

[文章编号] 1004- 0609(2001)S1- 0172- 04

氮化硅陶瓷中的分形生长^①

蒋 俊, 祝昌军, 高 玲, 杨海涛

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

[摘 要] 利用透射电子显微镜(TEM)在纳米尺度上直接观察由氮化硅分解出的硅蒸气在蒸发-凝聚过程中产生的分形生长这一实验现象, 结合相对应的有限扩散凝聚(DLA)模型以及核晶凝聚(NA)模型, 对所获得的分形结构进行了描述和讨论, 并探讨了分形生长的发生机理。同时, 由实验中所拍摄的一组照片计算其分形维数, 分别为 $D_{m1} \approx 1.09$, $D_{m2} \approx 1.52$, $D_{m3} \approx 1.78$, 其中 $D_{m3} \approx 1.78$ 与 DLA 模型的理论预测值以及数值模拟结果较一致。

[关键词] 分形生长; 氮化硅陶瓷; 维数

[中图分类号] TB 321

[文献标识码] A

分形是指一类无规则、混乱而复杂、但其局部与整体有相似性的体系, 它是自然界中一种普遍存在的现象。自从 1975 年 Mandelbrot 提出分形理论以来, 在自然科学的各个领域, 如物理学、化学、生物学、材料学及医学中, 这一理论已经得到迅速广泛的应用。分形理论在材料学的主要应用目的在于试图给出分形生长的物理过程, 以便揭示分形结构从形核到长大过程的物理规律。

杨海涛等^[1]利用透射电子显微镜在纳米尺度上直接观察气-固相变过程中分形生长的动态过程, 为研究分形生长提供了一个有利的实验条件。本文在此基础上研究了发生蒸发-凝聚时分形生长的过程以及其分形结构, 通过所拍摄的分形生长图像来计算其分形维数, 并结合相对应的有限扩散凝聚(DLA)模型以及核晶凝聚(NA)模型对此现象作出简单的解释。

1 实验

实验所用的材料是烧结氮化硅陶瓷^[2~5], 将 $\text{Si}_3\text{N}_4 + 5\% \text{MgO} + 5\% \text{CeO}_2$ 陶瓷粉末加入酒精在 WC-6% Co 硬质合金介质中湿磨, 在钢模中压制生坯, 将生坯装入钼坩埚, 于 $\text{Si}_3\text{N}_4 + 50\% \text{BN}$ 埋粉中通 N_2 烧结, 烧结温度为 1800°C , 保温时间为 1 h。

用日产 H-800 型透射电镜进行微观分析, 实验电压为 200 kV。TEM 薄膜测试样品利用常规方法切片、研磨、离子减薄、喷碳制成。

通过 TEM 观察, 发现氮化硅晶粒上有晶须状

物不断长大, 并且可穿过孔和晶界, 将它们移至视场中心较亮部分时, 生长速度明显加快; 而远离视场中心较暗部分时, 生长速度减慢; 在视场外则停止生长, 由此可以判定这种生长是由高压透射电子束照射引起的。进一步对晶须进行能谱分析可以发现这种过程是 Si_3N_4 在高真空条件下由于电子束高温辐照而分解所产生的硅蒸气的蒸发-凝聚过程。

2 实验结果与讨论

2.1 分形结构描述

实验结果表明, 在硅的气-固相变过程中, 在氮化硅晶粒的表面上有晶须结晶, 这些晶须结构对称性较好, 具有与 DLA 凝聚体相似的分形结构特征。它们具有标度不变的特点, 即自相似性, 是一个典型的二维分形结构。

在分形结构中, 这些晶须的数量和尺度与实验条件有关。在实验中发现: 如果将它们移至视场中心较亮部分时, 生长速度明显加快; 而远离视场中心较暗部分时, 生长速度减慢; 在视场外则停止生长。另外, 如图 1 所示, 照射时间越长, 所得到的分形图形越致密; 通过计算, 发现其维数也越高。因此, 呈分形生长的晶须的数量与尺度与辐照温度和照射时间有关。

由图 1 可以看出, 此分形生长的另一个特点是它的屏蔽效应。微粒基本上都分布在该凝聚体的外围部分, 整体呈分枝松散型结构, 反映出任意两枝间存在着屏蔽效应。分枝间进入粒子的几率比尖端

① [收稿日期] 2000- 11- 15; [修订日期] 2001- 01- 15

[作者简介] 蒋 俊(1977-), 男, 硕士研究生。

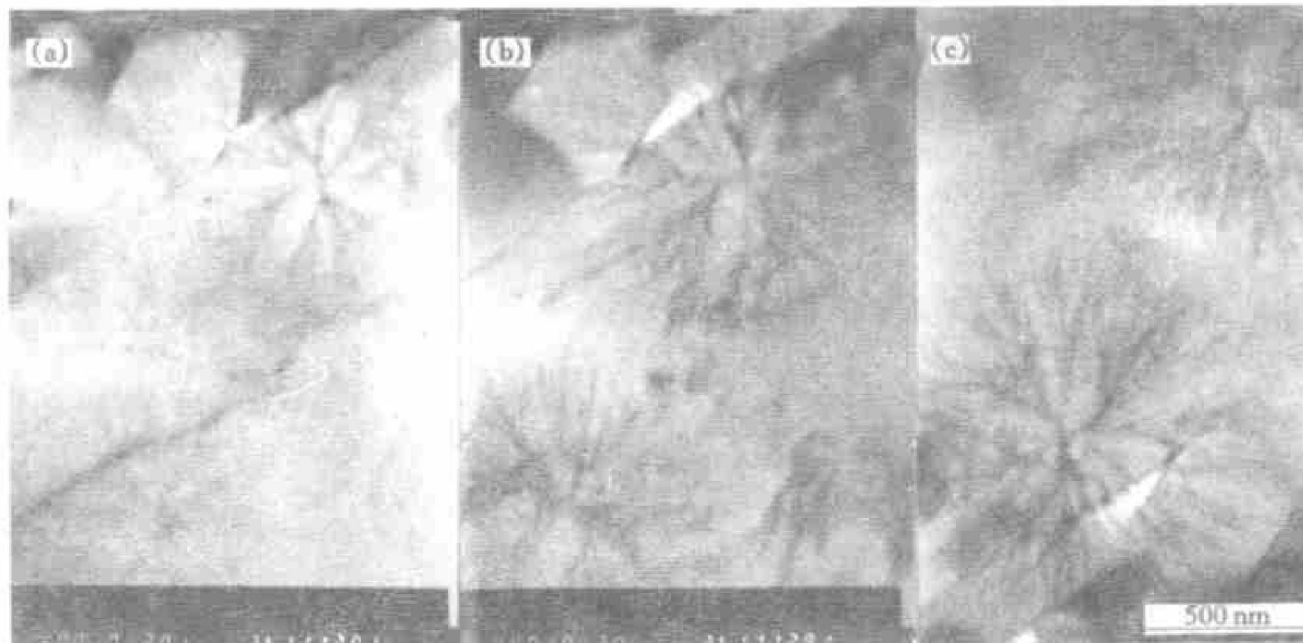


图 1 利用 TEM 每隔 2 min 观察 Si₃N₄ 陶瓷中的分形生长

Fig. 1 Fractal growth observation by TEM on Si₃N₄ ceramics every 2 min

(a) -2 min; (b) -4 min; (c) -6 min

吸附粒子的几率小, 只有少数的粒子能进入内部。分形体具有与 DLA 凝聚体相似的自中心周围分叉伸展的结构特征。所获得的分形结构的属性还要受复杂的界面生长动力学的影响。例如基体的表面有结构缺陷, 在这些缺陷区附近更容易发生气相的沉积现象, 这一点可以从图 1 中很容易看出。张济忠等^[6,7]发现, 在具有光滑表面的基体上, 只形成了基本上均匀分布的颗粒状沉积物, 而没有发现分形结构, 这也许是由于表面过于光滑的缘故。而在有缺陷的表面, 气态粒子沉积时, 往往先沉积在这些缺陷区。缺陷区不仅是高应力区, 而且极易富集杂质, 从化学稳定性上来看, 这样的缺陷区比晶格完整区不稳定得多。这也说明了要形成分形结构, 与基体表面的性质也有重要的关系。

分形结构的形成对非平衡条件极为敏感, 这一点可以从同一实验中在同一样品的不同区域形成形状各异的分形图案得到证明。总之, 从微观上讲, 分形结构是由硅晶须或晶体组成的, 它们是典型的平衡结构; 而宏观上则是具有自相似性的图案。

2.2 分形生长机理^[8~10]

此分形生长的机理可以由 DLA 模型以及 NA 模型进行说明。

Si₃N₄ 在高温辐照下分解出硅蒸气和氮气, 它们在整个实验空间作无规则运动。在一定条件下, 处于气态的硅又可以变为固态, 即发生气固相变。

相变是涉及到物质结构变化的一种宏观行为, 它指的是当外界的温度或压强连续变化并达到某定值时, 物相发生突变。在气相沉积实验中, 气态原子间的相互作用较弱, 所以气态原子的平均自由程较大, 可以在整个实验空间内作随机的无规则行走运动。这样在远离平衡的条件下, 在相变的临界点, 长程相关性很容易体现出来, 较容易获得分形结构。如图 1 所示, 发生气固相变时, 分形体系的形成过程具有随机性。在不同的地点和不同的时刻, 各处的温度和浓度的涨落是不同的, 长程相关性的影响也是不同的。相变不是在系统中每一点同时发生, 而是首先在系统的某些区域内开始形成新相, 形成新相的小区域称为核, 然后才以核化集团为种子进行生长。这样, 在沉淀区域的许多地点都出现了成核结晶现象, 随着时间增加, 这些晶须相互独立地不断增大, 分形凝聚体越来越致密, 因此其分形维数也将逐渐变大。

本实验中, 硅的气固相变过程可以看作是非平衡条件下的一种自组织过程, 硅的粒子在空间上各点产生了浓度的涨落, 而这些涨落是相互关联的, 在体系的不同地点及不同时刻均存在着某种长程相关性。在接近临界点时, 关联长度趋向无穷。均匀相必然会经过不稳定态的相变过程, 自发地发生相分离过程, 因而会出现分形生长的现象。在形成分形结构时, 由最小能量原理: 从分形结构的“枝尖”上分裂, 其形成能最小。所以分形结构的各个分枝的生长是非关联的, 都是在各个“枝尖”上劈裂、分

叉,即各分枝间具有屏蔽效应。

在实验中,由于同时存在着化学反应,即 Si_3N_4 的受热分解、扩散过程和气固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。因而体系总的稳定性取决于这 3 个动力学过程总的结果。所得到的分形图形从微观上讲,是由硅晶须或晶体组成的,为典型的平衡结构;从宏观上讲具有自相似的图案,为空间有序结构。

2.3 分形维数计算

研究分形生长的一个重要途径是建立相关的模型,然后通过计算机进行模拟。对分形维数的测定也有很多方法^[11~13]。本文中结合具体实验采用了周长-面积关系方法来计算所获得的分形图形的维数。

每一种分形均具有自身的结构层次(K)和存在层次(L_0),它们从不同的侧面决定了系统的性质。分形维数是表征研究对象复杂程度的量。在实际的分形维数测定中,其测量值 D_m 与分形的结构层次 K 有关,只有 K 达到某一值后, D_m 才开始收敛于一固定值。通过 TEM 在纳米尺度上观察物质的分形生长,发现分形结构的存在层次是纳米级。另外,码尺 δ 是一个有长度单位量值的几何量。在分形维数的定义中,要求码尺 δ 趋于零时的极限存在。然而将数学中的分形应用于材料科学分形集的研究时,一般说来,仅存在有限的嵌套层次,码尺趋于零的要求,在实验中无法实现。在应用中码尺 δ 的选取原则是使长度单位与存在层次的尺度单位相一致。因此 δ 的长度单位是纳米。

下面介绍一下计算原理与数据的处理。

Mandelbrot 在分形中给出的周长面积关系为 $P^{1/D} \sim A^{1/2}$, 其中 P 为 Hausderff 测度,而在实验中欧氏长度更易于测量:

$$P_H = P_E \delta^{D-1} \Rightarrow P_E^{1/D} = a_0 \delta^{1-D/D} A^{1/2} \quad (1)$$

式中 a_0 为一常数。

由式(1)得:

$$D_m = \frac{\lg(D_E/\delta)}{\lg a_0 + \lg(A^{1/2}/\delta)} \quad (2)$$

对于一个给定的分形曲线而言,用不同的码尺 δ_i 进行测量,可以得到不同的周长值 P_i 与面积值 A_i ($i = 1, 2, \dots, n$)。当码尺单位确定以后, $\lg(P_E/\delta)$, $\lg a_0$, $\lg(A^{1/2}/\delta)$ 均为标量。又因为 $\lg(P_E/\delta) = D_m \lg a_0 + D_m \lg(A^{1/2}/\delta)$, 则利用回归分析原理即可求得 D_m 与 a_0 :

$$D_m = \left\{ n \sum_{i=1}^n [\lg(P_{Ei}/\delta_i) \cdot \lg(A_i^{1/2}/\delta_i)] - \left[\sum_{i=1}^n \lg(P_{Ei}/\delta_i) \right] \left[\sum_{i=1}^n \lg(A_i^{1/2}/\delta_i) \right] \right\} / \left\{ n \sum_{i=1}^n [\lg(A_i^{1/2}/\delta_i)]^2 - \left[\sum_{i=1}^n \lg(A_i^{1/2}/\delta_i) \right]^2 \right\} \quad (3)$$

$$A = D_m \cdot \lg a_0 =$$

$$\left\{ \left[\sum_{i=1}^n \lg(P_{Ei}/\delta_i) \right] \left[\sum_{i=1}^n \lg(A_i^{1/2}/\delta_i) \right] - \left[\sum_{i=1}^n \lg(P_{Ei}/\delta_i) \lg(A_i^{1/2}/\delta_i) \right] \sum_{i=1}^n \lg(A_i^{1/2}/\delta_i) \right\} / \left\{ n \sum_{i=1}^n [\lg(A_i^{1/2}/\delta_i)]^2 - \left[\sum_{i=1}^n \lg(A_i^{1/2}/\delta_i) \right]^2 \right\} \quad (4)$$

实验中对正在生长的晶须每隔 2 min 拍摄一组 TEM 照片,如图 1 所示。这是一种典型的二维分形结构。分别对其进行计算机扫描及图像处理,然后采用 5 个不同的码尺 δ_i 测得了对应的 P_{Ei} 和 A_i 的数值,如表 1, 2, 3 所示(计算分形维数时, 2.12

表 1 图 1(a) 中码尺 δ_i 与测度 P_{Ei} 及面积 A_i 的关系

Table 1 Relation of δ_i with P_{Ei} and A_i in Fig. 1(a)

δ_i	P_{Ei}	A_i
2	86	120
3	42	56
4	23	30
5	16	20
6	10	12

表 2 图 1(b) 中码尺 δ_i 与测度 P_{Ei} 及面积 A_i 的关系

Table 2 Relation of δ_i with P_{Ei} and A_i in Fig. 1(b)

δ_i	P_{Ei}	A_i
2	271	340
3	108	143
4	60	80
5	41	56
6	32	42

表 3 图 1(c) 中码尺 δ_i 与测度 P_{Ei} 及面积 A_i 的关系

Table 3 Relation of δ_i with P_{Ei} and A_i in Fig. 1(c)

δ_i	P_{Ei}	A_i
3	160	196
4	80	100
5	51	64
6	40	49
7	28	36

cm 的宏观尺度代表微观尺度为 500 nm, 因此 1 mm 的宏观尺度代表 23.5 nm 的微观尺度。表中 δ_i 的单位是 mm, 即代表微观尺度 23.5 nm)。

根据式(3)求出分形维数分别为: $D_{m1} \approx 1.09$, $D_{m2} \approx 1.52$, $D_{m3} \approx 1.78$ 。

由此可见, 分形凝聚体越致密, 其维数越大。Tokayama 和 Kawaski 在 1984 年提出了计算 DLA 分形凝聚体的维数的计算公式:

$$D = (d^2 + 1)/(d + 1)$$

由此可以计算在二维欧氏空间中, DLA 分形凝聚体的维数 $D_2 = 1.667$ 。对二维方格作 DLA 模型的数值模拟的结果是 $D_f = 1.71$ 。

图 1(c) 为分形生长较充分时所获得的图像, 其分形维数为 $D_{m3} \approx 1.78$ 。与理论值以及模拟值均比较接近。

[REFERENCES]

- [1] YANG Hai-tao(杨海涛), YANG Guo-tao(杨国涛), YUAN Run-zhang(袁润章). 氮化硅陶瓷在 TEM 观察中的分形生长[J]. Journal of Synthetic Crystals (人工晶体学报), 1998, 27(4): 291– 293.
- [2] YANG Hai-tao(杨海涛), XU Run-ze(徐润泽), HUANG Pei-yun(黄培云). MgO-CeO₂ 烧结助剂对常压氮化硅陶瓷致密化和性能的影响[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1996, 6(3): 91– 95.
- [3] YANG Hai-tao(杨海涛), YANG Guo-tao(杨国涛), YUAN Run-zhang(袁润章). 氮化硅陶瓷烧结过程玻璃相的自动析晶[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(1): 119– 122.
- [4] YANG Hai-tao, GAO Ling, YUAN Run-zhang. Crystallization of MgO during sintering of silicon nitride with magnesia and ceria [J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(13): 2875– 2878.
- [5] YANG Hai-tao, YANG Guo-tao, YUAN Run-zhang. Pressureless sintering of silicon nitride with magnesia [J]. Materials Research Bulletin, 1998, 33(10): 1467 – 1473.
- [6] ZHANG Ji-zhong(张济忠), LI Heng-de(李恒德). 氧化钼单晶体的生长及分形结构[J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1990, 26(4): B277– 280.
- [7] ZHANG Ji-zhong, LIU De-lu. Morphology of Molybdena fractal clusters grown by vapour-phase deposition [J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(16): 4329 – 4332.
- [8] LIU Yue(刘越), LI Hu-li(李会莉), ZHAI Yu-chun(翟玉春), et al. 晶须增强铝铝合金复合材料拉伸断口分形[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1999, 9(1): 97– 100.
- [9] SHAO Yuan-zhi(邵元智), ZHANG Jie-li(张介立), SI TU Zu-en(司徒祖恩), et al. 纳米稀土金属 Gd 的磁性及分形特性[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1996, 6(3): 119– 122.
- [10] ZHANG Peng(张鹏), DU Yun-hui(杜云慧), REN Xue-ping(任学平), et al. 钢-铝固液相复合中分形几何的研究与使用[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1999, 9(4): 732– 735.
- [11] Mandelbrot B B. Fractal: Form, Chance and Dimension [M]. San Francisco, Freeman, 1977.
- [12] ZHANG Yang(张阳), YANG Xin-wu(杨新武), CHEN Guang-hua(陈光华). 金刚石薄膜的 ECR CVD 及分形现象研究[J]. Journal of Synthetic Crystals (人工晶体学报), 1999, 28(1): 69– 73.
- [13] MAO Zu-sui(毛祖遂), WEI Sai-zhen(魏赛珍), XU He-pin(徐和平), et al. 薄膜表面的分形特征[J]. Chinese Journal of Chemical Physics (化学物理学报), 1999, 12(1): 39– 43.

Fractal growth in Si₃N₄ ceramics

JIANG Jun, ZHU Chang-jun, GAO Ling, YANG Hai-tao

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Process,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China)

[Abstract] The fractal structure was described and the growth mechanism was studied according to an experimental study of fractal growth. The fractal growth process generated by evaporation-condensation of Si_(g) decomposed from Si₃N₄ in sintered silicon nitride, can be observed with TEM in nanometer scale. Also, the fractal dimension was calculated as $D_{m1} \approx 1.09$, $D_{m2} \approx 1.52$, $D_{m3} \approx 1.78$, respectively. The result $D_{m3} \approx 1.78$ was in agreement with those reported.

[Key words] fractal growth; Si₃N₄ ceramics; fractal dimension

(编辑 黄劲松)