

鋁晶体中的位錯綫蝕象的研究*

馮 端 閔乃本 李 齐

(南京大学物理系)

提 要

实验结果表明,应用甲醇、硫酸、盐酸的混合液为电解浸蚀剂,可以在鋁晶体的 $\{100\}$, $\{111\}$ 及 $\{110\}$ 面上显示位錯蝕斑,而在 $\{111\}$ 面及 $\{110\}$ 面上同时可以显示出排列成平行綫或六方网络的蝕綫。这些蝕綫被証明为位錯綫的蝕象。

根据观测結果,总结出解释位錯綫蝕象的经验規律:观测到的蝕象相当于一定深度内位錯綫在观察面的投影;蝕象的宽度决定于位錯綫段到原始表面的距离,距离愈远,宽度愈細,类似于一种夸张的光学透視效应,因而根据蝕象就可以直接推出位錯綫在空間的位置。采用多次浸蚀的方法,对于一些位錯空間排列組态的实例进行了探索。

文中研究了蝕斑和位錯綫在表面露头处的对应关系。应用浸蚀-抛光-再浸蚀的方法,确定在一般情形下有这种对应关系的存在。但另一方面,根据蝕綫和蝕斑的对照研究,显示破坏这种一一对应关系的事例:例如位錯綫和表面夹角小于临界值($15-24^\circ$)时将不产生蝕斑。而另外也观察到一些其他原因所造成的蝕斑,如在过度浸蚀条件下,一片位錯网络的結点处都形成了蝕斑。对于这些結果在解释蝕斑图象中可能具有的意义进行了討論。

文中将蝕象法和其他直接显示位錯綫的实验方法进行了比較,并討論了这种方法的优缺点,得出的結論是对于研究位錯密度在 10^4-10^8 厘米 $^{-2}$ 范围内的金属晶体中的位錯綫空間組态,蝕象法比现行的其他方法来得优越。

一、引 言

近年来,通过位錯的直接观测,验证了位錯理論的各个主要环节以及許多細节,揭露了实际晶体中位錯排列分布的情况,对于晶体范性学的发展起了重大的作用。在透明晶体中,利用綴飾法来显示位錯綫已经获得了許多重要的結果:例如 Mitchell 等在銀的卤素化合物中所作的工作^[1], Amelinckx 等在碱金属卤素化合物中所作的工作^[2]以及 Dash 在硅(对紅外光是透明的)中所作的工作^[3]。对于不透明的金属,电子显微鏡薄膜衍衬法被証明为研究位錯排列組态的最有效的方法。这表现在 Hirsch, Whelan 等在鋁和不銹鋼中所作的一系列的重要工作^[4,5],而 Carrington 等对于 α -鉄中位錯排列組态所作的細致的分析也体现了这种方法的优越性^[6]。但是应用电子显微鏡薄膜衍衬法只有在較高的放大倍率下(大于 10^4 倍)才能显示出位錯綫,因而对于研究位錯密度較低的晶体,例如原生状态或經过良好退火的单晶体,就很不方便。而另一方面,Lang 与 Newkirk 等所发展的 X 射綫衍衬法观测位錯的技术^[7],却受到分辨本領的限制。

* 1963年8月3日收到。

对于位错密度在 10^8 厘米 $^{-2}$ 以下的晶体,实验结果表明了浸蚀法是一种有效的直接观测位错的手段。Gilman 与 Johnston 在 LiF 中所作的一系列独创性的工作^[8],巧妙地利用这种方法的特点,在位错研究中获得了优异的成果。而近来在硅铁及铜单晶体的工作^[9-11]中,进一步证明了这种方法对于观察金属中的位错也是有效的。但是通用的浸蚀法只是以蚀斑来显示位错线在表面的露头处,不能很清楚地显示位错线在空间的轨迹。在文献中虽然有一些关于应用浸蚀法显示几近平行于观察面的位错线的报导^[12-15],但对这些图象的解释还缺乏严密的论证,因而用这种方法来研究位错线空间分布组态的潜力,尚未被人们充分利用。

在前文中我们已经报导了在钼晶体的{100}面上显示位错浸蚀斑的初步结果^[16];在一篇简报中报导了在{111}面上显示位错蚀斑及蚀线的初步结果^[17],并论证了蚀线和位错线的对应关系。在本文中我们更全面地报导在钼晶体的{100},{111}及{110}面上用浸蚀法显示位错蚀斑的实验结果,重点介绍{111}面上显示位错蚀线的实验事实,表明这些蚀线实质上是位错线的蚀象;并根据观测结果导出了位错线蚀象的经验规律,探讨了蚀线与蚀斑间的对应关系,并通过一些实例阐明应用蚀象法研究位错的空间组态的有效性。

二、实验方法

在本工作中所应用的钼单晶体是用电子束浮区熔法制备的^[18],一般经过两次到三次区熔。样品中的位错密度一般在 10^5 — 10^6 厘米 $^{-2}$ 之间。样品经过X射线背反射劳厄法定向后,用细锉刀加工,使表面接近于所选定的低指数面,然后用粗砂纸及金相砂纸磨光,再进行电解抛光,去除损伤的表面层。对于一部分样品在磨制后,进行重复定向和磨制,使得观察面和低指数面符合得更好些(在 4° 以内)。

电解抛光的试剂为甲醇、硫酸及盐酸的混合液(其容积比为30:6:13)。抛光时的工作电压约为10伏,电流密度约为1安/厘米 2 。在前文中我们曾采用乙二酸的水溶液为显示位错的电解浸蚀剂^[16]。后来我们发现,就上述的电解抛光剂(或成分略加变易),在较低的工作电压下,也产生浸蚀的作用,所获得的浸蚀图象也更好一些。所以在本工作中基本上就以电解抛光剂作为浸蚀剂。但在不同面上的浸蚀条件并不相同,关于电解浸蚀的具体条件我们在下节中讨论。

本文中的大部分的金相照片是用 Zeiss “Neophot” 卧式金相显微镜摄取的,有一些是用 Zeiss Winkel 出品的标准金相显微镜摄取后,再作光学放大的。

三、实验结果

1. 蚀斑图象

选择为观察面的低指数面为{100},{110}及{111},在这三组面上都可以显示蚀斑。

在{100}面上,当工作电压为1—2伏、电流密度为0.04—0.1安/厘米 2 ,浸蚀5—10秒,获得了尖底的圆锥坑(图1)。当观察面和{100}面偏离较大时,蚀斑的轮廓就由圆形变为椭圆形。图2及图3表示观察面和(100)面偏离 14° 所得的图象。值得注意,图中许多椭圆斑的长轴的方向大体上是一致的,定向的结果表明,这就是[100]轴在观察面上的投影的方向(图2及图3中箭号所表示的方向)。但是图中也有个别的蚀斑(例如图3中的A

处)的长軸和公共的取向产生显著的偏离。这些蝕斑的尖底偏离中心也比较远,这說明位錯綫和观察面有个很显著的傾斜角。根据以上观测的結果,表明有两个因素可能影响蝕斑輪廓的形状:一个因素是观察面和 $\{100\}$ 面的偏离;另一因素是位錯綫和观察面斜交的情况。对于一定的观察面,前一种因素的影响对于所有的蝕斑都是相同的,可用来解释图象中椭圆长軸的公共的取向,而后一种因素的影响对于各个蝕斑就不一定相同,可用来解释为什么个别蝕斑的长軸和公共取向有偏离。另一方面,实验結果表明电解浸蝕的条件对于蝕斑的形状也有影响。将工作电压提高到6伏,我們获得了輪廓比較方的蝕斑(图4)。

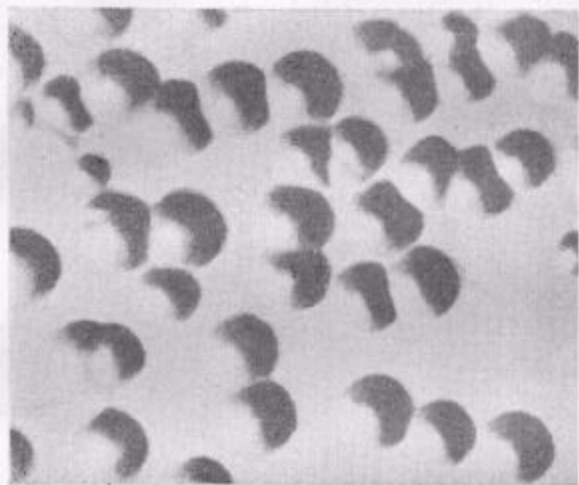


图1 $\{100\}$ 面上的正圓錐浸蝕斑 $\times 1400$

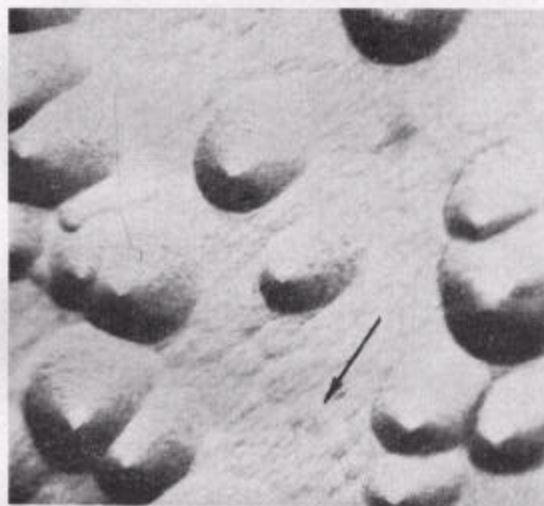


图2 图面与 $\{100\}$ 面偏离 14° ,箭号的方向是 $[100]$ 方向在图面上的投影,也就是椭圆长軸的方向 $\times 1400$

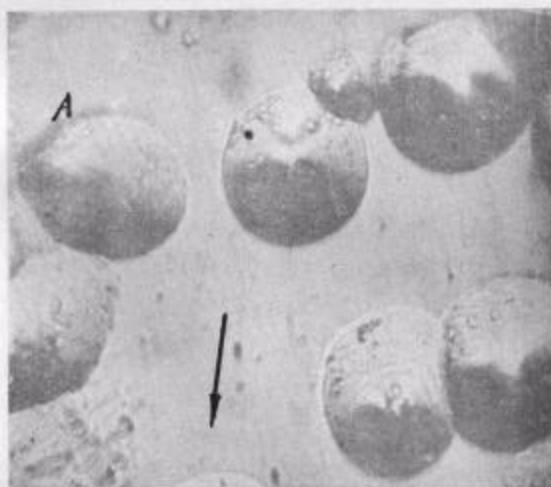


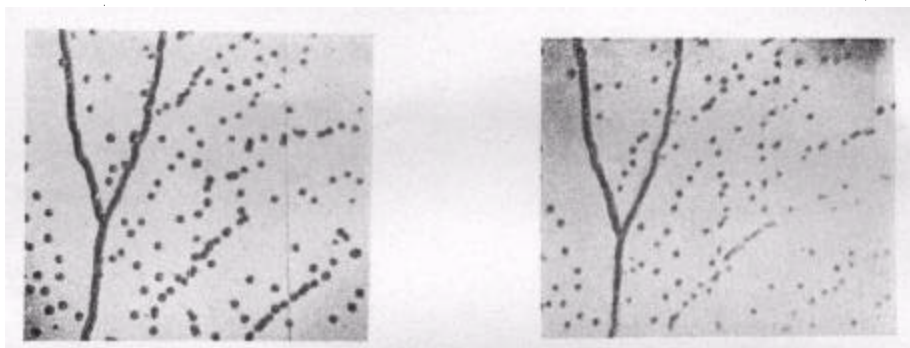
图3 图面与 $\{100\}$ 面偏离 14° ,箭号方向是 $[100]$ 方向在图面上的投影。A处浸蝕斑的椭圆长軸与箭号偏离 $\times 900$



图4 $\{100\}$ 面上金字塔形浸蝕斑 $\times 350$

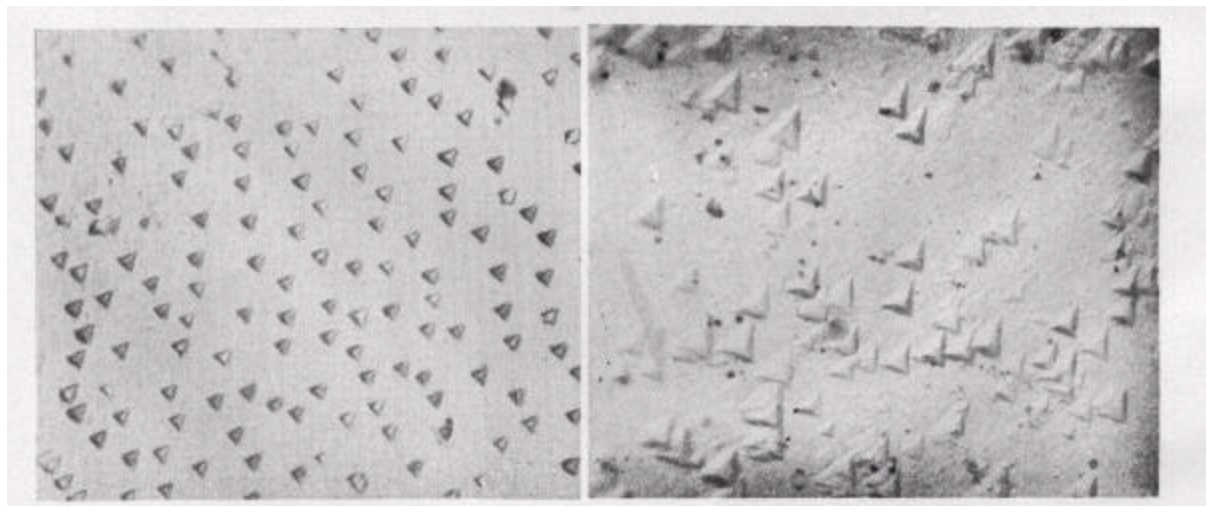
在 Gilman 与 Johnston 对 LiF 晶体的蝕斑研究中,利用沿解理面劈开的两半晶体上对面的蝕斑图象,可以完全重合来肯定蝕斑与位錯綫的一一对应关系^[8]。在鉬晶体中不

容易得到光滑的解理面,因此不能套用这种方法。我們采用了一种变通的方法:即在获得第一张浸蚀图象后,用电解抛光去掉一薄层(約数微米厚),重新浸蚀,再在同一地区进行观察。这样所获得的两张图象代表了相隔一定距离(等于抛光去除掉的薄层的厚度)的两个不同观察面上的浸蚀图象。如果大部分的位错綫都穿过这两个面,两张图象上的蚀斑大体上应该能够找到对应关系(但不一定完全重合)。图 5 是应用这种方法所获得的两张图片,間隔的抛光时间为 30 秒。除了亚晶界基本上保持不变外,仔細观察一些散乱分布的蚀斑大体上也可以找到对应关系(由于位错不一定和观察面正交,对应的蚀斑的位置也略有偏移)。有少数蚀斑只出现在一张图片上,可能是位错綫只穿过一个观察面,或是形成环状,再从原面穿出,或是在抛光层内轉弯了。

图 5(a) 图面为 $\{100\}$ 面 $\times 500$ 图 5(b) 与图(a)相同的区域抛光以后的浸蚀斑 $\times 500$

在 $\{111\}$ 面上观察到的是三角錐形的蚀斑(图 6 及 7)。电解浸蚀的条件:工作电压为 2 伏,电流密度为 0.27 安/厘米²,浸蚀时间 30—60 秒。X 射綫定向的结果表明,三角錐形蚀斑的三个內棱的方向和 $\langle 111 \rangle$ 軸在观察面的投影相重合。这个结果对于确定蚀斑图象上的位向关系很有帮助。

图 8 表示了在 $\{111\}$ 面上应用上述的浸蚀-抛光-再浸蚀方法所获得的两张照片,其上的蚀斑大体上也存在有对应关系。

图 6 $\{111\}$ 面上的浸蚀斑 $\times 1400$ 图 7 $\{111\}$ 面上的浸蚀斑 $\times 1200$

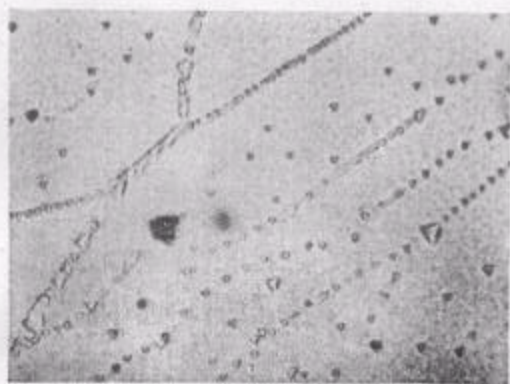


图 8(a) 与图 7 相同的区域抛去一层后的
浸蝕斑 $\times 1400$



图 8(b) 图面为{111}面 $\times 1400$

在{110}面上显示蝕斑是比较困难的。实验表明,只有当观察面和{110}面差角较小时(3° 以内),才能在适当条件下显示出较好的蝕斑。用于显示其他面蝕斑的试剂在此面上得不到良好的结果。最近 Herbst 等对于钨的各晶面上显示蝕斑的工作也得到类似的结论^[9],可以和我们的结果相参证。比较合适的浸蚀剂是甲醇与硫酸(容积比为 10:2)的混合液。在电压为 3 伏、电流密度为 0.1 安/厘米²条件下,电解浸蚀一分钟,即得偏底的椭圆坑(图 9),其长轴大体和 $\langle 100 \rangle$ 方向垂直,但位错线的斜交也使坑的取向有所偏离。

为了验证蝕斑与位错间的一一对应关系,我们在首次浸蚀后进行不完全抛光,使蝕斑仍留有痕迹,然后再次浸蚀,得到如图 10 所示的图象。小的新蝕斑与弯月形的老蝕斑痕迹间存在有很好的对应关系,从而大体上确定蝕斑与位错线露头处的一一对应关系。



图 9 $\times 1500$



图 10 {110} 面上的浸蚀斑,抛光前的浸蚀斑没有完全抛去,留下了半月形的痕迹 $\times 1500$

我们对于列成亚晶界形式的蝕斑行列进行了定量的分析,验证了亚晶界位错模型所导出的理论关系式(我们将在另文中报导这些结果^[20]),对于蝕斑和位错线露头处的一一对应关系提供进一步的保证。虽则如此,问题并没有到此为止。在下面我们会谈到一些破坏这种严格的一一对应关系的例证,而在文末的讨论中将对这个问题进行更全面的分析。

上述的一些实验结果都是在原生状态的钼单晶体中观察到的。应用电子束区熔法制备的钼单晶体虽然具有较高的纯度,但杂质原子还是去不干净的(特别是间隙杂质原子)。蝕斑所显示的应该是长入在晶体中的老位错,即吸附有杂质原子气团的位错。关于显示形变后引入的新位错的问题,曾经作了一些探索。初步的结果表明,显示新老位错的浸蚀

条件是有差异的,在同一浸蚀条件下,两者的迹象也往往有差异^[21]. 这方面的工作正在继续,详情将另文报导.

2. 蚀线图象

应用上述浸蚀条件,在 $\{111\}$ 面上及 $\{110\}$ 面上除了显示蚀斑外,还可以显示出许多蚀线,有的构成平行线组(图 11),有的排列成网络的形式(图 12 及 13). 这些图象类似于 Amelinckx 在离子晶体中用缀饰法显示的位错网络^[2],也和用电子显微镜衍衬法在一些金属薄膜中所观察到的位错网络图象有相似之处^[4-6].

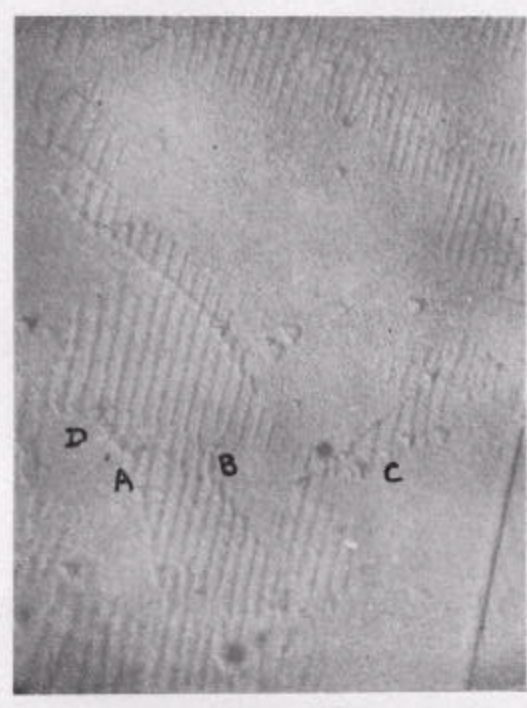


图 11 $\times 1200$

我们已经报导了根据 T 形亚晶界交接处所显示的蚀线图象的分析,证实了这些蚀线是位错线的蚀痕^[17]. 我们对于蚀线图象中位错交互作用的迹象的分析,以及通过蚀线网络的分析对 Frank 公式的验证^[20],都进一步肯定了这个论断,关于这方面的结果将另文介绍.

查视位错蚀线图象(例如图 11),可以发现其宽度是不均匀的,一端较粗而另一端是尖的;而且随浸蚀时间的增长,蚀线的尖端向前伸展,其余部分的宽度逐渐加粗.

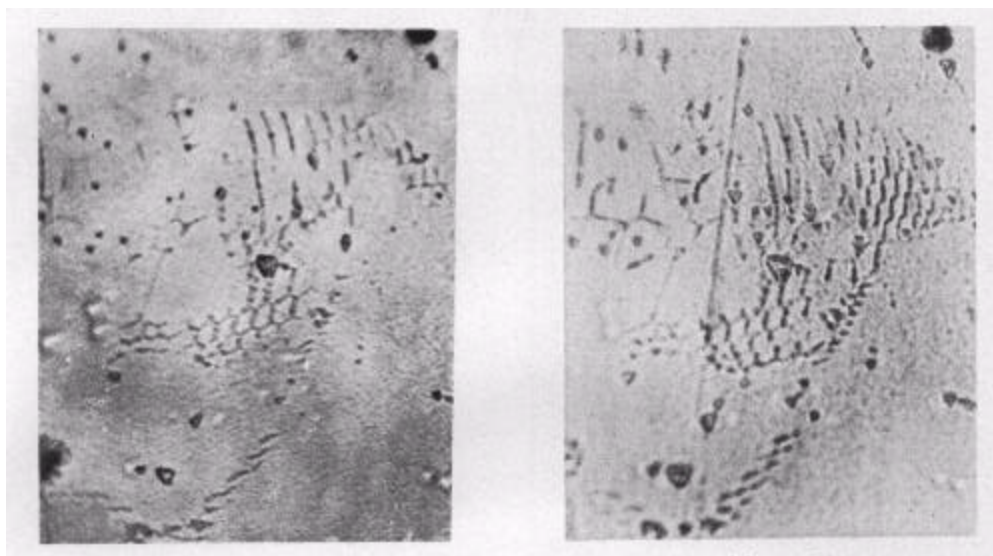
这些事实表明观察到的蚀线可以理解即位错线的蚀象,即在一定深度(其数值决定于浸蚀速度和浸蚀时间)的表面层中位错线在观察面上的投影图. 根据观察结果,我们总结出位错线蚀象的经验规律:对于直位错线,蚀象的长度 l 决定于位错线和观察面的夹角 φ 及浸蚀深度 h (参看图 14):



图 12 $\times 1800$

$$\tan \varphi = h/l. \quad (1)$$

而蚀象的宽度 ω 决定于位错线段距离原始表面的深度 z :

图 13 (a) $\times 1200$ 图 13 (b) $\times 1200$

$$\omega = \alpha(h - z), \quad (2)$$

这里的 α 为浸蚀条件所决定的常数。(2)式实质上意味着随浸蚀时间的加长, 蚀象的宽度作线性的增长, 这样就可以根据蚀象的宽度来估计各位错线段所处的深度。位错线段距原始表面愈远, 蚀象的宽度就愈窄, 类似于一种夸张了的光学透视效应。

根据上述的经验规律, 我们就可以从观察到的蚀象推求出在深为 h 的表面层内位错线在空间中排列的情况。 h 为蚀象的透视深度, 是与浸蚀条件和时间有关的。由于直接测量浸蚀深度不易准确, 我们采用了间接推算的办法:

我们知道晶体中的螺旋位错 (helical dislocation) 的轴綫是具有确定的取向的^[22,23]。在体心立方晶体中, 应沿了不同的 $\langle 111 \rangle$ 方向, 除一组外, 和 (111) 观察面的夹角为 $19^\circ 28'$ 。(关于螺旋位错的观测结果我们将另文报导。) 我们测量了螺旋位错蚀象的长度, 再根据 (1) 式倒推透视深度。例如: 在电压为 2 伏、电流密度为 0.27 安/厘米² 的条件下, 浸蚀了 60 秒, 螺旋位错的平均长度为 9.3 微米, 对应于透视深度为 3.4 微米。浸蚀时间再增加 20 秒, 长度伸展为 12.6 微米, 对应的透视深度为 4.6 微米。这个结果同时也表明 h 与 l 的比值并不随浸蚀时间的增长而改变, 符合于 (1) 式所规定的关系。由此定出的浸蚀速度为 0.057 微米/秒。

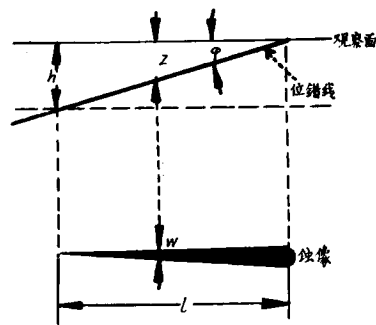


图 14

图 15 表示了应用多次浸蚀法 (相当于逐次增加透视深度) 揭露空间中位错线分布组态的一个实例。在图 15 (a) 中亚晶界 DE 旁边可以看到一系列彗尾形的蚀綫, 其尖端分别在 A, B, C 处; 继续浸蚀 50 秒后 [图 15 (b)], A 处的蚀綫已伸展到 A' , 和亚晶界相交, 而 B, C 处的蚀綫伸展到 B', C' 处; 再浸蚀 70 秒 [图 15 (c)], B', C' 处的蚀綫又向前伸展到 B'', C'' 处, 也和亚晶界相交。表明这三根位错綫都起源在亚晶界上。可以看出 AA' 这段蚀綫粗细比较均匀, 表示它和观察面的夹角很小 (接近于平行), 这也和下列的观察结果

相符合:随浸蚀时间增长,这段蚀线伸展得最快,首先和亚晶界相交。

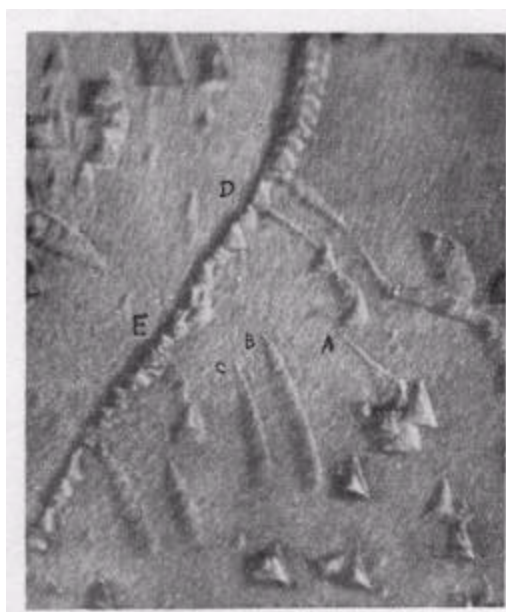


图 15 (a) 与观察面斜交的位错线的蚀象
浸蚀时间 140 秒, 透视深度 8.0 微米 $\times 1200$



图 15 (b) 继续浸蚀 50 秒后图(a)中蚀象的发展
浸蚀时间 190 秒, 透视深度 10.9 微米 $\times 1200$

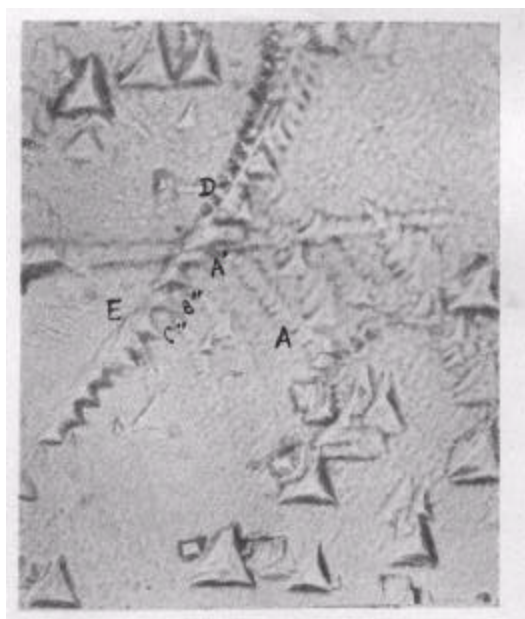


图 15 (c) 再继续浸蚀 1 分 10 秒后图(b)中蚀象之发展
浸蚀时间 260 秒, 透视深度 14.9 微米 $\times 1200$

3. 蚀线和蚀斑的对应关系

在图11中有些蚀线的粗端是终止在一个蚀斑上, 而有一些却没有蚀斑. 这个问题很值得注意, 因为这可能对理解蚀斑和蚀线间的对应关系提供一个重要线索. 我们可以看出, 从D到A一系列蚀线都终止在一列蚀斑上. 过了A以后, 蚀线逐渐伸长, 蚀斑渐趋模糊, 终于蚀斑完全消失, 蚀线成为中间细, 两端呈彗尾状. 从转变的迹象看来, 这种过渡是连续的. 我们对于这些蚀线图象提出如下的解释: 设想位错线的几何组态如图16所示的式样. 而在位错线露头处形成蚀斑的必要条件是 φ 超过某一临界值 φ_0 . 自D到A, $\varphi_2 > \varphi_0$, 而 $\varphi_1 < \varphi_0$, 所以一端有蚀斑, 另一端没有. 从左到右位错线的 φ_1 及 φ_2 都逐渐减小, 终至 φ_2 也小于 φ_0 , 这可以说明过了A以后,

蚀线末端的蚀斑为什么会消失. 从A到B, 蚀线上端缩短, 下端伸展, 相当于图16中的 φ_2 继续减小, 而 φ_1 转而增加, 在B处有位错反应的迹象 (我们已在另文中分析有关位错反应的迹象^[20]). 再向右, 蚀线中断了, 表示位错线的向下弯凹部分已经超过了透视深度

h , 而且蝕綫变为上端短、下端长, 表明在这些位錯綫上 φ_2 已小于 φ_1 . 在 C 的附近又可以看到一系列終止在蝕斑上的蝕綫, 这些蝕綫都比较短, 表明它們的 φ 角是比较大的.

以上的分析指出, 并不是每一根位錯綫在表面露头处都会形成蝕斑, 所必須滿足的附加条件是 φ 角超过临界值 φ_0 . φ_0 的数值和浸蝕条件有关, 根据图 11 中的迹象, 并由浸蝕速度来估計透視深度, 求出的 φ_0 約在 $15-24^\circ$ 之間. 至于一些并没有拖着蝕綫的蝕斑,

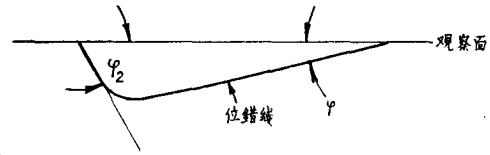


图 16

則可以理解为 φ 角更大的一些位錯綫所产生的, 它在观察面上的投影长度已在蝕斑的綫度以內.

如果从更全面的观点来分析观测結果, 我們可将蝕斑的形成看为位錯綫的蝕象的另一阶段, 即过度浸蝕所产生的蝕象失真的效应. 此时位錯綫蝕象的寬度并不普遍地按照 (2) 式所規定的綫性关系随時間而增长, 而是在一些浸蝕效应特别强的地点具有异常的浸蝕速度, 再加上晶体各向异性的效应, 就形成了和晶体取向有关的蝕斑. 位錯綫上受浸蝕時間最长的地点, 也就是最容易形成蝕斑的場所, 这可以說明为什么位錯綫在表面的露头处优先地形成蝕斑, 而要求 φ 角超过临界值則可能是和产生异常的浸蝕效应的条件有关的. 但产生异常的浸蝕效应的場所, 并不限于位錯綫在表面的露头处. 我們的观测結果也确証了在其他場所也可能形成蝕斑. 一个例子就是位錯网络的結点在一定的浸蝕条件下, 也可能发展为蝕斑. 在图 17 (a) 中所示的是一片和观察面斜交的位錯网络的蝕象. 在浸蝕比較輕微的区域 (如 A 的附近), 网络的图象就比較清晰; 而在中間区域 (如 BC 間), 网络的图象就模糊不清了, 而在結点处看到三角形的蝕斑的迹象. 在浸蝕过度的区域 (如 DE 間), 就只看到蝕斑排列成有規則的列陣. 延长浸蝕時間后 [图 17 (b)], 可以看出蝕綫网络向蝕斑列陣轉化的迹象. 除此之外, 一根連續的位錯綫在过度浸蝕的情况下, 也有发展为不連續的一系列蝕斑的迹象 [在图 15 (a) — (c) 中, 可以看出这种发展的趋向]. 这可能是位錯綫上所不均匀分布的杂质所引起的, 在杂质 (例如沉淀物) 所处的位置产生了异常的浸蝕效应.

最近有一些工作^[24,25], 将电子显微鏡薄膜透射法和浸蝕法配合起来, 在位錯綫和蝕斑的关系上所获得的結果是可以和我們的結果相参証的. 在 Ruff^[24] 获得的銅薄膜的电子显微鏡照片上, 可以看到小于临界角的位錯綫在露头处不产生蝕斑的事例 (見文献 [24] 中的图 6), 以及网络結点形成蝕斑的事例 (見文献 [24] 中的图 7). 但由于所用放大倍率太高, 这些事例都是单独出現的, 因而原作者并没有对于这些事例作出确切的解释. Damiano^[25] 在鋁中的工作也获得了位錯网络結点处形成蝕斑的証据.

上面所說的过渡浸蝕不一定单纯就浸蝕時間而言, 而在有些显示蝕斑的浸蝕条件下, 可能根本不出現蝕綫的阶段, 短時間的浸蝕也就会产生过度浸蝕的效应. 例如我們所采用的在 $\{100\}$ 面上显示蝕斑的浸蝕的条件就不能显示蝕綫. 即使在这种情形, 将蝕綫的阶段看为潛在的, 将蝕斑的形成看为位錯綫蝕象在过度浸蝕条件下的效应, 还是有利于对蝕斑图象的解释, 而有关金属晶体的蝕斑图象的某些疑难之点, 就可以迎刃而解了. 一个显著的例子就是类似于图 17 上半部所示的密集蝕斑所构成的六方列陣, 这常可在国外文

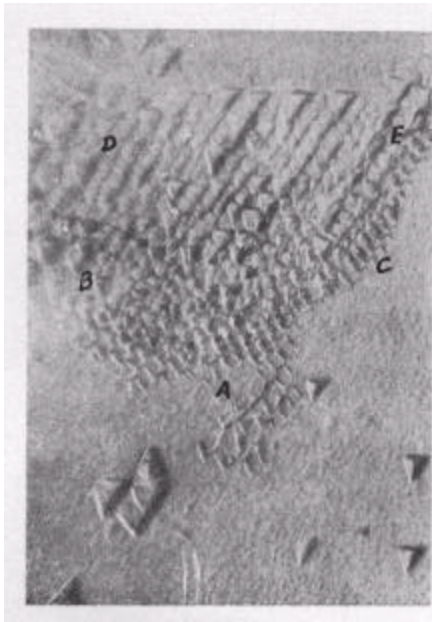


图 17(a) 网络结点的成坑 $\times 1200$
浸蚀时间 120 秒, 透视深度 6.9 微米

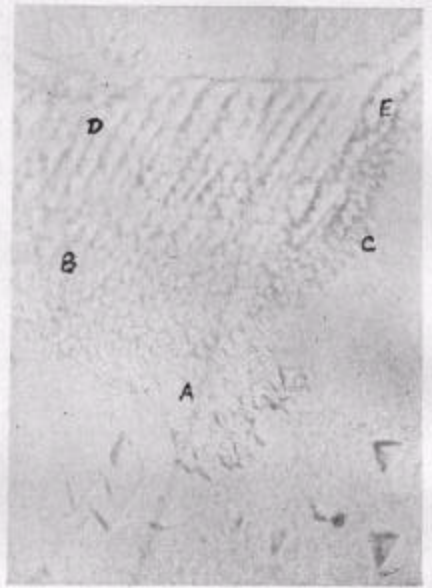


图 17(b) 继续浸蚀 20 秒后图(a)中之蚀象之发展 $\times 1200$
浸蚀时间 140 秒, 透视深度 8.0 微米

献^[26-28]中看到。Shoefield 与 Bacon 曾写专文^[28]研究了钛钼合金中观测到的蚀斑列阵。他们将这类图象解释为和观察面接近于正交的平行位错线的列阵(所谓 Taylor 列阵)的蚀痕。但这种解释并不能圆满地说明他们自己以及其他人所观测到的实验事实: 为什么有些列阵中蚀斑的大小没有什么差异, 而有些列阵中却有很显著的差异(例如文献[28]中的图 3 与图 5), 而在反复进行抛光和浸蚀后, 列阵图象产生侧移, 或完全消失(延续的深度不超过 30 微米)。在我们的实验室中所进行的钨晶体位错蚀斑的研究中, 也看到这类蚀斑列阵的迹象^[29], 但抛光掉一薄层后, 也就不再重现了。这些事例多半是在原生状态或经过退火的晶体中观察到的。设想象 Taylor 列阵这一类高能量的位错组态能够保留下来, 从理论的观点来看, 也是十分可疑的。根据我们在钼晶体中观测到的位错网络结点发展为蚀斑的现象, 对于这些有规则的蚀斑列阵可以提出如下的更合理的解释: 即认为这是一片位错网络在过度浸蚀条件下所产生的图象, 列阵中每个蚀斑对应于网络的结点, 列阵中蚀斑的大小不均匀可以理解为网络面和观察面斜交的效应。这个解释可以圆满地说明关于蚀斑列阵所有的观测结果。

借助于多次浸蚀法, 我们有可能探明蚀斑列阵与蚀线网络的空间图象。图 18 所表示的就是一个具体的例子。图 18(a) 为第一次浸蚀所获得的图象, 中间为一空白的区域, 周围有蚀线网络环绕, 更外围显示有蚀斑的列阵。我们设想这是一片处在凹面上位错网络的蚀象。在中间空白的区域中, 位错网的深度已经超过了透视深度。如果延长浸蚀时间, 中间的空白区域也应该有蚀线网络显示出来。图 18(a) — (f) 表示逐次延长浸蚀时间所获得的图象, 可以明显看出蚀线网络向中间空白区域伸展, 最后差不多全部填满(应该注意到图片的放大倍率是有差异的, 图中标志的 A, B, C, D, E 代表一些定点的位置), 证实了原始的设想。

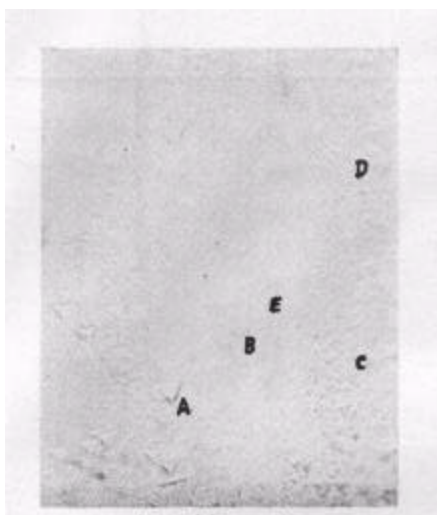


图 18 (a) $\times 600$
浸蝕時間 70 秒,透視深度 4.0 微米

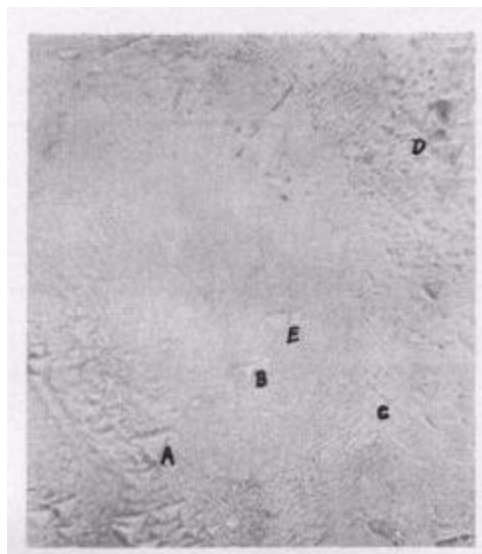


图 18 (b) $\times 800$
浸蝕時間 100 秒,透視深度 5.7 微米

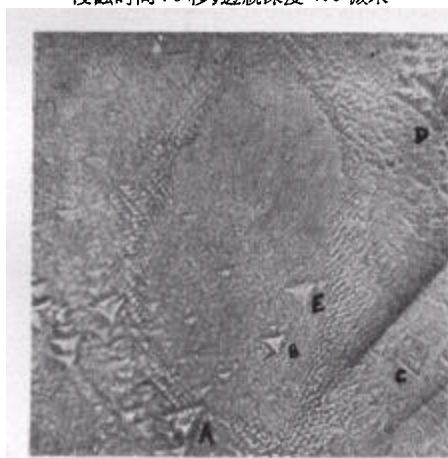


图 18 (c) $\times 800$
浸蝕時間 130 秒,透視深度 7.4 微米

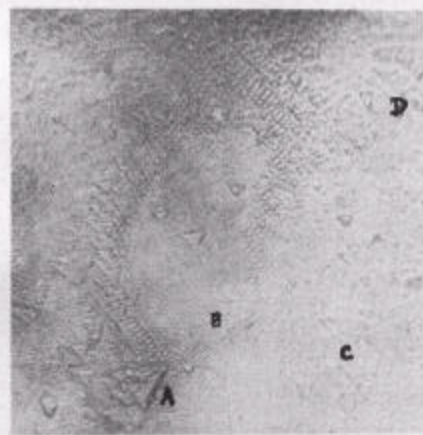


图 18 (d) $\times 800$
浸蝕時間 170 秒,透視深度 9.7 微米

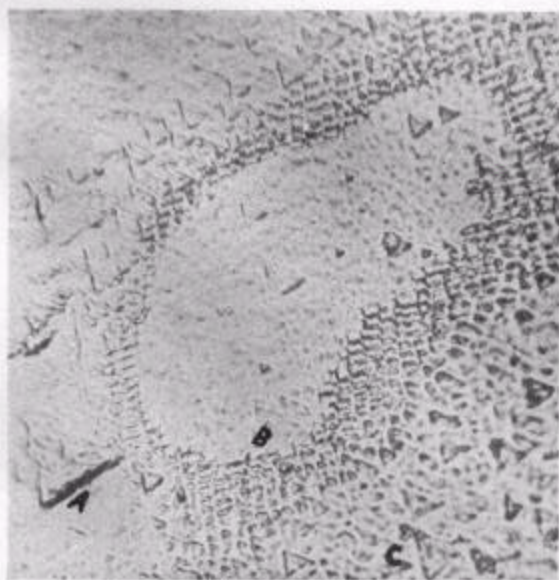


图 18 (e) $\times 1500$
浸蝕時間 170 秒,透視深度 9.7 微米

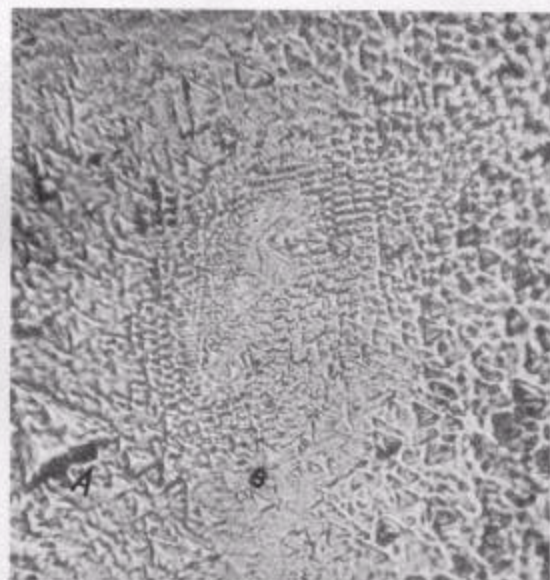


图 18 (f) $\times 1500$
浸蝕時間 230 秒,透視深度 13.1 微米

四、討 論

关于鉬晶体中蚀斑图象的一些基本实验结果(第三节 1 节)和过去晶体蚀斑研究的一些经典结果大体上是相似的,无需乎细加讨论。这里主要讨论的是有关位错线蚀象的一些问题。

我们首先要将这里观测到的蚀线图象和文献中记载的自熔态结晶出来的晶体中的胞状组织 (cell structure) 区分开来^[30-32]。主要的差异可以归结为以下几点:

1. 六方胞状组织一般只能在垂直晶体生长轴的观察面上被看到;在平行于生长轴的观察面上看到的是平行线所构成的沟槽 (corrugations)^[30-32]。而我们在同一观察面上(大多是接近于和生长轴平行)的不同地区分别观察到了平行的蚀线组和六方的蚀线网络。

2. 文献中所载胞状组织的图象都是布满整个样品表面的,而且出现于晶体中不同深度的截面。而这里所观察到的网络图象只出现在局部的地区。而且随了浸蚀时间的加长,网络的区域亦随之扩大(见图 13)。抛光掉几个微米的厚度,可以看到网络的侧移或完全消失。这不限于个别的事例,而是所有观察到的网络共有的特征。这些特征无法用胞状组织来解释;如果解释为斜交位错网络的蚀象却能圆满地说明所有的实验事实。而利用多次浸蚀法对于位错的空间组态探索的一些事例(图 15 及 18),进一步在实践中验证了这种解释的正确性。

3. 蚀线图象的许多细节,例如蚀线间的交互作用及网络的几何形状的分析,都符合于位错理论的预测^[20],这些事实无法应用胞状组织来解释。

通过以上的可以完全验证所观察到的蚀线图象是位错线的蚀象而不是胞状组织,同时也表明蚀象法是研究位错线在空间中排列分布组态的极其有效的工具。下面我们将其和其他显示位错线的实验方法作一对比:

就所显示的位错图象的尺寸而言,蚀象法最接近于缀饰法。因而毫不奇怪的,用缀饰法在透明晶体中所获得的许多结果,可以在我们的工作中找到对应之点(这方面的许多实验结果将另文^[20]报导)。但是蚀象法不象缀饰法只局限于透明的晶体,而且无需乎依赖对位错组态有影响的高温退火过程来缀饰位错,因而这种方法的应用面更广泛一些。就分辨本领而言,蚀象法也处于有利的地位,因为它还可以通过复型法利用电子显微镜观测来提高。

和 X 射线衍射法比较,蚀象法的分辨本领要高一个数量级,因而对于研究金属中的位错,蚀象法的效果要更好一些。

在我们工作中通用的放大倍率约在 800—1600 倍间,而电子显微镜衍射象一般在 10,000—100,000 之间。在尺度上差了 10—100 倍。虽则蚀象法的放大倍率还可以通过复型法来提高,但由于蚀象的“透视效应”限止了分辨本领,我们估计提高到 10,000 倍以上的可能性是不大的。所以在需要利用高分辨本领来研究的一些问题,例如多晶样品高度形变后的位错分布状况或牵涉到有关扩展位错的一些问题,蚀象法是无法和电子显微镜薄膜透射法比拟的。但是另一方面蚀象法也有其特有的优点:例如视野广,而且可以先利用低倍率的观测来进行搜索,这对于研究位错密度不十分高(10^8 厘米⁻² 以下)的晶体极为有利。从透视深度来看,蚀象法可以达到 1—15 微米间,约为 100 千伏的电子显微镜的数

十倍,而且可以利用多次浸蝕法来改变透視深度,对于探索位錯的空間分布組态很方便。

由于蝕象具有特殊的“透視”效应,图象的立体感非常突出,位錯綫在空間分布的軌迹几乎可以一目了然,这是其他显示位錯綫的方法所无法比拟的。但是这种“透視”效应也带来一些缺点:在图象中各处的分辨本领存在有差异,而且能够清晰地显示蝕象的限于和观察面夹角較小(通常小于 30°)的位錯綫。而过度浸蝕后所引起象的失真,例如网络結点向蝕斑的轉化、位錯露头处蝕斑的出現,都增加了解释蝕象的困难。

应用电子显微镜薄膜透射法观测位錯存在有一个受爭論的問題,就是薄膜試样中的观测結果是否能代表大块样品中的情况。最近的一些观测結果都表明样品制成薄膜过程中,位錯的排列組态以及位錯密度都受到一定程度的影响^[33,34]。在蝕象法中是直接在大块样品上进行观测的,因而不受这个問題牵累。但是由于观测的深度局限于表面层内,自由表面是否对位錯的排列組态有影响,这需要进一步来探明。

蝕斑与位錯綫在表面露头处有无一一对应关系存在,是应用蝕斑法研究位錯的最关键的問題。在第三节 1 中,我們叙述了采用浸蝕-抛光-再浸蝕的方法,获得了肯定这种对应关系的証据,另一方面,蝕斑亚晶界的分析結果也肯定了这种对应关系。但是在第三节 3 中,通过位錯綫和蝕斑对照的研究,又得出了否定这种严格对应关系的証据。前后的結果似乎是相互矛盾的,而且这个困难也不是鉬晶体所独有的。最近 Ruff 的工作^[24]表明,銅晶体的蝕斑也存在类似的情况。看来这个問題在位錯蝕斑研究中具有一定的普遍意义,值得我們来作进一步的分析和討論。

在文献中确定位錯綫和蝕斑間有一一对应关系的証据,大体上不外乎下列三类:第一类是定量地验证亚晶界位錯理論所确定的几何关系^[35,36]。可以保证,列成亚晶界形式的蝕斑和位錯綫間有严格的对应关系,但对于一般散乱分布的蝕斑,却并没有提供严格的保証。第二类的方法是細致比較同一区域的两张蝕斑图象。获得这两张图象可以采用不同的方法,例如对于沿解理面劈开的晶体的两对面进行浸蝕^[8],或是本文中所采用的浸蝕-抛光-再浸蝕的方法。这种比較可以証明散乱的蝕斑和位錯綫間有一一对应关系。但是应该注意,即使利用这种方法获得对应关系的証据后还需要作两点保留:一是可能有些位錯綫在两张图象中都没有被显示出来(例如和表面夹角小于临界角的一些位錯綫),因而没有被察觉;二是观测結果受到选区的影响。即使在某些区域获得了滿意的結果,并不能排除在其他一些区域(例如有接近于观察面的位錯网络的地区)中这种对应关系有遭受破坏的可能性。第三类的証据牵涉到蝕斑密度的測量,例如比較弯曲晶片的曲率半径和位錯密度的关系^[37]或流变应力与位錯密度的关系^[11]。这里得出的是平均值間的关系,而且往往容許較大幅度的偏差。即使是有一部分位錯綫没有被显示出来(例如夹角小于临界值的位錯綫),而另外多出一些蝕斑(例如网络結点处所形成的),对于平均的位錯密度影响可能并不大。

根据以上的分析,肯定和否定对应关系的証据,不一定是相互排斥的,可能并行不悖地同时存在。如果简单地全面肯定或否定位錯綫和蝕斑的一一对应关系,都不能反映事物的真相,因为这是一个应该辯証地来理解的問題。作为一个实际問題来看,上述的三类証据都对于应用蝕斑图象来研究位錯的有效性提供一定的保証。即使找出了一些破坏一一对应关系的事例^[25],也不能用来全盘否定蝕斑法的有效性,尽管絕對的对应关系并不存

在。在一般情形下，蚀斑对应于位错线还是问题的主要方面。但是如果浸蚀条件只容许显示蚀斑而不能显示蚀线，在这种情况下，对于蚀斑图象的解释就需要注意，因为可能有一些蚀斑是过度浸蚀效应所造成的假象（蚀斑列阵的例子是值得注意的），一不小心，就容易弄错。

总的看来，作为研究位错密度在 10^4 — 10^8 厘米⁻² 范围内的金属晶体中位错线空间组态的实验方法，蚀象法比现有的其他方法都要来得优越，显然这种方法是具有广阔的发展远景的。但是，已经在铝晶体中应用成功的方法是否能够推广到其他的金属晶体中去，尚需要作一番探索。根据现有资料来看，除了铝以外，硅铁晶体也能够显示蚀线^[13,14]，表明位错蚀线的显示还是有一定的普遍性的。而且有不少迹象表明显示蚀线是显示蚀斑的准备阶段，虽然在大多数的场合，这个准备阶段是潜在的，如何通过适当地改变浸蚀条件，使潜在的蚀线阶段能显示出来，将是今后工作的一个重要课题。

葛传珍、姚延秋、宋建业、潘绍民、张守军等同志参加了部分的实验工作，耿兆华同志协助了样品制备及照片印制的工作，谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Mitchell, J. W., Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, Lake Placid Symposium, Wiley (1957), 69.
- [2] Amelinckx, S., *ibid.*, p. 3.
- [3] Dash, W. G., *ibid.*, p. 57.
- [4] Hirsch, P. B., Horne, R. W., Whelan, M. J., *ibid.*, p. 92.
- [5] Whelan, M. J., Hirsch, P. B., Horne, R. W., Bollmann, W., *Proc. Roy. Soc.*, **A240** (1957), 240.
- [6] Carrington, W., Hale, K. F., McLean, D., *Proc. Roy. Soc.*, **A259** (1960), 203.
- [7] Newkirk, J. B., et al., Direct Observation of Imperfections in Crystals, Wiley (1961).
- [8] Gilman, J. J., Johnston, W. G., *Solid State Phys.*, **13** (1962), 148.
- [9] Stein, F., Low, J. R., *J. Appl. Phys.*, **3** (1960), 489.
- [10] Young, F. W., *J. Appl. Phys.*, **32** (1961), 1815.
- [11] Livingston, J. D., *Acta Met.*, **10** (1962), 229.
- [12] Wilsdorf, H., Kuhlmann-Wilsdorf, D., Defects of Crystalline Solids, Bristol Conference Report, p. 175, Phys. Soc., 1955.
- [13] Low, L. R., Guard, R. W., *Acta Met.*, **7** (1959), 171.
- [14] Hannibal, W. D., *Z. Naturforsch.*, **16a** (1961), 1397.
- [15] Демкин, Ю. И., *ФММ*, **14** (1962), 910.
- [16] 馮端、閔乃本、李齐、林天南，物理学报，**19** (1963)，165.
- [17] 馮端、閔乃本、李齐，物理学报，**19** (1963)，475.
- [18] 閔乃本、范崇祿、李齐、徐有尚、馮端，物理学报，**19** (1963)，160.
- [19] Herbst, E. M., Schulze, D., Wadwitz, H., *Phys. Status Solid*, **3** (1963), K151.
- [20] 馮端、李齐、閔乃本、潘紹民，鋁晶体中亚晶界的位错结构的研究，1963年中国物理学会年会論文。
- [21] 姚延秋，南京大学毕业論文 (1963)。
- [22] Bontinck, W., Amelinckx, S., *Phil. Mag.*, **2** (1957), 94.
- [23] Thomas, G., Whelan, M. J., *Phil. Mag.*, **4** (1959), 511.
- [24] Ruff, A. W., *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), 3392.
- [25] Damiano, V. V., 5th International Congress for Electron Microscopy, vol. 1, B6.
- [26] Allen, N. P., Fracture, Swampscott Symposium, Wiley (1959), 123.
- [27] Coleman, R. V., Growth and Perfection of Crystals, Coopertown Symposium, Wiley (1958), 239.
- [28] Shoefield, T. H., Bacon, A. E., *Acta Met.*, **7** (1959), 403.
- [29] 閔乃本、吉光民、馮端，鎢晶体中位错蚀斑的研究，1963年中国物理学会年会論文。
- [30] Hirsch, P. B., *Progr. Met. Phys.*, **6** (1956), 270.
- [31] Elbaum, C., *Progr. Met. Phys.*, **8** (1959), 203.

- [32] Hurle, D. T. J., *Progr. Mat. Sci.*, **10** (1962).
- [33] Ham, R. K., *Phil. Mag.*, **7** (1962), 1177.
- [34] Veldes, U., Hirsch, P. B., *Phil. Mag.*, **8** (1963), 237.
- [35] Vogel, F. L., Pfann, W. G., Corey, H. E., Thomas, E. E., *Phys. Rev.*, **90** (1953), 489.
- [36] Amelinckx, S., *Acta Met.*, **2** (1954), 848.
- [37] Vogel, F. L., *Trans. AIME*, **206** (1956), 947.

A STUDY OF ETCH-FIGURES OF DISLOCATION LINES IN MOLYBDENUM CRYSTALS

FONG DUAN, MING NAY-BEN, LI CHI
(Department of Physics, Nanking University)

ABSTRACT

Experimental results about dislocation etch-pits on $\{100\}$, $\{111\}$, and $\{110\}$ surfaces of electron beam floating zone-melted molybdenum single crystals are described. Electrolytic etching reagents used in this work are mixtures of methyl alcohol, sulphuric acid, and chloric acid. Besides, etch-lines arranged in parallel sets and hexagonal networks are observed on $\{111\}$ and $\{110\}$ surfaces, these are interpreted as etch-figures of dislocation lines.

An empirical rule for the interpretation of etch-figures of dislocation lines is deduced from observations. Observed etch-figures are projections on observation plane of dislocation lines in the etched layer, its widths depend on the distance between dislocation line-elements and original surface, so that an exaggerated perspective effect is obtained. Hence the arrangements of dislocation lines in space may be deduced directly from observed etch-figures. By means of multiple etching technique, some examples of dislocation arrangements in space are presented.

Correspondance between etch-pits and sites of dislocation lines intersecting original surface has been studied. In general, such correspondance is observed by means of an etching-polishing-reetching technique. However, experimental results show that such correspondance may be violated in some cases. For instance, when the angle between a dislocation line and observation plane is less than a critical value (15° — 24°), no etch-pit is observed. On the other hand, nodes of dislocation networks after prolonged etching, may be revealed as arrays of etch-pits. The significances of these results on the interpretation of etch-pits figures are discussed.

The etch-figure method has been compared with other methods of direct observation of dislocation lines, its merits and demerits are discussed, and it is concluded that the etch-figure methods is superior to all other existing methods in the study of dislocations in metal crystals when the dislocation density is within the range from 10^4 to 10^8 cm^{-2} .