

物理所发现非晶合金表面超快动力学行为及超晶格生长

超晶格由于其精细的几何结构和优异的物理特性，引起了人们广泛的兴趣和关注，也为寻找新材料和新光源开辟了新的领域。分子束外延（MBE）作为一种原子级的加工技术，可实现对生长厚度、结构与成分的精确控制，是制备超晶格的最有利工具。然而其自身也面临诸多问题，例如制备设施昂贵、操作程序复杂、生长条件苛刻、对衬底依赖性强等，这些都极大地限制了超晶格的发展和應用。因此，寻找新的超晶格生长机制和方法是目前材料科学和技术追求的目标之一。最近，中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室（筹）汪卫华研究组与谷林课题组合作，发现Pd基等多种块体非晶态合金（又称金属玻璃）在低于玻璃转变温度点（ T_g ）的温度条件下退火，可在金属玻璃自由表面稳定地生长出类超晶格结构。

非晶态合金，是由高温熔体通过快速冷却技术形成的合金材料，在动力学上被称为“冻结的液体”。作为拓扑结构相对简单、各向同性的玻璃态物质，非晶态合金是研究玻璃本征特性的理想体系。在高温条件下，金属液体粘度极小（仅为约 10^{-4} Pa s），整体呈现宏观流动行为。随着温度的降低，当从液体的各态历经（Ergodic）向玻璃态的各态历经破缺（Broken-ergodic）的转变时（即玻璃转变过程，在玻璃转变温度粘度约为 10^{12} Pa s），这种宏观流动行为将被冻结。然而，这种宏观流动的冻结并不是“完全”的。由该课题组此前实验研究表明【Applied Physics Letters 107, 141606 (2015)】：在玻璃转变温度点以下的温区，非晶合金的自由表面仍处于类液体状态。这是由于金属玻璃自由表面原子受到来自周围邻近原子的“动力学限制”比体内弱，使其表面原子扩散速率约比体内原子快105倍以上，这为高度有序的晶体自组织生长提供了绝佳的环境条件。该研究组选用具有优异抗氧化和玻璃形成能力的Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀合金体系，采用在低于 T_g 的温度长时间等温退火方法，在金属玻璃无序表面上实现了大面积、大晶格周期的、类超晶格调制结构的稳定生长。并基于高分辨透射和球差电镜观测、X射线光电子能谱分析，探索和揭示了其微观机理。

研究发现，不同于传统分子束外延方法中超晶格结构在单晶衬底上沉积生长，在546 K (T_g-20 K)下该金属玻璃的晶化行为起始于其原子级无序表面（图1）；随着退火时间延长，在表面稳定持续地生长出具有一定厚度且高度有序的一类超晶格结构（图2）；基于不同深度元素分析测量表明，表面原子与体内原子扩散速率的脱耦机制是该晶体的微观结构起源（图3）；通过改变生长条件，发现较高温度下（ T_g-10 K以上）该非晶合金体系随温度升高，逐渐从表面晶化转变成体内晶化并形成传统多晶（图4），这表明表面超晶格结构的形成可在 T_g 点附近，通过简单的调控温度来实现（图5）。由于生长条件简单且无需衬底辅助，该研究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。相关结果近期以Fast surface dynamics of metallic glass enable superlattice-like nanostructure growth 为题发表在《物理评论快报》上【Physical Review Letter 118, 016101 (2017)】。

该项研究工作得到国家自然科学基金软磁集团项目（51571209）、“973”项目（项目批准号2015CB856800）、中科院前沿局重点项目的资助。

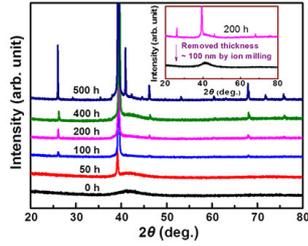


图1. Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀在546 K ($\tau_c = 20$ K)下不同时间退火的XRD 图谱。插图：退火200 h样品的晶化层(约100 nm)可由离子溅射去除，表明该温度下晶化行为只发生于近表面。

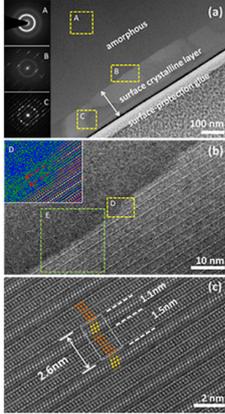


图2. 实验晶格显微结构图。(a) 在546 K($\tau_c = 20$ K)退火200 h样品的球差电镜截面图。插图：对应选区电子衍射图。(b) 图(a)中选区放大图。晶晶格沿箭头方向呈式外生长。(c) 晶晶格显微结构放大图。

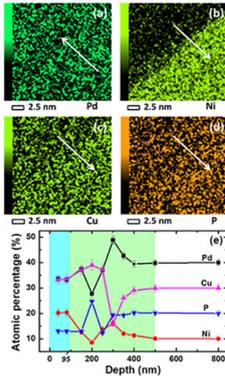


图3. 各元素分布分析。图(a) - (d)分别为图2(b)选区中元素Pd, Ni, Cu, P分布图，箭头指出各元素的扩散方向。(e) 各元素所占百分比随深度的变化，表明近自由表面原子呈类液体状态，而内部的原子处于冻结状态。

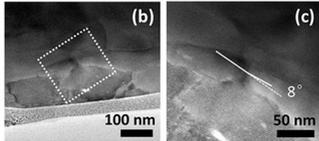
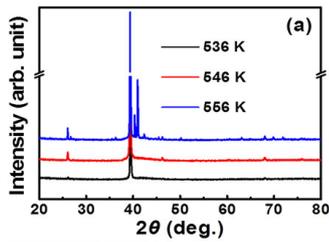


图4. 不同温度下退火相同时间。(a) Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀在不同温度下退火200 h的XRD 图谱。(b)在556 K ($\tau_c = 10$ K) 在高分辨透射电镜图。(c) 图(b) 中选区放大图。在较高温度下，晶化形成传统多晶。

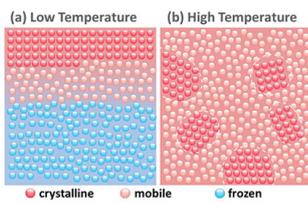


图5. 超晶格 (a) 与传统多晶 (b) 的微观结构形成机理图。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/107896.html>