



内核/壳层微结构上应力诱导点阵花样研究

高磊, 纪爱玲, 李超荣, 曹则贤*

中国科学院物理研究所, 北京 100190;

浙江理工大学理学院, 杭州 310018

* 联系人, E-mail: zxcao@aphy.iphy.ac.cn

2008-12-28 收稿, 2009-02-20 接受

摘要 力学性能失配较大的多层结构自高温状态冷却收缩时会积聚很大的应力, 其应力失稳模式可表现为多种有序的应力花样, 可用于微纳米结构的自组装, 其中支撑面的几何结构对其上的应力分布点阵具有决定性的影响. 本文介绍了在球形和圆盘形内核/壳层上通过应力工程形成的三角铺排和菲波纳契螺旋花样, 探讨了以相互排斥粒子的最小能量构型为模型的特征应力花样与其支撑结构的几何之间关系的普适性, 并将此模型用于解释自然界中花叶序的多样性与特征不变性.

关键词

应力工程

三角铺排

菲波纳契螺旋

拓扑

花叶序

微纳米制造

薄板、薄壳体在负载作用下或因其他原因会在体内形成应力, 且当内应力超过临界应力后, 原有的结构不再稳定, 原来平整的平板或壳体会发生屈曲(buckling)形变. 应力引起的屈曲现象广泛存在, 并且得到了大量研究^[1]. 人们很早就发现, 屈曲形变在特殊的几何结构和边界条件下会产生高度有序结构.

如何实现给定花样、高度有序、形状尺寸均一的微纳米结构的生长, 是纳米科技中的一大重要问题. 科学家们想尽各种方法要实现此目的, 薄膜发生屈曲形变最终可形成有序褶皱花样的性质便引起了此领域研究人员的关注. 最近的大量研究证实了沉积在软弹性衬底上的硬质薄膜在收缩应力作用下自发形成有序屈曲花样的可行性, 并且发展了一些方法来控制所形成的有序花样^[2~9]. Bowden等人发现, 当一层金属薄膜沉积在厚的人造橡胶PDMS弹性基底上时, 两者之间大的热膨胀系数差异导致体系在降温时产生等双轴应力. 当到达某一临界温度时, 薄膜发生弹性屈曲形变; 进一步冷却, 屈曲幅度增大, 但屈曲模式的波长不变. 在此过程中, 薄膜仍保持附着在基底上^[2]. 类似的现象也可在表面经过氧化^[3]或修饰^[4]的薄膜中看到. 研究表明只要基底是平面的, 最常出现的褶皱结构是折线型的迷宫结构^[10]或鲑鱼骨

状结构^[11,12]. 除了通过形成有序结构作为模板应用于器件的制造外^[13,14], 这种在压应力下形成褶皱的性质还可应用于可伸缩性的结构互联^[15,16], 以及材料力学性质的测量^[17].

已有大量的实验及理论研究工作研究这种弹性衬底上束缚硬质薄膜体系屈曲褶皱的形成机制, 以及如何去操控使其形成高度有序结构的问题. 通过选择性地处理基底, 如改变基底表面的弹性模量^[5]、拓扑结构^[2]或添加钉扎等方法, 使基底得以实施不同的约束, 薄膜的屈曲模式将表现出更多奇特的结构^[18]. 理论计算表明, 当平面膜受到等双轴压应力时, 在众多模式中, 鲑鱼骨型屈曲模式具有最小的应变能^[11,12], 而迷宫型模式则依赖于各向异性的薄膜应力^[19~21]. 实验上, 在一些无机体系中已获得了这些不同结构^[2], 这就表明可以通过控制在膜-基底体系形成不同取向的压应力, 从而获得不同的屈曲结构. 关于褶皱形成问题, 已有一般性的理论讨论^[6,22].

然而, 之前的大量研究主要集中在平面几何结构上的屈曲形变, 而基底曲率对褶皱结构的影响则鲜有涉及. 薄壳体的屈曲形变对壳体的曲率高度敏感^[23,24]. 就我们所知, 弯曲基底上薄膜自发屈曲驱动自组装的问题尚没有人研究. 基底曲率对屈曲花

样如何影响,以及在增加薄膜应力时结构如何演化等问题都还不清楚.另外,封闭表面上的屈曲行为也不同于带有自由边界表面上的行为,因为两者的拓扑是不同的:如球面这样的 2 维闭合表面,其亏格数是 0;而带自由边界的表面不论是平面还是曲面,亏格数都是 1.因此,在球面上的屈曲花样将显示一些主要受拓扑约束的结果.除球面外,其他形式的曲面上应力的分布形式如何?菲波纳契花样为何频繁地在大自然中出现,且支撑表面只需约是一锥形表面?对这些问题的研究将有利于我们理解在植物花托、胶体团簇以及液滴等弯曲表面上的花样形成机制.

本文配合数值模拟,通过应力工程实验研究具有球形、帽形和锥面外观的内核/壳层微结构上的应力点阵花样,研究不同形状的曲面结构对应力分布花样的影响以求找出几何结构同其上应力点阵之间普适性的关系,并藉此增进对植物体上花叶序形成机制的理解.

1 内核/壳层微结构的实验制备与球形结构上屈曲模式的计算模拟

1.1 制备方法

通过高温热蒸发法制备 Ag 内核/SiO₂ 壳层微结构以研究曲面双层结构的应力分布点阵花样.盛有高纯 SiO 与 Ag₂O 粉末混合物的 Al₂O₃ 坩埚置于封闭的反应腔内,反应腔首先被抽真空到气压小于 10 Pa,接着冲入 90% Ar+10% H₂ 的混合气体至压强为 3×10⁴ Pa.取条状 Al₂O₃ 衬底置于蒸发表面上方约 1.0 cm 处以接收蒸发产物.首先,加热坩埚至 1535 K,并将衬底温度保持在约 1270 K,这一温度刚好高于 Ag 的熔点(1234.8 K)而远低于 SiO₂ 的熔点(1996 K),这样有利于通过偏析过程形成 Ag 内核/SiO₂ 壳层的微结构.蒸发物在到达衬底前可形成半径为 1.0~50 μm 的小液滴.因为 SiO₂ 和 Ag 的互溶度低, SiO₂ 析出到达表面,小液滴最终形成 Ag 内核/SiO₂ 壳层的结构,即在相对柔软的 Ag 内核外面均匀地包覆一层厚度约 150 nm(通过扫描电子显微镜观测一些破裂的核壳结构所得)的 SiO₂ 膜. SiO₂ 膜的厚度可通过调节混合粉末前驱物的组分来控制.保持系统在以上给定温度约 15 min(可调节),之后使系统以约 4~5 K/s 的速度降温(过快的降温速度会使球壳破裂).那些刚到达衬底的内核/壳层微结构可能因收缩出现应力的点阵分布.

在降温环节,残余的蒸发物会在应力点阵上选择性地聚集,从而达到修饰的效果.利用扫描电子显微镜(工作电压为 5.0 kV),观察微结构表面上可能形成的应力点阵结构.由于电子显微镜具有较多的景深,所以我们可以看到弯曲表面上清晰的起伏结构,并且通过扫描电子显微镜自带的能量色散 X-射线谱仪可确定所形成的微结构料的化学成分.

1.2 球形结构上屈曲模式的计算模拟

对于半径为 R 的软弹性球形基底,设其杨氏模量为 E_s ,泊松比为 ν_s ;其上沉积一层厚度为 h 的均匀硬质薄膜,其杨氏模量为 E ,泊松比为 ν .此外,膜(壳层)与基底(内核)的热膨胀系数分别为 α 和 α_s ,且 $\alpha_s > \alpha$.这里需强调的是, R 和 h 是几何量而其他参数则是材料本身的性质.当温度降低 ΔT 时,基底收缩将在界面处施加径向应力.由于界面处应力与应变的连续性,根据弹性理论,膜中切向压应力可解析地求得:

$$\sigma_r = EE_s(3R^3 + 3R^2h + 3Rh^2 + h^3)(\alpha_s - \alpha)\Delta T / [3E_sR^3(1-\nu) + E_s(1+\nu)(3R^2h + 3Rh^2 + h^3) + 2E(1-2\nu_s)h(3R^2 + 3Rh + h^2)]. \quad (1)$$

当 $R/h \rightarrow \infty$ 时, (1) 式将退化为已知的半无限大基底上平面膜内的应力关系式^[11]:

$$\sigma_r(R/h \rightarrow \infty) \equiv \sigma_\infty = E(\alpha_s - \alpha)\Delta T / (1-\nu). \quad (2)$$

模型计算采用如下数值: $E=75$ GPa, $\nu=0.17$, $\alpha=5 \times 10^{-6}/K$, $E_s=25$ GPa, $\nu_s=0.37$, $\alpha_s=115 \times 10^{-6}/K$, $h=150$ nm. 这些数值与下文实验中所采用的 Ag 内核/SiO₂ 壳层体系相符.由(1)式可知, σ_r/σ_∞ 随 R/h 非线性增长,当 R/h 超过 50 时, σ_r/σ_∞ 接近于 1,此时,薄膜内应力对基底曲率的变化相对不敏感.

我们用有限元法对模型进行数值模拟,根据上面给定的几何参数及材料属性研究薄膜屈曲行为随 R , h 和 ΔT 的变化.假定体系具有理想的热导,系统具有均匀温度,并且在所考虑的温度范围内材料属性不变^[25].在薄膜发生屈曲形变前,由有限元法计算所得应力与(1)式计算所得结果符合很好,这也证实了数值方法的有效性.

从量纲分析可知,无量纲化的基底曲率半径 R/h ,才是此问题中的几何控制参量:尽管 h 同样是变量,但只要 R/h 确定,本文中所有的结论就完全相同.给定 R/h ,随着 ΔT 增加,膜中名义应力 σ_r 按(1)式连续增强,直到达到临界应力 σ_c 时膜开始发生屈曲形变,此时切

应力被部分释放。之后,继续增加 ΔT ,屈曲幅度增加,变形花样朝总应变能减小的趋势演化。当材料参数确定,可得到一组随无量纲化基底曲率和名义应力变化的屈曲花样的。图1中,白色显示凸凹衬度的屈曲花样,各球半径已做调整以显示成相同大小(在黑白显示模式中黑区意味着该处径向位移要小于某一设定值)。计算过程中为了诱发屈曲变形,在开始时引入了小的随机扰动。尽管这样做会影响刚超出临界应力时的屈曲形变过程,但这并不影响 σ_c 的值,也不影响最终稳定的褶皱花样,因为这两者是由整个系统的应变能决定的,而对初始的扰动并不敏感^[11]。

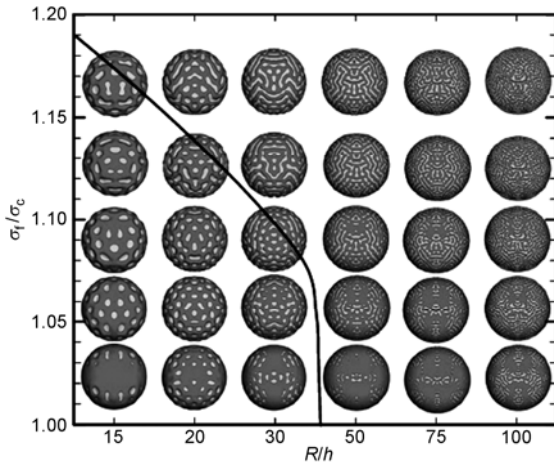


图1 内核/壳层模型结构上的屈曲花样随结构参数和应力水平变化的图集

横轴为无量纲化的基底曲率半径,纵轴为无量纲化的名义应力

在基底曲率相对大的情况下,当膜内名义应力刚超出临界应力 σ_c 时,凹坑型(即非连续的、点状的)屈曲构型出现,且当 $\sigma_f/\sigma_c > 1.05$ 后,凹坑的集合形成三角铺排花样。由于这些凹坑是由凸曲面变形形成,所以涉及到弯曲能和拉伸能,其中后者占主要部分。继续增加应力(实验上为继续冷却实验体系),变形幅度增加。为了减小拉伸能量,一些相邻的凹坑可能合并形成椭圆形凹坑。一般而言,对于大的基底曲率,凹坑型屈曲构型总是出现。对于 $R/h = 20 \sim 40$,当 σ_f 刚超出 σ_c 时,总是先出现三角铺排花样的凹坑屈曲模式,而进一步增加应力时则外层薄膜被进一步挤压,小凹坑合并,最终体系形成类似迷宫形的褶皱花样。这些迷宫褶皱的细部仍随 σ_f/σ_c 变化以减小系统总的应变能。

对较大的球形结构,当膜中应力超过临界值时立刻就会形成迷宫形褶皱花样,继续增大应力,薄膜褶

皱仍采取此类构型。这也符合平面膜($R/h \rightarrow \infty$)上总是出现迷宫形褶皱的事实(对比鲱鱼骨式花样)^[19~21]。因此,当 σ_f/σ_c 和 R/h 都小时,薄膜屈曲形变会形成三角形排列的凹坑花样;否则,主要是形成迷宫形花样。在此模型中,图1所划的线条代表区分这两类褶皱构型的参数值。可见,在三角铺排花样和类迷宫式花样之间表现出某种相变行为。

描述屈曲行为的两个重要特征值是屈曲花样的波长和临界应力。波长 L_c 由相邻凹坑底部之间距离的平均值来表征。给定 R/h ,尽管屈曲花样随 σ_f/σ_c 变化,但波长未变。在图2中画出 L_c/R 与 R/h 的关系,可见 L_c 的值随球半径增大而增大,函数关系符合指数规律, $L_c/R = a(R/h)^b$,在所计算的材料及球体的尺寸范围内, $a = 3.0$, $b = -0.8$ 。在 $R/h \rightarrow \infty$ 时,半无限大基底上平面薄膜的屈曲模式的波长为^[11]

$$L_c(R/h \rightarrow \infty) = 2\pi h [E/E_s(1-\nu_s^2)/(1-\nu^2)]^{1/3}. \quad (3)$$

这与图2中的结果符合得相当好。由此可知, L_c 受基底曲率影响,特别是当曲率较大的时候。而对较大的球体, L_c 变得对 R/h 相对不敏感。

当 $R/h \rightarrow \infty$ 时,临界屈曲应力为^[11]

$$\sigma_c^0 = [E/(1-\nu^2)]^{1/3} [3E_s/(1-\nu_s^2)]^{2/3} / 4. \quad (4)$$

图2中同样画出了归一化临界应力随 R/h 变化的关系。在所取的范围内, σ_c/σ_c^0 几乎随 R/h 线性变化。对于极限情况 $R/h \rightarrow \infty$, σ_c/σ_c^0 将达到1。由此证明,基底曲率强烈影响临界屈曲应力的值。

2 内核/壳层微结构上的应力点阵

2.1 球形结构表面上的屈曲模式

图2分别显示了一大一小两个球形表面上典型的褶皱花样的扫描电子显微镜照片和有限元数值模拟的结果,其中褶皱花样的形状与波长都符合得很好,证实了当基底曲率大时,薄膜屈曲形变会优先排成三角铺排形式的凹坑结构,而在大球上则易于形成类迷宫式的褶皱结构。

尽管已知一些其他表面不稳定性也是导致具有应力的固体表面形成褶皱的因素^[26~29],但在此实验中观察到如此幅度的褶皱确实是典型的薄膜屈曲模式。此外,基于一阶近似,平面基底上由表面扩散和蒸发-凝结驱动的表面失稳而形成的最主要褶皱波长分别是 $4\pi E\gamma/(3\sigma^2)$ 和 $2\pi E\gamma/\sigma^2$ 。对于 SiO_2 ,表面能取 1.5 J/m^2 ,如果取应力 $\sigma = \sigma_f = \sigma_o$ (1式),则失稳模式

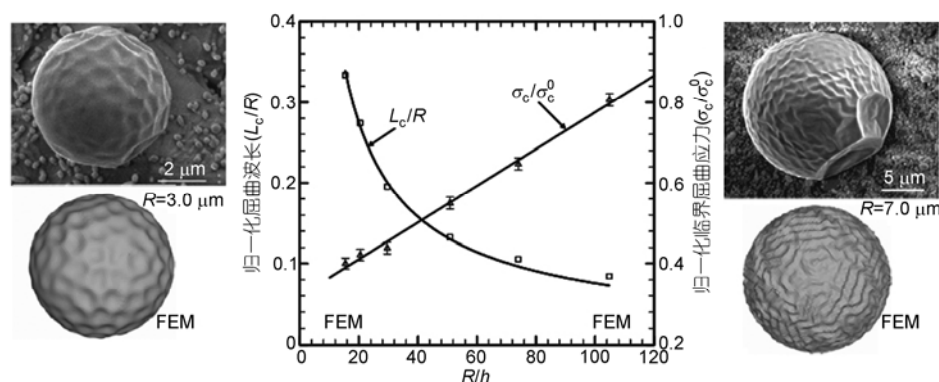


图2 由 FEM 所得的无量纲化的临界屈曲波长 L_c/R 和临界屈曲应力与 R/h 的函数关系
左右两图分别显示 $R=3.0 \mu\text{m}$ 和 $7.0 \mu\text{m}$ 的 Ag 核/SiO₂ 壳微结构的实际 SEM 照片与模拟的屈曲花样

的波长约为 4.7 nm 和 7.0 nm. 这两个数值远小于图 2 中所显示的微米量级的波长, 由此可确认表面能的影响在此实验中可忽略不计.

以上通过数值计算和实验研究了基底曲率与膜内应力对薄膜屈曲花样的影响. 虽然此研究基于 Ag 球基底/SiO₂ 膜体系, 但主要结果适用于其他类似的沉积在软弹性衬底上的硬质薄膜体系. 当基底曲率改变或由于冷却导致的应力变化时, 可观察到屈曲花样的转变. 在小的球体上倾向于发生三角形排布的凹坑型薄膜屈曲形变(由强烈的曲率效应所致), 而较大的球体膜表面主要形成迷宫形的褶皱. 在小的及中等尺度的球体同壳层组成的体系中, 随着外层薄膜内应力的增加, 凹坑之间会发生合并以减小拉伸能, 逐渐演化为迷宫形褶皱. 当基底半径小于 50 倍外层膜厚时, 基底曲率强烈影响膜内的名义应力及屈曲波长. 临界屈曲应力也强烈依赖于基底曲率, 并在增大基底球核的曲率时显著减小. 当球形内核的尺寸变得很大时, 所有数值的结果趋向于与束缚在半无限大基底上的平面膜体系中求得值. 这种通过改变基底曲率来控制薄膜屈曲形变花样的方法, 显然在很多领域具有潜在的应用价值.

在我们所考虑的内核/壳层体系中, 外层壳层中应力小于临界应力时, 由弹性理论及对称性可知壳层内应力均匀分布, 而一旦冷却过程在壳层内形成的巨大应力超出临界应力时, 小的应力扰动就会引发壳体结构失稳, 原有连续的、凸的薄膜发生屈曲形变, 一些部位下凹, 一些部位上翘, 此时形成的结构中不同区域的应变不同. 整个壳体内的应力发生重排, 发生下凹的部位凹面处压缩更严重, 应力增大;

而上翘区域凸面处相对原有的压应变减小, 应力减小. 这样, 前面所研究的球形基底上外层膜发生屈曲形变后应力分布将分别表现为图 1 中的褶皱模式(白色区域为应力集中区). 此时, 体系虽然从屈曲形变前的只包括压应变能变为既包含压缩/拉伸能又包含弯曲形变能, 但最终形成的结构总应变能最低, 为稳定结构.

2.2 球形基底上的应力点阵

在球形基底外层膜上形成褶皱花样的实验研究中, 我们发现了一些有意思的现象. 由于在实验过程的降温环节, 接收蒸发物的衬底仍然处在坩埚内, 其周围的残存气氛继续沉积. 原沉积产物的表面性质会影响这些残余气氛中原子及原子团的沉积行为. 初级内核/壳结构作为后续原子沉积的基底, 壳层内应力分布的不均匀将改变壳层上晶核形成的势垒以及随后在低过饱和度下表面原子迁移的扩散率^[30]. 由此, 后续在初级内核/壳层结构表面上获得的凝聚物(事实上, 同样是 Ag 核/SiO₂ 结构的小球)的分布则再现了初级内核/壳层结构之外壳层内的应力分布花样. 在如图 3 所示的扫描电子显微镜图像上, 我们观察到在初级内核/壳层结构表面上由小球构成的点阵排布花样. 图 3(a)~(c)所示为一些典型的直径 $10 \mu\text{m}$ 左右的 Ag 内核/SiO₂ 壳层微结构. 整体结构具有近球形的表面, 而大小、形状均匀的小球以三角铺排花样排布其上, 显示后续沉积的产物在球形外表面上形成了形状、尺寸较均一的微纳来自组装结构, 这为有序微结构的大面积制造提供了一种新的方法. 小球状的修饰物凸显了初级内核/壳层结构表面上的应力集中

于点分布, 揭示了大应力下内核/壳层体系的最小能量构型的应力分布方式. 这与上文中球形基底薄膜在 σ_f/σ_c 和 R/h 都小的条件下, 屈曲变形形成的应力集中区以三角铺排方式排列的结果相一致. 值得注意的是, 在图 3 中大球壳表面几乎看不到屈曲形变的情况, 这些图揭示了另一种在大应力下膜中应力分布改变的方式, 即由原来的应变呈均匀分布的状态转变为膜内应变呈如图 3 修饰物(小球)所标示的点阵式有序分布, 即应力集中区域呈三角铺排的花样排布, 而此时球形基底外部包覆的薄膜并未发生高低起伏的屈曲形变. 这样的应力分布同样使得体系总的应变能减小, 结构更稳定. 这种大应力下结构由均匀应变层失稳形成不同程度应变区域的长程有序排列的现象在表面重构、薄膜异质外延中广泛存在^[31~34].

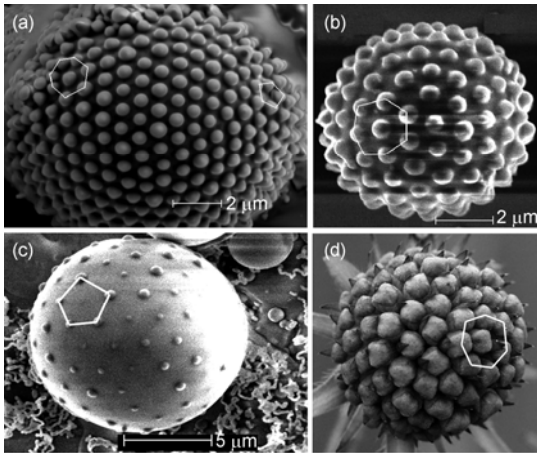


图 3 近似球形的 Ag 内核/SiO₂ 壳层微结构上应力驱动的三角铺排花样

(a)和(b)中都出现了七聚体形式的缺陷; 作为比较, (d)中显示的是植物 *Succisa Pratensis* Moench 球形花头上小花的密堆积花样

在 Ag 内核/SiO₂ 壳层的体系中, 球形基底的几何结构决定了壳层内应力分布的花样, 体系应变能最小的稳定构型为三角铺排花样. 但有限的、非平面的几何约束为应力花样加入了更强的限制. 由于空间曲率的存在, 与平面上的完美三角铺排不同, 球面上的三角铺排需引入五聚体或五边形形式的缺陷, 当然还有其他形式的缺陷存在. 下文中将详述这种应力释放方式中由于拓扑约束导致出现缺陷的问题, 以及消除这些缺陷的策略.

2.3 锥形结构上的应力点阵——菲波纳契螺旋花样

内核/壳层结构的表面形状可以通过调节其与衬

底的浸润情况来改变. 在短的蒸发时间内, 内核/壳层直接与衬底 Al₂O₃ 表面接触, 此时接触角小, 形成的结构呈近似球形, 外表面为闭合的球面. 而在高温下延长生长时间, 则会在衬底表面沉积一层 Ag 与 SiO₂ 的混合物, 这为内核/壳层微结构提供了很好的浸润条件. 在初级结构与衬底浸润的情况下, 将 Al₂O₃ 衬底保持水平放置, 则在重力及表面张力的作用下, 最终形成的曲面体具有轴对称性, 并且在近顶点处可近似看作为旋转抛物面. 图 4 中, 在初级内核/壳层结构上标示最大应力位置的修饰性小球明显地呈螺旋花样排列. 我们可以很容易辨明这些小球排列成菲波纳契螺旋花样(即既可以看成是一组顺时针螺旋, 又可以看成是一组逆时针螺旋, 且螺旋的数目必定为菲波纳契数列 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144... 中相邻的两个数). 图 4 中的菲波纳契花样是逆时针螺旋数较少的一类, 可称为右手性的(也有文献称这种情况为左手性的, 没有统一的规定), 分别标记为 3×5, 5×8, 8×13 和 13×21, 小球数目分别约为 40, 126, 150 和 290 个. 此实验中只能得到这 4 组螺旋结构. 根据菲波纳契数列的性质可知, 下一组螺旋数列

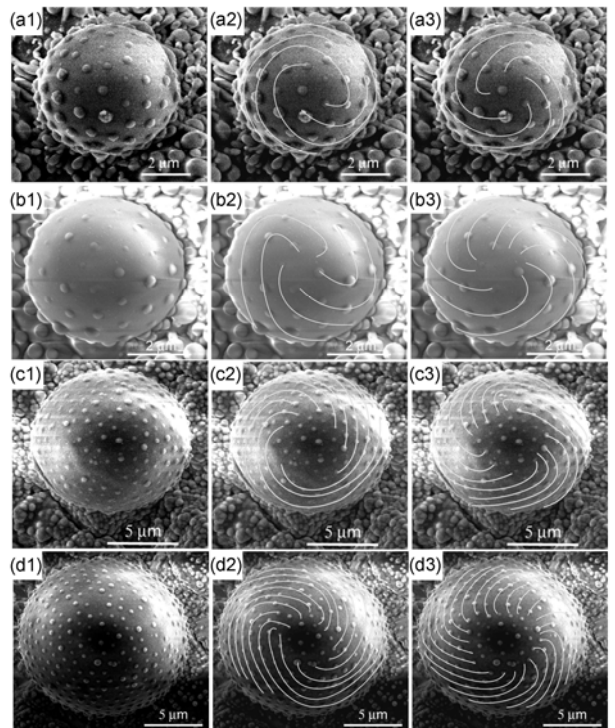


图 4 Ag 核/SiO₂ 壳微结构上形成的右手性的菲波那契螺旋花样

(a) 3×5; (b) 5×8; (c) 8×13; (d) 13×21

是 21×34 , 粗略地估算要求出现超过 700 个应力积聚点. 而这对于微米尺度的 Ag 内核/ SiO_2 壳层结构上是不可能达到的, 因为可以形成如此密集的积聚点的应力早已大到使内核/壳层结构破裂的程度.

菲波纳契螺旋花样既可形成左手性(大数表示的螺旋沿逆时针方向盘旋), 又可形成右手性(大数表示的螺旋沿顺时针方向盘旋), 就像在松果中显示的那样^[35]. 图 4 中所有的 4 组菲波纳契螺旋花样都是右手性结构. 除了最后一个, 其他 3 个对应的左螺旋结构也被制备出来(图 5). 从实验中, 我们并不能找到导致某个应力点阵具有特定手性偏好的因素. 在植物形成的菲波纳契螺旋结构中, 一般也认为手性是随机发生的^[3].

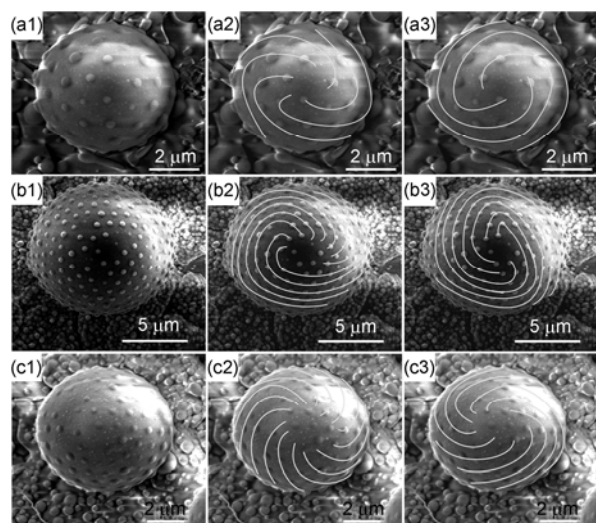


图 5 Ag 核/ SiO_2 壳微结构上形成的左手性的菲波那契螺旋花样

(a) 3×5 ; (b) 5×8 ; (c) 8×13

而当初级内核/壳层结构的轴对称性发生破缺时, 体系原有的高度规则排列花样将发生明显偏离. 在水平长条衬底的棱边处生长的一些内核/壳层结构显示了这种偏离情况. 这些初级内核/壳层结构的表面不再具有轴对称性, 后续凝结形成的小球尽管仍然可以排成螺旋结构, 但与菲波纳契螺旋排列花样明显不同, 表现为“X”形花样, 如图 6(a).

3 基底几何结构对点阵花样形成的影响

对于同一方程, 在不同的边界条件下往往具有不同的解. 同样, 在给定的规律下, 一个现象会由于不同的几何约束表现出不同的花样^[5,6,36]. 对于所研

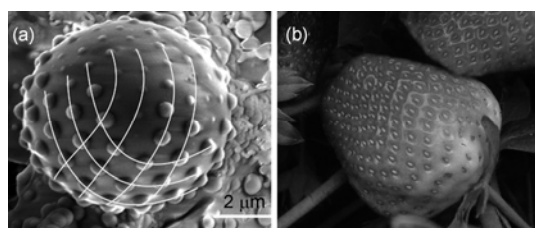


图 6 非轴对称表面上歪曲了的螺旋花样

(a) 倾斜 Ag 核/ SiO_2 壳层微结构表面上的应力花样; (b) 草莓表面上的“X”形花样

究的曲面内应力分布问题, 不同形状的约束曲面其中应力分布形成的花样明显不同; 最重要的是, 在不同拓扑性质的几何形状下所表现的花样具有特征性. 球面、锥形面、非对称曲面的应力分布花样具有明显不同的三角铺排、菲波纳契螺旋和“X”形花样. 这些不同的花样形式在其他物理系统, 甚至在生命体系中同样出现. 相似的花样在不同体系中的大量出现显示这些花样的形成具有某种普适性, 同一普适类将形成相同特征的花样, 而对其中的一个典型系统进行研究将揭示同一类中其他系统的性质.

当 Ag 内核/ SiO_2 壳层微结构呈现为近似球体时, 其表面内应力分布为三角铺排形式, 但却不是平面上的完美三角密堆积, 必然具有特定数量的五重近邻的节点. 此类问题的原始模型为著名的 Thomson 问题^[37], 即完全相同的带电粒子在导体球表面的最小库仑势能构型. 事实上, 我们的近似球形支撑体上的应力花样与 Thomson 问题的数值解符合得很好, 可从如图 7 所示的节点数分别为 $N=46$ 和 $N=140$ 的实验结果与数值解的比较看出来. 这显示匀质球表面作为最小弹性能构型的应力分布可以模型化为相互排斥的全同粒子系统, 虽然这两种情况下的相互作用差别很大. 尽管缺少严格数学证明, 但在平面与球面上的最小能量构型对不同的相互作用形式具有特征不变性(robustness), 这一事实已被很多物理系统所证实^[37~40], 如平面中的二维电子气、超导体中的磁涡流以及仙人掌中部的刺丛, 尽管不同体系具有显著不同的势能形式以及所发生相互作用的粒子数显著不同, 但所形成的三角密堆积排布形式却是相同的.

因为图 7 中的三角铺排与图 4 和 5 中的菲波纳契螺旋排布源于相同的实验, 因此我们认为菲波纳契螺旋也可以模型化为在锥形表面上相互排斥粒子的能量最低构型. 正如实验中所见, 不同尺寸不同厚度的锥形内核/壳层结构上都可形成应力驱动的非波纳

契螺旋,且对于基底的锥度以及完美程度并没有严格要求,这也证实了菲波纳契螺旋花样对于锥形面具有特征不变性,就像三角格子对于平面,三角铺排对于球面的特征不变性一样。这告诉我们,对于以相互排斥粒子的最小能量构型为模型的普适类,所形成花样的特征是与其所处空间的几何结构相关的,只要支撑体保持其几何特征,则所形成的花样排布的特征就不变。

Thompson^[41]在其著作《生长与形态》(On Growth and Form)中曾作出论断:“细胞和组织、壳和骨骼、叶子和花朵,它们都是大千世界的一份子,它们的组成微粒同样遵循移动、塑性、整合的物理定律,它们的形态首先是数学问题,它的生长更是基本的物理问题。”有机体系的形态与无机体纯物理定律支配下的形态结构的大量相似性表明,有关生物体的许多生长与形态发生的现象,尽管花样繁多,但在本质上确实只是数学问题和物理问题。因此,对无机体系的相似花样结构的研究可揭示很多生命体系复杂问题的本质。

在自然界中,花托上的花样分布情况,即如何有序地在花托上安排小花朵、萼片以及种子等元素,同样依赖于花托的几何形貌^[42,43]。完美三角格子,即六角密堆积,出现在大的平面上。例如,某些仙人掌中部刺丛的排布就近似于完美的三角格子。在球形花托上,三角花样则具有一些五聚体或七聚体的缺陷,以满足凸多面体的Euler公式。值得注意的是,球形花托上的生长单元一般是同步生长的,如蒲公英上的小花。而许多植物的花托具有圆盘或锥形表面,并且生长单元是依次从一个生长点长出,它们通常表现出菲波纳契螺旋花样,最常见的例子是向日葵、雏菊以及菠萝。对于向日葵,其花样可以是 13×21 直到 89×144 。当然,自然界中的花样可能与上述花样有些偏差,这要归咎于植物本身的向光性以及其它生长条件所造成的花托不规则。这些引人入胜的排列花样成为一个谜,激励着人们对花序、叶序的研究,并提出了许多不同的形成机制猜想。早期,有人认为这样符合充分利用空间的高效原理,也有人从审美的角度考虑这些花样的排布。但就科学家而言,这种可精确重复的现象背后必有基本的数学和物理原理。1992年,Douady和Couder^[44]利用磁场中的铁磁流体液滴运动体系成功地产生了菲波纳契螺旋,显示在植物上形成菲波纳契螺旋花样很可能是一个动力学自组织过程。通过变形金属壳和金属环,作为具有最

小弹性能的体系构型,Steele^[45]也产生了一些类菲波纳契螺旋的花样。同时,一再有文献阐述植物中包含菲波纳契螺旋花样很可能源于减小体系总弹性能的考虑^[46-49]。其中,1948年Richards^[50]就考虑了植物花样与支撑体(花托)几何结构相关的可能,1977年Mitchison^[51]重新强调了这种几何结构的影响。

偏离轴对称性支撑上所形成的“X”形分布的应力花样与成熟草莓表面上种子(瘦果)的排布形式极相似(图6)。事实上,草莓正好演示了花托形状变化导致其上种子分布花样变化的整个过程:随着较软的花托由盘状(类似向日葵的花盘)逐渐生长为青涩的锥形体,最后变为非对称的、成熟的浆果,其上镶嵌物排布花样也从小花的菲波纳契螺旋最终变为种子的“X”形花样。另外,我们猜想在非匀质的力学系统中,只要考虑了局域力学常数后体系表现为锥形,即使在几何上为球形或柱形支撑体上也可实现呈菲波纳契螺旋花样的分布。对此,我们还不能给出严格证明,甚至数值结果也要等待以后的研究。此类涉及曲面的问题极不易处理,即使是更简单的Thomson问题,自百年前提出以来至今也是进展缓慢。幸运的是,自然界中存在很多有利的证据,例如,虽然蒲公英及大丽花的花头都是近球形的,但蒲公英上同时生长的种子形成三角铺排,而依次生长的大丽花的小花却形成螺旋排布。

我们认为,这些植物体系中排列花样的问题与上文所研究的应力分布花样属于同一普适类,本质上是相互排斥粒子形成体系的最小能量构型问题。生物学研究发现,最终形成小花、种子、鳞片、刺、叶片等植物后续生长物是由花托上花原基(primodium)、叶原基等发育形成,对于相继形成的过程,老原基对新原基有抑制作用^[52]。1952年,Turing^[53]将此物质称为成形成素,它通过组织进行扩散,以其分布形式来解释植物形态形成的主要现象。而物理学家Levitov^[49]则运用最小能量原理提出新的原基位点倾向于产生在潜在能量消耗最小的位置这一新见解。而最近Reinhardt^[54]对生长素的研究表明,现有的叶原基影响生长素的分布,而生长素在其集聚处促使新的叶片形成。这些研究都表明,发育成小花或种子的原基之间通过某种方式存在相互排斥作用,正是在这种互相排斥作用下达到的最小能量状态决定了最终的花样分布。

4 缺陷安排策略

在平面上, 全同球形粒子的最有效排布花样为六角密排, 对应每一粒子周围有 6 个最近邻. 但是在球面上这样的完美周期排布不能存在, 必须引入最近配位数不为 6 的缺陷. C_{60} 分子中碳原子排布及足球表面多边形的排布都体现了这一原则: 除 20 个六边形外, 还存在 12 个五边形. 这种特定的排布方式对应于拓扑学中的 Euler-Poincaré 公式 $V+F-E=2-2g$ 应用于球面的情况. Euler-Poincaré 公式描述在表面上划分多边形网格时形成的面数(F)、边数(E)、顶点数(V)之间的关系, 其中 g 代表亏格数, 表示所描述的面具有的空洞数或柄数. 平面对应亏格数 $g=1$, 所以有 $V+F-E=0$, 可对应完美的六角密排结构. 而在如球面之类的闭合曲面($g=0$)上划分的多边形网格则必须满足 Euler 公式 $V+F-E=2$, 足球表面的 12 个五边形的存在保证了此拓扑关系. 在 Euler 公式中顶点和面互为对偶关系, 一个五聚体(六聚体、七聚体)和一个五边形(六边形、七边形)对铺排问题来说, 拓扑上是等价的, 所以也可以说在球面上的铺排必须存在 12 个五聚体. 这些五聚体的存在被看作是完美晶格中引入的缺陷. 同样, 还可存在四聚体、七聚体等其他破坏完美周期性的缺陷, 这种配位数不为 6 的缺陷称为向错(disclination), 每个向错点可由其配位数 c 与对应平面完美排布的配位数 6 之差 $q(q=6-c)$ 来表示, q 称为该缺陷的向错值. Euler 公式实际表明任意球面上的三角铺排对应总向错值为 12. 12 的总向错值可以由很多种方式组成, 因此决定了球面上互斥粒子的最小能量排布状态(可称为球面结晶态)并非如平直空间一样简单.

作为研究球面结晶态模型的 Thomson 问题已有了一系列数值解, 但由于其数值计算中所使用的全局最小化算法很难保证所得结果对应的确实是全局最小值而不是极小值, 因此数值解往往需要实验结果验证才能被确认正确^[38]. 球面上形成应力分布的实验为我们提供了此类问题的实验解. 图 7(a)所示为一个节点数很少的三角铺排, 节点数按公式 $n = \frac{8\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{R}{a} \right)^2$ 估计总共约为 46 个^[38,55,56]. 面对读者的显著位置不仅可见两个五聚体的缺陷, 且这两个缺陷共有一个边. 此种共边情况还可在不足 60 个原子

数的碳球中见到(如 $C_{50}Cl_{10}$ 以及更少原子数的碳球分子), 这就推翻了早期人们认为的构造碳球必须满足的孤立五边形定则^[57]. 而在应力点阵节点总数较多时(约 200), 在球面三角铺排形成的花样中确实一般只观察到 12 个五聚体缺陷, 并且互相分离.

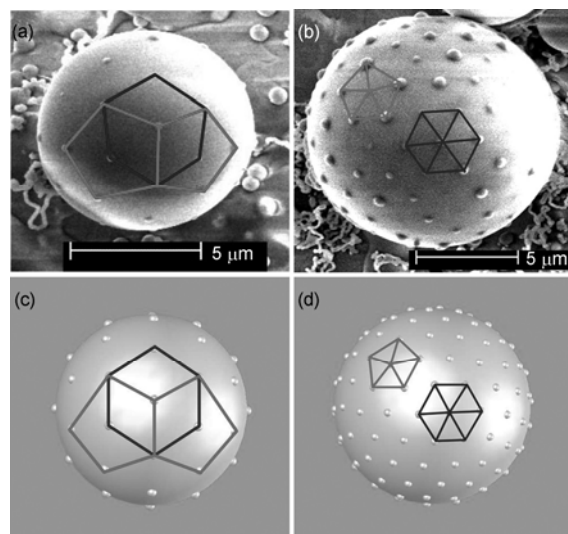


图 7 球面上的三角铺排花样

(a)和(b)为应力实验的结果, (c)和(d)分别为带电荷数 $N=46$ 和 $N=140$ 时 Thomson 问题的数值解^[38], 缺陷出现的位置连成了 Voronoi 表示^[58]

尽管在封闭曲面上形成的应力结构中, 12 个五聚体足以满足 Euler 公式, 但当球面上应力点阵节点数增多时, 系统为了达成最小能量构型将会产生额外的缺陷以释放多余的应力, 其中包括产生五聚体-七聚体链(五聚体、七聚体成对出现). 因为五聚体-七聚体对的净向错值为零, 所以球面上额外形成五聚体-七聚体对并不违反 Euler 公式. 另外发现, 这些增加的向错并非随机分散排布, 而是易于在某一区域聚集形成团簇或形成 5-7-5-7-5 链, 宛如在曲面上形成一道晶界疤痕^[55,59,60]. 图 8 显示的是半径 $R \approx 7.0 \mu\text{m}$ 的内核/壳层结构表面形成的约含有 600 个节点的应力点阵花样, 其中除了出现向错值为 1 的五聚体和五边形外, 还出现了向错值为 -1 的七聚体和七边形. 因为五边形和七边形分别和五聚体、七聚体的向错值相同, 所以他们间的相互替代并不改变整体的拓扑特征. 不过, 在此应力分布花样中多边形的出现实际是一假象, 多边形的中心仍然对应应力集中区域, 只是在这些区域由于后期择优生长的原因未能形成有效的修饰而已.

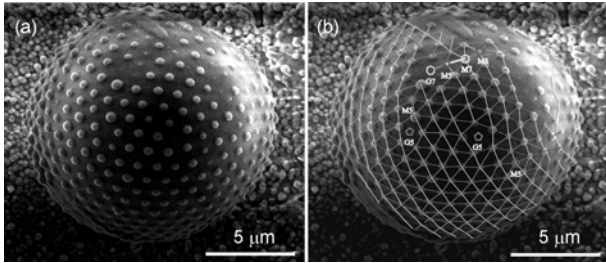


图8 内核/壳层结构表面形成的应力点阵花样

(a) 球表面约 600 顶角的应力点阵粒子排布花样; (b) 应力点阵粒子连线表示. 突出缺陷粒子的类型: M5, 五聚体; M7, 七聚体; G5, 五边形; G7, 七边形. 可见额外产生的向错型缺陷呈五聚体-七聚体链状排布

数值计算已发现, 增加的缺陷倾向于聚集成链状, 我们的应力实验确认了此规律. 当基底发生屈曲变形, 形成大量的应力点阵粒子时, 在球面上总是出现交错排布成链状的五聚体与七聚体. 图 8 中应力粒子数超过 600, 远高于Bausch等人^[38]提出的临界数. 而图 9 更是显示了在大的应力作用下发生的屈曲变形后曲面上形成的 5-7-5 链和 5-7-5-7-5 链. 虽然由于较大的应力导致部分球壳被挤压破裂, 但由大球半径 $R \approx 7 \mu\text{m}$ 和紧邻粒子间距 $a \approx 1.2 \mu\text{m}$ 可估计在此表面上实际只有约 400 个应力积聚节点. 这是由于这个内核/壳层结构有较厚的外壳所致.

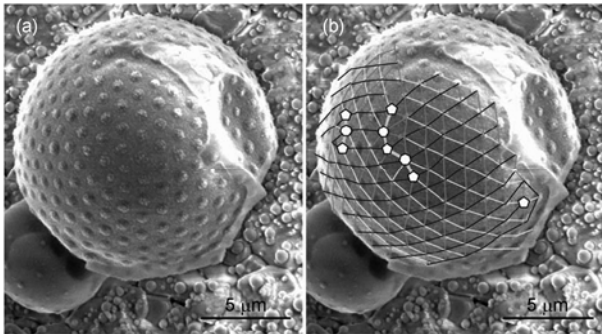


图9 球表面上过大应力造成的应力点阵花样

虽然总顶角数不过约为 400, 但已形成五聚体-七聚体链

球形表面上的密排花样中出现向错是不可避免的, 但这些缺陷却不利于实际应用, 尤其是在需要严格规则排布的情况下. 如在光学传感器阵列以及可折叠电子器件中, 缺陷的出现会严重影响器件的性能. 在闭合曲面上形成的应力点阵受支撑体几何结构的限制, 因此其上向错缺陷的出现不可避免, 向错是内禀缺陷. 但实际应用的曲面往往对应的是边界受束缚的部分曲面, 如图 10(a)所示的只有一半的外

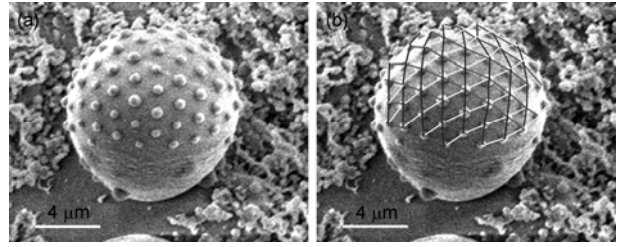


图10 不完全 Ag 内核/SiO₂ 壳层表面上的完美三角铺排应力点阵

层球壳, 我们需要研究如何在这样的几何结构上获得满足总体能量最小原则的应力分布点阵.

尽管块体 SiO₂ 的熔点高达 1996 K, 但实验表明, 当实验温度为 1535 K 时, 在气氛中通过原子聚集形成凝聚的内核/壳层结构中 Ag 内核固然是液态, 开始时外层极薄的 SiO₂ 层同样表现出液态膜的性质. 若由于某种原因(如重力以及与衬底的浸润等)内核/壳层在接触点被刺破, 则在表面张力作用下, SiO₂ 液膜将向另一端收缩. 与此同时, 体系降温, 外层膜、内核相继凝固; 继续降温, 外层壳在热应力下屈曲, 最终形成符合体系最小能量构型的应力分布结构. 在这种非闭合曲面上, 体系会自发地调节其应力分布情况, 使其中心区域仍然能排布成较规则的三角密排, 而将曲面由于空间曲率的引入所不可避免的缺陷尽量在边界处安置. 这种应力自动调结的能力, 显然有利于在弯曲表面上大面积制造微纳米周期有序结构.

5 结语及展望

各种材料体系中产生的应力往往造成不利后果, 如过大的应力会导致桥梁的断裂、建筑物的崩塌, 而在微观世界中, 应力会造成半导体结中电子的迁移率高达几个数量级的变化. 但是, 应力同样可以被正面合理应用以实现特定目的. 薄膜在大应力下发生屈曲变形形成褶皱, 人们已可以通过一系列方法来调节其最终形成的稳定结构, 尤其是可以在此类系统中形成微米及微米以下尺度波长的周期结构或其他需要的有序结构. 这些研究丰富了人们在微纳米尺度上操纵材料的能力.

同时薄膜形成褶皱的现象又广泛存在于日常生活中, 如苹果放置时间较长后失水变干, 果皮发皱; 再如皮肤出现皱纹的现象, 等等. 对于这些现象, 我们需要研究清楚其形成机制. 无机体系的研究为相

关问题提供了很好的认识. 在初始压缩下产生均匀应变的薄膜在大应力下不再稳定, 应变分布发生变化: 或者通过壳层屈曲形变以释放应力, 或者可以在不使膜发生屈曲形变的情况下, 通过改变膜内区域的应变分布形式形成周期性调节的应变区域分布. 总之, 变化后的系统总的应变能会降低. 膜内的应力释放方式是基底几何结构相关的. 平面基底上的薄膜通过屈曲形成的褶皱总是形成迷宫形或鲑鱼骨形的花样, 这样既可以在各个方向发生压应力弛豫, 又不至于像棋盘式褶皱那样形成大的拉伸能. 在弯曲基底上, 基底的曲率对外壳层的屈曲行为具有强烈影响, 其屈曲模式在大的基底曲率下应力分布是三角铺排花样. 当基底从球面变形为锥形曲面时, 膜内的应力分布则表现为菲波纳契螺旋, 而曲面自锥形失却了轴对称性时, 对应的螺旋花样也发生了扭曲. 这种针对不同几何结构显示不同特征花样的现象具有普适性, 是以相互排斥粒子的最小能量构

型为模型的系统的普遍行为.

相关问题的研究还可以向不同方向延伸. 例如, 考虑瓜果都是结在梗上而其前端顶着花, 瓜果的外形一般可用旋转椭球面加以模型化. 通过改变有效皮厚(皮厚同尺寸的比)、形状因子(从球形到长条形)和应力过载这三个控制因子, 则旋转椭球形内核/壳层结构的屈曲模式可以再现大自然中南瓜、多种香瓜的纹路以及丝瓜上的条纹状花纹(ridged pattern)和哈密瓜上的网格纹(reticular pattern)^[61]. 发现特定的纹路出现在一定的参数空间的区域内, 这为花叶序的力学原理这一历史猜想提供了更强有力的证据. 当然, 有关方向上还有许多悬而未决的问题, 例如, 什么因素在生长初期诱发了特定的菲波纳契螺旋的手性? 菲波纳契螺旋花样真的是锥面上全同粒子的最小能量构型吗? 数学上如何证明? 这些问题已经在国际上引起了广泛的兴趣, 也许不久的将来人们就能得到结论性的答案.

注 本文基于以下相关研究成果: Appl Phys Lett, 2008, 93: 034108; Phys Rev Lett, 2008, 100: 036102; Appl Phys Lett, 2007, 90: 164102; Science, 2005, 309: 909 - 911; Appl Phys Lett, 2004, 85: 3570 - 3571.

致谢 本文涉及的应力花样的有限元计算得自美国哥伦比亚大学陈曦博士的合作, 特此致谢! 本文涉及的内容由中国民用空间科学项目资助.

参考文献

- 1 Bushnell D. Computerized buckling analysis of shells. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, 1985
- 2 Bowden N, Brittain S, Evans A G, et al. Spontaneous formation of ordered structures in thin film of metals supported on an elastomeric polymer. Nature, 1998, 393: 146—149[doi]
- 3 Bowden N, Huck W T S, Paul K E, et al. The controlled formation of ordered, sinusoidal structures by plasma oxidation of an elastomeric polymer. Appl Phys Lett, 1999, 75: 2557—2559[doi]
- 4 Chua D B H, Ng H T, Li S F Y. Spontaneous formation of complex and ordered structures on oxygen-plasma-treated elastomeric polydimethylsiloxane. Appl Phys Lett, 2000, 76: 721—723[doi]
- 5 Huck W T S. Ordering of sointaneously formed buckles on planar surfaces. Langmuir, 2000, 16: 3497—3501[doi]
- 6 Cerda E, Mahadevan L. Geometry and physics of wrinkling. Phys Rev Lett, 2003, 90: 074302[doi]
- 7 Golubovic L, Moldovan D, Peredera A. Dynamics of the Euler buckling instability. Phys Rev Lett, 1998, 81: 3387—3390[doi]
- 8 Tanaka T, Sun S T, Hirokawa Y, et al. Mechanical instability of gels at the phase transition. Nature, 1987, 325: 796—798[doi]
- 9 Cross M C, Hohenberg P C. Pattern formation outside of equilibrium. Rev Mod Phys, 1993, 65: 851—1112[doi]
- 10 Mahadevan L, Rica S. Self-organized origami. Science, 2005, 307: 1740[doi]
- 11 Chen X, Hutchinson J W. Herringbone buckling patterns of compressed thin films on compliant substrates. J Appl Mech, 2004, 71: 597—603[doi]
- 12 Chen X, Hutchinson J W. A family of herringbone patterns in thin films. Scr Mater, 2004, 50: 797—801[doi]
- 13 Yoo P J, Suh K Y, Park S Y, et al. Physical self-assembly of microstructures by anisotropic buckling. Adv Mater, 2002, 14(19): 1383—1387[doi]

- 14 Harrison C, Stafford C M, Zhang W H, et al. Sinusoidal phase grating created by a tunably buckled surface. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 4016—4018[[doi](#)]
- 15 Watanabe M, Shirai H, Hirai T. Wrinkled polypyrrole electrode for electroactive polymer actuators. *J Appl Phys*, 2002, 92: 4631—4637[[doi](#)]
- 16 Lacour S P, Jones J, Suo Z, et al. Design and performance of thin metal film interconnects for skin-like electronic circuits. *IEEE Electron Device Lett*, 2004, 25: 179—181[[doi](#)]
- 17 Stafford C M, Harrison C, Beers K L, et al. A buckling-based metrology for measuring the elastic moduli of polymeric thin films. *Nat Mater*, 2004, 3: 545—550[[doi](#)]
- 18 Chan E P, Crosby A J. Fabricating microlens arrays by surface wrinkling. *Adv Mater*, 2006, 18: 3238—3242[[doi](#)]
- 19 Huang Z, Hong W, Suo Z. Evolution of wrinkles in hard films on soft substrates. *Phys Rev E*, 2004, 70: 030601[[doi](#)]
- 20 Huang R. Kinetic wrinkling of an elastic film on a viscoelastic substrate. *J Mech Phys Solids*, 2005, 53: 63—89[[doi](#)]
- 21 Huang Z Y, Hong W, Suo Z. Nonlinear analyses of wrinkles in a film bonded to an compliant substrate. *J Mech Phys Solids*, 2005, 53: 2101—2118[[doi](#)]
- 22 Genzer J, Groenewold J. Soft matter with hard skin: From skin wrinkles to templating and material characterization. *Soft Matter*, 2006, 2: 310—323[[doi](#)]
- 23 Libai A, Simmons J G. *The Nonlinear Theory of Elastic Shells*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998
- 24 Hutchinson J W. Delamination of compressed films on curved substrates. *J Mech Phys Solids*, 2001, 49: 1847—1864[[doi](#)]
- 25 Kakinuma F, Tsuchiya Y. Molar volume and adiabatic compressibility in the molten Ag-Te system. *J Phys Soc Jpn*, 2001, 70: 2948—2952[[doi](#)]
- 26 Asaro R J, Tiller W A. Interface morphology development during stress corrosion cracking. I. Via surface diffusion. *Metall Trans A*, 1972, 3: 1789—1796[[doi](#)]
- 27 Colin J. Morphological instability of two stressed spherical shells. *Int J Solids Struct*, 2007, 44: 3218—3230[[doi](#)]
- 28 Muller J, Grant M. Model of surface instabilities induced by stress. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 1736—1739[[doi](#)]
- 29 Grinfeld M. The influence of mass forces on the critical thickness of prestressed He-4 and solid epitaxial-films. *Europhys Lett*, 1993, 22: 723—728[[doi](#)]
- 30 Lee H, Johnson J A, He M Y, et al. Strain-engineered self-assembled semiconductor quantum dot lattices. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 105—107[[doi](#)]
- 31 Hanbucken M, Deville J. *Stress and Strain in Epitaxy: Theoretical Concepts, Measurements and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2001
- 32 Zwippenfeld P, Krzyzowski M, Romainczyk C, et al. Size relation for surface systems with long-range interactions. *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 2737—2740[[doi](#)]
- 33 Jin G, Liu J L, Wang K L. Regimented placement of self-assembled Ge dotson selectively grown Si mesas. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 3591—3593[[doi](#)]
- 34 Tersoff J, Teichert C, Lagally M G. Self-organization in growth of quantum dot superlattices. *Phys Rev Lett*, 1996, 76: 1675—1678[[doi](#)]
- 35 Klar J S. Fibonacci's flowers. *Nature*, 2002, 417: 595[[doi](#)]
- 36 Zhang H L, Okayasu T, Bucknall D G. Large area ordered lateral patterns in confined polymer thin films. *Europ Polymer J*, 2004, 40: 981—986[[doi](#)]
- 37 Altschuler E L. Possible global minimum lattice configurations for Thomson's problem of charges on a sphere. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 2681—2695[[doi](#)]
- 38 Bausch R A, Bowick M J, Cacciuto A, et al. Grain boundary scars and spherical crystallography. *Science*, 2003, 299: 1716—1718[[doi](#)]
- 39 Wigner E. On the interaction of electrons in metals. *Phys Rev*, 1934, 46: 1002—1011[[doi](#)]
- 40 Hess H F, Robinson P B, Dynes R C, et al. Scanning-tunneling-microscope observation of the Abrikosov flux lattice and the density of states near the density of states near and inside a fluxoid. *Phys Rev Lett*, 1989, 62: 214—216[[doi](#)]
- 41 Thompson D. *On Growth and Form*. Cambridge: Cambridge University Press, 1952
- 42 Adler I, Barabe D, Jean R V. A history of the study of phyllotaxis. *Ann Botany*, 1997, 80: 231—244[[doi](#)]
- 43 Weyl H. *Symmetry*. Princeton: Princeton University Press, 1952
- 44 Douady S, Couder Y. Phyllotaxis as a physical self-organized growth process. *Phys Rev Lett*, 1992, 68: 2098—2101[[doi](#)]
- 45 Steele C R. Shell stability related to pattern formation in plants. *J Appl Mech*, 2000, 67: 237—247[[doi](#)]

- 46 Green P B. Pattern-formation in shoots: A likely role for minimal energy configurations of the tunica. *Int J Plant Sci*, 1992, 153: S59—S75[[doi](#)]
- 47 Adler I. A model of contact pressure in phyllotaxis. *J Theor Biol*, 1974, 45: 1—79[[doi](#)]
- 48 Jean R V. A systemic model of growth in botanometry. *J Theor Biol*, 1980, 87: 569—584[[doi](#)]
- 49 Levitov L S. Energetic approach to phyllotaxis. *Europhys Lett*, 1991, 14: 533—539[[doi](#)]
- 50 Richards F J. The geometry of phyllotaxis and its origin. *Symp Soc Exp Biol*, 1948, 2: 217—245
- 51 Mitchison G J. Phyllotaxis and the Fibonacci series. *Science*, 1977, 196: 270—275[[doi](#)]
- 52 Snow M, Snow R. Experiments on phyllotaxis 1: The effect of isolating a primordium. *Phil Trans Roy Soc*, 1949, 13(suppl): 93—131
- 53 Turing A M. The chemical basis of morphogenesis. *Phil Trans Roy Soc London*, 1952, 237B: 37—52
- 54 Reinhardt D. Regulation of phyllotaxis by polar auxin transport. *Nature*, 2003, 426: 255—260[[doi](#)]
- 55 Bowick M J, Nelson D R, Travesset A. Interacting topological defects on frozen topographies. *Phys Rev B*, 2000, 62: 8738[[doi](#)]
- 56 Lipowsky P, Bowick M J, Meinke J H, et al. Direct visualization of dislocation dynamics in grain-boundary scars. *Nat Mater*, 2005, 4: 407[[doi](#)]
- 57 Xie S Y, Gao F, Lu X, et al. Capturing the labile fullerene [50] as $C_{50}Cl_{10}$. *Science*, 2004, 304: 699
- 58 <http://phy.syr.edu/condensedmatter/thomson/thomsonapplet.htm>
- 59 Bowick M, Shin H, Travesset A. Dynamics and instabilities of defects in two-dimensional crystals on curved backgrounds. *Phys Rev E*, 2007, 75: 021404[[doi](#)]
- 60 Whales D J, Ulker S. Structure and dynamics of spherical crystals characterized for the Thomson problem. *Phys Rev B*, 2006, 74: 212101[[doi](#)]
- 61 Yin J, Cao Z X, Li C R, et al. Stress-driven buckling patterns in spheroidal core/shell structures. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 19132[[doi](#)]

Stressed patterns on core/shell microstructures

GAO Lei¹, JI AiLing¹, LI ChaoRong² & CAO ZeXian¹

¹ National Laboratory for Condensed Matters, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

² School of Sciences, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310018, China

Large stress develops in the interface of a mechanically mismatched core/shell microstructures that shrink due to cooling from high temperature, and the stress-driven buckling mode can manifest various ordered patterns. This procedure can be utilized beneficially for the self-assembly of micro- and nanostructures, and the geometry of the supporting surface plays a pivotal role in determining the stress patterns eventually available. In this review article, we present the fabrication of triangular tessellations and Fibonacci parastichous spirals on the spherical and disc-like core/shell microstructures via stress engineering, and make a brief discussion over the universality of the relation between the stressed patterns, modeled as least-energy configurations for mutually repulsive particles, and the geometry of the supporting surfaces. The rationale can be also applied to the explanation of the variety and robustness of phyllotactic patterns in nature.

stress engineering, triangular tessellation, Fibonacci parastichous spirals, topology, phyllotaxy, micro- and nanofabrication