

中国科学院物理研究所 A04组供稿
北京凝聚态物理国家研究中心

第29期

2021年04月06日

金属玻璃薄膜的原子尺度分形结构研究

非晶态材料中无序原子结构的认识是理解非晶的非平衡态弛豫动力学和玻璃转变等过程的物理机制的基础，也是调控非晶态材料优异性能的关键。由于不存在平移对称性，非晶态结构中的原子位置和排列规则很难像晶体材料一样，利用常规的结构表征手段（如透射电镜）进行研究。非晶态材料中原子结构的表征和解析已经成为非晶态物理和材料中最富挑战性，也是最根本的问题之一。经过近六十年的努力，基于许多实验和理论计算结果，科学家们以非晶合金（又称金属玻璃）为模型体系，对无序原子结构提出了诸多结构模型。这些结构模型包括短程序尺度上的Bernal多面体、Miracle团簇模型；中程序尺度上的团簇密堆模型、准团簇密堆模型、分形团簇堆积模型、流变单元模型；以及长程的拓扑密堆模型。其中，分形团簇堆积模型在中程序上很好地解释了块体金属玻璃的原子排列规则。中子衍射、X射线衍射实验和分子动力学模拟结果都表明原子排列具有分形特征，但是在长程上分形特征消失，分形维度也由2.5变成了3。但是由于三维金属玻璃中原子结构的复杂性和表征困难，无法准确地获知每个原子的位置，因此这些结构模型缺乏直接的实验证据。

近日，中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心博士后姜红玉，在A04组张庆华副研究员、谷林研究员和EX4组孙保安副研究员、白海洋研究员、汪卫华院士的联合指导下，与SF10组博士后徐纪玉、孟胜研究员合作，在低维金属玻璃原子结构表征和解析方面取得进展。该工作利用高分辨的球差校正电子显微技术直接观测到了在准二维的金属玻璃薄膜中原子尺度的分形结构，并对分形特征和局域原子结构进行了分析，同时分子动力学模拟给出了理论上的证据，此结果有助于理解金属玻璃弛豫动力学行为以及玻璃转变过程。

该研究通过制备超薄金属玻璃薄膜，利用高角环形暗场成像直接对二维的原子构型进行了原子尺度表征，发现金属玻璃薄膜中的原子排列呈现出分形特征（图1）。根据散射强度分析，金属玻璃薄膜厚度均小于三个原子层。利用数格子法（box-counting method）对这些图像进行计算，得到其分形维度和分形特征的关联长度（图2）。测量的分形维度与薄膜的原子密度相关，在1.2-1.8之间。该分形结构也被分子动力学模拟实验证实，同时模拟实验表明，原子分形结构和原子间相互作用势、衬底材料种类无关，因此分形可能是二维非晶材料原子排列的一种普遍特征。此外，还对局域原子构型的具体特征进行了分析，发现最近邻的原子相互之间组成各种多边形，主要为三角形，这与hcp晶体锆和fcc晶体镍的结构相符合。此外，也发现了少量的四边形、五边形和六边形的近邻原子构型。对不同面密度的薄膜中近邻原子进行键角和径向分布函数分析，结果显示键角大概集中在45-55°区域，第一近邻和第二近邻峰分别位于3埃和5.3埃左右（图3）。对于低面密度的金属玻璃薄膜，可以将其中独立的原子团簇分开，并采用渗流模型理论计算出关联长度。在面密度为6 nm⁻²时，关联长度为3nm左右，这表明和三维金属玻璃的原子结构不同，金属玻璃薄膜的原子分形结构可以从中短程序延伸到长程序尺度。渗流团簇的特征大小的确定对理解玻璃转变过程以及低维金属玻璃薄膜的超稳定性具有重要的意义。另外，对分形结构中单位面积三相线进行计算，发现在面密度为9.4 nm⁻²时，三相线的长度达到最大值，而这个面密度值和渗流阈值8.7 nm⁻²一致。由于三相线上的原子可以为化学反应提供大量的活性位点，所以通过控制金属薄膜材料中三相线的长度就可能对其催化性能进行一定程度的调控。

该工作首次从实验角度揭示了金属玻璃的无序复杂的原子结构中仍然存在一定的有序规律（分形序），同时对理解低维非晶材料的玻璃转变过程以及新奇物性提供了结构基础。相关成果以“Direct Observation of Atomic-Level Fractal Structure in a Metallic Glass Membrane”为题发表在Science Bulletin上。文章链接：<https://doi.org/10.1016/j.scib.2021.02.020>

该工作得到了国家自然科学基金 (51672307、51801230、51822107、51671121)，国家重点研究发展计划 (2018YFA0703603)，广东省国家自然科学基金 (2019B030302010)，中国科学院战略重点研究计划 (XDB30000000) 和北京自然科学基金 (Z190010) 等项目的支持。

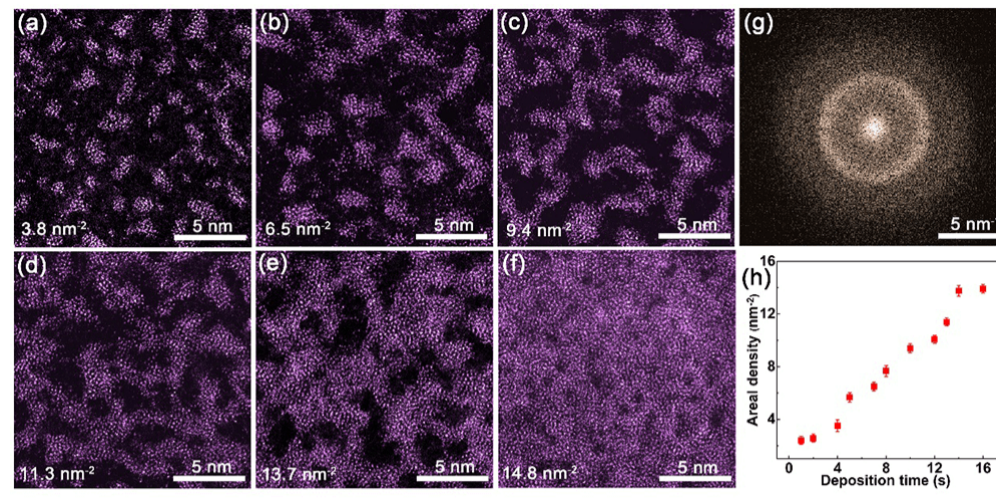


图1 金属玻璃薄膜中原子的无序堆积。

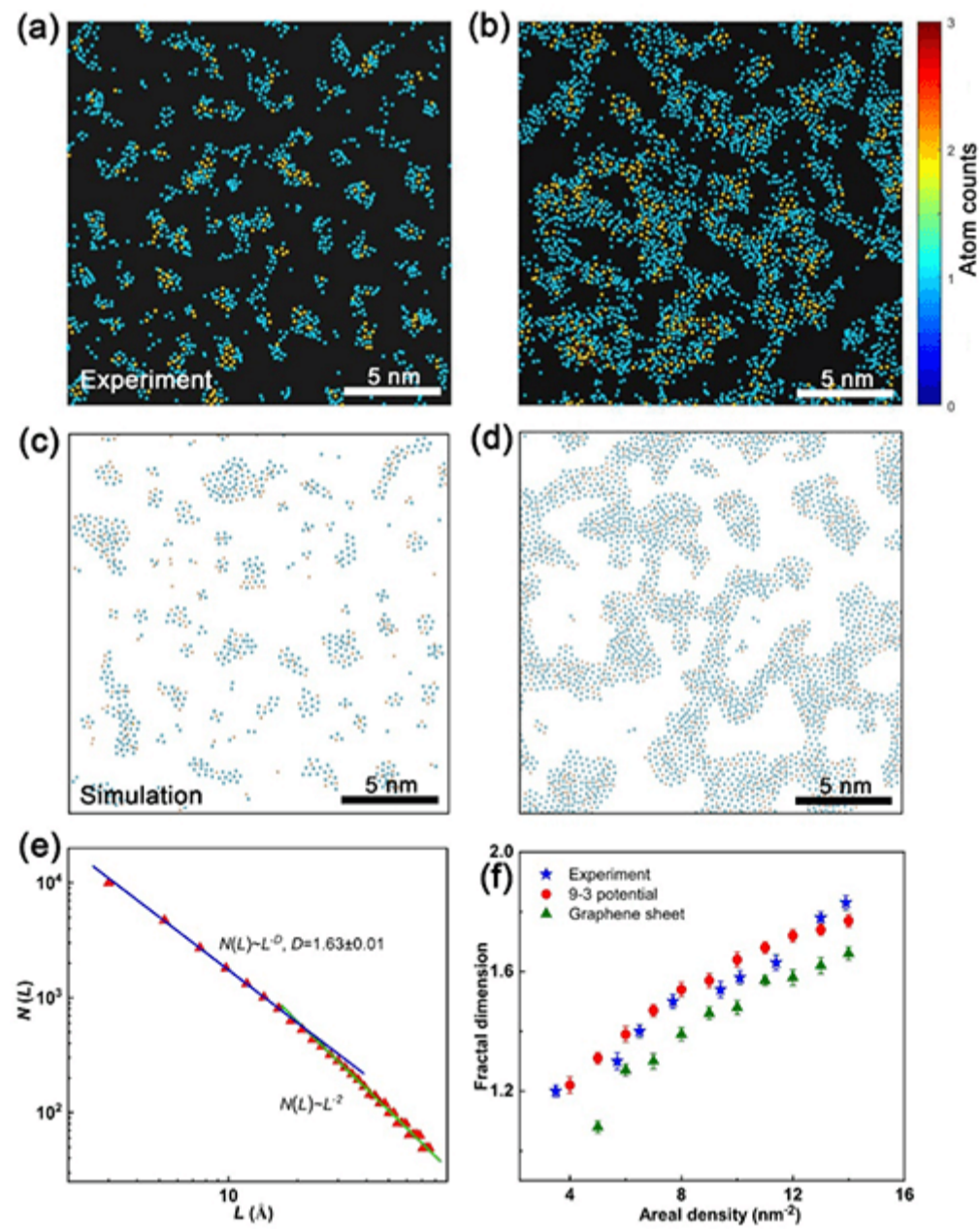


图2 金属玻璃薄膜的分形维度分析。

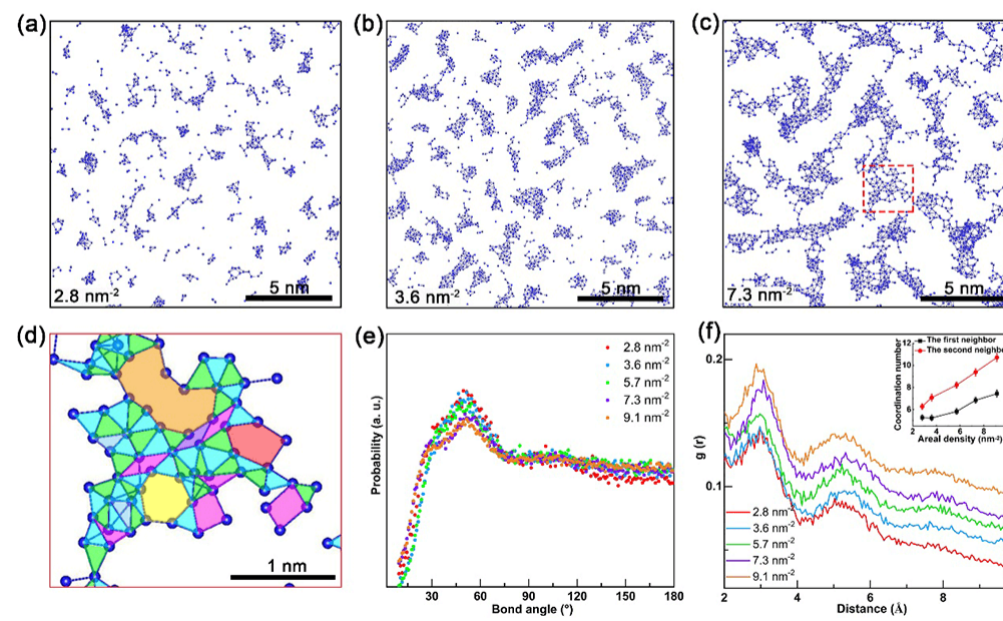


图3 局域原子构型分析。

