

晶体分形生长的 实验及计算机模拟研究

摘要：我们对晶体分形生长进行了实验与计算机模拟两方面的研究。实验中着重研究以硫酸铜为电解液的电沉积过程,通过改变电解过程中极板间的电压以及电解液的浓度,总结了不同电压和浓度下电沉积的形貌转变规律;同时,在计算机模拟研究中结合具体实验条件对 DLA 算法进行改进,较为理想的模拟了不同电压和浓度下的电沉积过程。通过对实验和仿真得到的沉积图形的分形维数的测定,我们指出电沉积的分形维数在一定范围内随着电压和浓度的增大而增大,当电压增大到一定阈值后,分形维数增长趋势渐趋平缓。

关键词：分形维数;DLA;电沉积;MPDLA

1. 总述

20 世纪 80 年代 Mandelbort 创立了分形几何,为描述复杂不规则的具有自相似性的几何体提供了理论依据;同时, T. A. Witten 和 L. M. Sander 提出扩散限制聚集模型 (Diffusion Limited Aggregates, DLA), 使通过计算机模拟远离平衡态下的晶体生长成为可能。随后,电沉积作为远离平衡态下晶体生长的一个分支,也开始得到研究。

起初的工作主要集中在不同电压和浓度条件下沉积形态的转变上, D. Grier 等人将硫酸锌溶液的电沉积形貌分为 DLA、密枝和枝杈三种类型,并绘制形貌转换图,对不同形貌的转换条件作了细致的总结:当浓度和电压均较小时,沉积形态为 DLA;随着电压和浓度的增大,沉积越来越密集,并且边界愈发明显,逐渐转变为密枝形态;当浓度和电压均较大时,沉积又逐渐稀疏且主干趋于线状,转换为枝杈形态。

1996 年, I. Mogi 等人首次将磁场引入电沉积过程中,他们在垂直于沉积平面的方向上加入磁场,观察沉积形态的变化,发现沉积的枝杈沿着磁场旋转方向倾斜,最终使沉积呈现螺旋状的形貌。这之后,在磁场作用下的电沉积得到了广泛的研究,获得了大量的沉积形貌。

随后,电解液层的厚度、电解液组成等因素也被引入到电沉积过程中来

研究沉积形貌，获得了丰富的实验结果。

在对电化学沉积形貌进行研究的同时，其生长机理也引起了强烈的兴趣。1900年 J. N. Chazalviel 对极稀浓度和高电压下的电解液中的离子运动进行了理论上的分析求解，指出在生长界面上存在空间电荷，生长界面附近静电场的拉普拉斯方程不满足。随后，V. Fleury 等人继承了空间电荷的观念，发表了一系列的理论文献，对电解液中的离子的漂移、对流以及扩散运动作了详细而全面的理论分析。

随着更多的沉积形貌的发现以及电化学沉积机理的愈发明晰，如何遵循生长机理改进传统的 DLA 模型，从而使其可以更好的模拟不同条件下电化学沉积过程成为研究的热点。1984年，R. F. Voss 提出多粒子源系统改进 DLA 模型用以模拟不同浓度下的电化学沉积过程；1993年，J. Erlebacher 等人根据 V. Fleury 的输运理论，对 DLA 模型进行了改进，使其能很好的模拟不同电场强度下的电化学沉积过程；2006年，C. M. Cronemberger 等人提出了符合外力场（磁场等）作用下的 DLA 改进模型，并考虑了温度的因素，其模拟与实验非常相符。

在过去的一年中，我们主要进行了计算机模拟与生长实验两部分课题相关的工作。在计算机模拟部分，我们以原始 DLA 模型为基础，大胆设计并尝试了噪音削减、凝结核形状、多粒子同时游走等多种改进方案，并用 C++或 Matlab 进行了编程实现；同时我们还对分形维数的测定程序不断的优化与改进，以提高测定精度，力求达到科学与严谨。在实验方面，通过不断改进实验装置并设计实验方案，我们最终得到了较为理想的实验结果，同时，我们充分利用现有条件对摄像装置进行优化，从而成功地为后续的数据处理提供了去抖、无影的实验照片，增加了数据的可信度。

在下面的报告中，我们先对测定分形维数的程序与点阴极条件下的 DLA 模拟程序及其结果进行了详细的阐述与分析，然后，在电化学沉积实验部分，我们以上述两部分为基础并结合实验结果进行了综合的分析与讨论，将模拟图形与实验图形从形貌、分形维数等方面做了详细的比较，并尝试着通过计算机模拟结果对理想条件下的电化学沉积行为进行了预测。

2. 分形维数的测定

2.1 分形理论简介

分形理论由法国学者 Mandolbrot 于 20 世纪 80 年代创建^[1]，是一门用于描述

自然界广泛存在的复杂、不规则但具有自相似性的几何形体的学说。至今尚未形成对分形概念明确的定义,但一般来说分形应具有如下特性^[2]: 1) 分形在任意小的尺度下具有无限精细的结构。2) 分形具有复杂性,无法用欧氏几何描述。3) 分形具有自相似性或统计自相似性。

分形维数是分形理论中用于描述具有分形特征的几何体的重要参数之一,其物理意义为: 对于一个分形维数为 D 的几何体,唯有在 D 维空间下,用单位大小的测量元 μ^D 去测量该几何体时,才有有限的非零测量值^[3]。而在大于 D 的空间维数下测量,其测量值为 0; 在小于 D 的空间维数下测量,其测量值为无穷大。分形维数的概念是建立在具有自相似性的几何体上的,描述了该几何体空间维数属性。一种对分形维数的数学定义为,分形几何体放大 R_1 倍后,其相应的测量量增大 R_μ 倍,那么该几何体的分形维数等于^[4]:

$$D = \frac{\log R_\mu}{\log R_1}$$

分形是一个理论上的概念,在自然界中,不存在完全满足上述特性的几何体,因而无法严格求其分形维数,但是可以通过统计的方法近似求其分形维数。下面将基于实验结果分析三种分形维数的测量方法。

2.2 盒计数法测定分形维数的结果与分析

对于大小为 $N \times N$ 的具有分形特征的数字图像,当用边长为 $L \times L$ 的正方形网格覆盖该图像后,对每个正方形网格进行计数(若有像素则测量量 u 加一),最后得到测量值为 U ; 若换用边长为 $l \times l$ 的正方形网格重复上述步骤,最后得到测量值为 u 。则由分形维数的定义: $D = \log(U/u) / \log(L/l)$ 。

盒计数法正是基于以上分析。具体设计盒计数程序时,通过不断改变 L 的值,测得一系列 U , 然后对其拟合求得分形维数 D 。考虑到增大采样点数可以使结果更为精确,我们采用连续改变 L 值的办法,使 L 从 1 一直增大到 $N/2$, 并使正方形网格与图像的左上方边沿对齐。但同时这又会使图像上存在不能被整个正方形网格覆盖的部分,对于这些部分,我们将其舍去。

图 1 中左图是通过迭代法生成的大小为 729×729 的分形图形,其分形维数的理论值为 $D = \ln 8 / \ln 3 = 1.892789 \dots$ 。右图为通过盒计数法测得其分形维数的拟合曲线,注意到其分形维数测量值与理论值有很大偏差。分析认为,这是由于当 L 的量级与 N 的量级可比拟时,会出现当 L 在一个小范围内变化时,测量值 U 保持不变,这从图像上也可看出,当 L 较大时,对应的曲线为一水平直线。这种情况的出现是分形维数测量误差的主要原因。可以在拟合时排除 $L > \log(N/10)$ 的点,

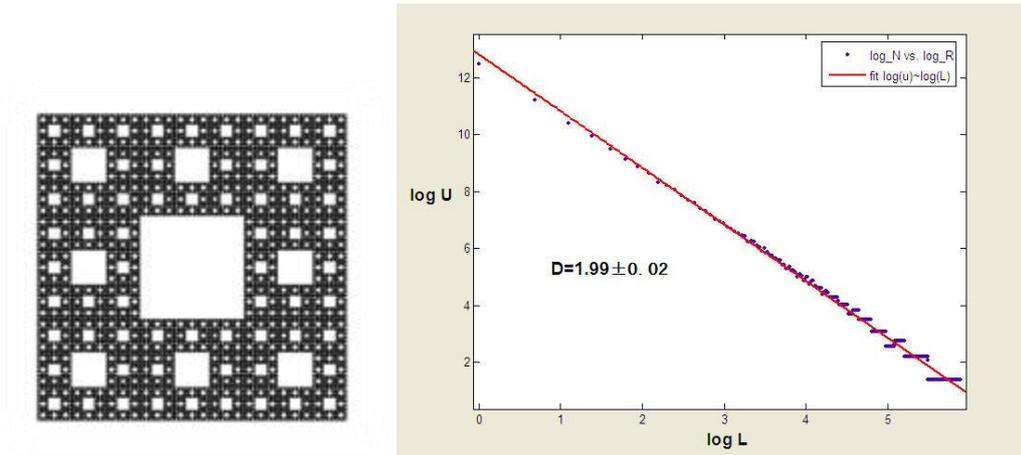


图 1 通过迭代法生成的分形图形及其拟合曲线

使 L 比 N 小一个数量级来消除这种影响。图 2 为排除 $L > \log(72.9) = 4.289$ 后的拟合曲线, 其分形维数测量值与理论值符合较好 ($1.908 - 0.015 < \ln 8 / \ln 3 < 1.908 + 0.015$)。

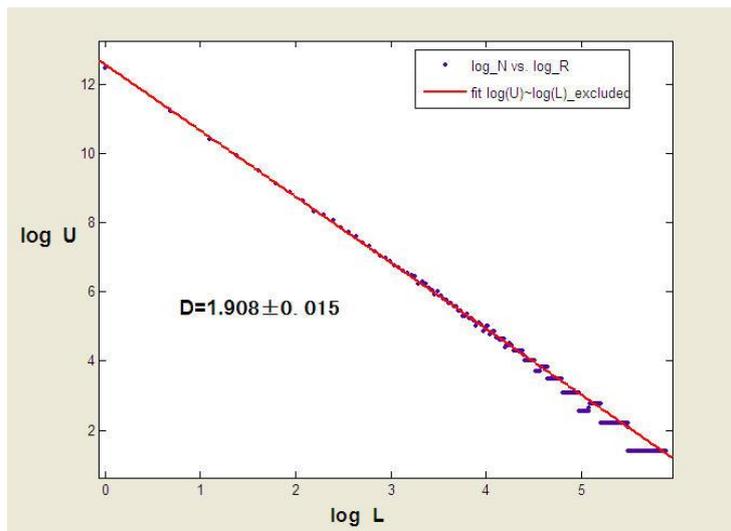


图 2 排除 $L > \log(72.9) = 4.289$ 后的拟合曲线

由以上分析可知, 在应用盒计数法计算分形维数时, 应排除 L 较大的点, 以使 L 比 N 至少小一个数量级; 同时指出, 由于盒计数法本身的算法设计问题, 其仅适用于分形几何体均匀分布在区域的情形, 而对于类似 DLA 的具有对称中心分形体, 其计算的误差较大。

2.3 Sandbox 法测定分形维数的结果与分析

与盒计数法类似, **sandbox** 法也是通过测量量的增大倍数与几何体的放大倍数的关系来计算分形维数的。所不同的是, 盒计数法是对整个区域进行放大, 而 **sandbox** 法则是以分形体的重心为中心进行放大。因而, **sandbox** 法更适合应用于 DLA 等具有旋转对称中心的分形体的分形维数的测定。

具体设计 **sandbox** 算法时, 首先计算出图形的重心, 然后以其为中心, R 为半径, 统计在边长为 $2R$ 的正方形区域内像素数 U , 不断改变 R , 绘制 $\log U \sim \log R$ 曲线, 其斜率即为分形维数 D 。对于 DLA 图形, 考虑到当 R 较大时, 其外层的还处于“未饱和”状态, 如此一来, 得到的曲线在 R 较大时将变得平坦, 从而增加测量误差。我们通过设置 R 的上限 $R_{\max} = \sum r^2 / N$ 来减小误差。

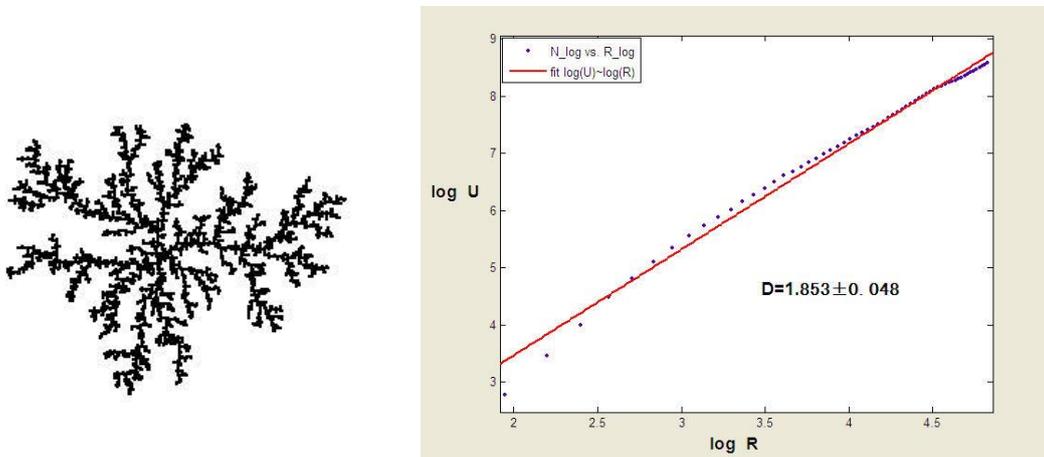


图 3 典型的 DLA 图形及 **sandbox** 法测定的分形维数拟合曲线

左图为典型的 DLA 图形, 其分形维数为 1.66 ± 0.03 ^[5]。右图为用 **sandbox** 法测定的分形维数拟合曲线。注意到其测量值偏大, 分析认为, 由于 DLA 模拟图并没有无限精细的结构, 因而测量值 U 的误差会随着 R 的减小而急剧增大, 从拟合图中也可看出这一观点, 在 R 较小的数据, 其斜率明显大于中间部分的斜率。

类似的, 我们可以通过在拟合时排除 R 较小的点, 从而减小这种由于 DLA 模拟图没有无限精细的结构而带来的误差。图 4 是排除 $R < \ln(20) = 3$ 后进行拟合所得的结果。其分形维数与公认值接近。

2.4 密度-密度相关函数法测定分形维数的结果与分析

密度-密度相关函数的定义为: $C(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \rangle$, $\rho(\mathbf{r})$ 表示 \mathbf{r} 处的密度, $\langle \dots \rangle$ 表示对所有的 \mathbf{r}' 求平均, 其几何意义为原始图形和沿向量 \mathbf{r} 平移后的

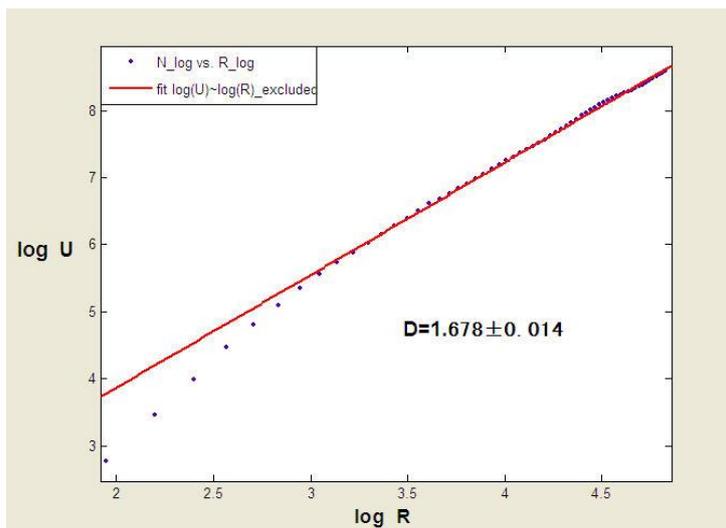


图 4 排除 $R < \ln(20) = 3$ 的拟合图

图形重叠部分的像素数与全部像素数的比值。进一步理论表明, $C(r) \sim r^{D-d}$ 。

具体算法设计时, 将 r' 固定为图形的重心, 此时 $C(r) = \langle \rho(0)\rho(r) \rangle$, 表示以分形体中心为圆心, 半径为 r 的圆周上的各点发现另一图形像素的概率, 其中 $\langle \dots \rangle$ 表示对长度相同但方向不同 r 求平均。与 sandbox 法类似, 我们同样设定

$$R_{\max} = \sum r^2 / N \text{ 作为 } r \text{ 的上限以减小误差。}$$

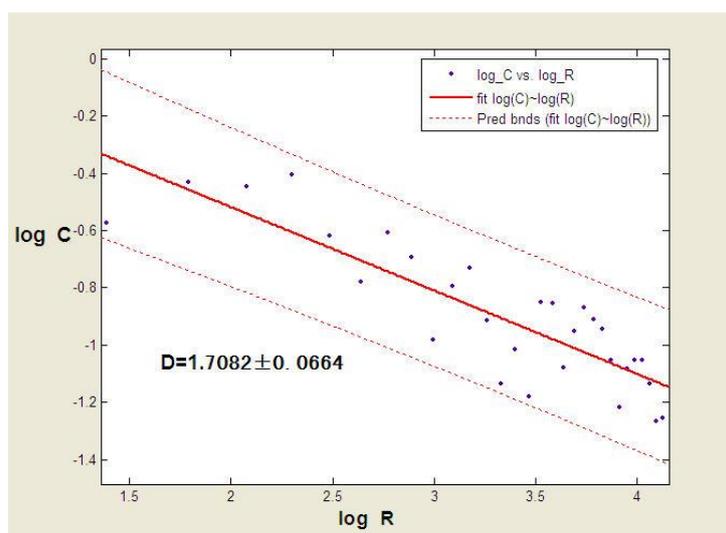


图 5 密度-密度相关函数测定典型 DLA 图形分形维数拟合曲线

上图为用密度-密度相关函数测定典型 DLA 图形所得的分形维数拟合曲线。其测得的分形维数与用 sandbox 法测得的值有一定偏差，而且与盒计数法和 sandbox 法相比，其线形拟合的相关系数要明显小。分析认为，这是由于密度-密度相关函数对样本数有更高的要求，当样本数较低时，其统计均值的置信区间较大，而对于一般 250 x 250 大小的 DLA 模拟图，显然无法提供足够多的样本。

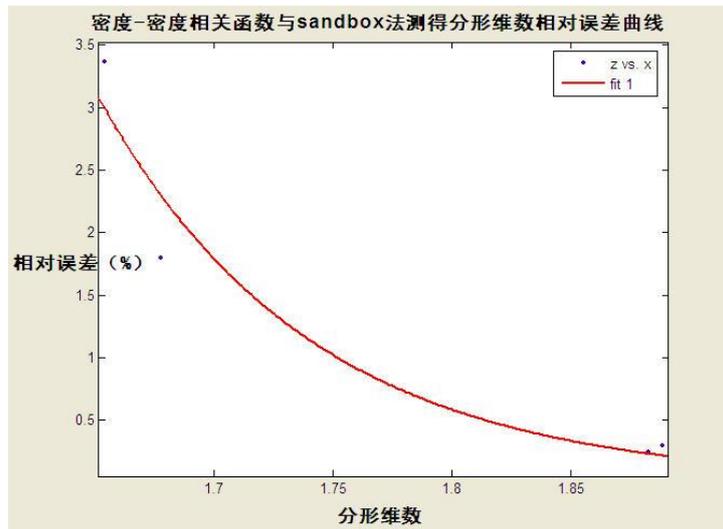


图 6 分别用 sandbox 法和密度-密度相关函数测定不同分形维数的 DLA 图形所得的 $(D_{\text{密度-密度相关函数}} - D_{\text{sandbox}}) / D_{\text{sandbox}} \sim D_{\text{sandbox}}$ 曲线

上图为分别用 sandbox 法和密度-密度相关函数测定不同分形维数的 DLA 图形所得的 $(D_{\text{密度-密度相关函数}} - D_{\text{sandbox}}) / D_{\text{sandbox}} \sim D_{\text{sandbox}}$ 曲线。可以看出，随着分形维数的增大，密度-密度相关函数测量的相对误差减小，当分形维数大于 1.9 时，其相对误差减小到 0.5% 以下。而这正验证了我们上面的分析，随着分形维数的增大，图形越来越密集，因而样本容量越来越大，从而使 $C(r)$ 函数测得的值越来越准确。

由以上分析知，密度-密度相关函数法适用于具有较大“容量”的分形图形，并且同 sandbox 法一样，当其应用于具有中心旋转对称的分型图形时取得较理想的结果。

2.5 本章小结

对于盒计数法，具体设计程序时，通过不断改变 L 的值，测得一系列 U，然

后对其拟合求得分形维数 D 。在此基础上使用增大采样点数的方法和排除 L 较大的点,以增加计算的精度;同时,由于盒计数法本身的算法设计问题,其仅适用于分形几何体均匀分布在整个区域的情形,而对于类似 DLA 的具有对称中心分形体,其计算的误差较大。

对于 sandbox 法,以图形的重心为中心, R 为半径,统计在边长为 $2R$ 的正方形区域内像素数 U ,不断改变 R ,绘制 $\log U \sim \log R$ 曲线,其斜率即为分形维数 D 。由于 DLA 模拟图并没有无限精细的结构,因而测量值 U 的误差会随着 R 的减小而急剧增大。针对这种情况,可以通过在拟合时排除 R 较小的点来减小这种由于 DLA 模拟图没有无限精细的结构而带来的误差。因以图形的重心为中心, sandbox 法更适合应用于 DLA 等具有旋转对称中心的分形体的分形维数的测定。

对于密度-密度相关函数法,其定义为: $C(r) = \langle \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \rangle$, 可据此设计算法。用密度-密度相关函数测得分形维数与用 sandbox 法测得的值有一定偏差,而且与盒计数法和 sandbox 法相比,其线形拟合的相关系数要明显小。这是由于密度-密度相关函数对样本数有更高的要求,当样本数较低时,其统计均值的置信区间较大,而对于一般的 DLA 模拟图,因无法提供足够多的样本而影响了测量精度。故密度-密度相关函数法适用于具有较大“容量”的分形图形,并且同 sandbox 法一样,当其应用于具有中心旋转对称的分型图形时取得较理想的结果。

3. 点电极电化学沉积的模拟

3.1 DLA模型及其理论基础

DLA(diffusion-limited aggregation)扩散限制聚集模型,于1981年由Witten和Sander提出^[6],是利用简单算法模拟复杂无序形态的一种模型,为描述远离平衡态生长的主要范例。DLA团簇结构的许多方面都可以由自相似的分形化模型来描述。

传统的DLA模型是一个典型的无规律生长分形,其生成规则是在二维方形点阵的中央放一静止的种子微粒(核),以一定尺寸为半径设定一个边界,此边界即为粒子源。在边界上随机选取一点,从该点发射出一个粒子,通过随机行走向中心处的核逼近,随机行走的步长对各个方向都是恒定的,且向每个方向运动的概率相等,一旦粒子到达核即停止行走并成为核的一部分,这时再次从边界上随机选点,发射粒子……不断重复这个过程,当核长大到一定程度后,可以发现,它形成了无规律分叉的分形形态。

DLA模型中粒子的运动满足二维无界的拉普拉斯方程,这一点可以由拉普拉斯方程在平面二维点格中的离散化形式中得出。考虑方程 $\nabla^2 u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0$ 在二维点格中的离散化形式为:

$$\frac{[u(x_{i+1}, y_i) - u(x_i, y_i)] + [u(x_i, y_i) - u(x_{i-1}, y_i)]}{\Delta^2} + \frac{[u(x_i, y_{i+1}) - u(x_i, y_i)] + [u(x_i, y_i) - u(x_i, y_{i-1})]}{\Delta^2} = 0$$

其中 $u(x_i, y_i)$ 表示在点格 (x_i, y_i) 中的平均浓度, Δ 为相邻点格的距离。整理上式并用粒子在点格 (x_i, y_i) 中出现的概率 $P(x_i, y_i)$ 代替 $u(x_i, y_i)$ 后得到:

$$P(x_i, y_i) = \frac{1}{4}P(x_{i-1}, y_i) + \frac{1}{4}P(x_{i+1}, y_i) + \frac{1}{4}P(x_i, y_{i-1}) + \frac{1}{4}P(x_i, y_{i+1})$$

从上式我们得到位于 (x_i, y_i) 处的粒子下一时刻运动到相邻四个点格的概率相等,而这正是DLA算法中粒子的游走规则。从而证明了DLA模型中粒子的运动满足二维无界的拉普拉斯方程,正因为此, DLA模型被广泛应用于一些分平衡态下生长过程中的近似模拟中。

3.2 各向异性对沉积形貌与分形维数的影响

3.2.1 跳动概率

在各向异性DLA模型中,粒子不再是朝四个方向随机游走,而是以不同的概率朝一定方向游走。定义跳动概率为粒子朝某一方向游走的概率。记朝向Y轴、背向Y轴、朝向X轴和背向X轴的跳动概率分别为Q、P、S和R。大量实验证明,当 $S \geq R$ 且 $Q \geq P$ 时,粒子会朝团簇聚集。否则,将消失于无穷远处。当Q、P、S、R为常数时,粒子的扩散满足以下扩散方程^[8, 9]:

$$[aH_x + b(1 - aH_x)] \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + [cH_y + d(1 - aH_y)] \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = 0 \quad (1)$$

在第一、二、三、四象限内a、b、c、d的值依次为: $a = P, Q, Q, P$; $b = Q, P, P, Q$; $c = R, R, S, S$; $d = S, S, R, R$; Φ 为粒子流量。令:

$$H_x = \begin{cases} 1, \Delta x \geq 0 \\ 0, \Delta x \leq 0 \end{cases}, H_y = \begin{cases} 1, \Delta y \geq 0 \\ 0, \Delta y \leq 0 \end{cases} \quad (2)$$

则方程(1)变为

$$x' = \frac{x}{[aH_x + b(1 - aH_x)]}, y' = \frac{y}{[aH_y + b(1 - aH_y)]} \quad (3)$$

方程(3)表明各向异性DLA团簇在 (x', y') 坐标系下具有正方形边界。由变

换(2), 则方程(1)表明各向异性DLA 团簇在(x, y) 坐标系下具有菱形边界.

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y'^2} = 0 \quad (4)$$

3.2.2 计算机模拟的结果和讨论

在分形结构中选取中心种子点的位置为圆心, 作一系列同心圆. 利用 sandbox 计算其分形维数 D_f . 考虑团簇对扩散粒子具有吸收效应, 即 $Q > P$ 且 $S > P$ 时 Q 、 S 的变化对团簇结构的影响. 不妨假定 $Q \geq S$, 固定 $P = R = 0.05$, Q 和 S 从 0.45 开始, 使 $Q-S$ 的值逐渐增加, 直到 $S = 0.05$, 对于每一组 Q 、 S 值进行模拟. 图7为在不同 $Q-S$ 下的典型分形结构及其平均维数, 粒子总数为 8000.

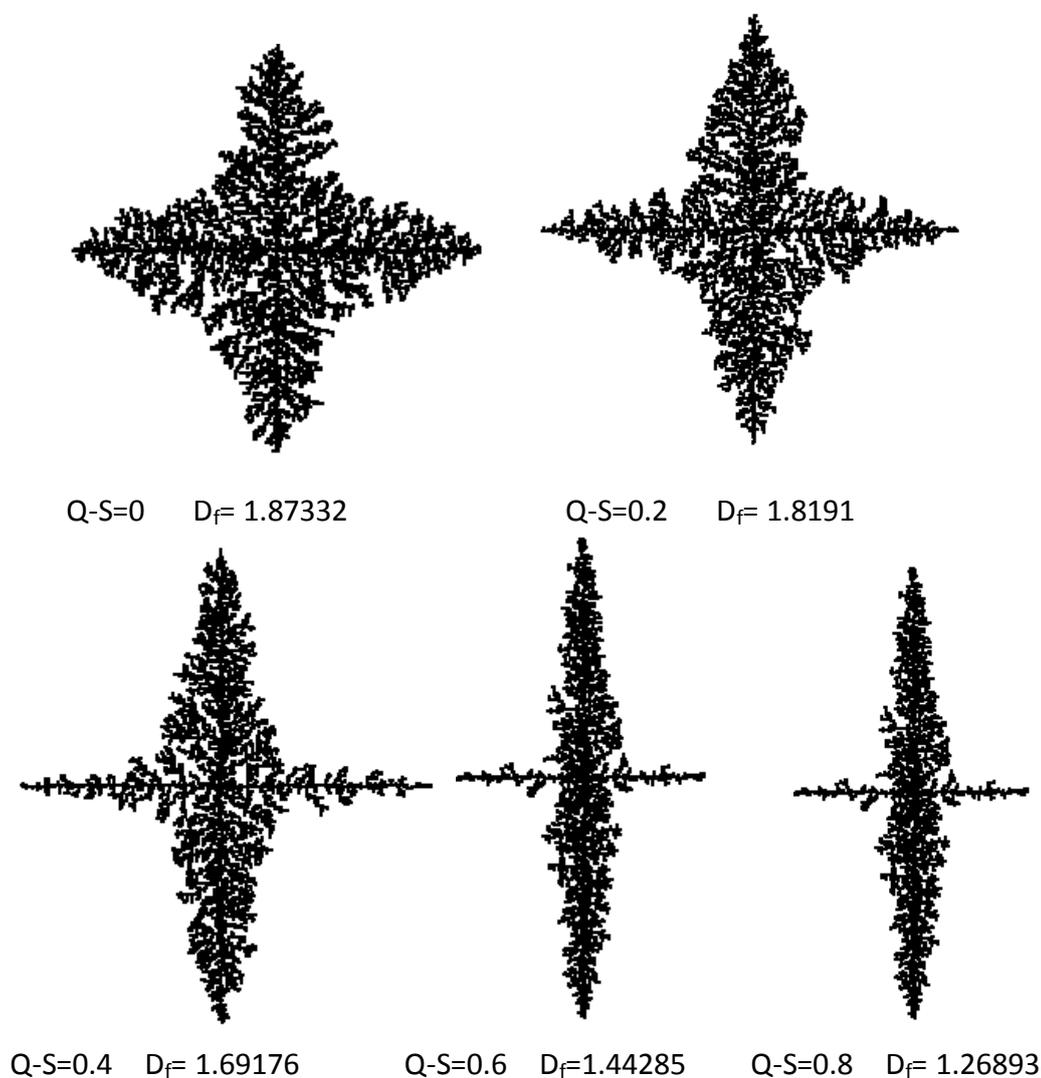


图7 在不同 $Q-S$ 下的典型分形结构及其平均维数

从图7可看出,不同Q-S下的DLA 团簇均具有菱形边界。而且随着Q-S的增大,DLA 团簇呈现出明显的各向异性,维数也逐渐降低。这是因为Q-S的增大使得Q 逐渐变大,S逐渐变小,粒子朝向水平方向运动的概率大于朝向竖直方向运动的概率,所以在水平方向上聚集的粒子越来越少,竖直方向上聚集的粒子越来越多,DLA团簇的形状自然趋向扁长。可以得到,当P、R 趋于0, Q-S趋于1时,DLA 团簇的形状将趋向于垂直方向上的一条直线,维数趋向于1。当 $Q \leq S$ 时,DLA 团簇也具有类似的结构。随着S-Q 的增大,团簇在水平方向上渐趋扁长。分形维数是定量描述DLA 团簇特性的重要参数,但不能反映团簇的全部信息。

3.2.3分形维数与跳动概率Q, S之差的关系

固定P = R 分别为0.02、0.04和0.06,从S=Q开始,每次Q增加0.05, S减少0.05。对于每一组Q、S 值,进行模拟。图为在不同Q-S 下的平均分形维数,粒子总数为8000。由下图可知,对于固定的P和R,随着Q-S的增大,分形维数 D_f 在逐渐减小,且二次导数小于零。同样,当P、R相对较大时,分形维数较小。

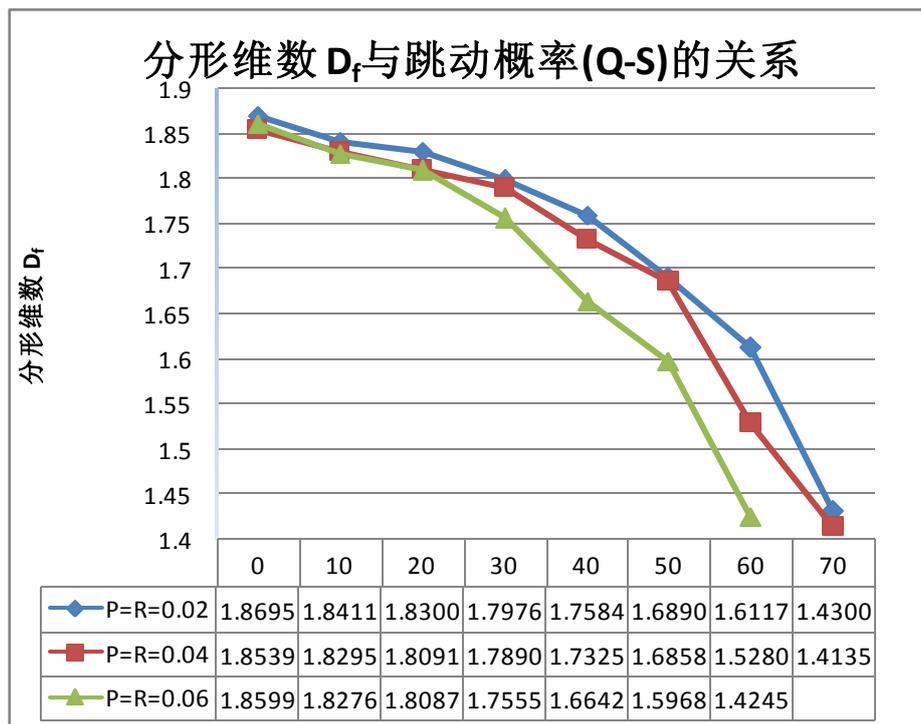


图8 分形维数与跳动概率的关系

3.3 凝结核形状对沉积形貌与分形维数的影响

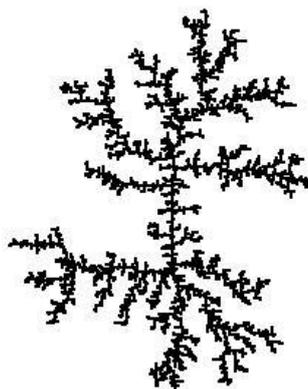
凝结核模型就是以—个核(平面图形)去代替原有的—个点作为模拟的起点,即此核默认已被团簇所吸附。其余步骤与经典DLA模型完全相同,模拟结果如下图所示:



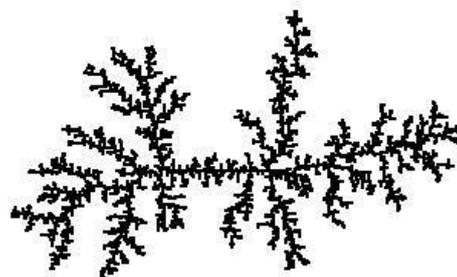
凝结核为正方形区域



凝结核为圆形区域



凝结核为竖直方向线段



凝结核为水平方向线段

图12 凝结核模型模拟图

从模拟图形中我们可以看出,当凝结核形状不同时,其生成的图形也不尽相同,但是仔细观察我们可以得出生成图形的对称性与凝结核的对称性—致,应用此共性,我们可以通过改变凝结核的形状来获得具有不同对称性的模拟图形。

由sandbox法对不同凝结核形状所生成的模拟图的分形维数进行测定,其值在1.6~1.7之间波动,无明显规律。

3.4 噪音削减系数对沉积形貌与分形维数的影响

传统DLA模型中随机行走具有各向同性的性质,而噪声削减(noise reduction) DLA模型受各向异性的影响,使得粒子在运动时同时受随机行走和网格有序性所控制。在噪声削减DLA模型中,一个无规则行走的粒子运动走到团簇邻近后并不马上停下成为团簇的一部分,而是设定一个参数 m ,即噪音削减系数,仅当团簇周界的某一位置被“访问”过 m 次后,该位置才被吸附称为团簇的一部分。调整 m 的大小可控制粒子的无序性,显然, m 越大,无序性(噪音)越小。

研究噪声削减DLA生长的意义在于它可以有效地控制网格有序性对团簇的生长影响,通过增加 m 的值,可以增强网格的各向异性,抑制粒子随机行走的无序性。用小数目的粒子($\sim 10^3$ 个)就可以得到十字对称的团簇结构。而使用传统的DLA模型,则需要较多的粒子数目($\sim 10^7$ 个)才能反映出DLA团簇这一特征。因此,一般认为噪声削减DLA团簇反映了尺度分形凝聚体结构。

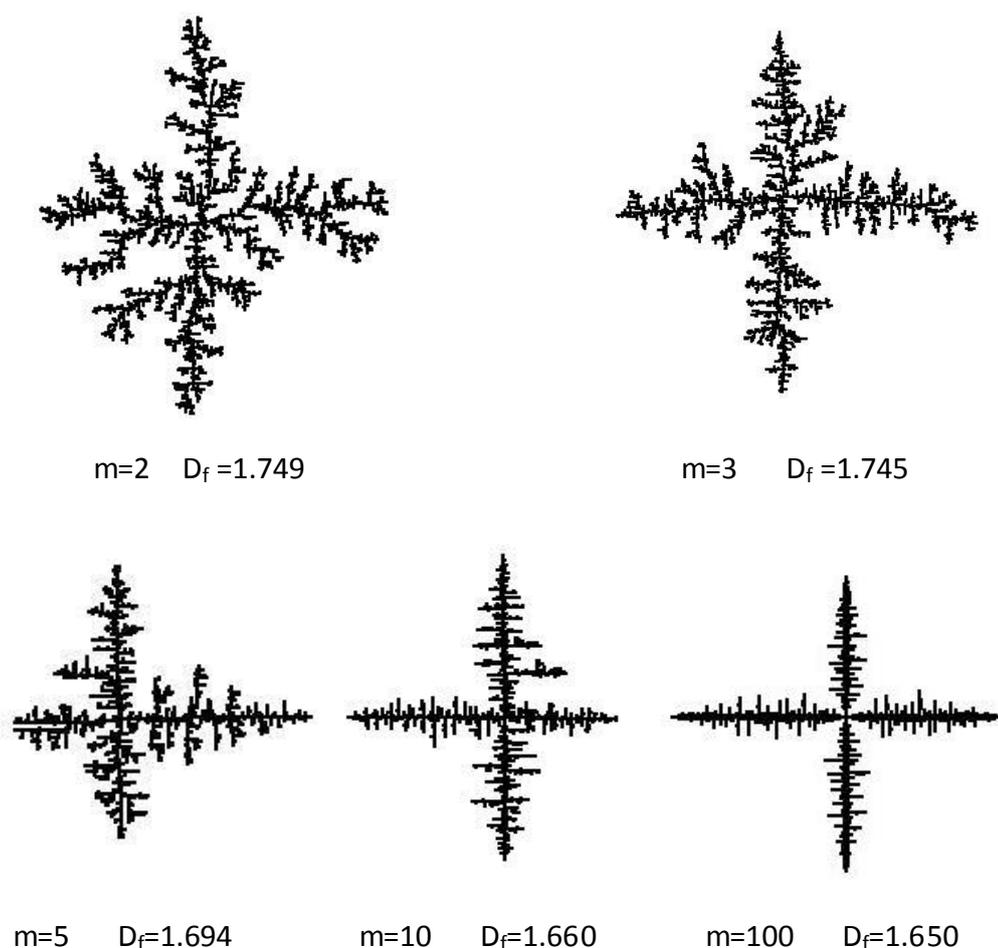


图13 噪声削减DLA团簇

上图是对应于不同 m 值的模拟图形,观察上图我们可以发现随着 m 值得增大,垂直于轴向的生长被抑制,当 m 值大于10后,生长几乎全部集中于轴上而在象限内几乎没有生长。

应用sandbox法对其分形维数进行测定,如下图所示,当 m 较小时(<10),分形维数 D_f 随 m 的增大而迅速减小。当 m 较大时(>10),分形维数 D_f 几乎不变,并保持在 1.65 ± 0.02 。

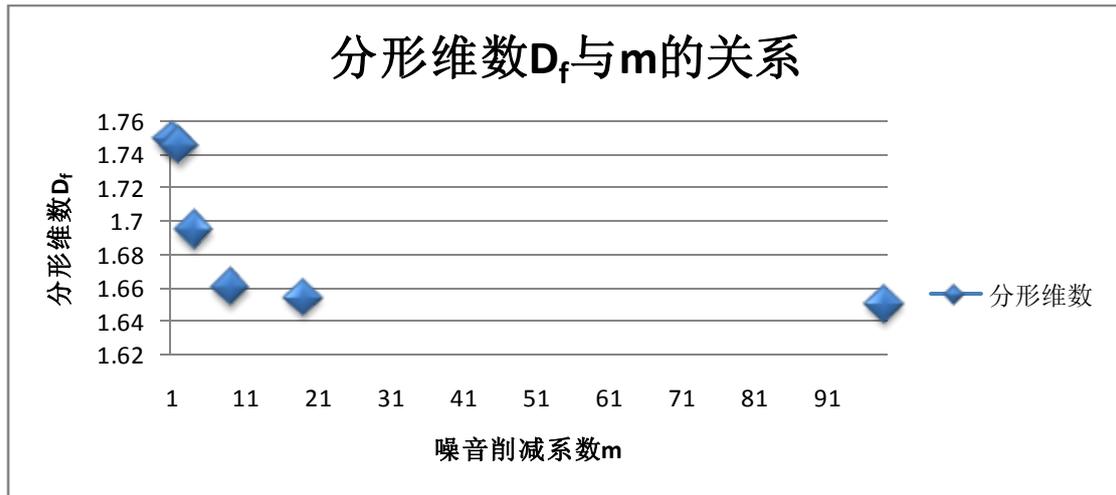


图14 分形维数与噪音削减系数的关系

3.5 本章小结

我们在原始DLA模型的基础上,对其进行改进,并详细观察了在不同的改进模型下生成的模拟图形形貌的特征。通过综合大量的模拟结果,我们总结出:各向异性可使生成图形具有菱形边界;凝结核形状在一定程度上能够决定生成图形的对称性;噪声削减系数可以有效的抑制粒子在垂直于轴向的生长。同时,我们还对不同改进模型生成的图形的分形维数进行了测定,初步总结了各向异性参数、凝结核形状以及噪音削减系数对分形维数的影响。

4. 电化学沉积实验

4.1 电化学沉积实验简介

随着分形理论的创建与DLA模型的提出,电化学沉积因其沉积形貌具有分形

特征并可由 DLA 模型进行模拟而逐渐引起广泛关注^[11,12]。起初的工作主要集中在不同电压和浓度条件下沉积形态的转变上^[13,14]，D. Grier 等人首次对硫酸锌溶液的电化学沉积形貌进行总结，将其分为 DLA、密枝和枝杈三种类型^[15]，并绘制形貌转换图，对不同形貌的转换条件作了细致的归纳。1996 年，I. Mogi 等人首次将磁场引入电化学沉积过程中^[16]，发现磁场的引入会使沉积呈现螺旋状形貌^[17,18]。随后，电解液层的厚度^[19,20]、电解液组成^[21,22]等因素也被引入到电化学沉积过程中来研究沉积形貌，获得了丰富的实验结果。

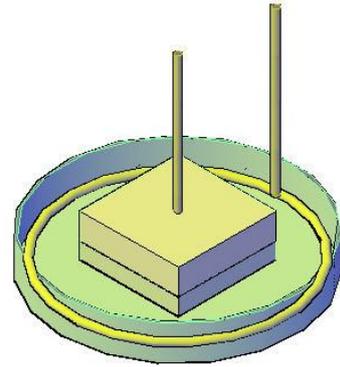


图 15 电解实验装置

4.2 实验装置、原理与方法

右图为我们进行电解沉积的实验装置图，环形铜阳极嵌于直径 70mm 的表面皿内表面，表面皿中心叠放两块 30 x 30mm² 透明有机玻璃板，其中下板高 5mm 中心无孔，上板高 8mm，中心有直径 2mm 的圆孔。实验中我们采用铜或石墨作为阴极，其直径均略小于圆孔。

实验时，先将下板放入表面皿，然后倒入一定浓度的硫酸铜溶液，再将上板轻放于其上并缓慢调整以排除上下板间液膜中的气泡，从而在上下板间形成一个近二维的生长环境。电解沉积便在该近二维的液膜中进行。每次实验时我们控制注入表面皿中的溶液量，使其略没过下板，从而使上板浸在溶液中的体积近似相等，从而排除了电解液厚度对考察变量的干扰。

在上述条件下，铜离子在近二维液膜中进行扩散和电迁移运动，稳恒状态下，其浓度满足含边界条件的拉普拉斯方程^[23-25]：

$$\begin{cases} D\nabla^2 u - \nabla \cdot (\mu \mathbf{E} u) = 0 & u \in D \\ u|_{\partial D} = 0 \\ u = 2\pi \ln(r) & r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (1)$$

对于具有分形特征的沉积形貌，且边界形状无法用欧氏几何描述，因而对于上述偏微分方程，无法严格求其解析解。后文将会对方程进一步分析，具体阐述其如何体现在算法模型中。

4.3 不同电压下电化学沉积结果与分析

我们利用上文所介绍的实验装置在不同电压下进行硫酸铜溶液的电化学沉积以获得不同电压下的电化学沉积形貌，并对该形貌做出解释以进一步探究电压作为重要的外部环境条件对沉积形貌的影响。

具体的实验过程如下：将分析纯硫酸铜放入蒸馏水中配制浓度为 0.5mol/L 的硫酸铜溶液，在外加直流电压分别为 15V 、 14V 、 13V 、 12V 、 11V 、 10V 和 9V 的条件下进行电化学沉积，不计具体生长时间长短。待生成较为完整图形后对沉积结果进行拍照，以期实验结束后利用计算机通过对图形的各种有关数据进行分析和拟合，最终得到电压值与分维数的定量关系。

对于沉积物形貌分析的具体过程如下：

拍照获得的六组不同电压下电解生成物的形貌如图16所示：

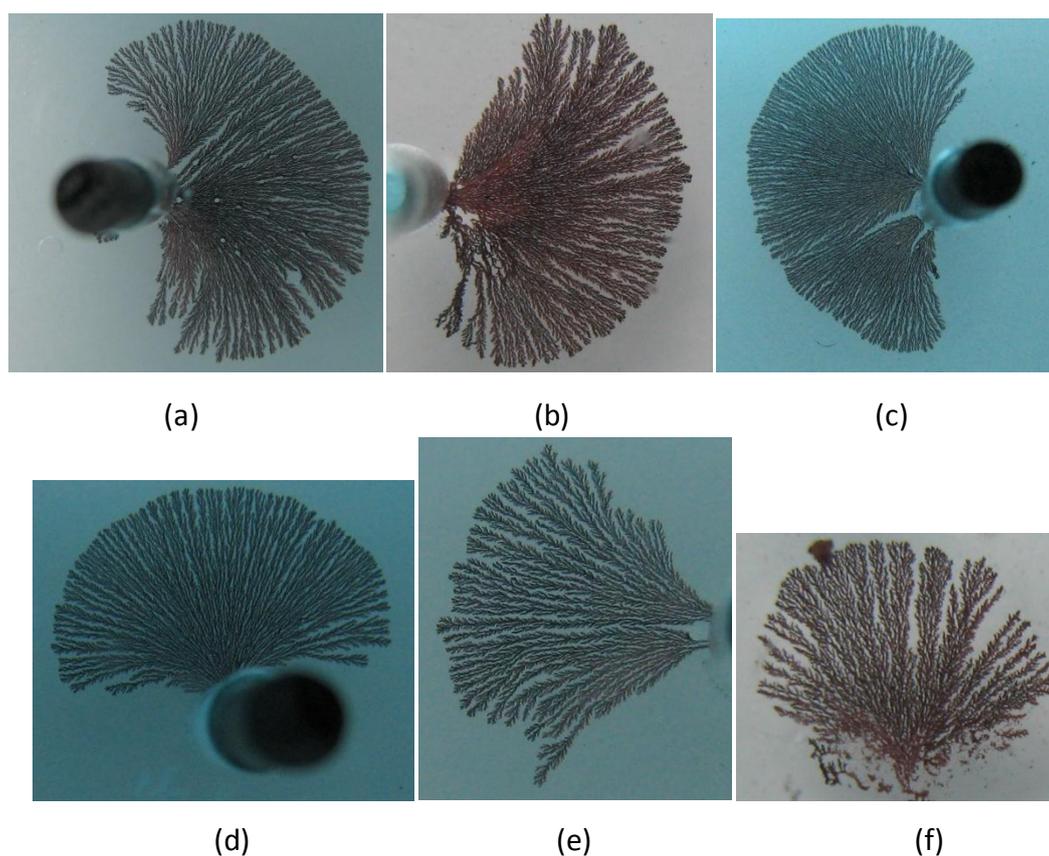


图16 硫酸铜溶液浓度为 0.5mol/L 时不同外加电压下的电沉积铜的生长形貌
(a) 15V ;(b) 14V ;(c) 13V ;(d) 11V ;(e) 10V ;(f) 9V

从图16中直观地看，六组沉积形貌均呈扇形而不是圆形，亦即沉积得到的铜只在阴极的一侧生长而不具有生长的各向同性。造成此结果的直接原因是作为点阴极的圆柱形石磨棒的直径比上层的有机玻璃的中心通孔直径略小，在放入通孔后与有机玻璃的一点相接处粘连构成了沉积物的一个生长点（如图17所示），沉积物在此方向上的生长远比其他方向上生长容易（其它方向几乎不生长）。

针对这个问题,为了能够更好的使用sandbox法对图片进行分析处理,在探究不同浓度下硫酸铜溶液电化学沉积结果的实验中对装置加以了改进,详见下文。

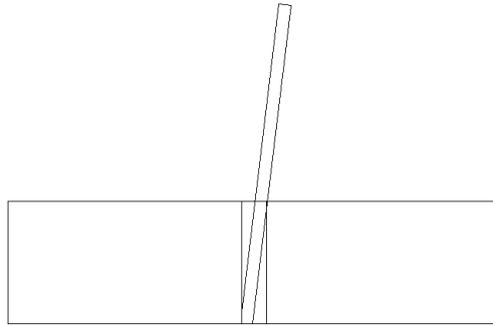


图17 实验装置简单侧面示意图

对于所得照片的计算分析如下:采用 Matlab 将实验图片转换为二值图片,然后分别通过 sandbox 法、盒计数法以及密度密度相关函数法计算分形维数,拟合曲线,所得分形维数与电压关系的拟合曲线如图 20 所示(以 sandbox 法为例)。

从图中可得如下结论:

1. 实验图形测得的分形维数显著大于理论值 (~1.7), 分析可能主要由以下原因造成: 首先, 由真彩图片到二值图片的转换不理想, 造成图片中沉积的影子也被当作沉积而转换为二值图。其次, sandbox 法更适合应用于具有旋转对称中心的分形体的分形维数的测定, 本例中沉积形貌不是严格的中心对称从而导致应用 sandbox 法计算时分维数偏大。

2. 在电压小于 11V 时分维数基本随电压增加而线性增加, 呈正相关态势; 而在电压大于 11V 时增加骤然变缓以至于随电压增长率趋近于零。M.Matsushita 等^[5]以及 Chao-peng Chen 等^[29]分别在研究锌的电解沉积的文献中得出过类似结论, 即金属电沉积产物在随外加电压的变化过程中, 有一临界电压, 超过这一临界电压后, 沉积产物分维数随电压增加趋缓。这也同时验证了铜和锌在电解沉积过程中经常表现出很相似行为的性质。

4.4 含电压参数的DLA模型对不同电压下电化学沉积的模拟结果与分析

对于(1)中的偏微分方程, 不考虑其边界条件, 并且假设在区域 D 内溶液呈电中性, 则原方程可化为 $D\nabla^2 u - \mu \mathbf{E} \cdot \nabla u = 0$, 将其离散化后可得:

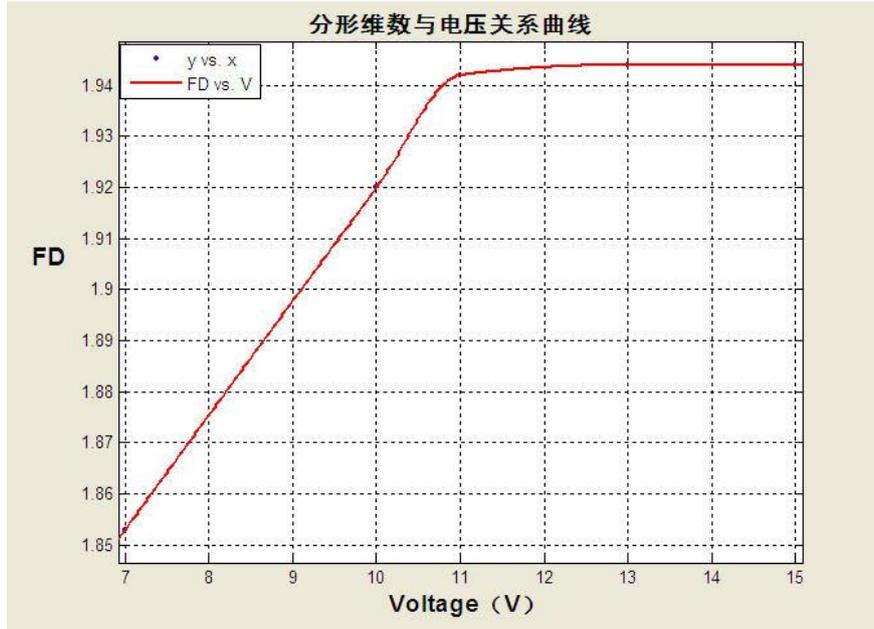


图 18 分形维数与电压关系曲线

$$P(x_i, y_i) = P(x_{i+1}, y_i) \left(\frac{1}{4} - \frac{\tilde{E} \cos \theta}{8} \right) + P(x_{i-1}, y_i) \left(\frac{1}{4} + \frac{\tilde{E} \cos \theta}{8} \right) \\ + P(x_i, y_{i+1}) \left(\frac{1}{4} - \frac{\tilde{E} \sin \theta}{8} \right) + P(x_i, y_{i-1}) \left(\frac{1}{4} + \frac{\tilde{E} \sin \theta}{8} \right)$$

其中概率 P 是浓度离散化后的量, $P=1(0)$ 表示有(无)粒子。从上式可以看出, 考虑离子的电迁移运动后, 与原始 DLA 模型不同, 向各个方向的运动概率不等于 $1/4$, 而是 $\frac{1}{4} \pm k \sin \theta$ 或 $\frac{1}{4} \pm k \cos \theta$, 在这个模型中 k 的大小反映了外加电压的值。

考虑到在我们的实验中, 沉积只能在铜阴极与圆形液膜边界的切点处生长, 因而我们对模型进一步改进, 使粒子只有游走到凝结核上某一固定点的邻域时才会吸附, 其他位置均不会吸附, 这样就更接近我们的实验条件。

以下图 19 与图 20 是分别取沉积点数为 5000 和 10000, 不同外加电压条件下得到的图形。

观察图 19 及图 20 中(a)~(f)六幅图片, 再对照前文图 16, 发现无论是实际实验所拍摄的沉积形貌还是计算机模拟所得到的结果, 在电压不断增大的境况下, 均呈现出如下特点: 沉积所得扇形的圆心角随电压的增大而不断增大, 两者呈正相关态势。分析认为, 薄层电解沉积的条件下, 形成这种形貌的因素主要是电场分布的不均匀, 在沉积物的前端, 存在着球面电场, 而在其他位置是平面场, 球

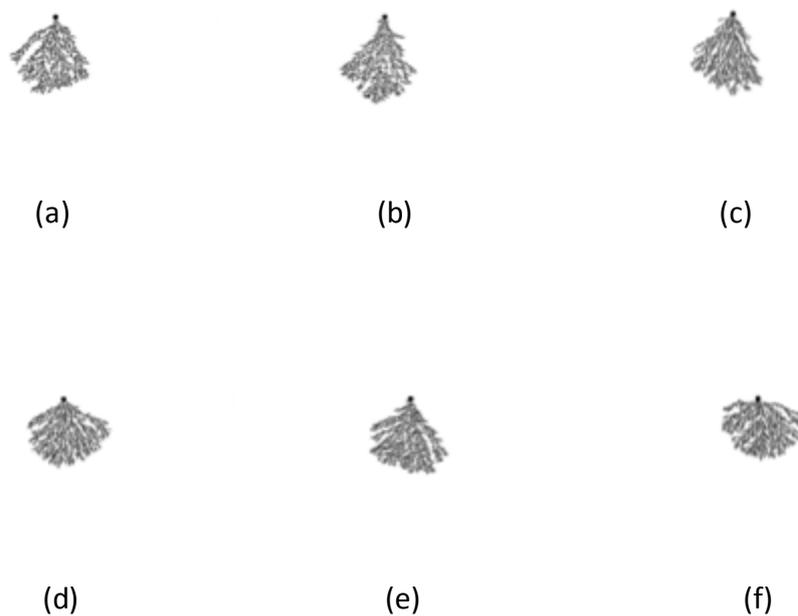


图 19 沉积点数为 5000 时的 DLA 模拟模型
(a) $k=0.03$;(b) $k=0.05$;(c) $k=0.08$;(d) $k=0.12$;(e) $k=0.15$;(f) $k=0.22$

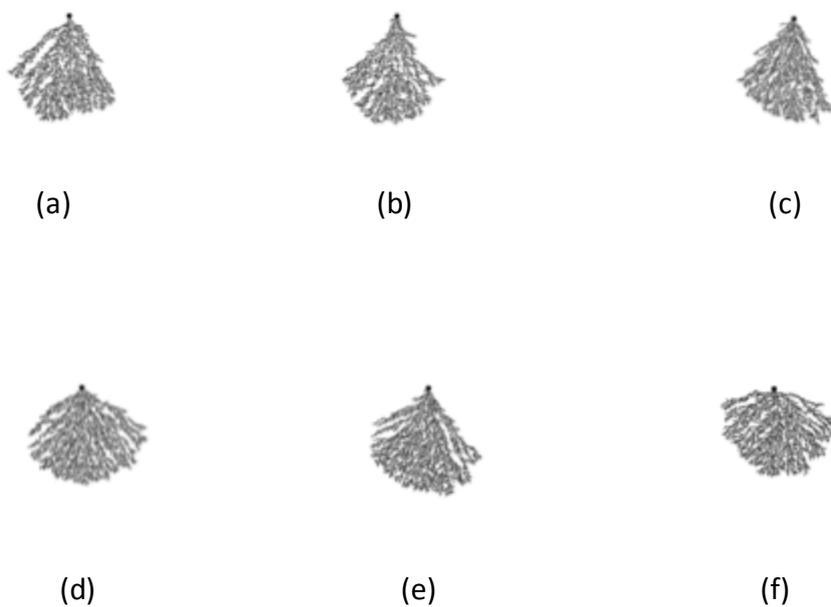


图 20 沉积点数为 10000 时的 DLA 模拟模型
(a) $k=0.03$;(b) $k=0.05$;(c) $k=0.08$;(d) $k=0.12$;(e) $k=0.15$;(f) $k=0.22$

形电场使得沉积物前端离子的流量要比中部强,使得更多的金属离子聚集在生长前端的小范围内。金属离子在电场的作用下向沉积物迁移,由于各处场强的不同,大多数离子在尖端处较强场强的驱使下,移向沉积物生长的前端,并附着在生长端面上,然后发生电化学反应,形成金属沉积物。随着电压的增大,平面场会得到更大的增强以抵消球面电场对于沉积物生长的影响,使沉积在非前端的流量加大,进而导致在中部侧面沉积增加,所得扇形的圆心角增大。

我们用 sandbox 法对具有相同沉积点数情况下不同 k 值所得的模拟图的分形维数进行测定,结果如下所示。

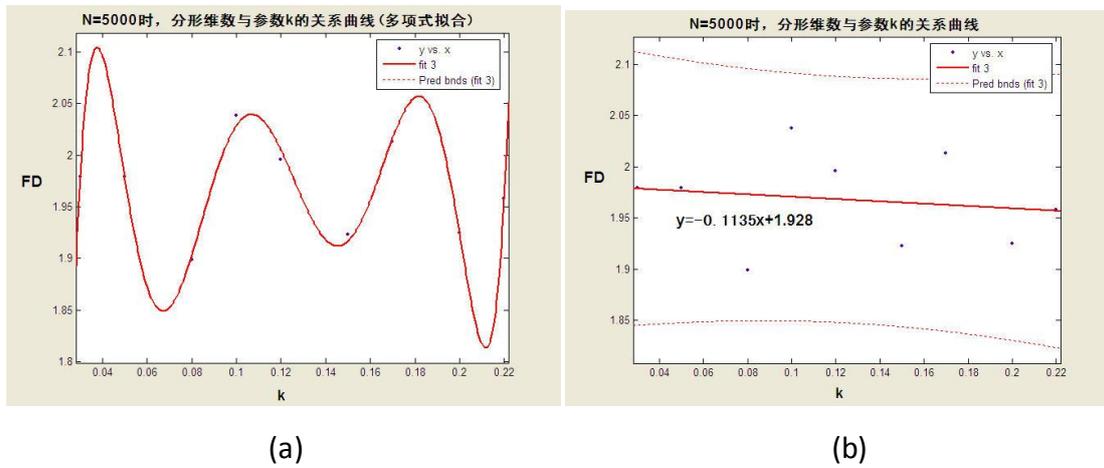


图 21 沉积点数为 5000 时的分形维数与参数 k 的关系曲线

(a) 多项式拟合;(b)直线拟合

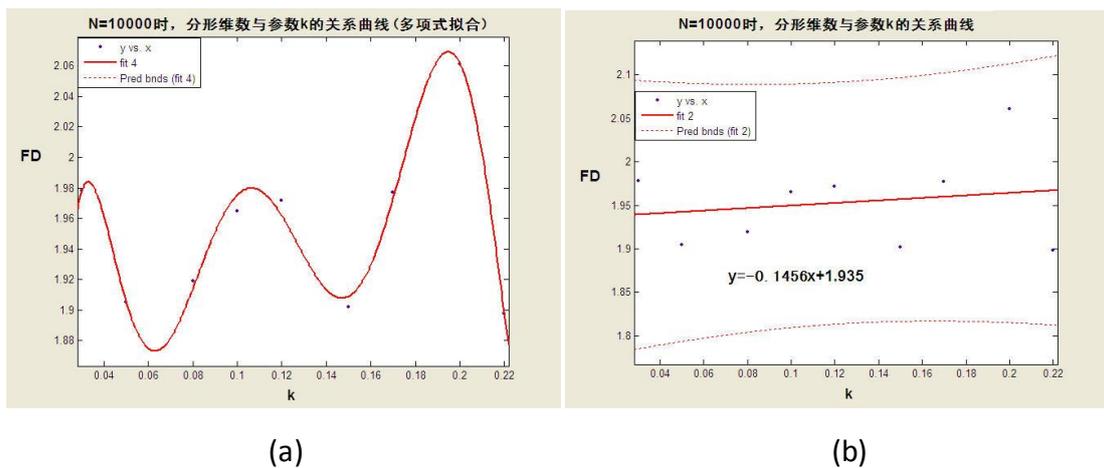


图 22 沉积点数为 10000 时的分形维数与参数 k 的关系曲线

(a)多项式拟合;(b)直线拟合

从图中可见, 模拟图形与实验得到的图形相似, 均为扇形, 但是模拟得到的图形的分形维数没有发现线性关系。我们的模拟图中没有测到该关系的主要原因是由生长不对称所导致的 *sandbox* 法的固有误差所造成的。在符合我们模拟条件的范围内, 沉积产物形貌的分形维数随着实验所用外加电压的改变呈现不规则的变动, 其数值在 1.75 到 2.10 之间波动, 沉积产物形貌的分形维数随外加电压的变动没有呈现出明显规律性的变动趋势。*chen* 等和 *Matsushita* 等在其各自对金属锌电沉积产物的分形研究中, 均发现了金属锌的沉积产物形貌的分维数随外加电压的变化出现波动的现象。本实验中除了分维数误差偏大外, 其余情况与之吻合。

4.5 不同浓度下电化学沉积结果与分析

为了克服电压参数的实验中单点生长从而导致沉积形貌成扇形这一缺点, 我们对实验装置及过程进行了优化。整个沉积过程中采用头部打磨得尖细的石墨作为阴极, 并且用滤纸将上板孔隙中溶液尽量吸尽, 如此在沉积时, 铜离子先在孔隙中生长, 当沉积铜将空隙填满后便构成了一个四周与近二维液膜均接触的阴极, 从而克服了电压参数实验中单点生长的缺点。

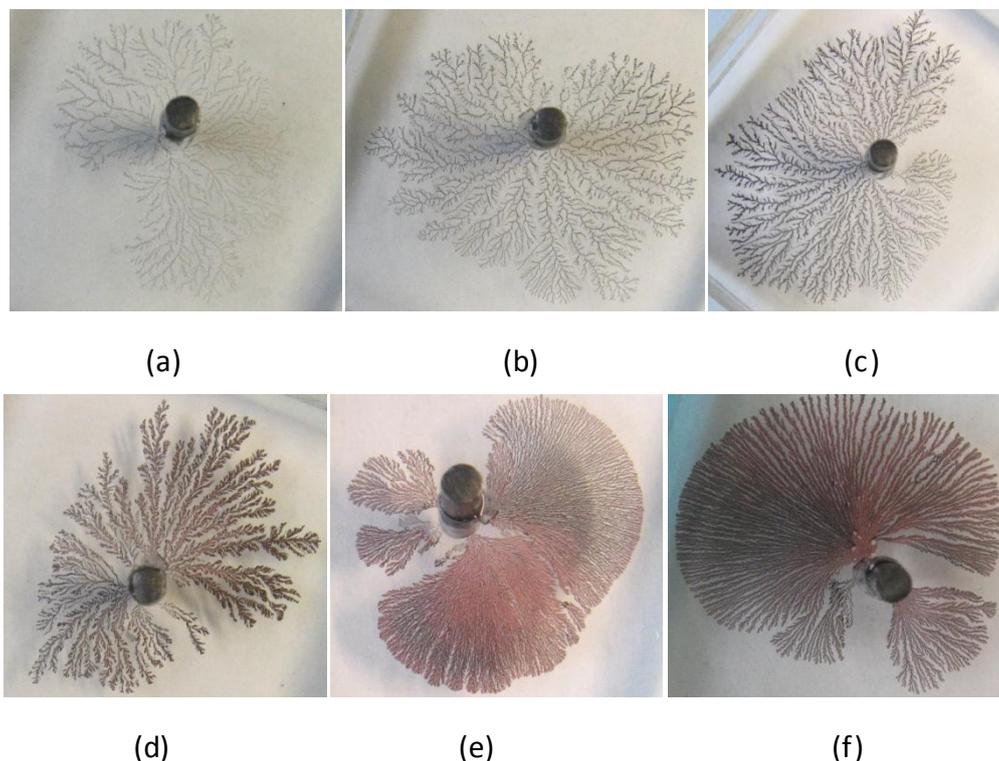


图 23 硫酸铜溶液在 13V 电压不同浓度下电化学沉积的形貌

图 23 中各个图片均是硫酸铜溶液在 13V 电压下不同浓度下电化学沉积后得到的形貌, 其中浓度分别为: (a)0.005mol/L, (b)0.025mol/L, (c)0.05mol/L, (d)0.1mol/L, (e)0.3mol/L, (f)0.5mol/L。在实验中我们没有测到电化学沉积的浓度下限, 当浓度降低到 0.005mol/L 时, 依然有沉积生成, 由于容器壁及电极上附着的溶质与所配溶液的溶质处于一个数量级, 继续降低溶液浓度已没有意义。

综合比较上图, 我们得到以下三点结论:

- (1) 随着浓度的升高, 沉积形貌由稀疏向致密转变。
- (2) 随着浓度的升高, 沉积图形由高分叉率而无明显主干到低分叉率且主干笔直转变。
- (3) 随着浓度的升高, 沉积的颜色由灰色向具有金属光泽转变。

对于现象(2), 分析认为, 由于浓度越高, 形貌越密集, 相邻两条主干的间距越小, 从而形成两条主干对峡湾间的铜离子的竞争, 直接导致分叉率降低而主干笔直。这种情形与极薄电解液下的电化学沉积类似^[21]。

对于现象(3), 存在两种可能, 一是由于当浓度较高时, 一旦枝杈上出现新的生长点, 大量的铜离子便沉积上去, 而低浓度情况下, 只有少量铜离子沉积, 并且由于枝杈对扩散的屏蔽效应, 沉积外的铜离子不容易扩散到内部在已生成的沉积上附着, 从而导致高浓度时, 沉积上的每一点均有大量的铜而出现金属光泽; 二是由于液膜存在一定的厚度, 由于扩散屏蔽效应, 在沉积内溶液的浓度比沉积外溶液的浓度低, 从而导致沉积沿液膜所在二维平面上生长比在垂直于液膜所在平面的方向生长容易, 因而沉积总是先向外生长然后再向上生长, 当浓度较低时, 内部溶液的浓度不足以提供足够的铜离子供其生长, 因而颜色呈灰色。经过在实验过程中仔细观察, 发现沉积刚刚生成时颜色暗淡, 然后当外部沉积生长到一定大小后, 内部沉积明显的由暗淡变为具有金属光泽。文献[21]中提到, 随着电解液厚度的增加, 在电镜下的观察发现沉积表面由平滑向粗糙转变, 证明了原因 2 中所提到的向上生长过程的存在。

将实验图像二值化处理后, 用 `sandbox` 法求其分形维数, 并舍弃 $\ln R > 3$ 的数据, 结果如图 24 所示。

其中 0.005mol/L 和 0.025mol/L 生长了一组, 其余各生长两组。关系曲线图中每一浓度下对应的点是对两组的分形维数求平均后的结果。分析上述数据, 我们得到以下结论:

- (1) 电解液极稀时的分形维数明显较小。
- (2) 电解液浓度处于正常范围时, 其分形维数与电解液浓度无明显正相关或负相关趋势, 其分形维数值在一定范围内波动。
- (3) 对于同一浓度下的沉积, 每次生长得到的分形维数值上下波动。

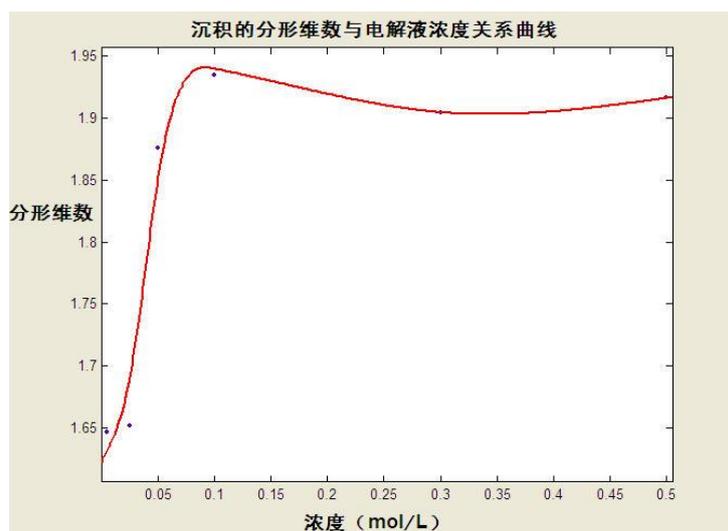


图 24 sandbox 法求分形维数图

表格 1 沉积分形维数与电解液浓度关系表

浓度 (mol/L)	0.005	0.025	0.05	0.1	0.3	0.5
分形维数	1.647	1.652	1.838	1.912	1.885	1.914
			1.914	1.958	1.924	1.918

我们测得的分形维数比相关文献中的偏大,分析认为,可能为两个原因导致:其一,实验图片在二值化过程中,误将沉积的影子作为沉积本身或当沉积过于致密时,无法分辨相邻主干之间的间隙;其二,沉积图形依旧不够具备中心对称性,致使用 sandbox 法测量产生误差。对于 0.5mol/L 的沉积图,我们尝试改用盒计数法和密度-密度相关函数法测量时,发现其分形维数分别为 1.84 和 1.76,均小于 sandbox 法的测定值 1.918。

4.6 MPDLA 模型对不同浓度下电化学沉积的模拟结果与分析

对原始 DLA 模型进行修改,使每次有指定数量的粒子同时游走,其中游走粒子的数量 N 由 $N=f \cdot \text{体积}$ 确定,其中 f 即为反映溶液浓度的参数^[16-18]。具体设计时,遵循以下原则:1)维持边界浓度不变;2)每一次循环时,全部 N 个粒子按随机顺序先后游走,若目标位置存在其他游走粒子则取消本轮行动;3)粒子向各个方向的游走概率与 k 参数的 DLA 模型相似。

模拟结果如图 25 所示。

其中(a)~(f)图分别对应浓度参数 $k=0$; $f=0.001, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ 。分析上图我

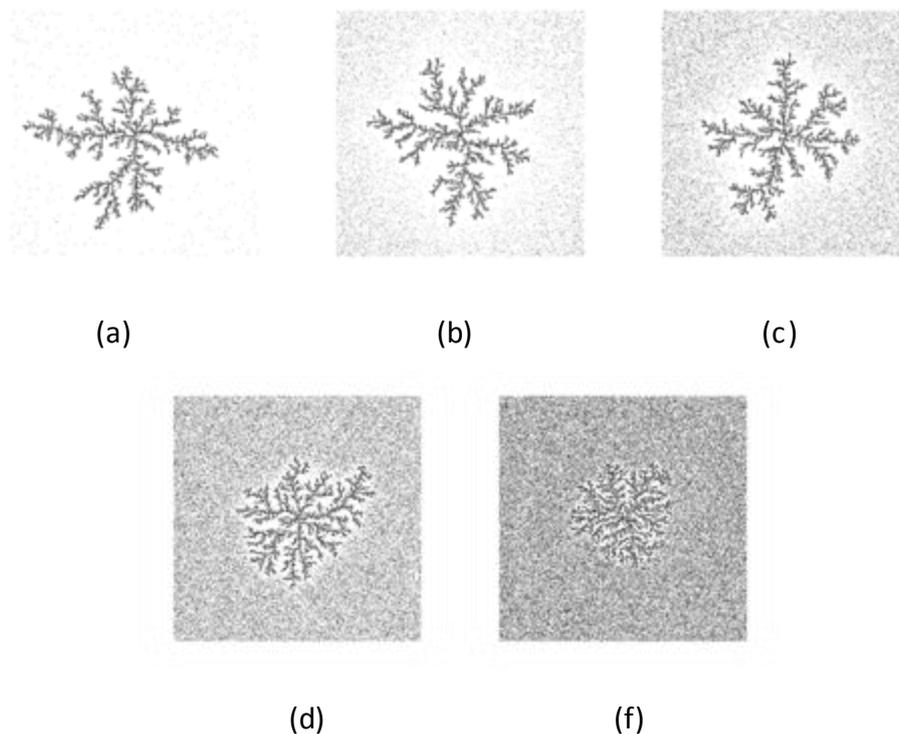


图 25 对原始 DLA 模型进行修改后的模拟图

们发现随着 f 的增大，模拟图由稀疏变得致密，这一点与我们实验得到的结果相符，进一步的由模拟图我们发现屏蔽效应的存在，尤其是低浓度时，在沉积边界附近游走粒子浓度要明显少于远离沉积的地方。但是，MPDLA 模型并没有成功的模拟出在实验中我们观察到的“随着浓度的增高主干变得笔直”这一特征，即使是 $f=0.3$ 时，得到的模拟图依然具有高分叉率，如下图所示，在这一细微结构上，模拟图没能够真实的再现实验中的结果。

图 26 $f=0.3$ 时的模拟图

我们还对相同的 f 值不同 k 值下的模拟图进行了纵向比较, 下图(a)~(c)分别代表 $f=0.05$; $k=0, 0.01, 0.1$ 下的模拟结果, 从图中明显看出随着 k 值的增大, 模拟图形逐渐变得致密而具有分明的圆形边界, 这与文献[15]中的实验结果一致。

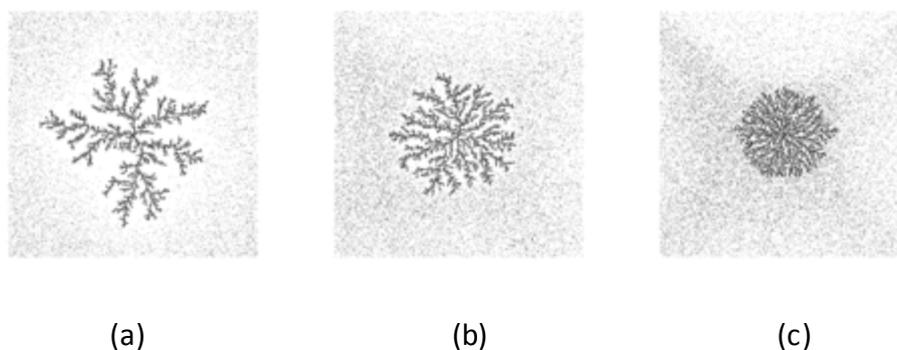


图 27 相同的 f 值不同 k 值下的模拟图的比较

我们用 sandbox 法对相同 k 值, 不同 f 值所得的模拟图的分形维数进行测定, 结果如下所示, 随着 f 的增加, 分形维数从 1.74 逐渐增大到 1.915, 对 $f \sim$ 分形维数 进行线性拟合发现, 分形维数与 f 正相关, 其相关系数 $r=0.9274$ 。由此我们预测, 理想实验条件下电化学沉积生长出的晶体的分形维数应随着电解液浓度的增大而增大。而我们的实验中没有测到该关系的原因是由生长不对称以及图像二值化过程中的误差所造成的。

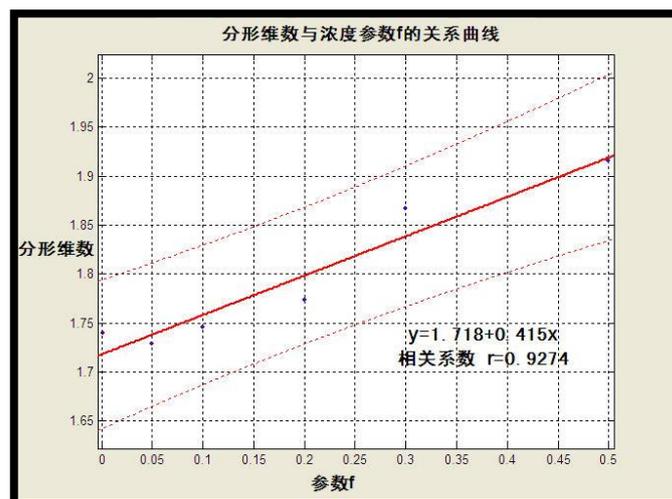


图 28 sandbox 法对相同 k 值, 不同 f 值所得的模拟图的分形维数进行测定

表格 2 分形维数与浓度参数 f 关系表

参数 f	0.001	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5
分形维数	1.74	1.729	1.746	1.773	1.867	1.915

4.7 本章小结

电解实验时, 先将下板放入表面皿, 然后倒入一定浓度的硫酸铜溶液, 再将上板轻放于其上并缓慢调整以排除上下板间液膜中的气泡, 从而在上下板间形成一个近二维的生长环境。电解沉积便在该近二维的液膜中进行。每次实验时我们控制注入表面皿中的溶液量, 使其略没过下板, 从而使上板浸在溶液中的体积近似相等, 从而排除了电解液厚度对考察变量的干扰。

在上述条件下, 铜离子在近二维液膜中进行扩散和电迁移运动, 稳恒状态下, 其浓度满足含边界条件的拉普拉斯方程。以此作为理论依据我们分别进行了不同电压和不同浓度下的电解沉积。

在外加直流电压分别为 15V、14V、13V、12V、11V、10V 和 9V 的条件下进行电化学沉积后, 通过几组特定的实验结果, 我们发现电极与玻璃片接触的形式在一定情况下也会对沉积形貌造成决定性的改变。

用 `sandbox` 法测定实验图形得到的分形维数显著大于理论值 (~ 1.7), 这可能主要由于真彩图片到二值图片的转换不理想, 造成图片中沉积的影子也被当作沉积而转换为二值图。`sandbox` 法的固有缺陷也是导致这一现象产生的原因之一。

从分形维数与电压关系的拟合曲线图中可知, 在电压小于 11V 时分维数基本随电压增加而线性增加, 呈正相关态势; 而在电压大于 11V 时增加骤然变缓以至于随电压增长率趋近于零。

考虑到在我们的实验中, 沉积只能在铜阴极与圆形液膜边界的切点处生长, 因而我们对模型进一步改进, 使粒子只有游走到凝结核上某一固定点的邻域时才会吸附, 其他位置均不会吸附, 这样就更接近我们的实验条件。

在此条件下分别取沉积点数为 5000 和 10000, 不同外加电压条件下得到了图形。模拟图形与实验得到的图形相似, 均为扇形, 所得扇形的圆心角随电压的增大而不断增大, 两者呈正相关态势。分析认为, 薄层电解沉积的条件下, 形成这种形貌的因素主要是电场分布的不均匀, 在沉积物的前端, 存在着球面电场, 而在其他位置是平面场, 球形电场使得沉积物前端离子的流量要比中部强, 使得更多的金属离子聚集在生长前端的小范围内。随着电压的增大, 平面场会得到更大的增强以抵消球面电场对于沉积物生长的影响, 使沉积在非前端的流量加大, 进而导致在中部侧面沉积增加, 所得扇形的圆心角增大。但是模拟得到的图形的分

形维数没有发现线性关系。我们的模拟图中没有测到该关系的主要原因是由生长不对称所导致的 sandbox 法的固有误差所造成的。这与 chen^[29]等和 Matsushita^[5]等在其各自对金属锌电沉积产物的分形研究中所得出结论吻合。

为了克服电压参数的实验中单点生长从而导致沉积形貌成扇形这一缺点,我们在不同浓度的电解沉积实验中对实验装置及过程进行了优化。

通过观察图片,得到沉积形貌有如下特点:随着浓度的升高,沉积形貌由稀疏向致密转变,沉积图形由高分叉率而无明显主干到低分叉率且主干笔直转变,沉积的颜色由灰色向具有金属光泽转变。

分析二值化处理后的实验图像,用 sandbox 法求其分形维数,并舍弃 $\ln R > 3$ 的数据,我们得到以下结论:电解液极稀时的分形维数明显较小;电解液浓度处于正常范围时,其分形维数与电解液浓度无明显正相关或负相关趋势,其分形维数值在一定范围内波动;对于同一浓度下的沉积,每次生长得到的分形维数值上下波动。

而后对原始 DLA 模型进行修改,使每次有指定数量的粒子同时游走,其中游走粒子的数量 N 由 $N=f \cdot \text{体积}$ 确定,其中 f 即为反映溶液浓度的参数。用 MPDLA 模型成功的再现了实验结果中“虽浓度增加沉积有稀疏向致密转变”这一特征。我们用 sandbox 法对相同 k 值,不同 f 值所得的模拟图的分形维数进行测定,结果如下所示,随着 f 的增加,分形维数从 1.74 逐渐增大到 1.915,对 $f \sim$ 分形维数进行线性拟合发现,分形维数与 f 正相关,其相关系数 $r=0.9274$ 。由此我们预测,理想实验条件下电化学沉积生长出的晶体的分形维数应随着电解液浓度的增大而增大。

5. 结论与展望

1. 编程实现了盒计数法、sandbox 法、密度-密度相关函数法三种分形维数的计算方法,并设计了用于检验的分形图形,验证了三种算法计算分形维数的正确性。同时,通过对计算结果的分析比较,我们总结了三种算法各自的适用范围,并且进一步讨论了减小测定误差的具体实现方法。

2. 在原始 DLA 模型的基础上,对其进行改进,并详细观察了在不同的改进模型下生成的模拟图形形貌的特征。通过综合大量的模拟结果,我们总结出:各向异性可使生成图形具有菱形边界;凝结核形状在一定程度上能够决定生成图形的对称性;噪声削减系数可以有效的抑制粒子在垂直于轴向的生长。同时,我们还对不同改进模型生成的图形的分形维数进行了测定,初步总结了各向异性参数、凝结核形状以及噪音削减系数对分形维数的影响。

3. 通过对不同电压下的电沉积结果的分析, 得到外部环境对电沉积物形貌的影响, 比较了三种测定分形维数的办法对于不同电压下沉积进行分析的优劣。进而用含电压参数的DLA模型对不同电压下电沉积的模拟结果与分析, 再现了与实验相同条件下沉积物的生长形态, 总结了生长规律以及造成此现象的原因并据此分析了导致数据拟合时产生误差的主要可能因素。

在此基础上又对不同浓度下的电沉积结果的分析, 总结出随着浓度的增加, 沉积形貌由疏松、高分叉率并且颜色暗淡向致密、低分叉率而主干笔直并且具有金属光泽转变。然后, 我们又用 MPDLA 模型成功的再现了实验结果中“虽浓度增加沉积有稀疏向致密转变”这一特征。最后, 由对模拟结果的分形维数的测定, 我们预测理想实验条件下电沉积生长出的晶体的分形维数应随着电解液浓度的增大而增大。

如前所述, 分形维数作为描述具有分形特征的几何体的参数, 其物理意义还不够明晰, 而且具有同一分形维数的集合体是否存在相似的性质以及分形维数在具体物理过程中(如电沉积过程)其变化规律是否由该过程中的物理量(如电压、浓度等)决定、怎样决定, 目前也未有深入的研究结果。一个简单的设想就是, 既然分形体在由其分形维数所决定的空间中具有可测量的大小, 那么在以单位长度的分形维数次方为测量元的正交坐标系中, 该分形体的形状便退化为欧氏几何所能描绘的形状, 那么是否可通过将分形体在该分形维数空间用经典理论处理后再逆变换回整数维空间的办法来进行研究?

在实验中, 我们观察到沉积形貌随着浓度的增加而变得主干笔直并渐具金属光泽, 但是这一特征在我们的模拟中没有得到很好的再现, 究竟是什么原因使其在低浓度时无金属光泽而浓度较高时才体现出来? 为什么在生长时沉积先是向外生长而后内部的沉积才逐渐具有金属光泽? 关于以上问题的论述还有待进一步的研究。而对于相邻主干平行且笔直这一特性并没有由模拟再现的问题, 分析认为, 是由于我们对 DLA 模型所作的改进均没有考虑到边界条件的影响, 模拟结果和相关理论都已证明, 在相邻主干的峡湾处, 其浓度极低, 而在 DLA 的模型中, 并没有能考虑峡湾附近边界条件对游走粒子行为的影响, 从而无法再现实验结果。对于上述部分, 现在有一种新的模型, 通过迭代保角变换的方法来模拟 DLA 过程, 该算法能够很好的再现边界条件对生长过程的影响, 有望解决上述问题。

参考文献

[1]B. B. Mandelbort, The Fractal Geometry of Nature (Freeman, San Francisco, 1982).

- [2]肯尼思·法尔科内著,曾文曲等译,分形几何中的技巧,沈阳:东北大学出版社,1999.
- [3]曼德尔布洛特著,文志英译,分形对象:形、机遇和维数,北京:世界图书出版社,1999.
- [4]Paul Meakin, *Fractals, Scaling and Growth Far From Equilibrium*, Cambridge University Press,1998.
- [5]M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, and Y. Sawada, *Phys. Rev. Lett.* 53, 286 (1984).
- [6]Witten T A, Sander L M, Diffusion-Limited Aggregation, A Kinetic Critical Phenomenon. *Physical Review Letters*, 1981, 47 (19):1400-1403
- [7]Witten T A, Sander L M, Diffusion-Limited Aggregation *Physical Review Letters*, 1983:B27-5686
- [8]Tian Juping, Yao Kailun, Hausdorff dimension and scaling nature of anisotropy diffusion DLA cluster [J].*Indian Journal of Pure & Applied Physics*.1998,36 :380-385
- [9]唐强,王震国,王洪山, 跳动概率比例对各向异性DLA集团结构的影响 *武汉科技学院学报* Vol.16 No.5 Oct 2003
- [10]T. R. Ní Mhíocháin and J. M. D. Coey, Chirality of electrodeposits grown in a magnetic field Physics Department, Trinity College, Dublin 2, Ireland (Received 18 August 2003; published 16 June 2004)
- [11] M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, and Y. Sawada, *Phys. Rev. Lett.* 53, 286 (1984).
- [12] R. M. Brady and R .C. Ball, *Nature (London)* 309, 225 (1984).
- [13] D. Grier, E. Ben-Jacob, R. Clark, L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 1264.
- [14] Yasuji Sawada, A. Dougherty, and J. P. Gollub, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 1260.
- [15] D. Grier, D. A. Kessler, L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 2315.
- [16] I. Mogi, M. Kamiko, *J. Cryst. Growth* 166 (1996) 276.
- [17] T. Z. Fahidy, *Prog. Surf. Sci.* 68 (2001) 155.
- [18] S. Bodea, L. Vignon, R. Ballou, and P. Molho, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 2612.
- [19] M. Q. Làpez-Salvans, P. P. Trigueros, S. Vallmitjana, J. Claret, and F. Sagués, *Phys. Rev. Lett.* 76, 4062 (1996).
- [20] Yu-Yan Weng, Jian-Wen Si, Wen-Ting Gao, Zhe Wu, Mu Wang, Ru-Wen Peng, and Nai-Ben Ming, *Phys. Rev. E* 73 (2006) 051601.
- [21] Bin Sun, Xian-Wu Zou, and Zhun-Zhi Jin, *Phys. Rev. E* 69 (2004) 067202.

- [22] H. Eba, Kenji Sakurai, *J. Electroanal. Chem.* 571 (2004) 149.
- [23] M.B. Hastings, L.S. Levitov, *Physica D* 116 (1998) 244-252.
- [24] Felipe Barra, Benny Davidovitch, Anders Levermann, and Itamar Procaccia, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 134501.
- [25] T. R. Ní Mhíocháin and J. M. D. Coey, *Phy.Rev.E* 69 061404 (2004).
- [26] Angel Sanchez, *Phy.Rev.E* 50 (1994) 2427-2430.
- [27] Richard F. Voss, *Phy.Rev.B* 30 (1984) 334-337.
- [28] Mario Castro, Rodolfo Cuerno, Angel Sa'nchez and Francisco Domínguez-Adame, *Phy.Rev.E* 62 (2000) 161-172.
- [29] Chao-peng Chen, Jacob Jome, *Fractal Analysis of Zinc Electrodeposition*, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137(7):2047-2051

附：心得和感悟

短短的一年时间很快就过去了，在孙琦老师的指导下，我们的课题按部就班的进行着。在结题之际，回首自己和朋友们为了课题忙忙碌碌的奔劳的岁月，虽辛苦，却甘甜。对于我来说，收获最大的东西，不是文献检索的能力，也不是学会了各种应用软件，而是感受到了那份师生之间、同学之间的真情。

孙老师如大姐姐一般对我们无微不至的关心照顾，让我们倍感温暖，老师从来没有因为自己的忙碌而忽略了对我们正在进行的课题的指点，一个个下午耐心地听着我们的报告，悉心的指导我们的实验，每每想到这些，便感觉很有奋斗下去的动力。虽然有时对老师的每错必纠有些不理解，但现在想起来，正是老师一次次的对自己不足之处的批评，才使得自己慢慢的成长、进步。

和我一起努力的三位同学一样让我感动，朋友间的真情，不必过多的言语，当你对课题迷茫甚至失望的时候，那一句句鼓励的话语，一个个坚持下去不放弃的行动，怎是感动二字所能囊括！开题时四个人前赴后继，一个人睡了，另一个起来接着干；实验室里的一个个下午，大家各显其能互相帮助；准备结题报告时，一人有难，四人支援。同舟共济，苦难同当，正是大家互相的鼓励、信任和帮助才使得我们的课题能够顺利地进行到现在，而这份充满真情的经历使我无论如何也无法忘记的。

当然，除了这份真情，知识当真也是学到不少的，从一开始的时候对文献检索一窍不通，到现在能够短时间内由一片论文搜索到大量相关文献；从一开始时慢如蜗牛的英文文献阅读速度，到现在拿到一篇论文后迅速浏览摘要和结论把握有效信息；从一开始的对 matlab 不理解，到现在能够熟练应用 m 文件编程，GUI 设计图形化界面……

这才真正的发现，通过这次课题，自己真的正在慢慢变强。但同时，也是自己看到了不足：在处理远离平衡态下的晶体生长理论时，发现自己的理论知识竟是如此的匮乏，而平时学过的东西也是如此的不扎实，通过这次教训，坚定了我加强自己理论基础的决心；同时，对于四个人的团队，发现自己不善于有效地组织充分利用每个人的能力，而是单打独斗，这也是今后我要克服的缺点之一，毕竟学会合作才使生存之道。更重要的一点是，一开始的时候，自己定位太高，觉得非要做出什么“惊天动地”的大发现大理论，或者至少做出一些前人没有做出的东西，通过这次课题，才明白，对于还处于成长阶段的自己，这些想法都是不现实的，应该本本分分的踏踏实实的做好每一步，从最基础的做起，而不应该认为，你做的东西别人十年前就做过了从而就没有价值。这正是我最大的错误。

总之，通过这次课题，即让我感受到了人间的真情，学到了知识，增长了能力，还暴露了自己的一些错误认识，可以说我已满载而归。最后，请允许我借此

机会，向孙琦老师以及我的三个好朋友表达衷心的感谢！