

氧化铝分形生长的核晶凝聚模型

张 济 忠¹⁾

清华大学材料科学与工程系, 北京 100084

1991 年 6 月 6 日收到

本文报道氧化铝在远离平衡的无序系统中气固相变过程。实验结果除了薄片状氧化铝晶体外,还形成了由晶须凝聚组成的各种形态的二维分形结构。对实验所得的分形结构,用非平衡态和不可逆过程的热力学理论进行了讨论,并提出核晶凝聚模型。

PACC: 6835R; 6150C; 8110B

一、引 言

相变的临界现象理论是理论物理的一个非常重要的研究课题。自 1869 年安德留斯发现气液相变临界点以来,如何从物质的微观运动来阐明相变的本质,一直是许多物理学家为之奋斗的目标。1873 年范德瓦尔斯 (J. D. Van Der Waals) 提出非理想气体状态方程,用平均场理论来描述临界现象。几十年来,该理论一直被人们运用在不同的领域之中。按照平均场理论,可以算出表征物质在临界点附近的特性的各种临界指数。然而,60 年代以来的精密实验测量结果表明,理论的预言与实验结果不符,其差异远远超过误差范围。显然平均场理论并没有真正反映出相变时物质的微观运动的规律性。

在 70 年代,美国康乃尔大学的威尔逊 (Kenneth G. Wilson) 提出重整化群理论,用尺度变换的观念构造出标度变换,研究它在“不动点”附近的行为,直接算出临界指数,即重整化群在不动点附近的性质决定体系的临界行为。重整化群理论是临界现象研究中的一个重大突破,实验结果证明,其理论预言是完全正确的^[1]。分形 (Fractal) 这一概念是由美国数学家 Mandelbrot 在他的《自然界的分形几何》一书中首先提出的^[2],是近 10 年来受到各国科学家日益重视的基本概念之一。在凝聚态物理中,对一些远离平衡的无序系统的不可逆生长过程的研究指出,分形概念及分形维数能很好地描述相变与临界现象中的自相似的标度不变性质。许多计算机模拟的图形及一些实验结果陆续发表,如 Witten 和 Sander 通过计算机模拟所提出的扩散控制凝聚 (DLA) 模型;用电解沉积法获得的锌微粒的二维分形结构,溅射 NbGe₂ 薄膜形成的分形结构,离子束激发的二元合金膜的分形结构,以及 Ge-Au 双层膜和 Pd-Si 合金膜的分形结构^[3-9]。本文将讨论氧化铝物气固相变及相变时形成的分形结构。

1) 中国高等科学技术中心(世界实验室),北京 100080.

二、实 验

实验的基本思路为设计一个反应-扩散体系,且使该体系处于远离化学平衡的条件下。实验是在一个温度可控的气相沉积装置中进行的,将金属钼板加热到 $650-750^{\circ}\text{C}$,钼板周围为可控的氧化性气氛,这样钼将不断氧化、蒸发,并沉积到与之相对放置的氧化钼多晶基体上。保温预定的时间后(0.5—2h),以一定的速率($2-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)冷却下来。另外,用氧化钼粉代替钼板进行实验。

对实验产生的氧化钼晶体与分形结构用扫描电子显微镜进行观察;应用卢瑟福背散射(RBS)技术分析晶体的组成成份以及厚度;用X射线劳埃透射法和透射电子显微镜分析晶体的结构;按照核晶凝聚模型进行计算机模拟,对分形结构的分形维数则应用图象处理计算机进行计算。

三、结 果

1. 堆垛形结构

在本实验条件下,在不可逆凝聚过程中,生成一些极薄的晶体,还形成由氧化钼晶须凝聚组成的各种形态的分形结构。带状晶体的长度一般为20mm左右,宽0.5—1.1mm。这些晶体透明,表面极为光亮,长度方向上二条边严格平行,而且晶体的端部也非常平整。图1为一个分枝状的分形结构的扫描电子显微镜照片,实验条件为 750°C ,0.5h。

图1中的分形结构是由氧化钼晶须组成的,它具有自相似的特性,是个典型的二维分形图形,与Levi等人按照Random Rain(RR)模型,用计算机模拟所得到的分形图形几乎完全相符,参见图2^[10]。

图1所示的分形结构在放大5000倍后的扫描电子显微镜照片,如图3所示。它清楚

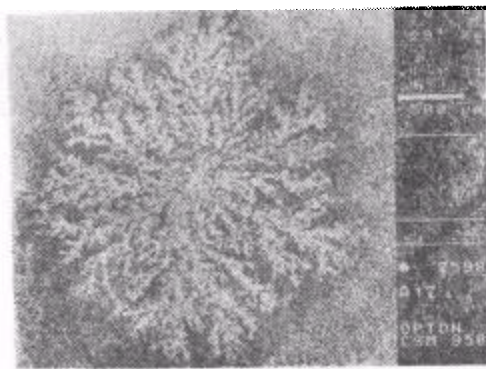


图1 氧化钼晶须组成的分形结构的扫描电子显微镜照片

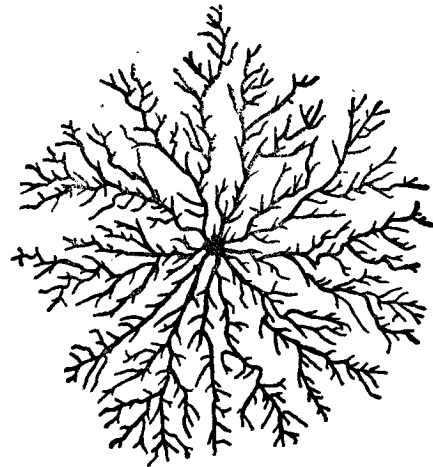


图2 计算机模拟的分形结构的图形(Dr. A. Levi 提供)

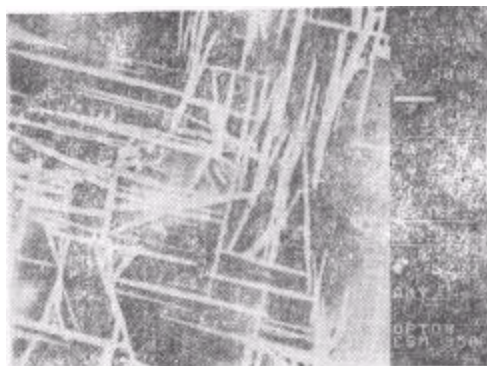


图3 图1所示分形图形的微观结构

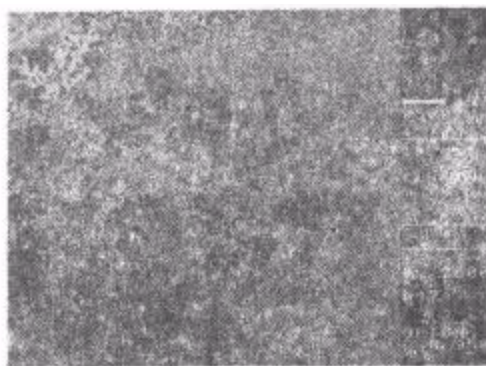


图4 在同一个实验中形成的另一个分形结构

地表明,长度为几个微米的晶须沿着一定的方向有序地堆积在一起,绝大部分的晶须是互相平行的,或者互相垂直,而绝不是杂乱无章地堆积。

图4所示的为在同一个实验中观察到的另一个分形结构,它的对称性不如图1的分形结构好,在二维平面上的分布也不太致密,但它的基本特征还是属于堆积形结构。它与尤利亚集中的一个图形非常相似^[11]。

2. 晶体核心与网络形结构

在650℃保温2h后所形成的由晶体组成的凝聚中心如图5所示。由该图可以看到该中心呈树枝状,晶体极薄,且透明,在晶体下面的小晶须清晰可见。

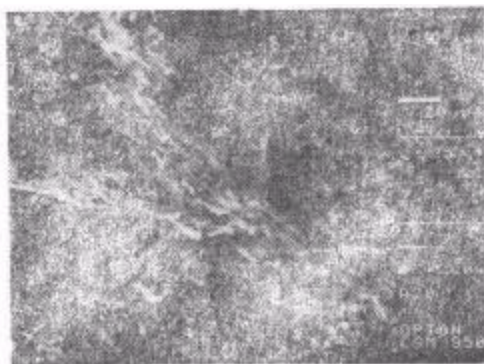


图5 一个晶体核心的显微照片

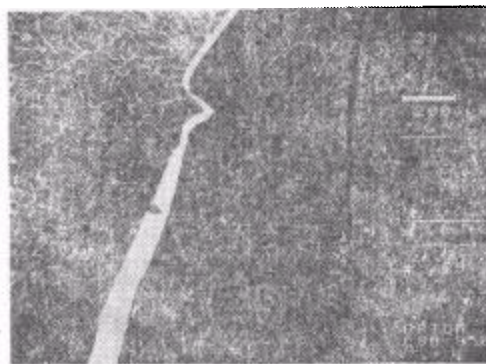


图6 具有网络结构的分形凝聚体

在750℃保温2h后所获得的分形结构为均匀分布的网络形结构,参看图6,它与图1,图4所示的分形结构完全不同,是另一种类型的分形生长的产物。而且同时生长的还有一长带形的晶体,长度约为5mm,宽度约为90μm。

3. 晶体组份与结构测定

应用RBS技术对实验中获得的薄晶体进行分析,测定其厚度与组份。RBS技术非常适合于薄膜分析。在氧化钨组份测定时,由于氧的氮离子散射截面较小,背散射粒子的

产额也低, 而且氧峰往往迭加于基体的散射谱上, 造成计算误差. 我们应用自支撑膜技术, 成功地测定氧化钼晶体的组份与厚度^[12,13].

图 7 为获得的 RBS 谱之一. 计算结果表明, 该晶体的组份为 MoO_3 , 厚度为 4100 Å.

一般而言, 氧化钼晶体的厚度在几千埃范围之内, 在试样表面进行逐点分析的结果表明, 在 3% 的实验误差范围之内, 各点的厚度相同, 各点的组份相同, 说明这些晶体都是均匀的晶体. 从 RBS 谱中还可以看到, 在 RBS 技术的分析灵敏度之内, 在晶体中没有发现其他杂质元素.

另外, 对这些氧化钼晶体进行 X 射线劳埃透射实验表明, 晶体的衍射斑点清晰, 具有很好的对称性, 属于完整的单晶体. 在高压透射电子显微镜 (TEM) 上对氧化钼晶体进行分析, 测得其晶格常数为 $a_0 = 3.97 \text{ Å}$, $b_0 = 13.87 \text{ Å}$, $c_0 = 3.70 \text{ Å}$, 而且确定其晶体结构为正交晶系.

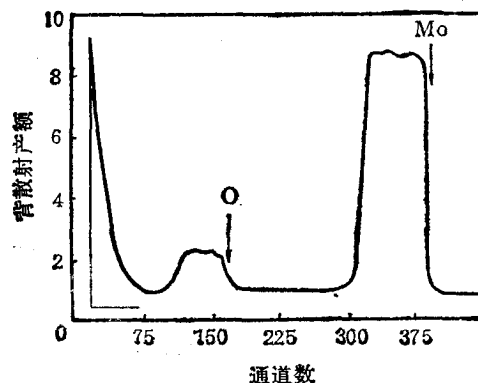


图 7 氧化钼晶体的 RBS 谱

4. 分形维数与核晶凝聚模型

分形维数的测定是在 Model-75 图像处理计算机上进行的, 摄像机的分辨率为 512×512 个像素. 利用最大拟然分类法, 按照密度相关函数进行计算, 对图 1 中的分形结构, 其分形维数测得为 $D = 1.96$.

根据实验结果, 提出核晶凝聚模型, 即: 处于远离平衡的无序的气相状态中的分子, 在临界点首先形成晶核, 生长成晶体(或晶须), 这些晶体在气固相界面上按照一定的规律堆垛起来, 形成一个宏观有序的堆垛形分形结构(如图 1, 3 和 4 所示); 或者在相界面上形成一个由晶体组成的凝聚中心(如图 5 所示), 不断地分岔长大, 最终长成一个具有网络结构的分形凝聚体(如图 6 所示).

按照这个模型, 进行计算机模拟, 也获得类似于图 2 的模拟结果. 在模拟所获得的图形中, 找不到两个完全一样的图形.

四、讨 论

钼氧化物在气固相变过程中形成的分形结构是在远离平衡的无序系统中, 自发形成的宏观的空间有序结构. 这是一种非平衡不可逆过程中从无序到有序的自组织现象, 它是与传统的热力学原理及 Boltzmann 有序原理相违背的^[14,15]. 其产生的原因可以解释如下: 氧化钼在 750°C 下的饱和蒸气压很高, 可达 1mmHg 高以上, 大量气态的氧化钼在整个空间内的浓度分布是不均匀的. 由于这些氧化钼分子不停的无规则热运动, 在空间各个点上产生浓度的涨落, 而且这些涨落是相互关联的, 即在体系中的不同地点及不同的

时刻发生着的分子事件之间,有着某种长程的相关。在接近临界点时,关联长度趋向无穷。此时整个系统对应于相图上的热力学不稳定区,均匀相对任何不均匀的涨落都是不稳定的,必然会自发地发生相分离过程,或者说经过不稳定态的相变过程,即所谓的“亚稳分解”(spinodal decomposition)。

由“亚稳分解”的唯一理论,可以得出:在均匀相变得不稳定的即具有负扩散系数的扩散不稳定区,浓度的空间分布的某种周期性有序结构可以从原来没有结构的均匀介质中自发形成。而原来均匀的介质具有高度的空间对称性,一旦有序结构形成,原来的空间对称性就破坏,即产生对称性破缺。

传统的热力学原理及 Boltzmann 有序原理只是从孤立体系以及在偏离平衡不远的条件下总结出来的规律。而在本实验中,体系是处于一个开放的和远离平衡的条件下,均匀的非平衡定态失去稳定性,通过能量的耗散和内部的非线性动力学来形成宏观的有序结构^[6,17]。

按照非平衡态热力学理论,产生不稳定现象的必要条件为

(1) 远离热力学平衡;

(2) 非线性动力学过程中必须包括适当的非线性反馈,如一个过程的结果会影响到过程本身。在本实验条件下,扩散过程的结果(产生单晶体及形成分形结构)会影响扩散本身的进行。这是与平衡结构(其有序是靠分子间的相互作用来维持的,有序的特征长度即分子间的相互作用距离,通常为 10^{-8}cm) 的形成和维持的条件大不相同的。Prigogine 把在开放和远距离平衡的条件下,在与外界环境交换物质和能量的过程中,通过能量耗散过程和内部的非线性动力学机制来形成和维持的宏观时空有序结构称为“耗散结构”。

称氧化钼分形结构为有序结构有两层意思。一是从微观上讲,分形结构是由氧化钼晶须或晶体组成的,它们是典型的平衡结构。更重要的一层意思是指在宏观上往往形成基本对称的图案。分形结构的形状对非平衡条件极为敏感,这一点可以从同一次实验中,在同一样品的不同区域形成形状各不相同的分形图案得到证明。而且在多次实验中,从未得到两个图案完全相同的氧化钼分形结构,得到的图案也不是严格对称的,这一点也许是因为实际体系的行为常常与理想体系的行为有一定的偏离。从微观上讲,任何有序态的出现总意味着体系的各组成单元(原子、分子等)之间存在着长程关联,尽管人们目前还不知道产生这种关联的全部原因,但有理由认为,这种关联相当于某种微观相互作用。在远离平衡时,可能会导致一个体系的某种非理想性,即实际体系偏离理想体系。因而,形成的氧化钼分形结构是耗散结构的有序原理和 Boltzmann 有序原理二者同时起作用的结果,即微观上的平衡结构,宏观上的空间有序结构。

五、结 论

初步的分析认为,氧化钼气固相变时形成的分形结构是一种微观上的平衡结构,宏观上的空间有序结构,属于以扩散过程为唯一的动力学过程的对称性破缺不稳定现象。在形成分形结构时,同时形成的氧化钼晶体,其动力学过程为亚稳态相变的成核-生长机制。在本实验系统中,由于同时存在着化学反应(即钼的氧化反应),扩散过程,和亚稳态相变

的成核-生长过程,它们都会对浓度的变化及涨落的时间发展起作用,因而体系的总的稳定性取决于这三种动力学过程的总的结果。本研究采用的实验体系是远离化学平衡,能与环境间进行能量交换和物质交换的开放体系,同时存在着化学反应,扩散过程和成核-生长过程,因而形成宏观有序的分形结构及氧化钼的晶体。

作者对柳百新教授的有益的讨论表示感谢。清华大学图象中心在分形维数计算中提供了部分资助;夏为民、马晓华同志帮助进行扫描电子显微镜分析,一并致谢。

- [1] 于渌,物理,12(1983),193.
- [2] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, (1982).
- [3] T. A. Witten *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **47** (1981), 1400.
- [4] M. Matsushita *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984), 286.
- [5] W. T. Elam *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985), 701.
- [6] B. X. Liu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 745.
- [7] 张人信等,物理学报,35(1986),365.
- [8] 侯建国、吴自勤,物理学报,37(1988),1735.
- [9] Jian-zhong Duan *et al.*, *Sol. Stat. Comm.*, **64**(1987), 1.
- [10] A. Levi, Private Communication.
- [11] J. Gleick, *Chaos*, Viking Penguin Inc., New York, (1988).
- [12] W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, (1978), p. 90.
- [13] J. Z. Zhong, K. Tao and X. S. Yan, *Nucl. Instr. Meth.*, **B45**(1990), 239.
- [14] G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-organization in nonequilibrium systems*, Wiley, New York, (1977).
- [15] H. Haken, *Synergetics*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, (1978).
- [16] W. Horsthemke and R. Lefever, *Phys. Lett.*, **64A**(1977), 19.
- [17] L. Arnold, *et al.*, *Z. Physik*, **B29**(1978), 367.

NUCLEATION AGGREGATION MODEL OF FRACTAL GROWTH OF MOLYBDENUM OXIDE

ZHANG JI-ZHONG

Department of Materials Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

(Received 6 June 1991)

ABSTRACT

The vapor-solid phase transition of the molybdenum oxide was investigated in the stochastic nonlinear system which was in far from equilibrium state. Some thin molybdena crystals and various two-dimensional fractal structures consisted of the molybdena whiskers were observed. The possible mechanism of the fractal structures is discussed in terms of nonequilibrium thermodynamics of irreversible processes and a nucleation aggregation model is proposed.

PACC:6835R; 6150C; 8110B