

聚变材料钨辐照后退火形成的位错环特性及 inside-outside 衬度分析*

徐驰^{1)2)3)4)†} 万发荣³⁾

1) (北京师范大学核科学与技术学院, 射线束技术教育部重点实验室, 北京 100875)

2) (北京市科学技术研究院, 辐射技术研究所, 北京 100875)

3) (北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100086)

4) (国防科技工业核材料技术创新中心, 北京 102413)

(2022 年 11 月 5 日收到; 2022 年 12 月 15 日收到修改稿)

对纯钨透射电镜薄膜样品在 400 °C 进行了 58 keV、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (约 0.1 dpa) 的氩离子辐照, 辐照后进行了 900 °C/1 h 的退火处理. 离子辐照产生了平均尺寸为 $(11.10 \pm 5.41) \text{ nm}$, 体密度约为 $2.40 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 的细小位错环组织, 未观察到明显的空洞组织. 辐照后退火造成了位错环尺寸的长大和体密度的下降, 分别为 $(18.25 \pm 16.92) \text{ nm}$ 和 $1.19 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$. 通过透射电镜的衍射衬度分析, 判断辐照后退火样品中的位错环主要为 $a/2\langle 111 \rangle$ 类型位错环. 通过“一步法” inside-outside 衬度分析判断位错环为间隙型位错环. 辐照后退火还造成了较大位错环之间接触融合, 形成不规则形状的大型位错环. 此外, 退火后样品中还观察到了尺寸为 1—2 nm 的细小空洞组织.

关键词: 钨, 离子辐照, 位错环, inside-outside 衬度

PACS: 68.37.Lp, 61.72.Ff

DOI: 10.7498/aps.72.20222124

1 引言

国际热核聚变组织 (ITER) 已经确定 ITER 将使用全钨的第一壁材料^[1,2]. 未来, 钨作为第一壁以及偏滤器材料将越来越多使用在已建成或者新建的核聚变托卡马克试验反应堆中^[3]. 而第一壁等面向等离子体部件需要承受高能量和高剂量的中子辐照, 研究钨中的辐照损伤机理对于理解其在辐照环境下的服役状况变得至关重要.

目前关于钨的辐照损伤已经有了较为广泛和深入的研究^[4-9]. 钨金属作为一种体心立方材料, 辐照产生的位错环主要为以 $1/2\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 为柏氏矢量^[4]. 其中 $1/2\langle 111 \rangle$ 型位错环经常在各辐照条件

下观测到^[4,6], 而 $\langle 100 \rangle$ 位错环则在高温辐照下产生^[10,11]. 辐照后退火会导致辐照缺陷发生回复, 对于理解辐照缺陷受热因素驱动的动态行为具有重要意义. 而目前关于钨中辐照缺陷的等温时效分析仍然较少^[12,13], 尤其是针对时效后可能出现的空位型位错环 (如铁素体中观察得到), 需要进一步分析和探索.

使用透射电子显微镜 (TEM) 衍射衬度分析可以对辐照后材料中的位错环的间隙-空位性质进行细致研究. 使用 TEM 鉴定位错环为间隙型或空位型的常用方法有两种: 一种是使用超高压电镜观察位错环在电子辐照下的演化特征, 间隙型位错环会吸收可移动的间隙原子而长大, 而空位型位错环则因吸收间隙原子缩小^[14-17]; 另外一种是利用位错

* 国家自然科学基金 (批准号: 1210050304) 和国防科技工业核材料技术创新中心 (批准号: ICNM-2022-YZ-02) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xuchi@bnu.edu.cn

环的衍射衬度相对于真实位错环晶格位置的关系获得的 inside-outside 衬度方法进行判断^[18–21]. 前者要求有超高压透射电子显微镜进行原位电子辐照观察, 后者则要求位错环有相对较大尺寸以便于 inside-outside 衬度观察. 此外, 辐照初期产生的细小位错环也可以通过黑白衬度法鉴别其间隙型或空位型特性^[20].

本文工作的主要内容是对离子辐照以及退火后钨金属中的位错环形貌、大小、数密度以及柏氏矢量等特征进行表征分析, 尤其使用 inside-outside 衬度方法对位错环特性进行分析. 关注的重点是等温时效对离子辐照后的钨金属中位错环等辐照缺陷形态的改变, 以及空位型位错环的产生与否, 以形成对离子辐照钨在等温时效过程中动态回复机制的初步理解.

2 实验方法

2.1 钨透射样品制备

实验材料为粉末冶金制备的纯钨金属, 密度 >99.95%. 实验前, 对钨金属进行 1000 °C 高温退火 1 h. 之后对样品进行线切割成 0.5 mm 厚薄片, 对薄片进行机械打磨至最终厚度约 0.1 mm. 使用透射电镜制样专用冲样机进行冲样, 将薄片冲成直径 3 mm 标准透射样品. 之后使用 2000#砂纸对 3 mm 圆片双面进行打磨, 并使用无水酒精进行冲洗, 晾干备用.

为获得具有电子束透明薄区的样品, 对 3 mm 直径薄片进行电解抛光减薄处理. 所使用的电解液为质量分数 1% 的 NaOH 水溶液. 使用 Struers Tenupol-5 型双喷电解抛光机进行电解抛光. 使用抛光电压为 16–18 V, 抛光温度为 0–5 °C.

2.2 辐照与退火实验

对所制备的钨金属标准透射样品进行离子辐照实验. 离子辐照实验使用北京师范大学 BNU-400 高通量离子注入机进行. 实验温度为 400 °C, 辐照离子为氘离子 (D^+), 能量为 58 keV, 辐照剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

离子辐照之后钨金属中的缺陷多为微小黑点状位错环缺陷, 难以进行详细的位错环结构分析. 因此对 D^+ 辐照后的钨金属样品进行了高温退火实验, 方法为将辐照后的 TEM 样品在真空环境下

封入石英管进行退火, 退火温度为 900 °C, 时间 1 h.

使用 SRIM 2013 软件模拟了 58 keV D^+ 辐照在钨金属中产生的移位缺陷和注入离子分布, 如图 1 所示. 模拟使用基于 Kinchin-Pease(K-P) 模型快速计算模式. 由图可知, 钨金属的辐照损伤峰值深度约为 200 nm, 而所注入的 D^+ 分布峰值深度约 300 nm. 对于透射电镜表征的常用样品厚度 (50–100 nm), 58 keV, $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的 D^+ 辐照所产生的辐照损伤剂量约为 0.1 dpa.

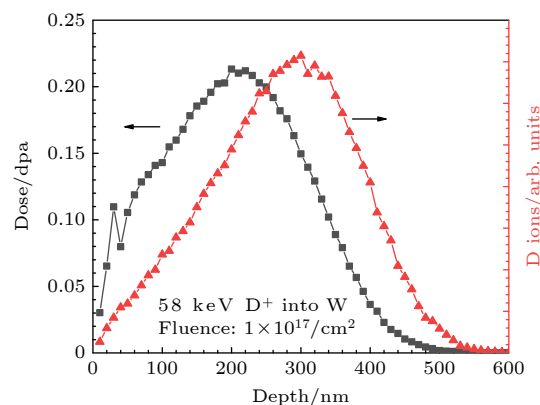


图 1 SRIM 2013 软件模拟 58 keV, $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ D^+ 辐照纯钨金属中的辐照剂量 (单位: dpa) 以及注入 D^+ 随深度分布图. SRIM 计算使用 K-P 模式, D 原子量为 2.014 amu, W 的移位阈能为 90 eV^[22]

Fig. 1. The irradiation dose and D^+ depth distributions for 58 keV, $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ D^+ irradiation of pure tungsten as calculated by SRIM 2013 software. The calculation is performed in the K-P quick calculation mode, with the atomic weight of D set as 2.014 amu and the displacement threshold energy for W set as 90 eV^[22].

2.3 TEM 表征细节

透射电镜表征使用 JEOL 2100 型号的透射电镜, 工作电压为 200 kV. 实验选取了体心立方钨晶体的主要晶带轴 [001], [111], [110] 并选取多个衍射矢量进行表征. 其中, 在确定衍射点的 g 矢量时, 参照了标准菊池图中的标记^[21]. 同时确保在不同晶带轴之间转换时, 相同菊池线上的衍射矢量的连贯性和一致性.

3 实验结果

3.1 离子辐照后微观形貌观察

如图 2 所示, 400 °C, $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的 D^+ 辐照后, 钨基体内部观察的缺陷主要为黑点状小型位错环缺陷, 未观察到明显的空洞组织. 在经历 900 °C/1 h

退火之后, 位错环尺寸发生明显长大, 如图 2(c) 所示. 从图 2(c) 中可以看到, 部分较大位错环由于生长发生位错线重叠以及发生位错反应, 从而形成了拉长的不规则位错环. 此外可以看到, 拉长的位错环长轴方向大致与 $g(\bar{1}\bar{1}0)$ 矢量平行, 由此推测, 位错环生长方向可能与该衍射矢量方向平行.

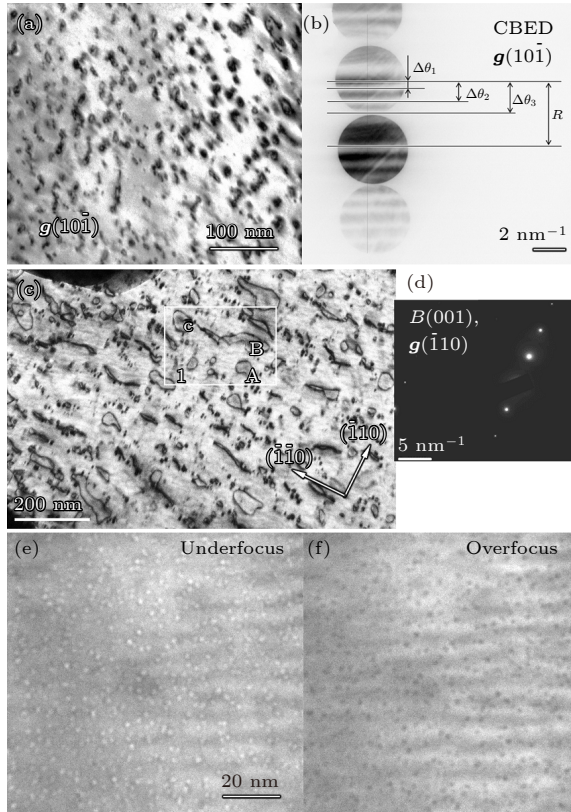


图 2 (a) 400 °C D⁺辐照后钨中某一区域的辐照缺陷的明场像观; (b) 该区域的 $g(10\bar{1})$ 双束衍射条件下的 CBED 图 (为便于观察将衬度反转), 用于计算图 (a) 中区域的样品厚度; (c) 离子辐照后 900 °C/1 h 退火后的位错环明场像观察; (d) 明场像的衍射条件图, $g = (\bar{1}\bar{1}0)$; (e), (f) 欠焦和过焦条件下, 离子辐照退火后在样品薄区观察到的空洞缺陷 Fig. 2. (a) TEM bright-field (BF) imaging of an area in the 400 °C D⁺ irradiated sample; (b) a CBED pattern obtained under $g(10\bar{1})$ vector (contrast inverted for observation convenience), which is used for calculation of the specimen thickness of the area in Figure (a); (c) BF imaging of the dislocation loops in the irradiated and 900 °C/1 h annealed specimen; (d) diffraction pattern showing the diffraction condition of Figure (c), $g = (\bar{1}\bar{1}0)$; (e), (f) void structures observed in the irradiated and annealed specimen in under-focus and overfocus conditions, respectively.

为了更直观地看出辐照后退火对位错环尺寸变化产生的影响, 将离子辐照以及离子辐照后退火形成的位错环尺寸分布进行了直方图绘图, 如图 3 所示, 分别统计了图 2(a) 和图 2(c) 中的位错环尺寸

分布. 从图 2(a) 和图 2(c) 中可以清楚看到, 辐照后退火造成小尺寸位错环比例减少, 大尺寸位错环比例增加, 整体位错环尺寸明显发生长大. 从统计数字看, 辐照后位错环平均尺寸为 (11.10 ± 5.41) nm, 而辐照+退火后位错环平均尺寸为 (18.25 ± 16.92) nm. 此外, 辐照后退火在钨金属内形成了尺寸为 1—2 nm 大小的空洞, 如图 2(e) 和图 2(f) 中的欠焦图片所展示. 为了精确地计算辐照后位错环密度的大小, 使用会聚束衍射 (CBED) 方法对图 2(a) 区域的薄区厚度进行了测量, CBED 图如图 2(b) 所示. 所测得的试样厚度为 122.5 nm [19,23], 该区域的位错环面密度约为 $1.47 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$, 故位错环体密度约为 $1.20 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$. 用同样的方法测得, 辐照后退火样品中的位错环体密度约为 $5.97 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$. 由此可见, 辐照后退火导致位错环密度大幅下降. 需要注意的是, 以上所得位错环体密度数值是使用 $g(10\bar{1})$ 或 $g(\bar{1}01)$ 观察矢量测得, 在两种情况下 $a/2\langle 111 \rangle$ 位错的四个变体 ($\pm[1\bar{1}1]$, $\pm[\bar{1}11]$, $\pm[11\bar{1}]$, $\pm[111]$) 中有两个均会发生消衬而未显现, 所以, 如果位错环主要由 $a/2\langle 111 \rangle$ 位错环组成, 真实位错环密度需要乘以 2. 此外, 样品厚度测量以及位错环重叠现象等因素可能会导致位错环统计数量的误差.

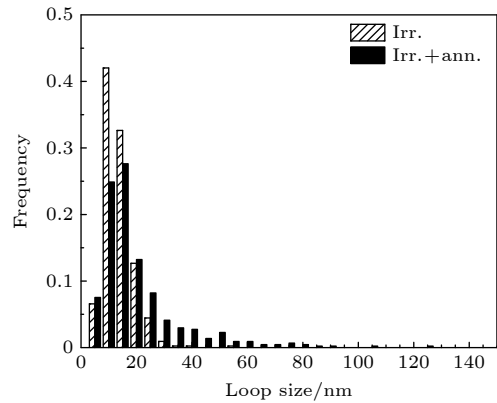


图 3 纯钨金属 400 °C, 58 keV D⁺ 辐照 (Irr.) 以及辐照后 900 °C/1 h 退火 (Irr.+ann.) 后位错环尺寸分布直方图 Fig. 3. Histograms showing the loop size distributions in the 400 °C, 58 keV D⁺ irradiated (Irr.) and the irradiated and 900 °C/1 h annealed (Irr.+ann.) samples, respectively.

3.2 辐照后退火形成的位错环柏氏矢量确定

为了确定辐照后退火形成的位错环的柏氏矢量 (b), 对该透射样品进行了试样倾转实验. 分别选择了 $[01\bar{1}]$ 晶带轴的 $g(21\bar{1})$, $[\bar{1}11]$ 晶带轴的 $g(\bar{1}\bar{1}0)$, $g(0\bar{1}1)$, $g(101)$ 和 $[001]$ 晶带轴的 $g(110)$, $g(0\bar{2}0)$ 进行

同一视场下的明场像观察, 如图 4 所示. 从图 4 中可以看到, 随着衍射条件的变化, 位错发生了不同情况的衬度消失 (消衬) 现象. 从中选择了三个典型的位错环 Loop A, B, C, 并对其显衬和消衬的情况进行追踪, 结果如表 1 所列. 根据衍射衬度理论^[19], 位错衬度与 $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{b})s_g$ 值有关 (s_g 为偏移矢量模值), 消衬条件为 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$. 因此, 针对每个位错环, 选择使其消衬的两个 \mathbf{g} 矢量叉积即得到位错环柏氏矢量的平行矢量, 结果如下:

$$\text{LoopA} : g_1(\bar{1}\bar{1}0) \times g_2(0\bar{1}1) \rightarrow b_A = \pm \frac{1}{2}[\bar{1}11], \quad (1)$$

$$\text{LoopB} : g_1(21\bar{1}) \times g_2(110) \rightarrow b_B = \pm \frac{1}{2}[\bar{1}1\bar{1}], \quad (2)$$

$$\text{LoopC} : g_1(0\bar{1}1) \times g_2(101) \rightarrow b_C = \pm \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}1]. \quad (3)$$

从该结果可知, A, B, C 位错环柏氏矢量均为

$a/2\langle 111 \rangle$. 需要注意的是, 此处判定的是柏氏矢量的平行矢量, 其中 “+/-” 符号需要依赖 inside-outside 衬度确定, 将在下一节中描述.

为了进一步确定是否存在 $\langle 100 \rangle$ 系位错环, 利用 $\langle 100 \rangle$ 位错环的特点, 其在 $\pm(200)$ 和 $\pm(020)$ 两个 \mathbf{g} 矢量下至少会发生一次消衬, 而 $1/2\langle 111 \rangle$ 位错环则始终显衬. 因此选取了 $[001]$ 晶带轴的 $\pm(200)$ 和 $\pm(020)$ \mathbf{g} 矢量进行明场像观察, 如图 5 所示 (图中展示了 $\pm \mathbf{g}$ 之一). 选取了 18 个典型的位错环并在图中进行了标记 (所标记位错环为数字左侧的位错环), 对其显衬情况进行了统计, 结果显示, #1—#18 位错环在 $\mathbf{g} = \pm(200)$ 和 $\mathbf{g} = \pm(020)$ 的衍射条件下均显示了较为明显位错环衬度. 该结果证明, 在该视场下所观察到的位错环为 $1/2\langle 111 \rangle$ 型位错环, 未发现 $\langle 100 \rangle$ 型位错环.

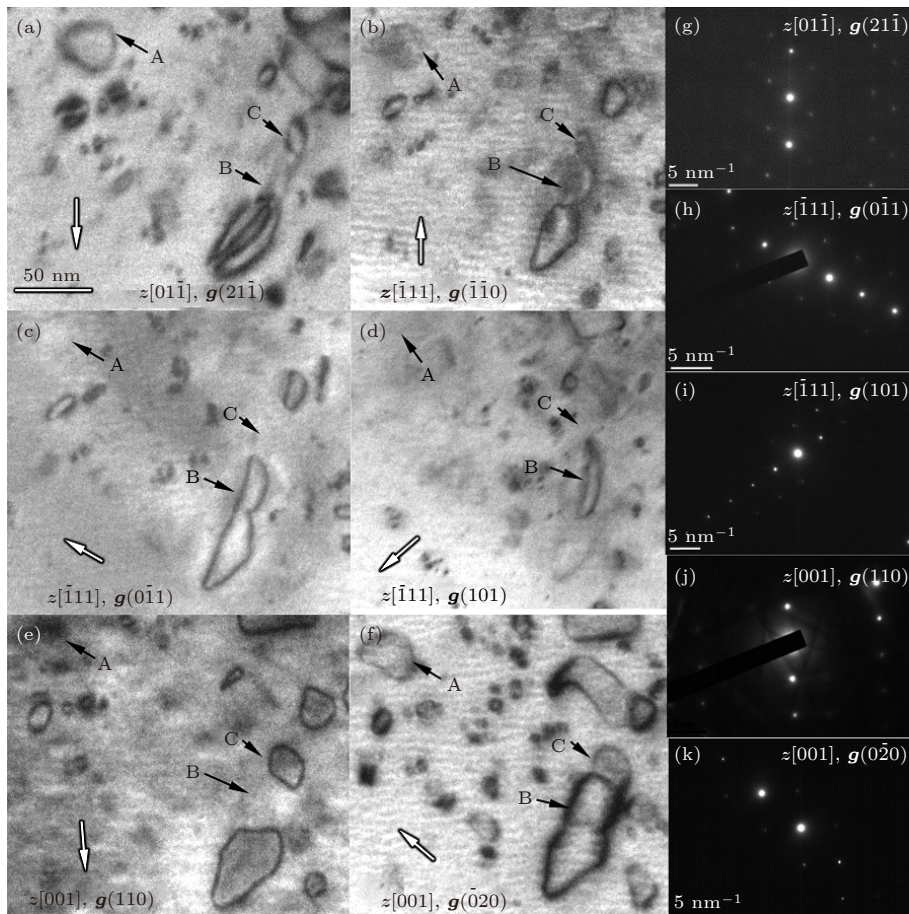


图 4 (a)–(f) 纯钨试样经 400 °C、58 keV、 $10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ D}^+$ 注入后 900 °C 退火 1 h 得到的位错环结构在不同 \mathbf{g} 矢量明场观察结果; (g)–(k) 各明场像衍射条件的对应衍射图案

Fig. 4. (a)–(f) BF characterizations of the dislocation loops under different diffraction conditions in the 400 °C, 58 keV, $10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ D}^+$ irradiated and 900 °C/1 h annealed tungsten sample; (g)–(k) diffraction patterns showing the corresponding diffraction conditions for the BF images.

表 1 图 4 中的位错环显衬消衬情况总结. “√”表示位错环未消衬, “×”表示位错环消衬

Table 1. The contrast visibility conditions for the dislocation loops observed in Fig. 4. ‘√’ means the loop is visible and ‘×’ means the loop show contrast extinction.

	$z = [01\bar{1}]$		$z = [\bar{1}11]$		$z = [001]$	
	$g(21\bar{1})$	$g(\bar{1}\bar{1}0)$	$g(0\bar{1}1)$	$g(101)$	$g(110)$	$g(0\bar{2}0)$
Loop A	√	×	×	×	×	√
Loop B	×	√	√	√	×	√
Loop C	√	√	×	×	√	√

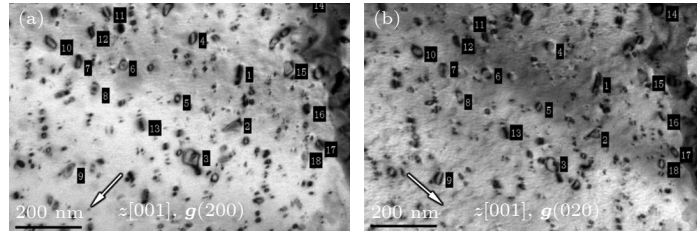


图 5 纯钨试样经过离子辐照并退火后的位错环形貌, 分别在 [001] 晶带轴的 (a) $g(200)$ 和 (b) $g(020)$ 衍射条件下进行明场像观察. 图中用数字标记了 18 个典型位错环

Fig. 5. Morphology of dislocation loops in the irradiated and annealed tungsten sample observed in BF images taken under (a) $g(200)$ and (b) $g(020)$ vectors of the [001] zone axis, respectively. A total of 18 typical loops are marked with numbers correspondingly.

3.3 Inside-outside 衬度法判定位错环属性

根据 inside-outside 衬度的规则, 采用标准的 finish-start/right-hand (FS-RH) 法定义的位错柏氏矢量 (\mathbf{b}), 根据 Jenkins & Kirk^[20] 的描述, 如果定义位错环法向 \mathbf{n} 向上 (位错环法向与位错线走向呈右手螺旋规则), 则有如下结论:

- 1) 当 $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{b})s_g > 0$ 时, 位错环显示 outside 衬度;
- 2) 当 $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{b})s_g < 0$ 时, 位错环显示 inside 衬度.

此时, 根据柏氏矢量与位错环法向的关系, 可以判定位错环是间隙型位错环还是空位型位错环, 即:

- 1) $\mathbf{b} \cdot \mathbf{n} > 0$, 或 $\mathbf{b} \cdot \mathbf{B} < 0$, 为间隙型位错环;
- 2) $\mathbf{b} \cdot \mathbf{n} < 0$, 或 $\mathbf{b} \cdot \mathbf{B} > 0$, 为空位型位错环.

这里的 \mathbf{B} 为电子束方向, 一般为向下的方向 (与 \mathbf{n} 相反).

针对图 2(c) 中白色方框内的区域进行了不同衍射条件下相同视场的明场像观察, 如图 6 所示. 分别选择了 [001] 晶带轴中的 $\pm(1\bar{1}0)$, $\pm(200)$, $\pm(020)$, $\pm(110)$, [111] 晶带轴的 $\pm(1\bar{2}1)$, $\pm(2\bar{1}1)$, $\pm(0\bar{1}1)$, $\pm(11\bar{2})$ 以及 [011] 晶带轴的 $\pm(21\bar{1})$ \mathbf{g} 矢量, 进行了 inside-outside 衬度观察. 在倾转每个 \mathbf{g} 矢量时确保 $s_g > 0$ ^[19], 并且在确定每个 \mathbf{g} 矢量指数时依据菊池图的关系确保同一 \mathbf{g} 矢量在不同带轴之间的连贯性. 对图 6 中的三个位错环的 inside-outside 衬度情况总结如表 2 所列. 从表 2 可以看

出, 三个位错环的消衬情况以及 inside-outside 衬度情况基本相同, 可以判断为同一类型位错环.

通过 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ 消衬判据不难得到 $\mathbf{b} = \pm 1/2[1\bar{1}\bar{1}]$ (应为 $\pm \mathbf{a}/2[1\bar{1}\bar{1}]$, 简化为 $\pm 1/2[1\bar{1}\bar{1}]$), 选择 inside-outside 衬度最明显的 $\mathbf{g} = (2\bar{1}\bar{1})$ -Inside 和 $\mathbf{g} = (\bar{2}11)$ -Outside. 根据上述结论, $\mathbf{g}(2\bar{1}\bar{1}) \cdot \mathbf{b} < 0$, 故 $\mathbf{b} = -1/2[1\bar{1}\bar{1}]$. 将 \mathbf{b} 矢量与表 2 中的三个 \mathbf{B} 矢量 (电子束方向) 进行点积, 结果分别为 $-1/2$, $-1/2$ 和 -1 , 即 $\mathbf{b} \cdot \mathbf{B} < 0$, 故位错环为间隙型位错环. 注意这里简化认为位错环为刃型位错环, 即 \mathbf{b} 矢量与位错环惯习面垂直. 关于方法的一些细节见讨论部分.

4 讨论部分

4.1 钨中位错环类型及其对辐照损伤行为的影响

体心立方 (bcc) 金属常见的位错环类型有 $\mathbf{a}/2 \langle 111 \rangle$, $\mathbf{a}/2 \langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 位错环^[14,24]. 其中 $\mathbf{a}/2 \langle 110 \rangle$ 位错环因为具有层错在层错能较高的 bcc 材料中比较少见. 最容易出现的位错环是柏氏矢量沿着 $\mathbf{a}/2 \langle 111 \rangle$ 的位错环^[25-28], 这在钨、钼和钒合金材料的辐照损伤的观察中已经大量发现^[4,13,29,30]. $\langle 100 \rangle$ 型的位错环的观测也有报道^[6,18,31], 但是其存在比例以及观测频率均低于前者. 位错环对点缺陷吸收

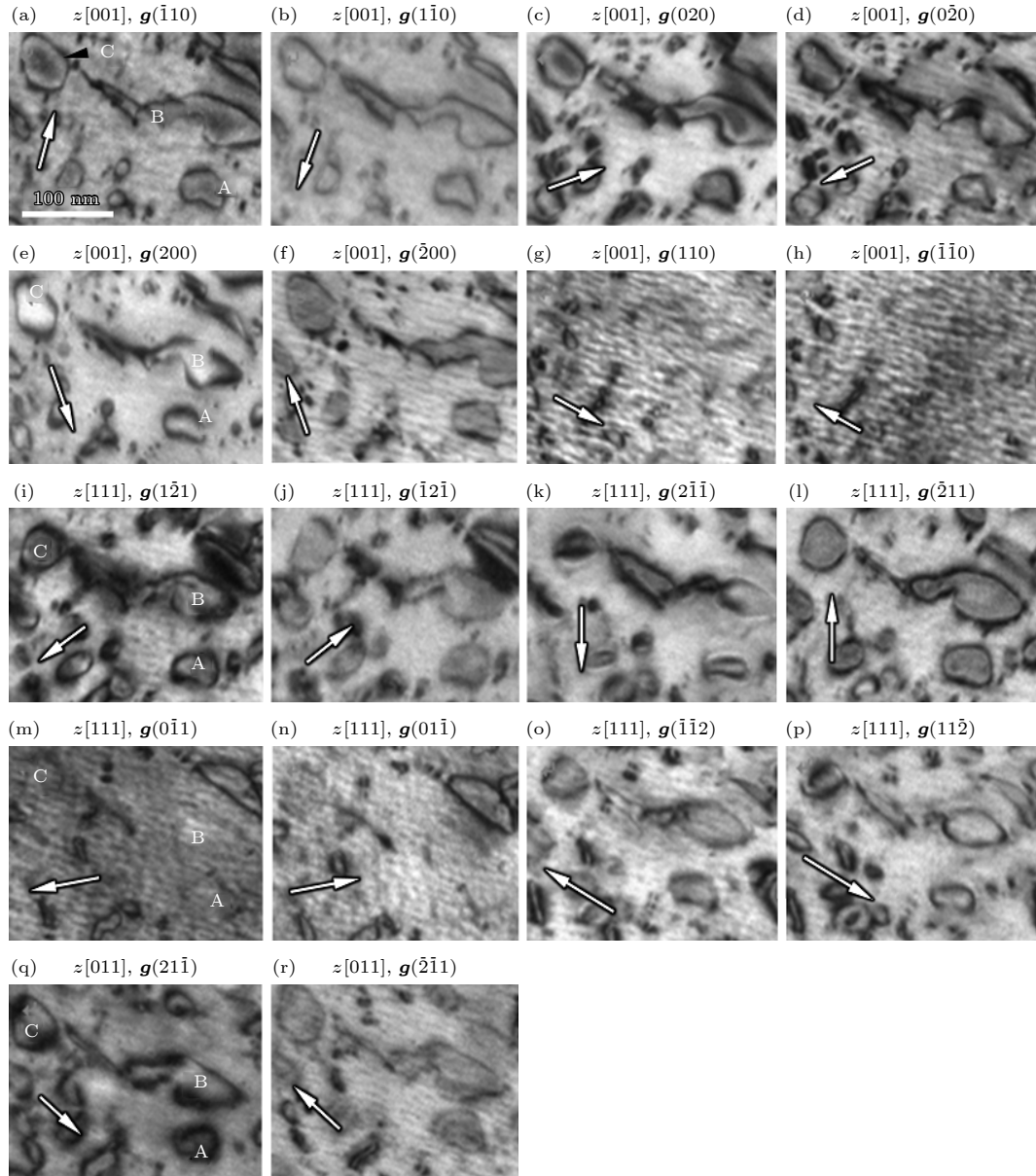


图 6 离子辐照后退火的纯钨试样中同一视场在不同衍射矢量下的明场像观察. 选择 [001], [111] 和 [011] 三个晶带轴下的多个 $\pm g$ 矢量, 并确保各 g 矢量的偏移矢量 $s_g > 0$. 选择了三个位错环 A, B, C 并对其在不同衍射条件下的 inside-outside 衬度进行统计
Fig. 6. BF images showing the dislocation loops in the same area of the irradiated and annealed tungsten sample. Multiple $\pm g$ vectors are selected in the [001], [111] and [011] zone axis, and the deviation vector s_g is set to $s_g > 0$ for these imaging conditions. Three typical loops (A, B, C) are tracked with respect to their inside-outside contrasts under different imaging conditions.

表 2 图 6 中标号的位错环 (A, B, C) 在各个衍射矢量下的 inside-outside 衬度情况. I-inside 衬度; O-outside 衬度; \times -消衬; \surd -不消衬, 但 inside-outside 衬度不明显

Table 2. The inside-outside contrasts of the selected loops (A, B, C) in Fig. 6. Meanings of the different signs: I-inside contrast; O-outside contrast; \times -contrast extinction; \surd -visible, but with uncertain inside-outside contrasts.

z, g	$z = [001], B = [00\bar{1}]$								$z = [111], B = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$								$z = [011], B = [0\bar{1}\bar{1}]$	
	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}10$	020	0 $\bar{2}0$	200	$\bar{2}00$	110	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{2}\bar{1}$	$\bar{1}2\bar{1}$	$2\bar{1}\bar{1}$	$\bar{2}1\bar{1}$	0 $\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}1\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}2$	112	$2\bar{1}\bar{1}$	$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$
Loop A	\surd	\surd	\surd	\surd	I	O	\times	\times	I	O	I	O	\times	\times	O	I	I	O
Loop B	I	O	\surd	\surd	I	O	\times	\times	I	O	I	O	\times	\times	O	I	I	O
Loop C	I	O	O	I	I	O	\times	\times	I	O	I	O	\times	\times	O	I	I	O

的偏压 ($s = (Z_i - Z_v)/Z_i$ [14]) 为正, 即对间隙原子吸收的比例大于对空位的吸收, 会导致材料中的空位的富集而形成空洞 [24]. 空洞是一个中性的点缺陷陷阱, 而位错环是一个有正偏压 s 的陷阱, 且 s 的大小与柏氏矢量 $|b|$ 大小有关. 对 $\langle 100 \rangle$ 和 $1/2 \langle 111 \rangle$ 位错环来说, 前者的偏压更大, 而 $1/2 \langle 111 \rangle$ 位错环相对偏中性. 如果材料中大量形成 $1/2 \langle 111 \rangle$ 位错环而非 $\langle 100 \rangle$ 位错环, 则辐照肿胀率相对降低. 本文中观察到钨金属经 D^+ 辐照形成的位错环主要由 $1/2 \langle 111 \rangle$ 位错环组成, 未观察到明显的 $\langle 100 \rangle$ 位错环. 所以, 钨金属在此辐照条件下, 相比于形成 $\langle 100 \rangle$ 位错环的情况, 辐照引起的位错环和空洞长大将有所减少.

本文观测的 D^+ 辐照后钨金属中位错环尺寸分布范围较广, 如图 3 所示, 该结果与 Matsui 等 [32] 在 10 keV, $5-30 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ D^+ 辐照后的纯钨中的观察结果类似. 他们认为辐照产生的不同大小的位错环来源于形核时间的差别, 其所观察的位错环被确定为惯习面为接近 $\{110\}$ 平面的 $a/2 \langle 111 \rangle$ 位错环, 与本文结果相符. Matsui 等 [32] 以及 Nagata 等 [33] 指出 D^+ 辐照钨后, 可能会形成自间隙原子 (SIA) 与 D 原子形成的复合物 (SIA-D), 该复合物在辐照中成为位错环形核位点, 并且可能在辐照后退火或电子辐照中释放间隙原子从而影响缺陷演化过程.

根据此前的研究结果 [34,35], 钨中缺陷回复被总结为 5 个阶段 [4,13]. 本文的退火温度 (900 °C, 1173 K) 介于第 IV 和第 V 阶段 (从约 $0.31 T_m$ 开始, T_m 熔点) 之间, 在这两个阶段分别发生了空位-空位/杂质复合团簇的迁移以及间隙或空位团簇的分解或者空洞的形成 [4,14]. 本文中观测到的空洞的形成以及位错环的接触融合现象 (见图 2) 均与此相符. 值得注意的是, 本文的退火温度 (1173 K) 已经大大超过了钨中滞留氙的热脱附峰值温度 (400—800 K [36]), 辐照空缺内的氙气体被认为已经完全逸散, 因此图 2(e) 和图 2(f) 中变焦观察到的空缺结构被认定为空洞而非辐照产生的氙气泡. 本文中观测的位错环特性基本与 Ferroni 等 [13] 对 2 MeV W^+ 辐照 (500 °C, 1.5 dpa)+等温时效后的钨中的观测相符, 辐照后退火残留的位错环均为 $1/2 \langle 111 \rangle$ 型间隙型位错环而未观测到 $\langle 100 \rangle$ 位错环. Ferroni 等 [13] 的原位观察还显示, 位错环在 800 °C 以上自组织形成了位错环的“锁链”结构并通过“锁链”中的位错环融合形成了不规则的大位错环结

构, 并且发生了位错环的加速回复而导致其数密度下降, 这些均与本文中的观察相符.

本文中实验的一个不同点在于使用 D(或 H) 离子辐照而非重离子辐照. 目前已经清楚, 铁素体钢经 H 同位素离子辐照后, 可能形成 D(或 H) 与空位的 D(H)-V 复合物, 该复合物在回复第 IV 阶段开始移动, 从而导致间隙型位错环尺寸的缩小以及形成尺寸较大的空位型位错环 [14-17]. 本文的结果显示, D^+ 辐照的钨金属经第 IV 阶段退火后, 通过 inside-outside 衬度分析未发现明显的空位型位错环.

4.2 Inside-outside 衬度法判定位错环属性的方法

位错电子衍射衬度理论的一个重要结论是由于位错引起的晶格畸变, 其衍射衬度相对真实位置投影存在一个偏移, 这个偏移的方向随 $(g \cdot b)_s$ 符号发生变化 [19-21]. 这一结论的直接结果是对位错环来说, 随衍射条件变化, 位错环衬度相对其真实位置投影会出现在其内部和在其外部的变化, 即所谓的 inside-outside 衬度 [9]. 由于在确定衍射条件和位错环的倾斜几何构型的情况下, 间隙型位错环和空位型位错环呈现完全相反的 inside-outside 衬度, 因此可以根据这一特点对材料中的间隙型和空位型位错环加以鉴别.

Inside-outside 法可以大致分为“两步法”和“一步法”. 黄伊娜等 [18] 对二者进行了详细的描述, 其中“两步法”基本过程为首先通过 inside-outside 衬度确定 $g \cdot b$ 的符号, 即衍射矢量与柏氏矢量 b 的取向关系; 之后通过沿 $+g$ 或 $-g$ 方向倾转试样观察位错环形状的改变来确定 $g \cdot n$ 的符号, 即衍射矢量与位错环法向 n 的取向关系. 这样结合 $g \cdot b$ 的符号和 $g \cdot n$ 的符号确定 $b \cdot n$ 的符号, 从而能够确定间隙型或空位型位错环属性. 而一步法直接通过 $g \cdot b = 0$ 消衬判据和 inside-outside 衬度确定柏氏矢量 b 的确切指数, 然后根据 $b \cdot n$ 或 $b \cdot B$ 的点乘符号来判断位错环的属性. “两步法”和“一步法”的主要区别在于是否需要通过倾转试样来获取位错环的惯习面的倾斜状态. 针对情况较为简单的刃型位错环的情况, 由于惯习面总是与位错环垂直, 可以使用“一步法”进行直接判定. “一步法”在 Jenkins 与 Kirk [20] 以及 Lorretto 与 Smallman [21] 的著书中均有描述, 本文中采用的方法也属于此方

法. 关于“一步法”有以下相关因素需要考虑.

1) 位错柏氏矢量的定义: 由于 inside-outside 衬度判断位错环属性的判据是柏氏矢量 \mathbf{b} 与位错环法向 \mathbf{n} 的取向关系, 柏氏矢量的定义直接影响结果. 我们注意到, 虽然柏氏矢量目前普遍采用的都是 FS-RH 的定义方式, 但是存在先在完整晶体中 [18,37] 做右手螺旋回路和先在缺陷晶体 [13,19,38] 做右手螺旋回路的两种定义方式, 如图 7 所示, 其结果是完全相反的柏氏矢量方向.

2) 位错环法向 \mathbf{n} 的确定: 位错环法向实际决定了位错线正方向, 因为位错环法向与位错线走向呈右手螺旋关系 [38,24]. 而位错线正方向决定了图 7 中闭合回路的方向, 当 \mathbf{n} 的方向反转时, 得到的柏氏矢量方向也发生反转.

3) \mathbf{g} 矢量的确定: \mathbf{g} 矢量的标号直接影响 \mathbf{b} 矢量符号的判定, \mathbf{g} 矢量的标号受电子束 \mathbf{B} 的方向影响, 目前大多数标准菊池图 (如 Lorretto 与 Smalman [21] 的附录中展示的) 中 \mathbf{g} 矢量的标号都是默认电子束方向向下而判定的.

将以上因素对位错环性质判定的影响效果进行列表, 如表 3 所列. 注意到, 第 1), 2) 因素实际上不影响最终位错环性质的判定. 改变 \mathbf{b} 矢量定义方式会使根据 inside-outside 衬度判定的 \mathbf{b} 矢量符号相反, 但是同时 $\mathbf{b} \cdot \mathbf{n}$ 的判定规则也与原来相反, 因此最终的间隙型空位型判定结果不变. 改变位错环法向 \mathbf{n} 的方向也会导致根据 inside-outside 衬度判定的 \mathbf{b} 矢量符号相反, 但是 $\mathbf{b} \cdot \mathbf{n}$ 的值的符号以

及 $\mathbf{b} \cdot \mathbf{n}$ 的判定规则都没有发生改变, 所以最终的间隙型空位型判定结果不变, 如表 3 所列. 由于 \mathbf{n} 的朝向是相对于电子束方向 \mathbf{B} 而言, 且对于简单刃型位错环 \mathbf{n} 与 \mathbf{b} 平行, 实际可以通过 $\mathbf{b} \cdot \mathbf{B}$ 的符号判断位错环的属性. 类似地, 表 3 中虽然显示当变换 \mathbf{n} 的取向时, 虽然 $\mathbf{b} \cdot \mathbf{B}$ 的判定规则发生改变, 但此时 $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{b})_s$ 的规则也发生了反转, 所以最终判定的位错环属性结果不会发生变化. 实际操作当中往往固定一个特定的 \mathbf{n} 朝向 (如 \mathbf{n} 朝上 [18]), 然后按照表 3 中同一列的判定规则进行判定即可. 因此, “一步法”中需要注意的是 \mathbf{g} 矢量的判定. 在确定衍射矢量时, 如 bcc 晶体 [111] 晶带轴的 $\pm(\bar{1}01)$, $\pm(\bar{1}10)$ 和 $\pm(01\bar{1})$ 的起始选择有一定的随意性, 但是对于一对 $\pm\mathbf{g}$ 矢量, 如 $(\bar{1}01)$ 和 $(10\bar{1})$ 的确定, 二者不是对等的, 需要严格按照菊池图中的标记进行标定 (可以参照如 [111] 和 [110] 菊池极的相对位置进行判定). 并且, 不同晶带轴之间属于同一菊池带上的 $\pm\mathbf{g}$ 矢量须保持连贯性.

虽然辐照产生的位错环中纯刃型位错环出现的几率相对较高, 但是非纯刃型位错环依然是存在的. 因此, 使用“一步法”判定的结果具有一定的参考价值, 而对于复杂的混合型位错环, 则需要进行更多的分析步骤, 具体细节参见文献 [20]. 此外, 对于尺寸较小的黑点状 (“black-dot”) 位错环 (如图 2(a) 中所示), 可以使用强衍射条件下产生的 “black-white” 衬度对其性质进行分析 [20]. 而分析位错环间隙型和空位型类型的一个更为便捷的方法

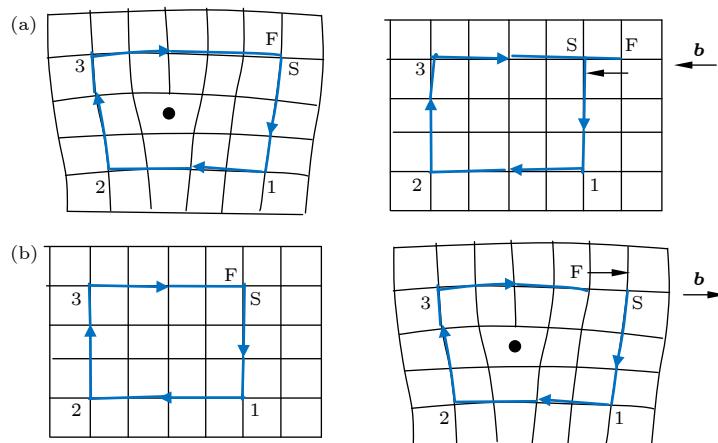


图 7 按照 FS-RH 法定义的柏氏矢量 (a) 先在缺陷晶体做闭合回路; (b) 先在完整晶体做闭合回路. 图中刃位错核心处的 “•” 符号代表位错线的正方向为从纸外进入纸内的方向

Fig. 7. The definition of Burger's vector following the FS-RH convention: (a) First drawing the closed circuit in defected crystal; (b) first drawing the closed circuit in the perfect crystal. The “•” sign in the edge dislocation core means that the positive direction of the dislocation line is going into the paper.

表 3 影响位错环性质判定的各因素的影响效果列表. $(g \cdot b)s$ 与 inside-outside 衬度的关系参照^[20]. 各符号意义为: I-inside 衬度; O-outside 衬度; V-loop-空位型位错环; I-loop-间隙型位错环; n 的朝向是相对电子束方向 B , 后者定义为向下
Table 3. Factors affecting the identification of interstitial or vacancy character of dislocation loops and list of effects. The relations between $(g \cdot b)s$ and the inside-outside contrasts is following^[20]. Meanings of different signs: I-inside contrast; O-outside contrast; V-loop: vacancy loop; I-loop - interstitial loop; the direction of n is respective of the electron beam direction B which is pointing downwards.

b 定义方式	先在缺陷处画闭合回路		先在完整晶体画闭合回路	
	n 朝上	n 朝下	n 朝上	n 朝下
$(g \cdot b)s > 0$	O	I	I	O
$(g \cdot b)s < 0$	I	O	O	I
$b \cdot n > 0$	I-loop	I-loop	V-loop	V-loop
$b \cdot n < 0$	V-loop	V-loop	I-loop	I-loop
$b \cdot B > 0$	V-loop	I-loop	I-loop	V-loop
$b \cdot B < 0$	I-loop	V-loop	V-loop	I-loop

是直接使用高能电子 (如超高压电镜) 辐照产生弗伦克尔缺陷对导致的位错环长大缩小进行判定^[14,16]. 不过, 能够对钨进行电子辐照的高压电镜, 其加速电压需要达到 2 MV, 目前只有日本大阪大学具备实验条件.

5 结 论

本课题对纯钨透射电镜薄膜样品在 400 °C 进行了 58 keV, $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的 D^+ 辐照, 辐照后进行了 900 °C/1 h 的退火处理, 实验得到以下结论.

1) D^+ 辐照在纯钨晶体内部产生了黑点状位错环, 统计平均尺寸为 $(11.10 \pm 5.41) \text{ nm}$, 体密度约为 $2.40 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$, 未观察到明显的空洞组织.

2) 辐照后退火造成位错环尺寸明显长大和密度降低, 位错环统计平均尺寸为 $(18.25 \pm 16.92) \text{ nm}$, 体密度约为 $(1.19 \times 10^{22}) \text{ m}^{-3}$. 退火造成了较大位错环之间接触融合, 形成不规则形状的大型位错环. 此外, 退火后样品中观察到了细小空洞组织 (1—2 nm).

3) 经 TEM 衍射衬度分析得出, 辐照后退火纯钨样品中的位错环主要为 $a/2 \langle 111 \rangle$ 型间隙型位错环, 未观察到明显的 $\langle 100 \rangle$ 型位错环或空位型位错环. 其中间隙型位错环类型结论由 inside-outside 衬度“一步法”分析得出.

参考文献

[1] Gavila P, Riccardi B, Constans S, Jouvelot J L, Vastra I, Missirlian M, Richou M 2011 *Fusion Eng. Des.* **86** 1652
[2] Konings R, Pintsuk G. 2012 *Comprehensive Nuclear Materials* (Vol. 4) (Amsterdam: Elsevier Inc.) pp551–581

[3] Tan X Y 2018 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: Hefei University of Technology) (in Chinese) [谭晓月 2018 博士学位论文(合肥: 合肥工业大学)]
[4] Yi X O, Han W T, Liu P P, Francesco F, Zhan Q, Wan F R 2021 *Acta Metall. Sin.* **57** 15 (in Chinese) [易晓鸥, 韩文妥, 刘平平, Francesco F, 詹倩, 万发荣 2021 金属学报 **57** 15]
[5] Yi X, Jenkins M L, Hattar K, Edmondson P, Roberts S 2015 *Acta Mater.* **92** 163
[6] Yi X, Jenkins M L, Kirk M A, Zhou Z, Roberts S 2016 *Acta Mater.* **112** 105
[7] Ran G, Huang S, Huang Z, Yan Q, Xu J, Li N, Wang L 2014 *J. Nucl. Mater.* **455** 320
[8] Ding X Y, Luo L M, Huang L M, Luo G N, Li P, Wu Y C 2015 *Chin. J. Rare Met.* **39** 9 (in Chinese) [丁孝禹, 罗来马, 黄丽枚, 罗广南, 李萍, 吴玉程 2015 稀有金属 **39** 9]
[9] Wu Y C, Lin J S, Luo L M, Ji X, Zhu X Y, Chen J L 2017 *J. Mech. Eng.* **53** 25 (in Chinese) [吴玉程, 林锦山, 罗来马, 曾祥, 朱晓勇, 陈俊凌 2017 机械工程学报 **53** 25]
[10] Xu H, Stoller R E, Osetsky, Terentyev D 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 265503
[11] Ding Y F, Li Y P, Liu X Y, Ran G, Huang X, Han Q, Chen Y, Huang J, Zhou Z 2021 *Tungsten* **3** 14
[12] Hu X, Koyanagi T, Fukuda M, Katoh Y, Snead L, Wirth B 2016 *J. Nucl. Mater.* **470** 278
[13] Ferroni F, Yi X, Arakawa K, Fitzgerald S, Edmondson P, Roberts S 2015 *Acta Mater.* **90** 380
[14] Wan F R 1993 *Irradiation Damage on Metal Materials* (Beijing: Science Publisher) (in Chinese) [万发荣 1993 金属材料辐照损伤 (北京: 科学出版社)]
[15] Du Y, Cui L, Han W, Wan F 2019 *Acta Metall. Sin.* **32** 566
[16] Li R, Xue L, Watanabe H, Yi X, Han W, Liu P, Zhan Q, Wan F 2022 *Mater. Charact.* **185** 111755
[17] Li R R 2022 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: University of Science and Technology Beijing) (in Chinese) [李然然 2022 博士学位论文 (北京: 北京科技大学)]
[18] Huang Y N, Wan F R, Jiao Z J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 036802 (in Chinese) [黄依娜, 万发荣, 焦志杰 2011 物理学报 **60** 036802]
[19] Williams D B, Carter C B 1996 *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (New York: Plenum Press)
[20] Jenkins M L, Kirk M A 2001 *Characterization of Radiation Damage by Transmission Electron Microscopy* (Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing) p74

- [21] Loretto M H, Smallman R E 1975 *Defect Analysis in Electron Microscopy* (London: Chapman and Hall Ltd.) p77
- [22] Stoller R E, Toloczko M B, Was G S, Certain A, Dwaraknath S, Garner F 2013 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. , Sect. B* **310** 75
- [23] Wu X F, Liu D L 1998 *Practical Methods for Electron Microscopy* (Beijing: Metallurgical Industry Press) p103 (in Chinese) [吴杏芳, 柳得槽 1998 电子显微分析实用方法 (北京: 冶金工业出版社) 第103页]
- [24] Was G S 2017 *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys* (Second edition) (New York: Springer Science+Business Media) p301
- [25] Marian J, Wirth B D, Perlado J M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 255507
- [26] Johnson R A 1964 *Phys. Rev.* **134.5A** 1329
- [27] Wirth B D, Odette G R, Maroudas D, Lucas G E 2000 *J. Nucl. Mater.* **276** 33
- [28] Osetsky Y N, Serra A, Singh B N, Gobulov S I 2000 *Philos. Mag. A* **80** 2131
- [29] Masters B C 1965 *Philos. Mag.* **11** 881
- [30] Jiang S, Zhou F, Zhang G, Zhou F, Zhang G, Yi X, Yu C, Wang X, Rao W 2021 *Tungsten* **3** 11
- [31] Du Y F, Cui L J, Wan F R 2019 *Chin. J. Eng.* **41** 13 (in Chinese) [杜玉峰, 崔丽娟, 万发荣 2019 工程科学学报 **41** 13]
- [32] Matsui T, Muto S, Tanabe T 2000 *J. Nucl. Mater.* **283** 1139
- [33] Nagata S, Takahiro K, Horiike S, Yamaguchi S 1999 *J. Nucl. Mater.* **266** 1151
- [34] Keys L K, Moteff J 1970 *J. Nucl. Mater.* **34** 260
- [35] Bowkett K M, Ralph B 1969 *Proc. Roy. Soc. A* **312** 51
- [36] Iwakiri H, Morishita K, Yoshida N 2002 *J. Nucl. Mater.* **307-311** 135
- [37] Yu Y N 2012 *Fundamentals of Materials Science* (Ver. 2) (Beijing: Higher Education Press) p352 (in Chinese) [余永宁 2012 材料科学基础 (第2版) (北京: 高等教育出版社) 第352页]
- [38] Hull D, Bacon D J 2011 *Introduction to Dislocations* (5th Ed.) (Amsterdam: Elsevier Inc.) p15

Analysis of dislocation characteristics and inside-outside contrasts in irradiated and annealed tungsten as a fusion reactor material*

Xu Chi ^{1)2)3)4)†} Wan Fa-Rong ³⁾

1) (*Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

2) (*Institute of Radiation Technology, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing 100875, China*)

3) (*School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100086, China*)

4) (*Innovation Center of Nuclear Materials for National Defense Industry, Beijing 102413, China*)

(Received 5 November 2022; revised manuscript received 15 December 2022)

Abstract

Tungsten is an important candidate of plasma-facing material for fusion reactors. Its irradiation response, especially the post-irradiation annealing (PIA) behavior needs further investigating. In addition, the practice of the “inside-outside” contrast method of determining the characteristics of irradiation induced dislocation loops has not been utilized frequently, and the present research serves as an example to present some practical considerations. In the present work, a tungsten thin-foil specimen is irradiated at 400 °C with 58 keV D⁺ to a final fluence of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, corresponding to a dose of about 0.1 dpa. The specimen is prepared through the electro-polishing method by using a NaOH based electrolyte. The ion irradiation is carried out directly on the electro-polished specimen. The irradiated specimen is followed by isothermal annealing at 900 °C for 1 h. The as-irradiated and post-irradiation annealing modified defects are investigated with a transmission electron microscope (TEM) operated at 200 kV. The irradiation defects are characterized by using TEM bright-field imaging for the same imaging field with different \mathbf{g} vectors around the three major zone axes: the [001], [111], and [011] zone axis of the body-center cubic lattice of W. For each \mathbf{g} vector, the $\pm\mathbf{g}$ are characterized, and the corresponding contrast-extinctions and “inside-outside” contrasts of selected dislocation loops are identified. The indices of the \mathbf{g} vectors around different zone axes are assigned consistently with the Kikuchi map. As a result, the D⁺ irradiation increases a fine distribution of dislocation loops with an average size of $(11.10 \pm 5.41) \text{ nm}$ and a bulk density of $2.40 \times 10^{22} / \text{m}^3$. Voids are not observed obviously. The post-irradiation annealing causes the loop size to increase and the loop density to decrease, with numbers of $(18.25 \pm 16.92) \text{ nm}$ and $1.19 \times 10^{22} / \text{m}^3$, respectively. Through the contrast-extinction analysis, the dislocation loops in the irradiated and annealed specimen are identified to be $\mathbf{a}/2\langle 111 \rangle$ -type dislocation loops. The post-irradiation annealing also causes the coalescence of large loops and forms large irregular-shaped dislocation loops. Voids with typical sizes of 1–2 nm are also observed in the annealed specimen. The PIA modified microstructure is consistent with the stage IV or stage V characterization of classical PIA induced microstructures. Through the “one-step” inside-outside contrast method, the dislocation loops are identified as an interstitial type. The influencing factors for the “one-step” method are discussed and the importance of consistent indexing is also noted.

Keywords: tungsten, ion irradiation, dislocation loops, inside-outside contrast

PACS: 68.37.Lp, 61.72.Ff

DOI: [10.7498/aps.72.20222124](https://doi.org/10.7498/aps.72.20222124)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 1210050304) and the Innovation Center of Nuclear Materials for National Defense Industry, China (Grant No. ICNM-2022-YZ-02).

† Corresponding author. E-mail: xuchi@bnu.edu.cn

聚变材料钨辐照后退火形成的位错环特性及inside-outside衬度分析

徐驰 万发荣

Analysis of dislocation characteristics and inside–outside contrasts in irradiated and annealed tungsten as a fusion reactor material

Xu Chi Wan Fa-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 056801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222124

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222124>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

注氢纯铝中间隙型位错环一维迁移现象的原位观察

In-situ study of one–dimensional motion of interstitial–type dislocation loops in hydrogen–ion–implanted aluminum

物理学报. 2022, 71(1): 016102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211229>

氦离子显微镜对钨中氦行为的实验研究

Helium behavior of tungsten investigated by helium ion microscope

物理学报. 2019, 68(4): 040702 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181864>

氦泡在bcc钨中晶界处成核长大的分子动力学模拟

The nucleation and growth of Helium hubbles at grain boundaries of bcc tungsten: a molecular dynamics simulation

物理学报. 2020, 69(4): 046103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191069>

含钨难熔高熵合金的制备、结构与性能

Preparation, structures and properties of tungsten–containing refractory high entropy alloys

物理学报. 2021, 70(10): 106201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201986>

离子辐照对磷烯热导率的影响及其机制分析

Effect of ion irradiation on thermal conductivity of phosphorene and underlying mechanism

物理学报. 2022, 71(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211857>

离子辐照和氧化对IG-110核级石墨中的点缺陷的影响

Effects of ion irradiation and oxidation on point defects in IG–110 nuclear grade graphite

物理学报. 2019, 68(12): 128102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190371>