

硅油基底 Ni 薄膜的生长机理及微观结构研究

冯元新

(浙江科技学院 理学院,杭州 310023)

摘 要: 基于液相材料可用作薄膜生长基底的事实,采用真空热蒸发沉积方法,在硅油基底表面制备了具有近似自由支撑边界条件的镍(Ni)薄膜系统。在原子力显微镜(AFM)的观察下发现,镍分枝状凝聚体事实上是由尺寸为几十纳米且呈现高斯分布的原子颗粒组成,在一定的沉积速率下,其原子颗粒的平均直径随着薄膜名义厚度的增加而迅速减小;同时,还观察到了 Ni 薄膜的反常边缘效应,并对此现象做了一定的物理分析。

关键词: 硅油基底;成膜机理;微观结构;反常边缘效应

中图分类号: O484.1

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2012)01-0010-05

Study on formation mechanism and microstructure of Ni films on silicone oil surfaces

FENG Yuan-xin

(School of Sciences, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Based on the fact that the liquid surfaces can be used as thin films substrates, a nearly free sustained nickel film system on silicone oil surfaces is made by thermal evaporation method. The Ni aggregates exhibit a granular structure. The mean size of the granularities in the aggregates is of the order of 10 nm, and it decreases with the nominal film thickness. Anomalous edge effect of the Ni aggregates is observed, and the physical interpretation for this phenomenon is presented.

Key words: silicone oil surfaces; formation mechanism; microstructure; anomalous edge effect

许多研究表明,超薄薄膜的生长机理、表面形貌、微观结构主要依赖于沉积方法与基底特性。超薄薄膜主要是指在基底表面上还没有形成致密与连续的薄膜。由于超薄薄膜具有独特的物理与化学性能,因此对超薄薄膜的生长机理与微观结构的研究显得越来越重要。近十几年来,镍超薄薄膜的独特微观结构具有许多反常的特性,在许多技术应用中引起了大家的关注。

已有的研究结果表明^[1-8]:在液相基底表面沉积的磁性与非磁性金属凝聚体的形成过程如其他连续薄膜一样,都近似服从二阶段生长模型^[2],即沉积在硅油表面的金属原子先通过成核、扩散和凝聚而形成稳

定的准圆形紧密原子团簇;然后它们通过自由的线扩散运动和转动,相互粘连成分枝状凝聚体,其长度和密度随着薄膜厚度的增加而增加,最终连接成连续的致密薄膜。最近,实验发现那些准圆形紧密原子团簇与分枝状凝聚体都是由大小为几十纳米的颗粒所构成的^[9]。但是由于一些实验条件的限制^[10],在液相基底表面上的镍薄膜系统是个特例。

实验发现:磁性金属薄膜的成膜机理与非磁性金属薄膜的成膜机理相似,均近似服从二阶段生长模型^[11]。同时,采用原子力显微镜(AFM)观察发现:在硅油表面形成镍分枝状凝聚体的准圆形原子团簇是由尺寸更小且呈现高斯分布的镍原子颗粒构成的。而镍原子颗粒的平均直径随薄膜名义厚度的增加而迅速减小,并且在实验中也发现了镍薄膜分枝状凝聚体在硅油表面的反常边缘效应,即样品边缘的凝聚体的数密度要大于中心区域。

1 实验方法

样品制备方法是先将一小滴纯净的硅油(DOW CORNING 705,室温下其蒸汽压小于 10^{-8} Pa),均匀涂抹在磨砂载玻片的表面,其大小约为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$,硅油的厚度约为 0.5 mm ,以此作为样品的液相基底;再将液相基底放入真空室内 $[RT=(30\pm 5)^{\circ}\text{C}]$ 的蒸发源下方,相距约 130 mm ;待真空室气压降为 $6.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 后,由电热丝(钨丝)加热,使纯度为 99.999% 的镍丝熔化蒸发。沉积速率 $f=0.05\text{ nm/s}$ 和薄膜名义厚度 $d=0.4\sim 24.0\text{ nm}$ 由石英晶振测厚仪(OLVAC CRTM-8000)监测控制。沉积结束后,让样品在真空室中保留时间间隔 $\Delta t=0.5\text{ h}$ (这是本实验中自沉积完毕到取出样品所需的最短时间),然后向真空室中缓慢充入空气,打开真空室取出样品。脱膜在约为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的氟化玻璃上,用丙酮和酒精仔细清洗干净后^[9],用原子力显微镜(Veeco DI 3000)对薄膜的下表面形貌进行观察分析。

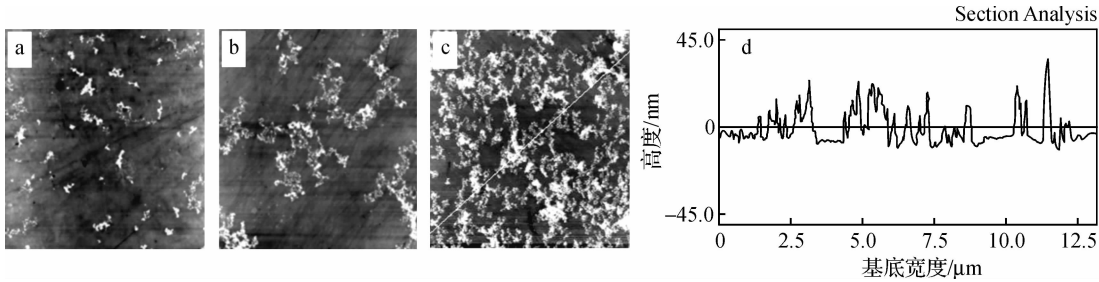
2 实验结果与分析

2.1 硅油表面 Ni 薄膜分枝状凝聚体的形貌

已有的实验研究表明:在硅油基底沉积的镍薄膜厚度在 $8.0\sim 80.0\text{ nm}$ 时,薄膜形成连续膜,当沉积速率 $f=0.01\sim 0.86\text{ nm/s}$ 范围内,并且样品在真空室中放置时间 $\Delta t<6\text{ h}$ 时,连续膜中一般会出现正弦型裂纹^[7]。

当镍薄膜的样品名义厚度 $d<8.0\text{ nm}$ 时,光学显微镜由于分辨率有限,无法清晰地观察到分枝状凝聚体。因此需要具有高分辨率的原子力显微镜来观察研究样品的形貌,从而研究镍的超薄薄膜的成膜机理与微观结构等物理特性。

为了分析与确定镍薄膜凝聚体形成过程,笔者用上述实验方法做了一系列镍薄膜实验,薄膜的厚度变化范围从 0.4 nm 到 8.0 nm 。用原子力显微镜扫描厚度分别为 0.4 、 3.6 、 8.0 nm 的镍薄膜的分枝状凝聚体,如图 1 所示。



(a) $d=0.4\text{ nm}$; (b) $d=3.6\text{ nm}$; (c) $d=8.0\text{ nm}$; (d) 图(c)中所画白线的轮廓线
 $\Delta t=0.5\text{ h}$, $f=0.05\text{ nm/s}$, 照片大小均为 $10.0\text{ }\mu\text{m}\times 10.0\text{ }\mu\text{m}$

图 1 硅油基底表面镍原子分枝状凝聚体的典型原子力显微镜照片

Fig.1 Typical AFM images of ramified Ni aggregates on silicone oil surfaces

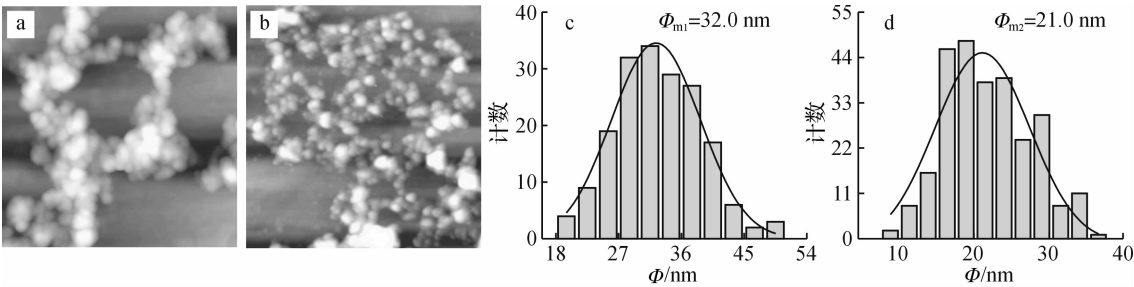
从图 1(a)~(c)中看出,镍薄膜的分枝状凝聚体的密度与长度及表面覆盖率随着薄膜名义厚度 d 的增加而不断增加,经过无规扩散和旋转,最终相互粘连成网状结构的薄膜。

从图 1 中的(a)和(b)看出,镍原子的分枝状凝聚体是由许多原子颗粒所构成的。镍原子在硅油表面分枝状凝聚体形貌上与硅油基底表面其他金属原子类似^[9]。但是,图 1(a)和(b)中的镍原子凝聚体分枝宽度不是很清晰。图 1(c)中的镍原子颗粒的合并现象比较明显。

从图 1(d)的轮廓线可以看出,硅油基底表面上镍分枝状凝聚体具有相当大的粗糙度(表面起伏的大小),最大起伏高度值约有 40 nm,远大于用石英晶振测量出来的名义膜厚 8.0 nm。研究发现:硅油表面的镍原子、镍原子颗粒的运动相对于固体基底来说,更自由,扩散速度快,并能高速转动,其扩散步长、转动角度比较大,从而硅油表面上较大范围内的镍原子与原子颗粒间能相互凝聚;从微观结构上看,硅油表面并不完全平整(中间厚,边缘薄);由于沉积过程中受到钨丝的热辐射,硅油表面有一定程度的扩张,而沉积过程结束后,硅油表面不再受到钨丝的热辐射,温度降低,引起了硅油表面的收缩,导致硅油表面沉积薄膜的变形,使薄膜表面呈现非平整形貌。而测量名义厚度的晶振表面比较平整,并且在沉积过程中,其石英表面不会因为热辐射而发生明显的形变。由此,不难理解沉积在硅油表面的镍分枝状凝聚体的粗糙度为何远大于薄膜名义膜厚值。

2.2 Ni 薄膜凝聚体的微观结构

从图 2 高清晰的原子力显微镜扫描照片中可以清楚地看到,镍凝聚体呈现出颗粒状结构。通过测量图 2(a)和(b)的镍薄膜分枝状凝聚体中的颗粒直径 Φ ,得到(c)和(d)的镍颗粒直径分布曲线图。其颗粒的平均直径分别为 $\Phi_{m1}=32.0$ nm 和 $\Phi_{m2}=21.0$ nm。



(a) $d=0.4$ nm; (b) $d=3.6$ nm; (c) 图(a)中镍颗粒直径分布图; (d) 图(b)中镍颗粒直径分布图; 照片大小均为 $1.0\text{ }\mu\text{m}\times 1.0\text{ }\mu\text{m}$

图 2 硅油表面镍凝聚体微观结构随名义厚度 d 的变化

Fig. 2 Microstructure of Ni aggregates on silicone oil surfaces with different d

从图 3 可以看出,在名义厚度 0.4 nm 至 8.0 nm 范围内,镍薄膜分枝状凝聚体中的颗粒平均直径随名义膜厚 d 的增加迅速减小。但沉积在硅油表面的银和金原子分枝状凝聚体的颗粒平均直径随着名义厚度 d 增加而没有明显改变^[9],二者关系截然不同。

薄膜生长最重要因素是沉积原子间及与基底原子的相互碰撞和结合。当沉积原子与基底的结合超过一定值时,原子二次蒸发的概率将大大减小,同时沉积原子在基底表面上的运动变得困难。当沉积原子之间相互碰撞时,可形成较大的原子团簇。当团簇尺寸超过临界半径时,它将逐渐长大成稳定的原子团簇。

镍凝聚体中的颗粒形成过程主要包括核生成与核成长二阶段,它主要依赖于沉积速率、沉积过程和基底的特性三方面因素。首先,沉积原子在液体表面快速的迁移,随着沉积原子的增加,沉积原子碰撞概率增大,从而使沉积原子相互合并而生成稳定的核。然后,在一定的范围

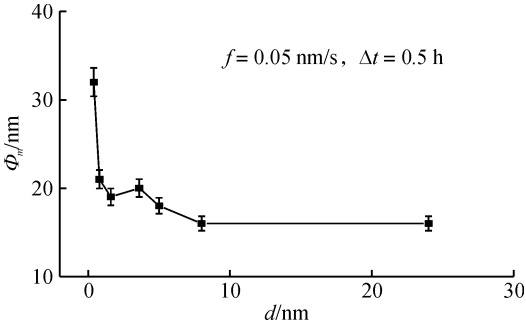


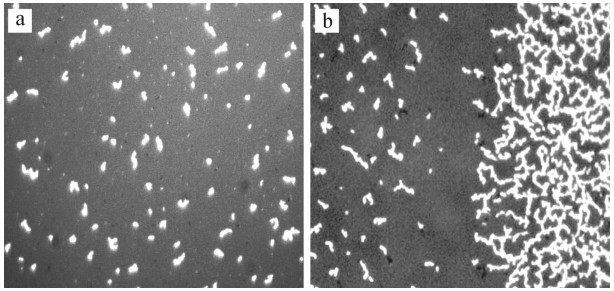
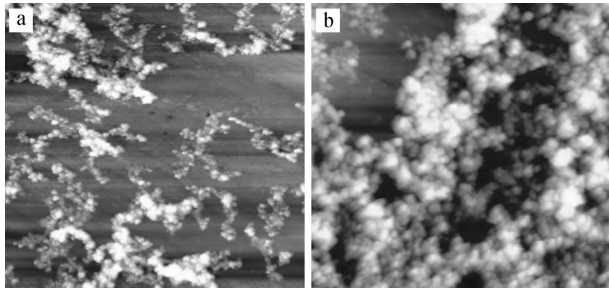
图 3 镍原子颗粒平均直径随名义厚度 d 的变化
Fig. 3 Mean diameter Φ_m of Ni granularities as function of thickness d

内,核不断地捕获其他沉积原子而逐渐成长为原子颗粒,原子颗粒的平均直径不断地变大,直到颗粒的表面能与体内能量达到相互平衡^[3]。

在沉积初始过程中,在一定范围内,镍核捕获沉积原子的数量主要依赖于核的数密度与沉积速率。在初始沉积阶段与一定的沉积速率下,随着名义厚度的增加,核的数密度急剧增加,其增加速度远比其周围沉积原子数量的增加速度要快,导致每个镍核在一定范围内所捕获的沉积原子数目比原来有所减少,最终使得由核成长而形成的分枝状凝聚体中原子颗粒平均直径的减小。金、银等金属在沉积初始阶段成核的数密度也会急剧增加,而其平均直径没有明显改变,此问题还有待深入分析和研究。

2.3 Ni 薄膜的反常边缘效应

图 4 中的(a)和(b)分别为镍薄膜凝聚体中心区域和边缘区域的原子力显微镜扫描图。从图中发现一个有趣的实验现象:在沉积过程和沉积结束之后,沉积原子及其原子团簇不断地向样品四周边缘扩散,使得样品的边缘与中心区域的表面形貌不一致,样品边缘区域凝聚体的数密度要大于中心区域。其他金属原子沉积在硅油表面也出现类似反常边缘效应现象^[4-12],如图 5 所示。



(a)样品中心区域和(b)样品边缘区域的原子力显微镜照片
 $d=8.0\text{ nm}, f=0.05\text{ nm/s}, \Delta t=0.5\text{ h},$
照片大小均为 $3.0\text{ }\mu\text{m}\times 3.0\text{ }\mu\text{m}。$

(a)样品中心形貌;(b)样品边缘区域的形貌
 $d=5.0\text{ nm}, f=0.010\text{ nm/s}, \Delta t=0.5\text{ h},$
基底温度为 $333\text{ K},$ 照片大小均为 $52\text{ }\mu\text{m}\times 42\text{ }\mu\text{m}。$

图 4 镍凝聚体

图 5 银原子分枝状凝聚体

Fig. 4 Typical AFM images of Ni aggregates

Fig. 5 Optical images of Ag aggregates

目前,对于发生的此类现象,还不能给出非常确切的物理解释,但经过仔细分析,笔者认为形成反常边缘效应的原因可能有:

- 1) 由于实验中的磨玻璃表面与硅油的物理与化学特性,即在液滴表面张力及界面能等原因的共同作用下,涂在磨玻璃表面的硅油呈现中间厚、边缘薄的不均匀分布^[11];由于硅油分子的流动性决定于硅油层的厚度,当硅油层厚度较小时,硅油分子的流动性相对较小,从而降低了沉积原子及其团簇的迁移和扩散能力,使得中心区域的沉积原子及其团簇向边缘扩散。
- 2) 实验中加热钨丝的热辐射与沉积原子对硅油表面的轰击,导致硅油分子向边缘区域的扩散运动,从而使原子团簇和凝聚体向边缘扩散^[13],使得样品边缘区域的分枝状凝聚体的数密度比中心区域的数密度要大很多。

2.4 Ni 薄膜形成机理的讨论

从镍薄膜的成膜机理、微观结构的实验结果中发现:以硅油为基底的镍薄膜与其他金属薄膜的形成过程一样,近似服从二阶段生长模型。虽然在液相基底上不同的实验条件下(比如不同的沉积速率、不同的基底温度等),磁性与非磁性薄膜的形成过程都近似服从二阶段生长模型,但有许多物理特性大不相同,如铁原子分枝状凝聚体的分枝宽度几乎不随沉积条件变化而改变,而铜原子分枝状凝聚体的分枝宽度随沉积速率的增加而逐渐减小,但几乎不随沉积厚度的改变而变化。

在光学显微镜下虽然能观察到分枝状凝聚体的分枝宽度与准圆形原子团簇,但不能进一步观察凝聚体和这些准圆形团簇的具体构成。通过原子力显微镜的探针扫描样品的形貌,可以清晰地观察到这些金属分枝状凝聚体与准圆形原子团簇是由一颗颗更小的颗粒所组成。不同的金属薄膜其颗粒平均直径虽然

不一样,但其值都属于同一个数量级,为几十纳米。

3 结 语

通过一系列实验与观察分析,对沉积在硅油基底表面镍薄膜的生长机制、微观结构和反常边缘效应进行研究与分析,得出:

1) 在硅油基底表面上采用热蒸发得到的镍薄膜的生长过程近似服从二阶段生长模型,其生长模型与磁相互作用基本无关。

2) 在光学显微镜下观测到的镍准圆形原子团簇,事实上是由尺寸更小的呈现高斯分布的镍颗粒所组成。在一定的沉积速率下,镍原子凝聚体颗粒的平均直径随着薄膜名义厚度的增加而迅速减小。

3) 沉积在硅油基底表面的镍原子形成分枝状凝聚体过程中出现了反常边缘效应,即在样品边缘,镍分枝状凝聚体的数密度比中心区域的要大很多。

参考文献:

- [1] Ge H L, Zhang Q R, Feng C M, et al. Structural and electrical properties of a metallic rough thin film system deposited on liquid substrates[J]. Phys Rev B,1996,54(20):14754-14757.
- [2] Ye G X, Michely T H, Weidenhof V, et al. Nucleation, growth and aggregation of Ag-clusters on liquid surfaces[J]. Phys Rev Lett,1998,81(3):622-625.
- [3] Yang B, Scheidtmann J, Mayer J, et al. Fragmentation, rings and coarsening: structure and transformations of nanocrystal aggregate networks on a liquid surface[J]. Surf Sci,2002,497(1/3):100-112.
- [4] Michely T H, Ye G X, Weidenhof V, et al. Silver deposition on oil-cluster nucleation, growth and aggregation on a liquid surface[J]. Surf Sci,1999,432(3):228-238.
- [5] Ye Q L, Feng C M, Xu X J, et al. Anomalous hysteresis properties of iron films deposited on liquid surfaces[J]. J Appl Phys,2005,98(1):013906(1-5).
- [6] Yang B. Formation mechanism of orderly structures in Au films deposited on silicone oil surfaces[J]. Phys Lett A, 2005,341(5/6):516-522.
- [7] Yang B, Xia A G, Jin J S, et al. Structural and electrical properties of an Au film system deposited on silicone oil surfaces[J]. J Phys: Condens Matter,2002,14(43):10051-10062.
- [8] Ye G X, Xia A G, Gao G L, et al. Experimental observation of large ramified Au aggregates on melting glass surfaces [J]. Phys Rev B,2001,63(12):125405(1-5).
- [9] Xie J P, Yu W Y, Zhang S L, et al. AFM study on microstructures of metal films deposited on liquid substrates[J]. Phys Lett A,2007,371(1/2):160-164.
- [10] Yu S J, Zhang Y J, Ye Q L, et al. Spontaneous formation of ordered patterns in Al films deposited on silicone oil surfaces[J]. Phys Rev B,2003,68(19):193403(1-4).
- [11] Levine I N. Physical Chemistry[M]. New York: McGraw Hill,1988.
- [12] 章盛林,谢建平,方轶君,等. 液相基底温度对沉积银原子及其团簇凝聚过程的影响[J]. 物理学报,2007,56(9): 5452-5457.
- [13] Tao X M, Yang B, Ma H Z. Expansion effect of liquid substrates on the ordered structures in the Al films[J]. Phys Lett A,2006,351(4/5):350-353.