

由汽态还原生长金属鬚的机制*

葛庭燧 万耀光

(中国科学院)

提 要

进行了用蒸汽还原法生长铜鬚和铁鬚的实验。研究了鬚的生长机制, 为的是找出能够生出又粗又长而强度又极高的金属鬚的有效措施。实验指出, 当生长槽材料的晶体结构与生长鬚的金属的晶体结构相同时, 可以促进鬚的生长。由此所得的结论是, 鬚的生长是通过沿軸綫的螺型位錯的机制。观测了所生的铜鬚和铁鬚在生长槽上的分布和排列取向的各种方式, 由此推論到这些鬚是由頂端生长的。此外, 实验还指出, 氯化亚铜(或亚铁)蒸汽是优先在鬚的頂端还原的, 这可能是由于螺型位錯在鬚頂端所产生的表面台阶对于这种还原有一种催化作用。

观测了直径50—120微米的粗大铜鬚的生长情况, 发现了片状生长、堆垛生长和层状生长。这种特殊生长方式可能与一維和二維成核生长的交互更迭发生有关。討論了通过适当选择和控制生长条件和方式的途径来获得基本上不含位錯的大块晶体的可能性。

一、引 言

Herring 和 Galt^[1] 在1952年測量錫鬚的强度时发现, 当鬚的直径很小时(約1微米), 它的强度接近理論值(即 $G/30$, G 是切变模量)^[2]。这比大块晶体的强度大100—1000倍。为了探索能否通过生长金属鬚的方法得到强度接近理論值的大块金属, 我們开展了关于金属鬚的系統研究, 并且从三个方面着手: (1)闡明品鬚在极細时强度极高的原因; (2)了解品鬚强度的尺寸效应(即强度在直径增加时降低)^[3]的实在情况和原因; (3)找出能够生成粗大而强度极高的金属鬚的有效途径。下面将連續报导我們在这几个問題上所得的一些初步結果。

目前常用的生长品鬚的方法有^[4]: 天然生长法; 蒸汽凝聚法; 溶液淀积法和汽态还原法。在这几种方法当中, 能够生出較粗和較长品鬚的是汽态还原法^[5]。Brenner 和 Sears^[6] 提出了用这种方法生长品鬚的机构, 所采用的基本图象与 Frank^[7] 的晶体生长理論相同。如果这种看法是对的話, 那么极細品鬚的强度之所以很高, 是由于这品鬚中只含有一个沿軸綫的螺型位錯(脫节)或者根本不含有位錯(因为原有的这个位錯可能在品鬚生长接近完成时移出品鬚以外)。但是关于品鬚的拉伸曲綫的研究指出, 要解释所观测到的几种金属的拉伸曲綫的反常表现^[8,9], 不得不假設品鬚中含有不少的位錯^[9]。因此, 关于品鬚高强度的原因的看法既不一致, 从而关于品鬚生长的机构也还不能够作出定論。

* 1961年5月15日收到。

本文报导一些与晶鬚生长机制有关的实验结果,从而对于晶鬚高强度的原因提出一种合乎实验事实的看法。

二、实验装置和手續

所用的生长金属鬚的装置与文献上所介绍的基本上相同^[1],即把金属的卤化物放入槽中加热至一定的温度在氩气中还原。在文献中用来加热的炉管一般是瓷管、石英管或莫来石管,这种炉管在生长过几次金属鬚以后经常发生爆裂,因而我们改用铁管或铜管。用这种炉管的另一好处是可以用水把管的一端冷却,在鬚生长完毕以后就把生长槽推入冷却部分,因而可使鬚快速冷却。此外,我们还采用了使炉管的排气端保持开口的办法和通风装置,这不但易于控制炉管中氩气的压力,避免酸气的倒灌,还便于在生长鬚的过程中从炉管的排气端观测鬚生长的情况^[10]。

我们生长了铁、铜、银、镍、钴鬚,都是用它们的低价氯化物来还原。生长鬚的温度范围对于铁和铜来说分别是 770—820℃ 和 750—800℃。待炉温已保持在所需的温度时,把生长槽推入炉管内,保温时间一般是半小时。

三、生长槽的影响

根据 Brenner^[5]的观察,生长槽的材料对于鬚的生长并没有影响。他曾经把卤化物放在瓷槽、硬玻璃槽、石英槽、金属槽或火砖槽内生长晶鬚,得到相同的结果。但是值得注意的是,他发现,在生长铜鬚的时候,鬚永远在淀积的铜层上生长。这就使人推想到,在还原的初期,铜以二维的方式淀积在生长槽的壁上,然后铜鬚才在这淀积铜上开始一维生长。这种生长晶鬚的过程显然是缓慢的并且效率很低。我们发现,用瓷槽或氧化铅槽生长铜或铁鬚时,鬚生长得很慢,生出的鬚不够粗和不够长,并且常常略加外力就从生长槽的壁上脱落下来。

我们改用铁槽来生长铁鬚,用镍槽来生长铜鬚,得到了令人满意的结果。把生长槽推入炉内以后二、三分钟,在槽壁上就可以看到鬚生长出来。生长完毕以后,在槽壁上的鬚很密集并且粗而长,有的铜鬚的直径超过 150 微米,长度超过 10 厘米。鬚一般都牢固地附着在槽壁上。

为了进一步地验证生长槽材料对于鬚生长的影响,我们又用镍槽生长铁鬚,用铁槽和钼槽生长铜鬚,在与前相同的生长条件下,所得的鬚都较细而短,鬚生得较疏散,与槽壁的附着也较松。用钼槽生长铁鬚时,所得的结果与用铁槽时大致相同。图 1 是用铁槽所生出的铁鬚。

上述这些实验指出,当生长槽材料的晶体结构类型与所生的鬚的晶体结构类型相同时,可以得到较满意的结果。例如铁和钼是体心立方结构,镍和铜是面心立方结构。根据我们所作的许多次类似的实验结果看来,上述这个结论具有相当的普遍性。

这个结论说明晶鬚的生长必须具有适当的生长座位。当生长基体的晶体结构与所生长的晶鬚的晶体结构相同时,基体内的螺旋位错在基体表面上的露头点能够供给一种较为适应的生长核,使生长底层较大,因而所生得的晶鬚较粗而长,与基底的结合也较牢固。Sears^[11]在他所提出的水银鬚由蒸汽凝聚的生长机制中认为,水银鬚在玻璃表面上的

生长是由于在玻璃表面上散布着一些微小的結晶区域，水銀晶鬚是在有螺型位錯露头的那些結晶区域上成核的，小晶体内的螺型位錯移殖为水銀鬚内的螺型位錯，因而水銀鬚便从玻璃上生长出来。显然，如果基体的晶体結構与鬚的晶体結構相同，则基体内的螺型位錯更易于移殖为鬚内的位錯，这便大大促进了鬚的生长。



图1 用鉄槽所生出的鉄鬚

这种看法也可以說明 Brenner^[5] 关于晶鬚永远在淀积的金属层上生长的观察。由于他所用的生长槽的晶体結構与鬚的晶体結構截然不同，所以不易通过螺型位錯的移殖机制来生长晶鬚，因而只有先通过二維的淀积过程生出大片的金属以后，才能在这金属上通过螺型位錯的机制来生长晶鬚。

最近，Cech^[12] 根据生长基底和晶鬚的取向关系的X射綫測量，断定鎳鬚在氧化物基底上的生长是由于氬气把氧化物还原为鎳金属，然后晶鬚在这一层金属上生长。这种现象显然可以用上述的生长基底的影响来解释。根据我們的結果来看，用鎳槽来生长鎳鬚，就完全用不着氧化鎳的存在。P. D. Gorsuch^[11] 关于必須有氧化鉄存在才能生长鉄鬚的論断，显然也可以用同样的理由来解释。

四、关于頂端生长的观测

上述的螺型位錯移殖的晶鬚生长机制要求所生的晶鬚必須是从頂端生长的。Brenner^[5] 观察了弯曲的銅鬚在生长过程中的变化特点，断定了最少在銅鬚的情形下是从頂端生长的。我們从所生出的銅和鉄鬚的分布和排列取向的各种方式也可以肯定这些鬚是由頂端生长的。

根据对于銅和鉄鬚在生长过程中的直接观测結果来看，鬚頂端的形状常常发生各式各样的变化。有人认为^[4]，这可能是由于鬚的頂端松动地戴着一頂帽子，所观察到的鬚的頂端形状变化是这种帽子形状的变化，而鬚本身仍然可能是由根部生长的。但是我們的直接观察指出，这种帽子有时肯定是鬚的不可分割的一部分，它的生长就代表鬚本身的生长。常常在鬚上看到分枝現象，是証明鬚由頂端生长的一个很有說服力的例子。

我們在用鎳槽生长銅鬚的實驗里，当鬚生长完毕以后，常常在鎳槽的壁上看到孤零零地长出来的銅鬚，在鬚的根部看不到有一点淀积銅的痕迹，这說明銅鬚生长中所需的銅原子并不是由鬚的根部进入鬚内的。

在生长銅和鉄鬚的實驗里，我們还观察到在槽壁上所生出的鬚的排列取向与所通过

1) 見文献[4] pp. 71—73——編者

的氩气压有关。当氩气压较低时,鬚是逆着氩气流的方向朝前生长,当氩气压较高时,鬚是顺着氩气流的方向朝后生长。在中等的氩气压时,鬚的生长方向差不多与槽壁垂直。如果假定鬚的生长是借着蒸汽輸送而由鬚的頂端生长的,則这些現象都可以得到解释。瀰漫在槽中的填加料上面的氯化亚銅(或氯化亚鉄)的蒸汽分子在遇到鬚頂端的螺旋位錯的露头点时,很容易被这露头点所吸留,吸留在露头点上的氯化銅分子,一旦遇到氩气以后,即被还原,所形成的銅原子便立即并入鬚的頂端,促成鬚的生长。在氩气流的上源头的地方,自由氩气分子較多,因而在上源头与氩气化合的机会較多,所以鬚朝着氩气流的上源头即逆着氩气流的方向朝前生长。当氩气压較大的时候,氩气在炉管中流动得較快,为了增加露头点上的氯化亚銅分子与氩分子接触的机会,所以鬚顺着氩气流的方向朝后生长。当氩气压大小适当,从而上面所述的两种相互矛盾的因素取得平衡时,鬚的生长方向便与气流的方向垂直,也就是与槽壁垂直。

在一次鉄鬚的生长中,一根直径 28 微米长达 10 厘米的鉄鬚在生长槽的前后两端的壁上悬挂着有如鉄索桥一样,类似的情况曾經在鉄和銅鬚的生长中观察到几次。从一系列的实验观察来看,可以推断这种鬚是在生长槽的一端沿着氩气流的方向朝后生长,一直到与槽的另一端接触并且附着在它上面的。显而易见,这种鬚的生长只有借着蒸汽輸送的頂端生长机制才能得到解释。

上面的观测虽然可以肯定在生长槽壁上生出(即在固体表面上生出)的晶鬚是由頂端生长的,但是这并不排斥在生长晶鬚操作中在液体中生出的晶鬚可能是由根部生长的。根据文献上的記載,由熔态 CuCl 所生出的銅鬚^[13]和由熔态 AgCl 所生出的銀鬚^[14]是从根部生长的,但是这种由液体中生出的鬚只能达到几个毫米的长度便倒下来。我們在用 AgCl 生长銀鬚的时候,曾在生长槽的底下得到长达 1 厘米的銀鬚。这种鬚可能是当槽内的 AgCl 还是熔态的时候由根部生长出来,而随后当 AgCl 完全被蒸发和还原以后仍旧保留下来的。

五、关于还原分解的过程

Sears^[11,15]在解释由蒸汽凝聚生长晶鬚的时候,假设晶鬚的生长是由于金属原子碰撞到晶鬚表面上然后再迁移到頂端去,在頂端处并入晶鬚。在銅鬚的情形,有人計算过^[6],如果在蒸汽中的銅一直是处于自由原子的状态,那么要解释所观测的晶鬚生长率,在接近表面处的銅原子的过饱和度应该約为 10^4 ,这远远地大于在純粹蒸汽中发生二維成核所需的过饱和度。因此,在汽态分解中的晶鬚生长可能并不借着金属蒸汽的直接凝聚,而是卤化物的分子吸附到生长中的晶鬚,迁移到晶鬚的頂端去,并且优先地在頂端被还原。在前一节里,为了解释所生出的晶鬚的排列取向与氩气压有关的实验事实,我們已經假定了卤化物蒸汽分子是在晶鬚的頂端才还原的。在晶鬚頂端上优先还原的过程可能就是由于螺旋位錯所产生的表面台阶对于卤化物还原的催化作用。

六、粗大金属鬚的生长

如果假定晶鬚中不含位錯或者只含有一个沿軸綫的位錯,这就很容易說明晶鬚的高强度。只含有一个沿軸綫的位錯应该不会影响晶体的力学性質,这个单独的位錯也不大

可能提供一个位错源。要根据这种模型来解释晶须强度的尺寸效应,我们可以假设,在晶须起始生长时,它只含有一个或少数几个与轴线平行的螺型位错,这些位错使晶须能够快速地沿轴向生长。晶须可能同时变粗,也可能在轴向生长基本上停止以后才变粗^[4]。使晶须强度降低的那些缺陷可能是在晶须沿径向生长而变粗的过程中引入晶须的。如果这种看法是对的,那么适当地选择和控制生长条件和方式,在原则上讲应该能够避免或减少引入晶须的缺陷的数目和分布,因而可能生出基本上不含有缺陷的较大块晶体。

我们研究了在较高温度下用氯化物还原法所生出的较粗的铜须的外观。在这种情况下所生出的须有的长达5厘米,直径约50微米。图2所示的是从生长槽壁上把须取下以后所拍的照片。(a)图是须根部的照片;(b)图是须端梢部的照片。由图可以看出须的片状生长的情况这种粗大的须并不一定都是单晶体。

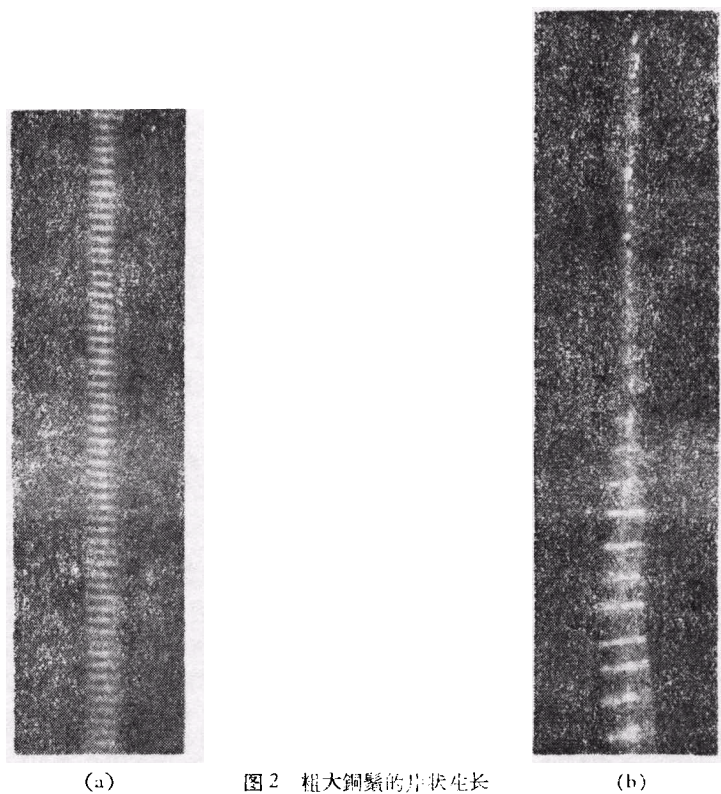
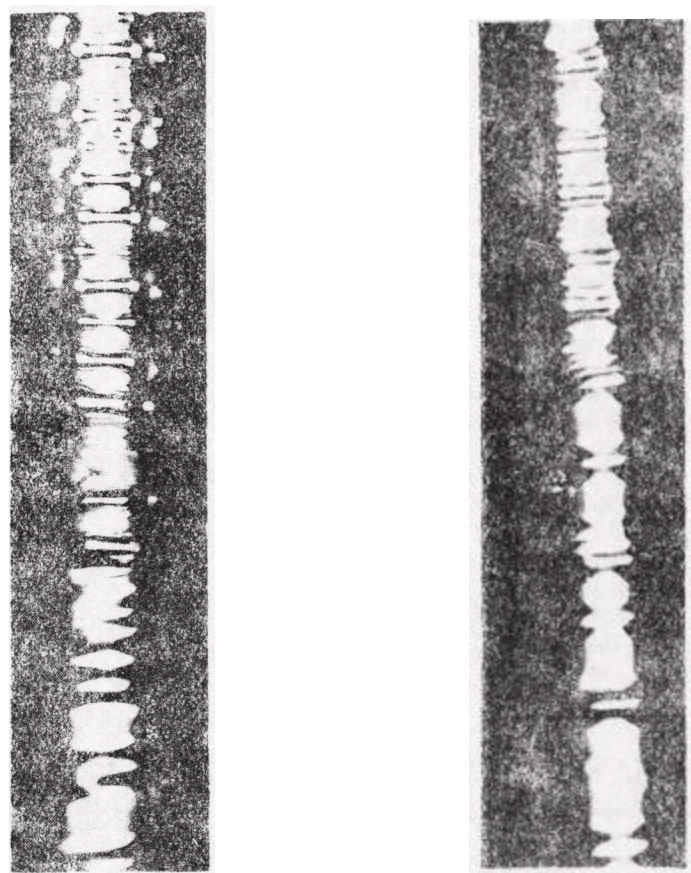


图2 粗大铜须的片状生长
(a) 须的下段, $\times 250$; (b) 须的上段, $\times 500$ 。

图3所示的是在同样试验条件下所得到的堆垛状的铜须。我们也曾经观察到呈“竹节状”的铜须。目前关于这种片状和堆垛状生长的机构虽然并不清楚,但是很可以认为它们是二维生长所引起的结果。从图2(b)可以很清楚地看出一维和二维生长交互更迭出现的情况。如果这种一维和二维交替生长的方式是须在长大变粗当中所必经的过程。那就要研究怎样选择生长条件使二维生长当中以及在一维与二维生长的转换过程当中不至于在须中引入缺陷。

必须指出,我们在较粗的铁须的情形从来没有观察到上述这种片状和堆垛状生长的



(a)

(b) 氯化亚铁中掺入一定分量的氯化氨

(c)

× 250, 500, 500.

情况，这个问题还有待于进一步的研究。

催化剂对于生长粗大金属鬚有时候很起作用，我们在用氢气还原法从氯化亚铁生长铁鬚时发现，在氯化亚铁中掺入一定分量的氯化氨，可以加速铁鬚的生长，得到较粗而长的铁鬚。



图4 粗大铜鬚的层状生长。× 250.

最后，应该提一下所观察到的粗大的铜鬚的层状生长，这种层状生长将要在叙述混合金属鬚时详加讨论^[16]。图4所示的是一根直径约120微米的铜鬚的截面照相，鬚的截面呈六方形，这表明这根鬚是铜单晶的，因为铜的晶鬚（即单晶的鬚）的截面一般呈六方形^[17]。值得注意的是，由图可见鬚里面夹衬着一条薄薄的边缘（图中黑色部分），边缘以内和以外的铜鬚似乎都是单晶体，并且取向也相同。这条边缘很可能是在晶鬚的变粗过程中所偶然生成的，它的出现显然要使鬚的强度降低。边缘以内的鬚的平均直径约有80微米，已经算是相当粗的。还不能肯定在较高倍的放大下能否断定在边缘以内的鬚里是否也含有极薄的边缘或微小的“错乱区”。

观测晶鬚在变粗过程中的外形和組織結構变化和研究它的机制,显然会使我們了解晶鬚強度的尺寸效应的原因,并对于如何控制生长条件以得到“完整的”粗大晶鬚提供有用的綫索。

参 考 文 献

- [1] Herring, C. & Galt, J. K. *Phys. Rev.*, **85** (1952), 1060.
- [2] Seeger, A. *Handbuch der Physik*, Band VII/2, p. 7, (1958).
- [3] Brenner, S. S. *J. App. Phys.*, **27** (1956), 1484.
- [4] Nabarro, F. R. N. & Jackson, P. J. *Proc. of Coopertown Conf. on Growth and Perfection of Crystals* (John Wiley, 1958), p. 11.
- [5] Brenner, S. S. *Acta Met.*, **4** (1956), 62.
- [6] Brenner, S. S. & Sears, S. W. *Acta Met.*, **4** (1956), 268.
- [7] Burton, W. K., Cabrera, N. & Frank, F. C. *Nature*, **163** (1949), 398.
- [8] Brenner, S. S. *J. App. Phys.*, **28** (1957), 1023.
- [9] Coleman, R. V., Price, B. & Cabrera, N. *J. App. Phys.*, **28** (1957), 1360.
- [10] 万耀光,张师昇,葛庭燧,关于金属晶鬚的一些实验,科学通报,1959年第24期,830.
- [11] Sears, S. W. *Acta Met.*, **3** (1955), 361.
- [12] Cech, R. E. *Acta Met.*, **7** (1959), 787.
- [13] Allen, W. J. & Webb, W. W. *Acta Met.*, **7** (1959), 646.
- [14] Brenner, S. S. *Acta Met.*, **7** (1959), 677.
- [15] Sears, S. W. *Acta Met.*, **3** (1955), 367.
- [16] 葛庭燧,万耀光,待发表.
- [17] Brenner, S. S. & Morelock, C. R. *Rev. Sci. Instrum.*, **28** (1957), 652.

MECHANISM OF GROWTH OF METAL WHISKERS BY MEANS OF VAPOUR REDUCTION

T. S. KÊ, Y. K. WAN

(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

Experiments were made on the growth of copper and iron whiskers by means of vapour reduction. The mechanism of growth was studied in order to find out the effective procedures of growing thick and long whiskers with very high strength. The growth of whiskers was found to be facilitated when the crystal structure of the grow-boat material is similar to that of the whisker. This led to the conclusion that the growth of whiskers is through a mechanism involving an axial screw dislocation. On the basis of observations on the mode of distribution and the direction of growth of the copper and iron whiskers grown on the wall of the boat, it was concluded that the growth of these whiskers proceeded from the tip. Furthermore, experiments showed that the cuprous (or ferrous) chloride vapour was preferentially reduced by hydrogen at the tip of the whisker, presumably because of the catalyzing action of the surface step produced at the tip by a screw dislocation.

Observations on the growth of thick copper whiskers with a diameter of 50—120 microns revealed laminar growth, growth in piling up forms and in layers. Such peculiar growth behavior may possibly be associated with an alternation of one-dimensional and two-dimensional nucleation and growth. The possibility of growing a piece of bulk crystal essentially free from dislocations by suitably selecting and controlling the condition and mode of growth was discussed.