弹性薄片先形成正弦褶皱, 随后演化为局部的折叠形貌. Kim 等^[18] 研究了基底的柔性程度对薄膜形貌的影响, 发现随着基底柔性的增加, 薄膜从正弦褶皱逐渐过渡到局部的折叠结构. Vandeparre 等^[19] 和 Bao 等^[20] 研究了一侧固定并自由悬挂的弹性薄片(类似窗帘)和中间悬空的石墨烯的褶皱形貌, 发现其具有自相似的级联外形, 波长和距离满足幂律关系. Yu 等^[21,22] 研究了微尺度硅油滴上金属薄膜的自组装褶皱形貌, 发现其形貌特征和自由悬挂的弹性薄片类似. 然而到目前为止, 受限金属薄膜中自组装褶皱的形成机理, 特别是约束边界对褶皱波长和振幅的调控, 尚不清楚. 本文采用原子力显微镜(AFM)研究硅油基底上受限金属薄膜自组装褶皱的三维结构特征, 主要分析褶皱的波长、振幅的空间分布规律及其随薄膜厚度和油滴尺寸的变化关系, 并最终对自组装褶皱的形成机理给出合理解释.

2 实验方法

样品采用直流磁控溅射方法在室温下制备而成. 实验之前, 先将适量的纯净硅油(DOW CORNING 705, 室温下其蒸汽压小于 10^{-8} Pa)装入喷雾器中, 将大量硅油滴均匀喷洒到面积约

为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的清洁载玻片上. 硅油滴将会附着在玻璃表面形成球帽形状, 其平衡接触角约为 50° ^[23]. 硅油滴的尺寸分布在1微米到几毫米之间. 随后将附着有硅油滴的载玻片放入真空腔内的溅射源上方, 靶基距约为90 mm. 实验所采用的溅射源是纯度为99.9%的纯铬圆盘, 直径为60 mm, 厚度为3 mm. 本底真空低于 4×10^{-4} Pa, 工作气压(99.999%的纯氩气)维持在0.5 Pa; 直流溅射功率为120 W, 相当于薄膜的沉积速率为20 nm/min. 薄膜沉积时间由电脑精确控制, 在0.5到8 min之间变化. 薄膜厚度由轮廓仪(α -step200, TENCOR)测定, 样品的表面形貌由光学显微镜(Leica DMLM)和与之匹配的CCD照相机(Leica DC 300)观察拍摄. 褶皱的结构细节和三维形貌由原子力显微镜(AFM, SPI3800N, Seiko)测定, 扫描范围20—90 μm , 扫描频率1 Hz, 像素 256×256 .

3 实验结果与讨论

3.1 自组装褶皱的形貌特征

图1所示为采用光学显微镜拍摄的沉积在硅油滴上的铬薄膜的典型形貌. 我们发现, 硅油滴上的铬薄膜出现了明显的褶皱, 而载玻片上的薄膜则相对平整. 褶皱基本呈垂直于边界的辐射状条纹, 越靠近油滴边缘, 相邻褶皱之间的距离(即褶皱

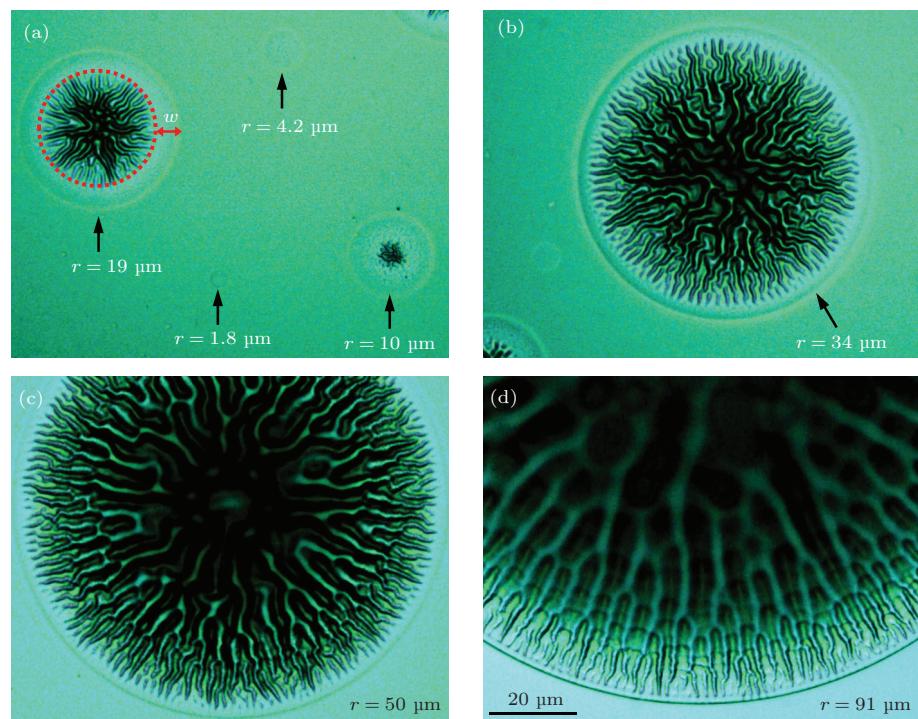


图1 (网刊彩色) 褶皱随油滴尺寸变化的光学显微镜图片 $h = 80\text{ nm}$, 所有图片面积均为 $100\text{ } \mu\text{m} \times 80\text{ } \mu\text{m}$

波长 λ) 越小, 褶皱表现出自相似的级联特征。实验表明, 此类自组装褶皱与油滴尺寸和薄膜厚度密切相关。图 1 显示了薄膜厚度相同时 ($h = 80 \text{ nm}$) 褶皱形貌随油滴尺寸的变化规律。由图可知, 如果油滴的尺寸很小(图中半径 $r = 1.8$ 和 $4.2 \mu\text{m}$ 的油滴), 没有发现明显的褶皱形貌。当油滴的尺寸超过某一个临界值, 褶皱开始在油滴的中心区域出现, 但边缘区域仍然比较平整, 如图中 $r = 10 \mu\text{m}$ 的油滴。油滴边缘未明显起皱的区域呈环形分布, 环的宽度定义为 w 。随着油滴尺寸的增加, 自相似褶皱形貌变得更加明显, 并且未起皱的环形宽度逐渐变小,

如图 1 所示。

图 2 所示为不同尺寸油滴上薄膜褶皱的原子力显微镜图片 ($h = 160 \text{ nm}$)。我们发现褶皱随油滴尺寸的变化规律与图 1 所示结果类似: 随着油滴尺寸的增加, 自相似褶皱逐渐变得明显, 而且边缘处未明显起皱的区域逐渐变小。与图 1 略有不同的是, 图 2 中的褶皱在油滴尺寸较小时呈现点状形貌, 辐射状的条纹特征不太明显。这主要是由于两者的薄膜厚度不同引起的, 实验发现在薄膜厚度较大时, 小尺寸油滴上的褶皱更多地呈点状分布。

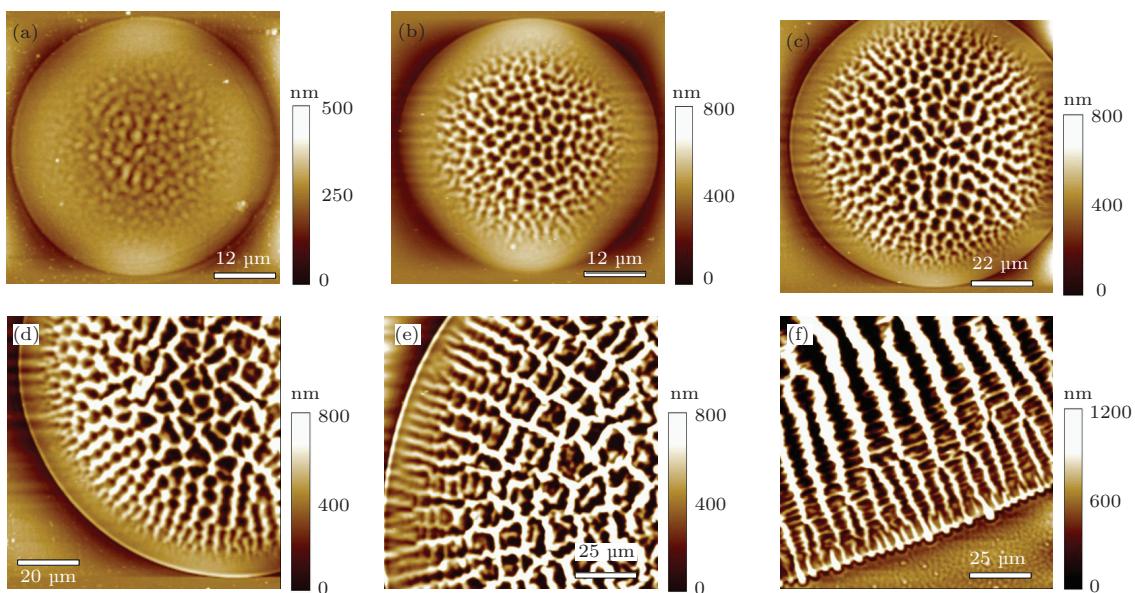


图 2 (网刊彩色) 褶皱随油滴尺寸变化规律的 AFM 图片 $h = 160 \text{ nm}$, 油滴半径分别为 (a) $r = 23 \mu\text{m}$; (b) $r = 33 \mu\text{m}$; (c) $r = 45 \mu\text{m}$; (d) $r = 59 \mu\text{m}$; (e) $r = 134 \mu\text{m}$; (f) $r = 509 \mu\text{m}$

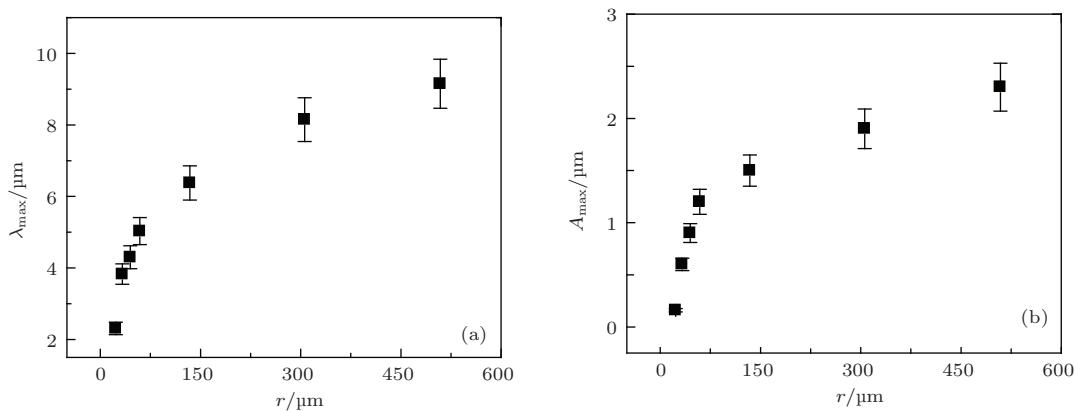


图 3 波长和振幅的最大值与油滴半径的定量关系

光学显微镜图片只能显示二维的平面信息, 而 AFM 图片则能给出三维的结构特征, 因而也能帮助我们更好地分析褶皱的起伏程度(即褶皱振幅 A)。由图 2 可知, 越靠近油滴边缘, 褶皱的波长越

小, 褶皱的振幅也变得越小。随着油滴尺寸的增加, 中心处褶皱的振幅也逐渐增大。图 3 显示了波长和褶皱的最大值与油滴半径的定量关系。它们的变化趋势基本一致: 随着油滴半径的增加, 最大波长和

最大振幅先是快速上升, 随后它们的变化趋势变缓并最终趋向于某一个饱和值。波长和振幅的饱和值分别约为 $10 \mu\text{m}$ 和 $2.5 \mu\text{m}$ 。

图 4 所示为保持相同油滴尺寸 ($r = 25 \mu\text{m}$) 的条件下, 褶皱随薄膜厚度的变化规律。为了更好地

理解褶皱在薄膜沉积初期的形貌特征和演化规律, 将图 4(a) 和(b) 放大, 并给出不同位置的剖面结构, 如图 5 所示。图 5(a) 中只显示了大半个油滴形貌, 油滴右下角区域没有显示出来。这主要是由于硅油基底很软, 当薄膜厚度较小时, 金属薄膜不能对

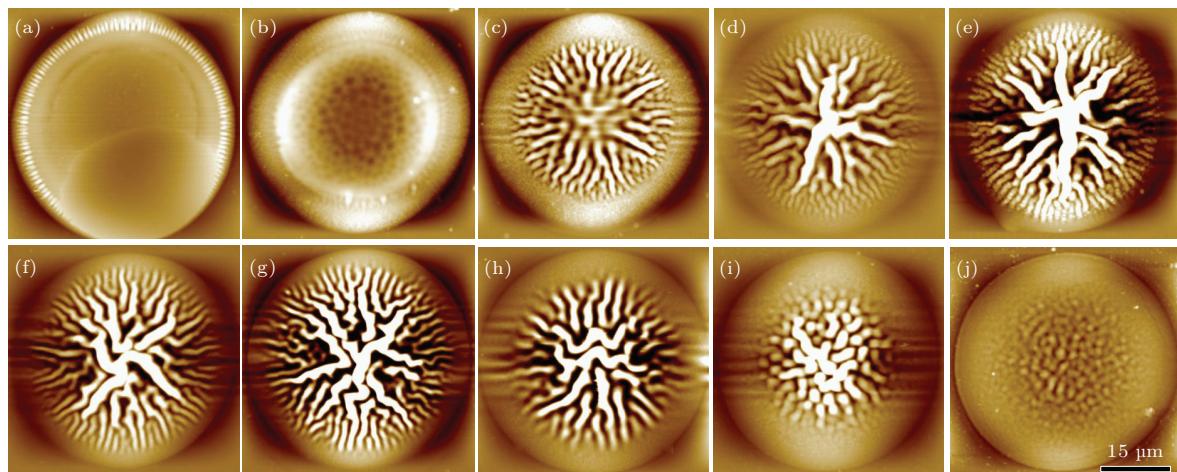


图 4 (网刊彩色) 褶皱随薄膜厚度变化的 AFM 图片 (所有油滴的半径均约为 $25 \mu\text{m}$, 所有图片面积均约为 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$)
(a) $h = 10 \text{ nm}$; (b) $h = 20 \text{ nm}$; (c) $h = 30 \text{ nm}$; (d) $h = 40 \text{ nm}$; (e) $h = 60 \text{ nm}$; (f) $h = 80 \text{ nm}$; (g) $h = 100 \text{ nm}$; (h) $h = 120 \text{ nm}$; (i) $h = 140 \text{ nm}$; (j) $h = 160 \text{ nm}$

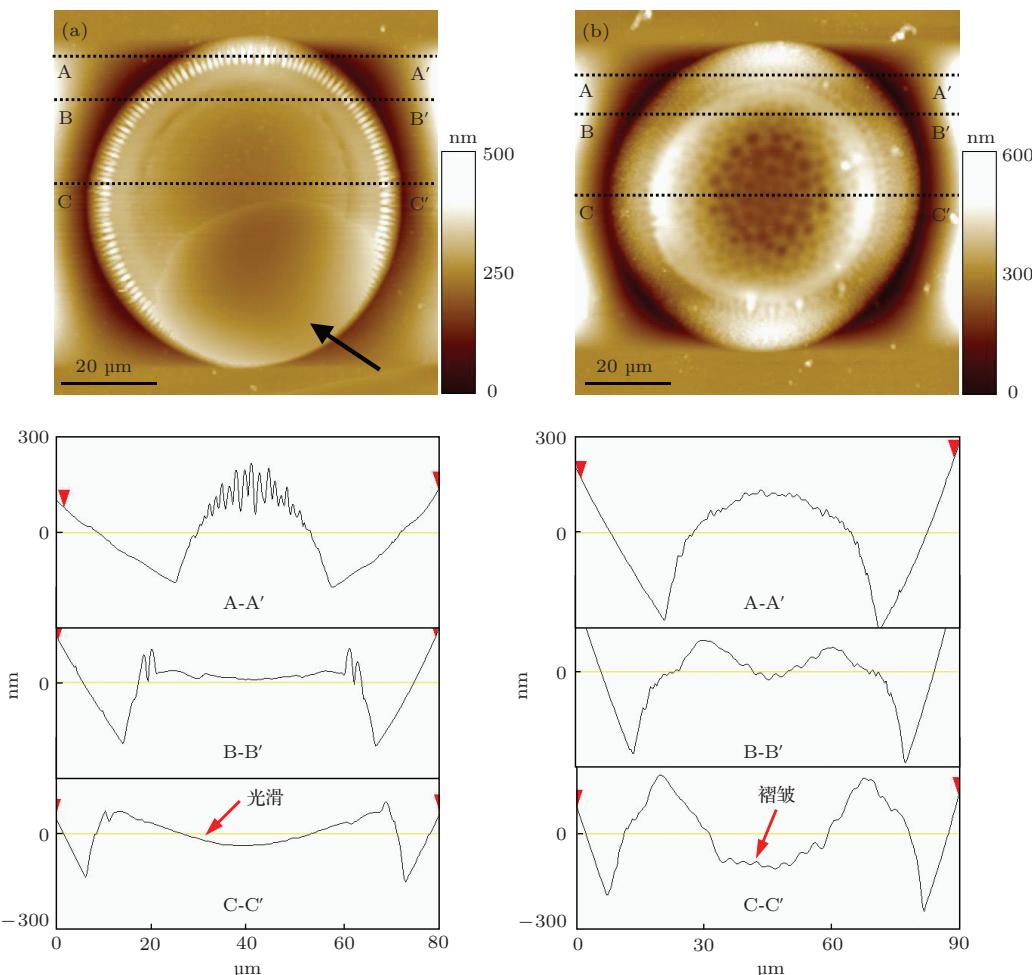


图 5 (网刊彩色) 薄膜沉积早期的 AFM 图片及不同位置的剖面结构 (a) $h = 10 \text{ nm}$; (b) $h = 20 \text{ nm}$

硅油滴进行有效隔离和保护, 原子力针尖在扫描过程中很容易划破薄膜而进入硅油层, 从而使扫描图像失效。图5(a)中的剖面结构显示褶皱只出现在油滴边缘, 中心区域的薄膜仍比较光滑。而当膜厚增加到20 nm时, 薄膜的中心区域已经出现轻微的褶皱, 如图5(b)所示。随着薄膜厚度的逐渐增加, 褶皱开始往中心区域扩展(图4(c)), 并最终布满整个油滴表面(图4(d))。此后褶皱的形貌变化较小, 基本都呈辐射状条纹结构, 直到薄膜厚度超过120 nm。此时油滴边缘未明显起皱的区域显现出来, 并逐渐扩大; 同时, 辐射状条纹逐渐变短, 并最终演变成点状形貌, 如图4(h)–(j)所示。

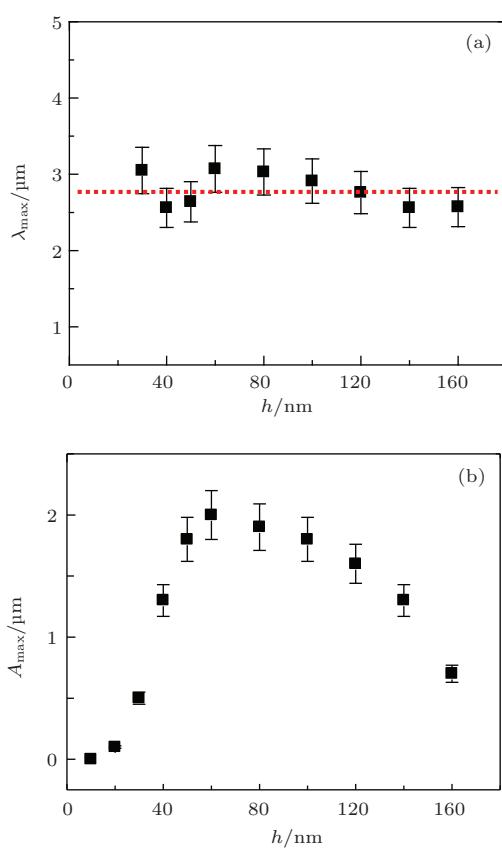


图6 波长和振幅的最大值随薄膜厚度的变化关系

为了进一步理解褶皱随薄膜厚度的演化规律, 我们测量了中心处褶皱的波长和振幅(即波长和振幅的最大值)随薄膜厚度的变化关系, 结果如图6所示。由图可知, 波长的最大值基本不随薄膜厚度的变化而变化, 该值约为2.8 μm 。在 $h = 10$ nm时, 薄膜在中心处是比较光滑的, 因而其振幅接近于零。随着薄膜厚度的增加, 中心处开始出现轻微起伏, 并且边缘的褶皱逐渐往中心扩展, 因而振幅在膜厚较小时出现一个快速上升阶段, 并在

$h = 60$ nm时达到一个峰值, 随后伴随着点状结构的出现, 振幅逐渐变小。

3.2 自组装褶皱的形成机理

已有研究表明, 硅油基底在沉积过程会受到原子、电子的轰击作用和溅射源的辐射加热作用, 因而其表面层温度会显著升高^[24,25]。我们认为, 硅油滴上铬薄膜的自组装褶皱是由于体系在温度变化过程中产生的热应力引起的。为了估算薄膜的热应力, 我们用安置在样品背面的热电偶测量了薄膜在沉积过程中的温度变化, 发现薄膜沉积1 min, 温度大约上升1 K, 即薄膜温升速率约为1 K/min。铬薄膜系统可看作一层很薄且坚硬的金属薄膜覆盖到较厚的均匀软基底上, 当温度发生变化时, 其热应力可表示为^[4]

$$\sigma = [E_f(\alpha_s - \alpha_f)\Delta T]/(1 - \nu_f), \quad (1)$$

其中 E 是杨氏模量(Pa), ν 是泊松率(无单位), α 是热膨胀系数(K^{-1}), ΔT 是改变的温度(K), 下标f和s分别代表薄膜和基底。对于金属铬, 杨氏模量和泊松率分别为250 GPa和0.12。金属铬和硅油的热膨胀系数分别为 6.2×10^{-6} 和 $7.9 \times 10^{-4} K^{-1}$ 。温度变化和沉积时间(即薄膜厚度)成正比。对于我们实验中沉积最厚的薄膜(沉积时间8 min, 膜厚160 nm), 温度变化约为8 K。代入上面公式之后, 可求出该样品的薄膜热应力约为1.8 GPa。

因而, 硅油基底在沉积过程中由于温度升高而膨胀; 沉积完成之后, 体系逐渐冷却到室温, 硅油的收缩将导致铬薄膜处于一个高压缩状态, 促使薄膜起皱。同时, 铬薄膜与玻璃基底的结合非常强, 硅油滴的周边可看作约束边界条件, 受限的薄膜形成垂直于约束边界的直条纹褶皱。并且, 越靠近油滴边缘, 边界对薄膜的约束越强, 因而形成波长更小的褶皱; 而在远离边界的中心区域, 薄膜倾向于形成波长较大的褶皱。已有文献报道, 自由悬挂的窗帘或中间悬空的石墨烯中, 褶皱的波长和约束边界的距离之间具有定量的幂律关系: $\lambda \propto x^m$, m 为幂指数^[19]。先前的实验测量也表明硅油滴上金属薄膜的自组装褶皱也满足类似的幂律关系^[22]。但是幂指数 m 并不是普适的常数: 对于自由悬挂的弹性薄片, 如果采用轻纤维原料, $m = 2/3$, 采用重纤维原料, $m = 1/2$; 对于石墨烯, $m = 1/2$ ^[19]; 而硅油滴上铬薄膜褶皱的幂指数 $m = 0.77$ ^[22]。幂指数不具有普适性的物理机理目前还不是很清楚, 有待于进一步研究。

在受限的薄膜体系中, 褶皱波长只与约束边界的距离有关, 而与薄膜厚度和油滴尺寸无关^[19,22]. 在油滴尺寸相同的情况下, 其中心到约束边界的距离相同, 因而褶皱的波长不随薄膜厚度的变化而变化, 而基本保持为一个恒定值, 如图 6(a) 所示. 另一方面, 在同一个薄膜样品中, 随着油滴尺寸的增加, 其中心到约束边界的距离增加, 因而褶皱的波长也将逐渐增加, 如图 3(a) 所示.

接下来重点分析褶皱振幅的演化规律, 根据已有的理论结果, 振幅可表示成以下形式: $A = \lambda\sqrt{\varepsilon}$, 其中 ε 为基底的应变量^[26]. 由此可见, 振幅主要由波长决定, 因而振幅随距离的演化类似于波长的变化关系: 随着距离的增加而增加. 同时, 振幅还与基底应变的平方根成正比, 因而也与基底的特性有关. 基底应变和热应力 (σ) 之间可以表示成 $\varepsilon = \sigma/E_s$, 则

$$A = \lambda\sqrt{\frac{\sigma}{E_s}}. \quad (2)$$

众多研究表明, 在薄膜沉积过程中或紫外线、臭氧、等离子体的辐射过程中, 聚合物基底的表层结构会发生变化而形成厚度在微米量级的刚性层, 其微观机理主要是聚合物受热产生了新的交联作用或有机分子的链被高能粒子切断^[4,27,28]. 我们认为本实验中由于金属原子的高能量(几个电子伏量级)和溅射源的热辐射作用, 硅油滴的表层特性在沉积过程中也发生改变, 并形成弹性固化层^[21,22]. 固化层的等效弹性系数 E_s 与沉积时间和硅油层厚度密切相关: 随沉积时间的增加而增加, 随硅油厚度的增加而降低.

单个硅油滴中, 硅油厚度从边界到中间逐渐增加, E_s 随距离则逐渐变小, 因而自组装褶皱在油滴边缘首先出现, 并逐渐往中心扩展, 导致油滴中心处褶皱振幅在薄膜沉积早期急剧增加, 如图 6(b) 所示. 在沉积过程中, 固化层变得越来越硬, 最终将缺乏足够的弹性而使薄膜的褶皱消失, 因此边缘未明显起皱的区域随着薄膜厚度的增加而增加. 如果油滴尺寸相同, 中心处基底的等效弹性系数随着薄膜厚度的增加而增加, 其增加幅度比热应力的增加要大得多, 因而根据 (2) 式振幅在薄膜沉积后期将稳定降低, 如图 6(b) 所示. 另一方面, 大尺寸油滴一般拥有较厚的油层厚度, 固化层的等效弹性系数随着油滴尺寸的增加而减小, 因而未起皱区域也随着油滴尺寸的增加而减小, 如图 1 和图 2 所示.

4 结 论

本文利用直流磁控溅射的方法, 在各种尺寸的硅油滴上沉积了金属铬薄膜, 采用 AFM 研究了薄膜中自发形成的自组装褶皱, 所得的主要结论如下:

1. 铬薄膜受到油滴边缘的约束而具有受限的边界条件, 褶皱具有很好的自相似级联特征: 褶皱呈垂直于边界的辐射状条纹; 越靠近边界, 褶皱的波长和振幅越小.

2. 褶皱的波长与薄膜厚度和油滴尺寸无关, 只由约束边界的距离决定, 定量上满足 $\lambda \propto x^m$ 的幂律关系.

3. 褶皱振幅不但与距离有关, 还与薄膜厚度和油滴尺寸密切相关. 随着薄膜厚度的增加, 褶皱在约束边界处首先形成, 并逐渐扩展到油滴中心区域. 褶皱振幅随膜厚先是快速上升, 达到一峰值后逐渐下降. 薄膜厚度相同时, 随着油滴尺寸的增加, 褶皱的波长和振幅都相应增加.

4. 在薄膜的沉积过程中, 由于金属原子的轰击和溅射源的热辐射导致硅油表层的结构发生改变而形成弹性固化层, 其弹性系数随沉积时间的增加而增加, 随硅油厚度的增加而降低. 在此基础上, 对自组装褶皱的形貌特征和振幅演化进行了合理的解释.

本文作者感谢台州学院张永炬教授和中国计量学院周红工程师的有益讨论和实验帮助.

参考文献

- [1] Zhong M J, Guo G L, Yang J Y, Ma N H, Ye G, Guo X D, Li R X, Ma H L 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1223
- [2] Jiang Y H, Liu L W, Yang K, Xiao W D, Gao H J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 096401
- [3] Zhang C H, Lü N, Zhang X F, Saida A, Xia A G, Ye G X 2011 *Chin. Phys. B* **20** 066103
- [4] Bowden N, Brittain S, Evans A G, Hutchinson J W, Whitesides G M 1998 *Nature* **393** 146
- [5] Efimenko K, Rackaitis M, Manias E, Vaziri A, Mahadevan L, Genzer J 2005 *Nat. Mater.* **4** 293
- [6] Wang F, Xue M, Cao T 2009 *Adv. Mater.* **21** 2211
- [7] Colin J, Coupeau C, J Grilhé 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 046101
- [8] Faou J Y, Parry G, Grachev S, Barthel E 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 116102
- [9] Yu S J, Xiao X F, Chen M G, Zhou H, Chen J, Si P Z, Jiao Z W 2014 *Acta Mater.* **64** 41

- [10] Cai P G, Yu S J, Ye Q L, Jin J S, Ye G X 2003 *Phys. Lett. A* **312** 119
- [11] Yu S J, Zhang Y J, Ye Q L, Cai P G, Tang X W, Ye G X 2003 *Phys. Rev. B* **68** 193403
- [12] Zhang Y J, Yu S J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4867 (in Chinese)[张永炬, 余森江 2005 物理学报 **54** 4867]
- [13] Xia A G, Yang B, Jin J S, Zhang Y W, Tang F, Ye G X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 302
- [14] Liu X, Wuttig M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 033405
- [15] Zhang Y J, Yu S J, Ge H L, Wu L N, Cui Y J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5444 (in Chinese)[张永炬, 余森江, 葛洪良, 邬良能, 崔玉建 2006 物理学报 **55** 5444]
- [16] Pocivavsek L, Dellsy R, Kern A, Johnson S, Lin B, Lee K Y C, Cerda E 2008 *Science* **320** 912
- [17] Huang J, Davidovitch B, Santangelo C D, Russell T P, Menon N 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 038302
- [18] Kim P, Abkarian M, Stone H A 2011 *Nat. Mater.* **10** 952
- [19] Vandeparre H, Pineirua M, Brau F, Roman B, Bico J, Gay C, Bao W, Lau C N, Reis P M, Damman P 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 224301
- [20] Bao W, Miao F, Chen Z, Zhang H, Jang W, Dames C, Lau C N 2009 *Nat. Nanotech.* **4** 562
- [21] Yu S J, Zhou H, Zhang Y J, Chen M G, Jiao Z W, Si P Z 2012 *Thin Solid Films* **520** 5683
- [22] Yu S J, Zhang Y J, Zhou H, Chen M G, Zhang X F, Jiao Z W, Si P Z 2013 *Phys. Rev. E* **88** 042401
- [23] Al-Shareef A, Neogi P, Bai B 2013 *Chem. Eng. Sci.* **99** 113
- [24] Feng C M, Ge H L, Tong M R, Ye G X, Jiao Z K 1999 *Thin Solid Films* **34** 230
- [25] Tao X M, Lao Y F, Ye Q L, Jin J S, Jiao Z K, Ye G X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1991 (in Chinese)[陶向明, 劳燕锋, 叶全林, 金进生, 焦正宽, 叶高翔 2001 物理学报 **50** 1991]
- [26] Cerda E, Mahadevan L 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 074302
- [27] Chua D B H, Ng H T, Li S F Y 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 721
- [28] Genzer J, Groenewold J 2006 *Soft Matter* **2** 310

Atomic force microscopy studies on self-organized wrinkles in constrained metallic films deposited on silicone oil substrates*

Yu Sen-Jiang[†]

(School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(Department of physics, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(Received 3 January 2014; revised manuscript received 18 February 2014)

Abstract

Silicone oil droplets with varied sizes (micrometer to millimeter) were sprayed onto a clean glass slide and then Cr films were deposited on the droplets by DC-magnetron sputtering. Self-organized wrinkles induced by thermal stress have been investigated using atomic force microscope. It is found that the Cr films are limited by the droplet edges and thus possess constrained edges, which can well control the wrinkle morphologies: the wrinkles may exhibit radiated strips perpendicular to the edge. The wavelength and amplitude will decrease when approaching to the constrained edge. Morphologies of the wrinkles are closely related to the film thickness and oil drop size. As the film thickness increases, the wrinkles first form near the edge, and then propagate to the central region. The wavelength at the droplet center is almost unchanged for different oil sizes, but the amplitude first increases and then decreases with increasing film thickness. When the film thickness is fixed, the wavelength and amplitude may increase accordingly with increasing droplet size. Further studies show that the top surface of the silicone oil is modified to form a polymer layer during the deposition due to the bombardment from high-energy particles and heat radiation from the sputtering source. Morphologies of the wrinkles and amplitude evolutions are then explained in detail.

Keywords: liquid substrate, metal film, self-organization, constrained edge

PACS: 68.55.-a, 68.15.+e, 46.32.+x

DOI: [10.7498/aps.63.116801](https://doi.org/10.7498/aps.63.116801)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204283).

† Corresponding author. E-mail: sjyu@cjlu.edu.cn