

分形——它的应用与进展讲座

第四讲 薄膜中的分形

吴自勤

(中国科学技术大学基础物理中心,合肥 230026)

薄膜中的许多过程,包括固态薄膜的形成过程常常伴随着复杂图样的出现。这里的薄膜可以是固态、液态和气态,其厚度可以从 nm 到 μm 或更厚,但厚度远远小于横向尺寸。这些薄膜中出现的复杂的、分叉众多的图样常常是一定尺度范围内的无规分形,可以计算出它们的分维^[1]。出现分形图样的薄膜过程有:汽相物理淀积、非晶态薄膜的晶化、溶液膜中的晶体生长、液体界面上的电解淀积、粘滞指凸(viscous fingering)、气态电介质膜中的电击穿等。对上述过程都进行了相应的计算机模拟工作,其中最突出的是“扩散限制聚集”(DLA)模型^[2],它走在实验工作的前面,对薄膜中的分形研究起了重要的推动作用。

本文主要介绍上述过程的实验研究和相应的计算机模拟工作。有关分形和分维的一些基础知识可以从黄响的文章^[3]中查到,这里不再重复。值得指出的是,薄膜中的分形研究不仅是近十年内出现的一个新的领域,它还是一个对实验设备要求不高的课题,计算机模拟也可以在微机上进行。为便于读者考虑,在下面的介绍中将涉及有关的实验和计算机条件。

一、汽相淀积薄膜中的分形

汽相淀积薄膜的工作很多,在淀积初期常常会在衬底上形成许多小岛,这些岛的形状虽然不规则,但枝叉很少,不像分形。1985年由 Elam 等首先报道了溅射 NbGe₂ 薄膜中出现分维为 1.7 的分形图样,薄膜沉积在 840°C 的石英

衬底上,厚度约 200—500nm。最近固体物理研究所的威震中小组在蒸发的钛薄膜中也观察到分形图样。对这种图样的观察需要用电子显微镜。

DLA 模型从物理上看很适合于解释汽相淀积过程中出现的分形。计算机模拟中产生的粒子相当于从汽相中到达衬底的原子,粒子在计算机点阵上的随机行走相当于原子在衬底上的扩散。但是,实际的汽相淀积过程不是 DLA 模型描述的纯二维过程,而是一种准二维过程,不仅如此,由于蒸发的原子和溅射出来的原子的能量分别为 0.1eV 和 1eV 的量级,原子在衬底上的运动步长可以超过 DLA 模型中的一个点阵常数,甚至可以攀越和弹跳。因此可以对 DLA 模型进行修正,郑新等^[4]得出,增大步长后分维增大、相应地图样的分叉减少。毕林松等^[5]在 $200 \times 200 \times H$ 的准二维点阵 ($H=1$ 即 DLA 模型, $H=3,8,16$) 中运用 DLA 模型得到图 1 的结果。当点阵高度 H 达 24 时,图样变成无分叉的聚集团。上述原因可用来解释实际的汽相淀积过程中很少出现分形。

目前还没有见到单原子层生长中出现分形的实验工作的报道。这样的实验看来需要在超高真空中利用扫描隧道显微镜进行。

二、非晶态膜晶化中的分形

金属膜和非晶态半导体膜的接触可以使后者的晶化温度显著降低,例如孤立的非晶 Ge 膜的晶化温度为 400°C、而 Au/a Ge 双层膜中

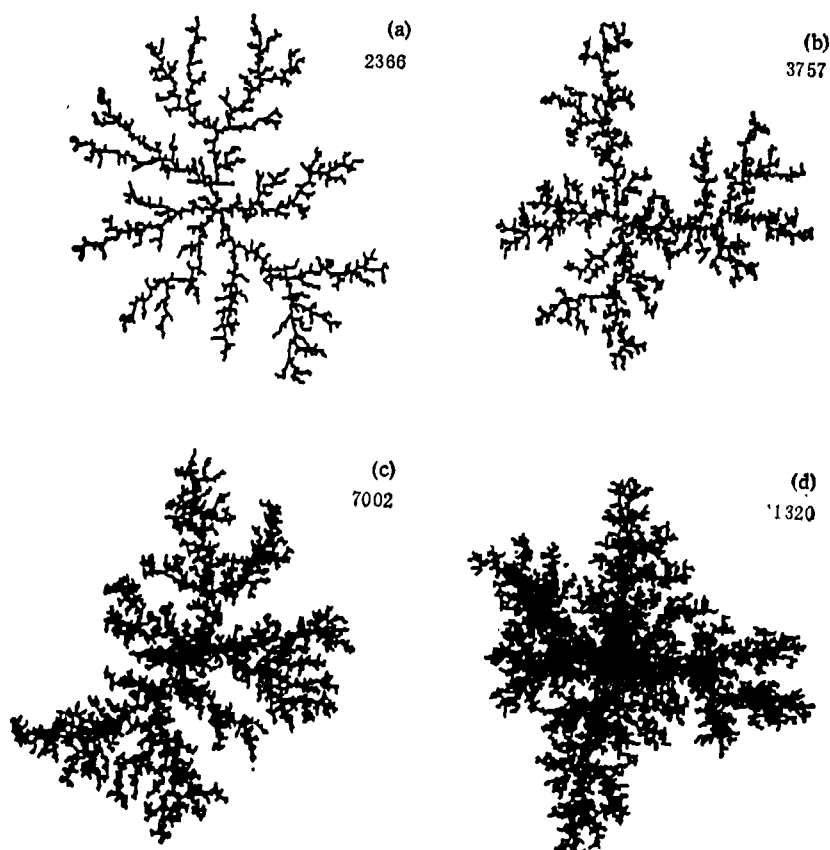


图1 准二维扩散限制聚集(DLA)模型得出的图样
(a),(b),(c),(d)的点阵高度分别为1(DLA), 3, 8, 16; 图中右上角的数字是粒子总数; 经过计算,(a)~(d)的分维分别为1.65、1.72、1.76和1.90

aGe的晶化温度降至100℃; aSi也是如此,它和金属接触后晶化温度也可从700℃降至400℃或更低。这种现象称为金属诱导晶化。张人佶等用单晶和多晶Au膜和aGe膜接触,发现单晶Au膜不引起诱导晶化,而多晶Au膜则引起诱导晶化,由此说明Au的晶粒间界是aGe优先成核的场所。在金属诱导晶化的过程中常常出现多枝叉的图形,实际上这些图形在70年代就在文献中出现,但当时材料科学家还不知道分形,因而没有加以应用。

近几年来我们在Pd/aSi双层膜和Au/aGe双层膜中分别观察了不同Pd含量,不同Au的晶粒度对Si和Ge的晶化分形的影响^[5,6]。最近我们系统地观察了厚度比不同的Al/aGe膜退火后出现的分形(图2)。这些照

物理

片是在电子显微镜中获得的,电子衍射和X射线能谱微区成分分析证实分形(黑区)由多晶Ge组成,基体主要是Al多晶^[4]。从图可以看到aGe膜愈厚(晶化热释放得愈多)、Al膜愈薄(热场传播愈慢),分形愈来愈密集成团。

金属诱导晶化和汽相凝积过程不同,这里不需要原子的长程扩散,因为晶化成核的原子到处都有。根据这些事实,我们提出了随机逐次成核机制,认为晶化热很快向四周传播,在上一代核的周围随机地触发下一代核,成核后二种原子的互扩散是由成核长大过程决定的,扩散本身并不是分形形成的控制因素。初步的计算机模拟结果和观察到的图形相符^[5]。

Radnoczi等^[6]观察到非晶GeSe₂膜在220℃晶化后出现的分形。非晶态膜是在Ta舟

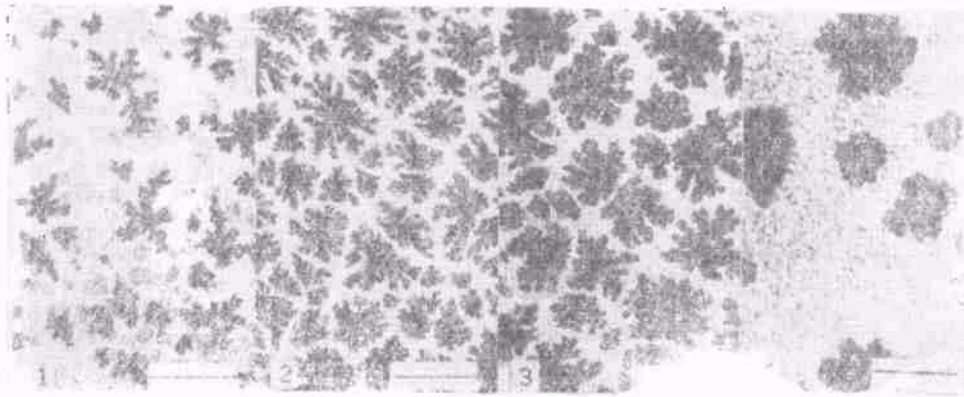


图2 不同厚度比的 Al/aGe 双层膜在 250°C 退火 30 分后出现的晶化 Ge 的分形
Al:aGe 厚度比分别为: 1 为 70:20; 2 为 50:35; 3 为 40:40; 4 为
30:45 (单位为 nm); 图中线条长为 5 μm

上蒸发 GeSe₂ 多晶到覆盖有 C 膜的铜网上形成的, 晶化也从铜网边缘开始, 分形只在局部地区中出现, 分维是 1.69—1.73。他们认为分形是在 Se 富集区内形成的。他们也用电子显微镜进行了观察, 但没有给出有关的电子衍射结构分析。此项工作的意义是首先将分形概念应用于非晶态晶化中的枝叉状图形。

Ben-Jacob 等^[9]观察到非晶 Al_{0.1}Ge_{0.6} 膜在 230°C 退火后出现的“密集分叉图形”(dense branching morphology)。非晶态膜由电子束同时蒸发 Al 和 Ge 到覆盖有可溶材料的盖玻片上制成。密集分叉图形不是分形, 因为它不符合在一定范围内的标度不变性; 它的另一个特点是轮廓接近于圆。电子衍射得出: 图形由多枝叉的 Ge 多晶和近于单晶的 Al 镶边组成。X 射线能谱定量分析也肯定了这一结果。图形外的基体仍保持为非晶合金膜。Al-Ge 非晶合金膜的晶化比 Al/aGe 双层膜的金属诱导晶化复杂, 这里 Al 和 Ge 二者同时从非晶态中产生。他们还发现用电子束轰击基体可以产生 DLA 类型的分形^[10]。

柳百新等^[11]在 200keV Xe 离子辐照的 Ni-Mo 合金膜中观察到了分形。X 射线能谱微区分析显示, 分形中的 Mo 含量比基体略高。电镜观察还得出: 分形中每个分叉均由若干取向不同的晶粒组成, 而基体则为非晶态。这些晶粒经电子束短期照射后衍射图会消失, 说明它

们是很不稳定的相。离子辐照的剂量过小或过大都不会引起分形, 对 Ni-Mo 和 Ni-Zr 膜出现分形的剂量分别是 7×10^{15} 和 9×10^{14} Xe/cm², 二者的分维分别为 1.7 和 1.4。

他们还在离子轰击后的 Ni₄₅Mo₅₅、Au₇₇Ti₂₃ 和 Ni₃₀Al₇₀ 膜中发现逾渗(percolation)网络结构, 后二种膜中形成分形的相是稳定的 Au 和 NiAl。根据这些实验结果他们认为在离子辐照中出现的许多晶核成为多个扩散场的中心, 并进行了计算机模拟^[12]。

上述过程给出的图形各不相同, 有的分枝细密、轮廓不规则, 有的分枝粗疏、轮廓规则接近圆形或卵形; 有的属于分形, 有的不属于分形; 但它们的共同点是枝叉繁多, 枝叉大多由多晶组成。从物理上看, 上述复杂图形的产生是由于: (1) 高度的非平衡状态; (2) 适度的原子迁移率。物理汽相淀积过程是很不平衡的, 但原子的迁移很容易; 通常的晶化都在较高的温度下进行, 非平衡程度(过冷度)较低、原子也比较容易迁移; 这二种情形均不容易产生复杂图形。从金属诱导晶化可以看出, 由于晶化温度降低了约 300°C, 上面的二条分形产生条件在较宽的范围内得到满足, 出现分形容易得多。值得提出的是在双层膜或三层膜中反应后或分解后产生的 Si 也表现为分形类型的图形, 例如在 aSiC/Al/aSiC 在约 275°C 退火 100s 后出现多晶 Si 组成的分形^[13], 在 Al/Si₃N₄ 膜中

反应生成 AlN (550°C 100min)的同时在局部地区出现多晶 Si 组成的类分形图样。这些作者接受我们提出的晶核形成时释放的晶化热促进一代代晶核,从而形成分形图样的观点。

上述实验中非晶态膜的制备设备一般比较简单,可以分别用化学汽相淀积、溅射和蒸发等设备;特别是蒸发设备普通电子显微镜实验室都有配备。即使在只有一对电极的蒸发台中将半导体和金属颗粒放在一起蒸发,由于分馏也可以自动分为二层。在 Pd/aSi 双层膜情形下,分二次蒸发不出现分形,而一次蒸发分馏形成的双层膜容易出现分形^[4]。上述薄膜中的分形枝叉尺寸小,一般需要透射或扫描电子显微镜才能看得清楚。但薄膜制备条件简单,可以蒸在解理的 NaCl 晶体表面或覆盖有光刻胶的玻璃片上,溶去衬底就可得到薄膜;也可以直接蒸发在覆盖有 C 膜的电子显微镜专用铜网上。

由于分形出现在 100—500°C 范围内,退火时的真空要求不高,文献 [8] 甚至在空气中 140—220°C 退火。

计算机模拟也可以在微机上进行,如文献 [3] 利用的是 IBM PC/XT 微机,如有条件用小型机当然可以使计算时间显著缩短。

总之,汽相淀积和非晶态晶化中的分形研究还有许多工作可做,而进行这种研究的实验条件并不难获得。其次应该强调的是晶化分形是和 DLA 模型不同的过程,DLA 模型适合于描述某些汽相淀积过程或下面介绍的一些过程。

三、溶液薄膜中的晶体生长

一般条件下从溶液中生长出的晶体外形规则、有对称性,反映出晶体结构的对称性和各向异性。Honjo 等^[15]发现:在相距 5 μm 玻璃板之间的溶液薄膜中生长的氯化铵晶体的形状和玻璃板光洁度有关,玻璃板光滑时生长的晶体呈规则的枝晶状,即使过饱和度很高时也是如此。如果下面的玻璃板打毛(其粗糙度的特征长度约 7.5 μm)时,生长界面受到随机的干扰,

得到的是分形状的晶体(是否多晶文献没有说明),其尺寸约 200 μm ,枝叉宽约 20 μm ,其分维是 1.67。他们还每隔 20s 拍摄一个照片,观察生长尖端不断分裂和屏蔽住内部枝叉的生长,这些都和 DLA 模型一致。但是作者也指出,按照 DLA 模型扩散长度应远大于分形的尺寸,但引起分形的粗糙度的特征长度很短,这是一个尚待解决的问题。后来他们还对 NH₄Cl 晶体的分形生长进行了复分形分析。

闵乃本小组研究了 Ba(CN₂)₂ 水溶液薄膜中的晶体生长和聚集过程^[9]。在薄膜厚度小于生长界面前沿溶质边界层厚度的条件下,随着过饱和度的提高,形成图样的顺序是多面体、枝晶和分形。观察到的分形有二种:一种的分维为 1.55 \pm 0.03,另一种为 1.77 \pm 0.03,后者常出现于液膜较薄和过饱和度较大的场合。看来这些结果表明分维与生长条件有关。

上述溶液薄膜中晶体生长形成分形的实验条件很简单(特别是后者),许多实验室都可开展。

四、准二维的电解淀积

电解淀积是研究晶体生长的一个好方法,因为根据流过的电量可以得出准确的离子流量。Matsushita 等用此法研究了分形生长。他们在 20cm 直径 10cm 高的容器中倒入 4mm 深、浓度为 2 \times 10³mol/m³ 的 ZnSO₄ 水溶液,再倒入 [CH₃COO(CH₂)₃CH₃] 形成一个界面,在容器中心界面处插入直径 0.5mm 的顶面抛光的碳电极(铅笔芯),再把直径为 17cm、宽为 2.5cm 的环状 Zn 阳极放入,在二电极间加上 10V 上下的直流电压,在 10min 左右就可长成枝叉众多的 Zn 金属叶片。在 8V 以下叶片的分维均为 1.66,超过 8V 后分维随电压而增大,到 14V 时分维达 1.85。由于在文献 [1] 中已给出叶片的二张照片,这里不再重复。

这是一个很简单的实验,几乎不需要任何

1) 王牧,南京大学博士研究生论文,1991年10月。

复杂的实验设备。作者认为在 8V 以下离子的运动主要是扩散、而不是电场驱动下的漂移,因此得到的图形符合 DLA 模型;在 8V 以上 Zn 离子的漂移起的作用增大,引起 Zn 叶片的维数增大。也许第一段中的长扩散步长或准二维 DLA 模型可以说明这一问题。

五、粘滞指凸和电击穿

早在 1958 年, Saffmann 和 Taylor^[6]就在相距 0.5mm 的 Hele-Shaw 盒(圆状或长条状)研究低粘滞液体对高粘滞液体的驱赶现象,研究的背景之一是注入水驱赶石油以提高产量。先把高粘滞液体注入,再在圆盒中心或在长条盒一端注入低粘滞液体,这时就可以发现低粘滞液体的指凸图形。图 3 是水注入充满高聚物溶液的长条盒中得到的不断分叉的图形。在圆形盒中得到的图形和 DLA 图形相似,得到的分维是 1.70。水或空气注入甘油也可以得到密集分叉图形^[7]。减小界面张力,分叉易于出现;盒厚增加,分叉变宽。粘度比为 0.0001 时分维为 1.90;粘度比大于 0.01 时图形不属于分形。粘度比为 10 (注入低粘滞液体后注入高粘滞液体)图形规则。

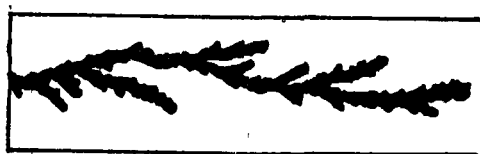


图 3 长条 Hele-Shaw 盒中充满高聚物溶液,水从左端注入后形成的图形

Niemeyer 等^[7]研究了平行玻璃板之间 SF₆ 中的电击穿现象。他们得到的多枝叉的径向放电图形(1μs 的 30kV 电脉冲)的分维为 1.75。他们对图形进行了计算机模拟,在圆形正方点阵中应用拉普拉斯方法 $\nabla^2\phi = 0$, 这里的 ϕ 是电势(图 4)。首先取点阵中心的 ϕ 为 0, 远离中心的圆周上 ϕ 为 1。击穿从中心开始向外随机传播, 击穿的实心圆点上的 ϕ 都等于 0。利用这

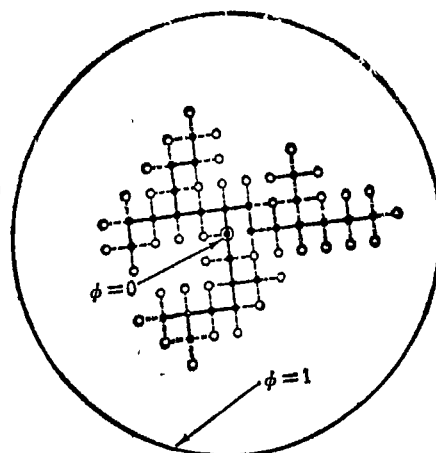


图 4 二维放电图形的计算机模拟

样的边界条件去解间断型拉普拉斯方程

$$(\phi_{i+1,k} - 2\phi_{i,k} + \phi_{i-1,k}) + (\phi_{i,k+1} - 2\phi_{i,k} + \phi_{i,k-1}) = 0,$$

这里 i 和 k 分别是 x 和 y 方向上点的编号。这样计算机可以方便地给出直径为几十以至几百点阵常数的圆内各点的 ϕ 值。

设所有实心圆点最近邻的空心圆点才有如下的击穿概率(和下式成正比):

$$(\phi_{i+1,k} - \phi_{i,k})^m \text{ 或 } (\phi_{i,k+1} - \phi_{i,k})^m,$$

这里 m 是可以调整的数。令所有空心圆点的几率之和为 1, 并分别分配给它们一定的数值区间, 在 0 和 1 之间产生的随机数决定下一个被击穿的点(空心变实心), 击穿后重新计算电势分布后如法泡制决定下一个击穿的点。

上式中 $m = 0$ 表示击穿概率和电场强度无关, 得到的是密集图形。 $m = 1$ 时, 此模型实际上就是 DLA 模型。因为 DLA 模型在物理上满足拉普拉斯方程 $\nabla^2 C = 0$, 这里 C 是扩散粒子的浓度或它在阵点上出现的概率(这里的方程也就是稳态扩散方程, 而原子簇组成的 DLA 图形的生长速率和浓度梯度成正比, 相当于 $m = 1$)。

粘滞指凸也符合以压力表达的拉普拉斯方程, 此时设低粘滞系数液体压力为 1、高粘滞液体出口处压力为 0, 就可进行类似的计算机模拟。

文献上将 DLA 模型、粘滞指凸、电击穿图

形统称为拉普拉斯分形，它们的共同点是满足长程的拉普拉斯方程。但是，非晶态膜晶化过程中的分形的形成并不需要长程的拉普拉斯方程，分形是在远离平衡状态的随机成核控制下形成的，成核释放热的扩散促使分形扩展，但作用范围是近程的，相应的伴随成核长大的原子扩散也是近程的。因此这是一种和拉普拉斯分形机制不同的分形形成机制。

[1] 黄响, 物理, 15(1990), 269.
 [2] T. A. Witten Jr, L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, 47(1981), 1400.
 [3] Zheng Xin, Wu Zi-qin, *Z. Phys. B*, 73(1988), 129.
 [4] Bi Lingsong, Wu Ziqin, *Phys. Rev. B*, 41(1990), 11591.
 [5] Duan Jianzhong, Wu Ziqin, *Solid State Comm.*, 64

(1987), 1; 65(1988), 7.
 [6] Hou Jianguo, Wu Ziqin, *Phys. Rev. B*, 40(1989), 1008; *B*, 42(1990), 3274.
 [7] Wu Ziqin, Zheng Bin, Proc. 12th Intern. Cong. for Electron Microscopy, San Francisco Press, (1990), 212.
 [8] Gy. Radnoczi et al., *Phys. Rev. A*, 38(1987), 4012.
 [9] E. Ben-Jacob et al., *Phys. Rev. Lett.*, 57(1986), 1903.
 [10] G. Deutscher, Y. Lereah, *Phys. Rev. Lett.*, 60(1988), 1510.
 [11] B. X. Liu et al., *Phys. Rev. Lett.*, 59(1987), 745.
 [12] L. J. Huang et al., *Nucl. Instr. and Meth. B*, 39(1989), 144.
 [13] M. Nathan, S. Ahearn, *J. Appl. Phys.*, 67(1990), 6586.
 [14] R. Brener et al., *Appl. Phys. Lett.*, 54(1989), 901.
 [15] H. Honjo et al., *J. Phys. Soc. Japan*, 55(1986), 2487.
 [16] P. G. Saffmann, G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. London*, A245(1958), 312.
 [17] L. Niemeyer et al., *Phys. Rev. Lett.*, 52(1984), 1033.

恒偏向高分辨率变束棱镜光谱仪

现有的各种棱镜光谱仪器中，色散分光棱镜都采用等腰或等边棱镜（简称三棱镜），棱镜顶角一般为 $58-63^\circ$ 。这种棱镜都工作于最小偏向角状态，这时光

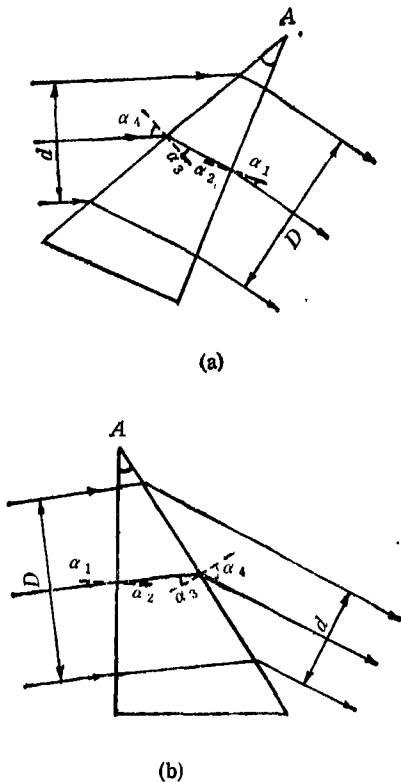


图1 变束棱镜的扩束和缩束

线的出射角等于入射角，棱镜内的光线平行于底边，而出射光束宽度显然等于入射光束宽度，即两侧光束是对称的。当旋转棱镜时，满足上述条件波长的单色光即被分离出来。这就是单色仪的工作原理。对于摄谱仪器，只有一个波长工作于最小偏向角，其他则近似工作于最小偏向角，但其出射光束宽度仍等于或近似等于入射光束宽度。我们把这种等束工作的棱镜称作“等束棱镜”。至今，所有棱镜光谱仪器中的分光棱镜，均是这种棱镜或它的变形型式。由这种棱镜组成的分光系统，其总色散为单个棱镜色散的代数和，分辨率一般在 10^3-10^4 范围。为了增加色散和提高分辨率，途径是增加棱镜数目或加大棱镜尺寸。例如用底宽为 150 mm 的六棱镜分光系统，其理论分辨率才达到 1.4×10^3 ，约相当于由一块 120 mm (1200 线/mm) 光栅组成的分光系统。由于光栅制造工艺进步、成本降低等原因，越来越多的光谱仪器采用光栅分光。

本发明的“变束棱镜”是一种新型的分光棱镜，起初在脉冲染料激光腔中仅用作光扩束元件，即以大入射角入射到棱镜上，光通过棱镜后，由于折射作用，其光束的宽度即被展宽，见图 1(a)；相反，若以小入射角入射，则束宽将被压窄，见图 1(b)。我们把这种状态工作的棱镜（其棱镜顶角一般小于 45° ）统称为“变束棱镜”。理论证明，由这种棱镜组成的分光系统具有角色散的放大作用，其放大倍率可达 $10-10^2$ 。因而，一台中型棱镜光谱仪的理论分辨率也能达到 10^3 ，即可与

(下转第 561 页)

发明专利号 86 1 01835, 摘要见《发明专利公报》1987 年第 3 卷第 8 号(总第 45 号)第 65 页。