

不均匀性: 非晶合金的灵魂

管鹏飞 王兵 吴义成 张珊 尚宝双 胡远超 苏锐 刘琪

Heterogeneity: the soul of metallic glasses

Guan Peng-Fei Wang Bing Wu Yi-Cheng Zhang Shan Shang Bao-Shuang Hu Yuan-Chao Su Rui Liu Qi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 176112 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176112

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176112>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非晶态合金与氢相互作用的研究进展

Research progress of interactions between amorphous alloys and hydrogen

物理学报.2017, 66(17): 176105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

非晶合金的高通量制备与表征

Combinatorial fabrication and high-throughput characterization of metallic glasses

物理学报.2017, 66(17): 176106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176106>

小角 X 射线散射表征非晶合金纳米尺度结构非均匀

Characterization of nanoscale structural heterogeneity in an amorphous alloy by synchrotron small angle X-ray scattering

物理学报.2017, 66(17): 176109 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

基于分数阶微分流变模型的非晶合金黏弹性行为及流变本构参数研究

Research on viscoelastic behavior and rheological constitutive parameters of metallic glasses based on fractional-differential rheological model

物理学报.2016, 65(4): 046101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046101>

基于分数阶流变模型的铁基块体非晶合金黏弹性行为研究

Investigation on the viscoelastic behavior of an Fe-base bulk amorphous alloys based on the fractional order rheological model

物理学报.2015, 64(13): 136101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.136101>

专辑: 非晶物理研究进展

不均匀性: 非晶合金的灵魂*

管鹏飞^{1)†} 王兵²⁾ 吴义成²⁾ 张珊¹⁾ 尚宝双¹⁾ 胡远超²⁾ 苏锐¹⁾ 刘琪¹⁾

1)(北京计算科学研究中心, 北京 100193)

2)(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2017年7月14日收到; 2017年8月22日收到修改稿)

非晶合金, 即金属玻璃, 是一类特殊的由基本化学元素组成的非晶态物质, 由于其独特的微观组织结构, 展现出了不同于传统晶态合金材料的特殊物性, 而成为高性能材料应用领域的重要一员. 由于非晶合金的结构无序性, 且当前精确表征其微观结构的实验手段缺乏, 相应的理论模型也不完善, 人们对非晶合金中一些基础物理问题的认识尚且不足, 无法形成基本的理论框架来精确地描述其物性产生的微观机理. 因而, 当前非晶合金研究的核心问题可以概括为: 如何建立以微观特征或结构为基础的基本理论框架, 准确地概括非晶合金物性的微观机理. 在过去几十年里, 针对非晶合金的大量研究表明, 在非晶合金长程无序的特征中, 隐藏着本征的不均匀性和有序, 且这些不均匀性的特征与材料物性有着密切的关联, 使得建立以不均匀性特征为基础的理论框架成为可能. 本文从非晶合金微观特征的不均匀性包括静态不均匀性和动态不均匀性的视角出发, 概括性地总结了非晶合金材料与物理研究中取得的丰硕成果, 及当前需要关注的重要科学问题, 并针对未来可能的研究模式进行了展望.

关键词: 非晶合金, 不均匀性, 微观结构, 结构物性关联

PACS: 61.43.Dq

DOI: 10.7498/aps.66.176112

1 引言

道德经云: “道生一, 一生二, 二生三, 三生万物”^[1], 其从哲学意义上阐明了世界的基本规律产生于事物自身的发展趋势. 科学研究就是希望在观察事物自身发展的趋势中总结出统一的规律——即这复杂而美丽的世界是如何由最基本的组成单元构建而成的. 对于物理学与材料学而言, 人们主要关注于物质是如何由基本元素(基本粒子、原子等)构建而成, 并表现出独特的性质, 进而归纳、建立基于这些基本元素构建模式的理论, 指导人们设计、创造具有独特物性的新物质. 基于基本元素的排列或堆积方式, 自然界的物质可以简单地划分为有序体系和无序体系. 有序体系的排列方式一般具有长程的平移对称性, 如晶态物质, 可以用其最

小结构单元——原胞和具有一定对称性的布拉维晶格来准确地描述其结构. 对于理想的无序体系, 其结构特征完全均匀, 可以简单地用一维参量来描述, 如理想气体; 而对于非理想的无序状态, 如非晶态物质, 其结构不具备长程平移序, 但却具有本征的不均匀性, 表现为短程序和中程序, 是典型的无序中隐含着有序的物质状态(图1); 而正是这种无序中隐含着有序的特征赋予了此类物质神秘而迷人的色彩, 吸引了人们孜孜不倦地探索与追求.

非晶态是自然界物质的重要形态之一. 非晶态物质是典型的包含多体相互作用的非平衡体系, 其组成单元之间存在相互作用, 但不同于晶态物质, 其空间结构没有长程有序排列. 非晶合金, 即金属玻璃^[2], 是一类特殊的由基本化学元素组成的非晶态物质, 其制备工艺和过程与其他非晶态材料一样,

* 国家自然科学基金(批准号: 51571011, U5130401) 和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2015CB856800) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pguan@csrc.ac.cn

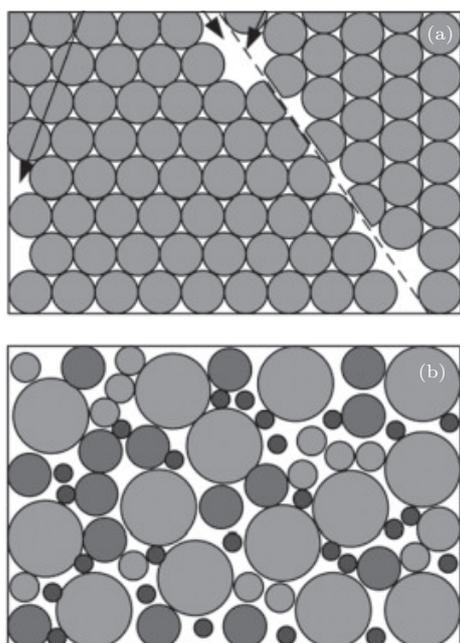


图1 晶态物质的结构示意图 (a) 包含着晶界和缺陷; (b) 非晶态物质

Fig. 1. Diagram of atomic structures: (a) Crystal materials; (b) amorphous materials.

是通过在高温熔(液)体的快速冷却,从而抑制结晶化获得的.由于其独特的微观组织结构,展现出了不同于传统晶态合金材料的特殊物性^[3-5],从而成为能源、信息、国防、航空航天等高科技材料应用领域的重要一员.在能源方面,低能耗、低环境负荷节能材料的推广应用是推动我国降低能耗、促进节能减排的最佳途径之一.非晶合金材料是一种“双绿色”节能材料.例如,铁基非晶合金具有良好的软磁性能,能够替代传统的硅钢、坡莫合金以制作变压器铁芯,进而大大提高变压器效率,制备和使用过程的能耗都比普通硅钢低80%左右,同时减小体积和重量.我国30%—60%电网损耗来自变压器损耗,若现有的变压器全部采用非晶材料,可降低电力传输损失的24%—48%.若现有变压器的15%采用非晶变压器,20年节电效益1300亿度,环保效益减排二氧化碳1.25亿吨.在信息方面,由于非晶合金材料的电磁学特性及制备工艺流程特点,被广泛地用作电磁屏蔽涂层材料,用于提高电子线路、无线电、雷达、通讯等电子系统和电子设备的电磁兼容性能.在国防领域,非晶合金材料可以被应用于极端条件下的高强度结构材料、反应堆中的抗辐照结构材料及抗氧化腐蚀热强材料等.如非晶态合金FeB材料体系,其断裂强度达370 kg/mm,是一般优质结构钢的7倍,弯曲形变可达50%以上.可见,

它在保持高强度的同时还具有较高的韧性.同时,这种非晶态合金还具有优异的抗辐射特性,在中子、 γ 射线的强辐照下仍然可以保持较长的使用寿命,在火箭、宇航、核反应堆、受控核反应等方面都具有特殊的应用.具有高强度、高韧性和侵彻穿深性能的块状非晶合金复合材料被认为是第三代穿甲、破甲弹备选材料.此外,由于非晶合金材料的耐磨和抗腐性能,使得它可以在一些极端条件下担任重要的角色.例如,美国海军已将Fe基非晶合金作为新一代航空母舰甲板防滑涂层进行重点研发.美国DARPA在《2009年度战略计划》中指出“海军先进非晶涂层计划已开发出了一种热喷涂技术,能够制备具有高摩擦系数、耐磨、抗冲击以及优异耐蚀性能的非晶合金涂层.非晶涂层的性能远优于其他任何当前使用的耐蚀、防滑材料,将在海军舰船上具有广阔的应用前景.”目前,该涂层已在“小鹰”号航母和其他多艘舰艇上进行了喷涂,总面积达到4.5公顷,正在进行实船考核试验.在航天领域,由于非晶合金高比强度、高弹性极限及体膨胀系数低,有望用于航天飞行器的关键部件,如卫星、空间站等的太阳能电池阵、空间探测器伸展机构的盘压伸杆等.由于非晶合金材料的应用范围及发展潜力,使得它在我国“十二五”发展规划提出的六大新材料产业中也扮演着十分重要的角色.尽管如此,当前一些在能源、国防等领域有广阔前景的新型非晶合金材料,因为很难同时满足优异的非晶形成能力、较高的强度和韧性及热稳定性等,而限制了其有效的推广和应用.因此,当前传统非晶合金材料的生产和高性能非晶合金材料的研发所面临的最根本问题可以概括为:如何实现对其性能的综合调控.然而,由于非晶合金材料的结构无序性,且当前精确表征其微观结构的实验手段缺乏,相应的理论模型也不完善,人们对非晶合金中一些基础物理问题的认识尚且不足,无法形成基本的理论框架来精确地描述其物性产生的微观机理,进而实现高效的综合性能调控.深刻地理解非晶合金的形成过程,建立其微观结构、动力学、热力学以及宏观物性之间的关联,是实现其综合性能调控并促使非晶合金材料获得广泛应用的关键所在,也是当前非晶合金材料与物理研究的热点问题.

而针对上述非晶合金材料中存在的基本科学问题的研究也是当前凝聚态物理基础理论研究的重点和难点.其核心问题可以概括为如何准确地

描述非晶体系的基本微观特性, 建立以微观特征或结构为基础的理论框架, 概括非晶合金的宏观物性机理, 而这也是当前非晶物理领域的前沿科学问题之一. 相比于其他非晶态材料的复杂结构(比如有机物中的复杂的链状结构), 非晶合金中相对简单的原子密堆积结构大大地简化了实验研究与理论分析的难度, 使得非晶合金体系成为一类研究非晶态物理中一些基本科学问题, 如玻璃及玻璃转变本质、剪切形变等的有效模型体系. 因而针对非晶合金开展的研究不仅仅具有面向实际应用的材料科学意义, 而且具有深刻理解自然形成规律的物理科学意义.

在过去的几十年里, 针对非晶合金的大量研究表明, 在非晶合金长程无序的特征中, 隐藏着本征的不均匀性和有序, 且这些不均匀性特征与材料的物性有着密切的关联, 使得建立以不均匀性特征为基础的理论框架成为可能. 本文从非晶合金微观特征的不均匀性包括静态不均匀性和动态不均匀性的视角出发, 概括性地总结了非晶合金材料与物理研究中取得的丰硕成果, 及当前需要关注的重要科学问题, 并针对未来可能的研究模式进行了展望.

2 非晶合金中的不均匀性

非晶合金作为一类由原子组成的非晶态物质, 其结构的基本特点是原子排列的长程无序, 即没有晶体的长程周期性. 因而, 从宏观上看, 不同于晶体材料所呈现的各向异性, 即在不同的晶带轴方向上晶体的物理性质不同, 非晶合金一般呈现出各向同性, 不同方向上的物理性质, 如力学、热学及磁学特性等相同, 这正是由于非晶合金的原子结构在较大尺度上看是无序且各向同性的. 然而, 在纳米甚至微米的尺度上, 最近的研究表明非晶合金的结构和动力学是不均匀的^[6-12]. 例如, 在具有大塑性的Zr- (图2)^[6], La-^[7]基非晶合金中都观察到静态结构的不均匀性.

日本京都大学的Ichitsubo等^[8]利用超声振动配合温度, 使Pd₄₂₅Ni₇₅Cu₃₀P₂₀非晶合金中部分区域(原子激活能低, 密度、强度低, 原子容易被激活的区域)发生晶化, 进而利用高分辨电镜清楚地观察到了相应的区域(如图3所示), 给出非晶合金对外场响应的不均匀性的有力证据. 不均匀性被认为是非晶合金的本征特性^[8-12]而引发了人们广泛

的重视和大量研究. 那么, 非晶合金中不均匀性的本源是什么?

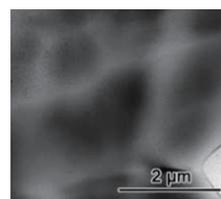


图2 大塑性Zr基非晶合金电镜照片显示其非均匀结构^[6]

Fig. 2. High-plasticity Zr-based bulk metallic glass with inhomogeneous structure^[6].



图3 高分辨电镜观察到的Pd₄₂₅Ni₇₅Cu₃₀P₂₀非晶合金的晶化区域和未晶化区域^[8]

Fig. 3. Pd₄₂₅Ni₇₅Cu₃₀P₂₀ bulk metallic glass with crystallized and non-crystallized regions^[8].

2.1 非晶合金不均匀性的本源

追本溯源是认识和研究这个世界的最基本手段和方法, 对于非晶合金的研究也不例外. 从非晶的形成过程(图4)^[13], 可知过冷液体是非晶的“本源”: 随着温度的迅速降低或压力的迅速增加, 过冷液体的黏度急剧增加(图5), 从而使得动力学行为变得异常缓慢^[14], 并在某一温度经历玻璃转变而变成非晶态物质. 因此非晶也被认为是一种处于非平衡态的“冻结的液体”, 而非晶合金的结构和很多特性被认为遗传自发生玻璃转变前的过冷液体. 因此, 对过冷液体特性的理解和认识在很大程度上有助于理解非晶和玻璃转变的本质.

对于高温液体, 其各种特性, 如密度、动力学行为等在时间和空间上都是均匀的; 而近期的研究发现^[15,16], 过冷液体的各项行为特征都表现出明显的不均匀性, 其中最重要的发现之一就是动力学特征的不均匀性. 图6给出了液体的自散射函数 F_s ,

$$F_s(q, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \exp\{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]\} \right\rangle.$$

可以看出随着温度的降低 F_s 呈现出两步弛豫及非线性衰减的性质^[17].

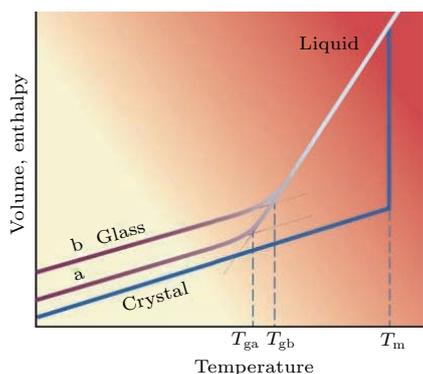


图4 非晶和晶体的形成示意图 [13]

Fig. 4. Diagram of the formation of amorphous and crystal materials [13].

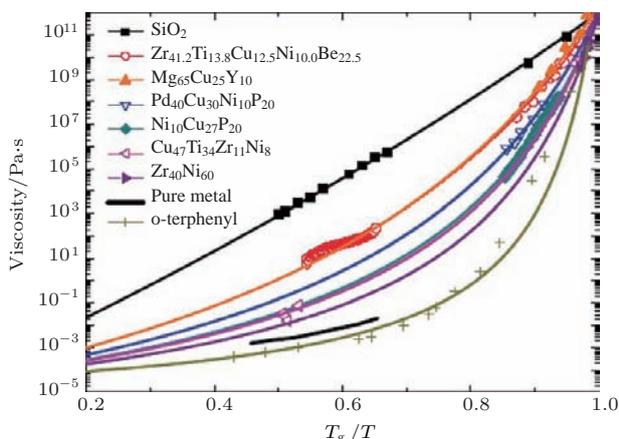


图5 不同玻璃形成液体的黏度与 T_g/T 的关系图 [14]

Fig. 5. Angell plots of various glass forming liquids [14].

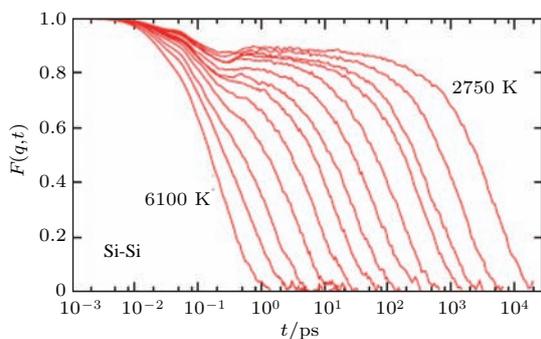


图6 液体的自散射函数 F_s 随温度的变化关系 [17]

Fig. 6. Calculated self-intimidate scattering function F_s as a function of liquid [17].

基于计算模拟, Berthier [18] 给出了过冷液体中粒子在二维空间相对位移的分布(图7). 可以看出, 在某一时间间隔 Δt 内, 各原子的运动方向和距离是不同的, 但方向和距离相近的原子倾向于聚集在一起运动, 形成了相对运动快的区域和相对运动慢的区域, 进而表现为空间上的不均匀性分布.

进一步的研究发现 [19], 随着温度的降低, 这种原子之间的协同运动的趋势和尺度都逐渐长大, 动力学不均匀性也随之增强. 为了定量地描述不均匀性, 引入非高斯参量 α_2 、基于四点关联的 χ_4 和动力学结构因子 S_4 . 图8给出了随着温度降低 χ_4 的峰值强度的增加, 定量地表明了体系动力学不均匀性的增强.

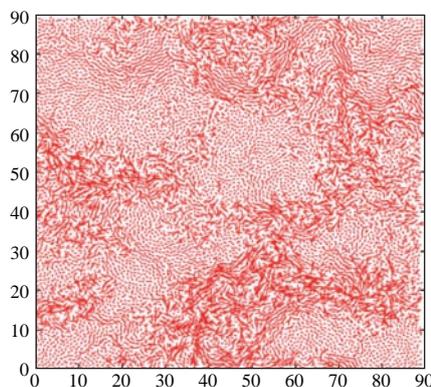


图7 过冷液体中粒子在二维空间中相对位移值的分布 [18]

Fig. 7. Spatiotemporal fluctuation of local dynamics in supercooled liquids [18].

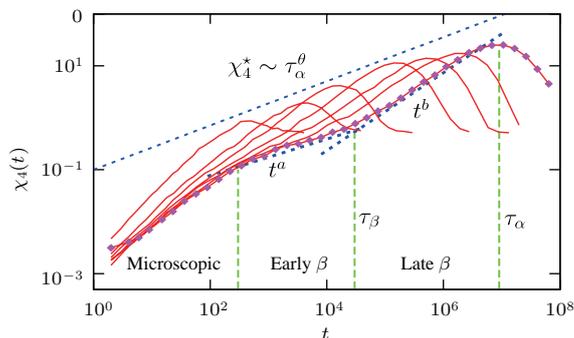


图8 随着温度降低 χ_4 的峰值强度的演化 [19]

Fig. 8. The evolution of maximum intensity of χ_4 as temperature decreases [19].

同时, 过冷液体中动力学行为的空间分布不均匀性也伴随着密度、结构及元素分布的不均匀性. 随着温度的降低和发生玻璃转变, 这些不均匀性将被冻结(遗传)在非晶体系中. 因而, 非晶合金中不均匀性起源于其“本源”过冷液体的本征属性: 不均匀性. 为了更好地理解和建立非晶合金及玻璃转变的模型和理论, 可能要把更多的精力投向对过冷液体的研究中.

本文将非晶合金中的不均匀性简单地划分为静态(结构(空间结构、元素等)不均匀性)和动态(对外场响应(温度场、应力场等)的不均匀性).

2.2 静态不均匀性

原子结构是当前物理学和材料学研究的基石之一。自1784年法国修道士阿羽衣(R. J. Haüy)从失手打碎的狗牙方解石碎片中“悟”到了晶体是由一些特定的、相同的小“基石”有规则地堆积而成开始,在随后的一个世纪里,科学家们发展建立了基于空间点群的晶体学理论框架,为随后对晶体物性机理的探索和研究奠定了微观结构基础。在此后的一个多世纪里,无论是从经典层面还是量子层面,人们在对晶格的物性研究中,逐步建立并完善了基于晶格周期性的完备的凝聚态理论,并应用于不同边界条件(一维、二维、低温)下材料物性的探索。时至今日,人们对材料新奇物性的微观机理的理解都是从确定材料的成分与结构入手,因为针对材料微观结构的实验表征技术的发展,极大地促进和加速了物理学和材料学的发展。X射线衍射、中子衍射到自由电子激光技术已被广泛地应用于对晶体结构及其演化的窥探。透射电子显微技术的发展使得人们能够更加清晰地观察到材料原子层面上的结构特征,成为当前对晶体原子结构观测的不二利器。然而,所有这些研究晶体结构的有力武器,在面对非晶态材料微观结构的表征问题时,都威力大减,其根本原因是当前无法将基于晶格周期性发展出的实验表征技术所反馈的信息精确地转换成没有长程有序特性的具体结构,并建立一个能有效地描述这类无序结构的理论框架。例如,图9(a)给出了典型的晶态材料的原子像,即通过对特征衍射图案的傅里叶变换,可以精确地重建其晶态原子结构;而基于图9(b)中的非晶合金的衍射环,却不能够重建出非晶材料的精确原子结构^[20,21]。对于有长程有序特性的晶态结构,可以做到“一叶知秋”,但对于非晶态材料,却只是“雾里看花”。

此外,由于非晶合金处于非平衡态,其结构会随着时间演化。因而对非晶合金的结构进行物理描述和模型化成为凝聚态物理领域和材料科学领域最具挑战的问题之一,吸引了人们广泛的关注和研究,并取得了丰富的成果。人们在对非晶合金结构的实验研究(如径向分布函数(RDF)、结构因子($S(Q)$)等)中发现,非晶合金的结构也不像气体甚至高温液体那样无序。如,从RDF的第一、第二峰甚至第三峰的强度和劈裂上看,非晶合金结构中最近邻和次近邻的原子排列具有一定的有序性^[22]。

正是由于这些结构序的存在,非晶合金的原子结构在纳米甚至微米尺度上表现出不均匀性。显然,基于一维的衍射实验信息,非晶合金结构的信息不能够被准确地探测到,进而不能够惟一地给出非晶合金中原子的精确三维分布情况。因此,人们目前对非晶合金结构不均匀性的研究和探索主要依赖于模型化方法和计算模拟技术。

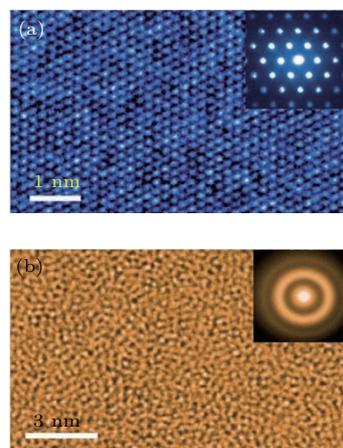


图9 晶体与非晶的特征衍射图样与原子像^[19,20]

Fig. 9. Diffraction patterns and atomic images of crystal and amorphous materials^[19,20].

2.2.1 结构不均匀性

对金属玻璃结构模型的探究最具启发性的工作是Bernal^[23,24]为研究液体结构所建立的硬球无序密堆模型。采用和Bernal类似的方法,Miracle^[25]提出了团簇密堆模型,不同于Bernal将单原子作为堆垛的基本单元,Miracle认为团簇(图10)是堆垛的基本单元。在团簇密堆模型中,考虑了原子之间的相互作用,将某类原子视作位于团簇中心的溶质原子,将剩余原子视作构成团簇壳层和填充团簇间隙的溶剂原子。

基于Miracle的模型,Sheng等^[26]利用分子动力学模拟的方法构建了非晶合金体系的原子结构模型,引入了Voronoi多面体(图11)的概念,并提出了准团簇密堆积模型。在这些模型中,中心原子及其最近邻原子组成的局域团簇被作为构建非晶合金三维原子结构的基本单元。

因而,从最近邻的尺度(3—5 Å)看,非晶合金原子结构的不均匀性表现为其局域团簇的差异性。如同德国哲学家莱布尼茨所说“世界上没有两片完全相同的树叶”,非晶合金中也找不到两个完全相同结构的局域团簇^[27]。但借助模型化(从最初Miracle的塑料小球堆积到当前流行的计算模拟)

构造和 Voronio 多面体分析, 人们将具有相同对称性特征 (即相同的 Voronio 指数) 的局域团簇划归为同一类团簇, 因而就有了一系列具有代表性的特征团簇, 被看作是结构短程序, 其中二十面体^[26] (图 12, Voronio 指数为 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$) 是最具代表性的一种.

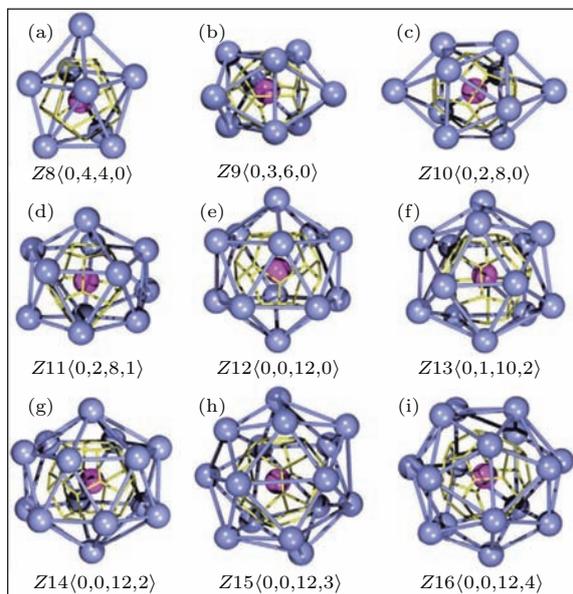


图 10 以溶质原子为中心的各种团簇^[22]
Fig. 10. Solute atoms centered clusters^[22].

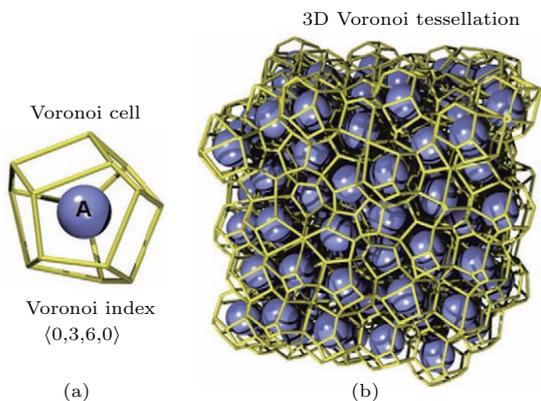


图 11 Voronio 多面体示意图^[22]
Fig. 11. The sketch of Voronio polyhedron^[22].

这些团簇的类型是由中心原子 (溶质原子) 和近邻原子 (溶剂原子) 的有效原子半径比所决定的^[25,28-30], 因而在不同的非晶合金体系中, 其特征团簇的类型也不尽相同; 且通过微量元素的添加, 也可以改变有效原子半径比, 有效地提高局域特征原子团簇的比例 (图 13, 图 14), 进而提高体系的玻璃形成能力^[31,21].

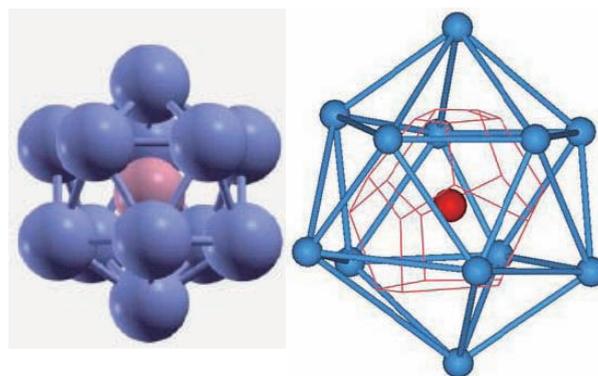


图 12 二十面体示意图^[22]
Fig. 12. The sketch of icosahedron^[22].

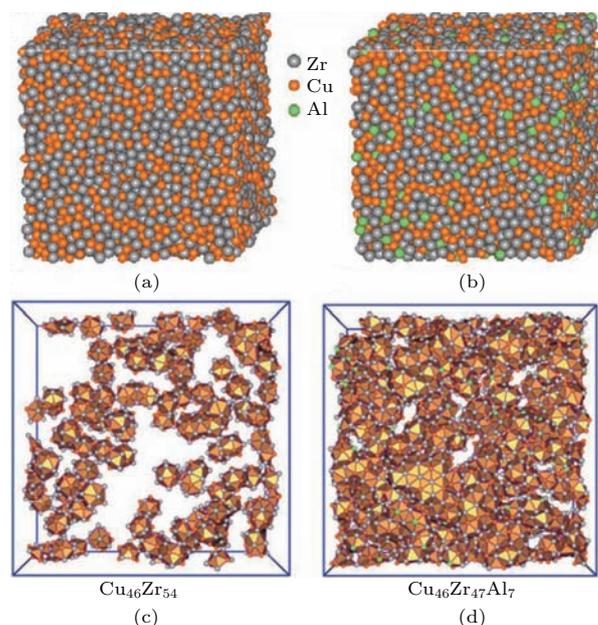


图 13 CuZr 中二十面体的分布及 Al 元素添加对二面体分布的影响^[31]
Fig. 13. The spatial distribution of icosahedron in CuZr metallic glass and the influence of additional Al element^[31].

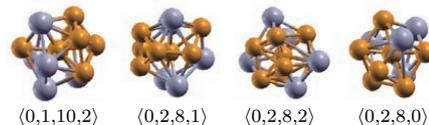
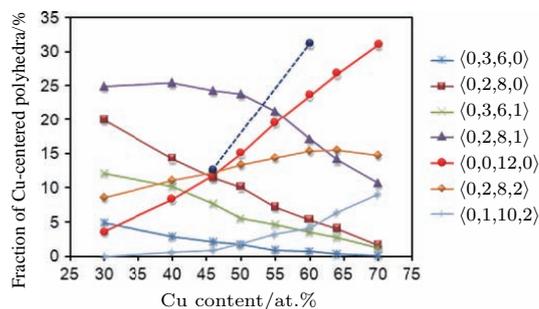


图 14 CuZr 体系中化学元素成分对局域团簇比例的影响^[21]
Fig. 14. The composition dependent polyhedron distribution in CuZr metallic glasses^[21].

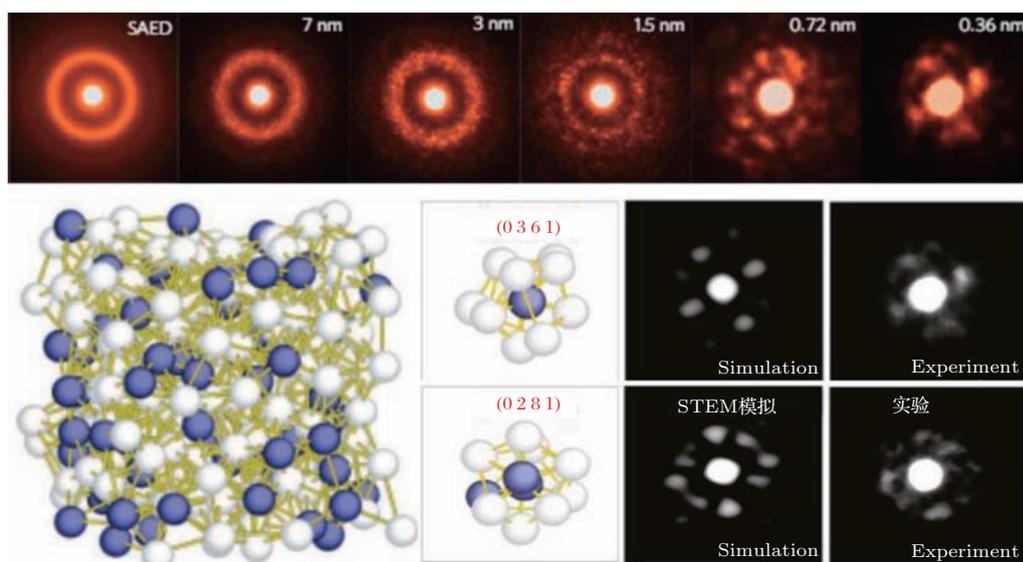


图 15 非晶合金在纳米电子束下的衍射图案及其结构起源 [21]

Fig. 15. The diffraction patterns and the related structure origins in metallic glass by nanobeam electron diffraction [21].

随着实验技术的发展, 运用先进的纳米电子束衍射技术, Hirata 等 [21] 发现随着入射电子束直径的减小, 非晶合金的衍射环逐渐离散化, 当电子束的尺度接近局域团簇的尺度时, 呈现出与晶体结构类似的衍射斑点 (图 15). 结合计算模拟建模、局域结构分析和衍射模拟, 揭示了这些特征衍射图样是由非晶结构中的特征局域团簇所贡献的. 因而, 无论是实验表征还是计算模拟建模, 都验证了非晶合金原子结构中局域团簇的存在, 即从亚纳米尺度的管中窥探非晶合金的原子结构, 我们见到了特征的局域团簇.

此外, 局域五次对称性 (LFFS) [32] 也是当前描述非晶合金结构短程序的一个有效参数. 由于非晶合金结构特征中五次对称性 (即非平移对称性) 是普遍存在的, 因而采用局域五次对称性作为一个有效的参量来描述非晶的结构特征是具有普适意义的. LFFS 被定义为 Voronoi 多面体中五边形的面所占的比例, 如二十面体的 Voronoi 指数为 (0, 0, 12, 0), 则 LFFS 为 1; 类二十面体团簇 (0, 2, 8, 2) 的 LFFS 值为 0.67. 这样可以利用对称性特征将非晶中多样性的局域结构统一地表述出来, 图 16 为模型 CuZr 非晶合金中的 LFFS 的分布 [12], 显示了 LFFS 分布的离散性. 显然, LFFS 是从拓扑结构上来描述非晶的局域结构特征: LFFS 越高的区域, 其结构的五次对称性就越强, 越倾向于二十面体结构; 反之, LFFS 越低的区域, 其结构的平移对称性就越好, 越倾向于晶体结构.

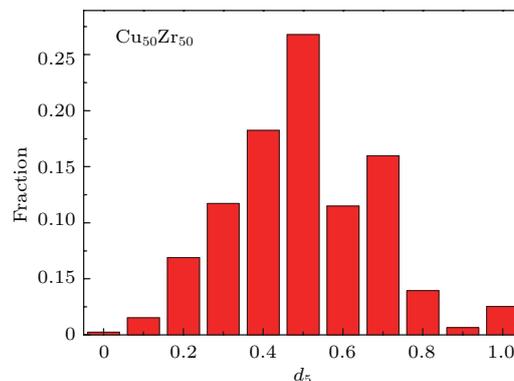


图 16 Cu₅₀Zr₅₀ 非晶合金中五次对称性分布图 [32]

Fig. 16. The distribution of LFFS in metallic glass Cu₅₀Zr₅₀ [32].

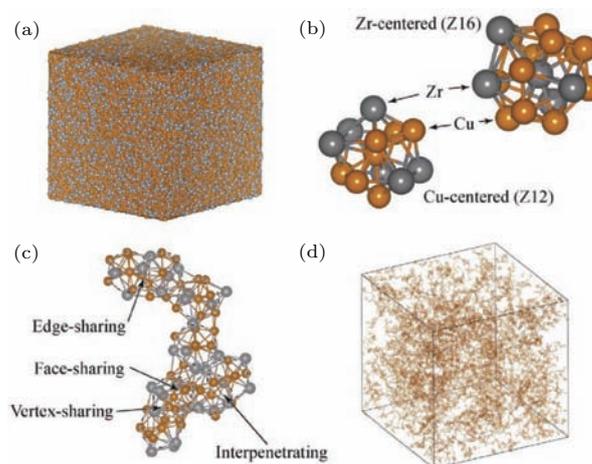


图 17 ZrCu 非晶合金中特征局域团簇的连接 [33]

Fig. 17. The connectivity of characterized local clusters in ZrCu metallic glass [33].

但无论是特征团簇还是LFFS, 其描述的都是非晶的局域结构特征, 如同“管中窥豹, 只见一斑”。我们要想看到非晶结构的全貌, 还必须了解这些团簇在空间是如何分布和连通的。人们无论是在对特征局域团簇还是LFFS的空间连通性的研究中都发现, 这些多面体在空间的分布不是随机的, 它们是有倾向性的连结在一起。Cao等^[33]给出了在CuZr非晶合金中的特征团簇: Cu原子为中心的二十面体和Zr原子为中心的Z16团簇之间的连结关系(图17), 发现它们以共点、共面和共角的方式连结, 并在三维空间中构建出不均匀分布的网格

结构。

Li等^[34]引入了近邻连结指数的概念, 定量地给出了局域团簇之间的连结矩阵, 发现ZrCu金属玻璃中的类二十面体团簇倾向于连结在一起(图18), 形成链状的骨架结构。

Hu等^[35]也发现LFFS高或LFFS低的团簇倾向于偏聚(图19)。

这些被视为短程序的多面体团簇在空间的连结, 被认为是构建出了非晶结构的中程序^[26](图20)。由于它们的空间分布是不均匀的, 体现了非晶结构在纳米甚至微米尺度上的不均匀性。

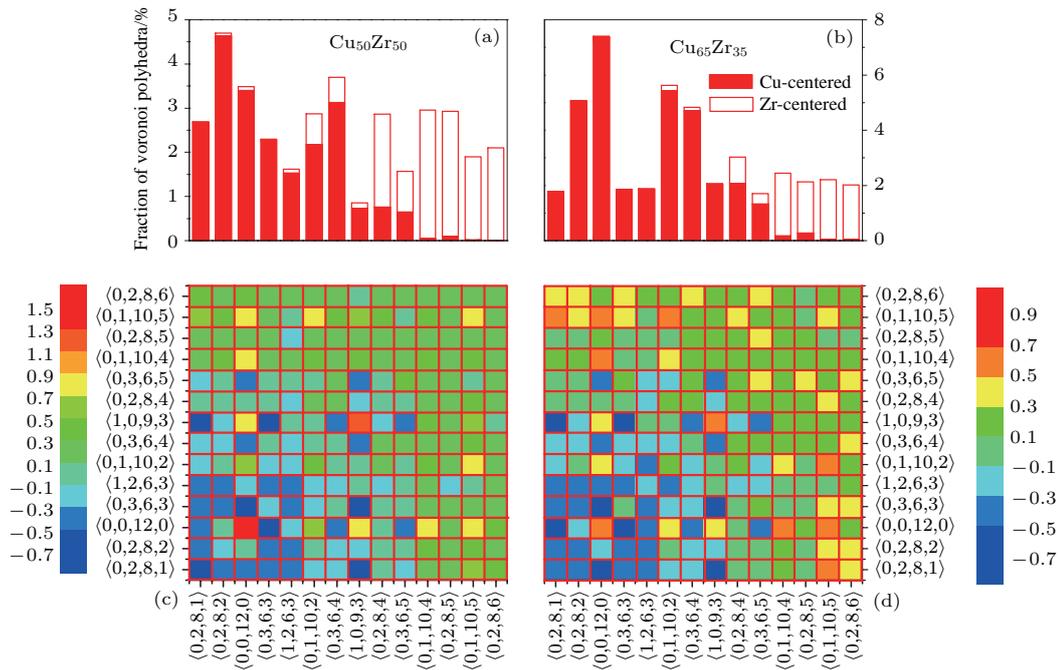


图18 ZrCu金属玻璃中局域团簇的连结倾向性^[34]

Fig. 18. The connectivity preference of local clusters in metallic glasses^[34].

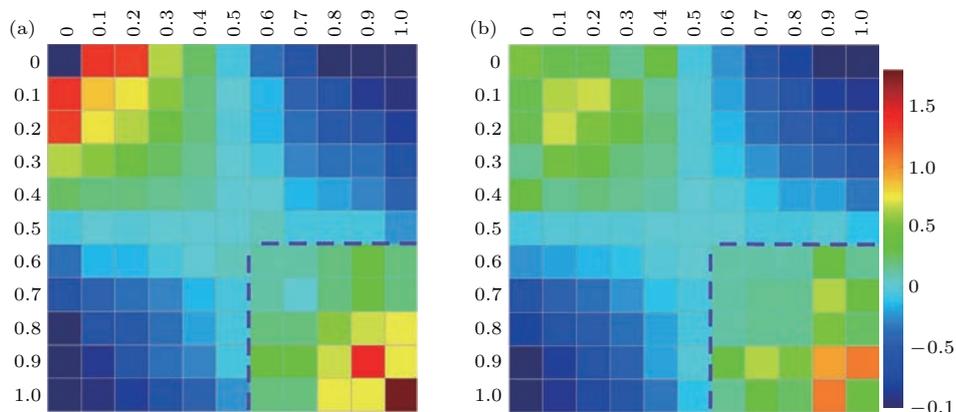


图19 金属玻璃中LFFS的连结倾向性^[35]

Fig. 19. The connectivity preference of LFFS in metallic glasses^[35].

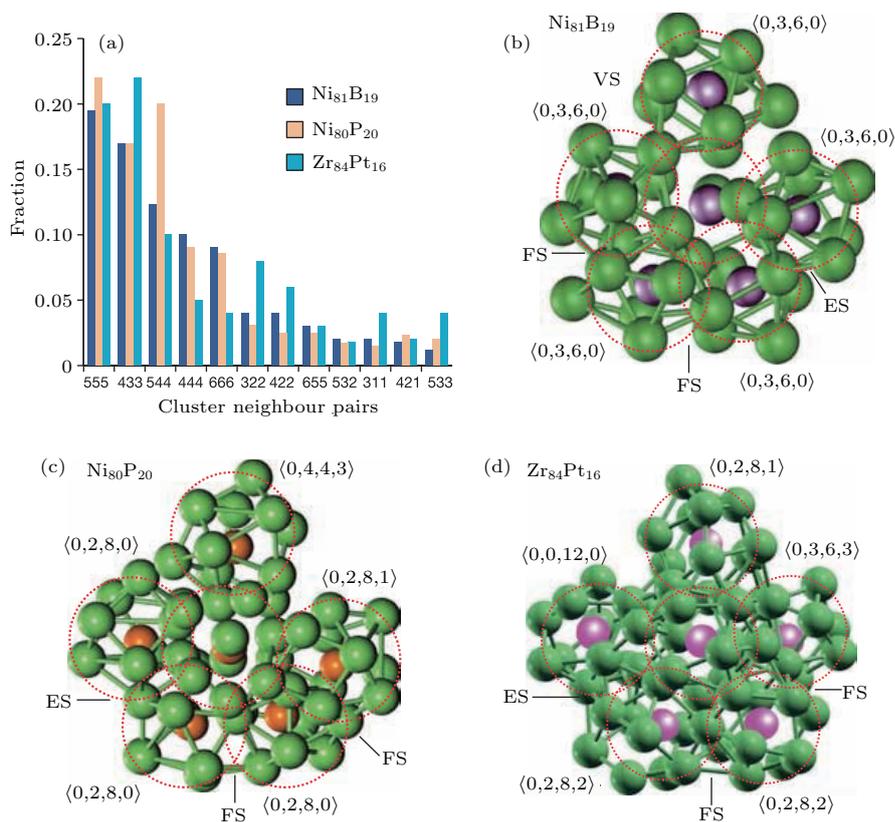


图 20 非晶合金中的局域团簇连结及中程序 [26]

Fig. 20. Connectivity of local clusters and medium range order in metallic glasses [26].

因而, 对于通常意义上的非晶合金, 无论是其结构的短程序还是中程序, 都是非晶的结构不均匀性在特定空间尺度上的具体体现; 当空间尺度远远超越了中程序, 由于非晶结构的长程无序的特点, 其结构不均匀性的特征将不可分辨, 进而表现为均匀性. 这些局域结构空间分布的不均匀性被认为与非晶的诸多物性有着密切的关联 [22], 一直以来是非晶合金研究的热点.

2.2.2 化学元素不均匀性

从第一次得到非晶合金至今, 人们已经开发了上千种非晶合金体系, 而所有这些体系都是多组元的, 因而化学元素的无序是非晶合金除结构无序以外的另一重要的静态无序特征. 与晶态合金中元素的有序占位不同, 非晶合金中的元素分布比较混乱, 但从整体上来看是均匀分布的. 但由于各元素之间的混合焓或成键能力的差异, 元素之间的近邻关系体现出不同的偏好, 使得元素的局域分布表现出不均匀性. Fujita 等 [36] 发现在 ZrCuAg 体系里, 由于 Cu-Ag 之间正的混合焓 (+2 kJ/mol), 使得 Ag 原子之间更倾向于形成链状结构 (图 21), 且其周

围会形成富 Zr 的化学环境; 而 Cu 原子的周围将形成富 Cu 的化学环境, 进而表现为化学元素的不均匀性. 化学元素不均匀性带来了特征团簇 (二十面体) 比率的增加, 被认为是该体系玻璃形成能力提升的根源.

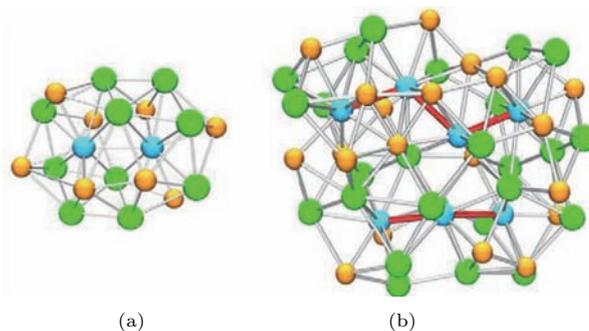


图 21 ZrCuAg 非晶合金体系中的 Ag 元素偏聚现象 [36]

Fig. 21. Chemical heterogeneity of Ag in ZrCuAg metallic glasses [36].

Guan 等 [37] 在研究具有优异玻璃形成能力的 PdNiP 体系中发现由于 Ni 元素和 P 元素之间的强共价相互作用, 使得 P 的周围会形成富 Ni 的化学环境 (图 22), 进而产生化学元素的不均匀性和特征团簇的特殊杂化连结模式. 进一步的研究发现,

在PdNiCuP的体系^[38]中,这种化学元素的不均匀性表现得更为明显.由于Ni-P之间的强成键能力,使得体系明显地分成富Ni-P的区域和富Pd-Cu的区域,且在不同的区域,其特征局域团簇的类型也不相同,这种由于化学元素不均匀性引起的结构不均匀性,可能是其优异玻璃形成能力的微观结构起源.

此外,相对于晶态材料表面,非晶合金表面化学元素分布的不均匀性赋予了其表面丰富的化学元素环境和相应的活性位点(图23),被证明是非晶合金优异的电化学性能的起源^[39],相关内容将在后面的章节中予以讨论.

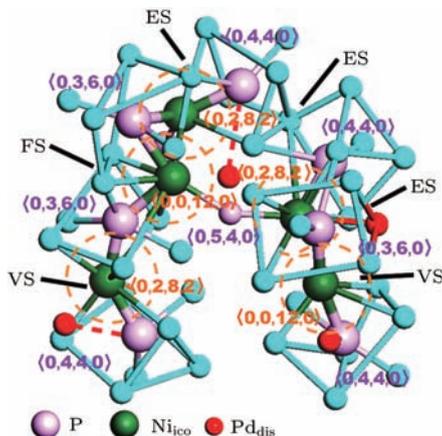


图22 PdNiP体系中的Ni-P团簇杂化堆垛模式与元素偏聚^[37]

Fig. 22. The hybrid packing method and chemical heterogeneity in PdNiP metallic glasses^[37].

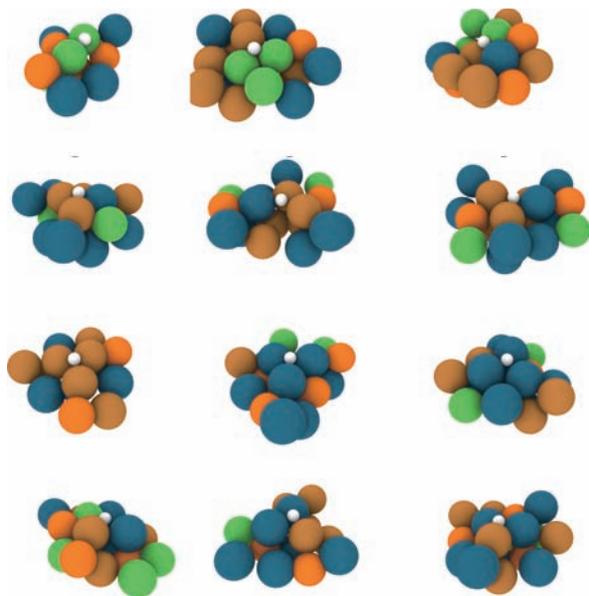


图23 非晶合金表面的丰富局域化学元素环境

Fig. 23. A wide variety of local chemical environment on the surface of metallic glass.

由于非晶合金多为三元以上的体系,其元素之间的成键能力必然存在着差异,因而元素分布的不均匀性应该是非晶合金中较为普遍的特征.当然,我们讨论的元素不均匀性也是在一定的尺度范围类有效的.由于局域原子团簇的类型是由中心原子与近邻原子之间的有效原子半径比所决定的,因此化学元素的不均匀性必然会伴随着结构的不均匀性出现.非晶合金中的结构不均匀性和化学元素不均匀性之间的关联使得人们可能通过改变局域化学元素的分布实现对其结构不均匀性的调控.近来,已经可以利用各种人为的手段在非晶合金中引入各种尺度上的结构和元素不均匀性,如纳米金属玻璃(图24)^[40-46]、纳米晶-非晶复合体系等^[47-63],来实现对其性能的调控.这将在下一章节关于不均匀性的调控及其应用具体讨论.

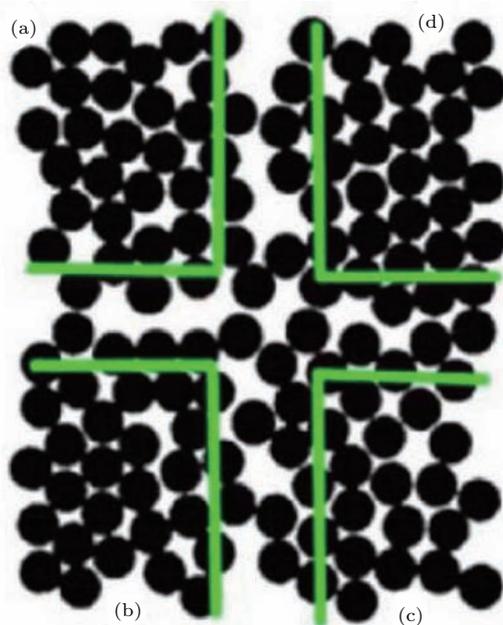


图24 纳米非晶合金示意图,图中绿线表示纳米非晶团的边界^[40]

Fig. 24. The sketch of nano-glass^[40].

2.3 动态不均匀性

体系在外场下的动态响应行为是科学研究的核关注点之一.本质上说,地质灾害,如雪崩、山体滑坡、泥石流和地质沉陷、地震等,也都是无序体系在外场下失稳而产生的流变现象(图25).研究和理解非晶物质和体系在外场下的动态响应行为,不仅对于新型非晶材料的研制、服役和性能优化非常重要,而且能为工程安全性评估以及自然灾害预测和预防等国家重大需求提供理论支持^[3].



图 25 泥石流发生示意图, 山体的滑移层和非晶合金剪切带的比较, 二者有明显的类似性 [3]

Fig. 25. The similarity between shear band in metallic glass, mud-rock flow and landslide [3].

可以用能量势垒理论 (energy landscape theory) 来形象地描述非晶体系的动态响应行为. 根据能量势垒理论, 在多组元的复杂体系中能量分布 (或组态熵) $V(\sum x_i)$ 是结构组态的函数 [64,65]. $V(\sum x_i)$ 的分布图如地貌图形 (见图 26), 与体系的密度相关, 在一定温度下存在众多的能量鞍点和谷点. 这些鞍点就像不同山脉的山峰 (势垒), 这些谷点像是地形图的山谷 (能量极小态). 能量势垒理论认为不同条件下形成的非晶态对应一定的山谷. 这些山谷对应的是较稳定的非晶本征态 (inherent state, or inherent structure). 在外场的作用下, 非晶体系在这些山谷之间流动或跃迁, 因而势能图景上的能垒或鞍点 (energy barrier 又称 saddle point) 与非晶对外场的响应密切相关.

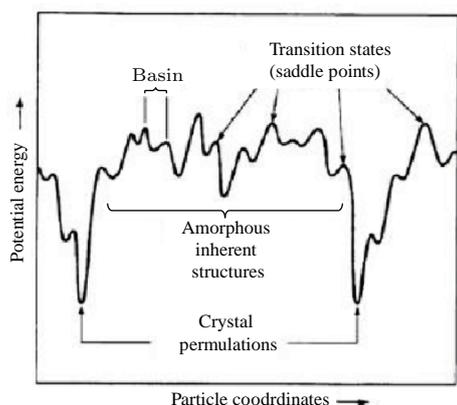


图 26 能量势垒示意图 [66]

Fig. 26. The sketch of potential energy landscape [66].

我们较关注的非晶对外场的响应主要有两类 (图 27): 一类是对温度场的响应, 一类是对应力场

的响应. 通常温度场不会改变势能图景的形貌 (忽略体积膨胀带来的密度变化的影响), 通过热激活实现体系在本征态之间的演化, 主要对应于弛豫行为和热振动; 而应力场将改变势能图景的形貌, 通过降低跃迁能垒的方式实现状态演化, 主要对应于局域激活单元的激活和剪切形变.

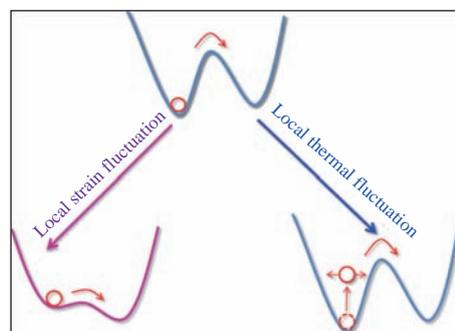


图 27 非晶态在能量谷底间跃迁的两种模式示意图

Fig. 27. Two methods of the transition between two energy basins.

2.3.1 温度场响应

在温度场下, 非晶体系的响应主要表现为对应于结构重排的弛豫行为和对应于声子模式的粒子在平衡位置附近的热振动. 对于平衡态的液体, 其组成粒子处以较高的动能状态可以实现组态的各态遍历; 当温度降低, 粒子的动能也随之降低, 根据热力学统计模型, 粒子运动开始以协同运动的形式出现, 也就产生了过冷液体中的动力学不均匀性; 随着温度的降低, 协同重排 (运动) 区域的尺度逐渐增加, 结构弛豫激活能也随之增加, 即实现体系结构弛豫所需要翻越的能垒增高, 表现为 T_g 附近过冷液体的非简单指数弛豫; 当温度接近或低于玻璃转变温度后, 粒子的动能将很难翻越实现整体重排所需的激活能垒, 体系可以看作是被束缚在一个较深的势阱中, 在有限的观察时间内, 将无法观测到各态遍历. 如图 28 所示, 多数粒子参与的低频整体激发行为 (α 弛豫) 被冻结.

人们对非晶的介电损耗谱的研究 [67] 发现, 非晶在 T_g 以下依然存在高频的振动模式 (图 29), 而这些振动模式对应于粒子的局域重排, 这类重排或者弛豫行为被认为是对应于势能图景中近邻小能谷间的跃迁. 因而, 要理解非晶对温度场的这一类响应, 需要得到体系准确的能量势垒图景. 借助分子动力学模拟 (MD) 和激活-弛豫技术 (activation-relaxation technique, ART), 人们已经尝试对非晶体系的势能图景的形貌进行研究.

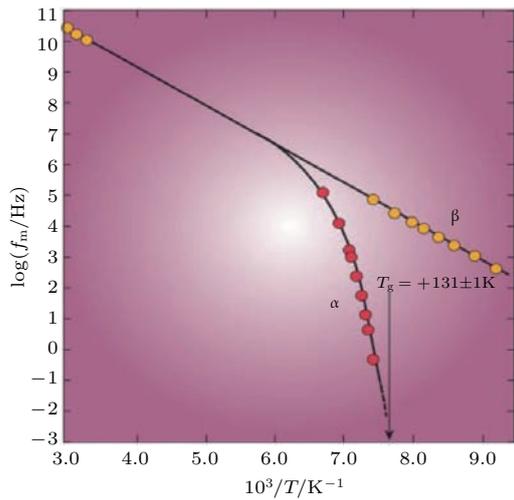


图 28 非晶形成液体体系中 α 弛豫和 β 弛豫随温度的变化关系 高温时只有一种弛豫机理, 随着温度降低会发生退耦合, 非线性的 α 弛豫会在 T_g 温度以下变得无法观测到 [66]

Fig. 28. α relaxation and β relaxation in glass forming liquids [66].

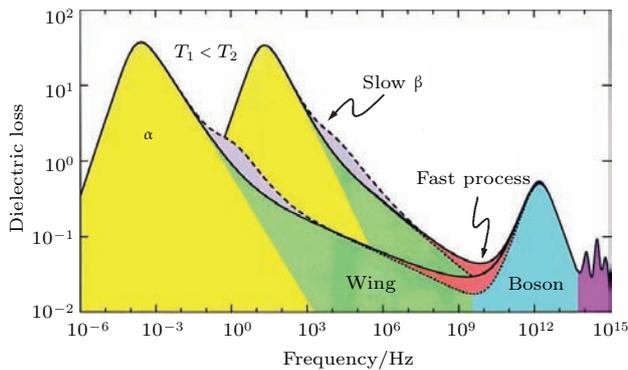


图 29 极宽的频率范围内玻璃形成材料中介电损耗谱的示意图 两条曲线分别代表不同的温度; 不同的特征分别用不同的颜色表示, 黄色代表 α 弛豫, 灰色代表 β 弛豫, 绿色代表过剩尾, 蓝色代表玻色峰 [67]

Fig. 29. The dielectric loss spectrum of glass forming materials [67].

Fan 等 [68] 在对 CuZr 模型非晶合金的 ART 模拟中给出了其势能图景局域形貌的物理特征. 如图 30 所示, 局域激活能垒 E_a 和原子最大局域位移之间满足 $E_a \propto d^2$ 的关系, 表明势能阱的局域形貌可以用简谐模型来描述. 更重要的是, 其激活能呈现为较离散分布, 表明非晶合金中局域激活的能垒分布是不均匀的.

因而, 如不考虑原子之间的协同运动, 在某一温度 T 下, 局域原子的激活概率 $f = f_0 \exp[-E_a/(k_B T)]$ 是不相同的, 即表现为非晶局域结构对温度场的响应是不均匀的. 当然, 非晶中原子的运动都表现出一定的协同性, 使得非晶合金

中的低温弛豫现象变得异常复杂, 如 Luo 等 [69] 最近发现了非晶中低温弛豫的分离现象, 表明在非晶中存在着多种不同类型的弛豫模式 (图 31), 其具体的微观物理机理仍待进一步的研究.

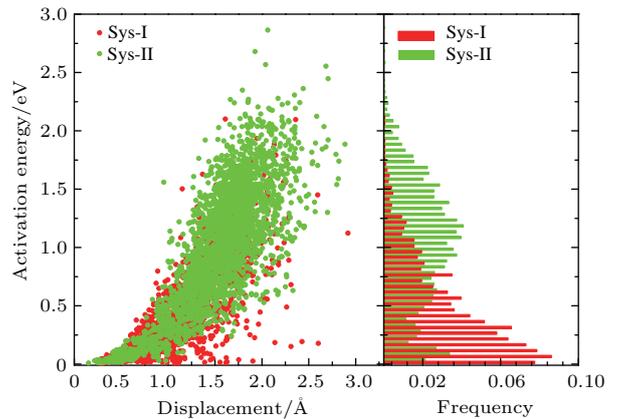
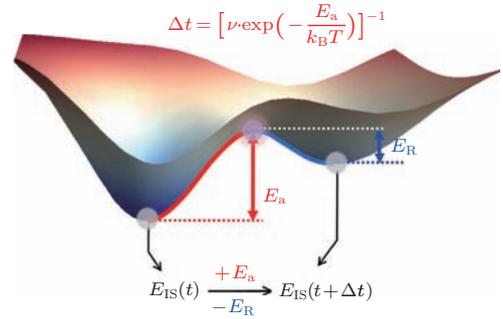


图 30 局域势能面示意图 (上) [72], 非晶合金中局域激活势垒分布及其与最大局域位移之间满足的关系 (下) [68]

Fig. 30. (above) The sketch of local PEL [72]; (below) the relation between local energy barrier and maximum displacement [68].

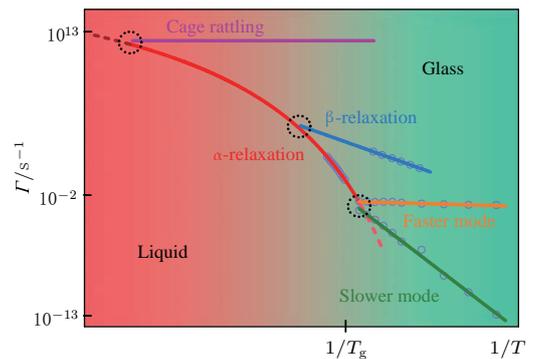


图 31 非晶合金中低温弛豫的分离现象, 表明非晶合金在低温时存在着多种弛豫模式 [69]

Fig. 31. The decoupling of low temperature relaxation in metallic glasses [69].

观察非晶的介电损耗谱时, 会发现在高频区域 ($\sim 10^{12}$ Hz) 会出现很强的损耗峰; 进一步的研究发现不同于相对低频的损耗峰, 该损耗峰起源于非晶体系中粒子在平衡位置的热振动, 即声子振动模式. 随后, 人们通过低温比热测量、拉曼散射和非弹

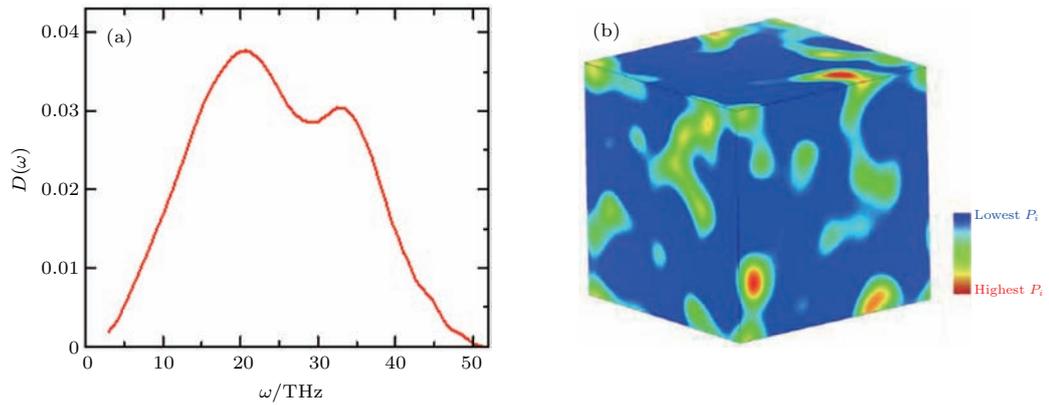


图 32 CuZr 非晶合金模型体系的声子态密度 $g(E)/E^2$, 在低频时呈现出明显的玻色峰, 表明在非晶合金中存在着大量超出德拜模型预期的低频振动模式 (软模)(a), 非晶合金中对应于软模的软点分布 (b)

Fig. 32. The calculated phonon DOS (a) and the distribution of soft modes of CuZr metallic glass (b).

性中子散射等实验手段观察到了非晶体系在低温时超出德拜模型预期的过剩振动态密度 (vibrational density of states), 即玻色峰 (boson peak). 图 32 为 CuZr 非晶合金模型体系的声子态密度 $g(E)/E^2$, 在低频区域呈现出明显的玻色峰, 表明在非晶合金中存在着大量超出德拜模型预期的低频振动模式 (软模). 通过对低频振动模的本征振动矢量的分析发现, 不同于晶体中的声子振动模式是起源于晶格的集体激发行为, 低频模式主要来自某些局域原子的贡献. 通过引入低频模式参与度 P_i [70] 的概念可以得到非晶各区域对低频声子模式贡献的差异, 如图 32 所示, 可看出这些区域的分布是不均匀的. 这些区域的不均匀分布与非晶体系的势能图景形貌的复杂性有密切的关系, 也表明了非晶中热振动响应的不均匀性. 由于与软模密切相关的玻色峰存在于所有的玻璃态物质中, 即便是在弛豫了几千万年的玻璃态琥珀中仍然存在玻色峰 [71], 因而玻色峰被认为是非晶态物质的一个本征性质而受到广泛的关注和研究, 将在下面的章节中进行讨论.

由于势能阱的局域形貌可以用简谐模型来描述, 低频振动模所对应的势能阱较为平缓且能垒相对较低. 因而, 对低频模贡献较大的区域的原子也相对较容易越过势垒而发生局域重排, 表明非晶对温度场响应的两类模式: 热振动和局域重排是有密切关联的.

非晶体系对温度场响应的本质可以描述为一些局域原子因热能 (动能) 的驱动在势能图景的局域势能阱中振动或局域势能阱之间跃迁, 呈现出非晶对温度场响应的不均匀性. 显然, 局域势能阱

之间的跃迁包含着一个激活过程和一个弛豫过程 (图 30), 可对应于非晶的年轻化和老化, Fan 等 [72] 在最近的研究中发现, 基于跃迁事件所包含的激活过程和弛豫过程的退耦合关系可以很好地理解非晶体系在热扫描过程中所表现出的热滞后现象 (图 33).

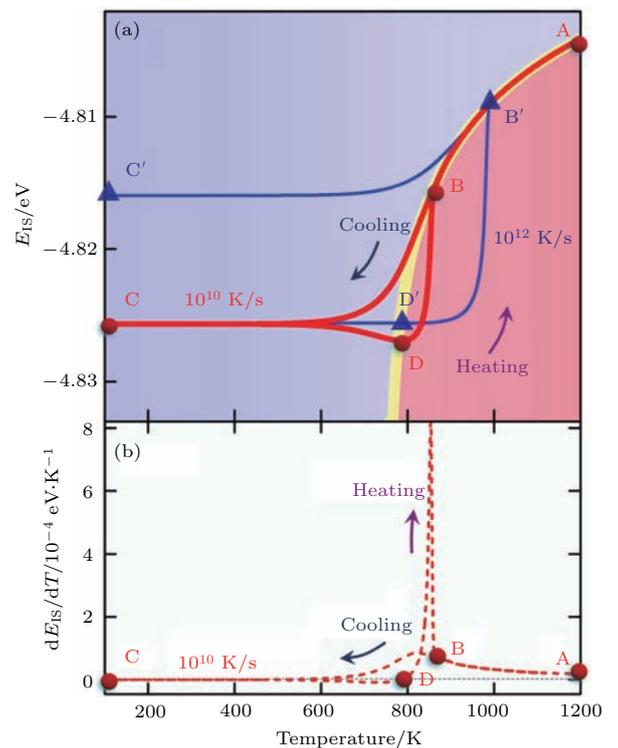


图 33 基于非晶合金中局域能谷间跃迁事件所包含的激活过程和弛豫过程的退耦合关系模型, 有助于理解非晶体系在热扫描过程中所表现出的热滞后现象 [72]

Fig. 33. The activation and relaxation processes of the transition events in metallic glass [72].

由于非晶体系势能图景形貌的复杂性和多样性, 也使得非晶合金对温度场的响应蕴含着丰富的

内容, 等待着人们去挖掘. 此外, 也正是由于非晶合金对温度场响应的丰富内涵, 使得人们能够利用温度场, 如退火、冷热循环等来调节不均匀性, 进而实现对其性能的调控, 具体内容将在后面的章节中讨论.

2.3.2 应力场响应

材料对应力场的响应模式决定了它的形变及其断裂模式. 通常情况下非晶合金看起来与其他固体没有任何区别, 但在应力场下, 其原子响应方式和规律完全不同于晶态固体. 晶体对应力场的响应

主要表现为滑移能量较低的缺陷(如位错, 孪晶)的产生和运动(图 34). 非晶合金没有类似于晶体的位错等缺陷的存在, 其对应力场的响应与温度、应变率、加载方式密切相关. 在不同的温度和应变率下, 非晶合金表现出不同的响应模式. 高温、低应变率下, 非晶合金表现为宏观的均匀塑性形变(黏性流动); 而在低温或者高应变率的条件下, 非晶合金对应力场响应的宏观表现为局限于纳米尺度的剪切流变(见图 34), 呈现了非晶合金对应力场响应的不均匀性. 本小节将重点关注非晶合金对应力场的不均匀响应.

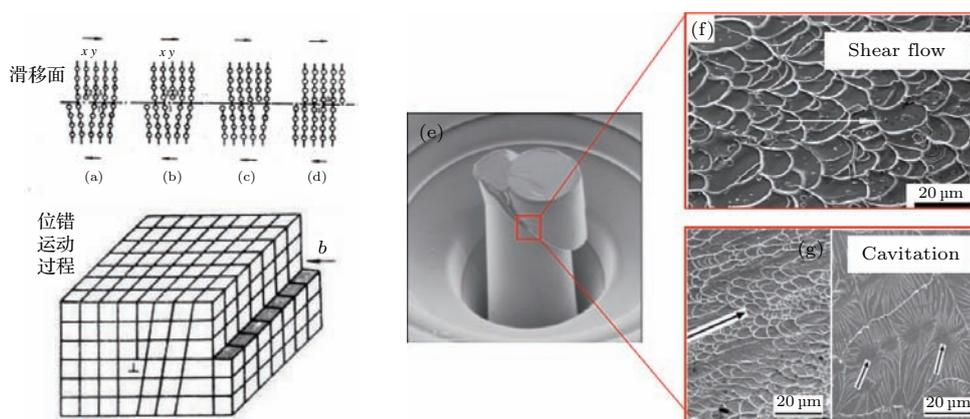


图 34 晶体结构对应力场的响应(左); 非晶合金的剪切形变及其滑移面的形貌特征: 流变和孔穴现象(右)

Fig. 34. Difference between the mechanical responses of crystal and metallic glass.

人们在观察剪切滑移面时, 总可以看到流变的痕迹(图 34), 也就是说剪切带的形成、滑移与流变现象密切相关. 以前人们普遍认为剪切带形成和滑移必须有结构缺陷和局域温度升高的参与. Greer 等^[73]通过剪切带附近锡溶化现象(图 35)给出了剪切流变过程中局域温度升高的直接证据, 但局域温度的升高究竟是剪切流变产生的原因还是剪切流变带来的结果却不是很清楚.

基于分子动力学模拟, Guan 等^[74]得到了非晶合金体系在温度应力空间中关于黏度的相图(图 36). 当以黏度来表征体系的状态时, 即以体系在应力下玻璃转变时的黏度定义玻璃转变的临界黏度, 可以将相空间划分为玻璃态区域和液态/流变区域. 通过这一相图可以清晰地看到, 要使得非晶体系达到流变状态至少有 3 类方法: 1) 应力不变, 升高温度; 2) 温度不变, 增加应力; 3) 同时改变温度和应力. 因而可以得到两个重要的结论: 1) 非晶在单纯的应力场下也可以产生流变响应; 2) 局域温

度的升高并不是剪切流变产生的必要条件, 而可能只是应力释放时的一种表象.

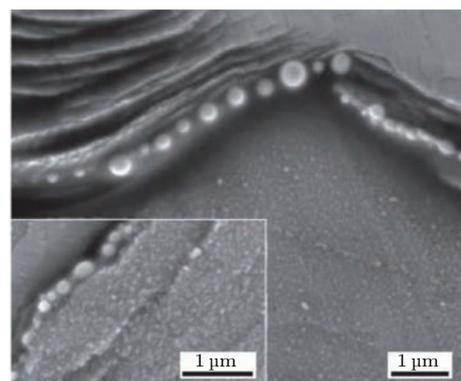


图 35 非晶合金剪切滑移面附近锡熔化的痕迹, 表明了局域温度的升高^[73]

Fig. 35. The evidence of local temperature increases due to the shear deformation of metallic glass^[73].

此外, 在观察非晶合金材料剪切滑移面的过程中, 人们还发现在这些流变迹象中还普遍留有孔穴存在的痕迹^[75](图 34). 排除了材料本身存在着孔穴缺陷的因素, 表明在非晶合金对应力场产生流变

响应的过程中, 总伴随着孔穴的生成, 因而孔穴现象也是非晶对应力场响应的一种方式. Guan 等 [76] 基于分子动力学模拟, 直接得到了非晶合金体系中孔穴生成所需激活能和膨胀应变场之间的定量关系 (图 37); 并结合经典形核理论, 指出非晶合金体系在应力场下孔穴现象的物理本质是纳米尺度上的经典形核行为.

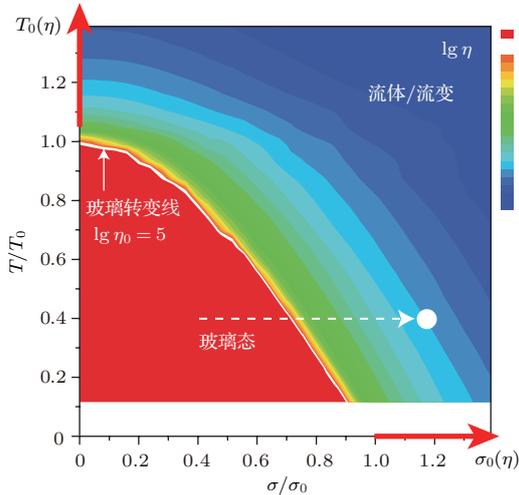


图 36 非晶合金在温度应力空间的相图, 由黏度定义了非晶合金的玻璃态和流变态 [74]

Fig. 36. The counter plot of viscosity as a function of temperature and stress of metallic glasses [74].

在模拟中还发现: 1) 在一定的条件下, 孔穴形核的位置并不是随机的, 表明非晶合金对应变场的孔穴响应是不均匀的, 而形核位置与局域结构或环境的关系是一个很有意义的研究课题; 2) 研究长时间未产生孔穴响应的系统时发现, 体系在应变/应力加载保持的过程中已经发生了局域原子重排 (图 38), 这表明孔穴响应和另外一种响应模式之间的竞争关系, 而这种响应模式就是非晶合金在应力加载下的本征响应模式: 局域原子重排的激活.

分子动力学模拟是目前在原子尺度上研究非晶中局域原子重排的最有效的方法之一. 为了在数值上定量地反映局域原子的重排, Falk 等 [77] 定义了非仿射形变参量来表示原子的局域环境在外场作用下偏离仿射形变的程度——非仿射形变量越大, 表示局域原子重排或塑性形变越明显. 基于分子动力学模拟和非仿射形变的分析, 可以发现即便在非晶应力-应变曲线的线性阶段, 体系中已经存在着大量的非仿射形变区域 [78], 且这些区域的尺

度为纳米尺度且分布是不均匀的 (图 39), 表明非晶合金在外力作用下原子的响应在纳米尺度上是不均匀的.

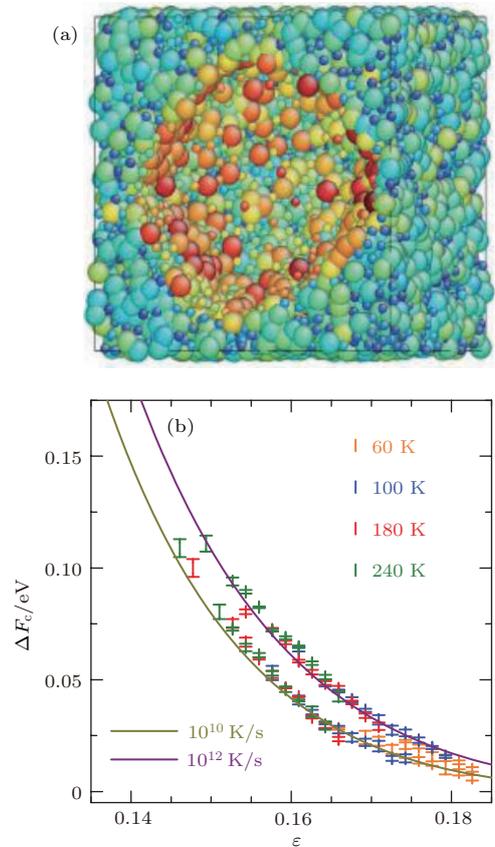


图 37 基于分子动力学模拟得到的非晶合金中的孔穴, 颜色表示势能的高低, 红色代表高势能 (a); 孔穴行核激活能和体膨胀应变之间的关系, 曲线为基于经典形核理论的拟合曲线 (b) [76]

Fig. 37. Behaviors of cavitation in metallic glasses [76].

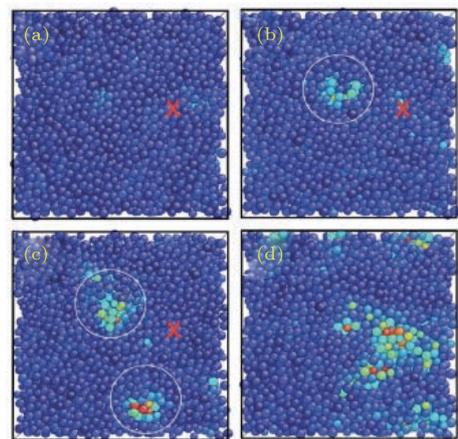


图 38 非晶合金中孔穴行核前的局域结构重排现象 [76]

Fig. 38. The local structure rearrangement before cavitation in metallic glass [76].

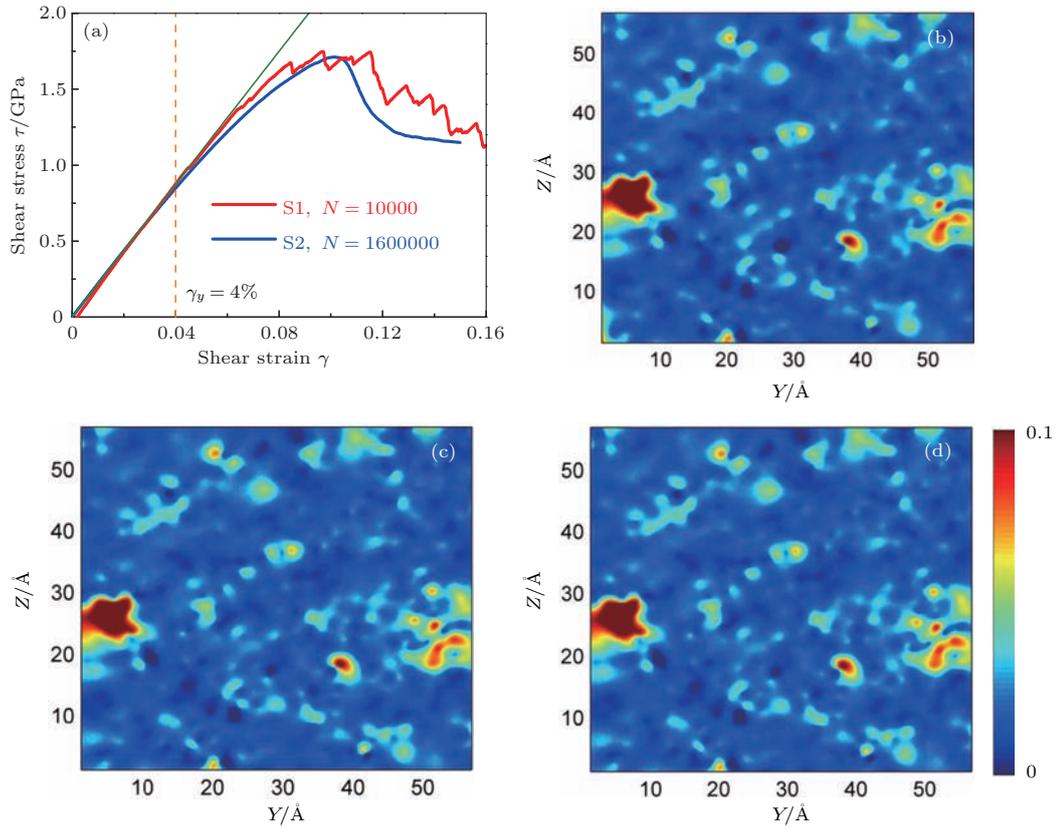


图 39 非晶合金应力-应变曲线及其在弹性区间原子局域响应的不均匀分布 [78]
 Fig. 39. Strain-stress curve and the mechanical response heterogeneity of metallic glass [78].

Liu 等 [10] 利用动态原子探针方法, 从实验角度直观地给出了非晶合金对力学响应的不均匀性 (图 40), 验证了理论模型和计算模拟对非晶合金力学响应的理解. 这类响应体现了原子在纳米尺度空间上的一种集体运动模式——能够承载剪切变形的原子团局部重排, 被认为是非晶合金塑性变形的基本单元.

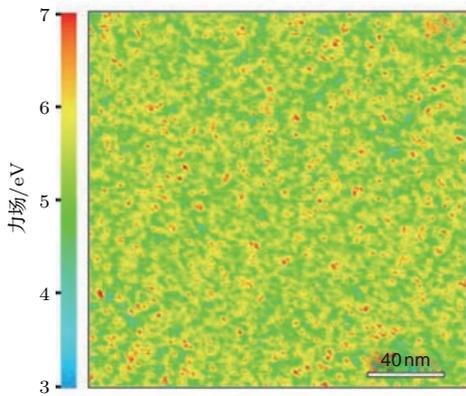


图 40 利用动态原子探针方法探测到的非晶合金表面对力场响应的局域不均匀性 [10]
 Fig. 40. Direct evidence of mechanical response heterogeneity on the surface of metallic glass [10].

为了理解非晶合金对应力场的响应模式, 人们提出了很多模型, 其中两种微观模型 (如图 41 所示) 较广泛地被接受: 一是 Spaepen [79] 提出的以单原子跃迁为基础的“自由体积 (free volume) 涨落”模型; 第二类是 Argon 等 [80] 提出的以原子团簇协作剪切运动为基础的“剪切转变区” (shear transformation zone, STZ) 模型. 自由体积涨落模型认为非晶合金的塑性形变是通过局部单个原子的跃迁来实现的, 类似于原子的扩散. 而剪切变形区模型 (shear transformation zone, STZ) 及在此基础上由 Johnson 和 Samwer [81] 考虑了 STZ 激活所需的能量和切变之间的关联, 提出的协作剪切模型 (cooperative shear model), 认为非晶合金的塑性流动是由非晶中基本的流动单元来承载的——这些基本单元是原子团簇或集团而不是单个原子或自由体积. 这两类模型的具体理论内涵和研究进展, 请参阅相关文献 [3, 82, 83]. 本文重点关注这些理论模型中激活单元——自由体积或 STZ 的共性——激活能垒及其激活区域空间分布的不均匀性.

无论是自由体积的激活还是 STZ 的激活, 都是原子或原子团在外力场的作用下发生非弹性的响

应, 从能量势垒 (potential energy landscape, PEL) 的一个能量态演化到另外一个能量态, 这一过程需要跨越一个势垒, 即自由体积或STZ 的运动需要一定的激活能, 对于STZ这类多原子协同运动而言, 还需要一定的激活体积. 从非晶的PEL 的特征来看, 激活能的能垒分布是离散的, 且其激活区域的空间分布也是不均匀的. 以上两种模型都是建立在平均场基础上的理论, 虽然非晶合金在宏观尺度上是均匀的, 但由于其基本激活单元的不均匀性特征, 使得这些没有考虑基本激活单元之间相互作用的理论模型不能很好地解释如锯齿流变行为、断裂行为等非晶合金中普遍存在的力学行为. 利用分子动力学模拟, 可以观察到非晶中激活单元的相互作用

用、发生自组织、产生逾渗、形成剪切带 (图 42) 的过程 [84].

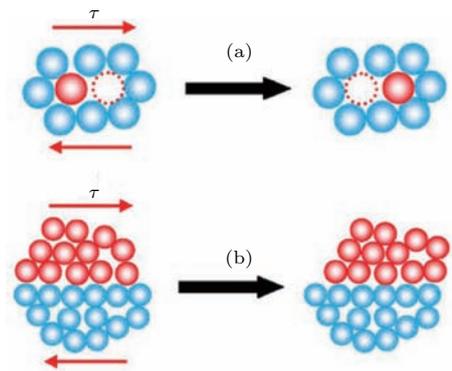


图 41 自由体积 (a) 与剪切转变区 (b) 示意图 [83]
Fig. 41. The sketch of (a) free volume and (b) shear transformation zone [83].

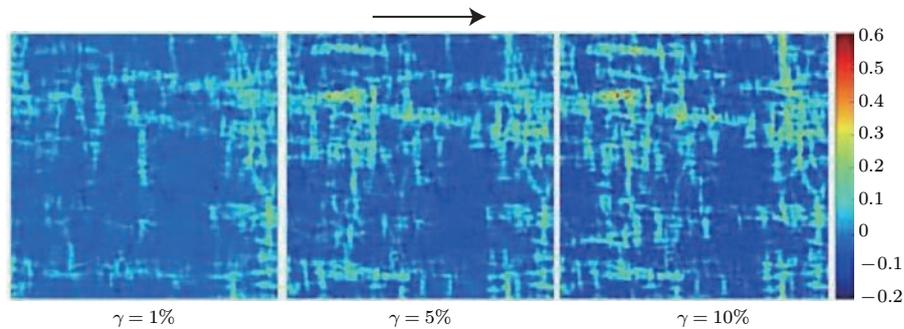


图 42 基于模拟得到的非晶中 STZs 相互作用, 发生自组织、产生逾渗、形成剪切带的过程 [84]

Fig. 42. The formation process of shear band in metallic glass based on computational simulations [84].

因而, 考虑这些不均匀分布的激活单元的特征及其相互作用, 对更好地理解非晶合金在外力场下的响应行为有着重要的作用. 通过实验 [85] 和模拟 [78] 来研究激活单元的详细过程, 探索激活单元的形状、大小、空间分布、激活机理及其相互作用是目前非晶合金对应力场响应行为研究的热点.

合金的动态力学响应的影响来探测体系中的弛豫特征. Luo 等 [69] 观察到了温度对应力弛豫的影响 (图 44), 并给出非晶合金中存在多种弛豫模式的实验证据. Zhao 等 [88,90] 研究了确定温度下应变大小对非晶弛豫行为的影响 (图 45).

2.3.3 温度场和应力场的耦合

一般意义上而言, 非晶对外场的响应可以看作是其 PEL 上的对应状态之间的跃迁, 由于 PEL 形貌的复杂性和多样性, 决定了其激活能垒和激活区域分布的不均匀性, 而如何定量地描述这些激活单元的特征及其与物性的关联是当前面临的挑战之一. 此外, 在现实世界里, 多场耦合的环境随处可见, 其中温度场和应力场同时存在的环境是最普遍的, 因而在研究非晶合金对外场的实际响应时, 需要考虑温度和应力的耦合作用. Luo 等 [86] 在运用动态力学分析 (DMA) 方法 [87] 研究非晶合金的低温弛豫行为时 (图 43), 就是利用温度对非晶

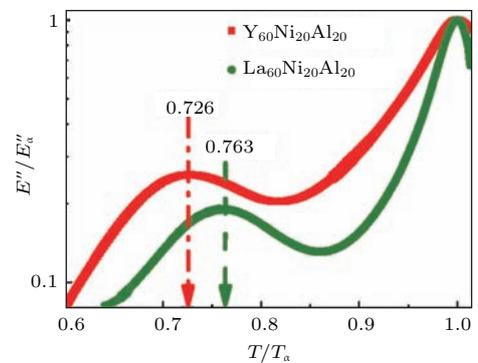


图 43 La 基和 Y 基金属玻璃动态力学弛豫谱, 两种金属玻璃均有明显的 β 弛豫 [86]

Fig. 43. Temperature dependence of loss modulus for La- and Y- based metallic glasses [86].

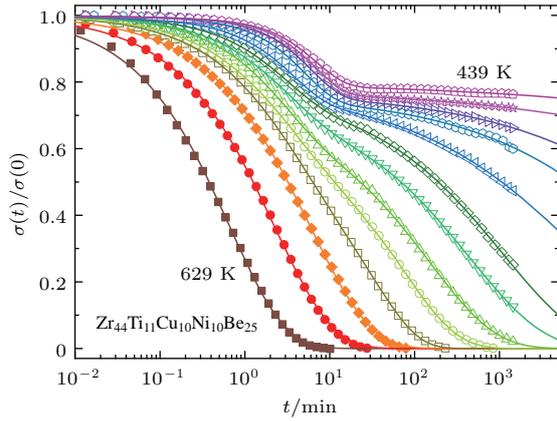


图 44 非晶合金体系应力弛豫行为随温度变化的关系 [69]
Fig. 44. Temperature dependence of strain-relaxation behaviors of metallic glass [69].

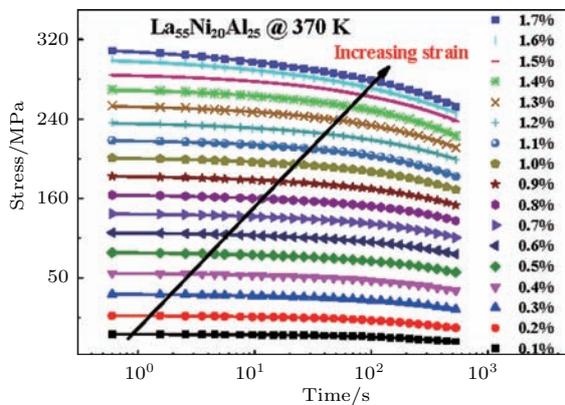


图 45 非晶合金体系应力弛豫行为随应变变化的关系 [88,89]
Fig. 45. The strain dependence of strain-relaxation behaviors of metallic glass [88,89].

利用分子动力学模拟, Wang 等 [90] 从原子尺度上直观地给出了在动态力学加载条件下激活区域随温度变化的规律 (图 46), 表明温度对非晶合金应力场响应的不均匀性有着重要的影响.

Wu 等 [91] 得到了在同一温度下, 随着应变场的增加, 非晶合金中的激活区域从局域激活向逾渗演化的原子尺度图像 (图 47). 非晶对温度场和应力场响应的耦合, 在一定程度上暗示了温度场下的玻璃转变和应力场下的剪切形变之间的密切关联.

Guan 等 [74] 在非晶合金模型体系中给出了在剪切流变过程中温度和应力之间的耦合关系 (图 48), 指出非晶合金在应力场下产生剪切形变的物理本质可能就是应力所导致的玻璃转变行为. 因而, 如何建立完备的非晶合金在耦合场下响应的理论和模型是当前非晶研究的重大挑战之一.

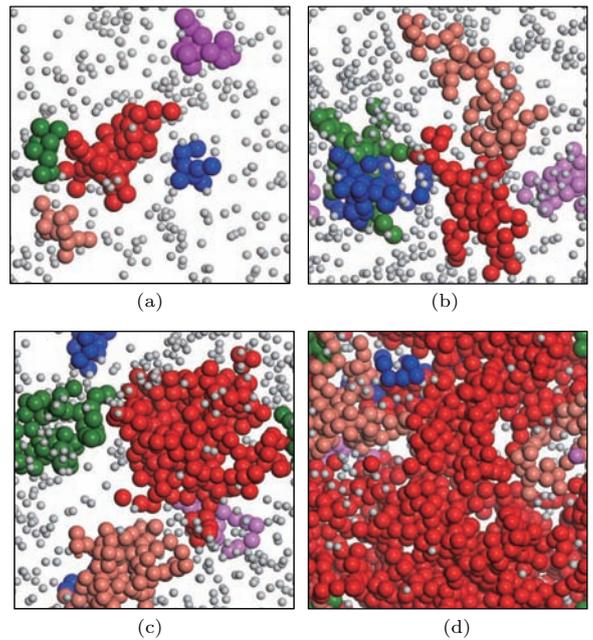


图 46 非晶合金在动态力学加载条件下激活区域随温度变化的原子尺度图像 [90]
Fig. 46. Temperature dependence of activation regions of metallic glass during DMA process [90].

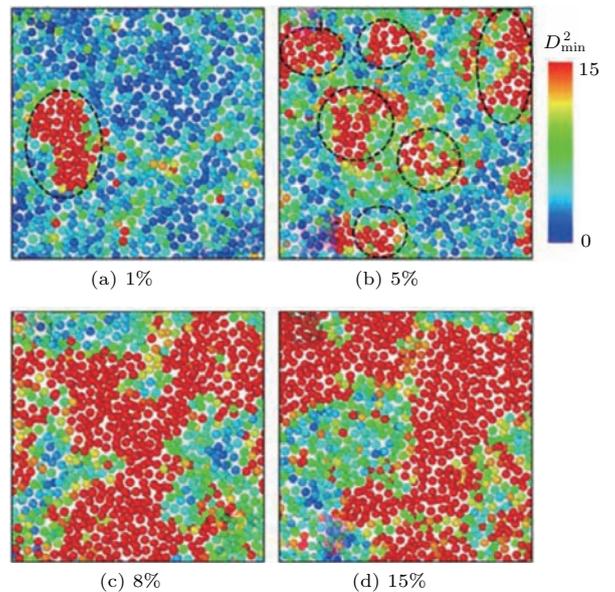


图 47 非晶合金在不同应变场下激活区域从局域激活向逾渗演化的原子尺度图像, 红色可以定义为激活区域 [91]
Fig. 47. The applied-strain dependence of activation regions of metallic glass [91].

此外, 需要指出的是, 非晶中的激活单元并不是非晶态材料的结构缺陷, 这与晶体中的位错不一样, 位错既是塑性变形运动的载体, 也是静态的缺陷结构; 而非晶中的激活单元只是塑性流变运动的载体, 它是通过激活响应来定义的, 并不是静态的结构缺陷. 但是, 这并不是意味着非晶中的动态激活单元与非晶的静态结构无关. 大量实验证明非

晶中的动态激活单元的激发和非晶合金的非均匀性密切相关 [3,78,85]. 因而, 建立非晶中静态不均匀性和动态不均匀性之间的关联, 将有助于从新的视角来理解非晶中的激活单元的特征和响应机理 [78], 进而探索非晶和玻璃转变的本质, 这也是当前非晶合金研究的焦点问题和挑战.

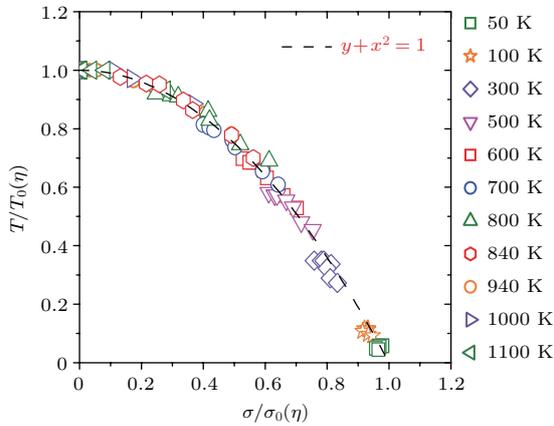


图 48 非晶合金剪切流变过程中温度和应力之间的耦合关系 [74]

Fig. 48. The coupling between temperature and stress during the shear flow process of metallic glass [74].

3 非晶合金中不均匀性的调控及其应用

自 20 世纪 20 年代, 人们意识到晶体中存在缺陷并最终被实验所验证, 随后科学家们发现晶体的诸多性质都与缺陷的特征, 如形式、密度、演化及相互作用等有着密切的关系, 并建立了基于缺陷的相关理论, 进而指导人们通过调节缺陷的特征, 如浓度、类型及演化方式来调控晶体材料的物性, 被称之为“缺陷工程”. 对于晶体而言, 有理想晶格及其元素占位作为参考, 因而晶体中的缺陷可以被当作是结构缺陷, 能够被实验手段直接观测到; 而对于非晶体系, 基于当前人们的认知, 尚找不到理想非晶结构来明确地定义非晶体系中的结构缺陷, 因而建立非晶合金中基于传统意义上的结构缺陷特征、演化及其与性能关系的理论在目前看来是不太现实的. 近来的研究表明, 不均匀性是非晶体系的本征属性, 并与材料的诸多性能有着密切的关联 [6-12,92,93]. 因而, 可以将不均匀性, 如结构不均匀性、动态响应不均匀性等作为非晶合金材料物性的载体, 通过调节这些不均匀性, 来实现对其物性的优化与设计 [94-97]. 本节将介绍非晶合金中不均

匀性的主要调节手段及其在物性优化与设计方面的应用.

3.1 非晶合金中不均匀性的调控

基于能量势垒理论, 人们认为不同条件下形成的非晶态对应势能图景中的不同山谷; 而由空间构型确定的每一个山谷, 其基本特征, 如能量、形貌及周围环境等决定了该非晶态的结构演化特征与物性. 因而, 运用不同的手段调控非晶态的结构和物性, 从本质上说就是利用外场驱使非晶体系在不同的山谷间演化, 从而得到位于不同势能谷底的非晶态. 由于非晶属于非平衡态物质, 所以随着时间的流逝会伴随着本征的结构弛豫和相应的物性演化, 即所谓的老化现象; 通过合理地利用外场, 可以实现对其本征弛豫行为(老化过程)的加速, 也可以实现本征弛豫过程的逆过程——年轻化(图 49). 基于第 2 节的讨论, 利用外场对非晶合金中不均匀性的进行调控的主要手段可以分为温度场调控和外力场调控. 还可以通过改变非晶体系的边界条件(形貌特征), 如改变维度、尺度、引入表面缺陷等来实现对非晶合金不均匀性的调节, 进而影响其物性. 此外, 通过有目的地设计复合相材料, 如引入晶体相、非晶相等, 也是当前对非晶合金中不均匀性进行调节的有效手段.

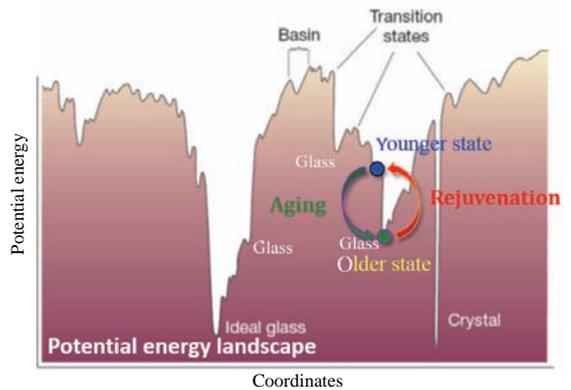


图 49 能量势垒及老化与年轻化过程的示意图

Fig. 49. The aging and rejuvenation process on PEL.

3.1.1 温度场

利用温度场效应来改变非晶合金中的不均匀性是最常用的一种调节手段. 人们可以通过改变冷却速率、退火等方式改变材料的物性, 其本质就是调节非晶体系在某一温度区间的等待时间, 使得体系可以在热涨落的驱使下, 在能量谷底之间跃迁,

进而完成结构弛豫直至体系达到相应的平衡态. 非晶合金是采用现代快速凝固冶金技术制备的, 其形成的玻璃的状态与降温速率(图 50)有直接的关系[98]. 在较快的降温速率下, 过冷液体在较高的温度下也很难达到平衡态而发生玻璃转变成玻璃. 因此, 其被冻结的状态是较高温度下过冷液体的状态, 即降温 T_g 高, 形成的玻璃对应的能量状态也较高. 而较低的冷却速率使得过冷液体可以在较低的温度下达到平衡状态, 进而得到较低的降温 T_g 和对应的较低能量状态的玻璃.

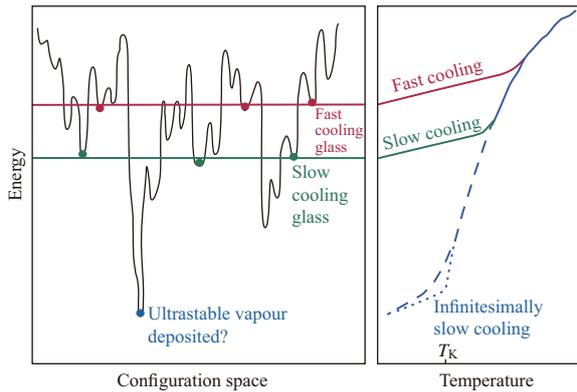


图 50 通过能量势垒图说明不同冷却速率可以得到不同结构构型和能态的非晶态[98]
Fig. 50. Cooling rate dependence of structures and energy states of glassy materials[98].

显然, 被冻结的不同温度(降温 T_g)下的过冷液体, 其本征不均匀性特征是不相同的, 因而不同冷却速率下制备的非晶合金也将表现出不同的不均匀性属性. Cheng 等[99] 计算模拟研究了不同冷却速率下 CuZr 体系中以铜原子为中心的二十面体的含量随冷却速率变化的规律(图 51), 表明非晶合金中表现为短程序的局域结构不均匀性可以通过改变冷却速率来调控. 而短程序的变化也将带来非晶合金中结构中程序的变化, 但目前仍然没有好的方式来表征其结构的中程序.

伴随着结构不均匀性的改变, 冷却速率也影响非晶合金的动态不均匀性. 如图 52 所示, 不同冷却速率下得到的非晶合金对应力场的响应模式也有很大的差异, 表明可以通过改变冷却速率来实现对非晶合金的动态不均匀性的调节.

Zhao 等[100] 发现对应于不同等效冷却速率的非晶合金样品表现出不同的低温弛豫特性, 反映了动态不均匀性与冷却速率之间的关联(图 53), 进一步表明可以利用冷却速率调节非晶合金的动态不均匀性.

由于非晶体系的非平衡态特性, 其在转变成“理想非晶”之前, 即便在极低温[101]或极低的能量状态[102]下, 其局域弛豫行为也是存在的(图 54). 也正是因为非晶合金中的本征低温弛豫行为, 使得人们可以利用在低于 T_g 的温度进行退火保温的方式来调节其不均匀性.

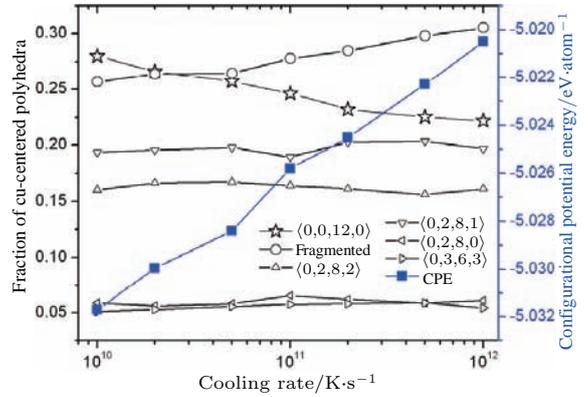


图 51 不同冷却速率得到的非晶合金的势能和局域结构不均匀性(局域团簇特征)的差异[99]
Fig. 51. Cooling rate dependence of potential energy and local structural heterogeneity of metallic glasses[99].

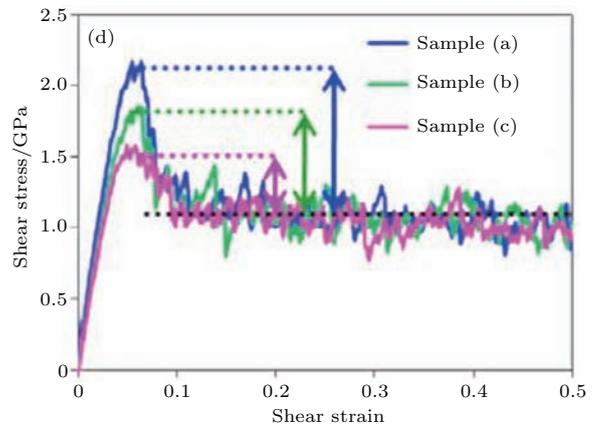
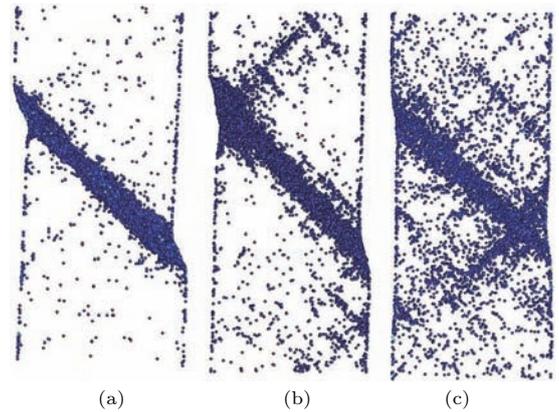


图 52 不同冷却速率得到的非晶合金在应变场下动态响应不均匀性的差异[99]
Fig. 52. Cooling rate dependence of heterogeneous mechanical responses of metallic glasses[99].

由于低温弛豫行为的特征和相应的温度有着直接的关联(图 46), 因而在不同的退火温度下退火对不均匀性的改变和效率是不相同的. Wang 等 [103] 发现在不同的温度下退火对非晶合金体系状态的影响是不同的, 存在对体系焓改变最有效率的退火温度, 大约是 $0.85T_g$ (图 55); 而接近 $0.85T_g$ 附近的退火处理 [3] 也是目前被广泛采用的调节非晶合金不均匀性及其相关物性的重要手段.

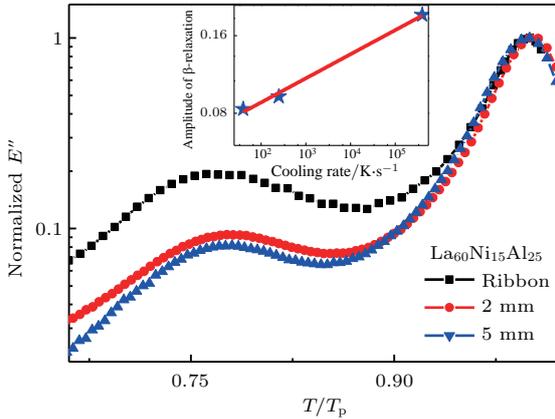


图 53 不同等效冷却速率的非晶合金样品的低温弛豫特性, 反映了动态不均匀性的差异 [100]
 Fig. 53. Cooling rate dependence of low-temperature relaxation behaviors of metallic glasses [100].

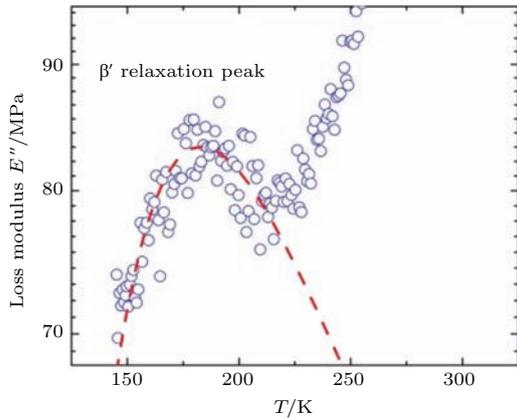


图 54 块体非晶合金中普遍存在的低温快 β 弛豫峰 [101]
 Fig. 54. Fast-beta relaxation peak of bulk metallic glasses [101].

利用低于 T_g 温度附近退火的方式, 在计算模拟中也可以高效地得到能量状态很低的非晶合金体系(图 56) [104], 为缩小实验和模拟中冷却速率的差异提供了可能的途径.

值得注意的是, 晶化现象是利用温度场下退火调节非晶合金不均匀性时经常会出现的现象, 这也给体系引入更广义的不均匀性, 即形成了非晶复合材料, 而这类复合材料中特殊的不均匀性也将对应于一些特殊的性能, 将在下面的章节中讨论.

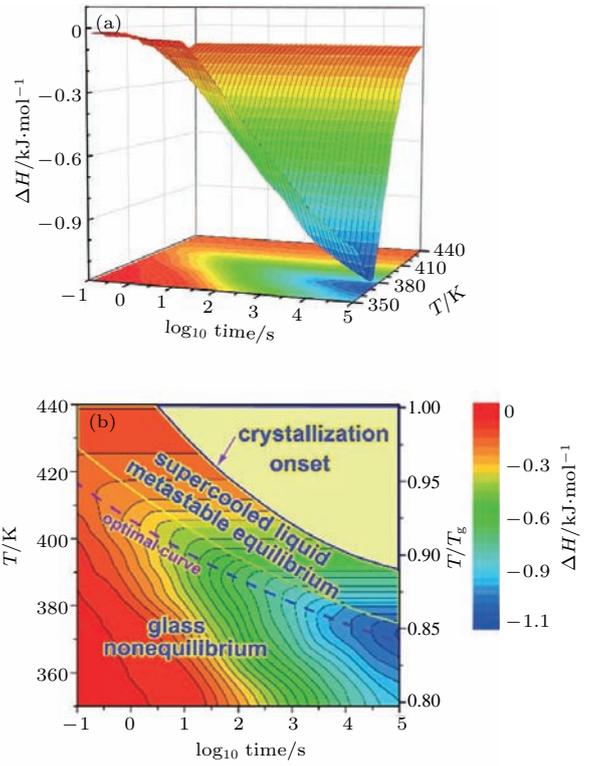


图 55 不同温度下退火时间对体系焓变化的影响 [103]
 Fig. 55. Annealing temperature and time dependence of enthalpy evolution of metallic glass [103].

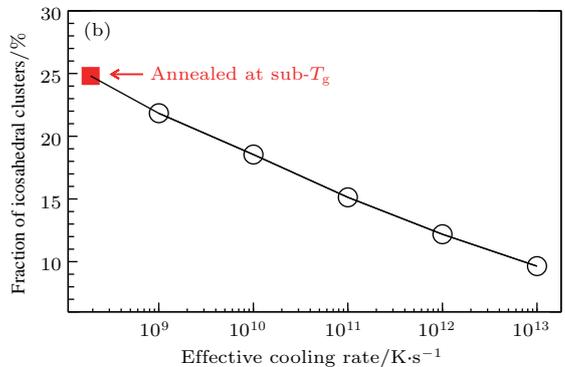
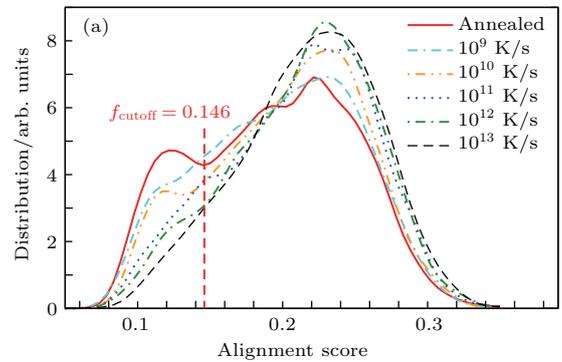


图 56 低于 T_g 温度附近退火对非晶合金局域结构不均匀性的影响 [104]
 Fig. 56. Sub- T_g annealing effect of atomic structure of metallic glass [104].

3.1.2 应力场

Liu 和 Nagel 曾提出, 对一个阻塞系统 (像玻璃、颗粒、泡沫等都无序非晶体系属于是阻塞系统), 改变温度、应力或者密度三种因素都能够使体系的特性, 如自由体积, 不均匀性等发生改变 (图 57), 进而产生 Jamming 现象. 随后人们在对应于玻璃转变的非晶合金中也发现了类似的力温等效性 [74], 并发现体系的压强 (密度) 也是调节非晶合金体系特性的有效参量. 近年来的研究研究表明压强可以调节玻璃的密度及其微观结构, 甚至在某些特定体系中可以调节结晶行为或者实现一种非晶态到另一种非晶态的转变. Sheng 等 [106] 发现压力导致的 Ce 基非晶合金中的非晶-非晶转变 (图 58), 表明通过改变压强可以有效地调节非晶合金的结构特征.

基于计算模拟, 人们可以更直观的给出体系压强 (密度) 对其结构及其不均匀性的影响. Ding 等 [107] 利用分子动力学研究了 CuZr 体系中的特征局域原子团簇和压强之间的关系 (图 59), 指出了利用高压制备的 (高密度) 样品, 表征其短程序的

二十面体团簇 (0 0 12 0) 的比例有显著提高, 表明其相应的结构不均匀性的变化. 该现象产生的根源是由于不同元素 Zr 或 Cu 的原子半径对压力的响应是不相同的, 使得局域有效原子半径比发生改变, 进而倾向于堆积形成对应的局域团簇, 而在 Cu66Zr33 体系中倾向于形成二十面体.

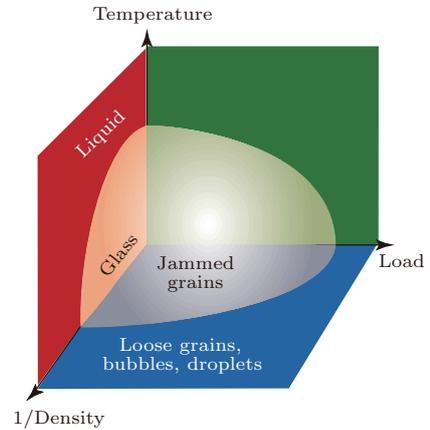


图 57 阻塞体系的温度-应力-密度相图 [105]

Fig. 57. Temperature-stress-density phase diagram of Jamming system [105].

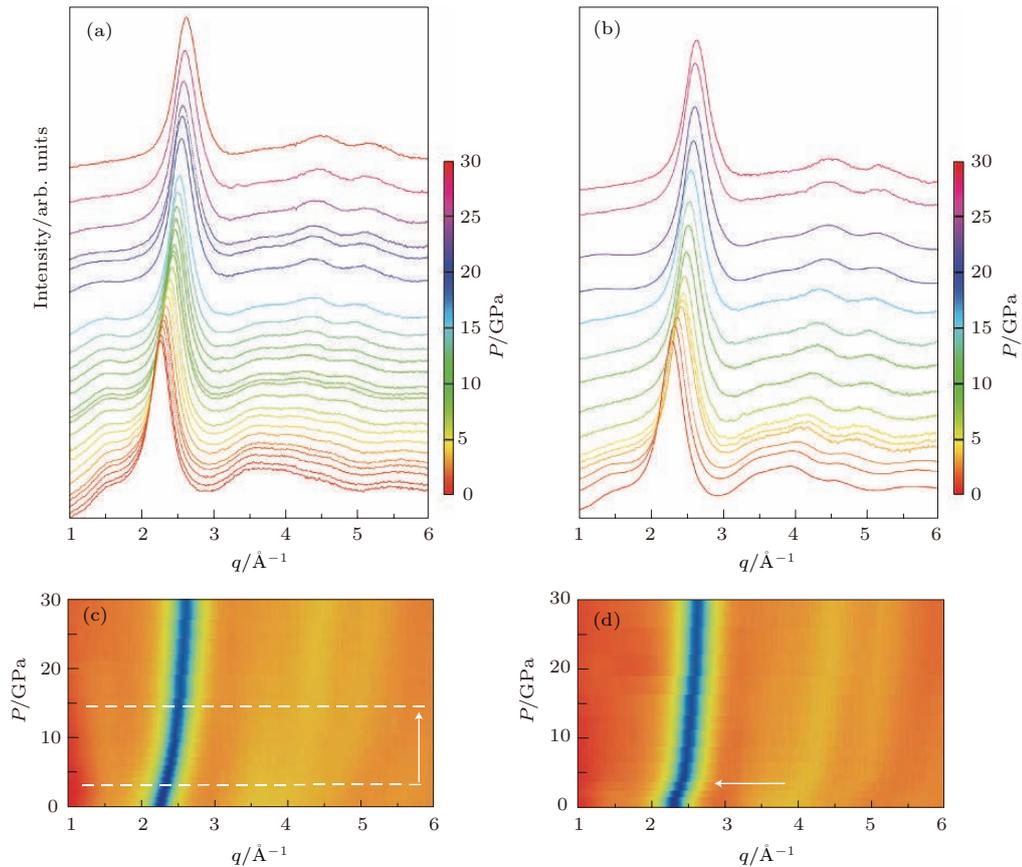


图 58 高压下 Ce 基非晶合金的非晶态-非晶态相变 [106]

Fig. 58. High pressure induced glass-glass transition of Ce-based metallic glass [106].

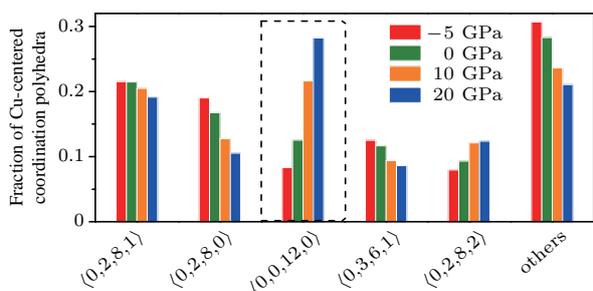


图 59 不同压强下制备的非晶合金中局域结构不均匀性(局域团簇分布)特征^[107]

Fig. 59. Pressure dependence of local structure heterogeneity of metallic glass^[107].

然而, 虽然控制压强(图 59)和冷却速率(图 51)都可以使得非晶合金体系中的特征团簇如 CuZr 体系中的二十面体的比例增加, 但其对物性如能量状态、力学性能等的影响确是截然不同的. 如图 52, 降低冷却速率所带来的特征团簇的增加使得体系的强度增强, 而压强(密度)引起的特征团簇的增加反而使得体系的强度降低(图 60)^[108]. 这一相反的变化趋势说明压强和温度场冷却速率对非晶合金中动态不均匀性的调节机理是不相同的, 这也是当前非晶合金研究中需要关注的重要问题之一.

Wang 等^[109]通过对不同冷却速率和不同压力下制备的非晶合金体系的结构与低温弛豫行为的研究发现(图 61): 1) 压强和冷却速率均对非晶合金的结构(短程序)产生影响, 但压强对结构的影响远大于冷速; 2) 一般意义上说, 局域结构的不同将表现出不同的低温弛豫行为, 然而研究发现, 压强对低温弛豫行为的影响微乎其微, 而冷却速率成为影响金属玻璃中的低温弛豫行为的主要因素; 3) 通过对原子动态响应不均匀性的分析得到, 原子的动态响应不均匀性及其在空间分布的不均匀性和低温弛豫特性有着密切的关联. 基于这些发现, 可以得出以下重要的结论: 通过压强和冷却速率都可以对非晶合金体系的不均匀性进行调节, 但压强对结构(短程序)不均匀性的影响较大, 冷却速率对动态不均匀性的影响较大, 这表明目前用来表征结构不均匀性的短程序(局域原子团簇)和动态不均匀性之间是退耦合的.

Wang 等^[110]利用高压下退火的方式研究了非晶合金的能量、密度及其波色峰(Boson peak)特性之间的关联, 也发现了密度(对应于结构)与波色峰

之间的反常关联, 进一步反映出目前我们对微观结构认识仅仅局限于对短程序的描述, 应该还不足以建立起非晶合金中物性与结构之间的准确关联. 因而, 如何引入合适的参量来有效地概括非晶合金结构不均匀性的主要信息, 如短程序、中程序及其关联等, 是建立精确描述非晶合金体系的理论框架的重大挑战.

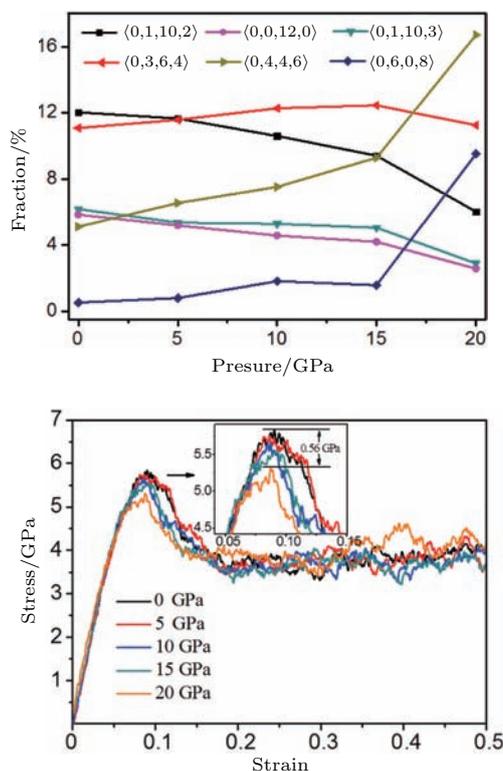


图 60 不同压强下制备的非晶合金局域结构不均匀性及其拉伸特性^[108]

Fig. 60. Pressure dependent atomic structure and related mechanical properties of metallic glass^[108].

3.1.3 边界条件

晶态材料的表面或界面, 由于其对称性的破缺而产生了很多新奇的物性, 如界面超导、拓扑绝缘体、催化活性等, 形成了一个十分重要的研究领域——表面与界面科学^[111]. 非晶体系的自由表面或界面, 由于其边界条件的改变, 也有着和相应体材料不一样的性质, 包括结构、动力学和力学响应特性等. 人们在有机非晶体系的研究^[112]中发现表面的扩散要比内部的扩散快 10^6 倍(图 62), 而这些动力学行为的差异必然会影响结构不均匀性及其相关特性. 因而, 引入自由表面或界面也可以看作是对非晶体系不均匀性的有效调节方式.

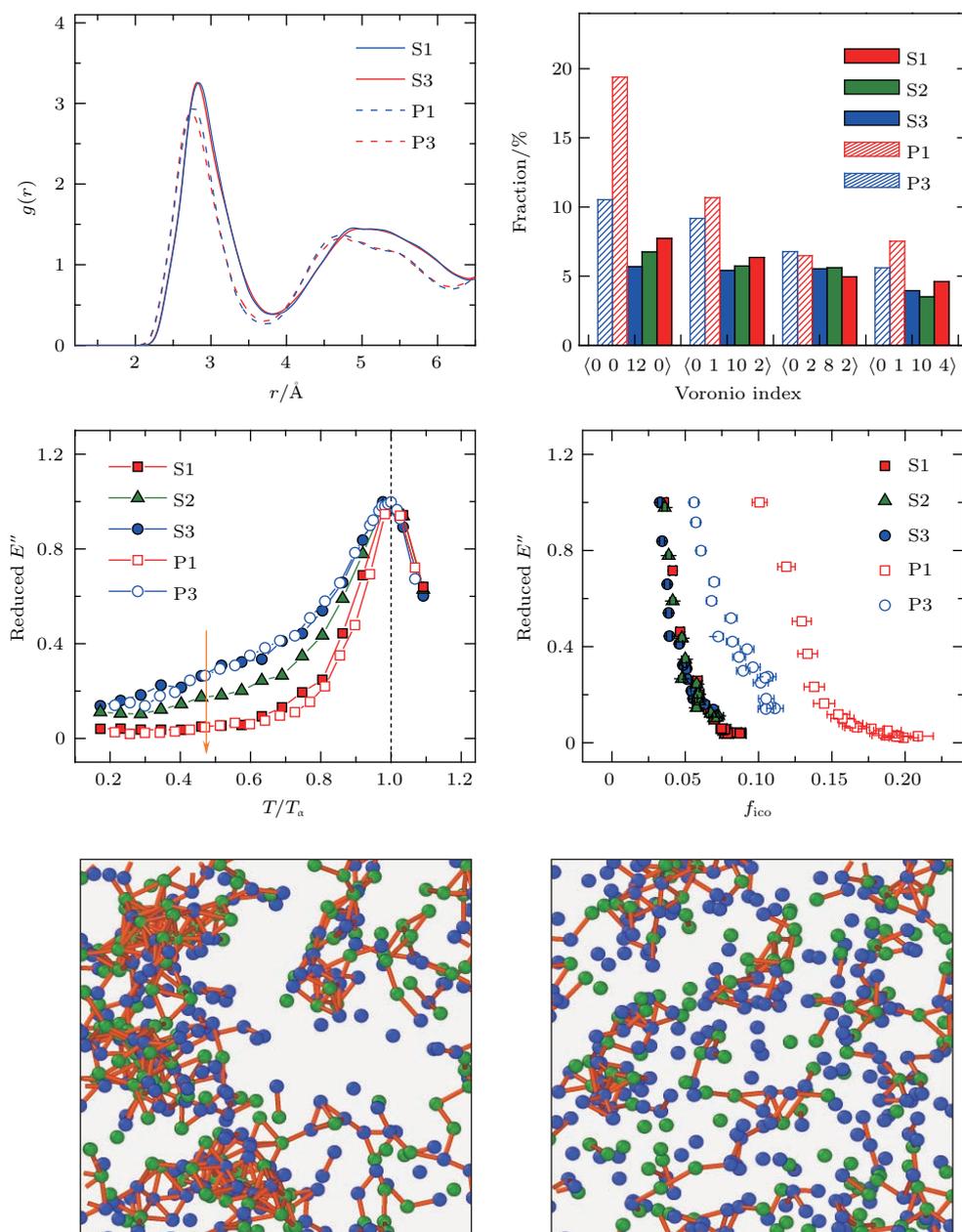


图 61 不同冷却速率和不同压力下制备的非晶合金体系的结构与动态响应不均匀性差异及其原子尺度上的特征

Fig. 61. Cooling rate and pressure dependence of the structure and dynamic response heterogeneity of metallic glasses.

近年来的研究表明非晶合金表面也表现出与体相迥异的属性. Cao 等^[113]设计了巧妙的实验测试了非晶合金自由表面的黏度与扩散系数,发现其表面扩散比体相的扩散要快 10^5 倍(图 63),表明引入自由表面可以实现对非晶合金的动力学不均匀性的调节.

基于计算模拟, Li 等^[114]研究了非晶合金自由表面的原子运动能力及结构与体相之间的差异,给出了表面快动力学(图 64)和结构不均匀性的原子尺度上的微观图像.

Zhang 等^[115]在对非晶合金纳米线的研究中发现,其表面呈现出与体相不同的化学元素不均匀性(图 65),说明引入表面也可以实现对化学元素不均匀性的调节,这对调控与元素相关的表面物性,如催化性能等有着重要的意义.

大量的研究表明,引入的自由表面的特征,如尺度、形貌及其关联等,与非晶合金的动态不均匀性有密切的关联^[116-119]. Sha 等^[116]在非晶合金中引入不同尺度和形貌的自由表面,发现体系对应力场响应的不均匀性(图 66)和自由表面的特征有

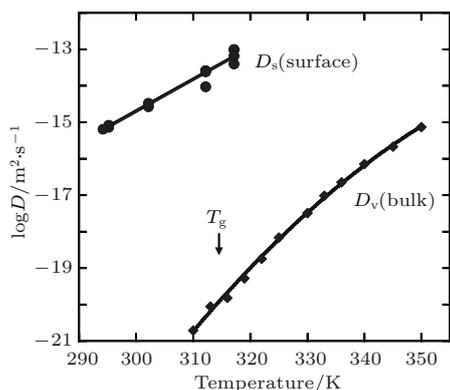


图 62 有机非晶材料表面扩散系数与体相内部扩散系数的差异 [112]

Fig. 62. Difference of diffusion coefficients between bulk and related surface of organic amorphous materials [112].

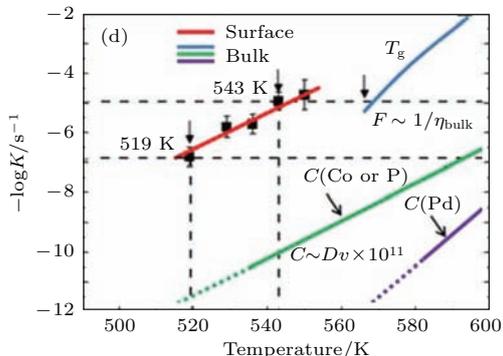
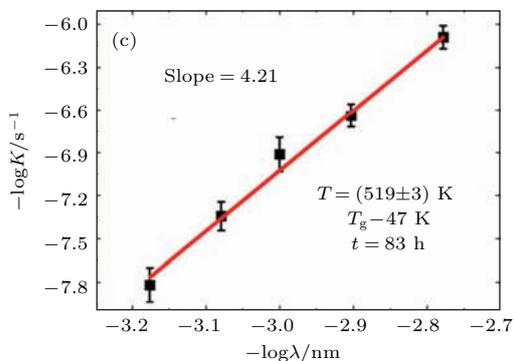
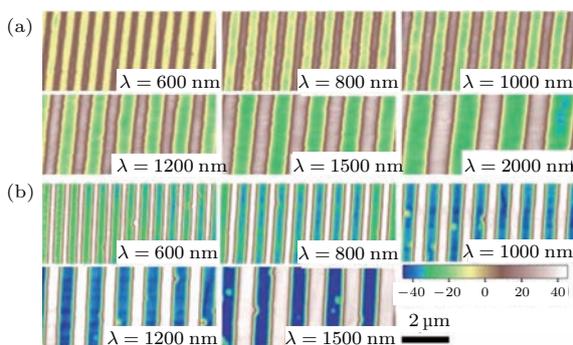


图 63 非晶合金表面扩散动力学与体扩散动力学之间的差异 [113]

Fig. 63. Difference between the dynamic behaviors of bulk and related surface of metallic glass [113].

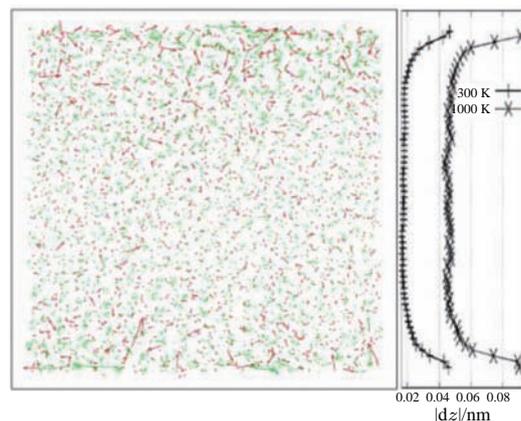


图 64 非晶合金中原子的动力学行为与其距表面距离之间的关系 [114]

Fig. 64. Distance-to-surface dependent dynamic behaviors of metallic glass [114].

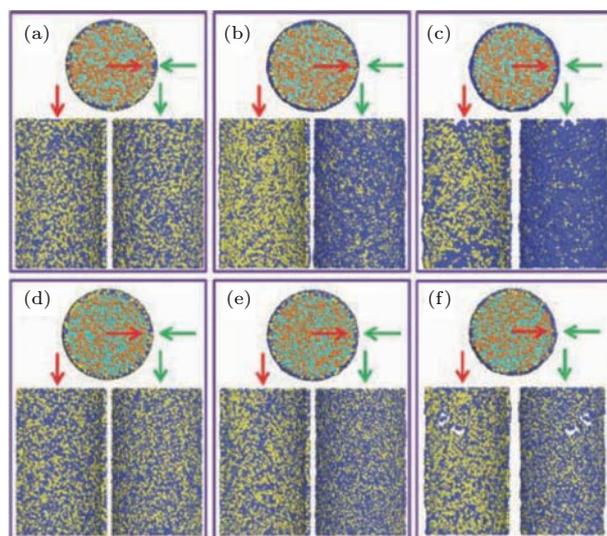


图 65 非晶纳米线表面的元素偏析现象 [115]

Fig. 65. Element segregation on the surface of metallic glass nanowire [115].

着密切的关联; Sopu 等 [117] 发现通过设计引入的自由表面之间的关系可以有效地调节非晶合金体系对应力场响应的不均匀性(图 67)。

此外, 通过改变体系的尺寸也可以有效地调节自由表面及其体相之间的比例, 进而实现对非晶合金体系不均匀性的调控, 影响其相关的物性, 即为人们所关注的非晶合金物性的“尺寸效应” [118,119]。显然, 通过巧妙的设计引入特殊边界条件, 如自由表面等, 来调节非晶合金的各种不均匀性, 将帮助人们理解不均匀性与物性之间的关联, 有助于找到各不均匀性之间的耦合关系, 进而提炼出可能的统一参量, 构建完备的非晶合金体系理论框架, 这是非晶合金研究的核心所在。

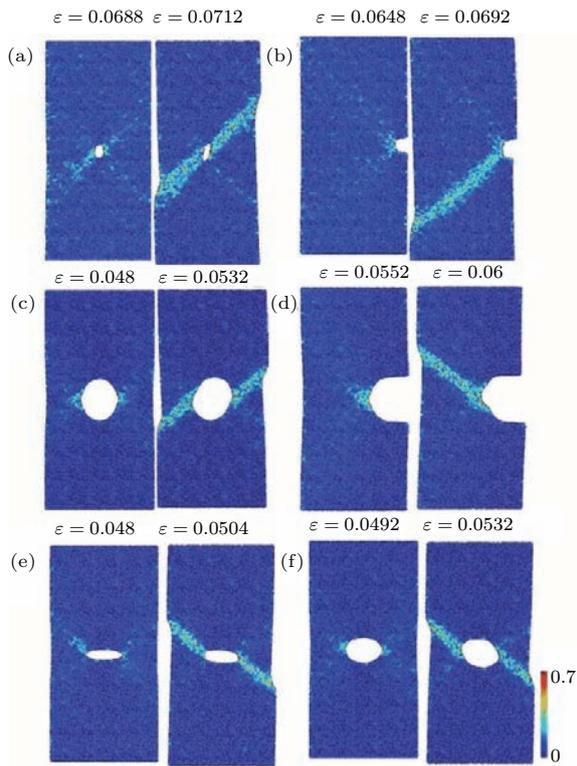


图 66 非晶合金体系中引入的自由表面的尺度、形貌对其应力场响应不均匀性的影响 [116]

Fig. 66. The size and profile of free surface effects of the heterogeneous mechanical response of metallic glasses [116].

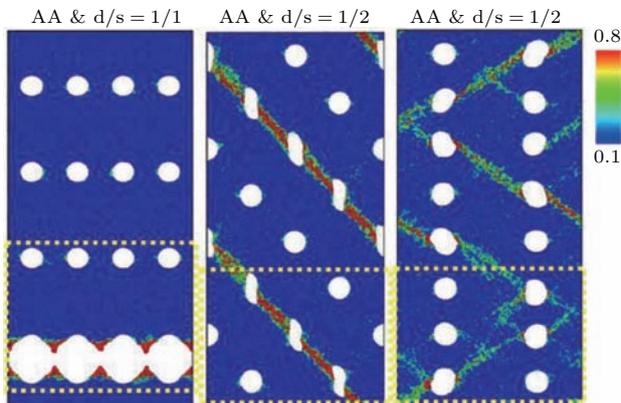


图 67 非晶合金中引入的孔穴分布特征对其应力场响应不均匀性的影响 [117]

Fig. 67. The cavity distribution effect of the heterogeneous mechanical response of metallic glasses [117].

3.1.4 复合相

在“单相”的非晶合金中引入复合相显然可以有效地改变非晶合金的不均匀性, 其中引入晶态相是制备非晶基复合材料最为常用的手段. 利用非晶合金在 T_g 温度附近退火时的晶化行为, 可以控制非晶合金中晶态相的比例, 进而调节其结构不均匀

性 [120–122]. 如在软磁非晶合金体系中, 可以通过控制退火的温度和时间得到不同尺度和空间分布不同的纳米晶相 (图 68), 进而实现对其结构不均匀性和相关物性的调节 [120].

Hofmann 等 [61] 通过控制退火的方式在 Zr 基非晶合金中引入了不同形貌的晶体相 (图 69), 进而实现了对其不均匀性的调控.

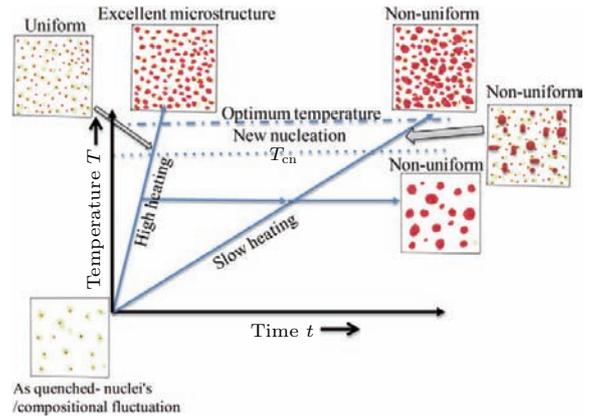


图 68 Fe 基软磁非晶的晶化特征

Fig. 68. Crystallization behaviors of Fe-base soft magnetic metallic glass.

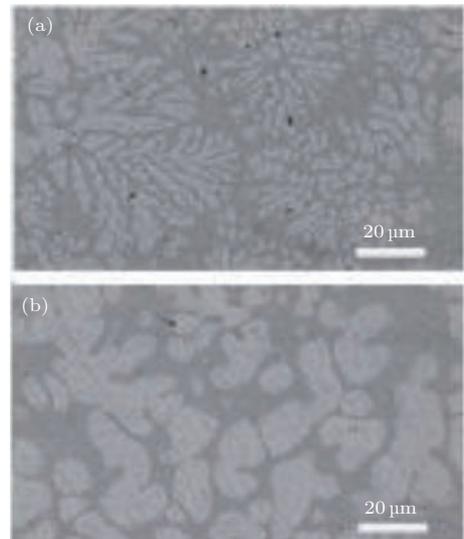


图 69 Zr 基非晶合金中不同形貌的晶体相 [61]

Fig. 69. Different morphology of crystal phases in Zr-based metallic glass [61].

Song 等 [123] 将传统凝固中异质形核思想应用到非晶复合材料的组织调控中 (图 70), 可以有效地控制晶体相的尺度和元素成分, 进而实现对其结构和元素不均匀性的调控.

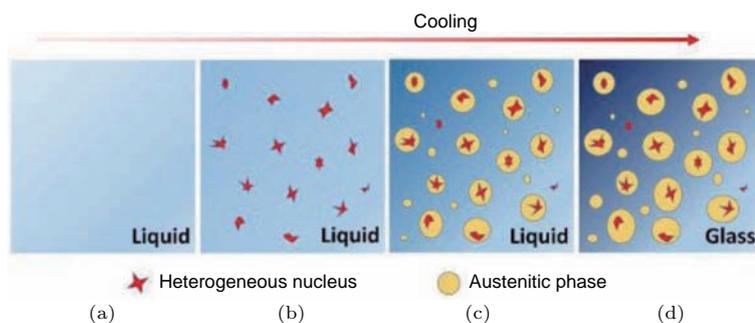


图 70 通过异质行核诱导在非晶合金中引入不同尺度的晶体相^[123]

Fig. 70. Introduce various size crystal phases into metallic glass by heterogeneous nucleation method^[123].

利用非晶合金动态响应的不均匀性, Wang 等^[124]运用循环加载的方式, 使得非晶合金中部分区域发生晶化(图 71), 进而引入晶体相, 表明可以利用非晶合金中的一种不均匀性来实现对另一种不均匀性的调节, 体现了不均匀性之间的潜在关联.

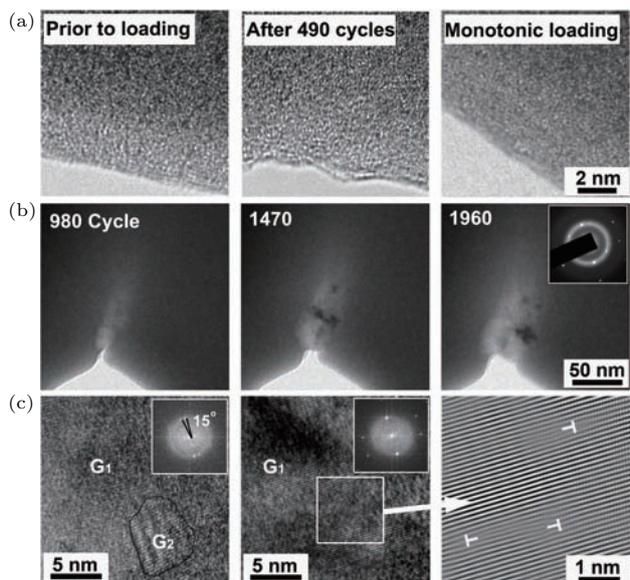


图 71 循环加载诱导的非晶合金中晶体相的形成^[124]

Fig. 71. Formation of crystal phase in metallic glass by cyclic loading^[124].

Shi 等^[125]利用分子动力模拟研究发现, 不同结构不均匀性的纳米晶-非晶复合体系对应力场响应不均匀性也存在着明显的差异(图 72), 阐明了通过控制引入的结构不均匀性的特征来调节其动态不均匀性特性的微观机理.

纳米金属玻璃^[40-46], 即由尺度小于 100 nm 的非晶合金纳米颗粒以及由类似网格状的颗粒间界面所构成的非晶合金, 是当前较受关注的结构不均匀性可调节的非晶合金体系. 通过改变颗粒的大

小和界面的比例及致密度, 可以较有效地控制其结构不均匀性的特征; 利用磁控溅射(图 73)等物理方法可以制备各种不均匀尺度的纳米非晶合金^[46], 还可以方便地调节其元素组成的不均匀性.

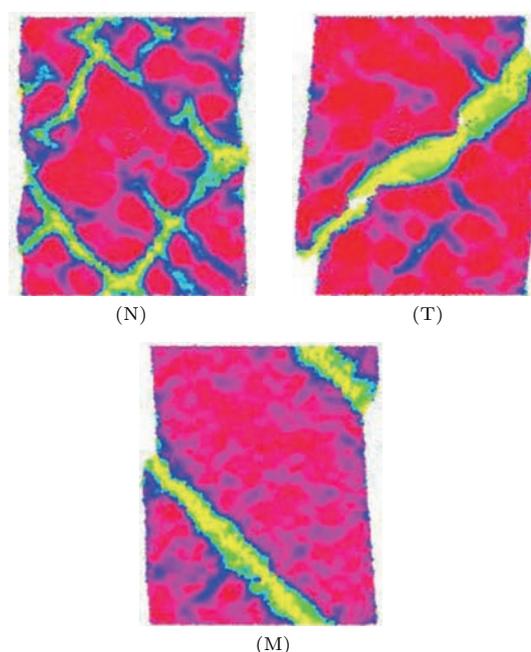


图 72 不同结构不均匀性属性的纳米晶-非晶复合体系对应力场响应的不均匀性^[125]

Fig. 72. Nanocrystal-amorphous composites with different structural heterogeneities present different mechanical response heterogeneities^[125].

基于计算模拟^[126]的研究, 这些纳米非晶合金体系的结构不均匀性还可以通过退火等方式进行调节, 并随着结构不均匀性的改变, 表现出不同的对应力场响应的不均匀性(图 74).

设计以非晶合金为基底的复合材料是实现非均匀性调控的有效方法, 这些复合相本征属性的差异及其界面附近的特殊性质, 给非晶合金体系的性能调控提供了更多的选择和可能.

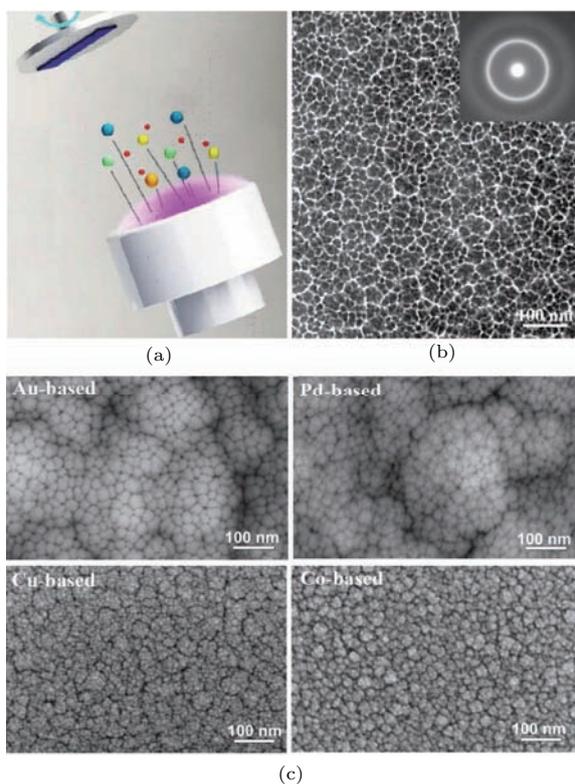


图 73 利用磁控溅射制备的纳米非晶合金 [46]
Fig. 73. Nano-glass prepared by magnetron sputtering method [46].

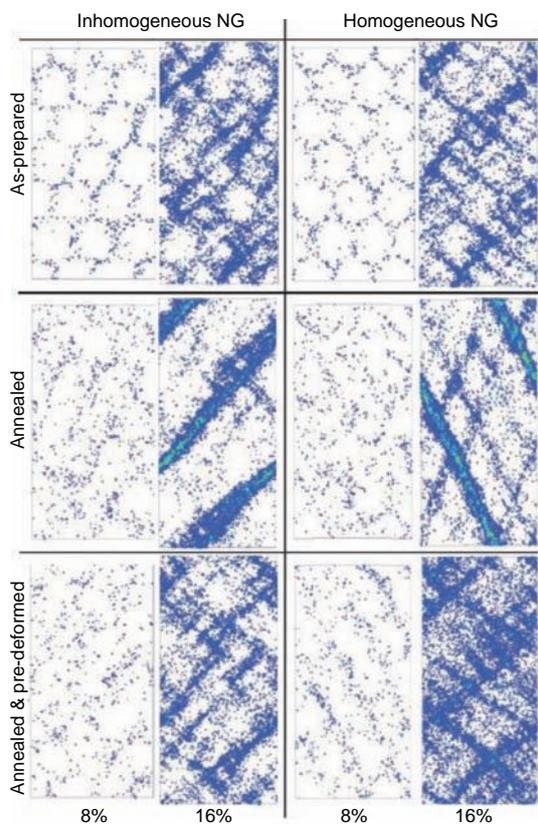


图 74 纳米非晶合金体系的动态响应不均匀性 [126]
Fig. 74. Mechanical response heterogeneity of nano-glasses [126].

3.1.5 老化与年轻化

对于非平衡态体系而言, 老化——即随着时间的流逝, 体系在谷底能量差的驱动下, 自发地向能量较低的状态演化(图 75), 是其最本征的属性之一.



图 75 非平衡态体系中的老化现象
Fig. 75. Aging phenomenon of non-equilibrium systems.

显然, 人类并不想让时间来主宰命运, 而如何让老化的体系重新年轻化(返老还童, 图 76) 是人类的终极梦想.

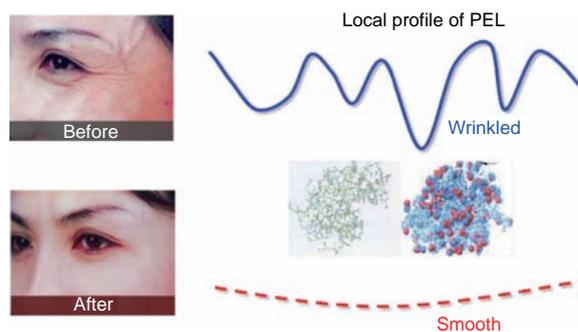


图 76 返老还童——人类的终极梦想
Fig. 76. Rejuvenation—the ultimate dream of human being.

非晶合金体系也是一种非平衡态体系, 因而在时间场下, 其不均匀性特征会自发地向能量低的状态演化(图 49), 进而引起相关物性的改变. 因而, 如何调控老化的非晶体系的不均匀性, 使得它恢复到老化前的不均匀性状态是被广泛关注的问题. 人们采用离子辐照 [127]、自由表面 [128,129]、机械循环加载等方式改变非晶合金的不均匀性来实现年轻化. 而最为直接的方式就是将老化后的非晶合金重熔再快速冷却 [130](图 77), 进而制备一个新的非晶合金. 显然, 这些方法都将对非晶合金的形貌等产生不可恢复的影响, 因而并不是高效适用的调节方法.

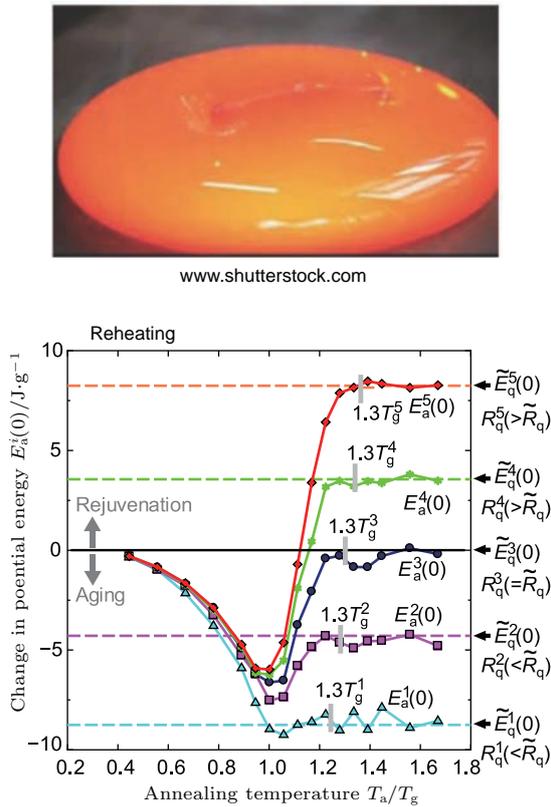


图 77 利用重熔制备年轻化状态的非晶合金 [130]
Fig. 77. Rejuvenated metallic glass by re-melt method [130].

最近的研究表明, 利用低温冷热循环的方式可以有效地改变非晶合金的不均匀性, 并达到实现年轻化的目的. 研究发现, 低温冷热循环不仅可以使得非晶合金的状态老化 [131], 也可以使得其状态年轻化 [132]. Ketov 等 [132] 运用低温冷热循环明显地改变了非晶合金的不均匀性 (图 78), 实现了其状态的年轻化. 人们目前认为产生这一现象的根本原因是由于非晶合金局域膨胀系数的不均匀性 [133], 导致了其对热膨胀的局域响应不同, 从而引起了在冷热循环过程中局域应变场分布的不均匀性. 这些局域响应的不均匀性也将改变体系的不均匀性特征, 达到调控其不均匀性的目的. 基于计算模拟, 可以从微观上理解低温冷热循环场对非晶合金不均匀性调节的物理本质.

要想从根本上解决非晶合金的稳定性及老化问题, 需要人们获得具有特定物性的超稳玻璃, 其在服役环境下的弛豫行为极其缓慢 (图 79) [102]. 气相沉积 [102] 和高压条件下退火等方法是当前获得超稳玻璃的重要手段.

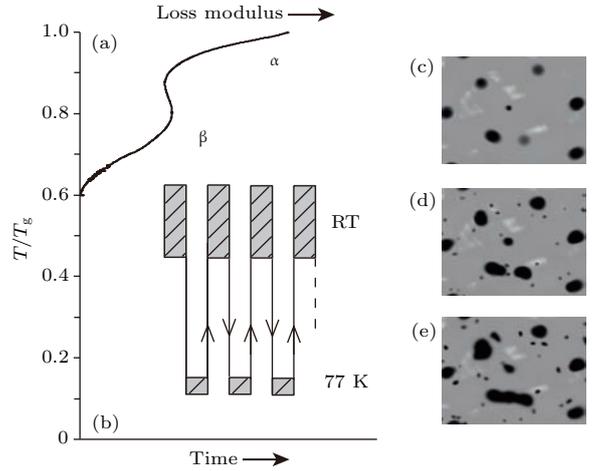


图 78 运用低温冷热循环改变非晶合金中的不均匀性 [132]
Fig. 78. Tuning the heterogeneity of metallic glass by cryogenic temperature cycling [132].

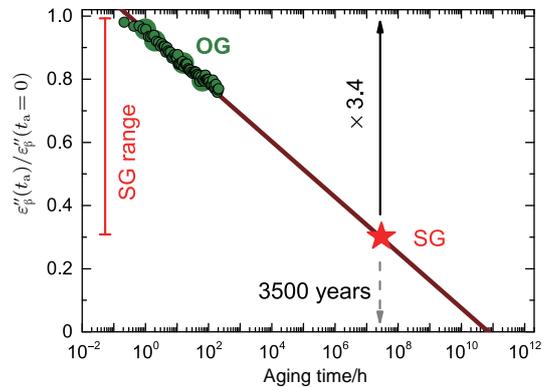
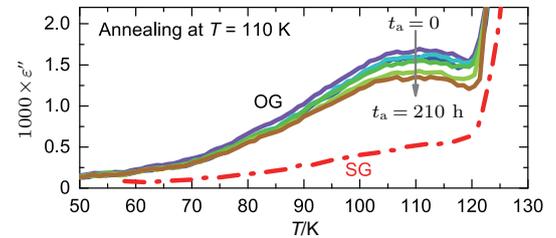


图 79 利用气相沉积方法得到超稳玻璃的弛豫特征 [102]
Fig. 79. Relaxation behavior of ultra-stable glass prepared by vapor deposition method [102].

综上所述, 人们利用各种手段和方法来实现对非晶合金中不均匀性的调节, 其前提条件是非晶合金中存在着多样的不均匀性, 充分体现了“外因是通过内因起作用”的唯物辩证法思想. 这些不均匀性的改变必然会引起非晶合金体系相应的物性变化, 进而实现对其物性进行调控的目的; 同时也将帮助人们更好地理解非晶合金中不均匀性与物性之间的关联.

3.2 非晶合金不均匀性的应用

通过控制材料的微观组织结构进而得到相应的物性是材料科学研究的核心之一. 非晶合金的研究过程, 其实就是对其不均匀性进行调节的过程, 通过调节体系的不均匀性: 结构、元素、动力学、外场响应等不均匀性, 来实现对其物性的调控, 进而尝试去满足不同的应用需求. 目前人们主要关注的非晶合金的特性包括非晶形成能力、韧塑性、磁性和表面物性等. 在过去的几十年里, 人们通过优化非晶合金的成分 [5,24], 调节体系的动力学、结构和元素不均匀性等来提高体系的非晶形成能力; 利用这种方法, 已经开发出了上千种非晶合金体系, 然而成分相关非晶形成能力(图 80)的机理仍然是当前非晶合金研究的主要问题与挑战.

本节将关注不均匀性调节在调控非晶合金塑性、磁性和表面物性方面的应用.

3.2.1 韧塑化

由于对应力场响应的不均匀性, 非晶合金的室温塑性变形主要是通过高度局域化的剪切滑移来实现的——即材料发生屈服后, 其塑性变形主要集中于数量有限且初始厚度仅有几十纳米的剪切滑移带中(图 34), 且由于局域黏度急剧下降(图 36), 呈现出灾难性的脆性断裂和剪切软化的特征 [134,135], 被形象地喻为非晶合金的“阿喀琉斯之踵”. 如何实现非晶合金的韧塑化, 使得其高强度高断裂韧性等优异的力学性能在实际服役过程中体现出来, 是其在结构材料方面广泛应用所面临的重要挑战. 在非晶合金中引入多尺度(纳米至微米级)的结构不均匀性, 使其在变形过程中有效地阻碍单

一剪切带的快速扩展, 进而促进剪切带的萌生、增殖与相互交叉, 以提高非晶合金中剪切带的数量, 降低非均匀变形的局域化程度, 是目前非晶合金韧塑化的主要手段.

Wang 等 [136] 通过计算模拟和设定非晶合金体系中自由体积的不均匀分布方式, 可以有效地改变其力学性能, 实现加工硬化和塑性断裂; 进一步分析发现, 引入的结构不均匀性可以有效地改变应力场响应的非均匀性, 促进了体系在应力场下的剪切带的萌生、增殖与相互交叉, 进而提高非晶合金中剪切带的数量(图 81), 降低非均匀变形的局域化程度, 实现相应的韧塑化. 因而, 人们也尝试利用粒子辐照 [137] 的方式在非晶合金中引入大量的自由体积, 进而提高其塑性.

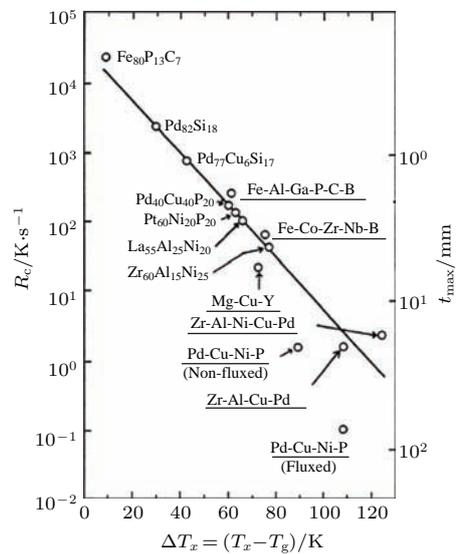


图 80 非晶合金成分相关的玻璃形成能力 [5]
Fig. 80. Composition dependent glass forming ability of metallic glasses [5].

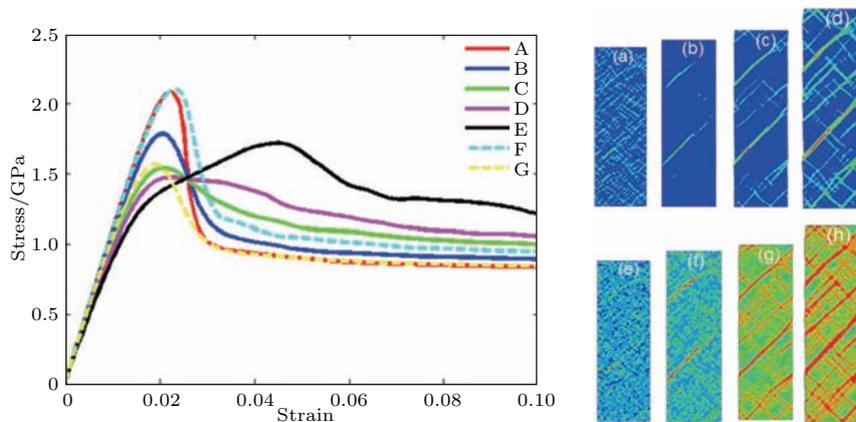


图 81 非晶合金中自由体积分布对动态响应不均匀性及其力学行为的影响 [136]

Fig. 81. The influence of the free volume distribution on the mechanical response heterogeneity and related mechanical properties [136].

Şopu 等^[138]基于计算模拟发现, 通过改变非晶合金体系的自由体积分布特征, 可以实现非晶合金纳米线从脆性到韧性的转变(图 82), 表明不均匀性与力学性能之间的密切关联.

过去的几十年里, 人们在探索非晶合金中发现其韧塑性和结构的不均匀性有着密切的关联. Liu 等^[6]开发出了多种具有超大压缩塑性(图 83)的块体非晶合金. 透射电镜结果表明, 在其非晶结构内部, 存在着不同于一些脆性非晶合金的在较大尺度上软硬区复合的不均匀结构.

随后, 大量的研究表明结构的不均匀性将在一定程度上提高非晶合金的韧塑性, 其中引入第二相而形成非晶合金复合体系是提高其韧塑性较常用的方法; 其韧塑化的机理是由于结构不均匀性所引起的应力响应的不均匀性, 使得在较软的非晶相中形成剪切带; 而剪切带在扩展的过程中被较硬的第二相所阻碍, 进而改变了剪切带的扩展方向, 促进了剪切带的增殖, 形成多重剪切带, 进而给非晶合金带来优异的韧性. 如上节所述, 纳米非晶合金是典型的具有结构不均匀性的非晶合金体系, 实验表明, 纳米非晶合金较其同组分的单相非晶合金有

着较大的塑性, 如 Wang 等^[139]发现在 $Sc_{75}Fe_{25}$ 纳米非晶合金拥有至少 15% 的单轴拉伸塑性(图 84), 但同组分的条带并没有这样的性能, 体现了结构不均匀性对非晶合金体系塑性的影响.

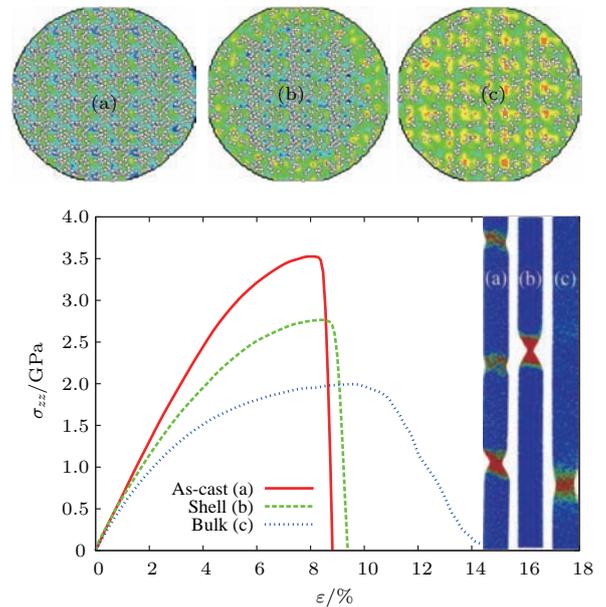


图 82 自由体积分布导致的非晶合金纳米线从脆性到韧性的转变^[138]

Fig. 82. The free volume distribution induced fragile to ductile transition of metallic glass nanowires^[138].

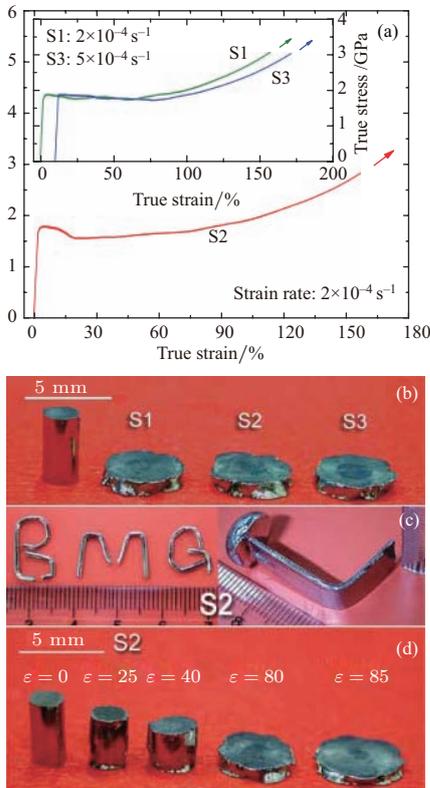
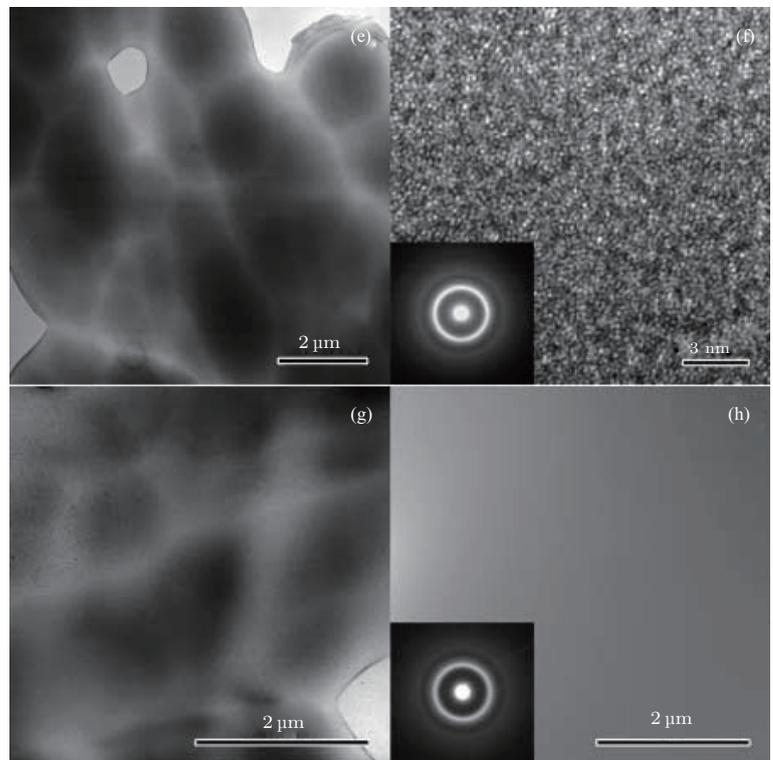


图 83 超大压缩塑性块体非晶合金的物性与不均匀性特征^[6]

Fig. 83. Bulk metallic glass with super compression plasticity and intrinsic heterogeneity^[6].



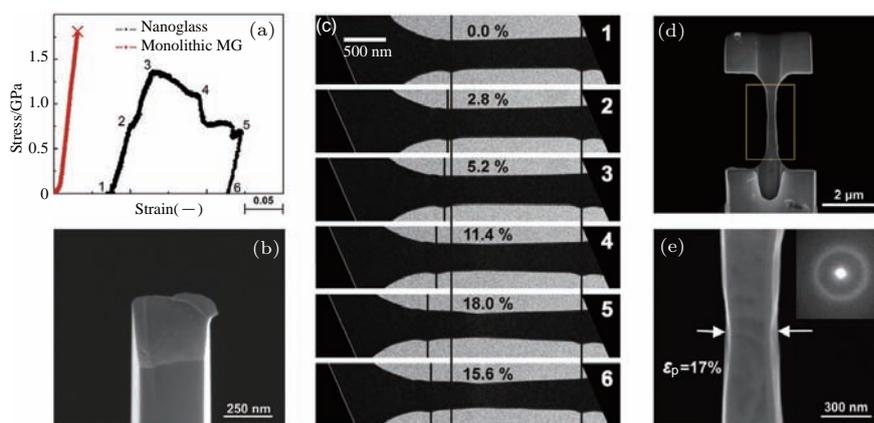


图 84 $Sc_{75}Fe_{25}$ 纳米非晶合金的超大单轴拉伸塑形 [139]

Fig. 84. $Sc_{75}Fe_{25}$ nanoglass with super tensile plasticity [139].

此外,引入的第二相的物性也将影响不均匀非晶合金体系的韧塑性质.大量的研究发现 [140–144],在非晶体系中引入亚稳的晶体相,即“相变诱导塑性”(transformation-induced plasticity, TRIP)效应,不仅提高了块体非晶合金复合材料的拉伸塑性,还提升了其加工硬化能力.如, Hofmann [145]发现没有相变发生的非晶晶相复合材料虽然表现出拉伸塑性,但呈现出明显的软化效果,而有相变发生的非晶晶相复合材料,虽然晶体相分数相对较小,仍表现出明显的拉伸塑性和加工硬化效果(图 85),表明 TRIP 效应对该类复合材料优异力学性能的获得具有重要作用.当前对 TRIP 韧塑化非晶复合材料中的相变特点和机理的研究是人们关注的问题,北京科技大学吕昭平、吴渊等在这方面做了大量有意义的工作 [146–152].

对于多晶材料而言,可以通过改变晶粒的尺寸和分布来调节其力学性能,而对于引入不均匀性的非晶合金复合材料,也可通过调整第二相的结构、尺寸、体积分数、分布等特性来调节不均匀性的特征,使得复合材料中的韧性得到优化. Hofmann 等 [61]研究发现,在非晶-树枝晶复合体系中,当树枝晶的间距和非晶基体的塑性区尺寸匹配时(图 86),能够更好地限制非晶基体的局域变形,产生较大的拉伸塑性.

Liu 等 [153]研究了 TRIP 效应韧塑化非晶合金复合材料中晶体相的特征对其综合力学性能的影响,并尝试利用逾渗理论来建立复合材料体系中相不均匀性与其力学行为之间的关联(图 87);通过改变第二相的不均匀分布特征可以有效地调控该类材料的韧塑性.

Wang 等 [154]发现,在晶态金属中引入纳米尺度的非晶层,也可大大提高材料的韧性(图 88),虽然其微观机理和非晶主导的非晶合金基复合材料不同——由于非晶层吸收了晶相形变中产生的位错等而提升了拉伸塑性,但也反映了调节体系的不均匀性对改变其韧塑性具有着重要的意义.因而,当前通过调节非晶合金微观组织结构的不均匀性是提升其韧塑性的主要手段.

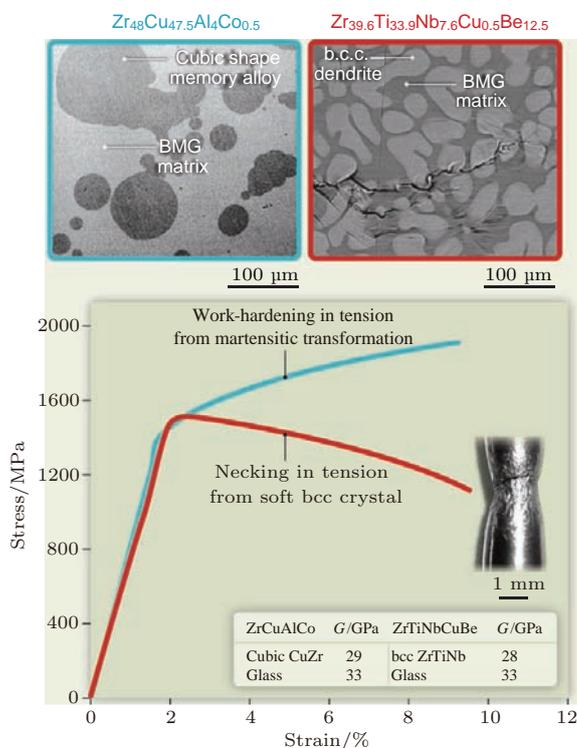


图 85 TRIP 效应对非晶晶相复合材料力学行为的影响 [152]

Fig. 85. TRIP effects of mechanical properties of the amorphous-crystal composites [152].

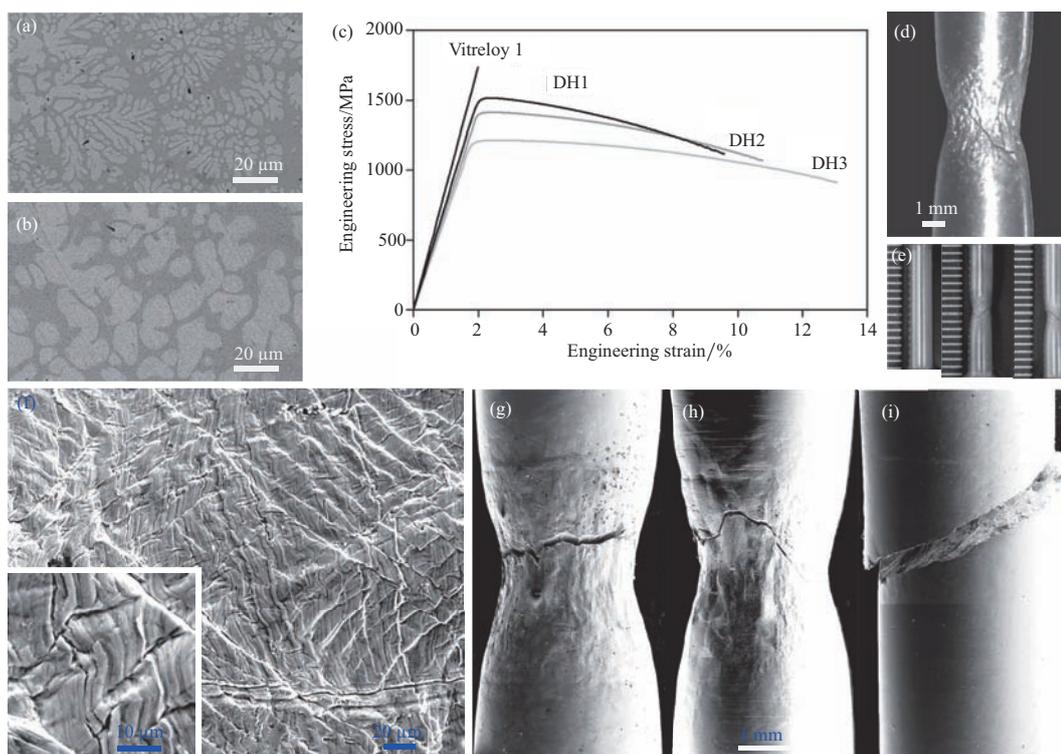


图 86 晶相形貌对非晶晶相复合材料力学行为的影响 [61]

Fig. 86. The influence of crystal phase morphology on the mechanical properties of amorphous-crystal composites [61].

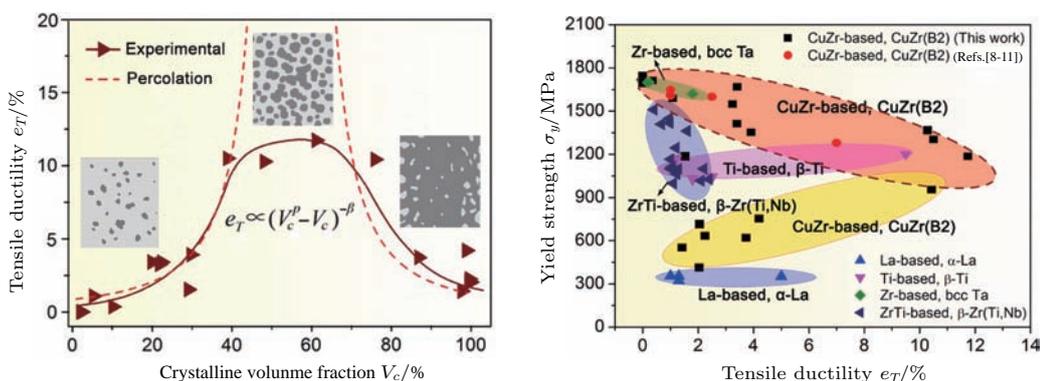


图 87 晶相特征对非晶合金复合材料力学行为及变形机理的影响 [153]

Fig. 87. The influence of crystal phase features on the mechanical behaviors and deformation mechanism of amorphous-crystal composites [153].

3.2.2 磁性

非晶合金的磁性一直是其得以广泛应用的优异性能之一。大量的研究集中在对其软磁性能的提高上, 包括如何提高饱和磁化强度和降低矫顽力。通过在不同温度下的退火处理, 可以有效地改变非晶软磁条带的结构不均匀性(图 68), 实现对其软磁性能, 如饱和磁化强度、矫顽力等性能的调控 [120–122]。

最近, 在非晶合金的磁性能应用探索方面, Chen 等 [155] 取得了突破性的进展。利用磁控溅射手段, 通过在含有铁磁元素的非晶体系中引入氧

元素, 成功地制备了含氧的非晶薄膜(图 89), 并能够在室温下呈现出神奇的磁性半导体特性(图 90); 而室温稀磁半导体相关的问题是《Science》杂志列出的 21 世纪 125 个重要科学问题 [156] 之一。此外, 不同于晶态的氧化物薄膜中氧含量的调控范围受结构缺陷形成的热力学条件的限制, 非晶薄膜中的氧含量的可调范围较大, 为其物性的超大范围可控性设计提供了便利条件。可以预见, 在不久的将来, 铁磁非晶合金的氧化物将在磁性半导体器件相关的应用领域发挥重要的作用, 为非晶合金的功能化应用提供新的机遇。

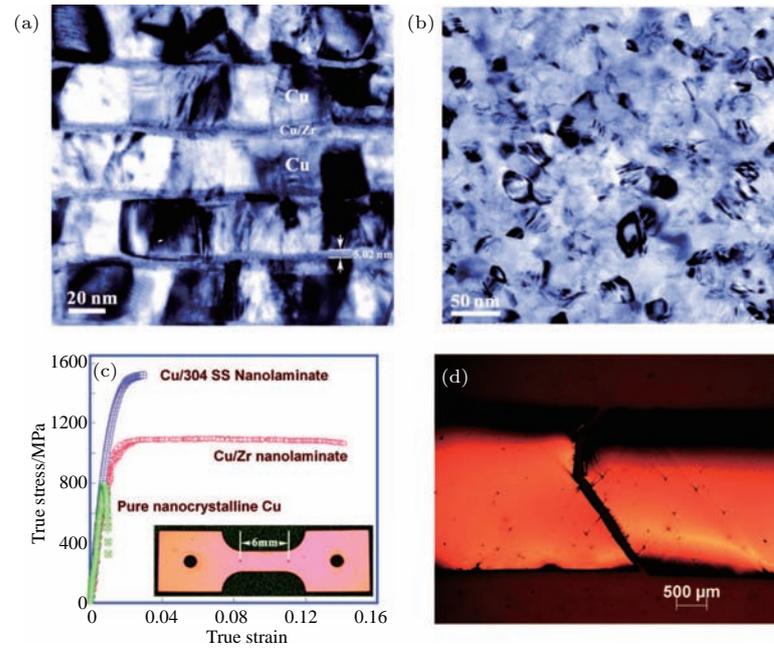


图 88 具有超大拉伸塑性的晶态基晶体-非晶复合材料^[154]

Fig. 88. Crystal-based crystal-amorphous composite with super tensile plasticity^[154].

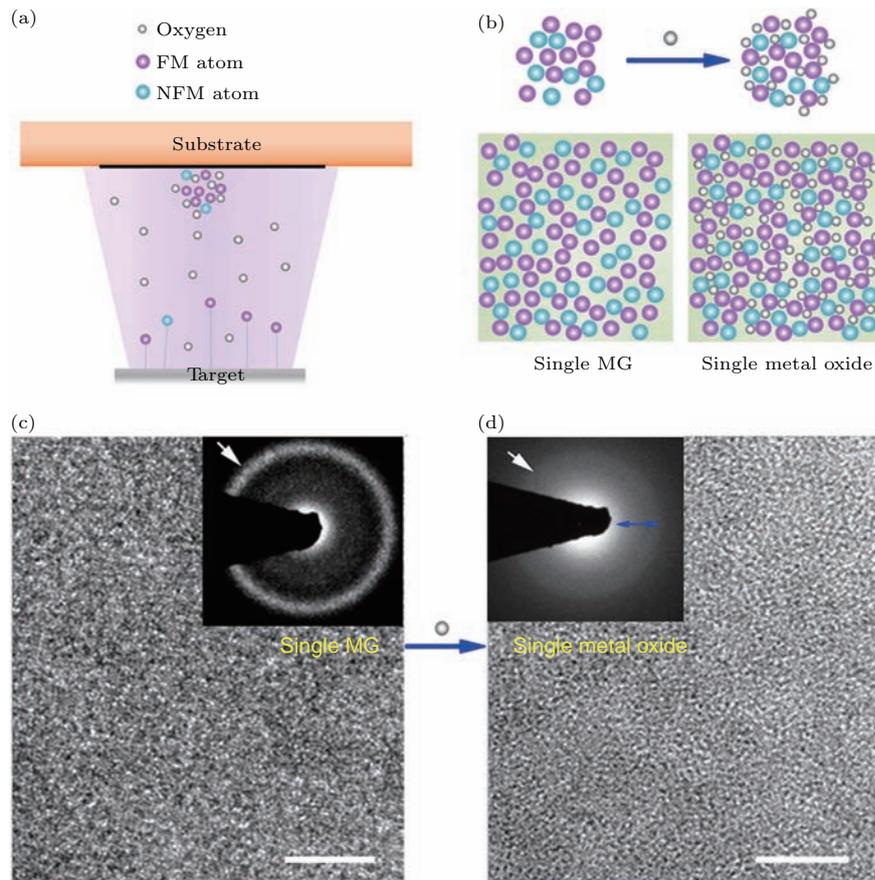


图 89 利用磁控溅射制备的高质量含氧非晶薄膜^[155]

Fig. 89. High-quality amorphous film with oxygen prepared by magnetron sputtering method^[155].

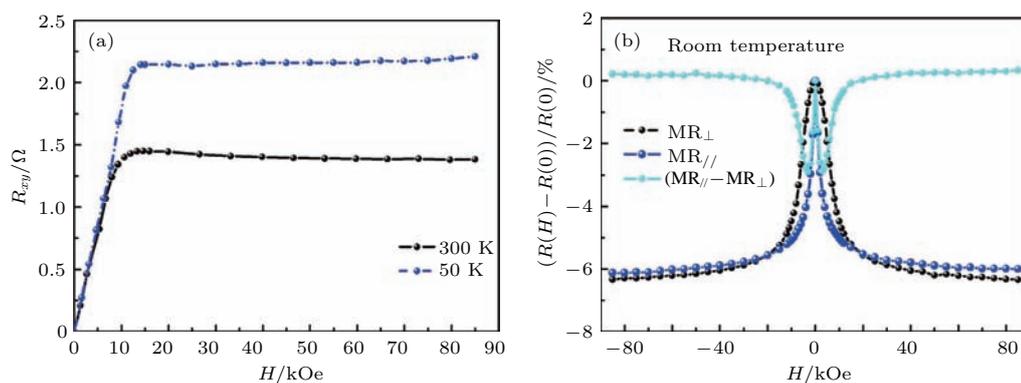


图90 高质量含氧非晶薄膜的室温磁性半导体特性 [155]

Fig. 90. High-quality oxide amorphous film with room temperature magnetic semiconductor properties [155].

3.2.3 表面物性

如前所述, 利用维度效应将给非晶合金的表面带来不同于体系内部或体相的不均匀性特征, 如结构、动力学、化学元素不均匀性等. 而这些不均匀性的差异带给非晶合金表面不同于体相材料的新奇表面物性.

由于非晶合金自由表面原子受来自周围近邻原子的“动力学限制”比体内弱, 使得其表面原子的扩散速率约比体内原子快 10^5 倍以上 [113], 因而非晶合金体系的自由表面可以看作是在一个稳定非晶衬底上的类液层, 这为高度有序的晶体生长提供了绝佳的环境. 不同于传统分子束外延方法中超晶格结构在单晶衬底上的沉积生长, 基于非晶表面超快的动力学行为, Chen 等 [157] 利用在低于 T_g 的等温退火处理, 在无序的非晶合金的表面生长出平整的有序超晶格结构 (图 91); 通过改变退火条件, 还可以有效地超调控晶格的形貌特征. 该工作极大地简化了超晶格的制备工艺, 降低制造成本, 为超晶格结构的可控生长提供了新思路和新方法.

非晶合金的表面催化活性是当前关注的热点之一. 近来的研究表明, 非晶合金在偶氮染料降解、氢析出, 氧析出等能源相关的化学反应催化等化学功能性应用方面表现出优异的性能. 偶氮染料是当今染料市场上品种、数量最多的一种染料, 占到世界染料市场的一半以上, 广泛应用于服装、纺织品、皮革、玩具、液体等商品的着色. 然而由于不规范使用和污水排放, 偶氮染料导致了严重的环境污染. 与目前广泛应用的微生物降解法相比, 尤其是在降解偶氮染料、卤代物等有机污染物方面, 金属元素降解在降解地下水中的污染物方面有着明显的优势. 而相对于晶态金属粉末, 非晶合金粉末具有

更高的反应速率 [158], 具有潜在的应用前景. Wang 等 [159] 研究了不同表面形貌的 Fe 基非晶合金粉末在降解偶氮染料反应中的效率, 发现非晶粉末比晶态粉末具有更高的反应效率 (图 92), 并且增加非

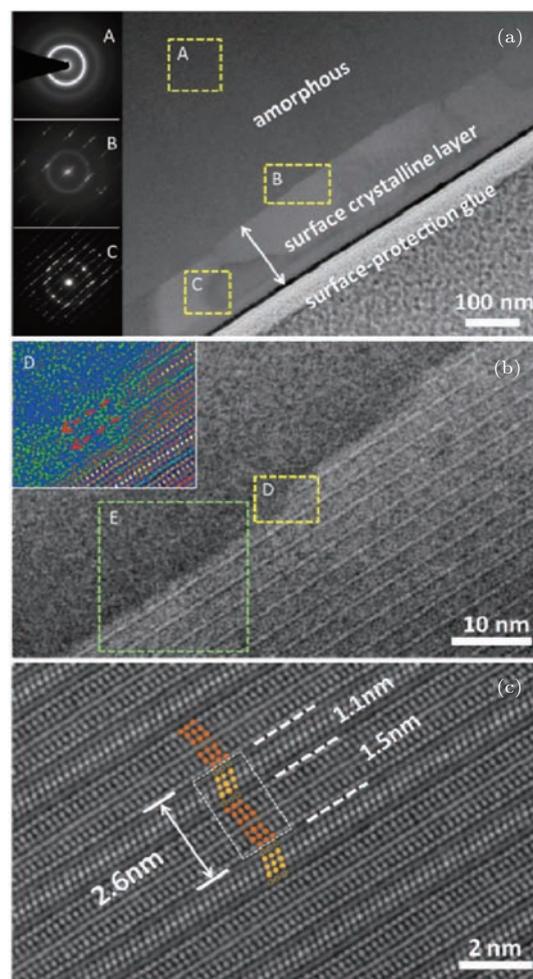


图91 类超晶格微观结构图 [157]

Fig. 91. The superlattice-like structure in the metallic glass surface [157].

晶粉末的比表面积有助于提高反应效率, 表明非晶合金表面形貌的不均匀性差异也对其降解性能有重要的影响。

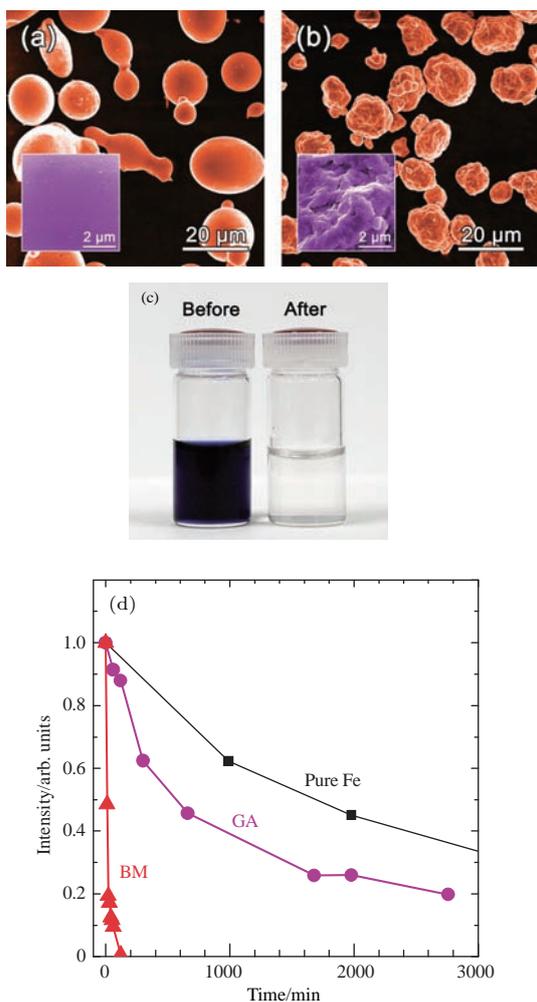


图 92 非晶合金粉末的高效偶氮燃料降解性能 [159]
Fig. 92. Metallic glass powders with highly efficient azo fuel degradation properties [159].

能源短缺与环境恶化是当前世界关注的焦点问题, 开发新型可再生清洁能源是实现人类社会可持续发展的必然选择, 而利用高性能催化剂实现低能耗的可再生清洁能源的获取是当前的热点问题. 如何提高催化剂的性能, 包括催化活性及其长期稳定性是影响新能源应用的关键问题之一. 迄今为止已知的高催化活性的材料体系, 多以晶态结构为主体, 由于其特征高活性位点与单一的亚稳局域结构有关, 因而很难从根本上解决其长期稳定性问题. 最近的研究表明, 非晶基金属催化剂的重要特点是比传统金属表面具有更高的催化稳定性. 如在 PdNiP 金属玻璃表面的甲醇电氧化 [160] 和 PdCuNiP [39] 表面 HER 的研究中就都发现远高于 Pt 表面的稳定性. Hu 等 [39] 研究

Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀ 非晶条带作为电化学分解水的催化材料时, 发现其表现出优异且独特的性能及其微观起源. 基于实验与理论模拟相结合的研究模式, 探索了该材料的催化活性及其稳定性, 并进一步揭示了其微观机理. 研究发现, 该材料具有可以和商用 10 wt.% Pt/C 催化剂相比拟的起始催化活性, 且具有更加优异的长期稳定. 该金属玻璃催化材料即使在循环了 10000 周之后, 仍然具有较低的过电压; 更为重要的是, 其催化活性呈现出与 Pt/C 催化剂快速衰减截然不同的先增加后缓慢衰减的趋势, 即便在超过 40000 s 的反应后, 其效率仍然可以保持在 100% (图 93). 通过与目前文献中已经报道的大约 100 种高效催化材料进行对比 (图 94), 发现金属玻璃的性能要优于其中的大多数晶态催化材料, 并呈现出独特的自稳定性. 基于 X 射线光电子能谱、电化学阻抗谱分析及第一性原理计算, 发现金属玻璃表面丰富的局域结构与化学元素不均匀性及演化是其优异物性的起源. 第一性原理计算表明, 金属玻璃表面具

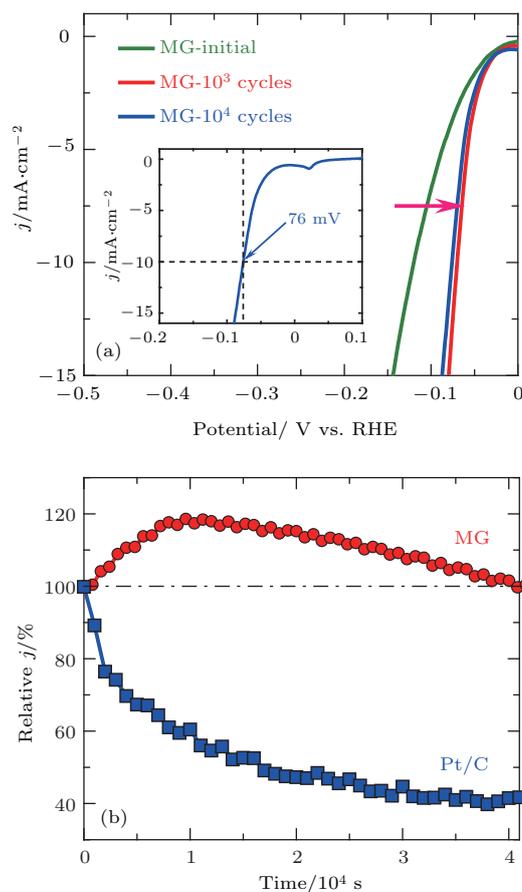


图 93 金属玻璃的极化曲线 (a); 金属玻璃和商用 Pt/C 催化剂的稳定性对比 (b)
Fig. 93. Metallic glass as a catalyst of water splitting.

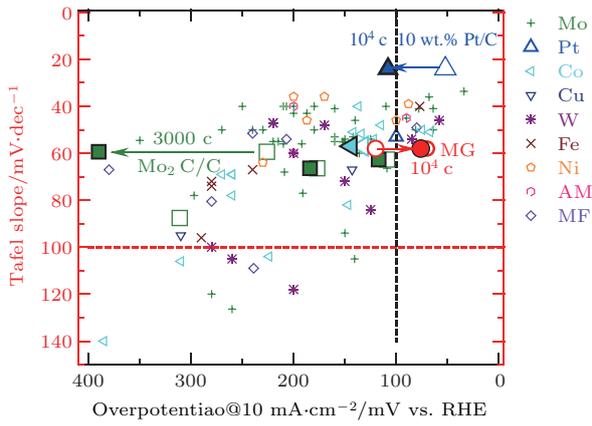


图 94 金属玻璃与文献中超过 100 种催化剂的性能对比
Fig. 94. Metallic glass as a catalyst of water splitting with high performances.

有丰富的与局域化学元素分布相关的高活性位点 (图 95, 自由能 ΔG_H 趋近 0), 而在催化反应过程中的选择性去合金化, 使得反应初期 (Ni, P 元素的减少) 材料表面高活性位点的比例增加, 进而呈现出催化活性上升的趋势; 另一方面, 金属玻璃表面本征不均匀性造就的丰富活性位点类型, 与晶态材料较单一的活性位点类型相比, 具有减缓性能衰减的优势. 该工作揭示了非晶合金表面结构与化学元素不均匀性是其优异催化性能的微观起源, 为人们提高催化材料的综合性能提供了新思路.

近期, 非贵金属非晶合金, 如 FeNiP 作为催化剂在析氢反应 [161] 和析氧反应 [162] 中都表现出优异的性质, 表明非晶合金表面的本征不均匀性将为其在催化领域的应用带来曙光, 可以通过设计改变其表面不均匀性的特征来优化其催化性能, 为进一步的应用推广提供了可能.

从反应动力学的角度看, 催化剂对于反应的促进在于降低整个反应过程中决速步骤的活化能, 其本质是由于催化剂表面电子结构的独特性. 非晶合

金的表面元素不均匀性和局域结构不均匀性将为人们研究材料的表面电子结构特征注入新的活力. 最近的研究发现 [163], 即使在非周期性的非晶体系表面也可能存在着拓扑相 (图 96), 表明无序体系中的有序使得非晶体系也可能拥有和晶态体系相似的物性, 极大地丰富了对非晶体系的认知, 激励了对其新奇物性及其微观机理的探索.

综上, 非晶合金体系中的不均匀性特征与其宏观的物性有着密切的关联, 通过改变非晶合金中的不均匀特征可以实现对其宏观性能的调控. 然而,

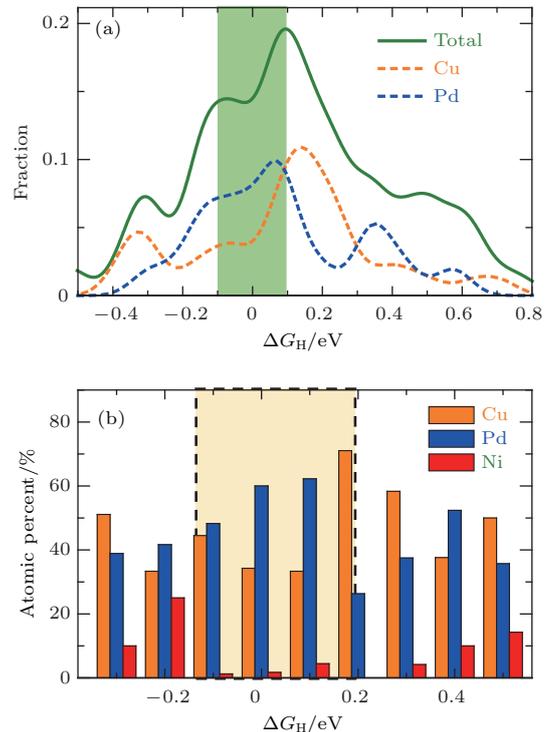


图 95 金属玻璃表面 H 吸附自由能的分布 (a) 及其相应的局域化学元素分布 (b)
Fig. 95. The mechanism of metallic glass as a catalyst of water splitting with high performances.

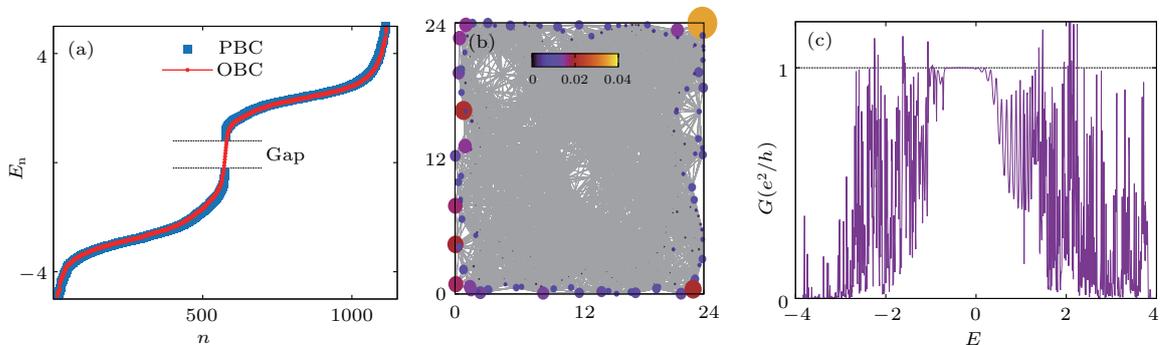


图 96 无序体系中的局域拓扑相 [163]

Fig. 96. The topologic phase of disorder systems [163].

正如 Greer 教授^[164]所言, 非晶合金的发展需要探索全新而有效的组织调控方法, 如何高效地设计和调控其不均匀性仍然是非晶合金研究当前所面临的挑战和亟待解决的问题。

4 小结与展望

近年来的研究表明, 不均匀性是非晶合金的本征属性, 与其表现出的宏观物性之间存在着密切的关联, 使得有可能建立以其不均匀性特征为基础的理论框架来概括非晶合金的物性机理. 但由于目前对不均匀性的描述依然不够准确或者不够完善, 如对结构的描述多集中于短程序相关的参量, 而这些参量显然已经不足以建立起非晶合金中准确的结构物性关联. 因而, 从理解本征不均匀性的角度出发, 目前非晶合金研究的主要问题可以概括如下。

1) 如何找到合适的参量, 较全面地概括各类不均匀性的有用信息? 对于结构不均匀性, 可能需要考虑局域团簇之间的连结模式及其在空间分布的形貌特征等。

2) 如何建立各类不均匀性参量之间的准确关联. 目前人们比较关注各类物性或不均匀性的结构起源, 即和静态结构不均匀性之间的关联, 但当考虑一个动态的物性或者不均匀性时, 可能需要考虑静态结构演化的动态信息, 而不应该仅仅考虑基于单一构型的局域结构信息。

3) 如何架起实验和模拟之间的桥梁. 目前计算模拟在非晶合金的研究中起到了十分重要的作用; 但由于势函数、计算方法和计算能力的限制, 实验和模拟之间还存在着难以逾越的鸿沟. 首先, 目前的原子间相互作用势的描述依然和真实体系的 PEL 存在着很大差距, 即便是常用的 ZrCu 势函数^[26,165], 其对 ZrCu 热力学相图的重建依然只是在一些特殊的成分下 (B2 结构的 $Zr_{50}Cu_{50}$) 有很好的符合度 (图 97)^[166]. 因而, 依然无法基于计算模拟精确地研究结构演化及成分相关的物性. 其次, 在时间尺度上和空间尺度上, 模拟和实验之间也存在着巨大的差异, 如在模拟中能实现的最低冷却速率和实验相比依然有几个数量级的差别; 尺度上也依然存在着数量级上的差异. 因而如何实现跨越时间和空间尺度的计算模拟是当前非晶合金模拟研究的重要挑战之一. 最后, 目前实验技术对非晶合金原子结构及其演化表征的手段和方法依然处于

瓶颈阶段, 没有有效的技术来精确地从实验角度给出非晶合金的结构演化信息。

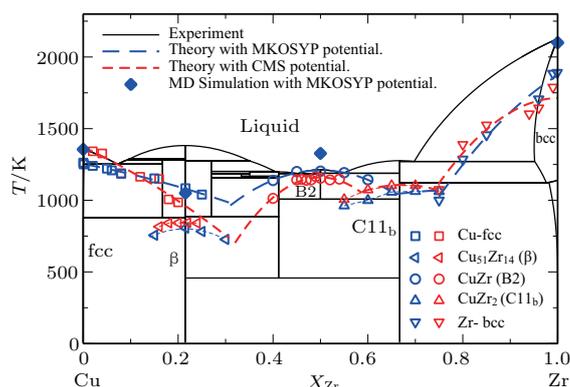


图 97 基于已有 ZrCu EAM 势函数^[26,165]对体系液相线的模拟重建, 符合较好的区域对应于 $Zr_{50}Cu_{50}$ 体系^[166]

Fig. 97. The quality of ZrCu EAM potentials^[166].

4) 是否存在统一的参量来描述非晶合金的不均匀性特征, 并最终建立基于不均匀性特征的“微观特征-物性”的理论框架? 这是非晶合金的“斯芬克斯之谜”^[167]。

此外, 也需要把当前的前沿研究模式和方法引入到对非晶合金的研究和探索中来. 非晶合金发明半个世纪以来, 在一些知名研究组, 特别是 20 世纪 90 年代日本东北大学的井上明久研究组和美国加州理工大学的 Johnson 研究组的不懈努力下, 开发了大量块体多元非晶合金系, 使得非晶合金成为一类潜在的集优异的物理、化学与力学性能于一体的新型功能性结构材料, 为材料科学和凝聚态物理领域开辟了一个非常重要的方向, 对于解决材料科学与凝聚态物理中若干重要科学问题提供了新的机遇. 由于有关非晶合金的基本理论的缺失, 当前非晶合金材料的探索还是基于科学的直觉, 而不是建立在基础理论指导之上. 非晶合金材料的探索进展缓慢是因为非晶合金材料设计、制备和检测大多数要通过耗时的密集型的试错的过程, 在于非晶材料的研究模式长期依赖于科学直觉和实验尝试. 要想提高非晶合金研究的效率, 可能需要将高通量实验、计算模拟和大数据相结合, 充分利用和结合现代计算机技术、软件和算法的成果, 发挥模拟计算在快速发现新材料、洞察材料物理、揭示材料中的新现象等方面的强大的作用和潜能; 基于大数据, 运用机器学习^[168-171]和人工智能算法, 从中总结归纳出可能的有效参量, 为材料的结构设计、物性

筛选提供依据, 进而建立高通量集成设计体系^[172], 加速非晶合金材料的基础研究和应用开发.

英国伟大的浪漫主义诗人布莱克在一首名为《天真的暗示》^[173]的诗中这样写到:

一沙一世界,
一花一天堂.
双手握无限,
刹那永恒.

.....

人们常用它来描述我们这个世界的独特之美, 即于微处可以见世界. 同时也可以从另外一个角度来理解科学研究的本质: 需要通过研究在非晶合金中找到可以代表非晶世界的一粒沙, 可以表征无序天堂的一朵花, 可以描述非平衡体系随时间演化规律的一刹那(准静态信息); 而这一沙, 一花和一刹那就是某一个包罗万象的、统一的、单一的基本概念和理论, 将帮助我们去构建极致简单却纷繁美丽的非晶梦.

参考文献

- [1] Lao Tze The Spring and Autumn Period *Tao Te Ching* (in Chinese) [老子 春秋时期《道德经》]
- [2] Peker A, Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
- [3] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
- [4] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
- [5] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [6] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
- [7] Yu H B, Shen X, Wang Z, Gu L, Wang W H, Bai H Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 015504
- [8] Ichitsubo T, Matsubara E, Yamamoto T, Chen H S, Nishiyama N, Saida J, Anazawa K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 245501
- [9] Wang W H 2012 *Nat. Mater.* **11** 275
- [10] Liu Y H, Wang D, Nakajima K, Zhang W, Hirata A, Nishi T, Inoue A, Chen M W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 125504
- [11] Wagner H, Bedorf D, Küchemann S, Schwabe M, Zhang B, Arnold W, Samwer K 2011 *Nat. Mater.* **10** 439
- [12] Peng H L, Li M Z, Wang W H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 135503
- [13] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* **410** 259
- [14] Busch R, Schroers J, Wang W H 2007 *MRS Bull.* **32** 620
- [15] Ediger M D 2000 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** 99
- [16] Berthier L, Biroli G, Bouchaud J P, Cipelletti L, van Saarloos W 2011 *Dynamical Heterogeneity in Glasses, Colloids and Granular* (Oxford: Oxford University Press) p150
- [17] Horbach J, Kob W 2001 *Phys. Rev. E* **64** 041503
- [18] Berthier L 2011 *Physics* **4** 42
- [19] Berthier L, Biroli G 2011 *Rev. Modern Phys.* **83** 588
- [20] Chen M W 2008 *Annu. Rev. Mater. Res.* **38** 445
- [21] Hirata A, Guan P F, Fujita T, Hirotsu Y, Inoue A, Yavari A R, Sakurai T, Chen M W 2011 *Nat. Mater.* **10** 28
- [22] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379
- [23] Bernal J D 1960 *Nature* **185** 68
- [24] Bernal J D 1959 *Nature* **183** 141
- [25] Miracle D B 2004 *Nat. Mater.* **3** 697
- [26] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
- [27] Hirata A, Kang K J, Fujita T, Klumov B, Matsue K, Kotani M, Yavari A R, Chen M W 2013 *Science* **341** 376
- [28] Gaskell P H 1978 *Nature* **276** 484
- [29] Miracle D B, Sanders W S, Senkov O N 2003 *Philos. Mag.* **83** 2409
- [30] Finney J L 1977 *Nature* **266** 309
- [31] Cheng Y Q, Ma E, Sheng H W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 245501
- [32] Peng H L 2012 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Institute of Physics Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [彭海龙 2012 博士学位论文 (北京: 中国科学院物理研究所)]
- [33] Cao A J, Cheng Y Q, Ma E 2009 *Acta Mater.* **57** 5146
- [34] Li M, Wang C Z, Hao S G, Kramer M J, Ho K M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 184201
- [35] Hu Y C, Li F X, Li M Z, Bai H Y, Wang W H 2015 *Nat. Commun.* **6** 8310
- [36] Fujita T, Konno K, Zhang W, Kumar V, Matsuura M, Inoue A, Sakurai T, Chen M W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 075502
- [37] Guan P F, Fujita T, Hirata A, Liu Y H, Chen M W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 175501
- [38] Guan P F 2014 *MRS Fall Meeting* Boston, USA
- [39] Hu Y C, Wang Y Z, Su R, Cao C R, Li F, Sun C W, Yang Y, Guan P F, Ding D W, Wang L Z, Wang W H 2016 *Adv. Mater.* **28** 10293
- [40] Gleiter H 2008 *Acta Mater.* **56** 5875
- [41] Gleiter H 1989 *Prog. Mater. Sci.* **33** 223
- [42] Chen N, Frank R, Asao N, Louzguine-Luzgin D V, Sharma P, Wang J Q, Xie G Q, Ishikawa Y, Hatakeyama N, Lin Y C, Esashi M, Yamamoto Y, Inoue A 2011 *Acta Mater.* **59** 6433
- [43] Fang J X, Vainio U, Puff W, Würschum R, Wang X L, Wang D, Ghafari M, Jiang F, Sun J, Hahn H, Gleiter H 2012 *Nano Lett.* **12** 458
- [44] Chen N, Louzguine-Luzgin D V, Xie G Q, Sharma P, Perepezko J H, Esashi M, Yavari A R, Inoue A 2013 *Nanotechnology* **24** 045610
- [45] Sniadecki Z, Wang D, Ivanisenko Y, Chakravadhanula V S K, Kübel C, Hahn H, Gleiter H 2016 *Mater. Character* **113** 26

- [46] Chen N, Louzguine-Luzgin D V, Yao K F 2017 *J. Alloys Compd.* **707** 371
- [47] Pan J, Liu L, Chan K C 2009 *Scr. Mater.* **60** 822
- [48] Park E S, Kim D H 2006 *Acta Mater.* **54** 2597
- [49] Fan C, Li C, Inoue A, Haas V 2000 *Phys. Rev. B* **61** R3761
- [50] Chen M W, Inoue A, Zhang W, Sakurai T 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 245502
- [51] Schroers J, Johnson W L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 255506
- [52] Cheng J L, Chen G, Liu C T, Li Y 2013 *Sci. Rep.* **3** 2097
- [53] Hui X, Dong W, Chen G, Yao K 2007 *Acta Mater.* **55** 907
- [54] Qiao J W, Wang S, Zhang Y, Liaw P K, Chen G L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 151905
- [55] Zhu Z, Zhang H, Hu Z, Zhang W, Inoue A 2010 *Scr. Mater.* **62** 278
- [56] Xu Y K, Ma H, Xu J, Ma E 2005 *Acta Mater.* **53** 1857
- [57] Conner R D, Dandliker R B, Johnson W L 1998 *Acta Mater.* **46** 6089
- [58] Wang H, Li R, Wu Y, Chu X, Liu X, Nieh T, Lu Z 2013 *Compos. Sci. Technol.* **75** 49
- [59] Wang Z T, Pan J, Li Y, Schuh C A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 135504
- [60] Sarac B, Schroers J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2158
- [61] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A, Duan G, Lind M L, Demetriou M D, Johnson W L 2008 *Nature* **451** 1085
- [62] Wu Y, Xiao Y, Chen G, Liu C T, Lu Z 2010 *Adv. Mater.* **22** 2770
- [63] Wu Y, Zhou D, Song W, Wang H, Zhang Z, Ma D, Wang X, Lu Z 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 245506
- [64] Goldstein M 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 3728
- [65] Wales D J 2003 *Energy Landscapes* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [66] Stillinger F H 1995 *Science* **267** 1935
- [67] Lunkenheimer P, Schneider U, Brand R, Loid A 2000 *Contem. Phys.* **41** 15
- [68] Fan Y, Iwashita T, Egami T 2014 *Nat. Commun.* **5** 5083
- [69] Luo P, Wen P, Bai H Y, Ruta B, Wang W H 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 225901
- [70] Wang L J, Duan Y, Xu N 2012 *Soft Matter* **8** 11831
- [71] Zhao J, Simon S L, McKenna G B 2013 *Nat. Commun.* **4** 1783
- [72] Fan Y, Iwashita T, Egami T 2017 *Nat. Commun.* **8** 15417
- [73] Lewandowski J J, Greer A L 2005 *Nat. Mater.* **5** 15
- [74] Guan P F, Chen M W, Egami T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 205701
- [75] Zhang Z F, Eckert J, Schultz L 2003 *Acta Mater.* **51** 1167
- [76] Guan P F, Lu S, Spector M J B, Valavala P K, Falk M L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 185502
- [77] Falk M L, Langer J S 1998 *Phys. Rev. E* **57** 7192
- [78] Hu Y C, Guan P F, Li M Z, et al. 2016 *Phys. Rev. B* **93** 214202
- [79] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407
- [80] Argon A S 1979 *Acta Metal.* **27** 47
- [81] Johnson W L, Samwer K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 195501
- [82] Hufnagel T C, Schuh C A, Falk M L 2016 *Acta Mater.* **109** 375
- [83] Wang W H, Yang Y, Nieh T G, Liu C T 2015 *Intermetallics* **67** 81
- [84] Maloney C, Lemaitre A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 016001
- [85] Zhu F, Nguyen H K, Song S X, et al. 2016 *Nat. Commun.* **7** 11516
- [86] Luo P, Lu Z, Zhu Z G, Li Y Z, Bai H Y, Wang W H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 031907
- [87] Wen P, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H, Huang Y P, Guo M L 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2790
- [88] Zhao L Z, Li Y Z, Xue R J, Wang W H, Bai H Y 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 154904
- [89] Zhao L Z, Xue R J, Li Y Z, Wang W H, Bai H Y 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 244901
- [90] Wang B, Wang L J, Wang W H, Bai H Y, Gao X Q, Pan M X, Guan P F 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 175106
- [91] Wu Y C, Wang B, Hu Y C, et al. 2017 *Scripta Mater.* **134** 75
- [92] Egami T 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 637
- [93] Cohen M H, Grest G S 1979 *Phys. Rev. B* **20** 1077
- [94] Lee M H, Lee J K, Kim K T, Thomas J, Das J, Kuhn U, Eckert J 2009 *Phys. Status Solidi* **3** 46
- [95] Park J M, Kim D H, Eckert J 2012 *Intermetallics* **29** 70
- [96] Zhu Z W, Gu L, Xie G Q, Zhang W, Inoue A, Zhang Z F, Hu Z Q 2011 *Acta Mater.* **59** 2814
- [97] Yu H B, Wang W H, Bai H Y 2010 *Phys. Rev. B* **81** 220201
- [98] Parisi G, Sciortino F 2013 *Nat. Mater.* **12** 94
- [99] Cheng Y Q, Cao A J, Ma E 2009 *Acta Mater.* **57** 3253
- [100] Zhao L Z, Wang W H, Bai H Y 2014 *J. Non-Cryst. Solids* **405** 207
- [101] Wang Q, Liu J J, Ye Y F, Liu T T, Wang S, Liu C T, Lu J, Yang Y 2017 *Mater. Today* (in press)
- [102] Yu H B, Tyllinski M, Guiseppi-Elie A, Ediger M D, Richert R 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 185501
- [103] Wang J Q, Shen Y, Perepezko J H, Ediger M D 2016 *Acta Mater.* **104** 25
- [104] Zhang F, Mendeleev M I, Zhang Y, Wang C Z, Kramer M J, Ho K M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 061905
- [105] Trappe V, Prasad V, Cipelletti L, Segre P N, Weitz D A 2001 *Nature* **411** 772
- [106] Sheng H W, Liu H Z, Cheng Y Q, Wen J, Lee P L, Luo W K, Shastri S D, Ma E 2007 *Nat. Mater.* **6** 192
- [107] Ding J, Asta M, Ritchie R O 2016 *Phys. Rev. B* **93** 140204
- [108] Mo J, Liu H, Zhang Y, Wang M, Zhang L, Liu B, Yang W 2017 *J. Non-Cryst. Solids* **464** 1
- [109] Wang B, Shang B S, Gao X Q, Wang W H, Bai H Y, Pan M X, Guan P F 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4945
- [110] Wang C, Yang Z Z, Ma T, et al. 2017 *Appl. Phys. Lett.* textb110 111901
- [111] Bechstedt F 2003 *Principles of Surface Physics* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag)
- [112] Zhu L, Brian C W, Swallen S F, Straus P T, Ediger M D, Yu L 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 256103

- [113] Cao C R, Lu Y M, Bai H Y, Wang W H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 141606
- [114] Li Q K, Li M 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 2060
- [115] Zhang Q, Li Q K, Li M 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 194701
- [116] Sha Z D, Pei Q X, Sorkin V, Branicio P S, Zhang Y W, Gao H J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 081903
- [117] Şopu D, Soyarslan C, Sarac B, Bargmann S, Stoica M, Eckert J 2016 *Acta Mater.* **106** 199
- [118] Chen D Z, Jang D, Guan K M, An Q, Goddard W A, Greer J R 2013 *Nano Lett.* **13** 4462
- [119] Jang D, Greer J R 2010 *Nat. Mater.* **9** 215
- [120] Sharma P, Zhang X, Zhang Y, Makino A 2015 *Scr. Mater.* **95** 3
- [121] Kong F, Wang A, Fan X, Men H, Shen B L, Xie G Q, Makino A, Inoue A 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07A303
- [122] Zhang M, Kong F, Wang A, Chang C T, Shen B L 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07A312
- [123] Song W, Wu Y, Wang H, Liu X, Chen H, Guo Z, Lu Z 2016 *Adv. Mater.* **28** 8156
- [124] Wang C C, Mao Y W, Shan Z W, Dao M, Li J, Sun J, Ma E, Suresh S 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 19725
- [125] Shi Y F, Falk M L 2008 *Acta Mater.* **56** 995
- [126] Şopu D, Ritter Y, Gleiter H, Albe K 2011 *Phys. Rev. B* **83** 100202
- [127] Guo H, Yan P F, Wang Y B, Tan J, Zhang Z F, Sui M L, Ma E 2007 *Nat. Mater.* **6** 735
- [128] Zhang Y, Wang W H, Greer A L 2006 *Nat. Mater.* **5** 857
- [129] Concustell A, Méar F O, Suriñach S, Baró M D, Greer A L 2009 *Philos. Mag. Lett.* **89** 831
- [130] Wakeda M, Saida J, Li J, Ogata S 2015 *Sci. Rep.* **5** 10545
- [131] Wang W, Shao Y, Gong P, Yao K F 2013 *J. Alloys Compd.* **575** 449
- [132] Ketov S V, Sun Y H, Nachum S, Lu Z, Checchi A, Beraldin A R, Bai H Y, Wang W H, Louzguine-Luzgin D V, Carpenter M A, Greer A L 2015 *Nature* **524** 200
- [133] Hafnagel T C 2015 *Nat. Mater.* **14** 867
- [134] Spaepen F 2006 *Nat. Mater.* **5** 7
- [135] Greer A L, Cheng Y Q, Ma E 2013 *Mater. Sci. Eng. A* **74** 71
- [136] Wang Y W, Li M, Xu J W 2016 *Scr. Mater.* **113** 10
- [137] Magagnosc D J, Kumar G, Schroers J, Felfer P, Cairney J M, Gianola D S 2014 *Acta Mater.* **74** 165
- [138] Şopu D, Foroughi A, Stoica M, Eckert J 2016 *Nano Lett.* **16** 4467
- [139] Wang X L, Jiang F, Hahn H, Li J, Gleiter H, Sun J, Fang J X 2015 *Scr. Mater.* **98** 40
- [140] Wu F F, Zhang Z F, Mao S X 2009 *Acta Mater.* **57** 257
- [141] Liu Z Q, Li R, Liu G, Su W H, Wang H, Li Y, Shi M J, Luo X K, Wu G J, Zhang T 2012 *Acta Mater.* **60** 3128
- [142] Song K K, Pauly S, Zhang Y, Gargarella P, Li R, Barekar N S, Kühn U, Stoica M, Eckert J 2011 *Acta Mater.* **59** 6620
- [143] Pauly S, Das J, Bednarcik J, Mattern N, Kim K, Kim D, Eckert J 2009 *Scr. Mater.* **60** 431
- [144] Song K K, Pauly S, Sun B A, Zhang Y, Tan J, Kühn U, Stoica M, Eckert J 2012 *Intermetallics* **30** 132
- [145] Hofmann D C 2010 *Science* **329** 1294
- [146] Song W L, Song K K, Liu Z Q, Li R, Wu Y, Lü Z P 2014 *Mater. Chin.* **33** 300 (in Chinese) [宋温丽, 宋凯凯, 刘增乾, 李然, 吴渊, 吕昭平 2014 中国材料进展 **33** 300]
- [147] Wang H, Li R, Wu Y, Chu X, Liu X, Nieh T, Lu Z 2013 *Compos. Sci. Technol.* **75** 49
- [148] Wang Z T, Pan J, Li Y, Schuh C A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 135504
- [149] Wu Y, Xiao Y, Chen G, Liu C T, Lu Z 2010 *Adv. Mater.* **22** 2770
- [150] Wu Y, Zhou D, Song W, Wang H, Zhang Z, Ma D, Wang X, Lu Z 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 245506
- [151] Wu Y, Wang H, Wu H, Zhang Z, Hui X, Chen G, Ma D, Wang X, Lu Z 2011 *Acta Mater.* **59** 2928
- [152] Zhang Z Y, Wu Y, Zhou J, Wang H, Liu X J, Lu Z P 2013 *Scr. Mater.* **69** 73
- [153] Liu Z Q, Liu G, Qu R T, Zhang Z F, Wu S J, Zhang T 2014 *Sci. Rep.* **4** 4167
- [154] Wang Y, Li J, Hamza A V, Barbee Jr T W 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 11155
- [155] Liu W, Zhang H, Shi J A, Wang Z C, Song C, Wang X, Lu S, Zhou X, Gu L, Louzguine-Luzgin D V, Chen M, Yao K F, Chen N 2016 *Nat. Commun.* **7** 13497
- [156] Couzin J 2005 *Science* **309** 83
- [157] Chen L, Cao C R, Shi J A, Lu Z, Sun Y T, Luo P, Gu L, Bai H Y, Pan M X, Wang W H 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 016101
- [158] Wang J Q 2014 *Mater. Chin.* **33** 270 (in Chinese) [王军强 2014 中国材料进展 **33** 270]
- [159] Wang J Q, Liu Y H, Chen M W, Xie G Q, Louzguine-Luzgin D V, Inoue A, Perepezko J H 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 2567
- [160] Zhao M, Abe K, Yamaura S I, Yamamoto Y, Asao N 2014 *Chem. Mater.* **26** 1056
- [161] Tang Y W, Zhu F, Wang H, Tian Y, Hirata A, Fujita T, Chen M W 2017 *Adv. Mater. Interfaces* **4** 1601086
- [162] Hu F, Zhu S, Chen S, Li Y, Ma L, Wu T, Zhang Y, Wang C, Liu C, Yang X, Song L, Yang X, Xiong Y 2017 *Adv. Mater.* **160** 6570
- [163] Agarwala A, Shenoy V B 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 236402
- [164] Greer A L 2009 *Mater. Today* **12** 14
- [165] Mendelev M, Kramer M, Ott R, Sordelet D, Yagodin D, Popel P 2009 *Philos. Mag.* **89** 967
- [166] Gunawardana K G S H, Wilson S R, Mendelev M I, Song X Y 2014 *Phys. Rev. E* **90** 052403
- [167] Dampier W C A 1970 *History of Science* (in Chinese) [丹皮尔 1970 科学史 (北京: 商务印书馆)]
- [168] Cubuk E D, Schoenholz S S, Liu A J, et al. 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 108001
- [169] Schoenholz S S, Cubuk E D, Sussman D M, Kaxiras E, Liu A J 2016 *Nat. Phys.* **12** 469
- [170] Cubuk E D, Schoenholz S S, Kaxiras E, Liu A J 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 6139
- [171] Schoenholz S S, Cubuk E D, Sussman D M, Kaxiras E, Liu A J 2017 *PNAS* **114** 263

[172] Materials Genome Initiative for Global Competitiveness 2001 http://www.whitehouse.gov/sites/default/files/microsites/ostp/materials_genome_initiative-final.pdf [2010年4月, 美国麻省理工校长 Susan Hockfield 给奥巴马写信, 建议了包括新材料等5个国家需要重点支持的方向. 信中着重地提到了 Ceder 的材料基因组

研究方法, 并指出该方法可以在大幅度缩短新材料研发周期中起到的重要作用. 2011年6月, 奥巴马宣布先进制造伙伴关系计划框架下的美国国家材料基因组研究计划]

[173] Blake W 2017 *Auguries of Innocence* (in Chinese) [威廉·布莱克 [英] 2017 布莱克诗集 (上海: 上海社会科学院出版社)]

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Heterogeneity: the soul of metallic glasses*

Guan Peng-Fei^{1)†} Wang Bing²⁾ Wu Yi-Cheng²⁾ Zhang Shan¹⁾ Shang Bao-Shuang¹⁾
Hu Yuan-Chao²⁾ Su Rui¹⁾ Liu Qi¹⁾

1) (*Beijing Computational Science Research Center, Beijing 100193, China*)

2) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 14 July 2017; revised manuscript received 22 August 2017)

Abstract

Owing to the superior mechanical and physical properties, metallic glasses (MGs) have attracted tremendous attention as promising candidates for structural and functional applications. Unfortunately, the ability to form uncontrollable glasses, the poor stability and the unpredicted catastrophic failure stemming from the disordered structure, as the Achilles' heel of MGs, severely restrict their large-scale applications. A number of phenomenological models, such as free volume model, shear transformation zone model, flow unit model, etc., have been proposed, intending to relate microstructures to properties of MGs. However, few sophisticated structure-property relationships are established due to a poor understanding of the microstructure of MGs. Recently, heterogeneity is commonly believed to be intrinsic to MGs, and it can be used to establish the structure-property relationship of MGs. In this paper, we review the recent progress of MGs from the angle of "heterogeneity", including the static heterogeneities and dynamic heterogeneities. The perspectives of the scientific problems and the challenges of metallic glass researches are also discussed briefly.

Keywords: metallic glasses, heterogeneity, microstructure, structure-property relationship

PACS: 61.43.Dq

DOI: 10.7498/aps.66.176112

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51571011, U5130401) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB856800).

† Corresponding author. E-mail: pguan@csrc.ac.cn