

分类号: TG139+.8

单位代码: 10335

密 级: 非密

学 号: 10509093

浙江大学

博士学位论文



中文论文题目: 金属玻璃在压力下多形态的研究

英文论文题目: Pressure-Induced Polymorphic Transitions in
Metallic Glasses

申请人姓名: 曾桥石

指导教师: 蒋建中 教授

合作导师: 毛河光 院士

专业名称: 材料学

研究方向: 金属玻璃

所在系: 材料科学与工程系

论文提交日期 2010年6月

金属玻璃在压力下多形态的研究



论文作者签名: _____

指导教师签名: _____

论文评阅人 1: 徐 坚 研究员 中科院金属所
评阅人 2: 董 闯 教授 大连理工大学
评阅人 3: 刘相法 教授 山东大学
评阅人 4: 刘日平 教授 燕山大学
评阅人 5: 沈宝龙 研究员 中科院材料所
评阅人 6: 姚可夫 教授 清华大学
评阅人 7: 李金富 教授 上海交通大学

答辩委员会主席: 韩高荣 教授 浙江大学材料系
委员 1: 林 强 教授 浙江大学物理系
委员 2: 唐睿康 教授 浙江大学化学系
委员 3: 钱国栋 教授 浙江大学材料系
委员 4: 蒋建中 教授 浙江大学材料系
委员 5: 毛河光 院士 美国卡内基研究院

答辩日期: 2010 年 5 月 15 日

Pressure-Induced Polymorphic Transitions in

Metallic Glasses



Author's signature: _____

Supervisor's signature: _____

External Reviewers: Jian Xu, Professor, Chinese Academy of Science

Chuang Dong, Professor, Dalian University of Technology

Xiangfa Liu, Professor, Yanshan University

Riping Liu, Professor, Yanshan University

Baolong Shen, Professor, Chinese Academy of Science

Kefu Yao, Professor, Tsinghua University

Jinfu Li, Professor, Shanghai Jiao Tong University

Examining Committee Chairperson:

Gaorong Han, Professor, Zhejiang University

Examining Committee Members:

Qiang Lin, Professor, Zhejiang University

Ruikang Tang, Professor, Zhejiang University

Guodong Qian, Professor, Zhejiang University

Jianzhong Jiang, Professor, Zhejiang University

Ho-kwang Mao, Academician, Carnegie Institution of Washington, USA

Date of oral defence: 2010-5-15

浙江大学研究生学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：

签字日期：

年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有权保留并向国家有关部门或机构送交本论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索和传播，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期： 年 月 日

签字日期： 年 月 日

致 谢

本论文的工作是在导师蒋建中教授和毛河光院士的悉心指导下完成的。导师们渊博的学识和对问题的敏锐洞察力使我在整个研究工作中受益匪浅；他们对科学的执著和热爱、严谨的治学态度以及永远谦和的作风都深深感染了我，也是我一生学习的榜样和楷模。在本论文完成之际，首先谨向两位导师表示由衷的敬意和最衷心的感谢！

感谢美国斯坦福大学的 Wendy L. Mao 教授在课题上给予的指导和帮助。感谢浙江大学新结构材料实验室的刘金芳老师、王晓东老师、曹庆平老师、蒋年平老师、丁少庆工程师、刘恩佐博士后、陈连义博士后和浙江大学金属所凌国平教授一直以来在科研和生活方面给予我的关心和帮助。

感谢美国 APS 同步辐射实验室 HPSynC 的 Yang Ding 博士、Lin Wang 博士、Melike Ablize 博士和 Cindy Doran 秘书，HPCAT 的 Guoyin Shen 博士、Wenge Yang 博士、Mei Qiang 博士、Stas V. Sinogeikin 博士、Yuming Xiao 博士、Paul Chow 博士、Yue Meng 博士、Peter Liermann 博士、Eric Rod 博士和 Veronica O'Connor 秘书在高压实验和生活方面给予我的极大帮助！感谢 APS Sector-11 的 Yang Ren 博士在高压 XRD 实验、Sector-20 的 Dale L. Brewster 博士在 XAS 实验、Sector-30 的 Ayman H. Said 博士、Yuri Shvydko 博士在 RIXS 实验、Sector-34 的 Wenjun Liu 博士在高压纳米聚焦 XRD 实验、Sector-13 的 Barbara Lavina 博士、Vitali Prakapenka 博士在 Gas loading 实验方面给予的帮助。

感谢美国华盛顿卡内基研究院地球物理实验室(GL)的 Jinfu Shu 博士在高压实验和生活上所给予的特别帮助；感谢 GL 的 Viktor Struzhkin 博士、Xiao-jia Chen 博士、马里兰大学的 Costel R. Rotundu 博士和吉林大学的高春晓教授在高压电阻测量上给予的帮助；感谢浙江大学物理系戴建辉教授关于磁阻数据的有益讨论。

感谢北京高能所的刘景研究员、李延春博士在高压实验上给予的帮助；感谢上海同步辐射 15U 线站的余笑寒研究员、杨科博士、李爱国博士、严帅博士在高压 XRD 实验上给予的帮助；感谢浙江师范大学的方永樟教授和德国 HasyLab 的 C. Lathe 博士在高压高温 XRD 实验上给予的帮助。感谢浙大分析测试中心的

冯春木老师、浙江理工大学张国庆老师在样品的电磁、结构表征方面给予的帮助。

感谢瑞典 Uppsala 大学的 R. Ahuja 教授、W. Luo 教授、A. Blomqvist 博士，美国 George Mason 大学的 Howard Sheng 教授，厦门大学的孙志梅教授、萨百晟博士在第一性原理计算方面给予的帮助。

感谢美国 APS，德国 HASYLAB，日本 KEK，上海 SSRF 在同步辐射实验上的支持。感谢中国留学基金委的“建设世界一流大学”公派留学项目和 GL 的 Balzan 基金的资助。

特别感谢在美国期间毛河光院士一家、Yang Ding、Lin Wang、Wenge Yang 一家在生活上所给予我亲人般的关怀和无私帮助。感谢在美国芝加哥的室友彭放教授，聂志华博士，曾群峰博士在生活上给予的支持和帮助。感谢在浙江大学的室友同学蒋磊、韩玮智、姜清奎、继学鹏、曾俞衡、林亦琦、林时胜，以及实验室诸位同学：王晖、杨亮、吴海平、欧欣、王莺、牛璐、霍俊义、黄兴民、徐勇、陈连义、常振宇、徐潇、何燕、陈伟、姜清奎、葛销明、胡海天、姚嫦娥、王强、葛明圆、聂西鹏、刘京伟、王岑、许晓斌、王海、王晓东、吴旻、楼鸿波、亓键、徐峰、龚煜、叶方敏、陈旭宾、马毅、蒋周峰等一直以来给予我的关心、支持和帮助。特别感谢陈连义、王岑、吴旻、葛明圆、楼鸿波、陈旭宾、徐峰、亓键、王晓东对本博士学位论文的校正。

特别感谢我的女友，本论文研究工作的顺利完成离不开你对我一直以来的支持、关心、鼓励和帮助，也感谢你对本论文全文的校正和排版。

特别感谢我的父母，感谢你们的养育之恩、感谢你们二十多年来用自己生活的点点滴滴教育了我怎样做人做事。浙大九年，也是远离父母亲人的九年，而正是你们的爱给了我前行的巨大动力，不能在你们身边尽孝心，唯有加倍努力，以求为人做事能无愧父母，无愧青春。同时对所有一直关爱我的亲人、朋友们在此一并感谢！

最后，感谢母校浙江大学九年来对我的培养，感谢杭州这座美丽的城市留给我的美好回忆。过去的点滴珍藏在记忆里，面对明天，这里是一个新的起点。

曾桥石

2010年4月23日于浙大求是园

摘要

金属玻璃，作为非晶态玻璃家族的一个“新”成员（几十年历史），一方面，由于它优异的机械、磁学、电化学等性质而具有诱人的应用价值和前景；另一方面，它独特的无方向性金属键“无序”密堆结构，为包括玻璃结构、玻璃形成和熔体过冷液行为在内的一系列非平衡凝聚态领域内未解决的重大基础问题的研究提供了独特的模型体系和研究机遇。因此，近几十年来金属玻璃一直是材料科学研究的热点前沿。关于物质相变的研究直接关联到物质结构以及物质应用中的性能调制。“非晶多形态转变（相变）”在许多传统非晶态物质中的发现和深入研究，促进了人们对非晶态物质的认识。通常认为这种非晶多形态转变现象与其相应液体结构的起伏有关，对应着方向性键合的开放网络结构特性（低配位，一般小于 6）。所以，人们认为在具有无方向性金属键密堆结构的金属玻璃中不太可能会存在非晶多形态现象。本论文的研究工作是以铈基稀土金属玻璃为模型体系，综合利用多种高压技术，发现了铈基金属玻璃中压力诱导的非晶多形态转变现象及其机理；研究了与金属玻璃的非晶多形态转变相关的各种物理性质的变化；探索了利用非晶多形态金属玻璃作为前驱体的新材料合成方法、机理以及新材料的结构形态。本论文得到的主要结果如下：

(1) 采用原位高压同步辐射 X 射线衍射技术研究了 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃的压缩行为，首次在大块金属玻璃中发现了从一个非晶态到另一个非晶态的非晶多形态转变现象。利用原位高压同步辐射 X 射线衍射技术，在液氮作为传压介质的极佳等静压条件下，研究了含有高浓度铈元素(Ce)的简单二元 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的压缩行为，在 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中进一步确认了一个从低密度非晶态到高密度非晶态的体积塌缩型非晶多形态转变现象。同时，采用原位高压 Ce-L_3 边同步辐射 X 射线吸收谱技术，第一次直接从实验上揭示了含 Ce 金属玻璃中 4f 电子非局域化转变诱导其非晶多形态转变的机理。这种电子性质的非晶多形态转变与传统玻璃物质在压力下发生的由于配位数增加而导致的结构重排调整的非晶多形态转变现象完全不同，展示了一种独特的新型非晶多形态转变机理，拓展了无序体系中非晶多形态现象的研究。此外， $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的结

构因子中的预峰在压力下表现了奇特的难压缩性特征。这个现象可能促进我们对于与预峰相关的玻璃结构的认识。

(2) 通过原位高压高温同步辐射 X 射线衍射、常压及原位高压低温电、磁测量技术,研究了低密度非晶态和高密度非晶态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的热稳定性、电输运和磁性质及两种玻璃态之间在这些物理性质上的差异,通过与不含 $4f$ 电子的 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃样品进行对比,再次确认了伴随非晶多形态转变而发生的物理性质突变的 $4f$ 电子机制。据我们所知,本论文第一次在金属玻璃中观察到了压力调制的电阻温度系数从负到正的转变,以及成分和磁场调制的磁阻从正到负的转变。这些发现可能促进金属玻璃非晶多形态现象的应用,同时也可能为描述凝聚态物质中 $4f$ 电子行为的理论研究提供特殊而有趣的模型体系。另外,在我国新建成的上海同步辐射光源微聚焦硬 X 射线光束站 15U,我们成功地开展了第一次室温下原位高压 X 射线衍射实验,发现了在 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃中的高压诱导非晶多形态现象;揭示了微量元素掺杂对 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的非晶多形态转变及其物理性质的影响。

(3) 利用高压同步辐射 X 射线衍射技术,我们进一步研究了高密度非晶态的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的高压行为,发现把它加压到 25 GPa 左右时,突然晶化形成了一种新型的 fcc- Ce_3Al 取代型固溶体合金。根据休谟-饶塞里定律,由于 Ce 和 Al 元素在常温常压下,原子半径约差 28%、电负性约差 0.45,它们之间不可能形成固溶体合金。综合利用原位高压同步辐射 X 射线衍射、原位高压同步辐射 X 射线吸收谱以及第一性原理计算技术,我们发现是 $4f$ 电子从局域态到巡游态的转变导致了 Ce 和 Al 的原子半径和电负性差异在高压下变得越来越小,使得体系满足了休谟-饶塞里定律从而形成新型的 fcc- Ce_3Al 固溶体合金。当压力完全卸载后,尽管实验结果显示 fcc- Ce_3Al 固溶体合金中的 $4f$ 电子基本恢复到了局域态,但是其原子结构却在常压下可以保持稳定(至少在常温下的 1 年时间内),表明我们合成了一种全新的在常温常压下存在的“非休谟-饶塞里”固溶体合金材料。

(4) 利用高压原位同步辐射 X 射线衍射技术,我们在室温下发现了压力诱导的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃多形态晶化现象。而且晶化转变的过程非常快,晶化相是和金属玻璃条带样品有固定晶体学取向关系的“单晶”结构。通过开展多种实验,

基本证实了单晶的固定取向关系与金属玻璃样品内部的某种结构“取向”有关，而通过高分辨电镜和高分辨同步辐射 X 射线衍射应力分析，都没有发现样品中具有任何可以辨别的取向性（各向异性）的结构信息。结合第一性原理计算，我们提出了金属玻璃在快速冷却的制备过程中，可能保留（携带）了一定的长程取向性结构信息（可能是团簇的某种取向性堆积），而在室温下压力诱导的晶化可能是通过原子集体地局部调整而实现，能够不破坏金属玻璃样品结构中保留的取向信息，通过这种特殊的“单晶”晶化方式，重现了金属玻璃里可能携带的原子结构的各向异性信息。这种奇特相变的机理目前还不是很清楚，需要开展进一步的研究。但是这个实验在金属玻璃中发现和展示了一种全新的压力诱导非晶-单晶多形态晶化相变。这种新现象可能为单晶材料生长技术提供新的途径和思路。

关键词：非晶多形态转变，金属玻璃，固溶体合金，晶化，同步辐射，高压

Abstract

Metallic glass (MG), as a relative new member of glass family, offers novel mechanical, magnetic and electrochemical properties and has perspective potential applications in industry. Its unique nondirectional and densely packed structure provides an idea model system for studies of fundamental problems in condense matter physics, e.g. glass structure, glass forming, supercooled liquid behavior etc. It has been at the cutting edge of material researches for decades. The phase transitions in materials closely correlate with their structures and applications of switchable properties. The polyamorphic transitions in traditional amorphous materials have improved and extended our knowledge of amorphous matter. Generally, polyamorphic transitions occur in open-network glasses (coordination number < 6) linking with the structure fluctuation in their relevant liquids. Thus, in principle it was thought that no polyamorphic transition would occur in MG because of its non-directional densely packed structure. In this thesis, by applying the state-of-the-art *in-situ* high-pressure synchrotron x-ray technologies to Ce-based MG as a model system, we discovered the polyamorphism in the Ce-based MG, as well as its underlying mechanism, and the emergent properties accompanying with the polyamorphic transitions. The results from this work also promise a new material synthesis method under high pressure in polyamorphous MGs. The main results are summarized as follows.

(1) With *in-situ* high-pressure synchrotron x-ray diffraction (XRD) techniques, we investigated the compression behavior of $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ bulk metallic glass (BMG), an amorphous-to-amorphous polyamorphic transition was discovered in BMG for the first time. Using *in-situ* high-pressure synchrotron XRD and x-ray absorption spectroscopy (XAS) techniques, we experimentally confirmed a low density amorphous (LDA) to high density amorphous (HDA) polyamorphic transition in a binary $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ MG with high Ce concentration under hydrostatic pressure condition. Densification in this novel type of polyamorphic transition is dictated by the Ce 4*f* electronic transition from localized to itinerant state, which causes volume

collapse. This transition is fundamentally different from the normal structural polyamorphism, in which coordination number changes and topological rearrangement of atoms occurs. These results in MGs extend our understanding about polyamorphism and may promote the searching for polyamorphism in other densely packed MGs, which could have pressure-tuned electron transitions. In addition, it was found that the pre-peak in the structure factor of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ MG showed less compressible behavior under pressure, which may improve our understanding of pre-peak in MGs.

(2) Combining *in-situ* high-pressure and high-temperature energy dispersive XRD with *in-situ* high-pressure, low-temperature, four-probe resistance and magnetic measurements, we investigated the thermodynamic stability, electronic transport and magnetic properties accompanying the polyamorphic transition between LDA and HDA in $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ MG. Compared with the $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ MG sample, the change of properties was determined to associate with the $4f$ electron delocalization in $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ MG. To the best of our knowledge, this is the first time in MGs that a pressure-tuned temperature coefficient of resistance (TCR), composition and magnetic field-tuned magnetoresistance were observed to change from negative to positive values. These obtained results will trigger more studies to discover polyamorphous MGs with interesting properties and potential applications. Moreover, they could be an interesting model system for the investigation of $4f$ electron behaviors. Additionally, we conducted the first successful *in-situ* high-pressure XRD experiment at the 15U, SSRF, which revealed another MG system having polyamorphic transition under pressure and minor alloying, e.g., Si, could modify the transition pressure and properties of LDA and HDA MGs.

(3) Using *in-situ* high-pressure synchrotron XRD, we further investigated the high-pressure behavior of HDA $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ MG. We discovered a crystallization of a new face-centered cubic (fcc) solid solution alloy from HDA $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ MG at about 25 GPa. Normally, the Ce and Al with big radii difference (28%) and electronegativity difference (0.45) could not form substitutional solid solution alloys according to the Hume-Rothery rules. Synchrotron XRD, Ce L_3 -edge XAS, and *ab-initio* calculations

revealed that the pressure-induced volume collapse and $4f$ electron delocalization of Ce reduced the differences in atomic size and electronegativity between Ce and Al and brought them within the Hume-Rothery limit for substitutional alloying. The novel alloy remained after complete release of pressure which was also accompanied by the transformation of Ce back to its ambient $4f$ electron localized state and reversal of the volume collapse, resulting in a novel non-Hume-Rothery alloy at ambient conditions.

(4) Utilizing *in-situ* high-pressure synchrotron XRD, we discovered a novel pressure-induced “single crystal-like” crystallization in $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ MG at room temperature. The transition was very fast and the crystalline fcc phase showed a fixed orientation with the starting $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ MG ribbon sample, which was confirmed to be attributed to the intrinsic structure of the MG ribbon sample by many diagnostic XRD experiments. High resolution electronic microscopy and high resolution XRD results showed no inhomogeneity or stress existing in the starting $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ MG ribbon sample. With the help of *ab-initio* calculations, we proposed that some kind of long range orientation structure was inherited during the melt-spinning synthesis process of the $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ MG ribbon sample (possible some kind of cluster packing orientation). The pressure-induced “single crystal-like” crystallization in $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ MG may not need diffusion process, rather collective adjustments, thus the hidden long range orientation in MG ribbon sample was awakened by such a transition to a single crystal. The origin of this novel phenomenon is not clear yet and needs further studies. However, these results obtained showing a novel type of pressure-induced single crystal-like polymorphic crystallization in MG, may promise a new method for synthesizing single crystal materials with controlled orientation from non-equilibrium systems.

Keywords: polyamorphism, metallic glass, solid solution alloy, crystallization, synchrotron radiation, high pressure

致 谢	I
摘要	III
1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 非晶多形态相变	2
1.2.1 什么是非晶多形态相变	2
1.2.2 非晶多形态相变的研究现状	2
1.2.2.1 H ₂ O 的非晶多形态相变	3
1.2.2.2 网络玻璃中的非晶多形态相变	7
1.2.2.3 单质中的液-液非晶多形态相变	8
1.3 金属玻璃	11
1.3.1 什么是金属玻璃及其发展历史	11
1.3.2 金属玻璃的性能和应用	13
1.3.2.1 金属玻璃的机械性能	13
1.3.2.2 金属玻璃的防腐蚀、软磁性能	14
1.3.2.3 金属玻璃的应用	14
1.3.3 金属玻璃的结构	14
1.3.3.1 微晶模型	15
1.3.3.2 空间无规网络模型	15
1.3.3.3 硬球无规密堆模型	15
1.3.3.4 团簇密堆模型	16
1.3.4 金属玻璃的形成和制备	18
1.3.4.1 金属玻璃的形成机制	18
1.3.4.2 金属玻璃形成能力的经验判据	19
1.3.4.3 金属玻璃的制备技术和基本表征	21
1.4 同步辐射技术	25
1.4.1 同步辐射光源简介	25
1.4.2 同步辐射 X 射线衍射	29
1.4.3 原位高压装置（对顶金刚石压砧）	31
1.4.4 同步辐射 X 射线吸收谱技术	33
1.4.5 共振非弹性 X 射线散射技术	36
1.5 金属玻璃中的相变及研究进展	37
1.5.1 金属玻璃中相变的机制	37
1.5.2 金属玻璃中的晶化转变	38
1.5.2.1 金属玻璃的晶化类型	38
1.5.2.2 金属玻璃的晶化途径	38
1.6 本论文的研究意义和主要内容	42
2 金属玻璃中的非晶多形态现象	43
2.1 引言	43
2.2 实验	44
2.2.1 金属玻璃样品的制备	44

2.2.2 金属玻璃样品的表征.....	44
2.2.3 原位高压同步辐射 X 射线衍射.....	45
2.2.4 原位高压同步辐射 Ce-L ₃ 边 X 射线吸收谱.....	46
2.2.5 磁学和电学性质的测量.....	48
2.3 实验结果与讨论.....	49
2.3.1 Ce ₃₂ La ₃₂ Al ₁₆ Ni ₅ Cu ₁₅ 多元大块金属玻璃中的非晶多形态转变研究.....	49
2.3.2 Ce ₇₅ Al ₂₅ 二元金属玻璃中的非晶多形态转变研究.....	57
2.3.3 Ce ₇₅ Al ₂₅ 二元金属玻璃的散射结构因子中预峰的压缩行为.....	62
2.4 本章小结.....	64
3 低密度和高密度非晶态金属玻璃的性质.....	65
3.1 引言.....	65
3.2 实验.....	66
3.2.1 样品的制备和表征.....	66
3.2.2 原位高压高温同步辐射 X 射线衍射.....	66
3.2.3 原位高压低温电阻测量.....	67
3.2.4 同步辐射共振非弹性 X 射线散射.....	69
3.2.5 原位高压同步辐射 X 射线衍射.....	69
3.2.6 常压低温电阻和磁学测量.....	69
3.3 实验结果与讨论.....	70
3.3.1 热稳定性.....	70
3.3.2 输运性能.....	74
3.3.2.1 低密度非晶态金属玻璃的电子输运和磁学性能.....	74
3.3.2.2 高密度非晶态 Ce ₇₅ Al ₂₅ 金属玻璃的输运性能.....	82
3.3.3 掺杂对非晶多形态金属玻璃性能的影响.....	85
3.4 本章小结.....	90
4 高密度非晶态金属玻璃中新合金材料的合成.....	91
4.1 引言.....	91
4.2 实验.....	94
4.2.1 样品制备.....	94
4.2.2 原位高压同步辐射 X 射线衍射和 Ce-L ₃ 边 X 射线吸收谱.....	94
4.2.3 原位高压激光加热同步辐射 X 射线衍射.....	94
4.2.4 第一性原理计算.....	94
4.3 实验结果与讨论.....	95
4.3.1 新型 Ce ₃ Al 合金材料的高压合成.....	95
4.3.2 新型 Ce ₃ Al 材料的晶体结构和相稳定性.....	97
4.3.3 新型 Ce ₃ Al 固溶体合金材料的形成机理.....	100
4.3.3.1 第一性原理计算.....	100
4.3.3.2 Fcc-Ce ₃ Al 固溶体合金的体积-压力曲线.....	100
4.3.3.3 高压原位同步辐射 X 射线吸收谱.....	103
4.4 本章小结.....	105
5 室温下压力诱导的金属玻璃晶化.....	106
5.1 引言.....	106

5.2 实验.....	106
5.2.1 样品制备.....	106
5.2.2 原位高压同步辐射 X 射线衍射.....	107
5.2.3 高分辨透射电子显微镜分析.....	107
5.2.4 第一性原理计算.....	107
5.3 实验结果与讨论.....	108
5.3.1 Ce ₇₅ Al ₂₅ 金属玻璃晶化的单晶特性.....	108
5.3.2 Ce ₇₅ Al ₂₅ 金属玻璃晶化的固定取向关系.....	110
5.3.3 制备态 Ce ₇₅ Al ₂₅ 金属玻璃的微观结构.....	116
5.3.4 Ce ₇₅ Al ₂₅ 金属玻璃在高压下的单晶晶化机理.....	119
5.3.5 Ce ₇₅ Al ₂₅ 金属玻璃单晶晶化的第一性原理模拟.....	124
5.4 本章小结.....	127
6 总结.....	128
6.1 结论.....	128
6.2 展望.....	130
参考文献.....	131
作者简介.....	155

1 绪论

1.1 引言

无序的非晶态(amorphous)物质与人们的生活息息相关。作为非晶态物质的液态水^[1]占地球表面积的近三分之二,也是构成生命的主要物质;处于高温高压条件下的地核也被认为是由液态物质构成;作为典型非晶态固体物质的氧化物硅酸盐玻璃在建筑业、通讯光纤、精密光学仪器中不可或缺;非晶态的塑料、橡胶等高分子有机物是现代工业生产和日常生活中的重要基础性材料;非晶态的硅系和硫系半导体广泛用于太阳能电池和光电信息记录领域;作为一种新型非晶态物质的金属玻璃(metallic glass)由于具有高强度、高弹性极限(约2%)、高耐蚀性、高耐磨性和优异磁学性能,是当前先进金属材料研究中最活跃的领域之一。然而,相对于微观上原子周期性有序排列的晶态物质,目前人们对这些“无序”(通常指微观结构上长程无序)的非晶态物质的认识仍然非常有限,制约了人们对非晶态物质体系的理解和开发应用。凝聚态物理奠基人诺贝尔获得者安德森(P.W. Anderson)曾提出“有关无序玻璃态物质结构和转变的问题是目前凝聚态物理最重要也是最困难的问题之一”^[2]。材料的结构决定材料的性能,当人们对材料结构及相关问题有了深入的认识,才能更好地设计开发出具有优异性能的新材料。

本章绪论将首先介绍什么是非晶态物质中的“非晶多形态相变(转变)”,为什么研究非晶多形态相变以及目前的研究进展和存在的问题,然后简单介绍什么是金属玻璃,以及金属玻璃的发展历史、性能及应用、结构、形成与制备,最后介绍金属玻璃结构的同步辐射研究技术、金属玻璃中相变的研究进展、存在问题和本论文的立题依据及主要内容。

1.2 非晶多形态相变

1.2.1 什么是非晶多形态相变

在物理学中,相(phase)是指一个宏观物质系统所具有的一个状态,处于一个相中的物质拥有单纯的化学组成和物理性质(如:密度、晶体结构、电阻率等)。不同的相之间存在相边界。在热力学上,相的定义是:一个在其范围内其自由能在参数空间中的函数是解析的系统。也就是说,假如两个系统是同一个相的话,那么在从其中一个系统转换到另一个系统的时候它们的各种热力学参数(自由能的各级导数)不会发生突变,而是连续变化。而在转换过程中,如果自由能的一级导数(包括体积,熵)不连续,就称为一级相变,如果二级导数(包括比热、热膨胀率、可压缩率)不连续,那么就称为二级相变^[3]。

当同一个物质拥有一种以上不同的相时,我们就称为物质的“多形态”。当物质都是晶态结构时,我们就称为晶体多形态(crystal polymorphism)^[4]。一个典型的晶体多形态例子是金刚石和石墨,它们都是碳元素组成,但是拥有完全不同的晶体结构和物理性质。当物质具有一种以上不同的非晶相(态)时,我们就称为这种物质的非晶多形态(amorphous polymorphism or polyamorphism)。成分相同的两种不同的非晶相(态)之间的转变就称为非晶多形态相变(转变)^[5]。

1.2.2 非晶多形态相变的研究现状

非晶态物质不同于晶态物质,非晶态结构不具有长程的平移周期性,对它的微观理论模拟计算相对比较困难。同时,一般的液体都处于平衡态,但过冷态的液体和非晶态固体在热力学上都处于亚稳态,传统的热力学和统计力学方法都是主要针对平衡态,因此对于它们的研究往往也比较困难(甚至有部分学者认为不能用热力学概念“相”来描述非平衡态的非晶固体和过冷液体,但目前很多时候我们还是沿用了平衡态热力学中“相”的概念^[6,7])。但是,我们知道,真正的平衡态也是一种理想近似,自然界的大部分系统实际上都是处于非平衡态,生命进化、洋流、大气、地壳的运动等都来自非平衡态系统的自身演化。“对非平衡态体系的认识”在2008年也被美国能源部列为21世纪科学和技术的五个重大基

础挑战之一。因此，非晶态固体和过冷液物质作为典型的非平衡态物质体系，对它们的研究具有重要的理论和应用意义。近几十年来，一种有趣的“非晶多形态相变（转变）”在许多的无序非晶态物质中被发现，引起了物理学界、化学界和材料学界极大的研究兴趣，促进了人们对无序非晶态物质的认识。其中对水的非晶多形态相变的研究是最典型的例子，到目前为止，仅仅在《Nature》、《Science》、《PNAS》和《Physical Review Letters》杂志上发表的关于水一种物质的结构和非晶多形态相变的相关论文就分别达 63、68、24 和 66 篇。下面我将按物质分类具体介绍目前非晶多形态相变的主要研究进展和存在的问题。

1.2.2.1 H₂O 的非晶多形态相变

H₂O 作为自然界中一种最常见也是最重要的物质，人们往往都只知道它的三种状态：水蒸气、液态水和冰。事实上，到目前为止科学家已经发现了冰的十三种晶体相（如图 1.1 所示）和至少两种明显的非晶态玻璃相。由于我们对无序态物质的了解相对匮乏，例如为什么水在 4 摄氏度密度最大，为什么水在压力下粘度变小等一些古老的基础科学问题，我们一直都不是很清楚^[8,9]。

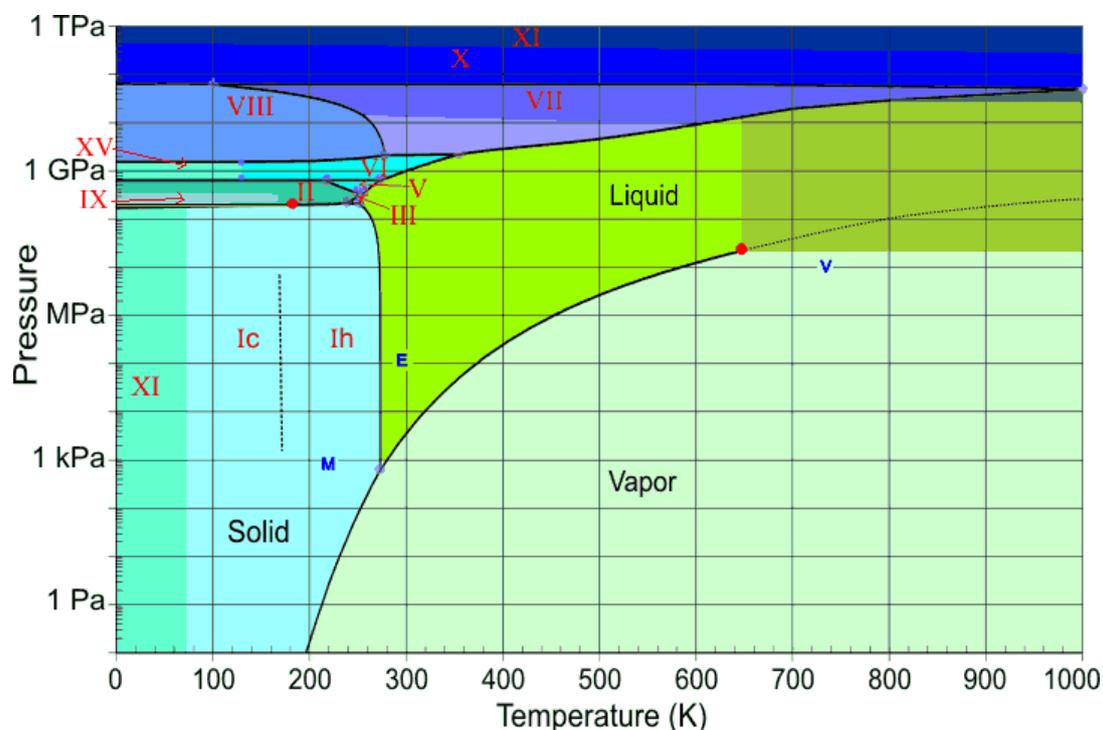


图 1.1 H₂O 的温度-压力相图^[10]。

Figure 1.1 T-P phase diagram of H₂O^[10].

在 1935 年,加拿大的 Burton 和 Oliver 通过把水蒸气凝固到 118 K 的铜管上,然后利用 X 射线衍射第一次发现了冰的非晶态相(amorphous solid water, ASW)^[11]。随后人们对这种利用气相快冷却技术获得的非晶态冰进行了一系列性质和结构的表征研究确认了它非晶态特征^[12-15]。和常见的非晶态物质类似,ASW 的结构和性质也被发现会受到生长速度、热历史、衬底结构等因素的影响^[16-19]。1976 年, Narten 等把水蒸气沉积到温度更低的 10 K 基底上凝固,发现了一种新的密度约为 1.1 g/cm³ 非晶态相 (high density glassy water, HDG)^[20], 这也被认为是第一次发现了冰中可能的非晶多形态现象。到 1980 年,奥地利的 Mayer 和 Bruggeller 等人在常压下利用喷射急冷技术^[21, 22]第一次直接把液态水(微米级的液态水滴)高速冷却($\sim 10^6$ K/s)形成了非晶态的冰(hyperquenched glassy water, HGW)^[23, 24]。美国的 McMillan^[25]和加拿大的 Johari^[26]等人先后测定了这种 ASW 和 HGW 非晶态冰的玻璃转变温度为 113-148 K, 进一步确认了它们的非晶玻璃态特性,而不是纳米晶体材料。ASW 和 HGW 的结构和性质不同,但是通过退火,人们却发现它们几乎不可分辨^[27],有一些 X 射线和中子衍射^[28]、拉曼光谱^[29]结果也认为它们结构基本一样。后来,人们发现通过电子束轰击^[30-32],紫外辐射^[33],离子轰击^[34]等辐射手段在大约 70 K 以下也都可以制备出非晶态的冰。到 1984 年,利用冰 I 晶体相的熔点和压力之间的负相关性,日本人 Mishima 等^[35]通过把六方结构的冰 I 晶体相在 77 K 低温下加压到 1 GPa “熔化”,然后在 77 K 卸压到常压,通过一种全新的压力处理方法合成了一种新的非晶态冰——“高密度非晶态”(high density amorphous, HDA)的冰(在常压下 100 K 左右密度约为 1.17 g/cm³)。后来 Mishima 等发现通过把液态水滴加压到 0.5 GPa 冷却也直接从液态水得到了这种 HDA 冰^[36]。当把这种高密度非晶态的冰在常压下从 77 K 加热到 117 K (2.6 K/min),这种 HDA 冰变成了一种密度较低的非晶态冰(伴随体积塌缩约 22%),这种非晶态的冰后来就被称为“低密度非晶态”(low density amorphous, LDA)的冰(密度约 0.94 g/cm³, Handa 等^[37]测定了这种方法制备的 LDA 冰玻璃转变温度 T_g 为 90-136 K)。随后, Mishima 等把 LDA 冰在 77 K 从常压加压到约 0.6 GPa,观察到了压力诱导的 LDA 冰到 HDA 冰的“一级相变”^[38],另外,通过对顶金刚石压砧设备原位看到了 LDA 冰和 HDA 冰相边界的可逆移动^[39]。这是第一次通过加压的方法从固体中合成了一种非晶态的冰,并且直接观

察到了两种显著不同的非晶态冰之间存在的温度和压力诱导的一级相变,这也是第一次报道了非晶态物质中存在非晶多形态一级相变^[39,40]。这些激动人心的成果也拉开了人们对水的结构和非晶多形态相变等基本科学问题进行大量研究的序幕^[41]。进一步 Tulk 等通过 X 射线衍射和中子衍射仔细研究了 HDA 冰的退火结构演化,发现了一种称为中间密度非晶态的冰(intermediate density amorphous, IDA)^[42]。Loerting 等把通过压缩冰 I 相制备的 HDA 冰在 1GPa 左右、玻璃转变温度以上退火,然后把样品恢复到 77 K 和常压下时得到了一种比 HDA 冰密度高大约 7% (1.25 g/cm³)的新高密度非晶态冰(very high density amorphous, VHDA)^[43]。Finney 等^[43]通过中子衍射确定了这种 VHDA 冰比 HDA 具有更高的堆积密度(氧氧的第一近邻配位数从 HDA 的 5 增加到 VHDA 的 6),发现了一种新的非晶多形态相变,并且认为这种 VHDA 冰比 HDA 冰有可能更接近高密度液态水的结构。但是目前对 VHDA 冰是否真是一种新相还在讨论^[9]。Johari^[44-47]等通过密度、热导率和声速测量,认为通过冰 I 相加压生成的 HDA 冰和通过 LDA 冰加压生成的 HDA 冰也可能不是同一个种冰。Guillot 等^[48]通过理论计算认为 HDA 冰加热转变成 LDA 冰的过程可能是一个连续变化的过程,而且认为除了 VHDA 和 HDA 冰,可能存在许多的中间态的冰的非晶态^[49]。但是 Angell 认为由于非晶态是一种非平衡态,原则上由于不同的温度和时间历史,它们的结构和性质能处于无数不同的配置状态(configuration states),但这些状态其实可能属于同一个配置空间的同一相(polyamorph megabasin)^[1,50]。不能简单的把它们归为不同的相。采用不同的制备条件和方法往往会导致非晶态冰的结构和性质的一些差异,一般认为在制备条件中越低的温度往往得到更致密的非晶态相^[1]。目前发现的 H₂O 的主要相变关系如图 1.2 所示。

为了解在冰中发现的一系列奇特非晶多形态现象的机理,人们开展了大量的理论和实验论证工作。法国的 Bosio 等人最早通过 X 射线衍射得到 HDA 和 LDA 冰的氧-氧对分布函数,他们分析认为 HDA 冰的形成是由于氧-氧键角严重畸变造成^[51]。加拿大的 Tse 等^[52-54]通过分子动力学理论计算,不同意氧-氧键角严重畸变理论,认为在低温下 (<136 K) 主要是由于局域的原子的结构失稳造成了冰中的固-固非晶化和非晶多形态相变。俄罗斯的 Brazhkin 等通过超声技术测定了 HDA 冰到 LDA 冰之间的非晶多形态相变过程中的剪切模量,发现了在体积变化

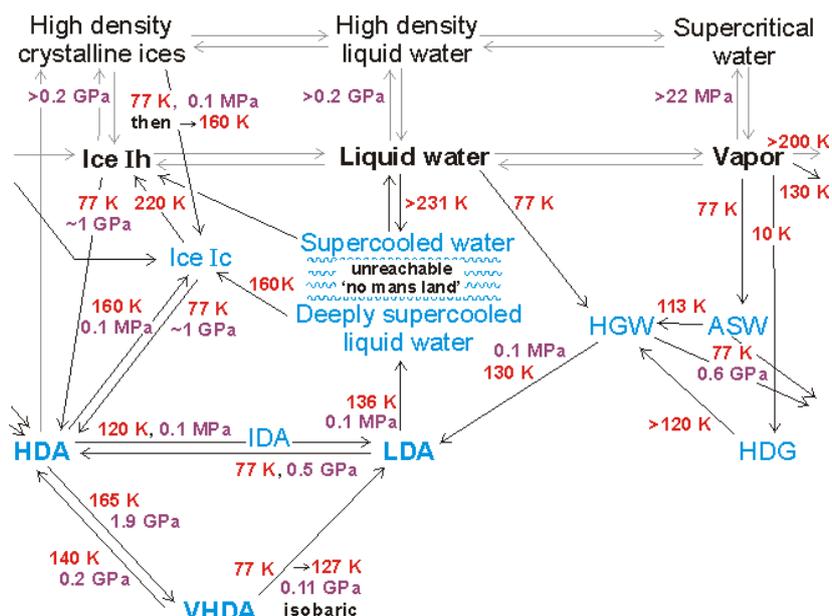


图 1.2 H₂O 的相转变关系图，蓝色表示的是亚稳相^[55]。

Figure 1.2 The relationship of H₂O phases, metastable phases are shown in blue^[55].

前的模量软化现象,从而认为这种非晶多形态相变是由于声子软化的“机械失稳”机制导致^[56]。因为非晶态结构可以看成“冷冻”的液态结构,所以 HDA 冰和 LDA 冰之间的非晶多形态相变机理极有可能与液态水的结构和性质有关,人们从而逐步确立了从液态水结构入手来理解冰中非晶多形态相变机理的研究途径。而对液态水行为的解释和描述目前主要有三种互相竞争性的物理猜想模型:

- (1) Speedy 提出的“稳定性极限”猜想模型^[57],认为在 P-T 相图中液态水不能够超越一条旋节(spindal)温度压力线(过热和负压都会让液态水失稳气化)而存在,即存在稳定性极限。但是后来的实验和理论模拟都认为这个模型预测的的奇异点(等温压缩率、等容热熔和热膨胀系数在 228 K 趋向无穷大^[58])可能不存在^[9];
- (2) 渗漏猜想模型(percolation hypothesis)^[59-61],这种模型把水当着一种由氢键连接的水分子单体组成的局域瞬间胶体结构。认为局域的氢键键合“畴”导致了体系体积和焓的波动,这种模型也很好的解释了水的许多反常性质,而且也是唯一不会导致水在 228 K 出现奇异点的模型^[8]。但是它认为 HDA 冰和 LDA 冰之间的非晶多形态相变是一种弛豫现象,而不是一种相变。
- (3) 液-液相变猜想模型^[62-67],这种模型认为水在气液两相点(critical point)以下,流体分成了两相:低压低密度气体型相和高压高密度液体型相。同时认为在低温下的过冷液相区存在第二个临界点(~220 K, 22 MPa),在这个临界点以下,液体相分成了低压低密度液体 (LDL)和高压高密度液体(HDL)。而在两个临界点附近

的液体水，都是类似于相应的两种状态的混合物，而正是这种混合结构的波动机制造成了水的各种反常性质。认为这种液体中的 LDL 和 HDL 非晶多形态就是固态 HDA 冰和 LDA 冰之间的非晶多形态相变的原因。也有人甚至认为在液态水中可能存在更多的临界点^[68]。

由于在过冷液相区的水非常不稳定，很容易发生晶化，这使得在实验上直接观察在过冷水中的液体-液体相变及其第二个临界点非常困难。Mishima 通过巧妙的高压晶体相卸压融化实验表明了水中液体-液体一级相变的存在^[69]。但是也有试验认为这种 HDA 到 LDA 之间的一级相变不存在，实际只是一种结构的连续变化^[70]。在分子动力学理论模拟方面，计算结果对采用的水的分子势非常敏感，水分子之间的相互作用，不仅和分子之间的距离有关，而且还和分子的空间取向有关^[71]。而目前也没有精确的普适性的水分子之间作用势函数。计算结果对“液体-液体”相变的理论模型支持得相对较多，但是采用 ST2^[72]势函数的计算往往正偏离水的真实性质，而采用 TIP4P^[73]或者 SPC/E^[74]势函数的计算往往负偏离水的真实性质^[62, 74-78]。虽然缺少精确的分子势，但是人们基于以上的模型提出了很多直接联系微观机制的物理解释，如：把液体水中的两种态解释为势函数中的双势井^[79, 80]，并且把水分子处理成一个个的 5 分子团聚体 (Walrafen pentamers)^[81]，而双势井就对应团聚体中的两种空间取向关系。这种直观的两态混合模型也较好的解释了水的各种性质^[65, 82-84]。这些理论模型的提出和研究加深了人们对水的理解，对化学上的水合溶液反应，生物分子和水的反应，低温保存，以及行星的地球化学进化等广泛问题的理解具有极其重要的意义。但到目前为止，很多争议依然存在，究竟哪种模型反映了水的真实结构和非晶多形态相变机理还不是很清楚，甚至对于目前采用的热力学概念和描述是否适合于这类非平衡态问题的研究也有疑问^[85-89]。因此需要更多的理论和实验研究来澄清这些问题^[8, 41]。

1.2.2.2 网络玻璃中的非晶多形态相变

SiO₂、GeO₂ 玻璃以及其他一些玻璃物质如 As₂O₃、B₂O₃、BeF₂、ZnCl₂、GeSe₂、沸石等都具有和冰类似的四面体配位的开放网络状结构，也都普遍存在有压力诱导的结构和物理性质的突变^[90-97]。最早在 1984 年，Grimsditch 首次利用原位高压布里渊散射观察到了 SiO₂ 玻璃中的纵波声速在 10-17 GPa 发生了不可逆的改

变，而拉曼光谱也揭示了样品在转变前后在微观结构上的明显差异，通过退火，高压态的样品能够恢复到低压态，认为这是 SiO_2 玻璃可能存在非晶多形态现象的证据^[98, 99]。而在 GeO_2 玻璃中，类似的实验现象也被观察到，Smith 等提出了一种两态模型的非晶多形态相变机理来解释 GeO_2 玻璃中观察到的各种现象^[93]。通过各种衍射和光谱学实验，人们发现在低压下， SiO_2 和 GeO_2 玻璃具有一种主要由 SiO_4 和 GeO_4 四面体基本单元组成的开放网络结构，当加压到 8-10 GPa 以上时，配位数突然增加，结构转变成一种 6 配位的致密网络结构^[92, 93, 100-106]。通过分子动力学 (MD) 模拟，也证实了实验上的发现^[100, 107]。而且这些玻璃态中压力诱导的非晶多形态相变和熔化行为密切相关，也被认为可能预示在相应熔体中存在密度驱动的液-液相变^[104, 108-110]。但是固态玻璃中的非晶多形态相变和熔体中的相变的关联细节和机理还不是很清楚^[111]。Aasland 和 McMillan 等在 Al_2O_3 - Y_2O_3 玻璃体系中也观察到了成分一致，但是密度相差 4% 的两个玻璃相在熔体快冷的过程中形成，并且观察到了两个独立的玻璃转变温度。同时在过冷熔体中也观察到了高密度液体和低密度液体之间的转变，转变温度随着 Y_2O_3 含量的减少而降低，低密度液体相在较低的温度稳定。结合 X 射线和中子衍射，以及分子动力学模拟，发现了两种非晶态相的结构差异主要来自次近邻的金属离子堆积以及 YO_n 和 AlO_4 多面体连接堆积方式的不同，认为熔体中存在纳米尺度的密度波动可能是其多形态现象产生的原因^[7, 112-117]。

1.2.2.3 单质中的液-液非晶多形态相变

传统观念认为，液体能够随着压力和温度的变化而迅速连续地调整结构，所以不太可能存在液体中的一级相变。但是后来，随着在非晶态固体中发现了可能的非晶多形态一级相变，理论计算也不断提出了液体中可能存在液-液非晶多形态相变的证据，引起了人们的广泛关注^[6, 118, 119]。人们在实验上观察到了 S、Se、Te、Bi、I、P、Si、Ge 等多种单质熔体的电阻、粘度以及熔点等性质在压力下的较大的改变。结合理论计算，人们认为这些结果是由于可能存在的相应的液-液相变导致^[56, 120-127]。因为有时候同一个液相在不同的温度压力区域也存在性质的较大不同，所以没有原位的结构上的证据，一般不能直接证明相变的存在^[128]。上述提到单质熔体中已经有几个体系被直接实验证据证明其液-液一级相变的存

在，但大部分体系仍存在争议，有待进一步实验验证。

大量的实验结果报道了液态硫在临界温度 159 °C 存在各种性质(如:粘度^[129, 130]、折射率^[131])的一种“λ 型转变”，认为可能伴随着从 S₈ 分子液体结构到长链聚合物液体结构的液-液一级相变。但是 Winter 等通过中子衍射，发现伴随着“λ 型转变”的结构差异非常小，认为各种性质的“λ 型转变”可能是由于分子的热运动方式改变导致的二级相变^[111, 132]。

固态的磷(P)具有多种三配位的多形态结构，晶态的白磷具有 P₄ 的四面体结构单元，加压到 1.2 GPa 会转变成金属性层状晶体结构的黑磷。红磷是一种无序非晶态固体。但是这些磷的固体多形态相的熔化态具有一样的结构^[133]。在 2000 年，通过原位的同步辐射 X 射线衍射和成像技术，Katayama 等发现了黑磷在熔点温度以上 1.0-1.2 GPa 压力下发生了一个低密度液体态到高密度液体态(密度增加 40%左右)的可逆液-液一级相变^[133, 134]。并且发现这个相变点是在熔点曲线(随压力)出现最大值的的地方，这也是液体中存在高低两种密度结构的间接证据^[119]。研究表明 P 的低密度态液体是一种开放性的 P₄ 分子液体结构，压力导致 P₄ 分子之间的空间塌缩，形成了一种高密度态的聚合物网络液体^[135-137]。这个发现被认为是第一个从实验上证实的在稳定的液相区发生的密度驱动的液-液一级相变^[119]。但是后来的热力学分析发现，低密度态的液体磷实际上处于它的气液临界点以上，所以是一种流体状态(fluid state)而不是纯液态(liquid state)^[138]。

另外，早在 1979 年，Ferraz 等^[139]提出了在碳(C)中可能存在液-液相变。到 1997 年，Togaya 等第一次在实验上发现了石墨的熔化曲线在 4790 K, 5.6 GPa 出现了一个极大值，同时也发现了液态 C 在这个温度压力点附近出现电阻的微弱异常变化，因此表明了液态 C 中可能存在两种液相之间的液-液相变，但是没有直接的结构上的证据。接着，在 1999 年，Glosli 等^[140]采用 Brenner 提出的碳原子之间的经验势^[141]第一次通过理论计算揭示了 C 中存在的液-液相变的细节以及低密度液体相中 *sp* 杂化主导和高密度液体相中 *sp*³ 键主导的结构特征。后来，Wu 等^[142]利用第一性原理计算，并没有发现有液-液相变的存在，认为是 Glosli 等采用的经验势不精确。所以，液态 C 中是否存在液-液一级相变还没有定论。

非晶态的 Si 和 Ge 固体具有四面体配位的网络结构，由于是重要的半导体材料，对它们相变的研究也引起了广泛的兴趣^[111]。最早的 Si 熔体中的液-液相变是

由于在脉冲激光熔化技术观察到的“亚稳熔化”转变现象（非晶态 Si 比晶态的熔点低 200 K 左右）而提出来的^[143-145]。但是由于 Si 和 Ge 的熔体非常容易在冷却过程中结晶，所以关于 Si 和 Ge 熔体在过冷液相区可能存在的液-液相变，虽然有很多理论工作提出了预测^[146, 147]，但是一直没有直接的实验证据。而一般认为在和熔体对应的非晶态固体中，在实验上对相变的研究相对要方便些。早年观察到在非晶态的 Si 和 Ge 固体中由压力诱导的电阻可逆突变，卸压后样品保持了非晶态的现象，被认为是其非晶多形态相变的依据^[148]，但是后来的原位高压 X 射线衍射发现了其电阻的可逆突变是由于在 10 GPa 左右发生了可逆的部分晶化现象而导致的^[149]。Deb 等把纳米晶体多孔硅薄膜样品加压到大约 10 GPa 发生了非晶化转变，通过原位高压拉曼实验，证实了这是一种新型的非晶态固体 Si。当其卸压到 5 GPa 左右，转变成常压下的普通非晶态固体 Si，揭示了在非晶态固体 Si 中的非晶多形态相变现象^[150]。另外，通过原位的拉曼和 X 射线衍射实验，McMillan 等发现了普通非晶态固体硅在 14-15 GPa 时，结构会发生一个突然改变（也发生了部分的晶化），这被认为发生了低配位的低密度非晶态到高配位的高密度非晶态的相变^[146, 151]。由分子动力学理论计算得到的结果认为非晶态固体 Si 的低密度态中主要是 4 配位的结构，而在高压下会出现了 5 配位甚至 6 配位的结构，而形成了高密度的非晶态固体 Si 导致非晶多形态相变的发生^[151, 152]。在非晶态固体 Ge 的实验中也发现了类似的非晶多形态相变的现象^[149, 153]。这些在固体非晶态 Si 和 Ge 中发现的非晶多形态相变间接预示了 Si 和 Ge 熔体中可能存在的液-液相变。另外压力诱导的非晶多形态相变在一些半导体合金中如 GeSe₂ 等中也有报道^[154]。

综上，目前获得的研究结果发现，具有和可能具有非晶多形态相变的体系通常都在常温常压下具有开放的低配位的网络结构（常见是四面体的配位）^[6, 111]，熔化曲线也往往具有一个随压力变化而出现最大值的现象^[155]，但是键合的性质没有限制，包括范德瓦尔斯键、氢键、共价键等键形成的各种物质。甚至在有机物如亚磷酸三苯酯（triphenyl phosphite, TPP）中也发现了非晶多形态相变现象^[156]。目前的挑战主要是液-液非晶多形态相变的研究往往受到高温高压或者低温等极端实验条件的限制。对于非晶多形态相变的机理还没有统一一致的图像和理论模型。本领域面临着机遇和挑战并存，需要更多深入的研究。

1.3 金属玻璃

1.3.1 什么是金属玻璃及其发展历史

在物质的各种状态中，气态是一种结构完全无序的状态，晶态则是具有长程平移周期性结构的有序态，而非晶态固体和液态类似，都是在结构上介于气态和晶态之间的一种特殊的非晶态（有时非晶态也习惯的特指非晶态固体），它们的微观结构通常都没有长程有序，但是在几个原子间距的范围内却具有明显的拓扑和化学短程有序。常见的非晶态固体包括各种氧化物玻璃、大量的有机聚合物和一些半导体单质。玻璃(glass)这个词汇起源于罗马时代的拉丁语 *glesum*，意思是透明的物质^[157]。在现代，玻璃通常指通过熔体快速冷却得到的非晶态固体物质。所谓金属玻璃(metallic glass，也常被称为非晶态合金)，就是由金属元素为主要成分的熔体通过快速冷却得到的金属性的非晶态固体物质^[158-165]。

金属玻璃和其他的玻璃物质一样，处于热力学概念里的亚稳态。但它在结构上和传统的由方向性化学键构成的网络状非金属玻璃不同，是由无方向性的金属键构成的密堆结构。早期人们认为金属熔体不可能冷却形成玻璃态，因为它极易结晶。直到 1960 年，美国加州理工的 Duwez 等^[166]发明了一种熔体高速凝固技术($10^5 \sim 10^6$ K/s)，利用这种技术第一次通过熔体快冷得到了 $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ 金属玻璃(下标数字表示原子百分比)，由此掀起了金属玻璃的研究热潮。但这一时期制备金属玻璃的临界冷却速度大多需要 10^4 K/s 以上，所以制备的金属玻璃样品多是 20-60 μm 厚的条带状样品，在应用上受到了限制。到上世纪 80 年代末，日本东北大学的 Inoue 课题组^[159]开发了多个具有很高的玻璃形成能力的多元金属玻璃体系，把临界冷却速度降低到了 100 K/s 的数量级，制备出了一系列临界尺寸达到毫米级的金属玻璃，宣告了大块金属玻璃时代的到来（临界尺寸达到 1 mm 以上的金属玻璃通常被称为大块金属玻璃）。1993 年，美国加州理工的 Johnson 课题组^[167]开发出了当时玻璃形成能力最好的 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 五元大块金属玻璃，把临界冷却速率进一步降低到了 1 K/s 左右，通过普通的冶金铸造技术即可制得直径为 25 mm 的金属玻璃棒材^[168]。到 1997 年，Inoue 课题组^[169]开发出了至今报道尺寸最大（72 mm）的 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 金属玻璃圆棒。此后的数十

年间，大量不同成分的大块金属玻璃合金体系相继被研制成功（如表 1.1 所示）。

金属玻璃，作为玻璃家族的一个新成员（几十年历史），在性能上，它结合了传统的玻璃态材料和晶态金属材料的特性，因其优异的机械、磁学、电化学等性能而具有诱人的应用前景；在结构上，它具有独特的无方向性金属键密堆结构，为包括玻璃结构、玻璃形成和过冷液行为在内的一些凝聚态领域未解决的基本问题的研究提供了独特的模型体系。因此，人们对金属玻璃产生了浓厚的兴趣，开展了大量的研究工作，该领域在近几十年来也一直是材料科学研究的热点前沿 [170-173]。

表 1.1 列举的典型大块金属玻璃体系。

Table 1.1 Exemplified typical bulk metallic glass systems.

体系	成分	临界尺寸 D_C (mm)	开发年份
	$Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$	12	1996 ^[174]
	$Y_{36}Sc_{20}Al_{24}Co_{20}$	25	2003 ^[175]
稀土基	$La_{62}Al_{15.7}Cu_{11.15}Ni_{11.15}$	11	2003 ^[176]
	$Ce_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{10}Nb_5$	5	2004 ^[177]
	$(Ce_{0.5}La_{0.5})_{64}Al_{16}Ni_5Cu_{15}$	10	2005 ^[178]
	$La_{65}Al_{14}(Cu_{5/6}Ag_{1/6})_{11}(Ni_{1/2}Co_{1/2})_{10}$	35	2007 ^[179]
Pd基	$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	10	1984 ^[180]
	$Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$	72	1997 ^[169]
Pt基	$Pt_{42.5}Cu_{27}Ni_{9.5}P_{21}$	20	2004 ^[181]
Zr基	$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$	30	1996 ^[182]
	$Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$	25	1996 ^[168]
	$Zr_{46}(Cu_{4.5/5.5}Ag_{1/5.5})_{46}Al_8$	>20	2007 ^[183]
Ti基	$Ti_{40}Zr_{25}Cu_{12}Ni_3Be_{20}$	14	2005 ^[184]
Mg基	$Mg_{54}Cu_{26.5}Ag_{8.5}Gd_{11}$	25	2005 ^[185]
	$Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_5Y_5Gd_5$	14	2005 ^[186]
Ca基	$Ca_{65}Mg_{15}Zn_{20}$	15	2004 ^[187]
Fe基	$Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$	12	2004 ^[188]
	$Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	16	2005 ^[189]
Co基	$Co_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Er_2$	10	2006 ^[190]
Cu基	$Cu_{46}Zr_{42}Al_7Y_5$	10	2004 ^[191]
	$Cu_{49}Hf_{42}Al_9$	10	2006 ^[192]

1.3.2 金属玻璃的性能和应用

金属玻璃是通过金属熔体急速冷却而形成，具有独特的“冷冻液体”结构。和传统的晶态金属材料相比，它具有许多优异的性能。

1.3.2.1 金属玻璃的机械性能

金属玻璃的长程无序结构使得金属玻璃中没有类似于晶体材料中的位错和晶界等缺陷，因此，在机械加载下，金属玻璃的屈服强度接近理论强度（如图 1.3 所示）。同时由于没有晶体材料中的滑移机制，金属玻璃的弹性应变变量往往高达 2%，大大高于通常晶态金属材料中的 0.65%^[162]。此外金属玻璃还具极高的硬度和高耐磨性^[193]。Inoue 等在 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ 金属玻璃中报道了迄今为止材料体系中同时具有的最高的断裂强度(5.185 GPa)和杨氏弹性模量(268 GPa)^[194]。虽然金属玻璃由于没有类似晶体中的滑移机制，在拉应力作用下几乎没有塑性变形，延伸率一般只有 0.1%^[195]。但是其玻璃特性使得金属玻璃在过冷液相区表现出极佳的超塑性行为^[196]，同时由于没有晶粒尺寸的限制，利用其在过冷液相区的牛顿型粘性流动能够在微米甚至纳米尺度加工出形状复杂，具有精确表面的零件^[197-207]。

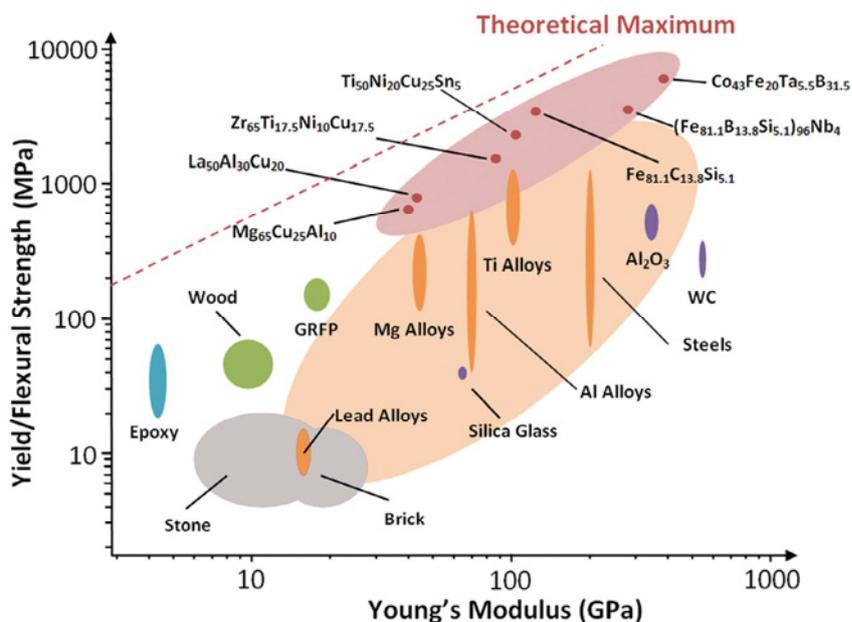


图 1.3 金属玻璃的屈服强度、杨氏模量与其他常见工程材料的比较（陶瓷采用的是抗弯强度）^[208]。

Figure 1.3 Yield or flexural (ceramic) strength of metallic glasses compared with other typical engineering materials^[208].

1.3.2.2 金属玻璃的防腐蚀、软磁性能

金属玻璃在结构上和成分上相对比较“均匀”，没有晶体中的晶界、位错等缺陷或者成分的偏析，因此通常对比相应的晶态材料它们具有更高的抗腐蚀性能。优异的磁学性能也一直是金属玻璃材料最突出的性能之一。具有高含铁量的铁基金属玻璃具有高饱和磁感应强度。同时由于无位错、晶界或第二相粒子等缺陷对磁畴的钉扎，磁畴非常容易移动，且金属玻璃结构在宏观上是各项同性的，所以铁基金属玻璃具有非常低的矫顽力和磁滞损耗。另外，由于原子的无序结构对电子的严重散射，金属玻璃具有较高的电阻率，可以大大降低伴随磁畴方向改变时所产生的涡流损失（铁基金属玻璃制造的变压器空载损耗比普通硅钢降 70%）。因此铁基金属玻璃表现了非常优异的软磁性能，具有极大的工业应用价值 [209-216]。

1.3.2.3 金属玻璃的应用

铁基金属玻璃已经被应用于线性驱动器、电磁铁芯、高频磁屏蔽材料等方面。而金属玻璃的高硬度、高耐磨性和高耐腐蚀性也使它作为涂层材料得到了广泛应用。金属玻璃的高强度和弹性在体育器材、汽车阀门弹簧、穿甲弹和航天器等领域得到了应用。利用金属玻璃在过冷液相区的超塑性精密加工能力以及没有晶粒尺寸影响的特性，已经制备出精密的微米齿轮和轴承，在微型器件领域具有极大的应用前景。而随着更多具有调制性能的大尺寸的金属玻璃材料的开发和其生产成本的不断降低，金属玻璃有望在更广泛的领域获得更多的商业应用 [171]。

1.3.3 金属玻璃的结构

材料的微观结构决定了材料的性能。掌握了材料的微观结构，原则上就能够解释材料的各种性能产生的原因，加深对材料的认识，甚至计算和预测材料的性能，从而也使我们能够优化、设计具有特定性能的新材料。金属玻璃具有许多优异的性能，但是我们对于它的结构的认识却非常有限。金属玻璃是“冷冻的液体”，它的原子排列没有晶态材料中“简单”的长程平移周期性，仅具有短程有序，同类原子周围不是完全相同的环境，而是具有一定的起伏和分布。因此，其结构只能用统计方法来描述。目前最常用的方法是通过衍射实验来研究金属玻璃中原子

堆积的统计平均情况。先由衍射实验测得散射结构因子，再计算出原子的径向分布函数，得到平均的最近邻原子配位数及最近原子间距等信息，最后依照这些信息来构建模型推测该金属玻璃中可能的原子空间堆积的细节情况。下文将介绍人们提出的一些常见的结构模型。

1.3.3.1 微晶模型

早期，人们由晶体结构出发，认为金属玻璃也许就是晶粒尺寸非常小而且取向杂乱的微晶集合体。每个晶粒尺寸在几个纳米以下，内部结构与对应晶体类似。由于晶粒特别小而导致了长程有序消失，从而产生了衍射谱上的漫散射特征。但是实验结果表明，以这种模型构建出的金属玻璃的原子结构，并不能很好地解释实验测得的径向分布函数^[217]。原因之一是这种模型中涉及大量的微晶的界面，而界面的情况很不清楚，在模型中也未作考虑。所以在金属玻璃中，这种模型后来被人们舍弃。而实际上，这种微晶模型描述的情况其实是另外一种后来被称为“纳米晶”的热门材料。

1.3.3.2 空间无规网络模型

借鉴人们对氧化物网络玻璃结构的研究，Gaskell 等^[218]认为在金属-非金属型金属玻璃体系中，非金属原子往往占据各金属原子构成的多面体空隙位置（如四面体空隙），从而产生类似于氧化物玻璃中硅氧四面体的结构。通过保持其近邻键长和键角不变，在三维空间中无序延伸，形成非晶态的长程无序性的网状结构。Gaskell 等用这种模型计算了 Pd-Si 非晶样品的径向分布函数，与中子衍射结果符合得较好^[218]。但是这种模型由于在结构上引入大量孔洞，往往导致材料的理论密度偏小于实验值，因此也存在较大的局限性。

1.3.3.3 硬球无规密堆模型

最早由 Bernal 等人^[219]提出的硬球无规密堆模型，是把所有原子看成与方向无关，仅仅有体积排斥性的刚性小球，它们在空间上无规致密堆积。无规密堆模型在一定程度上可以解释金属玻璃中不会出现长程有序结构的原因，同时在径向分布函数和密度方面也符合得较好^[220, 221]，也是在当时唯一能重现金

属玻璃中常见的径向分布函数第二峰劈裂的模型^[222]。但是，由于没有考虑不同原子间（特别是非金属元素和金属元素原子间）的化学相互作用，忽略了化学短程序对材料内部结构的影响，也是一种比较简化的模型，对实际复杂体系的解释仍具有一定的局限性^[223]。

1.3.3.4 团簇密堆模型

考虑金属玻璃中的原子与其近邻原子间具有的拓扑结构和化学作用，人们不再沿用“硬球无规密堆模型”中以单个原子做为堆积单元的做法，而是把原子与其近邻原子构成的具有一定几何形状和对称性的多面体原子团簇(cluster)作为金属玻璃中结构堆积的基本单元。团簇内的拓扑和化学有序结构正好体现了金属玻璃结构中的短程有序性。由这种结构模型从数学上推导出的团簇除了五种 Bernal 多面体^[224]，还有很多原子数超过十的多面体：如十八面体、二十面体和二十四面体等。有些多面体具有五次对称性，不会形成周期性长程有序排列，符合金属玻璃中独特的短程有序而长程无序的结构特征要求。相比“硬球无规密堆模型”中只具备五种较简单的 Bernal 多面体的堆积方式来说，该模型中更多种类的多面体团簇以及团簇之间的无序致密连接能够更好地描述实际金属玻璃材料中的复杂结构。目前，主要有以下三种团簇密堆模型。

(a) 面心立方/密排六方团簇密堆模型

美国的 Miracle 等^[225-227]提出把金属玻璃中的各种原子按元素含量百分比大小分为溶剂和溶质原子。通常把溶质原子作为团簇的中心原子，而溶剂原子构成团簇壳层。以空间最有效堆积为原则，可以计算出拓扑最紧密堆积时中心溶质原子与壳层溶剂原子优化的原子半径比(R^*)，以及对应的团簇壳层原子数目(配位数 N)^[225]。所以当金属玻璃中溶质元素 A 和溶剂元素 B 的原子半径比 R^* 确定，A 原子很可能就位于 N (和 R^* 对应，如表 1.2 所示) 个 B 原子构成的多面体团簇的中心。然后把整个团簇视为一个等效的“大原子”，按类似于晶体中的面心立方(fcc)或者密排六方(hcp)的最致密堆积方式进行空间堆垛。团簇之间可以采用多种方式连接，如共顶点、共线和共面连接，同时由于空间密堆的需要，团簇也可能常常产生畸变，因此不易出现晶体中的长程有序结构。同时，这种排列方式会产

生一些较大的四面体和八面体空隙，因此可填入一定尺寸的其他尺寸的溶质原子，而推广到多元金属玻璃体系，形成更加致密的无规密堆结构。利用这种模型计算得到的成分和配位关系与很多已知体系的实验结果符合得很好^[226, 227]。另外，这种模型中团簇的连接方式具有一定的规律性，可能和有些金属玻璃体系中存在的中程有序结构有关。

表 1.2 通过原子密堆模型计算得到的优化半径比 R^* 及其对应配位数 N ^[225]。
Table 1.2 Values of optimal radius ratio R^* and corresponding coordination numbers N for efficient atomic packing model^[225].

N	R^*	N	R^*
3	0.155	14	1.047
4	0.225	15	1.116
5	0.362	16	1.183
6	0.414	17	1.248
7	0.518	18	1.311
8	0.617	19	1.373
9	0.710	20	1.433
10	0.799	21	1.491
11	0.884	22	1.548
12	0.902	23	1.604
13	0.976	24	1.659

(b) 准等价团簇密堆模型

美国约翰霍普金斯大学的 E. Ma 的课题组^[228]在 Miracle 的团簇堆积模型的基础上，利用先进的同步辐射 X 射线衍射和吸收谱技术，同时结合计算机模拟，详细分析了多个具有不同原子半径比和化学性质的二元金属玻璃材料中以溶质原子为中心的团簇的类型及其堆积方式，提出“准等价团簇密堆模型”。基于对多种技术得到的实验结果的综合分析，他们获得的堆积信息具有较高的可靠性。结果显示，不同体系的团簇类型都具有一定的分布，而且不同体系之间团簇类型的构成差别较大。但在同一体系中主要的团簇的类型分布较窄，比较类似，在拓扑堆积方式、配位数和体积上都非常接近，因此可视为“准等价团簇”。Ma 等认为刚性基本堆积单元的“准等价团簇”主要按照具有五次对称性的二十面体（而不是 fcc 或者 hcp）方式相互连接从而形成空间无序密堆结构（允许一定程度的畸变）。这种模型不同于“面心立方/密排六方团簇密堆”模型中的较单一团簇的 fcc 和 hcp 紧密堆积，提出了多种“准等价团簇”的一种新的二十面体堆积方式，促进了人们对玻璃结构的理解。

(c) 分形堆积团簇模型

在 2009 年, 美国橡树岭国家实验室的 D. Ma 利用同步辐射 X 射线和中子衍射, 研究了大量不同成分金属玻璃体系的结构因子和密度的变化规律, 发现了金属玻璃中体积 (密度) 和长度尺度的非整数比指数关系, 揭示了原子团簇堆积的分形维度为 2.31 的分型规律^[229]。该模型提出的原子团簇按自相似方式在空间堆积扩展, 在金属玻璃结构模型中也是一种全新的概念。

1.3.4 金属玻璃的形成和制备

1.3.4.1 金属玻璃的形成机制

理论上, 只要金属熔体的冷却速度足够快, 熔体中的原子来不及重新排列而避免了晶化, 熔体的结构被“冻结”了下来就能形成金属玻璃 (如图 1.4 所示)。金属熔体不同于硅酸盐等熔体, 后者由于特殊的方向性键合, 熔体的粘性往往很高, 原子移动困难, 所以即使很慢的冷却速度 (10^{-2} K/s) 也常常能够形成玻璃态。而金属熔体中是没有方向性的金属键, 熔体粘度相对较小, 即使在高度过冷液相区原子往往都能迅速的重新排列, 所以金属熔体通常需要很高的冷却速度才能够避免晶化而形成金属玻璃。

在熔点 T_m 以下, 晶态的吉布斯自由能比过冷液体和玻璃态的都要低, 是热力学上的稳定态, 而过冷液和玻璃态都是处于亚稳态。所以通过加热金属玻璃能使其发生晶化而转变成更稳定的晶态合金, 这个转变温度就是晶化温度 T_x 。一般只要温度远低于 T_x , 由于晶化所需时间“无限长”, 我们常常认为金属玻璃能够稳定存在。大部分金属玻璃在加热晶化前首先会发生玻璃转变进入过冷液相区, 伴随着比热、体积快速增加, 而粘度迅速降低^[118, 230]。这个特殊的温度被称为玻璃转变温度 T_g 。进入过冷液相区后, 金属玻璃处于一种粘性流体的状态。由于晶化和玻璃转变都是动力学过程, 因此玻璃转变温度 T_g 和晶化温度 T_x 都和加热速度有关, 在图 1.4 中表现为两条曲线。在亚稳的过冷液相区和玻璃态之间的玻璃转变现象往往是一种“可逆”过程, 但是玻璃态转变为晶体的晶化过程是不可逆。

金属玻璃的结构往往与其所经历的热历史密切相关。制备的过程中冷却速度越快, “冻结”的就是温度越高的过冷液体的结构, 密度就越小。反之, 则密度

越大。当金属玻璃在玻璃转变温度 T_g 以下退火，在没有发生晶化的情况下，结构会发生弛豫而致密化，最后趋于一种饱和状态^[231-236]。

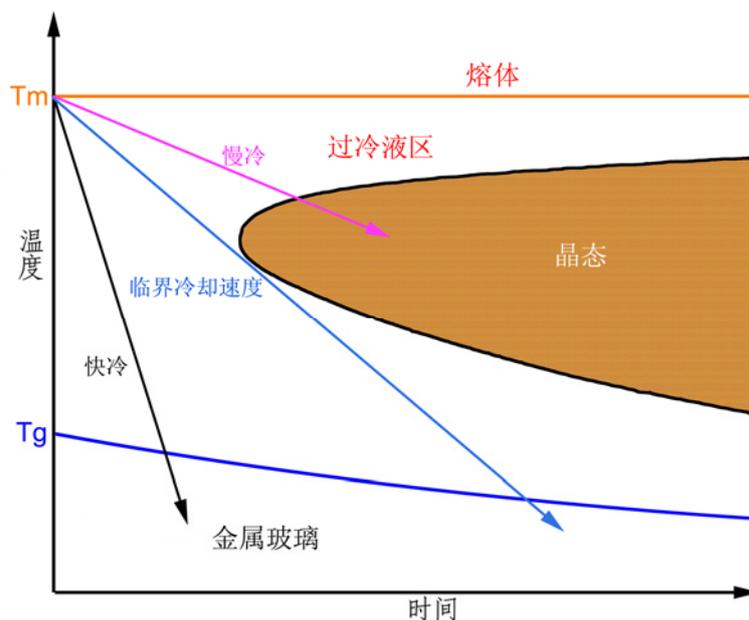


图 1.4 金属熔体在不同冷却速度下的凝固示意图。

Figure 1.4 Schematic illustration of the solidification of molten alloy with different cooling rates.

1.3.4.2 金属玻璃形成能力的经验判据

金属玻璃的制备往往需要较高的冷却速度。如果合金体系的玻璃形成能力越弱（所需临界冷却速度就越高），那么能制备出完全非晶态的金属玻璃样品的临界尺寸就越小。而尺寸问题不但提高了金属玻璃的制备成本也大大限制了其应用的范围，成为了材料学界一直关注的金属玻璃领域的核心问题之一。但是由于金属玻璃的结构复杂，我们至今对其微观结构的了解比较有限，因此目前还不可能从根本上预测任意成分的玻璃形成能力来指导金属玻璃材料的合成开发。原则上我们可以利用热力学计算一个体系在图1.4中所示的临界冷却速度来评判它的玻璃形成能力，但是这样的计算往往也是需要先制备出样品，然后测试大量的热力学参数，因此这种方法并不实用。

在实际中，人们通过总结一些简单的热力学参数（如：玻璃转变温度 T_g 、晶化温度 T_x 和液相线温度 T_l ）和已经制备得到的金属玻璃柱状样品的最大直径 D_C 之间的关系，得到了一些经验或者半经验的热力学关系式作为玻璃形成能力量化评判的依据，主要有：过冷液相区宽度 $\Delta T_x (\Delta T_x = T_x - T_g)$ ^[237]、约化玻璃转变

温度 T_{rg} ($T_{rg}=T_g/T_l$)^[238-240]和 γ 参数 ($\gamma=T_x/(T_g+T_l)$)^[241, 242], 一般这些参数越大意味着玻璃形成能力越好。这些判据已经被广泛应用于指导开发新的金属玻璃。但由于都是通过先制备出金属玻璃样品然后来量化评估其玻璃形成能力, 因而不具有预测性。通过分析金属玻璃在形成过程中的微观机制和影响相稳定性的因素, 人们也从另外一个方面提出了一些指导金属玻璃制备的原则和方法:

(a) 深共晶原则 Turnbull等^[243, 244]提出, 样品的成分在共晶成分附近的液相线温度 T_l 最低, 由于原子的运动迁移能力随着温度的降低而下降, 所以较低的液相温度不利于结晶; 另一方面, 在共晶成分附近, T_l 与 T_g 的间隔相对会较小, 因此在一定的冷却速度下, 熔体从 T_l 到 T_g 经历的时间也会较短。可用于原子移动重排结晶的时间就会较少, 所以基于结晶过程中的动力学考虑, 共晶成分附近的合金成分可能更容易形成玻璃结构。

(b) 混淆原理 Greer等^[245]提出, 当一个合金成分具有的组成元素越多, 系统就将越混乱复杂, 合金可选择的能包含所有组元的晶体结构就越少, 形成晶体的机会也就越少, 从而抑制结晶而形成玻璃。而原子尺寸之间越大的差异也可能造成越大的混乱。根据这种原理, 通过仔细选择成分中的原子种类, 有可能获得玻璃形成能力强的多组元玻璃合金体系。

(c) 原子尺寸效应 Egami等^[246]利用机械弹性失稳理论研究了二元玻璃和晶体中作为溶质和溶剂两种组成元素原子半径差异对材料结构稳定性的影响。由于具有不同原子半径的元素的引入必定引起原来的原子结构产生一定的微观应力。研究结果发现在玻璃中, 用弹性模量约化后的局部应力和总应变能随溶质浓度的变化不大; 而在晶体中, 应变能会随着溶质浓度的增大而明显增加。因此, 当达到某个临界溶质浓度以上时, 应变能会超过一定的能量临界值, 晶体结构就会失稳而倾向于形成玻璃态结构。

在以上这些工作的基础上, 日本东北大学的 Inoue 教授进一步分析总结了大量已知的具有很好玻璃形成能力的合金体系的成分所具有的规律, 提出了大块金属玻璃形成的三条经验原则^[159]: 1) 至少含有 3 种元素的多组元体系; 2) 主要组成元素间原子半径差大于 12%; 3) 主要组成元素之间具有大的负混合焓。Inoue 的三原则虽然不能直接精确预测具有高玻璃形成能力的合金成分, 但是对于大块金属玻璃的合成开发提供了较为系统的指导。

对于上述判据和规律,人们常常发现一些不符合这些判据的合金体系也能够有很好的玻璃形成能力,表明了这些经验和半经验判据的局限性。因此,人们一直没有停止寻找能够更好地指导金属玻璃制备的理论,不断地提出新的判据和方法来补充已有的理论。如:多元短程序畴过冷判据^[247]、等电子浓度和变电子浓度判据^[248, 249]、深共晶区“pinpoint”最佳成分方法^[250]等。但是到目前为止,还没有哪一种方法或判据能真正适用或预测所有具有高玻璃形成能力的合金体系。

1.3.4.3 金属玻璃的制备技术和基本表征

金属玻璃的制备主要包括合金元素的混合熔炼和快冷成型两个过程。混合熔炼是为了得到化学成分混合均匀的母合金锭子,常见的有电弧熔炼技术和高频交流电感应熔炼技术。自从1960年加州理工的Duwez教授发明了金属熔体的高速冷却凝固技术以来,由于发现的大块金属玻璃体系所需要的临界冷却速度不断降低,目前使用的快冷成型技术涵盖了较宽的冷却速度范围,主要有熔体甩带法、铜模吸铸法、铜模吹铸法和水淬法四种技术。下面将详细介绍本论文工作中主要采用的电弧熔炼、铜模吸铸法、熔体甩带法三种制备技术。

(a) 电弧熔炼

电弧熔炼技术在冶金领域被广泛使用,具有熔炼温度高、适用材质较广、熔炼方便等优点。在真空环境下工作的电弧炉一般采用大电流低电压的直流电。这种电炉的电极有自耗电极和非自耗电极两种。自耗电极是由被熔炼材料(即炉料)制成,在熔炼过程中它逐渐消耗,熔化后滴进坩埚中冷凝成锭。非自耗电极是利用钨等高熔点材料制成的,在炉料熔炼过程中基本不消耗。真空电弧炉的坩埚通常用铜制成,中间通水冷却。本文工作中采用的北京物科光电技术有限公司生产的WK-II型非自耗真空直流电弧炉,由供电系统、熔炼系统、水冷系统和真空系统四部分组成。通常熔炼合金锭的操作主要步骤如下:首先将精确称量的纯金属原料置于水冷铜坩埚的各个熔池中,抽真空至优于 2.0×10^{-3} Pa,然后充入高纯氩气洗腔,反复操作三次尽可能去除残留的氧气。最后充入一定量的高纯氩气作为工作气体和保护气体。开始熔炼样品前,为进一步确保去除炉腔内可能残余的氧气,需要先熔炼纯钛锭几分钟吸氧,然后再熔炼样品合金锭。每个样品都会反复翻转熔炼5次,以保证样品内各成分混合均匀。

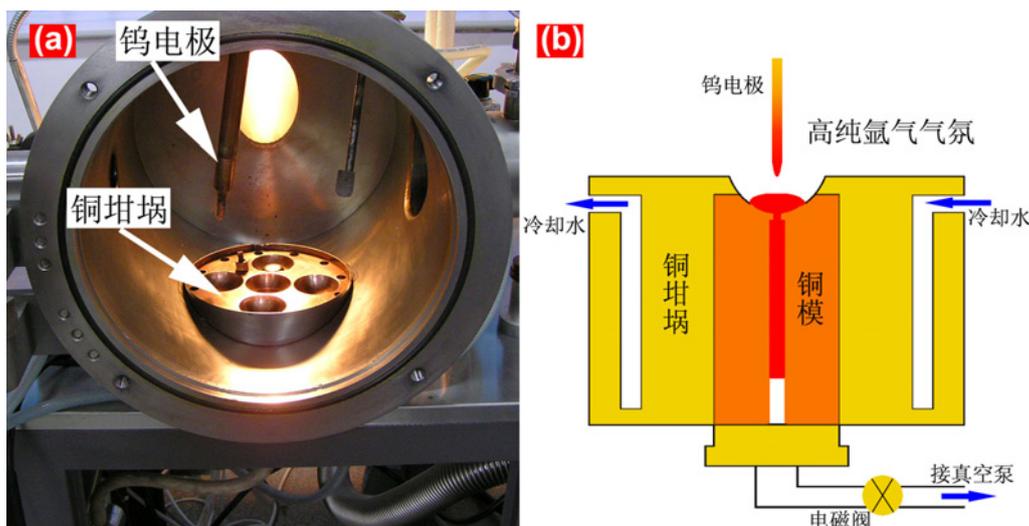


图 1.5 铜模吸铸法示意图。

Figure 1.5 Schematic illustration of the copper-mould suction casting.

(b) 铜模吸铸法

一般吸铸设备和电弧熔炼设备是集成在一起的（如图 1.5 所示）。熔炼好的母合金锭子经过打磨去除表面可能的杂质层，然后再次放入熔炼炉的铜坩埚内，加热熔化吸铸到水冷铜模中快速冷却形成金属玻璃。具体的实验装置照片和实验原理如图 1.5 所示。水冷铜模的上端是一个坩埚，与电弧熔炼炉腔体连通，下端由一个电磁阀控制与机械泵连通。工作时，首先利用电弧重新熔化母合金锭子，等到达一定温度，熔体的粘度较小时，迅速开启电磁阀连通铜模内的腔体和机械泵，在铜模内腔形成真空，利用炉腔与铜模内腔之间的气压差迅速将熔化的合金液吸入铜模中冷却凝固。利用具有不同内腔大小和形状的铜模，吸铸法可用来制备不同尺寸和形状的块体金属玻璃样品，冷却速度一般小于 10^2 K/s，适用于要求冷却速度较慢，玻璃形成能力较强的合金体系。

(c) 熔体甩带法

熔体甩带法是制备金属玻璃条带样品最常用的方法之一。图 1.6 为熔体甩带法设备实物照片和工作原理示意图。试验中，首先将熔炼均匀的母合金锭子破碎成小块，用酒精超声清洗后干燥，然后置于底部开有小孔（一般直径 1~1.5 mm）的石英管内。在高纯氩气保护的甩带设备腔体中，利用高频感应线圈加热使合金熔化。当达到适当温度，熔体流动性较好时，立即从石英管顶部通入高压纯氩气将熔体喷射到高速旋转的铜辊上（通过调节转速来控制冷却速度和样品厚度），

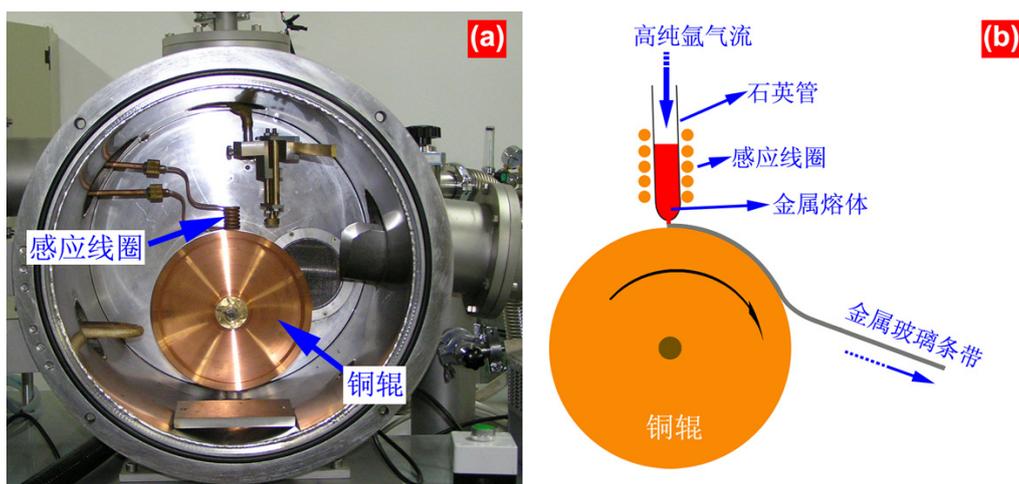


图 1.6 熔体甩带法示意图。

Figure 1.6 Schematic illustration of the melt-spinning.

熔体迅速在铜辊表面冷却凝固并借助离心力抛离辊面，得到连续薄带。甩带法可以获得 $10^5 \sim 10^6$ K/s 的高冷却速率，因此一般的合金成分都可以通过此法制备成金属玻璃条带样品。

制备好的样品通常需要通过 X 射线仪和差热分析仪分别进行 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 和差示扫描量热分析 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 来初步确认和表征金属玻璃的非晶态结构。

(a) XRD

普通 X 射线仪的 X 射线是利用热电子轰击铜靶或钼靶产生的，一般强度不高。和晶态材料在 X 射线衍射下产生的尖锐的布拉格衍射峰不同，金属玻璃由于原子缺少长程有序结构，所以只会出现一个明显的弥散的“馒头峰”以及后续高角度的小振荡，没有任何尖锐的衍射峰。金属玻璃的 XRD 表征目的一般就是以获得只有“馒头峰”而没有尖锐晶体峰的谱线来初步确认它的非晶态玻璃结构。而更高要求的结构分析一般需要高分辨透射电镜或者高分辨同步辐射 X 射线衍射技术（见下一节）。

(b) DSC

由于金属玻璃在加热过程中往往会出现玻璃特有的玻璃转变和晶化转变的放热、吸热反应。因此对金属玻璃的玻璃结构的确认除了 XRD，还通常采用 DSC 来观察玻璃转变和晶化。同时 DSC 也能精确测定金属玻璃的很多热力学参数，如：玻璃转变温度、晶化温度、玻璃转变焓、晶化焓和熔点等。在此基础上可以利用前面 1.3.4.2 节中介绍的各种判据来计算评估合成的金属玻璃样品的玻璃形

成能力。

本论文工作中所用的 DSC 仪采用的是能量补偿模式。它有两个小的铂金炉腔，一个放置待测样品，另一个则放入空坩埚作为对比标样。通过计算机控制的系统检测两个炉腔内的温度差异，如果发现有温差则通过补偿能量，确保整个过程两个坩埚等温，能够灵敏地检测材料在加热过程中伴随有吸放热特征的反应。金属玻璃样品在升温过程中通常先由玻璃相进入过冷液相，发生玻璃转变而伴随热量的吸收。当温度继续升高，亚稳的过冷液相将发生晶化，转变成更稳定的晶体相，同时释放出多余的热量。当温度升高到材料的熔点时，合金开始熔化，同时吸收大量的热量。通过记录补偿热流对温度的变化可得到金属玻璃样品中各种特征反应的温度和焓变。

本论文的工作中采用的是 Perkin Elmer PYRIS Diamond DSC 仪，它的主要优点是热量定量方便、分辨率高，采用铝坩埚，低温段灵敏度高，最高测量温度可达 650 °C。所用样品质量一般为 15.0 mg 左右，常用升温速率为 20 K/min。测量时，工作腔体密封，利用流动的高纯氩气(~25 ml/min)来保护样品避免氧化。

1.4 同步辐射技术

相对于晶体材料，金属玻璃的“无序”结构显得非常复杂，这给实验上的表征和研究带来了极大的困难和挑战。大部分晶体材料的结构基本都可以通过实验室普通的 X 射线衍射来确定其结构。但是非晶态的金属玻璃材料衍射能力非常弱，同时，普通的实验室 XRD 其 X 光能量较低，所能获得的衍射波矢范围也极其有限，因此根本无法满足对玻璃物质研究的需要。而具有高强度、高能量、高精度、高分辨率等优点的同步辐射 X 射线技术克服了这些弱点，成为了研究玻璃态物质最重要而且最强有力的手段之一。下面简单介绍同步辐射光源及本论文研究工作中常用到的一些基于同步辐射 X 射线的衍射和光谱学技术。

1.4.1 同步辐射光源简介

同步辐射是电子以接近光速的速度作曲线运动时，沿轨道切线方向发出的高能量电磁辐射。因为是在电子同步加速器上首次观察到，所以人们就把这种辐射称为同步辐射(Synchrotron Radiation, SR)^[251]。产生同步辐射的装置被称为同步辐射装置或同步辐射光源。

早在 1898 年，法国人 Alfred Lienard 就在理论上给出电子做圆周运动时能量损失关系式，提出同步辐射的基本理论。而同步辐射的实验研究是开始于 20 世纪的 40 年代，Pollack 等人在美国通用电气公司实验室的 70 MeV 电子加速器上首次观察到同步辐射光^[251]。此后的几十年来，同步辐射光源持续不断发展，已经成为了一种重要的国家级大型科学装置。

同步辐射光源一般主要由两大部分组成：加速器部分和储存环部分。前者包括直线加速器和同步加速器（增强器，Booster）。直线加速器负责对电子枪出来的电子进行加速到一定的能量，然后通过同步加速器继续加速到设计所需的能量，同时使束流强度和束流品质得到改善，最后注入储存环。储存环是同步辐射光源的核心设备。它一般是一种圆环或类圆环真空装置，让被加速器加速到所需能量的电子保持在环中，并且不断积累到所需的电子束流值。同时，它也通过其中的各种磁铁和聚焦装置产生用户所需要的辐射光。

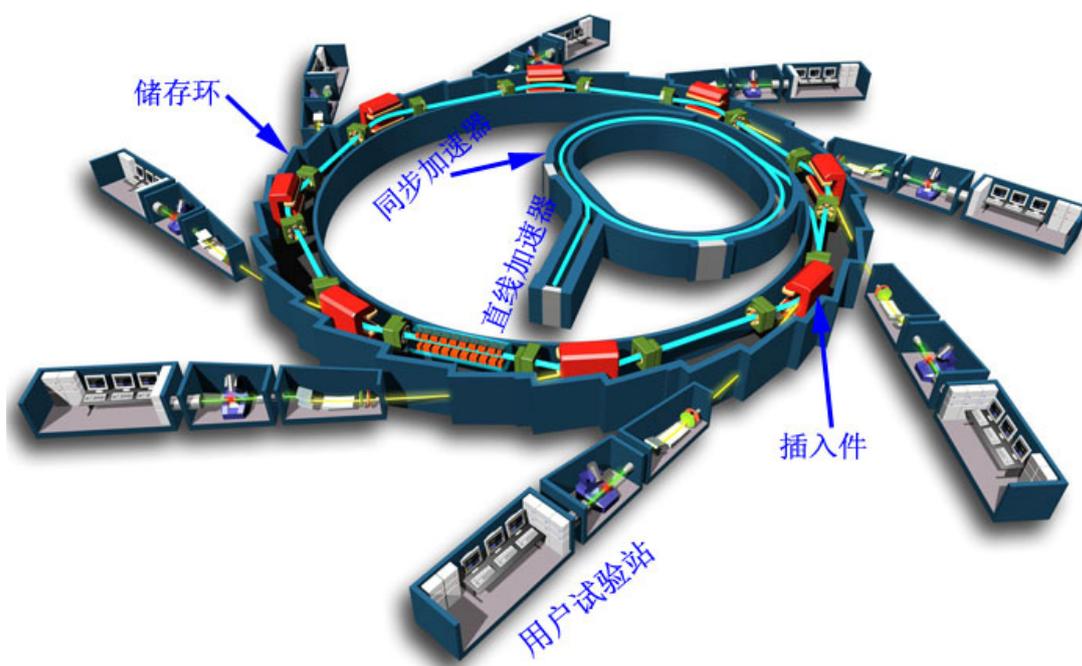


图 1.7 典型的第三代同步辐射光源装置示意图。

Figure 1.7 Schematic illustration of 3rd generation synchrotron radiation facility.

从储存环引出来的同步辐射光，其波长从硬 X 射线一直延伸到红外区，一般还不能直接被用户使用，需要经过一个真空保护前端区（一直到实验棚屋前搭建的由多种光学仪器组成的专线光路），对光束进行准直化、滤光、光谱分光、聚焦等一系列处理。在各实验站，实验设备和样品放于实验棚屋(hutch)中，经过光束照射，其实验信号通过各种探测器进行收集，用户在棚屋外的数据采集区利用计算机控制系统控制棚屋内的实验操作，收集数据。整个光源的典型结构如图 1.7 所示。

到目前为止，世界上同步辐射光源的建造已经历了三代，并且开始向第四代发展。最初的第一代光源是一种寄生在为高能物理研究而建造的电子加速器和储存环上的副产物，如我国北京高能物理所的正负电子对撞机上“寄生”的北京同步辐射装置(Beijing Synchrotron Radiation Facility, BSRF)就属于第一代同步辐射光源。而第二代同步辐射光源就是专门为同步辐射光的实验应用而设计建造的。最早建立的如 20 世纪 80 年代前后出现的英国 Daresbury 的 SRS, 美国 Brookhaven 国家实验室的 NSLS 以及日本筑波的光子工厂(PF)。20 世纪 90 年代出现的第三代同步辐射光源的典型标志就是储存环里出现了大量插入件(insection devices)，

包括扭摆器(wiggler)和波荡器(undulator)等,把光的强度在第二代的基础上提高了 100 倍左右,达到了普通实验室最好的 X 光仪光强的 1 亿倍以上(三代同步辐射光源的性能比较如表 1.3 所示)。我国刚建成投入使用的上海同步辐射光源(Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF)就属于第三代光源。目前,第四代(自由电子激光)光源也已经在多国开始设计建造。

表 1.3 三代同步辐射光源的主要性能参数的比较

Table 1.3 Comparison of major characteristics for three generations of synchrotron radiation sources

	第一代	第二代	第三代
电子能量(GeV)	~1	~1	1-8
同步辐射亮度 [photo·s ⁻¹ ·mrad ⁻² ·mm ⁻² ·(0.1%BW) ⁻¹]	10 ¹³ ~10 ¹⁴	10 ¹⁵ ~10 ¹⁶	10 ¹⁷ ~10 ²⁰
电子束发射度(nm·rad)	几百	40~150	5~20
光的相干性	无	少数	部分相干光
辐射发光元件	二极弯转磁铁	少量插入件	波荡器为主

与一般实验室的各种光发射装置所得到的光束相比,同步辐射光源上得到的同步辐射光束具有很多前者无法比拟的优异特征。随着同步辐射光源的不断发展,其应用性能也越来越好,成为了很多学科领域必不可少的研究手段。同步辐射光的特点概括起来主要有以下几点:

(1)高强度(亮度)。亮度定义为光源每秒钟从单位面积和单位立体角发出的,能量范围在光子能量千分之一以内的光子的数目。自 20 世纪 60 年代中期以来,同步辐射光源的亮度已经增加了 6、7 个数量级。第三代同步辐射 X 光与实验室的转靶 X 光源相比,强度要高出 1 亿倍。我国上海 SSRF 光源的亮度可达到 10¹⁷~10¹⁹,位于世界先进行列。

(2)宽而连续的光谱范围。同步辐射具有连续分布的宽广频谱,其分布范围从远红外一直到硬 X 射线,其谱分布的特征能量由储存环内电子的能量和电子运动的弯转半径决定。在试验中,波长(能量)可通过改变单色器和光束之间的夹角来连续调制。而且目前能量的分辨能力也达到了 meV 数量级,使得同步辐射光源可以作为各种波长光的标准光源。

- (3)脉冲时间结构。因为电子在储存环中是以束团的形式运动的，因此放出的同步辐射具有特定的脉冲结构。脉冲宽度（对应着电子束团的长度）约为皮秒(ps)量级，脉冲间隔（对应电子束团之间的距离）约为毫秒(ms)量级。
- (4)高偏振性。偏振性的光可用于一些有特殊要求的实验，可用来检测材料中电子的自旋状态等磁性性质。
- (5)稳定性好。目前的第三代光源很多采用储存环不间断电子注入，可保证光强非常稳定。
- (6)准直性好。由于同步辐射光具有天然的准直性和低的发散度，使得它具有很小的源尺寸，光束的平行性差不多可以和激光媲美。
- (7)相干性不断提高。第一、二代光源的相干性较差，但是目前第三代光源的相干性非常好，而且将来的第四代自由电子激光光源将具有空间全相干性。
- (8)高的空间分辨率。目前同步辐射 X 射线已经被聚焦到了纳米级别，具有极强的空间分辨能力，将成为纳米领域的一种重要研究手段。
- (9)大容量多技术的综合平台。一个同步辐射光源往往可以容纳几十条光束线，同时可以集成高温、低温、高压、高真空、高磁场、高拉伸（压缩）应力以及反应器等附件设备，进行原位的检测实验，提供具有各种不同特殊功能的实验平台，往往涵盖了材料、生物医学、物理、化学、环境、考古等众多学科门类。而且 24 小时连续运行，是一种高效的实验装置，可供大量用户同时开展不同的实验。

同步辐射光的以上优点使同步辐射技术已经成为了材料结构研究中最强有力、最重要的研究手段之一，产生了大量优秀的科研成果，加深了人们对于各种材料结构的认识，促进了材料科学的发展。而本论文的工作主要采用的常压和原位高压同步辐射 X 射线衍射和光谱学技术，将在下面简单介绍。

1.4.2 同步辐射X射线衍射

自从 1895 年伦琴发现 X 射线以来, X 射线已经被广泛的应用于社会生活的各个领域。当 X 射线照射到物质上时, 物质内部的原子会产生对 X 射线的散射, 散射分为弹性散射和非弹性散射。其中弹性散射是一种无能量损失的散射, 即原子向各个方向发出与入射 X 射线相同波长的出射 X 射线。如果物质内部原子处于理想的完全无序状态, 那么在各个传播方向上都没有确定的相位差, 因此是无序的 averages 的散射光。如果物质内部的原子具有长程周期性结构, 那么在许多特定方向上就会出现散射光相干加强的衍射线, 这就是劳埃-布拉格发现的衍射现象。这种 X 射线衍射(XRD)技术后来就成为了解晶体结构的最有力手段。当物质中的原子排列有序度降低, 如出现缺陷, 衍射峰强度就会降低且峰出现宽化, 当散射物质是只有短程有序结构的玻璃时, 那么就只会出现较弱的弥散的衍射峰叠加在背底上。同步辐射光源提供的高强度、高能量 X 射线使得衍射谱具有极佳的信噪比, 从而使 X 射线衍射技术具有了更强大的结构解析能力。

常见的同步辐射 XRD 结构测试从光线上分有单色光和白光, 从样品分有单晶衍射和多晶粉末衍射, 从探测器模式分有能量分辨和角度分辨, 而从实验上的具体操作技术分类, 主要有三种:

- (1) 劳埃法: 使用具有连续波长的白光光束照射单晶晶体, 利用角度分辨的面探测器采集衍射斑点信号。一般白光强度高, 测量时间很短, 适合微小单晶样品。
- (2) 多圆衍射仪法: 主要为利用单色光检测单晶样品结构。实验时将样品沿垂直入射光线的中心轴作几度的小角度摆动, 测得众多衍射斑点。需要不断转动角度进行测量, 才能最终得到一套完整的单晶衍射数据。
- (3) 粉末法: 适用于多晶和非晶样品的最常用的 XRD 测试方法。具体有白光的点探测器能量分辨模式和单色光的面探测器角度分辨模式。白光的特点一般是光强, 穿透能力强。而单色光则可充分利用面探测器二维成像、方便、分辨率高的优势。粉末法对样品的要求通常较低, 除了粉末样品, 还可以是晶粒较小(相对于光斑大小, 小的晶粒有利于获得统计效果好的强度分布)的条带、板材, 也包括非晶态样品。

对于金属玻璃样品,我们一般采用的就是 X 射线粉末衍射法。通常,从 XRD 实验得到的精细晶体粉末衍射谱可获得非常详细的信息。如结合标准衍射数据库卡片对比分析,可判定晶体的物相,通过 Rietveld 结构精修拟合可得到包括晶胞参数、原子位置等在内的详细结构信息。但对于金属玻璃材料来说,能直接从这种衍射谱得到的信息有限。一般的同步辐射高分辨 XRD 可用于定性判断材料是否非晶态(没有任何细微的尖锐衍射峰),而想要获得更多的非晶结构信息,就需要获得大 Q 值(波矢)范围的高质量衍射谱,同时需要对所有背底散射进行细致地扣除。首先要扣除背景散射,即 X 光路上的穿过的其他物质,如空气散射和实验容器散射等。然后衍射谱还需要经过偏振校正、样品吸收校正、样品荧光校正及扣除非弹性散射得到最后校正的 $I-Q$ 曲线。对该曲线进行标准化处理,然后得到样品的散射结构因子 $S(Q)$ 。通过对 $S(Q)$ 进行傅立叶变换就可以获得实空间的径向分布函数 $G(r)$ 。最后由径向分布函数 $G(r)$ 可以进一步计算得到玻璃中原子近邻的统计结构信息,如平均配位数和平均原子间距等。

要在同步辐射光源上开展 XRD 实验,一般需把从储存环引出的 X 光射线进行一些前期处理。本论文中大量用到的原位高压 X 射线衍射技术主要利用对顶金刚石压砧(DAC)产生高压(在下面一节中将详细介绍对顶金刚石压砧),这种高压设备对 X 光有特殊的要求。由于通常一对 5 mm 厚的金刚石压砧对能量为 10 keV 以下的 X 射线的强烈吸收,往往只能透过百分之几,所以一般要求 X 光能量越高越好。同时由于高压样品都很小(几十微米数量级),因此 X 射线需要聚焦(通常使用 KB 镜进行聚焦)到十几到几个微米。除此之外,还需要用一些通用的光学部件对 X 射线进行处理,如利用狭缝和准直镜使其减小分散度;利用双晶单色器,滤去大部分杂光和一些高次谐波,得到某一固定波长的单色光。此外还需要高精度(几百纳米级)三维平移和至少两维转动样品台。探测器常用的为二维面探测器,如 Mar 公司的 Mar345 成像板(image plate)和 Mar165 电荷耦合器(CCD)。前者价格较便宜、面积大,电子背底低,可用于相对长时间的曝光,但是电脑数据采集读取慢(5 分钟左右)。后者价格昂贵,成像面积较小,电脑数据采集极快(几秒),可以适用于快速的相变和反应检测以及大量数据的采集。但是它电子背底高,容易自然饱和,适合短时间曝光。具体的整个实验装置如图 1.8 所示。

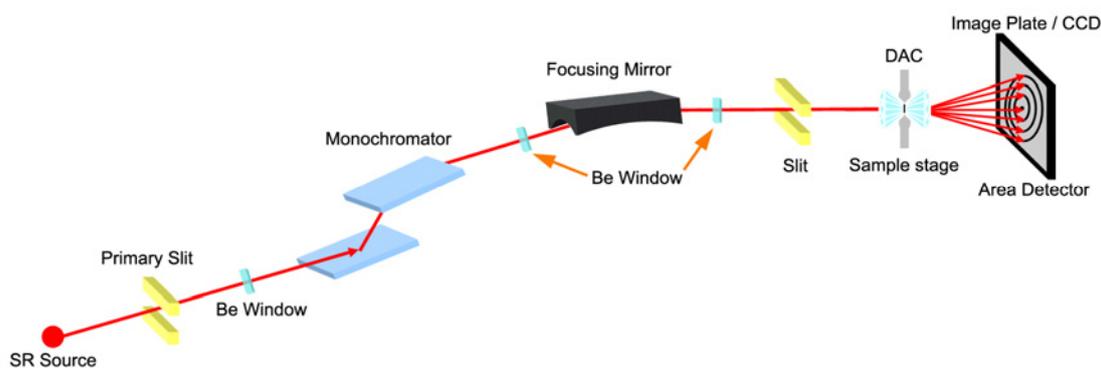


图 1.8 原位高压 XRD 实验装置示意图。

Figure 1.8 Schematic illustration of *in-situ* high-pressure XRD experiment setup.

1.4.3 原位高压装置（对顶金刚石压砧）

在本论文的实验中，高压的产生主要采用了对顶金刚石压砧设备(DAC)。DAC 最早是在 1950 年由美国芝加哥大学的 Lawson 和汤定元根据诺贝尔奖获得者高压物理学家 Bridgman 提出的“对顶砧”工作原理而设计的。到 1978 年，美国华盛顿卡内基研究院的毛河光设计了一种新型的 Mao-type DAC，首次实现了压力突破 100 万大气压，达到 170 万大气压，后来这种 DAC 经过不断发展现已成为原位高压研究的重要设备^[252]。因为金刚石是自然界中硬度最高的物质，同时它对包括 γ 射线、X 射线、紫外、可见光直到远红外光的广泛波段的电磁波都能很好的透过，所以采用单晶金刚石作为对顶压砧材料，理论上能产生极高的压强，同时又可作为实验观测窗口，是最理想的原位高压衍射和光谱学研究设备。金刚石被加工成锥形（如图 1.9 所示），底部宽（常见为 2 mm 左右），顶部尖（一般为几百到几个微米）。对顶的两颗金刚石压砧分别粘在两块硬质材料（一般是碳化钨或氮化硼）底座上，然后分别固定在“活塞”和“套筒”金属结构中。试验中通过对活塞和套筒的挤压，就能对放置在两颗金刚石之间的样品施加很高的压强（原理如图 1.10 所示）。一般两颗对顶金刚石压砧间会放置一个金属垫片（最常用的是型号为 T301 的不锈钢，厚度为 200 μm 左右），在其中心钻有微孔作为样品腔体。腔内放置样品、压标物质（Au、Ag、Pt、NaCl 或红宝石）及传压介质（常用的有甲醇乙醇水的混合物、硅油、各种稀有气体如 Ar、Ne、He 等）。实验前需要把金属垫片预压到 15-30 GPa，以减少实验加压过程中垫片的流变。

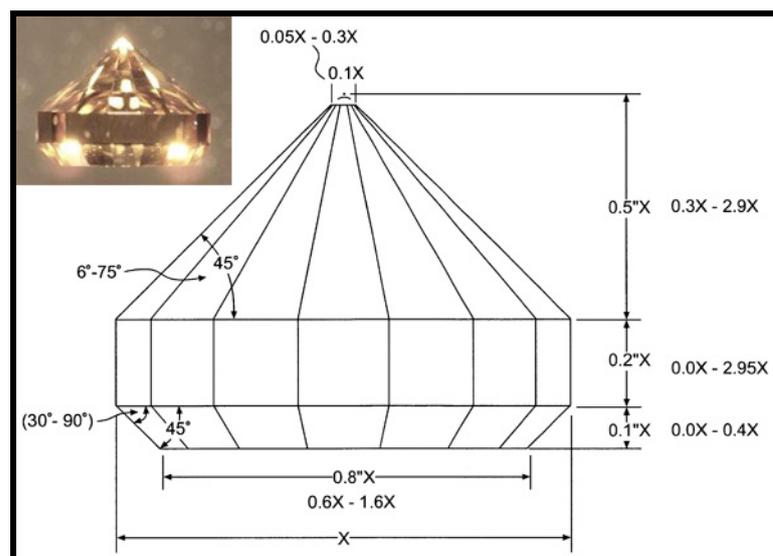


图 1.9 DAC 中的金刚石压砧设计图^[253]。

Figure 1.9 The design of diamond anvil for DAC^[253].

由于 DAC 中的样品腔体非常小，内部产生的压力非常高，因此压力不可能如常规的大装置中用压力表直接测量，需采用间接的方法来标定。目前 DAC 中压力确定主要有标准物质状态方程法和红宝石荧光光谱法^[252]。本论文的工作中也采用了这两种方法来确定样品腔内的压力。标准物质状态方程法是利用 XRD 测得样品腔内的内压标物质的晶格常数，利用已有的标准数据进行对比来获得压力值，这种方法的优点是可以外推到极高的压力，在衍射试验中可以同时获得。红宝石荧光光谱法是应用得最早和最广泛的一种方法，其原理是利用红宝石的 R1 荧光峰在高压下发生的位移来标定压力的变化。由于它不依赖于同步辐射 X 射线衍射，在实验室中利用简单的激光拉曼系统便可以方便地测得 DAC 内样品的压力。该方法的优点是：荧光峰的强度较大，在试验中易测，同时测量精度较高，测量的压力可达上百万大气压。

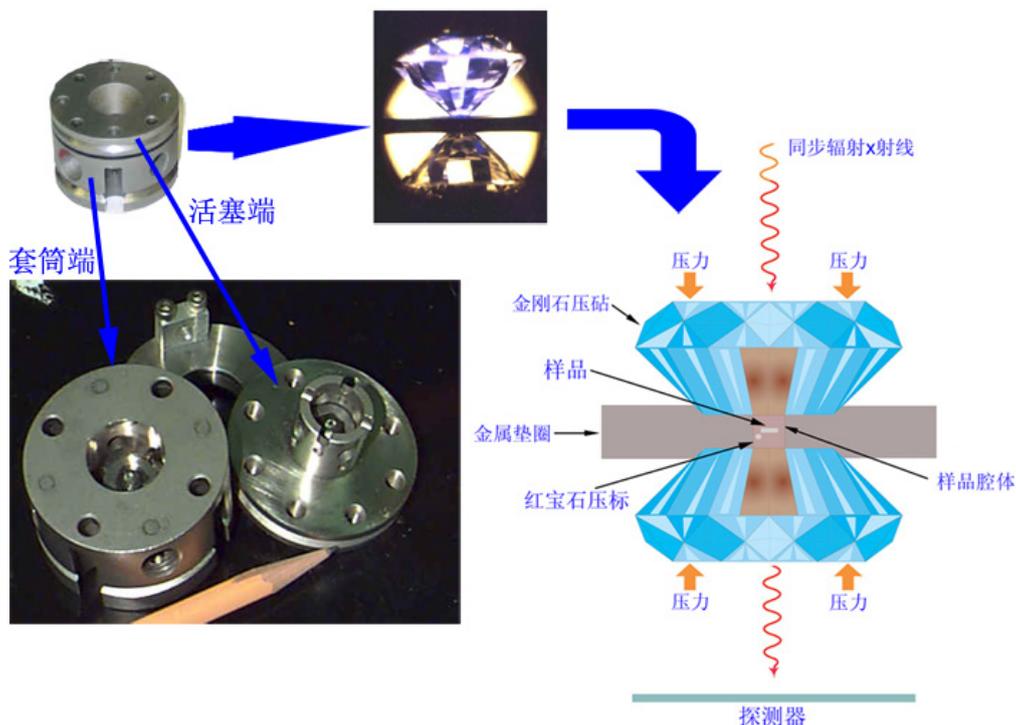


图 1.10 对称型的 Mao-type DAC 设备照片和工作原理图。

Figure 1.10 Photographs and schematic illustration of symmetrical Mao-type DAC.

1.4.4 同步辐射X射线吸收谱技术

当 X 光照射物质时，除了发生无能量损失的衍射外，还会发生有能量交换的各种相互作用，如：吸收、光电子发射、荧光发射、非弹性散射等。如图 1.11 所示。

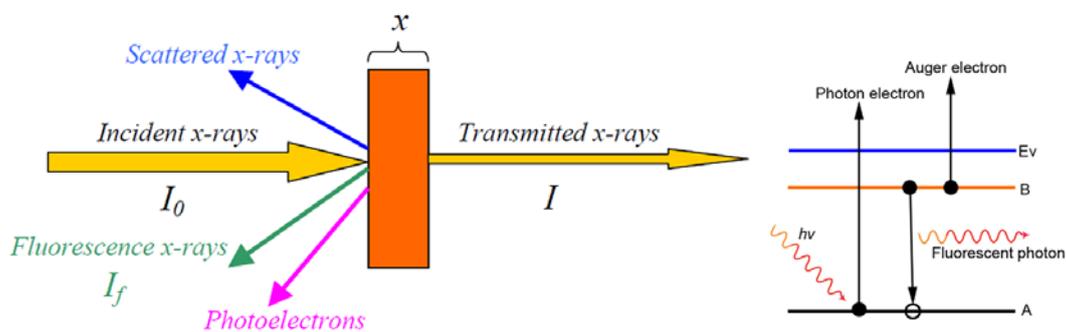


图 1.11 X 射线与物质作用示意图。

Figure 1.11 Schematic illustration of the interaction between the x-ray and matter.

X 射线穿过物质后，由于部分能量被吸收或转换，透射的 X 射线其强度会衰减。假设一束单色的入射 X 射线强度为 I_0 ，穿过一个厚度为 x 的物质，那么将得到强度衰减为 I 的透射 X 射线，它们之间满足以下公式：

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1.1)$$

其中， μ 称为样品线吸收系数。 μ 和物质的种类、密度等因素有关，同时也是入射光能量 E （或波长 λ ）的函数，但是 μ 并不随 E 单调变化，而是会在某些特定位置出现突变，产生所谓的吸收边（如图 1.12 所示）。

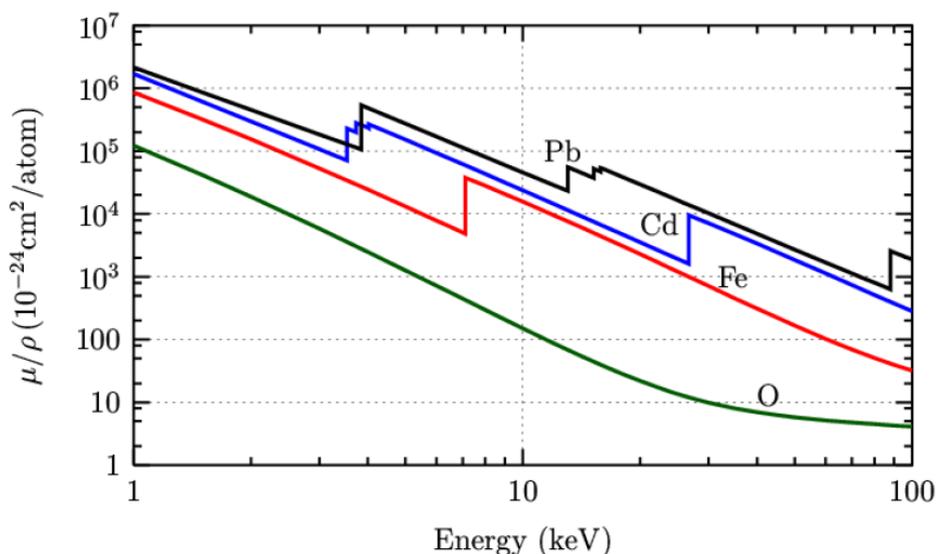


图 1.12 几种元素的 X 射线吸收系数随能量的变化关系。

Figure 1.12 The energy dependence of x-ray absorption coefficient of some typical elements.

通常所说的吸收边就是指 $\mu(E)$ 曲线出现拐点时的能量位置，即 $E = E_0$ 处， E_0 亦称为吸收阈值。而这种现象是由于 X 射线能量达到一定的值，将内层电子激发至真空能级产生光电离而引起的。因此，吸收边就反映了原子内部不同壳层的电子轨道上电子的成键能(bonding energy)。吸收边通常按壳层轨道依次标注为 K, L_I , L_{II} , L_{III} , M_I ……，由于每种元素的各吸收边所对应的能量是固定的，因此具有元素指纹特征，拥有元素识别功能。

同步辐射 X 射线吸收谱技术(XAS)被广泛用于检测物质中元素的价态、局域的原子配位数和键长等信息，成为了一种研究材料的电子、原子结构的强有力工具。通常情况下，材料中每种元素的 X 射线吸收谱的吸收边附近及其边后 1000 eV 的地方都存在一些分立的峰或振荡特征，称为吸收谱的精细结构（如图 1.13 所示）。而根据这些精细结构产生的机制的不同，通常把吸收谱的这种振荡分为四个区域（也常有不同分法）：

- (1) 边前区(pre-edge)，这部分是指能量低于吸收边的区域。通常在边前区出现的小的峰是由于内层电子跃迁到了外层未填满或者半填满的轨道。

- (2) 近边结构区(XANES), 这部分通常是指能量从吸收边到边后约 10 eV 的区域。主要由于内层电子和能量接近的非束缚能级之间的跃迁引起, 由于这种跃迁的几率非常大, 所以往往出现吸收的急剧增加。对于过渡金属的 K 边和稀土化合物的 L 边, 由于跃迁几率特别大而常出现极强的吸收峰, 称为白线^[254]。近边结构区对元素氧化态和配位情况较敏感。
- (3) 近边精细结构区(NEXAFS), 通常指边后约 10eV 到边后 50eV 的区域。这部分主要是由于发射的动能较低 ($E-E_0$) 的光电子被周围第一壳层或者更高壳层原子多次散射, 产生的波函数相干造成, 对化学环境很敏感。
- (4) 扩展边精细结构区(EXAFS), 也称为广延结构区, 从边后 50 eV 到 1000 eV 左右。这部分主要是由于发射的光电子由于动能较高 ($E-E_0$), 所以和周围的第一壳层原子发生单散射, 散射波和发射波相干造成。由于这些光电子恰好在吸收原子与近邻原子间跑了一个来回, 因此出射路程 = 散射路程 = 原子间距, 这为利用 EXAFS 计算近邻原子间距提供了可能。

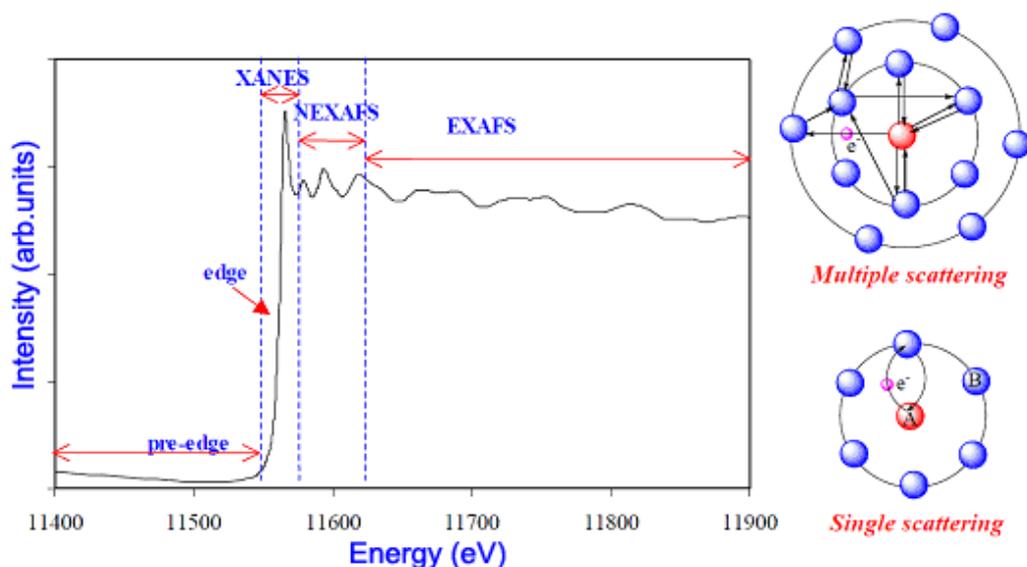


图 1.13 示例的典型 X 射线吸收谱。

Figure 1.13 Exemplified typical x-ray absorption spectroscopy.

同步辐射 X 射线吸收谱实验方法主要有两种 (如图 1.14 所示): 透射法和荧光法。透射法是应用最广泛的一种 XAS 测量方法, 适用于样品中待测元素含量较高 (一般大于 5%) 并且其他元素背底干扰较小的情况。其优点有: (1) 信噪比高, 谱线质量高; (2) 使用在光路上样品前后的电离室作为探测器, 测量简单, 速度较快。缺点是对样品要求高, 一般要求透射样品的厚度是其衰减厚度的 2 倍左右, 此时得到信号最好。样品太薄则吸收精细结构特征不明显; 太厚则透过率

太低。所以实验前需要对样品厚度进行计算和控制。

当需要测量样品的表面结构，或者样品没办法减薄到要求厚度时，透射法就不适用了，需要采用荧光法；另外，当样品中待测元素含量较低，不宜用透射法来测量时也需要采用荧光法。一般对含量在 5% 以下，几百 ppm 以上的元素适合用该方法。它的原理是物质吸收 X 射线光子产生荧光光子的数目与吸收系数成正比关系。与透射法不同的是，它通常利用固体硅探测器在和入射光路成 90 度的方向收集荧光信号。荧光法操作相对复杂，同时由于荧光产额本身并不高，相对透射束，它信噪比较差。要获得较高质量的谱，需要相对更高的入射光强度和更长的采集时间。

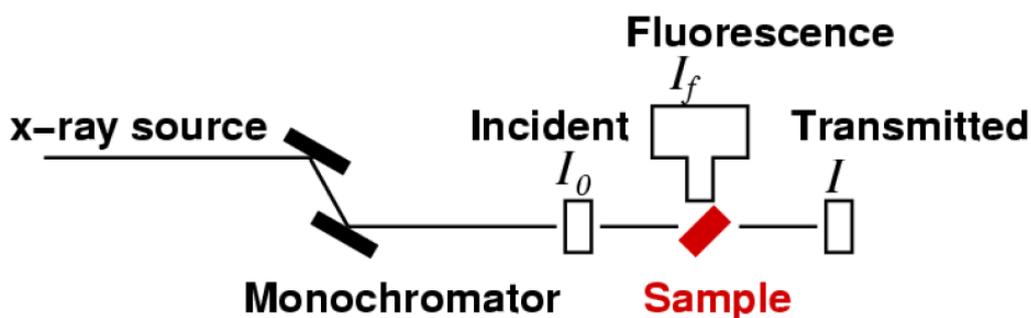


图 1.14 同步辐射 X 射线吸收谱的实验设置示意图。

Figure 1.14 Experimental setup of synchrotron x-ray absorption spectroscopy.

1.4.5 共振非弹性 X 射线散射技术

X 射线吸收谱(XAS)和 X 射线发射谱(XES) 常分别用来探测原子内未填满和填满轨道的电子态。如果把入射 X 射线的能量精确调制到 XAS 过程中的吸收边能量，内层电子将被共振激发，从而导致接下来的光发射过程强烈依赖于入射 X 射线的能量，使得 X 光吸收和发射两个过程强烈关联起来。当发射 X 射线能量小于入射 X 射线能量，原子的终态是一种激发态，这种共振 X 射线发射就称之为“共振 X 射线拉曼散射”或者“共振 X 射线非弹性散射”(resonant inelastic x-ray scattering, RIXS)。这种现象在 1976 年就已经被发现，但是直到最近由于第三代高光强度同步辐射 X 射线光源的建设才发展成为一种强大的实用技术。这种 RIXS 技术能克服 XAS 导致的内层能级峰线宽化现象，观察到常见 XAS 所观察不到的一些低能激发，如： $d \rightarrow d$ 或者 $f \rightarrow f$ 激发。而且 RIXS 是一种元素敏感的技术，已经成为研究过渡元素和稀土元素电子结构的强有力研究手段^[255]。

1.5 金属玻璃中的相变及研究进展

金属玻璃是非晶态玻璃家族的一个“新”成员（几十年历史）。相对于传统的由方向性键构成的网络状玻璃物质，我们对由无方向性金属键构成的密堆积的金属玻璃结构的了解非常有限。在本章第一节中，我们总结了在传统非晶态物质中关于低密度和高密度非晶态之间的非晶多形态相变的大量有趣研究成果，但是在本论文工作开展以前（2005年），金属玻璃领域还没有任何有关金属玻璃中非晶多形态现象的报道。在金属玻璃领域的相变研究主要集中在玻璃到晶体转变的晶化现象方面，下文将对此进行简单的总结。

1.5.1 金属玻璃中相变的机制

金属玻璃和其他的玻璃物质一样，处于热力学概念上的亚稳态。相对于热力学上稳定的晶态相，金属玻璃位于能量更高的较浅能谷中。如图 1.15 中所示，稳定的晶体相 B 处于能量最低的深能谷中，C 是一种自由能处于局部极小值的完全弛豫的玻璃，我们一般称之为“理想玻璃”。而实际的玻璃基本都不是理想玻璃，但是它都有向理想玻璃转变的趋势，这一过程被称为“结构弛豫”。在远低于玻璃转变温度的环境中，这种过程非常缓慢。而当系统具有足够的能量克服势垒时，就会向能量更低的晶态转变而发生“晶化”。

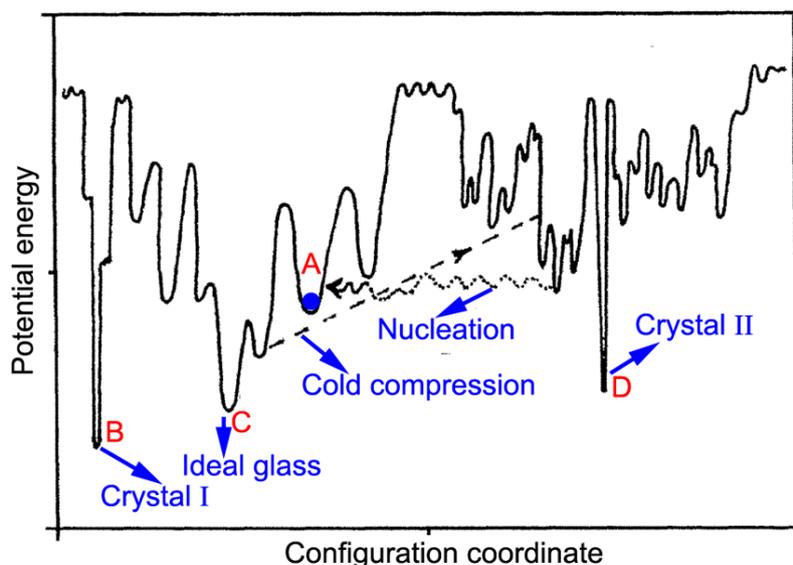


图 1.15 合金的热力学状态示意图^[118]。

Figure 1.15 Schematic illustration of possible thermodynamic states of alloys^[118].

金属玻璃在结构弛豫或者晶化的过程中，都会发生结构和各种性质的改变，只是前者相对较小，而后者比较大。因此研究结构的弛豫和晶化对于玻璃材料的实际应用也具有重要的意义。玻璃态之间的转变除了“弛豫”，还有可能发生“相变”（由于弛豫是一个连续的过程，没有结构和性质的突变，所以不是相变），如图 1.15 中示意的形核和冷压缩过程，对应的就是在 1.1 节中介绍过的非晶多形态相变（转变）。但是在金属玻璃中，由于原子已经处于无方向性空间密堆积，所以一直被认为不可能存在类似网络结构玻璃物质中发现的非晶多形态相变，在本论文工作以前也没有相关报道。因此金属玻璃中的晶化相变的研究就在以往的金屬玻璃相变研究中占据了主要地位。

1.5.2 金属玻璃中的晶化转变

1.5.2.1 金属玻璃的晶化类型

传统的金属玻璃晶化都被认为是一个形核长大的过程^[256]。金属玻璃的晶化过程往往受到其成分、加热温度、升温速率等因素的影响。根据金属玻璃晶化相形成过程中的溶质分配情况，可以将金属玻璃的晶化反应分为三种类型：

- (1) 多形态晶化 (polymorphic crystallization)。多形态晶化是指金属玻璃在晶化前后没有发生成分的变化，只是结构发生改变。由于这类晶化过程不需要原子的长程扩散，因此激活能相对较低。
- (2) 共晶晶化 (eutectic crystallization)。共晶晶化与凝固过程中的共晶反应类似，在晶化过程中，两种共生晶相同时晶化析出，彼此相邻、交替生长，且两相成分明显不同，所以在两相之间需要原子的互相扩散。
- (3) 初晶晶化 (primary crystallization)。初晶晶化是指在金属玻璃基体中首先形成一种与原玻璃母相成分不同的初生晶态相，然后剩余的非晶在更高的温度继续转变为晶体。所以晶化过程中一直需要原子的长程扩散。

1.5.2.2 金属玻璃的晶化途径

通常，金属玻璃通过加热至晶化温度，就会越过图 1.15 中所示的热力学能垒而迅速通过形核长大机制发生晶化。另外，当金属玻璃在玻璃转变温度以上，晶化温度以下不远的温度退火时，原子迁移活动能力较强，这时候长时间的退火

处理也会导致晶化发生。这些加热导致的晶化往往形成晶粒取向杂乱的多晶体。另外,在高频电场中,高速冲击加载下,高能粒子辐射下,都会发生晶化,而这些晶化行为基本也都认为和热效应激活相关。

由于金属玻璃具有优异的力学性能,因此对其在室温加载产生应变的过程中可能发生的晶化行为的研究直接关系到金属玻璃材料的使用性能和安全性,引起了人们的广泛重视和兴趣。下面将对在室温下各种加载应变条件下金属玻璃的晶化行为的研究现状进行简单总结。

(1) 弯曲。在 1994 年, H. Chen 等^[257]在常温下弯曲 Al-TM(Fe,Ni)-RE(Ce,Y)金属玻璃样品时,通过高分辨电镜第一次在金属玻璃中发现了在剪切带(金属玻璃中的局域剪切变形区^[258])中有形变诱导的纳米晶晶化现象。他们把这种晶化解释为剪切带中产生的永久剪切形变,导致了局域的原子重排而晶化。这被认为是一种全新的纯形变诱导晶化相变概念。但是早在 1976 年, H.S. Chen 等^[259]就报道了在 PdCuSi 金属玻璃系统中,冷轧导致的剪切带中温度升高可能大于 400 K。而 H. Chen 等通过计算,也估计在 Al 基金属玻璃的弯曲形变中,剪切带中温度的升高量惊人的高达 2500 K。后来, Csontos 等发现当 Al₉₀Fe₅Gd₅金属玻璃弯曲时,在纳米晶周围存在 Gd 和 Fe 的浓度的径向扩散梯度,认为这是在形变过程中导致纳米晶形成的热效应机理的证据^[260]。但是通过分析了 Al₉₀Fe₅Gd₅金属玻璃弯曲样品中的压缩区和拉伸区, W.H. Jiang 等只在压缩区的剪切带中观察到了纳米晶化现象,而拉伸区被认为应该具有相同的热效应却没有纳米晶的产生,因此认为晶化的机理不是热效应而是一种纯机械效应,是在自由体积增加的剪切带里面原子迁移能力的提高造成的(拉伸区更多地形成纳米孔洞而不是自由体积)^[261]。所以 Al 基金属玻璃的弯曲形变中发生晶化的机理还没有一致的解释。

(2) 单向拉伸。M.C. Gao 等利用高分辨电镜,在 Al₉₀Fe₅Gd₅金属玻璃拉伸试验的断裂面观察到了纳米晶的存在,同时也发现了断裂面上的熔化现象。因此他们认为形变产生的热效应诱导了纳米晶化^[262]。

(3) 球磨。球磨往往被认为会引起极大的形变和热效应,但是 Y. He 等人在铝基金属玻璃中发现了球磨过程中发生的纳米晶化现象和样品成分有关,因此认为这种球磨中的纳米晶化行为不是一种热效应,而是一种机械效应^[263]。J. Xu 等认为球磨中的纳米晶化现象是由于球磨导致的缺陷提高了原子的迁移能力造成的

[264]。而 B. Yao 等报道称在 Fe-Mo-Si-B 金属玻璃的球磨中，钢球之间的碰撞产生的局域的高压(4–6 GPa)和高温(600–700 K)是晶化的原因[265]。Y.S. Kwon 等在 Fe₉₀Zr₁₀ 金属玻璃的球磨实验中发现球磨产生的局域温度效应在纳米晶化的过程中只起到了很小的作用。因此球磨大形变实验中发生的纳米晶化机理也没有一致的结论。

(4) 单向压缩。在单向压缩实验中，W.J. Wright 等[266]在 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 金属玻璃样品的断裂面上发现了熔化重结晶现象，认为在断裂面上，局部温度升高 280 K，比剪切带内部的温度效应要明显。但是 Y.F. Deng 等[267]通过 Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ 金属玻璃的单向压缩实验，认为单向压缩中的纳米晶化是一种非热效应，是一种形变诱导的自由体积增加机制。不同于以往在剪切带中或者断裂面上发现纳米晶，S.W. Lee 等[268]在 Cu 基大块金属玻璃的单向压缩试验中却报道了一种均匀的纳米晶化现象。他们认为这是一种纯压力效应，等静压降低了形核能，剪切应力促进了原子的迁移而导致了纳米晶形核。

(5) 冷轧。在 Al₈₈Y₇Fe₅ 金属玻璃的冷轧实验中，N. Boucharat 等[269]也发现了纳米晶不仅仅形成在剪切带中，也在周围未变形区域有发现。认为除了形变过程中剪切带中的原子迁移能力加强以外，还有其他的机制在起作用。这种观点得到了 J.S. Park 等在 ZrTiCuNiBe (Vit.1)金属玻璃的冷轧工作中的结果的支持[270]。

(6) 高压扭曲。N. Boucharat 等[271]和 Z. Kovacs 等[272]分别研究了 AlYFe 金属玻璃和 AlCeNiCo 金属玻璃的高压扭曲(HPT)行为，都发现了均匀分布的纳米晶晶化行为。而且晶化产物与退火形成的晶化相结构不同，因此，Z. Kovacs 认为这种 HPT 诱导晶化行为不是一种热效应行为。

(7) 纳米压痕。由于上述的各种加载方式一般都无法控制其应变速率，在剪切变形区的局域温度升高也就成为了很大的争议点。J.J. Kim 等通过纳米压痕技术在 ZrCuNiAlTi 金属玻璃中开展了纳米压痕的实验，实验过程把加载速度控制在极低的值，而且通过模型计算，他们估计形变过程的局域升温大约为 0.05 K。这和以往报道的高应变速率形变中局域产生的几百到几千 K 的升温值相差非常大。但是他们也在压痕区发现了纳米晶化现象，支持了剪切带中原子迁移能力加强导致晶化的纯机械效应观点[273]。W.H. Jiang 等也在铝基的 AlFeGd 金属玻璃中开展了纳米压痕诱导纳米晶化的实验，发现了纳米晶的形核和应变速率直接相关[274]。

上述实验结果通过不同的实验条件，在不同的体系中都观察到了金属玻璃在加载条件下，形变过程中发生的纳米晶晶化现象。而对于晶化机理的解释主要有两种观点：a) 剪切形变过程中产生的局域高温导致了纳米晶化；b) 剪切形变导致了剪切带内原子活动能力的增强而诱发原子重排晶化。但是上述实验结果都没有提供一致的结论。关于形变过程是否诱导了局域高温也存在很大争论^[195, 275]。通常情况下金属玻璃中剪切形变的过程时间很短且局域在很窄（10 - 1000 nm）的空间内，用传统的方法直接测量剪切带内温度变化非常困难。通常都是通过计算来估计，缺乏可靠直接实验证据。最近，Greer 等人通过一个巧妙的实验提供了剪切带温度升高的直接证据。他们把低熔点金属锡 (Sn) 镀膜在金属玻璃表面，在形变后观察到了剪切带周围区域出现了熔化的 Sn 球 (如图 1.16 所示)^[276]。实验结果表明剪切区域的温度升高可以达到几千度。

另外，上述的形变都涉及到局域的剪切形变。D.W. He 等^[277]和 L.L. Sun 等^[278]也利用 DAC 开展了 Zr 基大块金属玻璃在室温下的等静压压缩实验，在可能没有剪切变形的条件下，他们发现了 Zr 基大块金属玻璃在 21 到 25 GPa 的范围内的原位高压 XRD 谱中出现了两个很小的衍射峰。当卸压到常压时，两个很小的衍射峰又消失了。他们认为 Zr 基金属玻璃在高压下发生了压力诱导的可逆的纳米晶化。但是 Jiang^[279]和 Halevy 等^[280]在成分非常接近的 Zr 基金属玻璃中却没有发现压力诱导的纳米晶化现象。因此关于金属玻璃中形变过程中发生晶化的机理也一直没有定论，存在争议。

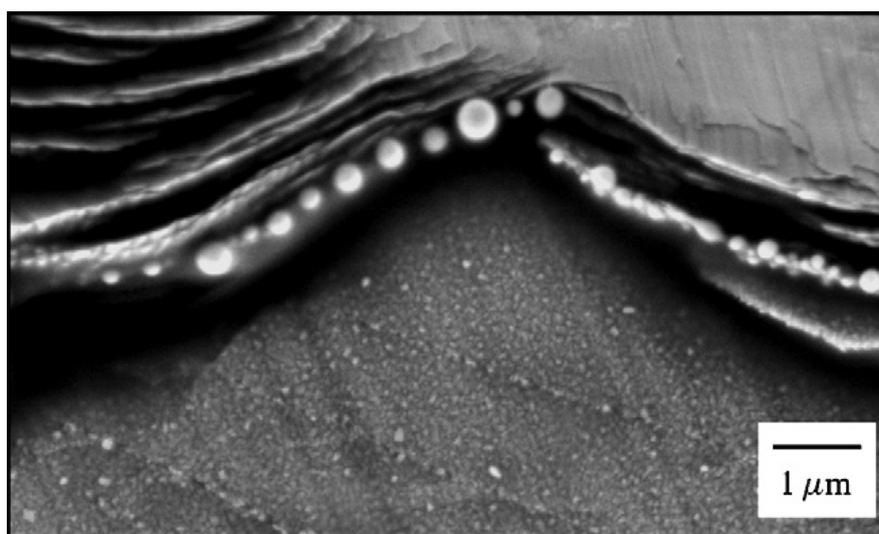


图 1.16 剪切带附近融化的 Sn 球的扫描电镜照片^[276]。
Figure 1.16 SEM image of beaded Sn due to local melting^[276].

1.6 本论文的研究意义和主要内容

金属玻璃作为玻璃材料家族的一个“新”成员，一方面，由于它优异的机械、磁学和电化学等性质而具有诱人的应用价值和前景；另一方面，它独特的无方向性金属键密堆结构，为包括玻璃结构、玻璃形成和熔体过冷液行为在内的一系列非平衡凝聚态领域未解决的基础问题^[2, 281]的研究提供了独特的研究模型和机遇。近几十年来，该领域一直处于材料科学研究的热点前沿^[170-173]。材料的相变直接关联到材料的结构以及材料应用中的性能调制。非晶多形态相变在许多传统非晶态物质中的发现和研究，加深了人们对非晶态结构的认识。但关于非晶多形态相变的机理至今没有定论。这种相变常发生在由方向性键形成开放网络结构（低配位数， <6 ）的传统玻璃材料中^[6, 111]，所以在具有无方向性金属键密堆结构（高配位数， $12\sim 14$ ）的金属玻璃中不太可能会发生。另外，金属玻璃在形变过程中的晶化相变机理也存在争论。这些问题都是金属玻璃研究的机遇和挑战。

压力和温度一样是物质状态的基本物理变量。高压是研究凝聚态物质的一个强有力工具，它能够改变物质内部的原子间距，调制原子结构；甚至改变相邻原子电子轨道的重叠、电子自旋，可以通过改变化学键而合成新材料^[282]。物质在高压下能展示许多普通环境下无法观察到的现象，是深入认识物质结构、性质及其变化规律的有效途径。稀土元素有“工业的维生素”的美誉。由于特殊的 $4f$ 电子，它们往往具有特殊的发光、磁学和电学性质而广泛用于开发铁磁、磁致伸缩、荧光、储氢和催化剂等新材料。我国稀土资源丰富，研究和开发各种稀土基新型材料十分重要。铈(Ce)是稀土元素里第一个拥有 $4f$ 电子的元素，也是唯一一个在固相区存在一个固固临界点的元素。金属 Ce 及其化合物和合金材料具有许多压力调制的结构相变及磁学、电学性质转变。金属玻璃的“无序”结构像一个“黑箱”，以 Ce 基稀土金属玻璃所具有的丰富物理现象作为“反馈信息”也许可以更好地了解金属玻璃内部的结构信息。本论文的研究工作，就是以铈基金属玻璃为模型体系，以各种高压技术作为手段，主要研究以下三个方面的内容：

- (1) 金属玻璃中存在的压力诱导非晶多形态现象及其机理；
- (2) 金属玻璃中与非晶多形态转变相关的材料物理性质的变化；
- (3) 以非晶多形态金属玻璃作为前驱体的新材料合成方法、机理及其结构形态。

2 金属玻璃中的非晶多形态现象

2.1 引言

金属玻璃由于其特殊的“无序”结构，具有许多优异的性能，例如：极高的机械强度、硬度、弹性等，是当前材料科学研究的一个前沿热点^[170, 171]。相对于传统的非金属网络结构的玻璃，人们对金属玻璃的原子堆积方式、电子结构等基本问题的了解仍然非常有限。在传统的方向性键构成的网络非晶态物质中，它们的原子局域配位数往往低于 6，在这些非晶态物质中发现的非晶多形态现象^[283]引起了人们广泛的兴趣，并且已经在众多的非晶体系中被报道，例如：非晶冰^[89, 284]，氧化物玻璃^[95, 101, 285-287]，硫化物玻璃^[97, 154]，非晶硅^[146]等。这些从低密度非晶态(LDA)到高密度非晶态(HDA)的非晶多形态转变现象往往是由于配位数的增加，导致了原子结构的变化和重排而发生的^[111]。而金属玻璃由于其无方向性的金属键，往往具有非常致密的堆积结构，在第一近邻的配位数常常高达 12-14^[228]。所以，传统非晶态物质中发现的这种非晶多形态现象，在金属玻璃中被认为是不可能的。

2005 年 3 月，我们成功开发了一种直径达到 10 mm 的 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃^[178]。我们知道，铈(Ce)作为镧系稀土元素里第一个拥有一个 4f 电子的元素，它的相图相当复杂。随着温度和压力的变化，它可以处于顺磁，反铁磁，超导体等多种状态。铈也是唯一一个在温度压力相图中具有一个固-固临界点的纯元素，同时还有一个著名的 $\gamma \leftrightarrow \alpha$ 等结构（即相同空间群）相变^[288, 289]。许多含铈合金都是重费米子物质或者变化价物质，由于近藤（Kondo）效应，它们具有反常的低温电阻率和磁性^[290, 291]，同时很多铈基合金也具有类似于纯铈中的 $\gamma \leftrightarrow \alpha$ 等结构相变^[292]。几十年来，人们对纯金属铈以及它的合金物质中的结构和电子相变进行了深入的研究。通过类比我们提出了一个有趣的问题：含铈的大块金属玻璃中是不是也有复杂的相变呢？其铈元素丰富的物理现象也可能成为研究“金属玻璃黑箱”的理想模型体系。因此，我们决定以 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃为对象，研究在含铈金属玻璃中的压力诱导的原子结构和电子结构的变化及机理。

本章通过原位高压同步辐射 X 射线衍射技术, 在 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 多元大块金属玻璃中发现了一个奇异的非晶-非晶转变。但是多元体系比较复杂, 为了揭示这种转变的机理, 我们进一步在简单二元的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中开展了研究工作, 最终确认并揭示了金属玻璃中这种新型非晶多形态现象的机理。

2.2 实验

2.2.1 金属玻璃样品的制备

利用高纯氩气 (纯度 99.999%) 保护电弧熔炼法, 首先熔炼母合金锭子。原料纯度(原子百分比)为 La: 99.5%, Ce: 99.5%, Al: 99.95%, Ni: 99.98%, Cu: 99.9%。熔炼炉腔体首先抽真空至 1×10^{-4} Pa 两次, 然后充入高纯氩气。在每次熔炼样品锭子前, 先熔炼一个纯钛锭几分钟, 以除去熔炼炉腔体中可能残余的氧。然后反复熔炼样品锭子 5 次, 使锭子内成分达到均匀。由于稀土元素 La 和 Ce 都极易氧化, 所以 La 和 Ce 金属都会预先单独熔炼数次, 打磨去除表面氧化物层后, 才和其他元素称量配比成需要的合金成分, 制备 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 和 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 合金锭子 (在没有特别说明的情况下, 本论文中金属玻璃合金的成分下标数字都指原子数百分比)。熔炼好的 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 和 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 母合金锭子, 都打磨去除表面层再用于下一步工作 (去除可能的氧化层和杂质层)。利用高纯氩气保护水冷铜模吸铸法铸造不同尺寸的柱状和片状 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃(bulk metallic glass, BMG) 样品。由于 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 是简单的二元合金, 玻璃形成能力较弱, 我们采用高纯氩气保护甩带法(甩带速度 45 m/s)制备条带状 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃样品 (厚度一般为 15-25 μm)。

2.2.2 金属玻璃样品的表征

样品结构通过普通 X 射线衍射(x-ray diffraction, XRD), 高能高分辨同步辐射 XRD 及差示扫描量热分析(DSC)进行表征。普通 X 射线衍射使用的是 Thermo ARL X'Tra 型衍射仪, 衍射仪使用的是 Cu 靶 K_{α} 线, 扫描步长 0.02 度, 扫描速率是 1.5 度/分钟。工作电压 45 kV, 工作电流 40 mA。高能高分辨同步辐射 XRD

是在第三代同步辐射光源——美国阿贡国家实验室的先进光源 (Advanced Photo Source, APS) 11-IDC 束线上开展的, 单色 X 射线波长是 0.10780 \AA , 光斑大小为 $2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。DSC 分析采用的是 Perkin Elmer PYRIS Diamond DSC 仪。实验中采用流动氦气保护 (流速 25 ml/min), 加热速率是 20 K/min 。

2.2.3 原位高压同步辐射X射线衍射

采用 Mao-type 对顶金刚石压砧 (diamond anvil cell, DAC) 装置产生高压 (如图 2.1(b) 所示)。先把 T301 合金垫片预压到 25 GPa , 然后在压痕中心打了一个约 200 \mu m 的孔作为样品腔。 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 金属玻璃样品被切割成大约 $50 \text{ \mu m} \times 50 \text{ \mu m} \times 20 \text{ \mu m}$ 的小块装在小孔样品腔中心。采用甲醇: 乙醇: 水 = 16: 3: 1 (体积比) 混合物作为传压介质^[293], 红宝石小球作为内压标, 利用红宝石的荧光峰在压力下的移动来标定压力^[294]。原位高压同步辐射 X 射线衍射是在美国 APS 同步辐射光源的 HPCAT-16-IDB 束线上开展 (如图 2.1(a) 所示)。采用波长为 0.41160 \AA 的微聚焦单色光, 聚焦光斑大小为 $15 \text{ \mu m} \times 15 \text{ \mu m}$ (半高宽)。采用 Mar165 CCD 作为探测器, 每个压力点曝光时间为 5 s 。 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃被切割成大约 $50 \text{ \mu m} \times 50 \text{ \mu m} \times 12 \text{ \mu m}$ 的小块, 装入直径约为 150 \mu m 的样品腔中。为了更好的等静压条件, 我们采用了液态氦作为传压介质 (文献报道它是已知最好的传压介质, 能提供良好等静压环境到 100 GPa ^[295])。其原位高压同步辐射 X 射线衍射也是在美国 APS 的 HPCAT-16-IDB 束线上开展。采用波长为 0.36806 \AA 微聚焦单色光, 聚焦光斑大小为 $15 \text{ \mu m} \times 15 \text{ \mu m}$ (半高宽)。采用 Mar345 Image Plate(IP) 作为探测器, 每个压力点曝光时间为 5 s 。实验中, 在样品周围的液氦中放置了 4 颗红宝石颗粒, 用来测定样品腔内的压力梯度 (如图 2.2 所示)。实验中, 每次加压以后, 静置 1 分钟待压力稳定后才开始测压。整个实验过程中, 4 颗红宝石显示了几乎相同的压力值。而曝光前和曝光后也分别测量了压力, 曝光前后的压力波动不大于 0.2 GPa , 保证了整个实验过程中压力测量的精确和样品处于很好的等静压环境中。

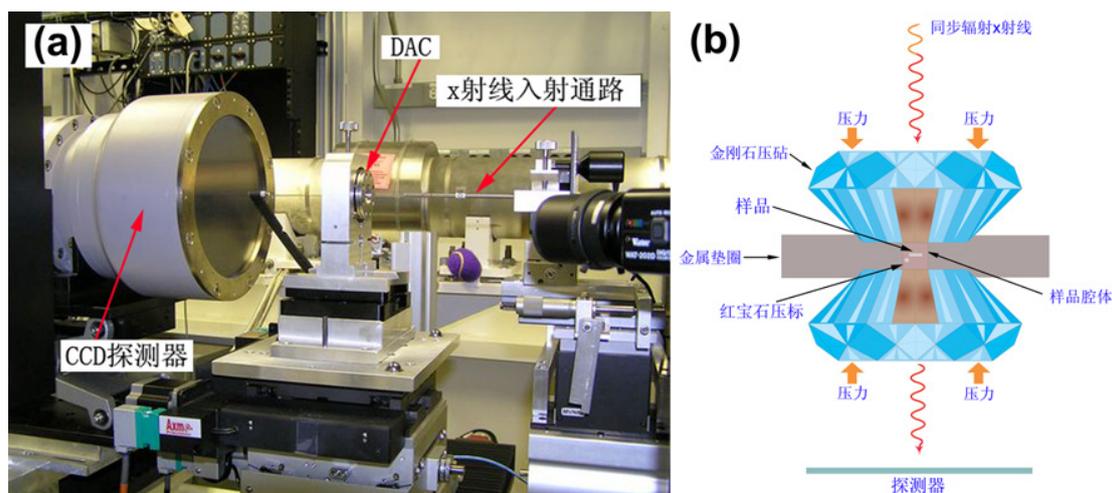


图 2.1 原位高压同步辐射 X 射线衍射实验装置 (a) 同步辐射站上原位高压 X 射线衍射实验装置照片; (b) 对顶金刚石压砧工作原理。

Figure 2.1 *In-situ* high-pressure synchrotron x-ray diffraction setup. (a) The photograph of experimental setup at the beamline. (b) Schematic illustration of diamond anvil cell.

2.2.4 原位高压同步辐射 Ce- L_3 边 X 射线吸收谱

原位高压同步辐射 X 射线吸收谱(XAS)是一种探测玻璃物质在高压下的局域电子和原子结构的重要手段^[286, 287]。但是 DAC 中金刚石对能量在 10 keV 以下的 X 射线吸收急剧增加, 在能量和元素方面限制了这种技术的应用。Ce- L_3 边 (5.723 keV) 近边吸收谱常常被用来表征 Ce 的 4f 电子结构, 能提供 4f 电子巡游态和局域态的直接证据^[296, 297]。但是对能量为 5.723 keV 的 X 射线, 每 500 μm 厚的金刚石将吸收掉 90% 的 X 射线, 因此, 这种能量的 X 射线通过一对金刚石压砧后, 透过率一般为 10^{-8} 。这个问题最近被打孔金刚石压砧技术解决, 利用打有孔的压砧顶部粘上一个大约 500 μm 厚的小金刚石, 这样的一对金刚石压砧能将 X 射线透过率提高到 10^{-2} , 从而能够得到质量较好的原位高压 Ce- L_3 边 (5.723 keV) X 射线近边吸收谱^[296-298]。但是打孔的金刚石压砧加工复杂, 并且在较高压力下极易破碎, 因此实验成本昂贵。在本实验中, 我们采用了另一种方法, 通过使用一种全景 DAC(Mao-type panoramic DAC)以及金属铍(Be)作为金属垫片, 同时作为 X 射线的窗口材料, 使 X 射线可以从侧面穿透 Be 垫片, 测量样品。在 X 射线光路上, 把 DAC 倾斜大约 18 度, 这时, X 射线在这条优化的光路上只需

穿过大约 $600\ \mu\text{m}$ 厚的金刚石, 从而使 X 射线透过率能达到 5% (见图 2.4 所示)。原位高压同步辐射 Ce- L_3 边 X 射线吸收光谱是在美国 APS 的 20-BMB 束线上开展的 (如图 2.4 (a) 所示)。采用了透射模式, 在样品前后分别放置了两个 Ar-He 混合气体电离室用来探测入射和透射 X 射线的光强。X 射线聚焦光斑大小为: $12\ \mu\text{m}$ (宽) $\times 6\ \mu\text{m}$ (高)。金属玻璃样品被抛光到大约 $8\ \mu\text{m}$ 厚 (样品在 Ce- L_3 边 (能量为 $5.723\ \text{keV}$) 的 X 射线吸收厚度约为 $2.8\ \mu\text{m}$), 然后被切割成 $70\ \mu\text{m} \times 70\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ 的小块。红宝石作为压标和样品一起装在样品腔内。和普通的 DAC 一样, 我们通过透过金刚石底部窗口 (35° 开口) 的红宝石荧光来测量压力。同时, 有两颗红宝石小球放置在样品腔内的角落把样品一角垫高, 使样品倾斜, 以配合整个全景 DAC 在试验中的倾斜。

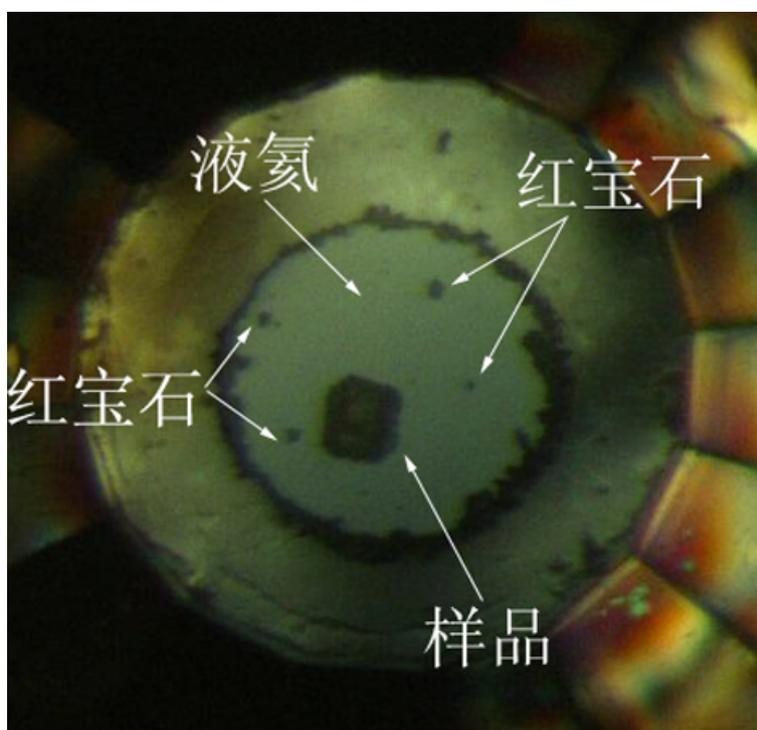


图 2.2 对顶金刚石压砧中 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃样品在 $0.8\ \text{GPa}$ 压力下和液氦一起封装的显微照片。

Figure 2.2 Photomicrograph of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass sample loaded with helium in diamond anvil cell (DAC) at $0.8\ \text{GPa}$.

2.2.5 磁学和电学性质的测量

低温电阻和磁学性质测量都是在物理性质测试系统(Physical Properties Measurement System, PPMS, Quantum Design, San Diego, CA, USA)上完成(如图 2.3 所示)。Ce₃₂La₃₂Al₁₆Ni₅Cu₁₅ 被切割成 2 mm×4 mm×8 mm 的长条, 测量电流为 10 mA, 频率为 11 Hz, 温度范围为 4.2-200 K。利用传统的四电极法对无磁场和有 4 T 外加磁场作用下的电阻进行了多次测量以确保实验的可靠性。同样, 磁化曲线也在该系统上测量, 温度范围为 4.2-300 K, 最大加载磁场为 7 T。



图 2.3 物理性质测试系统的照片。

Figure 2.3 Photograph of Physical Properties Measurement System (PPMS).

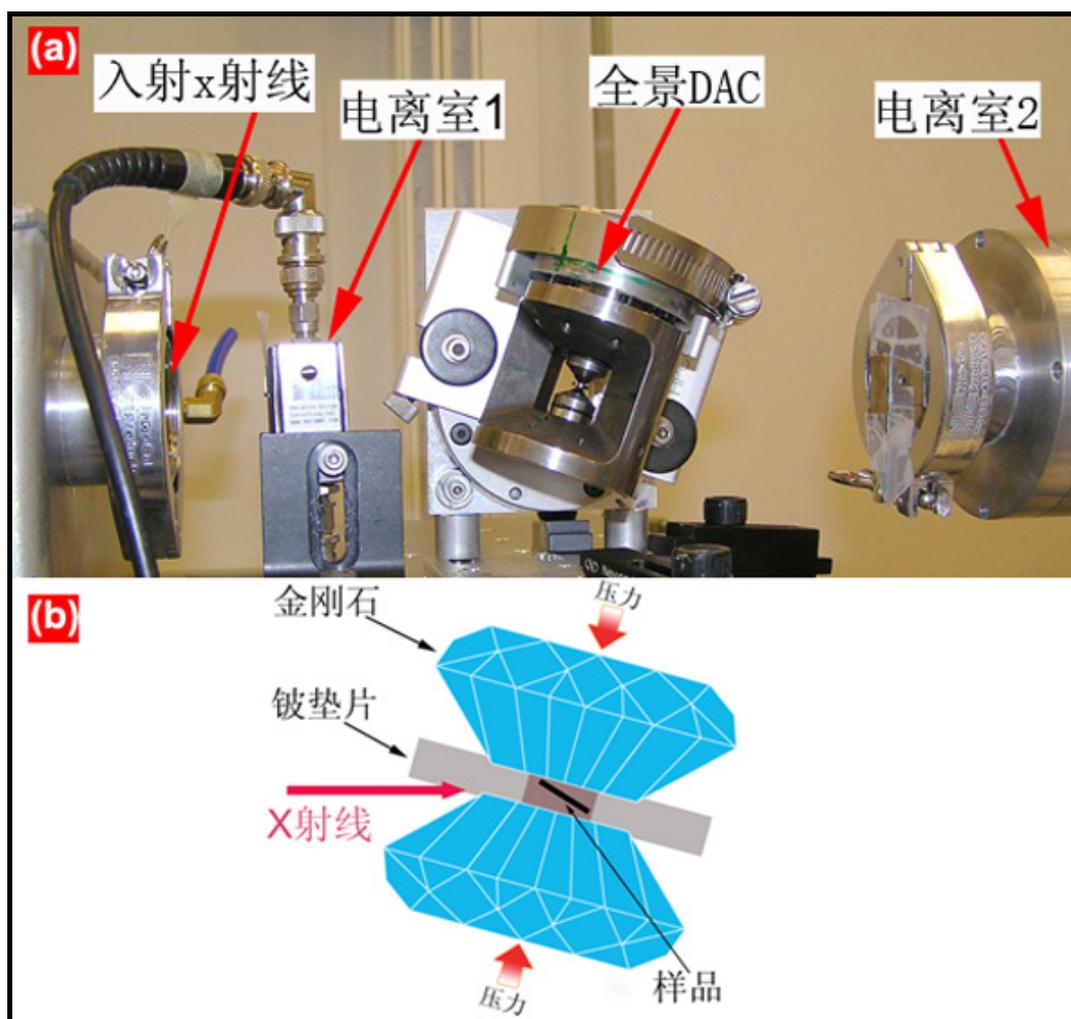


图 2.4 原位高压同步辐射 x 射线吸收谱实验装置。(a) 同步辐射线站上原位高压 Ce- L_3 边 X 射线吸收谱实验设施照片；(b) 全景对顶金刚石压砧工作原理。
Figure 2.4 *In-situ* high-pressure synchrotron x-ray absorption spectroscopy (XAS) setup. (a) The photograph of Ce L_3 -edge XAS experimental setup at the beamline. (b) Schematic illustration of panoramic diamond anvil cell.

2.3 实验结果与讨论

2.3.1 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 多元大块金属玻璃中的非晶多形态转变研究

图 2.5 显示了我们利用类似稀土元素取代法开发的最大尺寸达 10 mm 的 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃的照片。稀土元素抗氧化能力很弱，在空气中极易氧化。而我们制备的 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃样品却很有光泽，具有较好的抗氧化能力，这也为我们对其性能的研究提供了良好的条件。图 2.6 为用水冷铜模吸铸法制备的直径为 10 mm 的 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃样品

的 XRD($\text{Cu K}\alpha$)谱。它的 XRD 图谱显示了典型的宽而弥散的“馒头峰”，在有限的信噪比的图谱中，没有观察到任何尖锐的晶体相衍射峰，显示出非晶态结构的特征。但是，由于信噪比差，从普通的 XRD 谱图有时很难判断出样品是否完全非晶态。因此，我们进一步采用同步辐射高能高分辨 XRD 技术表征样品（图 2.7 所示），其光滑的曲线和明显的非晶态金属玻璃谱线特征，表面了样品是非晶态结构。图 2.8 为 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃样品的 DSC 曲线。在 403 K 左右显示了一个吸热的玻璃转变峰，在 761 K 左右显示了一个放热的晶化峰。在 657 K 左右样品开始熔化。

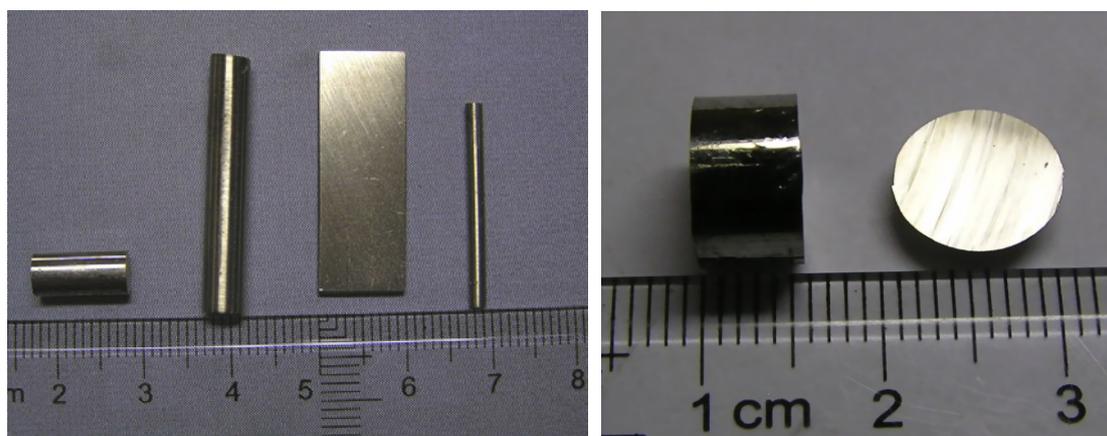


图 2.5 各种尺寸的 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃实物照片。
Figure 2.5 Photograph of $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ BMGs with different sizes.

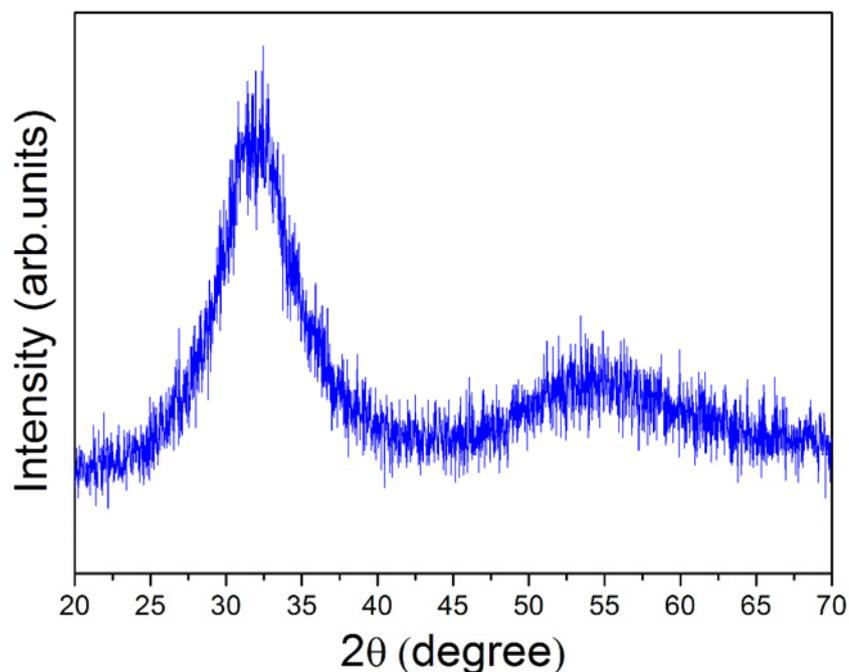


图 2.6 直径 10 mm 的 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃的 XRD 谱。
Figure 2.6 XRD pattern of $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ BMG (diameter~10 mm).

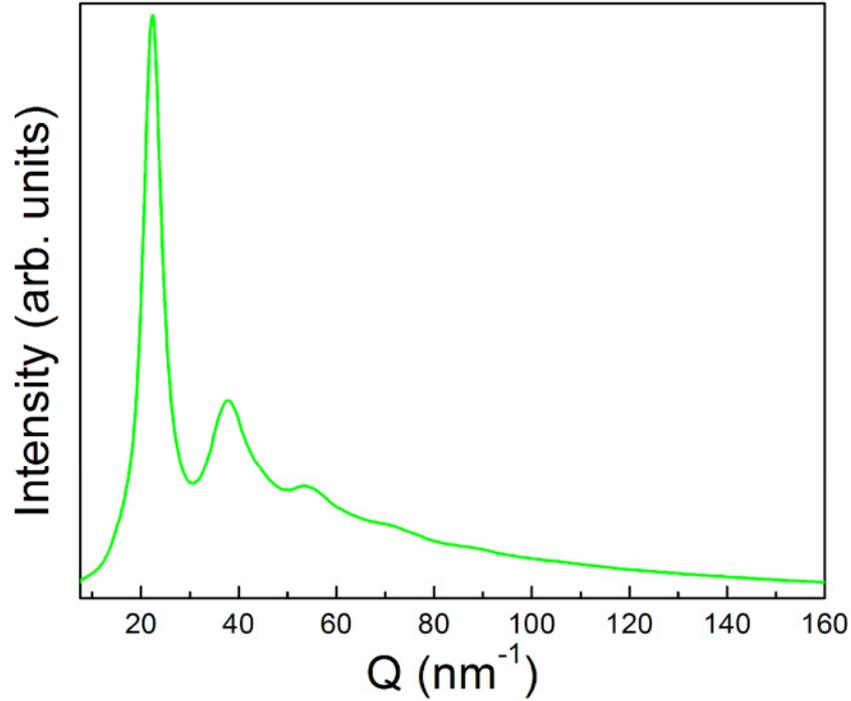


图 2.7 直径 10 mm 的 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃的高能高分辨 XRD 谱。
Figure 2.7 High energy high resolution XRD pattern of $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ bulk metallic glass (diameter~10 mm).

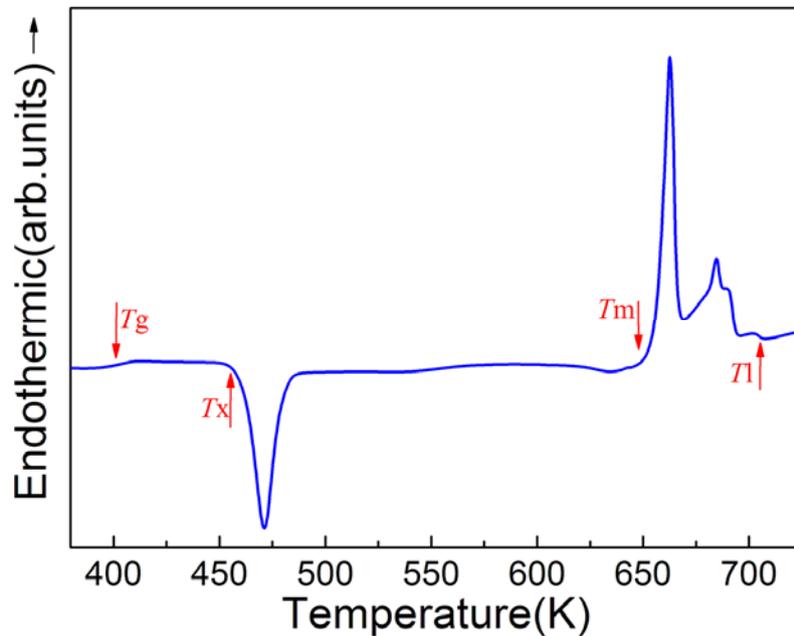


图 2.8 直径 10 mm 的 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 金属玻璃的 DSC 曲线，氩气流为 25 ml/min，升温速率为 20 K/min。玻璃转变、晶化、熔化、液相线温度如箭头所示。
Figure 2.8 DSC traces of $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ metallic glass (diameter~10 mm) with a continuous argon flow of 25 ml/min and at a heating rate of 20 K/min. The arrows point to the temperatures of T_g , T_x , T_m and T_l .

我们对 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃进一步开展了原位高压同步辐射 X 射线衍射实验，图 2.9 是该金属玻璃在室温下加压至 40 GPa 的系列 XRD 图谱。可以明显看到弥散的非晶特征峰(first sharp diffraction peak, FSDP)随着加载压力的升高而向高角度方向移动，显示了一种压力致密化效应。由于获得了高质量光滑的 XRD 数据，通过扣除背底，由 Voigt 函数拟合衍射峰可以精确获得峰位位置(θ_{\max})，然后代入公式 $d_{\max}=\lambda/(2\sin\theta_{\max})$ ，我们就可以得到 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃的平均原子间距随压力的相对变化^[236]。在图 2.10 中，我们利用三阶的 Birch-Murnaghan 状态方程试图拟合 $(d_{\max}(P)/d_{\max}(0))^3$ 数据^[299, 300]，发现很难获得好的拟合。通过图 2.10 的插图，可以发现大约在 14 GPa 以下，实验数据基本都位于拟合数据的上方，而在大约 14 GPa 以上，实验数据基本都位于拟合数据的下方。14 GPa 似乎是 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 金属玻璃的一个临界压力点。

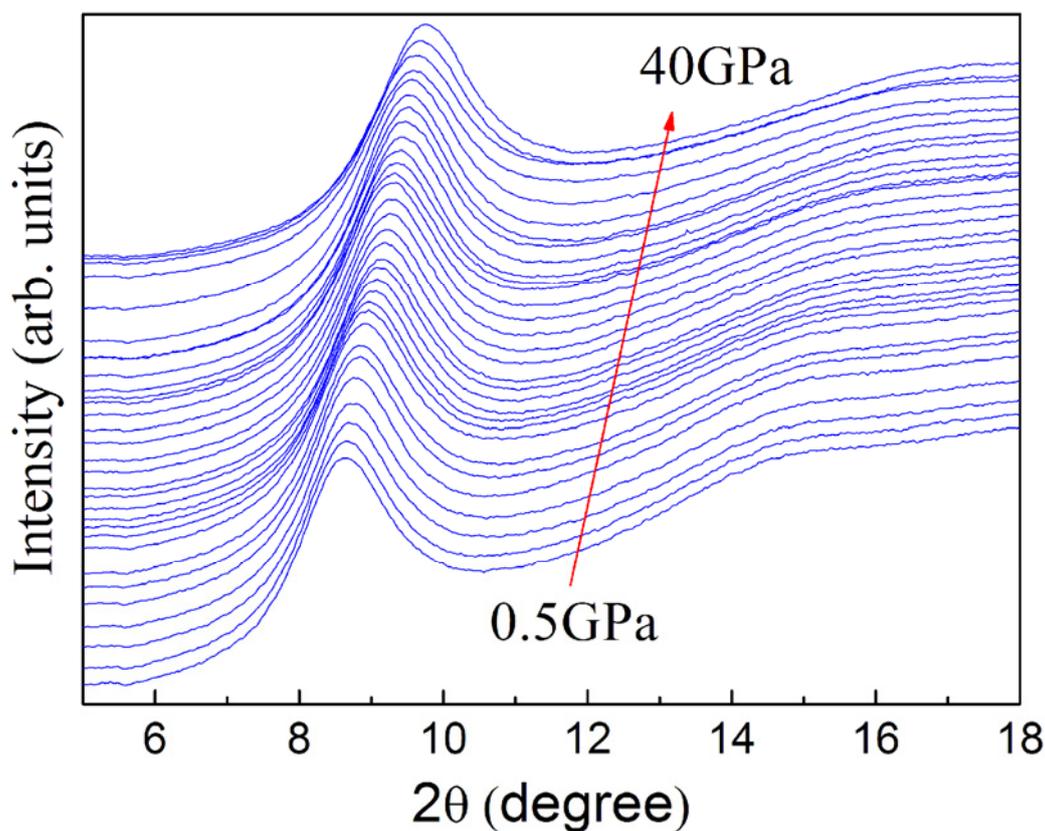


图 2.9 室温下 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃的高压原位 X 射线衍射图，非晶“馒头峰”随着压力的增加而向高角度方向移动。

Figure 2.9 *In-situ* x-ray diffraction patterns of $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ bulk metallic glass under pressures at room temperature. The position of the broad amorphous peak shifts to higher angles with increasing pressure.

为了进一步阐明这种现象，通过对图 2.10 给出的数据求导（采用了相邻三点和五点线性拟合求导，以及 Savitsky-Golay 多项式拟合求导，均得到基本一致的结果），我们就可以得到样品体模量 $K=-V(dP/dV)$ 和压力的关系^[301]。图 2.11 显示了三点和五点法求导得到的结果，发现压力在 14 GPa 上下，体模量的斜率明显不同，出现一个转折。它显示了在大块金属玻璃中出现了一个压缩率的突变，预示一个非晶态到另一个非晶态的非晶多形态转变。据我们了解，在当时（2005 年），大块金属玻璃材料中从未发现过这类转变现象。这种现象可能类似于在晶态纯铈和铈合金中，由铈的 4f 电子自旋和导带电子自旋之间的近藤(Kondo)耦合作用而导致的电子性质起因的二级相变^[302-306]。因此我们进一步测量了样品的电子输运性能和磁性性质，探索这种转变的机理。

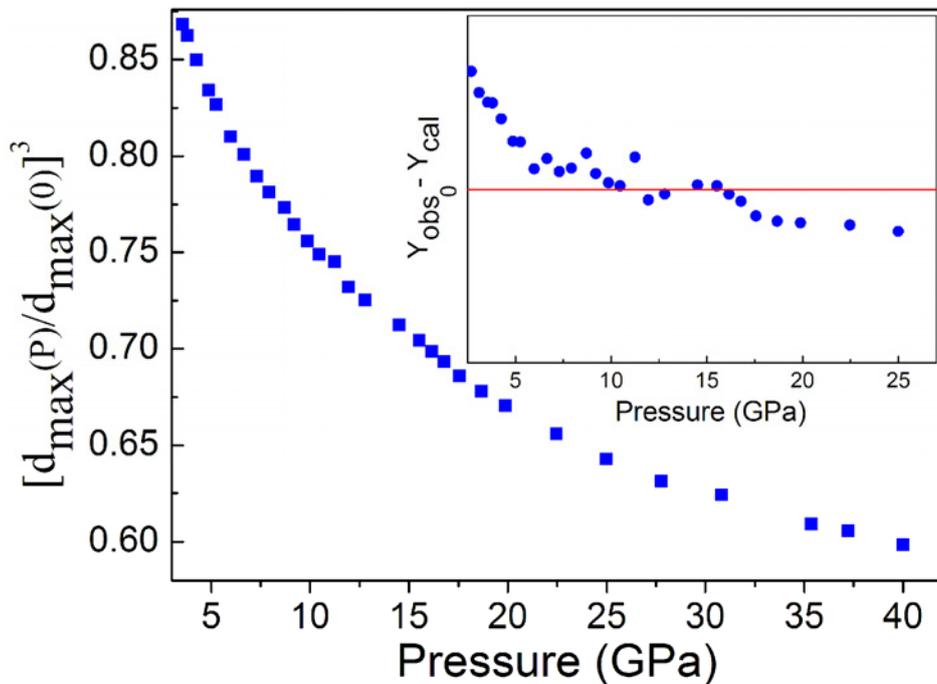


图 2.10 约化峰位的立方 $(d_{\max}(P)/d_{\max}(0))^3$ 随压力的变化关系，其中约化峰位的立方正比于样品的约化体积 $V(P)/V(0)$ 。插图显示了实验和理论差值 $(Y_{\text{obs}}-Y_{\text{cal}})$ 随压力的变化关系，其中 $Y = (d_{\max}(P)/d_{\max}(0))^3$ 。蓝色的圆点和红色实线分别代表实验值和拟合值， Y 在 14 GPa 以下为正值，在 14 GPa 以上为负值。数据的误差小于图中数据点的大小。

Figure 2.10 The parameter $(d_{\max}(P)/d_{\max}(0))^3$, which is proportional to the reduced volume of the sample $V(P)/V(0)$, as a function of pressure. The insert part shows a plot of $(Y_{\text{obs}}-Y_{\text{cal}})$ vs P , where $Y = (d_{\max}(P)/d_{\max}(0))^3$. Blue circles stand the difference between experimental data and fitting curve $(Y_{\text{obs}}-Y_{\text{cal}})$, and the solid red line is the zero. The $(Y_{\text{obs}}-Y_{\text{cal}})$ values almost deviate above zero at pressures below 14 GPa and below the zero above 14 GPa, Error bars for experimental data are smaller than the symbol size.

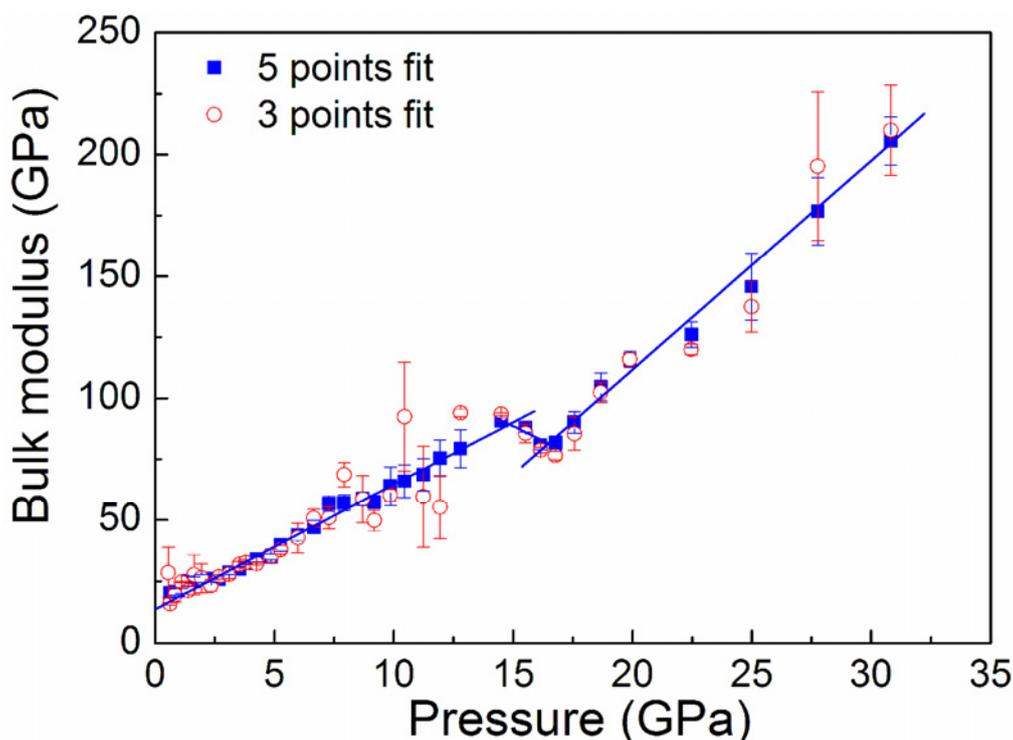


图 2.11 体模量随压力的变化关系。在 14GPa 附近出现了一个明显的不连续区域，预示了一个压力诱导的从低压非晶态到高压非晶态的非晶多形态转变。

Figure 2.11 Bulk modulus K vs. pressure. A distinct break of bulk modulus occurs at 14 GPa, and the slopes below and above 14 GPa are different within the experimental uncertainty indicating an amorphous to amorphous transition.

我们测量了 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃的低温电阻率和磁性质。图 2.12 (a) 显示了 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃在 0.1 T 加载磁场中零场冷却 (ZFC) 和场冷却 (FC) 热磁曲线。两条曲线在 5 K 到 300 K 的温度范围内完全重合，都呈现了随温度的降低，磁化强度单调增加。没有显示任何自旋玻璃或者铁磁信号。结合图 2.12 (a) 插图中样品在 5 K 的 M-H 曲线，也没有发现有磁滞现象，说明了样品在整个温度区间没有发生任何磁性转变，显示完全的顺磁特征。图 2.12 (b) 显示了磁化率 χ 的倒数和温度的关系，利用 Curie-Weiss 定律 $1/\chi = (T+\theta)/C$ 拟合 80 K 以上的数据，得到每个 Ce 原子的平均有效磁矩是 $(2.47 \pm 0.01) \mu_B$ ，略小于 Ce^{3+} 离子的磁矩值 $2.54 \mu_B$ 。顺磁温度 θ 是 -44 K。低温数据 (<30 K) 显示了另外一个顺磁行为 (见插图)，磁化率也显示出 Curie-Weiss 行为。同样对其拟合得到顺磁温度 θ 是 -1.7 K，每个 Ce 原子的平均有效磁矩是 $(2.06 \pm 0.01) \mu_B$ ，显示了一种类似于近藤屏蔽的反铁磁作用。图 2.13 显示了 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 金属玻璃样品在无磁场和加载了 4 T 的磁场下电阻随温度的变化关系。两条曲线几乎重

合，在数据的分辨范围内，没有发现电阻具有明显的磁效应。曲线的斜率即电阻温度系数是一个负值，显示出典型的金属玻璃的电阻温度特征^[307-309]。在 12 K 以下，电阻随温度的降低而急速的增加。约化的电阻 $\rho(T)/\rho(4\text{ K})$ 表现出一种对数温度关系，通过拟合公式 $\rho(T)/\rho(4\text{ K})=\alpha+\beta\ln T$ ，可以得到对数关系系数 $\beta=-3.36\times 10^{-3}$ 。这种现象也类似于在晶态铈合金中报道的近藤散射效应。

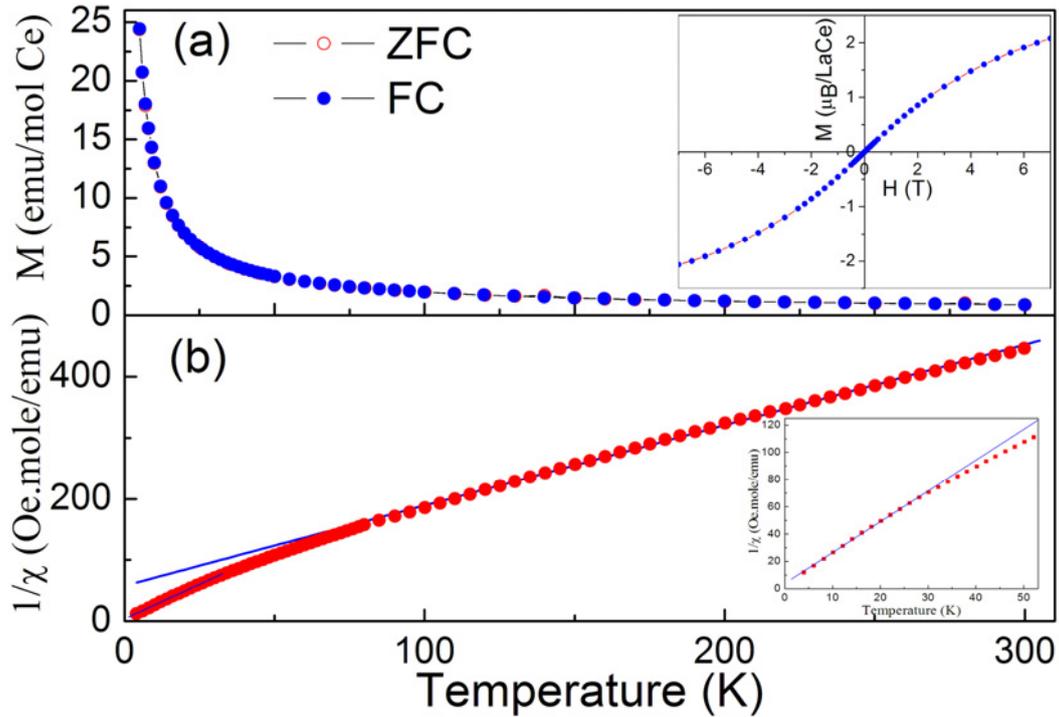


图 2.12 (a) $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃在 0.1 T 加载磁场中零场冷却 (ZFC) 和场冷却 (FC) 热磁曲线。两条曲线在 5 K 到 300 K 的范围内完全重合，都呈现了随温度的降低，磁化强度单调增加。插图中为样品在 5 K 的 M-H 曲线，没有显示磁滞现象。(b) 磁化率 χ 的倒数随温度的变化关系。在 80 K 以上和 30 K 以下 (见插图)，磁化率显示出 Curie-Weiss 行为。图中实线代表了对公式 $1/\chi = (T+\theta)/C$ 的线性拟合。

Figure 2.12 (a) Zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetization curves at a field of 0.1 T for $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ BMG alloy. The temperature dependences of ZFC and FC magnetization curves for the sample completely coincide from 5 to 300 K, and increase monotonically with decreasing temperature. The M-H hysteresis loop of the alloy at 5 K in the inset exhibits no magnetic hysteresis. (b) Inverse susceptibility dependence of temperature. At high temperature (above 80 K) and low temperature (below 30 K in the inset), the susceptibility χ follow a Curie-Weiss behavior evidently. The solid line represents the fit $1/\chi = (T+\theta)/C$ above 80 K.

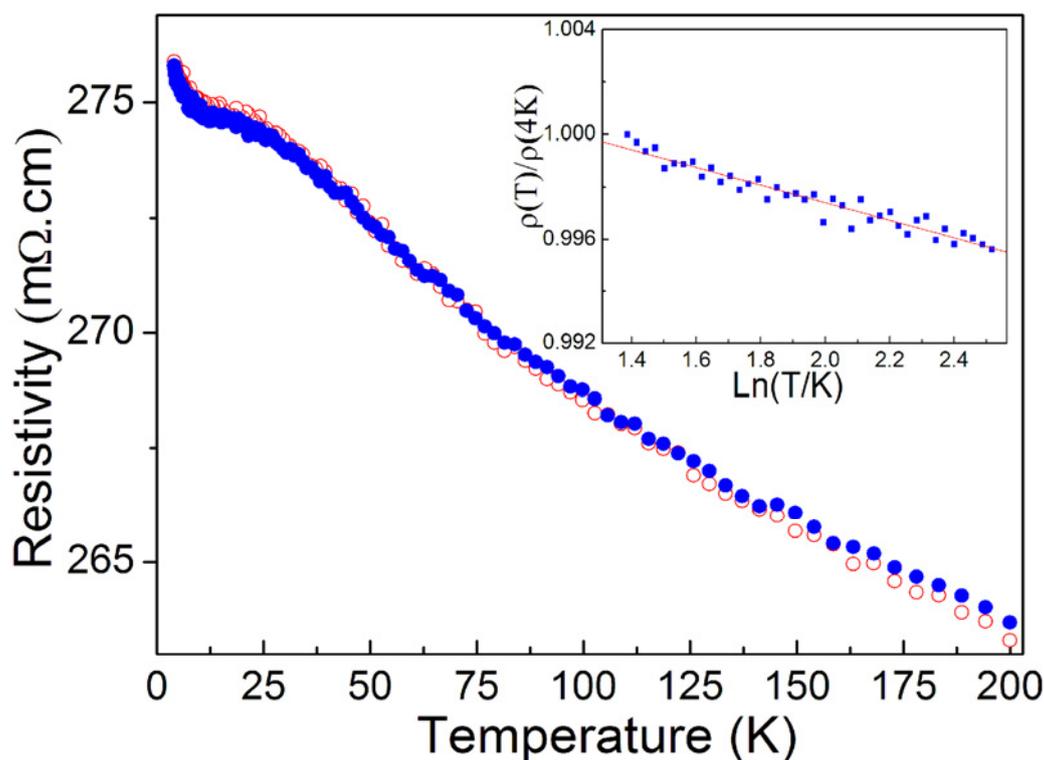


图 2.13 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 金属玻璃样品的在无磁场（蓝色实点）和加载了 4 T 磁场（红色空心点）下电阻随温度的变化关系。两条曲线几乎重合，在数据的分辨率范围内，没有发现明显的磁效应。曲线的斜率即电阻温度系数是一个负值。在 12 K 以下，约化的电阻 $\rho(T)/\rho(4\text{ K})$ 显示了一个对数温度关系，通过拟合公式 $\rho(T)/\rho(4\text{ K}) = \alpha + \beta \ln T$ ，可以得到对数关系系数 $\beta = -3.36 \times 10^{-3}$ （见插图）。

Figure 2.13 The resistivity as a function of temperature for $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ BMG alloys with applied magnetic fields $H=0$ (blue solid circle) and 4 T (red open circle). Two curves almost coincide and show no obvious magnetic dependence. The slope of curves, called temperature coefficient of resistivity, is negative. Below 12 K, the reduced resistivity $\rho(T)/\rho(4\text{ K})$ shows a logarithmic temperature dependence, $\rho(T)/\rho(4\text{ K}) = \alpha + \beta \ln T$, with a coefficient $\beta = -3.36 \times 10^{-3}$ in the inset.

金属玻璃的低温电阻随温度降低而异常增加的行为有多种不同的模型解释，具体的机制也还处于争论之中。主要有：材料中由稀磁原子引起的近藤(Kondo)散射效应；由于无序结构引起的隧道双能级(tunneling two-level)或者弱局域化效应以及电子—电子库仑相互作用。一些报道表明在磁性或者非磁性金属玻璃中，低温电阻部分电阻和温度的关系都能很好的用电子—电子库仑相互作用理论预测的一个 $T^{-1/2}$ 关系拟合^[310]。而在一些含 Ce 的晶态合金和化合物中，一种磁性的近藤效应常常用来解释低温下的对数电阻温度关系^[290, 291, 304]。但是这两种理论都

是与磁性相关^[311-314]。而在我们的试验中，在所采用技术的分辨能力范围内，没有发现明显的磁性效应。因此，我们认为在低温下，可能存在导带电子和隧道双能级系统的相互作用，导致了低温下电阻的急剧增加。在金属玻璃中，无序的结构产生了许多局域的能谷，对应着一些类似的局域原子结构。在实验的时间尺度内，这些“等效”态常常能对金属玻璃的热学和电学性质产生影响。原子或者原子团在这些局域等效能谷之间的改变，我们叫着“隧道双能级”，简称“双能级”。导带电子和双能级系统之间的相互作用，对电子产生散射作用，当温度降低时，这种散射作用呈现了和近藤效应一样的电阻温度对数关系^[315-318]。由于这种模型没有包含自旋，因而没有明显的磁效应。我们试验中得到的数据和文献中在其他金属玻璃体系中用这种理论拟合的数据比较一致^[316-320]。但是，究竟哪种相互作用真正引起了在 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 金属玻璃中的高压诱导非晶多形态转变还需要更直接的实验证据，需要进一步的研究。

由于当时这种非晶多形态现象从来没有在其它金属玻璃中被报道过，类比于晶态纯铈和铈合金中复杂的高压诱导多形态相变，我们相信这种非晶态到非晶态的非晶多形态转变很可能和 Ce 元素的特殊电子结构相关。

2.3.2 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 二元金属玻璃中的非晶多形态转变研究

多元的 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 金属玻璃成分复杂，其电子和原子结构也比较复杂而不利于透彻研究。我们判断在 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 金属玻璃中发现的非晶多形态转变的机理与 Ce 密切相关，为了深入研究这种非晶多形态现象产生的机理，我们设计了含有高浓度 Ce 元素的 CeAl 简单二元金属玻璃合金体系。因为 Al 能有效地保护稀土元素 Ce 不被氧化，表现了极好的抗氧化性能；同时，Al 的电子结构简单，有利于简化对非晶态合金中 Ce 的研究。简单的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 二元金属玻璃样品通过氩气保护电弧熔炼和氩气保护高速甩带法合成。 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 也是我们通过传统方法能合成的含 Ce 浓度最高的二元金属玻璃。样品通过实验室普通的 XRD 和 DSC 检测，确认其非晶结构后用于同步辐射技术实验。 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 的晶化温度大约为 439 K，因此在 300 K 的室温下比较稳定。

与我们的 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃工作几乎同步, 美国的 Howard Sheng 博士及其合作者通过原位高压 X 射线衍射技术, 也发现了在 $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ 金属玻璃中衍射峰峰位随压力的变化关系中出现了一个扭结, 展示了一个非晶多形态转变^[321]。由第一性原理计算预测这种转变的机制可能是类似于含铈晶态合金中诱导相变的 $4f$ 电子非局域化转变。但也有计算结果质疑金属玻璃中这种压力诱导非晶多形态转变^[322]。而在实验上, 也一直缺少直接的实验证据证明这种 $4f$ 电子机理。在本工作中, 我们设计了一个重要的实验来直接澄清这种转变现象及其机理。通过使用现有最好的等静压传压介质和实验过程中的精细操作 (如 2.2.3 实验部分所述), 以及密集的数据点采集, 我们确保了压力测量的准确性和整个实验过程的良好等静压条件。图 2.14 显示了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在不同的等静压力下的 XRD 图谱, 由于需要一定的压力才能将作为传压介质的液态氦封在 DAC 里面, 所以初始压力是 0.8 GPa。从 0.8 GPa 到 24.4 GPa 的压力范围内总共采集了 50 个图谱, 常压下的 XRD 图谱是样品在 DAC 外面获得的。由于压力的致密化效应, XRD 图谱中的第一尖锐衍射峰(FSDP)随着压力的增加都向高 Q 值方向移动。所有的衍射曲线都比较光滑而没有出现任何尖锐的晶体衍射峰, 说明整个实验过程中样品都保持了非晶玻璃态特征。在金属玻璃中, XRD 图谱中的第一尖锐衍射峰(FSDP)的峰位倒数 $2\pi/Q_1$ 和体积有一个简单的指数函数近似关系^[229, 236], 所以 $2\pi/Q_1$ 也常常被用来计算压力下体积的相对变化。在我们的工作中, 我们采用了玻璃物质在压力^[101, 285, 323]和温度^[236]下最常用的 $1/3$ 次幂函数来确定体积的变化, 即体积变化率的 $1/3$ 正比与 $2\pi/Q_1$ 的变化。

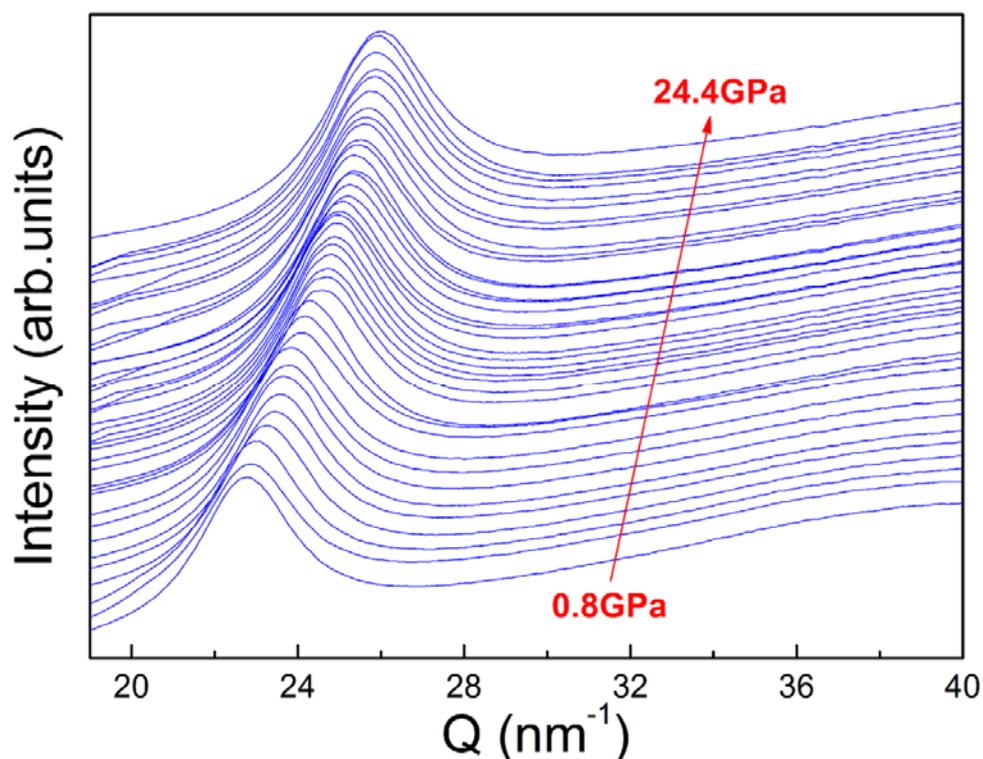


图 2.14 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃原位高压 XRD 图谱 (压力为 0.8-24.4 GPa)。由于压力的致密化作用, 第一尖锐衍射峰 (FSDP) 随着压力的增加而向高 Q 值方向移动。
Figure 2.14 *In-situ* high-pressure XRD patterns of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass from 0.8 to 24.4 GPa. The position of FSDP shifts to the higher Q values with increasing pressure as a result of densification.

图 2.15 显示了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的第一尖锐衍射峰的峰位倒数 $2\pi/Q_1$ 随压力的变化。从图中可以清晰地发现两种明显不同的态: 低密度非晶态 (low density amorphous, LDA) 和高密度非晶态 (high density amorphous, HDA) 被一个 1.5 GPa 到 5 GPa 的中间转变区分隔。两种非晶态在零压下的体积塌缩量大概为 8.6% (对应 $2\pi/Q_1$ 的变化约为 2.9%)。这个结果和 Howard Sheng 报道的结果类似^[321]。但是我们的数据结果明显显示了更小的压力误差和离散度, 这使得两种非晶态 (1.5 GPa 以下的完全低密度态和 5 GPa 以上的完全高密度态) 能清晰地被辨认。由于采用了较好的等静压条件, 排除了压力梯度的可能影响, 因此我们能够确认较宽的转变区可能是非晶态样品的本征特征, 而且和 Ce 的浓度有着强烈的关系, 如: 在 $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ 金属玻璃中非晶多形态转变压力为 2-13.5 GPa, 在 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中为 1.5-5 GPa, 在纯晶态金属 Ce 中多形态相转变压力为 0.9 GPa, 表明了转变压力范围大小与 Ce 含量有关。转变过渡区的存在可能是由于在金属玻璃中, 每一个 Ce 原子的局部环境不同, 故整个转变需要一个压力区间。

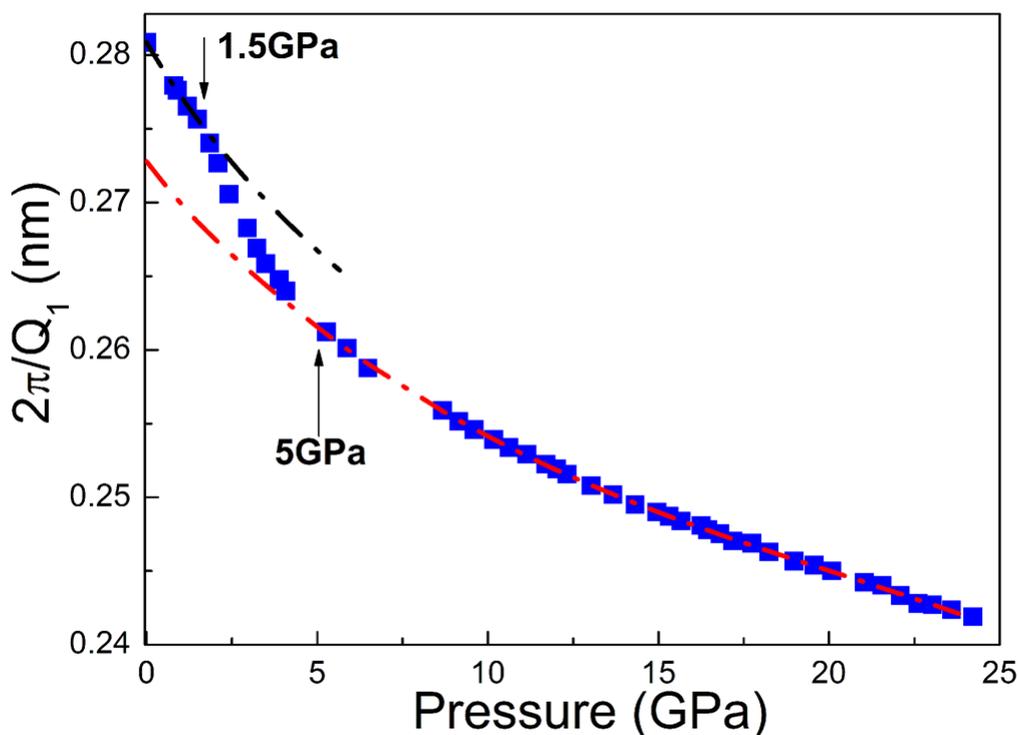


图 2.15 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃第一强峰峰位的倒数随压力的变化。从图中可以看到两种明显不同的态：低密度非晶态 (LDA, 黑色虚线) 和高密度非晶态 (HDA, 红色虚线) 以及一个 1.5 GPa 到 5 GPa 的转变区。由于实验中一直保持了极佳的等静压条件, 数据点的离散度很小, 压力的误差小于数据点的方块尺寸。

Figure 2.15 Inverse FSDP positions $2\pi/Q_1$ of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass as a function of pressure. Two distinct states, low density state (LDA, dashed black line) and high density state (HDA, dashed red line) along with a transition region from about 1.5 GPa to 5 GPa can be identified. The data are smooth owing to the hydrostatic pressure conditions, and the pressure uncertainty is smaller than the symbol size.

在纯铈和含铈的合金和化合物中, $4f$ 电子的非局域化转变导致了大量的晶体多形态相变^[302, 324-327]。在含 Ce 的金属玻璃中, 理论计算也提出了同样的机理, 然而一直缺少直接的实验证据。X 射线吸收谱技术常常用来探测高压下玻璃物质的局域原子和电子结构, 但是由于金刚石压砧中的金刚石对能量在 10 keV 以下的 X 射线有强烈的吸收, 而使得该技术能应用的能量范围和元素范围有限。我们通过了一个巧妙的“Be 垫片倾斜金刚石压砧侧面入射技术”(如 2.2.4 实验部分所述), 避免了金刚石对 X 射线的强烈吸收, 获得了高质量的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的原位高压 Ce- L_3 边 X 射线吸收谱, 如图 2.16 所示。在常压下, 样品显示的是纯 $4f^1$ 态, 代表了完全局域化的 $4f$ 电子, 这和设想的结果是一样的。在加压的过程中, 吸收谱的边后大约 10 eV 的地方出现了一个小峰, 代表了 $4f$ 电子的巡

游态的出现^[296, 297]。随着压力从 1.7 到 3.2 GPa 的增加, $4f^0$ 和 $4f^1$ 的峰强度比值也持续增加, 在 5 GPa 以上到达一个相对的平台区, 显示了和以前报道的晶态含 Ce 样品中的 γ - α 相变类似的特征^[297]。这也表明了, 在加压过程中, 一个持续而且连续的 $4f$ 电子非局域化过程, 这正好和图 2.15 中得到的在 1.5 GPa 到 5 GPa 体积塌缩结果是吻合的。而我们的结果也第一次提供了在 Ce 基金属玻璃中与压力诱导低密度非晶态到高密度非晶态转变相关联的 $4f$ 电子非局域化转变的直接实验证据。由于 $4f$ 电子的非局域化导致了 Ce 键长的缩短, 从而引起体积的塌缩。这种电子性质的非晶多形态转变现象和传统玻璃物质中由于压力诱导配位数变化而导致的结构变化的非晶多形态转变完全不同, 展示了一种独特的新型非晶多形态形成机理。

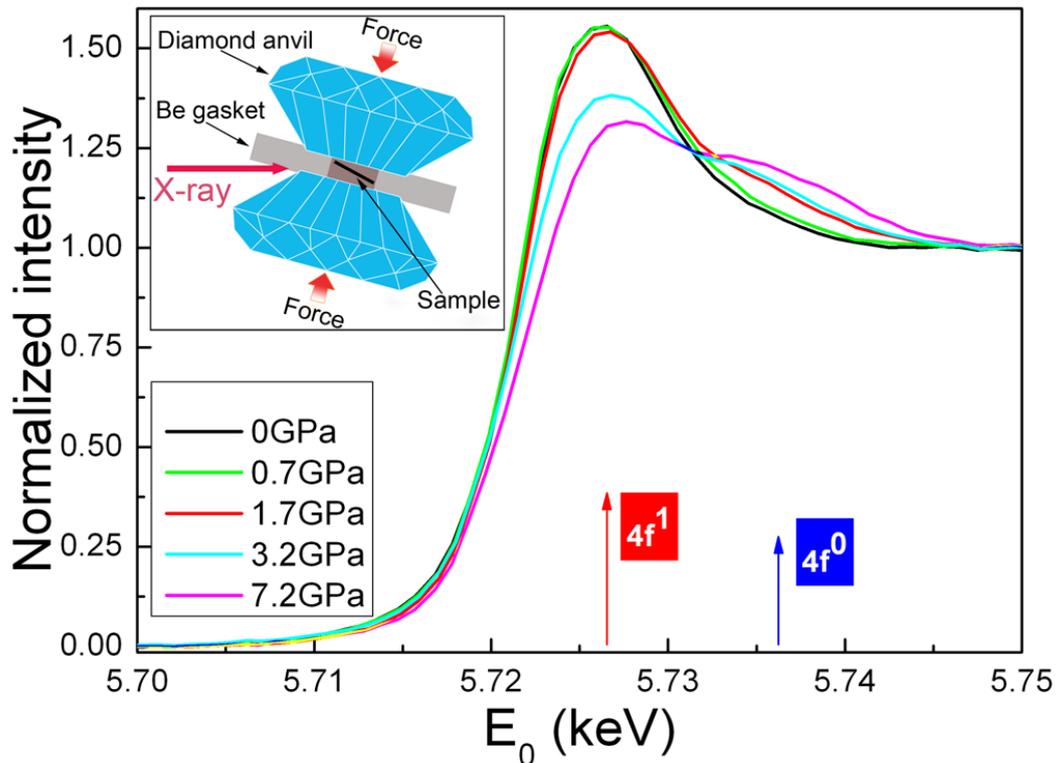


图 2.16 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的原位高压 Ce- L_3 边吸收谱。红色和蓝色的箭头分别指向 $4f^1$ 和 $4f^0$ 态。 $4f^0$ 的出现代表了 $4f$ 电子的非局域化, 这也正好对应了 XRD 反映的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的体积变化结果。插图显示了我们采用的原位高压吸收谱技术的光路几何关系和原理。

Figure 2.16 *In-situ* high-pressure Ce L_3 -edge XAS spectra of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass. The arrows point to the $4f^0$ and $4f^1$ components. The appearance of the $4f^0$ feature indicates the delocalization of $4f$ electron, and coincides with the volume collapse in XRD results. Inset shows a schematic of the *in-situ* high-pressure XAS experimental geometry.

2.3.3 Ce₇₅Al₂₅ 二元金属玻璃的散射结构因子中预峰的压缩行为

金属玻璃的结构比较复杂，其表征手段有限，而同步辐射 X 射线衍射获得的散射结构因子 $S(Q)$ 是目前最有效的基本表征手段之一，可以用来表征金属玻璃中局域无序结构在 X 射线探测区域内的平均信息。其中一个有趣的现象是，在一些金属玻璃体系的结构因子 $S(Q)$ 谱中，常见的主峰前面的低 Q 值区域可能出现较小的突起部分 (pre-peak, 预峰)，例如在 Al 基金属玻璃^[328-333]，Mg 基金属玻璃^[334, 335]，Zr 基金属玻璃^[336]，Ti 基金属玻璃^[337] 等体系中。一般认为在 $S(Q)$ 谱的低 Q 值区域出现的预峰可能表明金属玻璃材料中存在中程尺度的有序结构信息，主要有由于原子间较强化学键而形成化学短程序理论^[338]和原子堆积二十面体团簇理论^[339]两种观点，但是具体的解释目前尚无定论。预峰随温度的变化行为已经有不少研究^[330, 332, 340]，但是据我们所知预峰随压力变化的行为到目前为止还没有被报道过。

在 Ce₇₅Al₂₅ 二元金属玻璃的 X 射线衍射实验中，其衍射图谱在第一最强衍射峰前显示有一个明显的预峰，如图 2.17 所示。同时对比仅有空气产生的背景散射图谱，没有发现相应位置有任何峰的存在，这说明预峰确实来自样品本身。利用原位高压 X 射线衍射技术，在每一个压力点，通过移动金刚石压砧，让 X 射线分别穿过有样品的地方和只有传压介质液氮的地方，把这样两个衍射谱相减，就能得到较好地扣除了背景散射的原位高压 X 射线谱，然后利用 PDFgetX 软件进一步校正各种散射、吸收和荧光等因素的影响，就得到了不同压力下样品的散射结构因子 $S(Q)$ (如图 2.18 所示)。图中位于 Q 值为 $2-3 \text{ \AA}^{-1}$ 的主峰以及 $3.5-5 \text{ \AA}^{-1}$ 的第二峰由于压力的致密效应，都随着压力的升高而向高 Q 值方向移动。第二峰的两个子峰在加压的过程中分离得越来越明显，这是由于前面讨论的 $4f$ 电子非局域化引起的 Ce 原子半径塌缩造成的^[321]。在所有的 $S(Q)$ 谱线中，在主峰前的 Q 值为 1.5 \AA^{-1} 处附近都出现了一个较小的预峰，但是有趣的是，随着压力的增加 (从 1.2 GPa 到 24.4 GPa)，主峰峰位向高 Q 值方向相对移动了约 14.3%，而预峰仅仅移动了 $(2.6 \pm 0.7)\%$ (从 $\sim 1.50 \text{ \AA}^{-1}$ 到 $\sim 1.54 \text{ \AA}^{-1}$ 区间内)，预峰表现出似乎“难以压缩”。这一现象的具体机理需要结合其原子结构模拟做进一步的研究。而对预峰这种奇异的压缩行为的研究可能加深我们对与金属玻璃中的“预峰”关联的玻璃结构的认识。

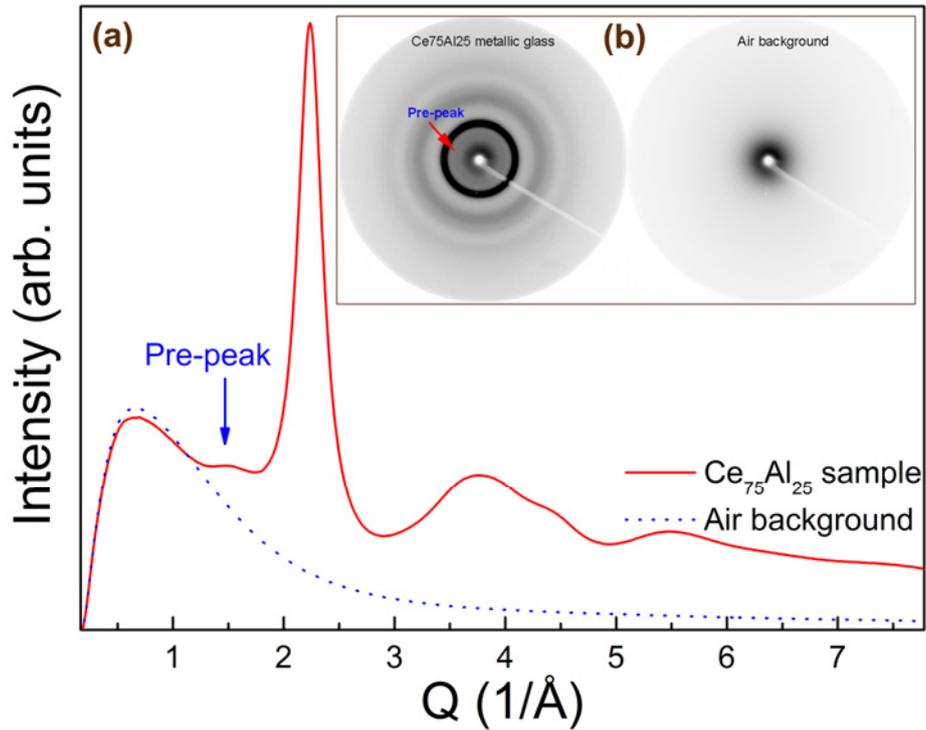


图 2.17 常温常压下 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ MG 和空气背景的 XRD 一维积分谱(a)和二维图(b)。
Figure 2.17 The XRD patterns (a) and images (b) of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ MG and the air background at ambient conditions.

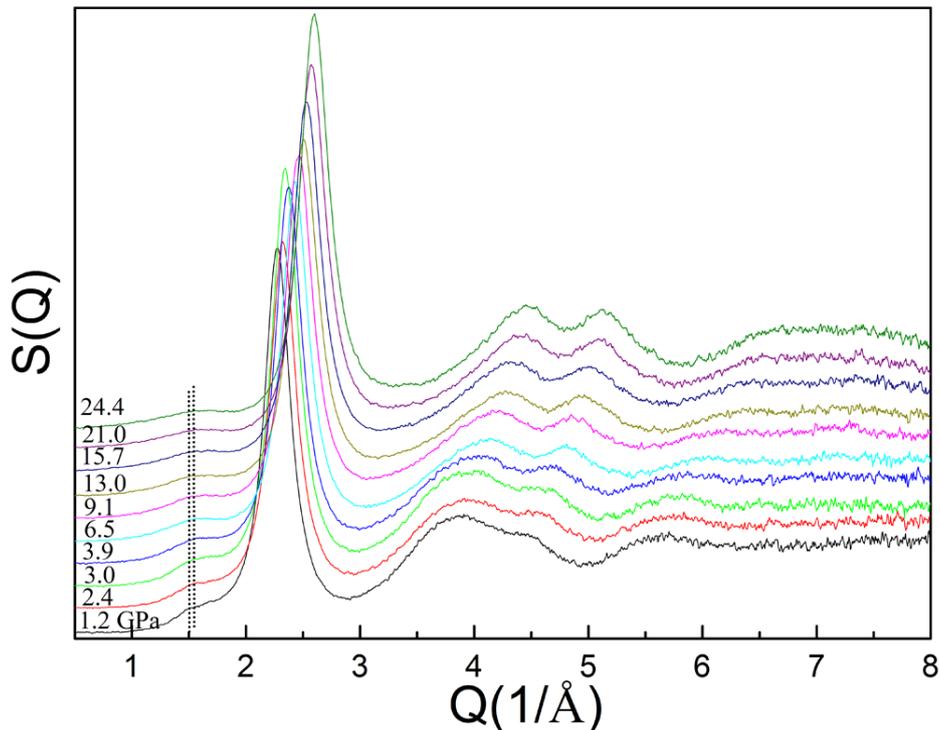


图 2.18 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的散射结构因子 $S(Q)$ 随压力的变化。图中谱线上的数字代表压力值，主峰前的两条虚线显示了预峰峰位在整个压力区间内移动的范围。
Figure 2.18 The structure factor $S(Q)$ of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass as a function of pressure. The numbers on each pattern denote the pressures. Dot lines show the range of pre-peak positions shifting under pressures.

2.4 本章小结

(1) 利用基于第三代同步辐射光源的原位高压 X 射线衍射技术, 我们在 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃中发现了其体模量在压力大约为 14 GPa 时的突然发生不连续变化, 首次在大块金属玻璃中揭示了一个非晶态到非晶态的非晶多形态转变现象。这种转变类似于在晶态含 Ce 材料中的压力诱导多形态相变。因此, 我们进一步测量了 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃的低温磁学和电学性质, 没有发现任何磁性转变, 但是在低温下 (12 K 以下) 发现了一个电阻率随温度降低而急剧增加的现象, 类似于晶态含 Ce 材料中的近藤(Kondo)散射效应。但是通过加载磁场, 在测量技术的分辨范围内, 没有发现这种电阻异常增加现象与磁相关, 这又和近藤散射效应的磁敏感特性不符合。由于 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃成分复杂, 各种元素都有可能影响样品的电子结构, 所以其多形态转变的机制不容易研究清楚。

(2) 为了进一步探索含 Ce 金属玻璃中非晶多形态转变现象的机理, 以含有高浓度 Ce 元素的简单二元 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃为样品, 利用先进的原位高压同步辐射 X 射线衍射技术, 在采用液氦做为传压介质的极佳等静压条件下, 我们确认了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在 1.5 GPa 开始发生的一个低密度非晶态到高密度非晶态的非晶多形态转变。进一步, 通过原位高压倾斜全景 DAC 透射 Ce- L_3 边 X 射线吸收谱技术, 我们观察到了在 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中和这种体积塌缩关联的 4f 电子在 1.5 到 5 GPa 之间的一个连续非局域化转变过程, 从而第一次直接从实验上证明了含 Ce 金属玻璃中非晶多形态现象的 4f 电子非局域化转变机理。这种转变的起始压力和 Ce 的含量相关, 而且这种电子性质的非晶多形态转变和发生在传统玻璃物质中在压力下由于配位数增加而导致的结构重排调整的非晶多形态转变完全不同, 展示了一种独特的新型非晶多形态现象产生机理, 有望进一步推进人们在更多的无序体系中开展非晶多形态现象的研究。此外, 我们也第一次研究了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的结构因子中的预峰随压力的变化行为, 发现了其奇特的难压缩性特征。这可能促进我们对金属玻璃中和预峰相关的玻璃结构的认识。

3 低密度和高密度非晶态金属玻璃的性质

3.1 引言

在前一章中我们利用原位高压同步辐射 X 射线技术在 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃中发现了一个压力诱导非晶态到非晶态转变，进一步在简单二元 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中确认了一个压力诱导的从低密度非晶态到高密度非晶态的非晶多形态转变，并且从实验上，第一次证明了 $4f$ 电子在高压下的非局域化引起的体积塌缩是引发 Ce 基金属玻璃中的非晶多形态转变的起因。

材料的相变往往伴随着材料性质的较大改变，如机械性质、热学性质、磁学性质以及光学性质等，也常常用来制造性质可调的工程应用材料和器件，如形状记忆合金、相变可擦写存储材料、热磁开关等。因此材料的相变也一直是材料科学研究的一个重要领域。对于新发现的具有从低密度非晶态到高密度非晶态的非晶多形态转变的金属玻璃，到目前为止，人们对它们的性质了解甚少。2007 年曾有报道 $\text{La}_{68}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_2$ 和 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}$ 大块金属玻璃的高压电阻和差热曲线，分别在 1.4 GPa 和 1.1 GPa 发现了电阻的一个陡峭改变^[341]。作者认为这些电阻的突变是这两种大块金属玻璃材料中的非晶多形态转变所引起，是来自高密度非晶态和低密度非晶态金属玻璃之间性质的差异。但是，我们和其他课题组的理论和实验研究表明，迄今发现的金属玻璃非晶多形态转变都是和 $4f$ 电子的非局域化转变有关^[321, 322, 342]。目前没有直接实验证据表明不含 $4f$ 电子的 $\text{La}_{68}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_2$ 大块金属玻璃也存在非晶多形态转变。同时，通过原位高压同步辐射 X 射线衍射研究，Sheng 等人报道了二元 La 基金属玻璃 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 在加压到 40 GPa 的过程中也没有观察到任何高压诱导多形态转变的特征^[343]。在这一章中，我们主要研究具有非晶多形态的 Ce 基金属玻璃的低密度态和高密度态的物理性质及其差异，澄清其中存在的问题，加深我们对金属玻璃非晶多形态现象的认识。

3.2 实验

3.2.1 样品的制备和表征

和在第二章中描述的制备方法基本一致,我们利用高纯氩气(Ar)保护的电弧熔炼法熔炼母合金锭。然后通过高纯氩气(Ar)保护的熔体甩带法制备了 Ce_xAl_{1-x} ($x=60,65,75$)、 $La_{75}Al_{25}$ 二元金属玻璃及 $Ce_{75}Al_{23}Si_2$ 三元金属玻璃条带样品。条带样品的厚度约为 15-30 μm , 宽约为 1-2 mm。所有样品经过 XRD 和 DSC 测试确认是完全非晶态结构。高分辨同步辐射 X 射线衍射是在德国汉堡的 HASYLAB 同步辐射光源的 BW5 光束站上开展的, X 射线波长 $\lambda=0.12398 \text{ \AA}$ 。探测器使用的是 Mar345 image plate。

3.2.2 原位高压高温同步辐射X射线衍射

原位高压高温同步辐射 X 射线衍射实验是在德国汉堡 HASYLAB 同步辐射光源 MAX80 光束站的多压砧加压装置上开展的。整个装置的配置和原理如图 3.1(a) 所示。同步辐射白色光(连续波长) X 射线穿过多压砧压力装置中的样品产生能量分辨的衍射, 固体锗点探测器(分辨率: 135 eV@6.3 keV, 450 eV@122 keV) 在 $2\theta = 4.514^\circ$ 的固定角度上接收衍射信号。在多压砧中心的立方体的样品腔如图 3.1 (b) 所示, 中心部分为立方氮化硼(BN)的圆柱体腔, 内径为 1 mm, 腔体上部分装样品(长约 1 mm), 下部分装 NaCl 晶体粉末作为内压标, 利用衍射得到 NaCl 的晶格参数, 然后通过 Decker 状态方程计算得到样品腔内的压力^[344]。立方体的样品腔体放置在六个碳化钨压砧中间, 由 250 吨的静水压力装置推动产生等静压。两根导线分别穿过两个压砧给石墨片提供电流而产生高温。温度通过热电偶测量, 稳定性为 $\pm 1 \text{ K}$ 。每次先在恒温条件下加压到预定压力值, 然后再用 15 K/min 的速度连续加热, 每 20 秒收集一套 XRD 衍射谱以监视样品的晶化情况。因此, 在高压下初始晶化温度 T_x 的测量误差约为 5 K。

3.2.3 原位高压低温电阻测量

原位高压低温电阻测量是通过在 DAC 内手工制作的四极法电路^[344-346]和集成微电路^[347]两种方法来测量。后者是通过吉林大学超硬材料国家实验室的成熟工艺在金刚石压砧顶部沉积电路^[347]，在这里不详细描述。这里重点介绍我们手工在 DAC 内部安装四极电路的方法。整个 DAC 放在液氮低温容器(cryostat)里冷却到低温。在制作电路的过程中，我们首先把 T301 垫片在 DAC 中预压到 20 GPa，然后用钻头去除压痕的底部，填入立方氮化硼粉和高分子胶形成的混合物，再次

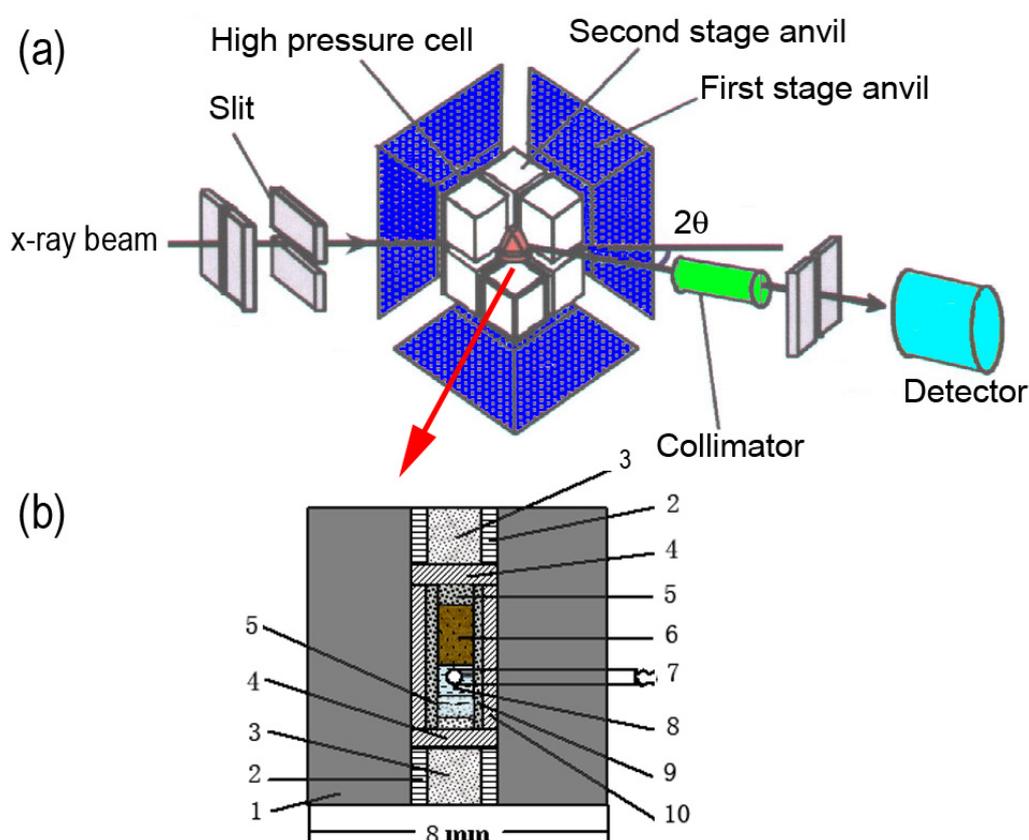


图 3.1 原位高压高温同步辐射能量分辨 X 射线衍射实验装置和原理示意图。(a) 多压砧加压装置在同步辐射束线站上的设置。(b) 样品的装配示意图。(1) 硼-高分子混合物立方体，(2) 铜环，(3) 叶腊石垫片，(4) 石墨垫片，(5) 氮化硼垫片，(6) 样品，(7) 热电偶，(8) NaCl 晶体，(9) 氮化硼腔体，(10) 石墨加热器。
Figure 3.1 Schematic illustration of *in-situ* high-pressure and high-temperature synchrotron energy-dispersive x-ray diffraction. (a) The multi-anvil apparatus setup at synchrotron x-ray beamline. (b) Schematic map of the sample assembly. (1) Boron-epoxy cube. (2) Copper ring. (3) Pyrophyllite disk. (4) Graphite disk. (5) BN disk. (6) Sample. (7) Thermocouple. (8) NaCl. (9) BN container. (10) Graphite heater.

加压到 20 GPa，这样的一层立方氮化硼粉和高分子胶形成的混合物就能使样品、电极和 T301 垫片绝缘，同时它也能充当为样品提供一个准等静压环境的传压介质。通过微聚焦激光切割 4 μm 厚的铂箔来制作四个契形的电极。金刚石压砧的顶部砧面直径为 400 μm 。样品被切割为大约 380 μm \times 100 μm \times 25 μm 的小片，放在金刚石压砧的顶部，然后和电极一起压入立方氮化硼粉和高分子胶形成的混合物层中（如图 3.2 所示）。在我们测量的压力范围内，最大压力梯度小于 1 GPa。压力通过放置在样品旁边的红宝石的荧光峰来标定。由于低温容器有一个透明的窗口，所以整个加压和冷却过程都可以原位地测定样品的压力。通过在显微镜中利用反射光观察，整个实验过程都没有发现电极之间或者和 T301 垫圈发生接触。电流电压表采用的是 KEITHLEY-2400 高精度数字源表，电源恒流精度 ± 10 pA，电压测量精度 ± 1 μV 。

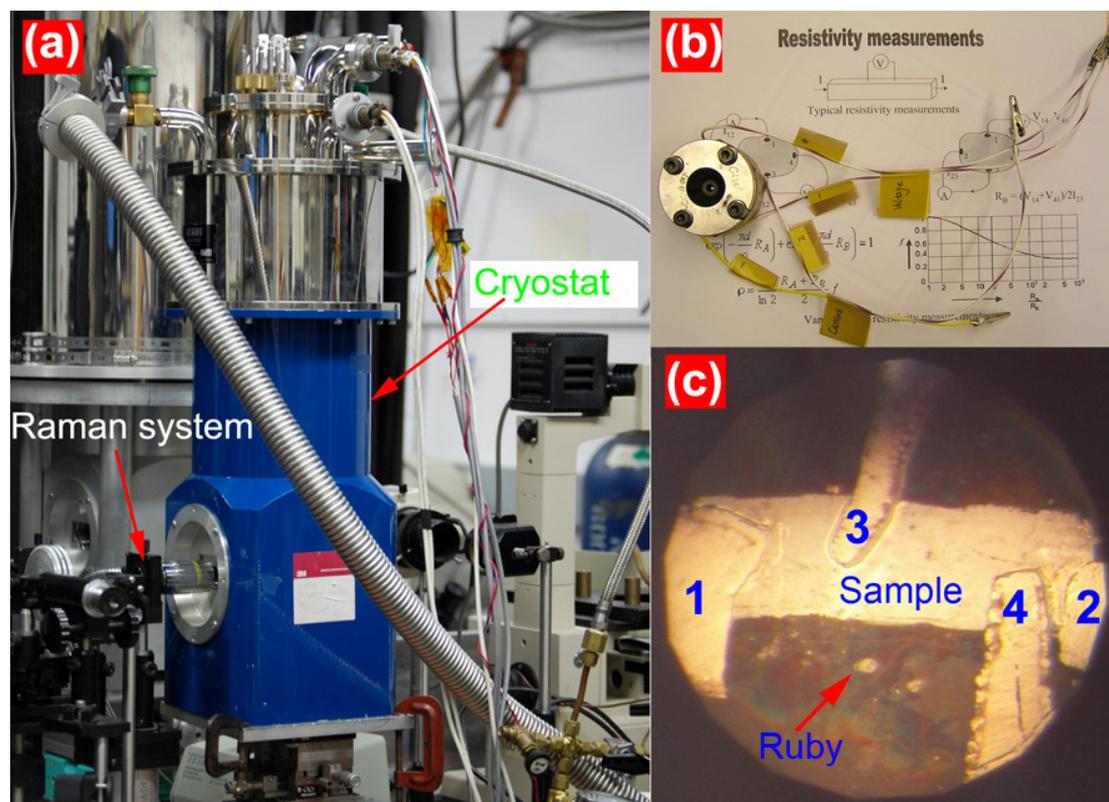


图 3.2 原位高压低温电阻测量手工电路实验装置照片。(a) 装配好的低温保持器和在线拉曼测压系统，(b) 装配好四极电路的 DAC，(c) DAC 内部装好的四极电路和样品显微照片。1,2,3,4 代表了四个电极。

Figure 3.2 Photos of *in-situ* high-pressure and low-temperature resistance measurement system. (a) Photograph of cryostat with online raman system for pressure measurement. (b) Photograph of DAC with manual four-probe circuit. (c) Microphotograph of the manual four-probe circuit with sample in DAC. Four electrodes are marked by 1,2,3,4.

3.2.4 同步辐射共振非弹性X射线散射

Ce 的 $2p3d$ 共振非弹性 X 射线散射谱 ($2p3d$ -RIXS) 测量了 Ce 的 L_3 边附近的一个 $2p-5d$ 共振激发之后伴随的 $3d-2p$ 的回跃迁过程。通过调节入射能量, 能够直接观察到在 XAS 中观察不到的 $4f$ 电子和导带电子之间的近藤杂化相互作用的光谱特征峰 (f^2 电子态) [296, 297, 348, 349]。Ce 的 $2p3d$ -RIXS 是在美国第三代同步辐射光源 APS 的 HPCAT-ID-D 光束线上开展的。X 射线光斑大小为 $20\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ 。能量分析器采用的是 Si(400) 弯曲单晶体。样品表面和入射 X 射线及能量分析器分别成 45° 度角。样品、能量分析器和探测器三者位于同一个罗兰圆 (Rowland) 上。能量分析器的能量扫描步长为 $0.25\ \text{eV}$, 每一步的积分时间是 $10\ \text{s}$ 。

3.2.5 原位高压同步辐射X射线衍射

Si 掺杂样品 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃的原位高压同步辐射 X 射线衍射是采用 Mao 型对顶金刚石压砧 (DAC) 技术产生高压, 在中国新建的第三代同步辐射光源——上海同步辐射光源 (SSRF) 的 15U 微聚焦硬 X 射线光束站上开展的。金刚石压砧的顶部砧面直径为 $300\ \mu\text{m}$, 先将 T301 合金垫片预压到 $25\ \text{GPa}$, 然后在压痕中心打了一个直径约 $150\ \mu\text{m}$ 的孔作为样品腔。 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃样品被切割成大约 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ 的小块装在样品腔小孔中心, 采用硅油作为传压介质 [350]。由于上海同步辐射光源的 15U 以前还从未开展过高压实验, 没有配套的拉曼红宝石测压系统, 所以我们采用了金粉作为内压标。压力的标定根据金的衍射得到其晶格参数, 再由金的状态方程计算得到 [351]。单色 X 射线波长为 $0.6884\ \text{\AA}$, 聚焦光斑大小为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 。探测器采用的是 Mar165 CCD, 每个压力点曝光 $5\ \text{s}$ 。获得的二维衍射图经过 FIT2D 软件 [352] 处理转换成一维衍射谱。

3.2.6 常压低温电阻和磁学测量

常压低温电阻、磁学测量是利用物理性质测试系统 (Physical Properties Measurement System, PPMS, Quantum Design, USA) 完成。电阻、磁阻测量中, 测量电流为 $10\ \text{mA}$, 频率为 $11\ \text{Hz}$, 温度范围为 $2-300\ \text{K}$ 。电阻测量是利用传统的四电极法在无磁场和外加磁场作用下进行了多次测量以确保数据的可靠性。最大加载磁场为 $6\ \text{T}$ 。磁学性质也在同样的系统上测试, 温度范围为 $4.2-300\ \text{K}$ 。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 热稳定性

金属玻璃作为一种热力学概念上的亚稳态材料,在加热的过程中很容易通过形核生长机制而发生晶化。晶化往往会引起金属玻璃材料性质的较大改变,甚至导致材料失效。因此,金属玻璃抗晶化的能力——热稳定性对于金属玻璃材料的应用具有重要意义^[353]。利用原位高压高温同步辐射能量分辨 X 射线衍射技术,我们研究了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃从 0.1 到 4.2 GPa 的晶化行为,这个压力范围也正好涵盖了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃从低密度非晶态到高密度非晶态的转变压力。图 3.3 显示了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在 1.1 GPa (a)、3.0 GPa (b) 和不同温度下的原位高压高温同步辐射能量分辨 X 射线衍射谱。在较低温度下,出现在 29.4 keV (1.1 GPa) 和 30.3 keV (3.0 GPa) 附近较光滑(上面没有尖锐晶体衍射峰)的弥散“馒头峰”表明了样品还处于完全的非晶态。用蓝色圆点和黑色五角星标记的峰分别来自作为样品腔体材料的 BN 的衍射峰和 Ce 的荧光峰。在图 3.3 (a) 和 (b) 中,两个尖锐的布拉格衍射峰分别在 423 K 和 438 K 出现在非晶“馒头峰”的左侧,这表明样品开始晶化,我们将这个温度设定为初始晶化温度 T_x 。在所研究的 0.1 到 4.2 GPa 压力范围内, $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃都晶化成同样的密堆六方的 Ce_3Al 相(空间群: $\text{P6}_3/\text{mmc}$),这个相也是 Ce_3Al 在常温常压下的稳定晶体相^[354]。为了比较,我们也研究了不含 4f 电子的 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在 0.1 到 4.2 GPa 压力范围内的晶化行为。图 3.4 列举了在 0.3 GPa 压力下 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在不同温度下的原位高压高温同步辐射能量分辨 X 射线衍射谱。 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在整个研究压力范围内也晶化成它的常压稳定相——原始立方 La_3Al 相(空间群: $\text{Pm}3\text{m}$)。图 3.5 显示了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 和 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的晶化温度 T_x 和压力的关系。可以发现压力对两个样品的晶化温度影响明显,但是它们却表现出完全不一样的压力效应。在大约 1.5 GPa 以下, $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的晶化温度 T_x 随着压力的增加而降低;但是到了 1.5 GPa 以上直至 4.2 GPa,晶化温度随着压力的增加突然急剧增加。在 1.5 GPa 呈现了一个拐点,而这个压力和上一章中利用原位高压 XRD 发现的从低密度非晶态到高密度非晶态的非晶多形态转变压力一致,这表明了高密度的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$

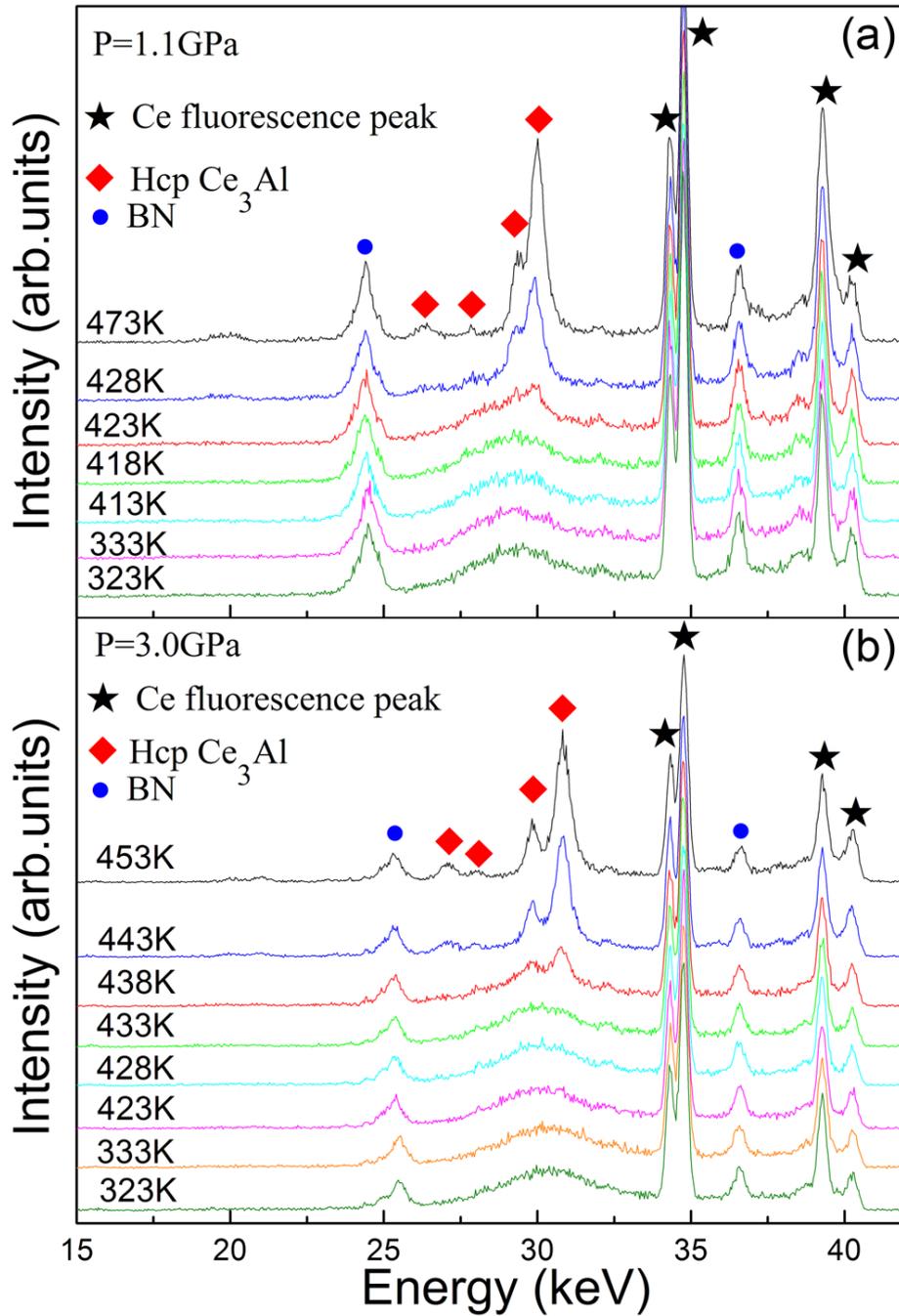


图 3.3 例举的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在 1.1 GPa (a) 和 3.0 GPa (b) 不同温度下的原位高压高温同步辐射能量分辨 X 射线衍射谱。在整个压力范围内非晶样品都晶化成同一种相，在图中标记为 hcp Ce_3Al 。作为样品腔材料的氮化硼产生的衍射峰被标记为 BN，四个 Ce 的荧光峰也分别被标记了出来。

Figure 3.3 Exemplified *in-situ* HPHT-EDXRD patterns recorded at various temperatures for $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass under 1.1 GPa (a) and 3.0 GPa (b). The crystallization phases for each sample are identical during the whole pressure range used and their diffraction peaks are marked by hcp Ce_3Al . Some other diffraction peaks for boron nitride originating from the sample holder are marked by BN, four fluorescence peaks from Ce are also marked.

金属玻璃和低密度的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的热力学性质（晶化机制）不同。而 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的晶化温度 T_x 和压力表现了一种单调的线性递增的关系。在 0.1 到 4.2 GPa 的压力范围内，通过线性拟合得到其斜率约为 3.7 K/GPa。 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的压力-晶化温度关系中没有表现出明显突变特征，这也是和利用原位高压同步辐射 XRD 技术在 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中发现的光滑的压力体积关系得到的结论是一致的^[343]。

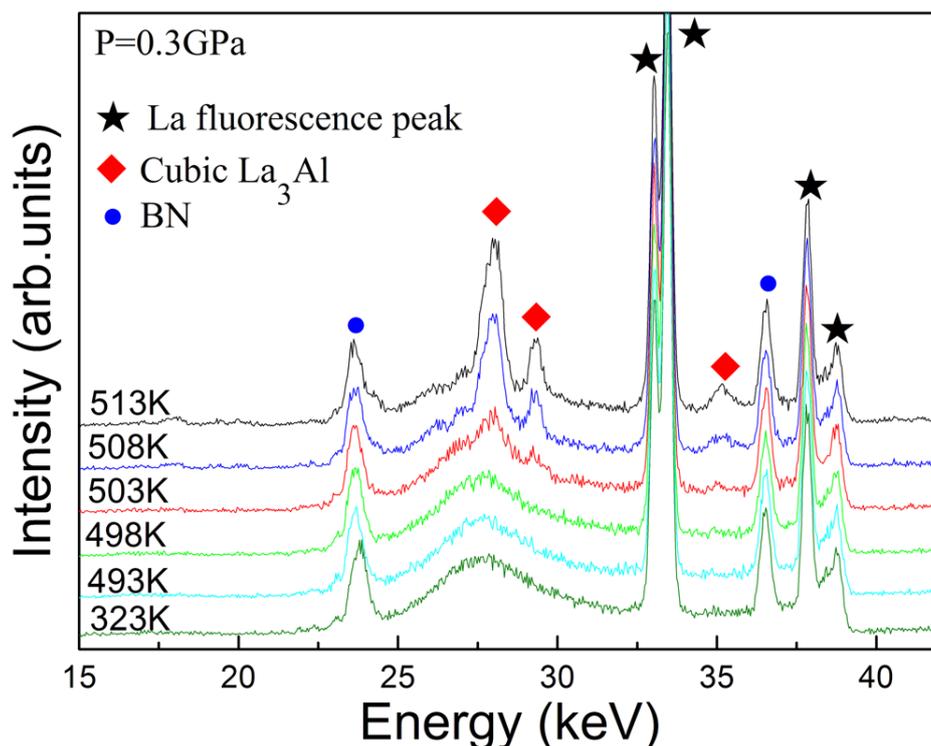


图 3.4 例举的 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在 0.3 GPa 不同温度下的原位高压高温同步辐射能量分辨 X 射线衍射谱。 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在整个压力范围内都晶化成同一种相，在图中标记为 cubic La_3Al 。作为样品腔的氮化硼产生的衍射峰被标记为 BN，四个 La 的荧光峰也分别被标记了出来。

Figure 3.4 Exemplified *in-situ* HPHT-EDXRD patterns recorded at various temperatures for $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass under 0.3 GPa. The crystallization phases for each sample are identical during the whole pressure range used and their diffraction peaks are marked by cubic La_3Al . Some other diffraction peaks for boron nitride originating from the sample holder are marked by BN, four fluorescence peaks from La are also marked.

压力下金属玻璃的晶化过程通常是由晶化相形核过程中形成临界晶核所需的能量 ΔG^* 和原子迁移的活化能垒 Q_n 共同控制。晶化相形核的速率可以表示为 [355].

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^* + Q_n}{kT}\right) \quad (3.1)$$

其中, I_0 是一个常数, k 是波尔兹曼常数, T 是温度。

晶化相形核过程中形成临界晶核所需的能量 ΔG^* 取决于晶化相和非晶基体之间的能量差异, 包括两者自由能的改变 ΔG (往往小于零), 界面表面能 σ 的变化, 由于体积变化 ΔV 而导致压力 P 所需做的功 ΔVP , 由于非晶基体和晶体相体积变化导致的弹性能 E 等, 有如下简单关系式 [355].

$$\Delta G^* \propto \frac{\sigma^3}{(\Delta G + \Delta VP + E)^2} \quad (3.2)$$

如果忽略压力对 ΔG , σ 和 E 的影响, 可以发现压力对形核能的影响主要取决于 ΔVP 。由于从非晶态到晶态的转变往往导致体积的缩小 [356], 所以增大压力 P 有利于 ΔG^* 的减小, 从而促进晶化的发生而使 T_x 降低; 另一方面, 压力往往导致材料致密化, 使原子迁移变得困难, 所以增大压力会导致原子迁徙的活化能垒 Q_n 升高而使得晶化变得困难, T_x 升高。压力对晶化的影响就取决于这两方面主要效应的竞争 [355]。在图 3.5 中, 1.5 GPa 以下的低密度非晶态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的晶化温度随压力的变化表现出负的斜率 dT_x/dP , 这可能由于压力促使 ΔG^* 的减少占据了主导地位。这个斜率关系和 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在这个压力范围的正斜率 dT_x/dP 行为完全不同, 说明这个负的斜率可能是和低密度非晶态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中具有特殊的局域态的 $4f$ 电子结构有关, 但是其具体的细节不是很清楚, 需要进一步研究。而在 1.5 GPa 以上, $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 和 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃都表现出正的斜率 dT_x/dP , 其中 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃具有很大的斜率值 (约 33 K/GPa), 这个值明显大于已报道的其他金属玻璃 [355, 357, 358]。在 0-4 GPa 压力范围内, 它们的斜率值通常在 0-30 K/GPa 之间。因为在 1.5 GPa 发生的从低密度非晶态到高密度非晶态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的非晶多形态转变伴随着 $4f$ 电子从局域态到非局域态的转变, 这使得在 1.5 GPa 以上 La 和 Ce 的电子结构特征变得较相似, 因此不难想象它们在这个压力区间具有相似的晶化行为。同时, 由于 $4f$ 电子的非局域化转

变也伴随着在 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中体积的急剧塌缩（密度升高），可能因此造成了高密度非晶态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃有非常大的 dT_x/dP 值（33 K/GPa）。

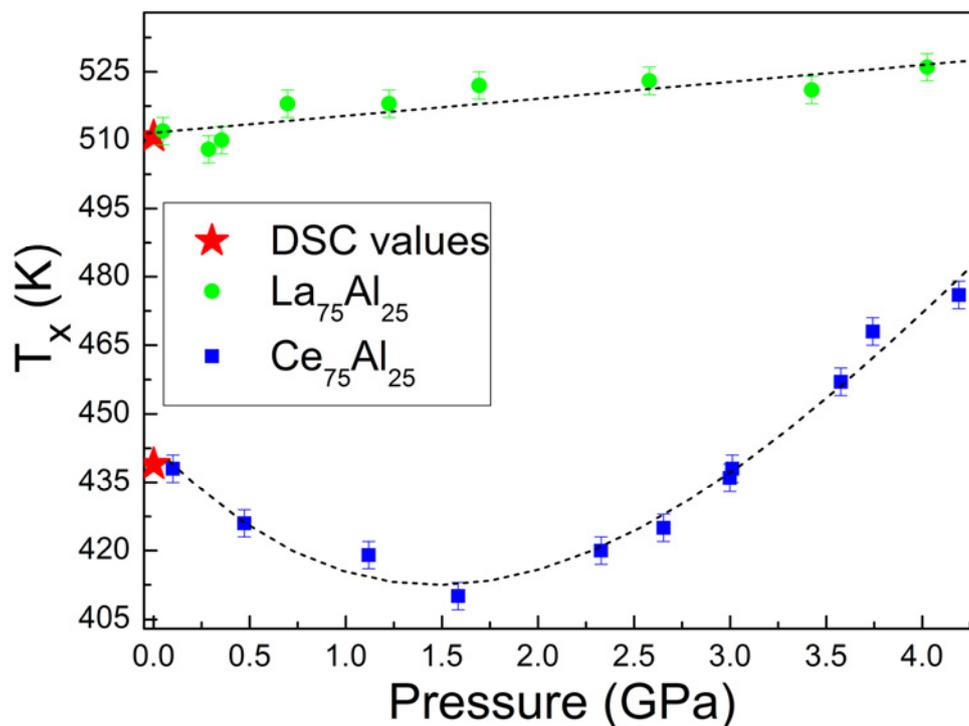


图 3.5 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 和 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的晶化温度 T_x 和压力的关系。常压下的晶化温度是通过 DSC 测定的，在图中用红色的五角星标记。

Figure 3.5 Onset crystallization temperatures T_x of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ and $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ MGs as a function of pressure. The data at ambient pressure were estimated from the DSC measurements and marked by red solid stars.

3.3.2 输运性能

3.3.2.1 低密度非晶态金属玻璃的电子输运和磁学性能

由于 $4f$ 电子的特殊性质，许多的含 Ce 的晶态合金或化合物是一种强关联体系，表现出丰富的低温电子输运和磁学行为，如：变化价行为^[304]、重费米子行为^[290, 359, 360]、非费米液行为^[361, 362]和顺磁态的超导行为^[363]等，这吸引人们对其电子输运和磁学行为进行了大量的研究，同时也加深了我们对其内部电子结构的认识^[290, 304, 359, 364]。材料的电子结构也往往容易受原子空间结构影响，因此电阻常常被用来作为结构相变的一种方便的辅助表征手段^[365, 366]。我们在第二章中研究了 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃的电阻和磁学性质，试图揭示其内部电子结构特征，寻找可能的非晶多形态转变机理。但是多元体系较复杂，不利于深入

研究。而在这一章中，我们进一步以简单的二元 $\text{Ce}_{75-x}\text{Al}_{25+x}$ ($x=0, 10, 15$) 金属玻璃体系为研究对象（样品的非晶态结构都通过德国汉堡的 HASYLAB 同步辐射光源的高分辨同步辐射 XRD 进行了确认），通过改变成分、温度、磁场等条件，来研究 Ce 基金属玻璃内部的电子相互作用特征。

图 3.6 (a) 显示了 $\text{Ce}_{75-x}\text{Al}_{25+x}$ ($x=0, 10, 15$) 以及 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃样品在无磁场下电阻随温度的变化曲线。和大多数金属玻璃的电阻—温度关系类似^[313]，所有样品在高温区域 (>50 K) 都呈现了负的电阻温度系数。 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在 3.8 K 左右电阻降为零，出现了超导现象。但是含有磁性原子的 $\text{Ce}_{75-x}\text{Al}_{25+x}$ ($x=0, 10, 15$) 金属玻璃在 2 K 以上没有观察到超导现象，在 10 K 左右电阻出现了一个极小值，然后随着温度降低，电阻急剧增加，并且电阻与对数温度 $\ln T$ 成线性关系（见图 3.6 (a) 中的插图）。这类似于在含 Ce 晶体材料中常见的低温近藤 (Kondo) 散射效应^[364, 367]。随着 Ce 浓度的降低，电阻的极小值出现的温度向高温方向移动，并且低温电阻变化的斜率增加，变得更加陡峭。说明了低温散射强度随着 Ce 浓度降低而增强。图 3.6 (b) 显示了在加载 6 T (60000 Oe) 磁场时，电阻发生的变化。可以清晰发现 $\text{Ce}_{75-x}\text{Al}_{25+x}$ ($x=0, 10, 15$) 三种金属玻璃样品表现了不一样的磁场影响。在低温区， $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃样品呈现了完全的正磁阻效应，加上磁场，低温电阻显著增加，而且低温电阻温度系数 (TCR) 也增加，而电阻极小值往高温方向移动，表明低温散射在磁场作用下增强。但是成分的另一端—— $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{40}$ 金属玻璃样品呈现了完全的负磁阻效应，外加磁场后 TCR 变小，电阻极小值往低温方向移动，显示了低温散射被外加磁场抑制。而对于中间成分 $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{35}$ 金属玻璃样品，其电阻在磁场中表现了一种临界行为。整体磁阻很小，在大约 4 K 以下，呈现出和 $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{40}$ 金属玻璃中类似的负磁阻效应，而在 4 K 以上则表现出和 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃类似的正磁阻效应。而随着温度的升高，三个样品中的磁阻都逐渐减小，到 50 K 以上基本消失。

为了更清晰地了解磁阻效应随着成分变化的情况，图 3.7 显示了温度为 2 K 时 $\text{Ce}_{75-x}\text{Al}_{25+x}$ ($x=0, 10, 15$) 三个样品中电阻随磁场 (0 到 6 T) 的变化。图中更加清晰地展示了磁阻随着 Ce 浓度减少而由正到负的转变。有趣的是图 3.7 中的插图（放大显示的 $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{35}$ 金属玻璃样品的磁阻）显示了 0.8 T 左右出现了磁阻的一个极大值，在 1.4 T 出现了正磁阻到负磁阻的转变，表现出一种临界现象。

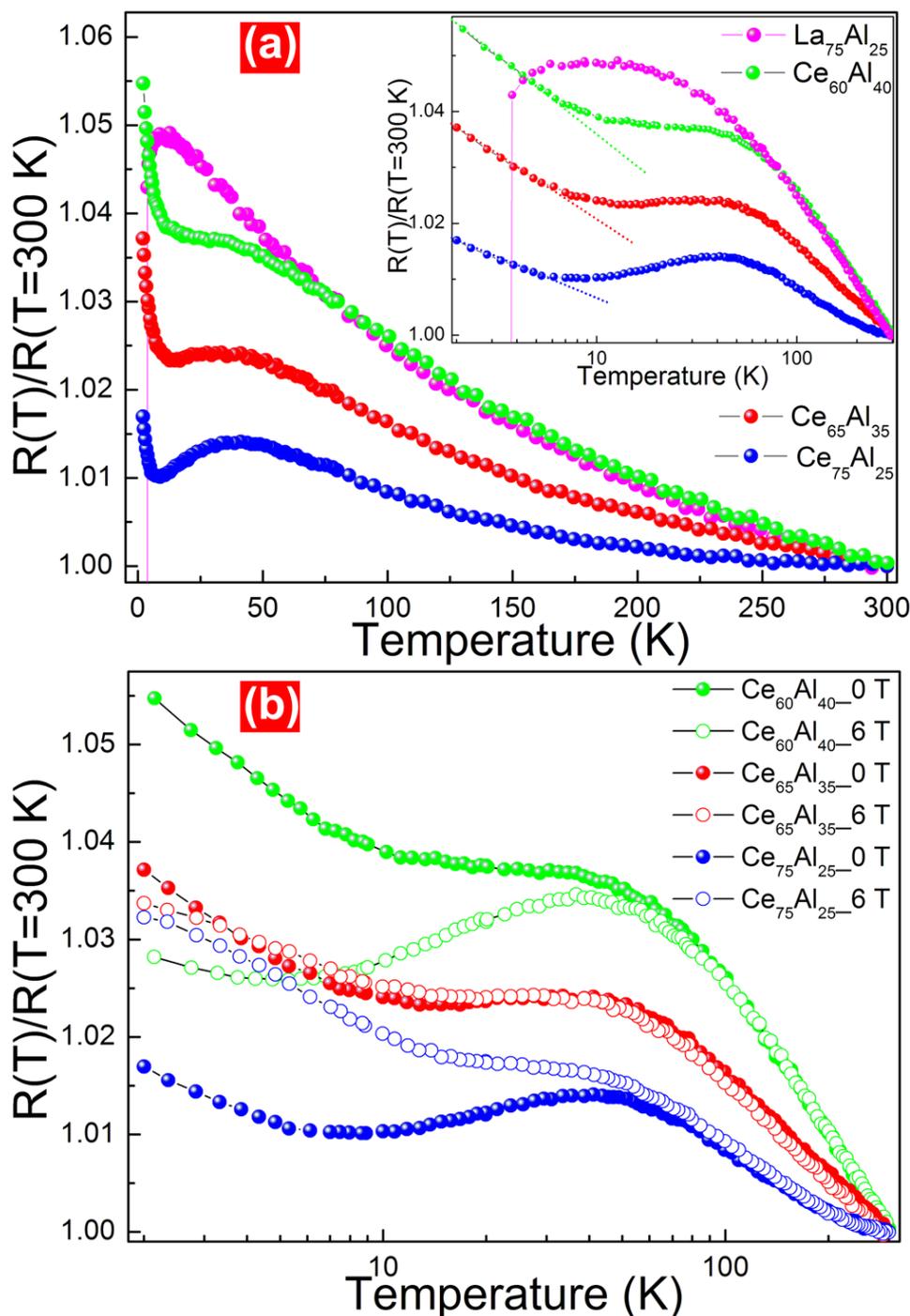


图 3.6 (a) $\text{Ce}_{75-x}\text{Al}_{25+x}$ ($x=0, 10, 15$) 以及 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃样品的在无磁场下电阻随温度的变化曲线。图中插图显示了 Ce 基金属玻璃的低温电阻和对数温度的线性关系。(b) 在 6 T 磁场下 (空心点) 和无磁场时 (实心点) $\text{Ce}_{75-x}\text{Al}_{25+x}$ ($x=0, 10, 15$) 金属玻璃电阻的对比。

Figure 3.6 (a) The resistance as a function of temperature for $\text{Ce}_{75-x}\text{Al}_{25+x}$ ($x=0, 10, 15$) and $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ without magnetic fields. The inset shows linear logarithmic temperature dependence of resistance of Ce-based metallic glasses at low temperature. (b) The comparison of resistance of $\text{Ce}_{75-x}\text{Al}_{25+x}$ ($x=0, 10, 15$) metallic glasses as a function of temperature with 6 T magnetic field (open circle) and without magnetic field $H=0$ (solid circle).

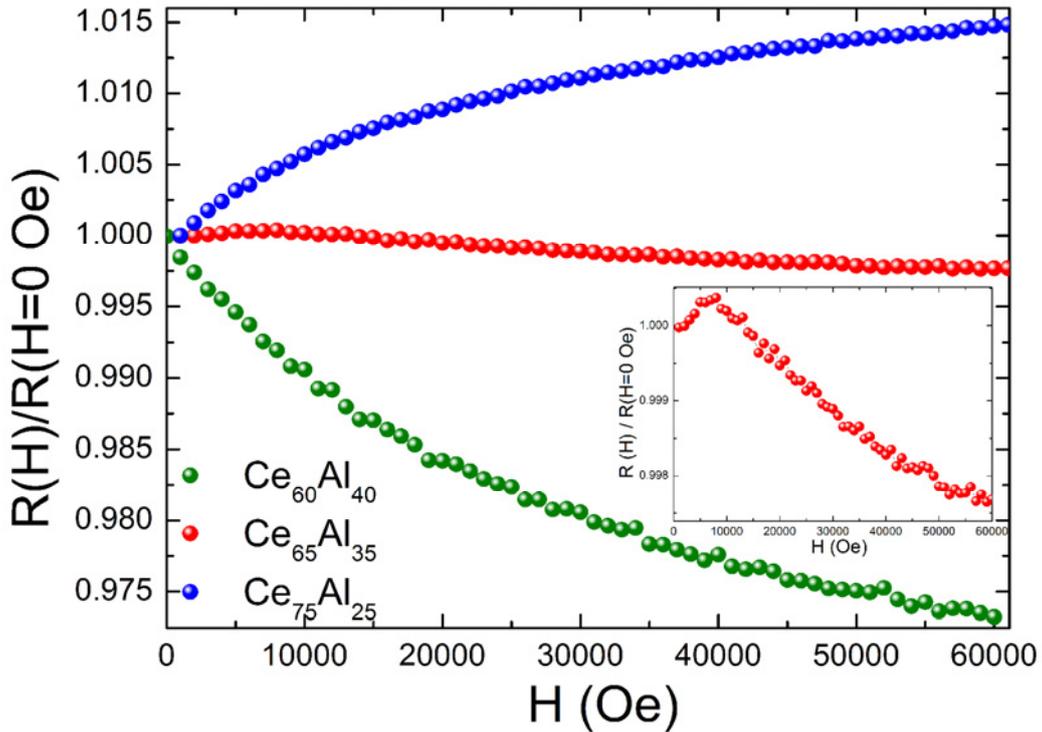


图 3.7 在 2 K 温度下 $\text{Ce}_{75-x}\text{Al}_{25+x}$ ($x=0, 10, 15$) 金属玻璃的磁阻。插图显示了 $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{35}$ 金属玻璃在 2 K 的磁阻。

Figure 3.7 The magnetoresistance of $\text{Ce}_{75-x}\text{Al}_{25+x}$ ($x=0, 10, 15$) metallic glasses at 2 K. The inset shows the magnetoresistance of $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{35}$ metallic glass at 2 K alone for clarity.

进一步，我们研究了两端成分 $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{40}$ 和 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃样品的磁学性质（如图 3.8 所示）。在图 3.8 (a)中，两个样品的单位摩尔 Ce 原子的磁化强度在整个温度区间（300-5 K）单调地随温度降低而增加，没有显示明显磁性转变的信号。但是在低温区磁化强度的增加相对通常情况较陡峭，可能由近藤屏蔽效应引起^[368]。Ce 浓度低的 $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{40}$ 金属玻璃样品表现了更大的单位摩尔 Ce 原子低温磁化强度。图中的插图显示的是两个样品在 5 K 的 M-H 曲线，没有发现磁滞现象，表明样品在 5 K 的低温也还是顺磁态。结合图 3.8 (b)显示了磁化率的倒数 $1/\chi$ 随温度的变化，在高温和低温区 $1/\chi$ 都显示了一种和温度的线性关系，利用顺磁行为的 Curie-Weiss 定律 $1/\chi = (T-\theta)/C$ 拟合 120 K 以上和 30 K 以下的的数据，得到 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中的每一个 Ce 原子在高温区的平均有效磁矩 μ_{eff} 是 $(2.25 \pm 0.01) \mu_{\text{B}}$ ，在低温区的平均有效磁矩 μ_{eff} 是 $(1.62 \pm 0.01) \mu_{\text{B}}$ 。而 $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{40}$ 金属玻璃中的每一个 Ce 原子在高温区的平均有效磁矩 μ_{eff} 是 $(2.31 \pm 0.01) \mu_{\text{B}}$ ，在低温区的平均有效磁矩 μ_{eff} 是 $(1.81 \pm 0.01) \mu_{\text{B}}$ 。虽然在高温区两样品都表现出顺磁行为，

而且第二章中的 X 射线吸收谱表明样品中的 Ce 的 $4f$ 电子在常温下完全处于局域态，但是这里的实验结果得到两个样品的低温（300 K 以下）有效磁矩都小于 Ce^{3+} 离子的磁矩值 $2.54 \mu_B$ ，表明样品中可能存在一种反铁磁类型的作用部分屏蔽了 Ce 的 $4f$ 磁矩。在低温下（30 K 以下），两个样品中 Ce 的有效磁矩进一步变小，说明了这种“反铁磁”屏蔽作用在低温下得到增强。而在整个测量温度区间， $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{40}$ 金属玻璃都比 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中的 Ce 具有更大的有效磁矩，这说明了 $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{40}$ 金属玻璃中的“反铁磁”屏蔽作用相对较弱。

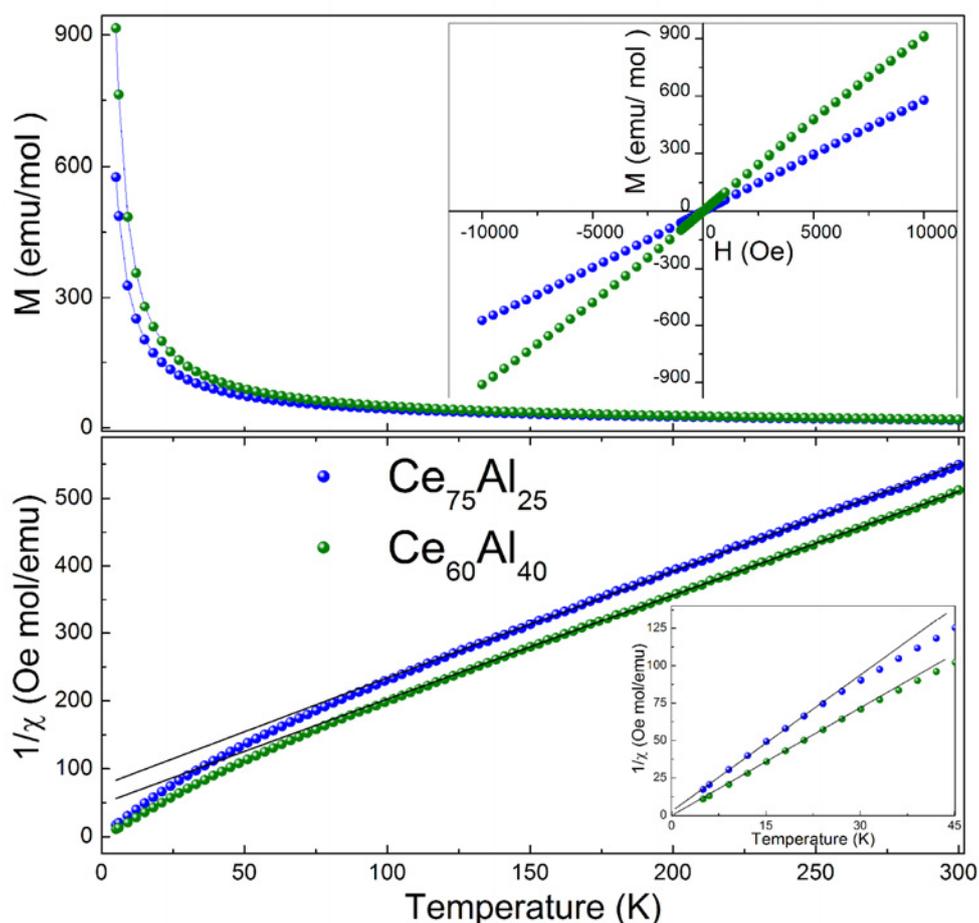


图 3.8 (a) $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 和 $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{40}$ 金属玻璃在 10000 Oe (1 T) 加载磁场中的热磁曲线。插图中显示了样品在 5 K 的 M - H 曲线。(b) $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 和 $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{40}$ 金属玻璃的磁化率 χ 的倒数和温度的关系，可以发现大约在 120 K 以上和 30 K 以下（插图中），磁化率显示出 Curie-Weiss 顺磁行为。图中实线代表了公式 $1/\chi = (T-\theta)/C$ 的线性拟合。

Figure 3.8 (a) Magnetization curves at a field of 10000 Oe for $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ and $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{40}$ metallic glasses. The inset shows the M - H hysteresis loops of both $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ and $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{40}$ metallic glasses at 5 K. (b) Inverse susceptibility χ dependence of temperature of both $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ and $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{40}$ metallic glasses. At high temperature (above 120 K) and low temperature (below 30 K in the inset), the χ follow a Curie-Weiss behavior evidently. The solid lines represent the fits $1/\chi = (T-\theta)/C$.

上述的低温电阻和磁学测量都显示了样品中较明显的近藤效应特征。但是金属玻璃中的电子作用比较复杂,对于低温电阻的急剧增加现象的解释也一直有多种理论模型,如:隧道双能级、弱局域化效应^[315-318]以及电子-电子库伦相互作用^[310]等。光谱学技术往往能为材料内的电子态提供直接的信息,但是在广泛应用的X射线吸收谱中,却难以观察到代表近藤作用特征的 $4f^2$ 信号^[296, 369, 370]。而最近新发展的基于同步辐射的共振X射线非弹性散射(RIXS)技术已被成功利用在探测稀土基材料的 $4f^2$ 信号上,能直接提供材料中 $4f$ 电子结构的详细信息^[349, 371]。我们也开展了 $Ce_{75}Al_{25}$ 金属玻璃的Ce- $2p3d$ RIXS实验(如图3.9所示),以获得近藤作用的直接实验证据。入射X射线的能量 E_1 是相对于Ce- L_3 吸收边能量 $E_0=5.7233$ keV来设定的。当入射X射线能量 E_1 小于 E_0 ($E_1-E_0<0$),处于吸收边前,谱线上的特征峰处于固定能量位置(入射X射线能量 E_1 和散射X射线能量 E_2 的差值 E_1-E_2 固定),表现一种拉曼(非弹性)散射行为;当入射X能量 E_1 大于 E_0 ($E_1-E_0>0$),就开始处于荧光区域。在入射X射线能量 E_1 低于 E_0 6 eV的谱线表现了最明显的 $4f^2$ 特征峰,显示了在 $Ce_{75}Al_{25}$ 金属玻璃中由 $4f$ 电子和导带电子产生的杂化耦合作用(近藤作用)的直接证据。

由近藤模型,我们知道在含Ce材料中, $4f$ 电子会和导带电子产生强烈的杂化耦合作用(近藤作用)。当Ce的浓度升高,Ce原子之间距离变小,Ce的局域磁矩之间不再保持彼此独立,Ce原子的 $4f$ 磁矩之间就会产生一种由导带电子关联的间接磁性交换相互作用(Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida, RKKY)^[372-374]。而这种RKKY作用(可为铁磁或者反铁磁性交换)会和近藤作用产生竞争,这种机制也被认为是Ce基材料中重费米子现象的起因^[359, 360]。 $4f$ 电子和导带电子之间的耦合强度 Γ 由简单的模型可表示为^[359, 360]:

$$\Gamma = \frac{N(E_F)V^2}{(E_f - E_F)} \quad (3.3)$$

其中, $N(E_F)$ 表示的是导带电子在费米面的态密度, V 是 $4f$ 电子和导带电子的杂化矩阵, E_f 是 $4f$ 电子的能级, E_F 是费米能级。近藤耦合作用的强度定义为 $k_B T_K$,有简单关系 $k_B T_K \propto \exp(-1/\Gamma)$ 。其中, k_B 为波尔兹曼常数, T_K 为近藤温度。

另一方面,RKKY作用的强度 $k_B T_{RKKY} \propto \Gamma^2$,所以当 Γ 比较小时, T_{RKKY} 大于 T_K ,

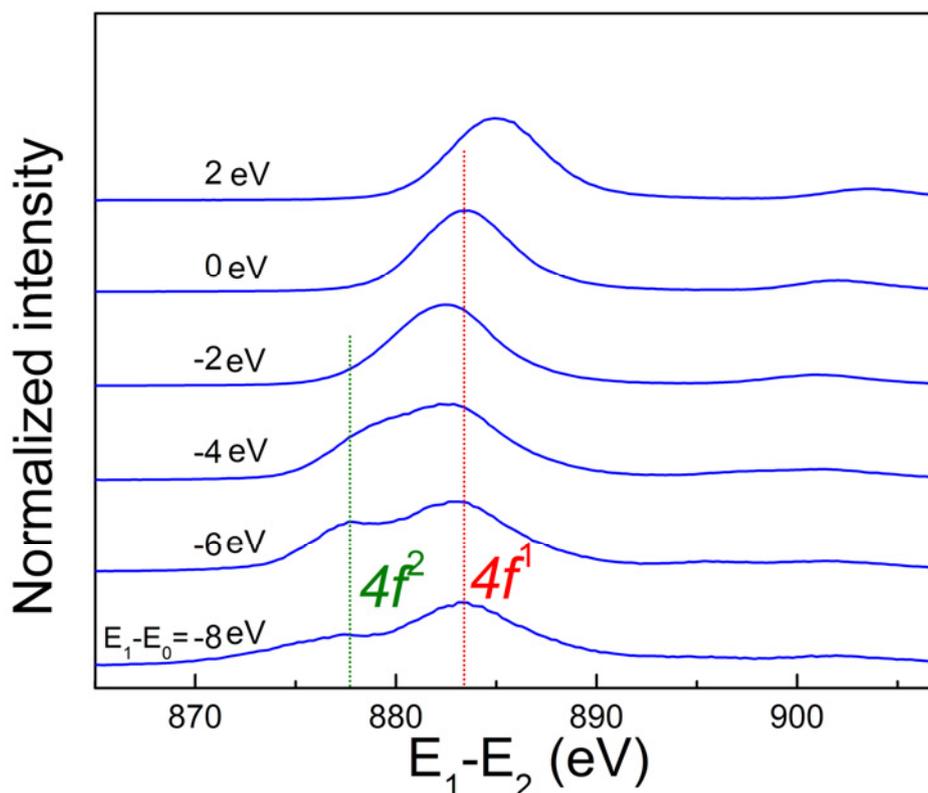


图 3.9 常温下 $Ce_{75}Al_{25}$ 金属玻璃的 $Ce\ 2p3d$ RIXS 谱。横坐标为入射 X 射线能量 E_1 和散射 X 射线能量 E_2 的差值。纵坐标显示了对每条谱线最高强度进行了归一化强度值。每条谱线上显示了入射光相对于吸收边能量 $E_0=5.7233\ keV$ 的差值。为了显示的清晰，谱线沿纵坐标进行了平移。图中虚线代表了 $4f^2$ 和 $4f^1$ 态的 RIXS 信号。

Figure 3.9 $Ce\ 2p3d$ RIXS spectra for $Ce_{75}Al_{25}$ metallic glass at 300 K as a function of the transfer energy (E_1-E_2). The RIXS maximum amplitude is normalized to be unity and all spectra are offset for clarity on the left scale. The incident energies E_1 are indicated on each pattern, relative to the edge position E_0 (5.7233 keV). The dashed lines indicate the RIXS components attributed to the mainly $4f^2$ and $4f^1$ final states.

RKKY 作用将起主导；反之，近藤耦合作用占主导。从 (E_f-E_F) 和 Γ 的关系来看，当 $4f$ 电子能级 E_f 接近费米能级 E_F 时，近藤耦合作用增强，近藤耦合作用可能大于 RKKY 作用。而当 $4f$ 电子能级 E_f 远离费米能级 E_F 时，RKKY 作用可能大于近藤耦合作用。当 Γ 处于一个临界值 Γ^* 而使得 RKKY 作用和近藤耦合作用比较接近时，就形成了由 RKKY 作用和近藤耦合作用竞争而导致的重费米子行为^[359, 360]。

在金属玻璃中，由于无序的结构，原子之间的距离和配位都存在一定的分布^[228]，这就有可能产生 $4f$ 能级 E_f 的分布，从而导致 T_{RKKY} 和 T_K 的分布，有可

能使得低温的磁学和输运性质更为丰富和复杂^[375-378]。由于 RKKY 作用和近藤作用都涉及到和导带电子产生强烈的相互作用,所以在低温下它们都对输运电子产生显著的散射作用。但是近藤效应和 RKKY 作用分别引起的电阻 ρ_K 和 ρ_{RKKY} 对温度 T 和 Ce 的浓度等条件具有不同的依赖性^[379]。 ρ_K 在低温下随着温度降低呈现对数增长,而 ρ_{RKKY} 却随着温度降低而呈现 $1/T$ 的递减关系^[379]。图 3.6 中的 $\text{Ce}_{75-x}\text{Al}_{25+x}$ ($x=0, 10, 15$) 金属玻璃样品在 40 K 出现的一个电阻的极大值,正是 RKKY 作用引起的“内部局域磁场”对导带电子的散射 ρ_{RKKY} 随温度降低而减弱导致的^[379, 380]。电阻在 40 K 左右的极大值也随着 Ce 浓度的增加而越来越明显, $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在 40 K 以下一个区间甚至出现了正的温度系数,说明了 RKKY 作用对导带电子的散射随着 Ce 浓度增大而增强。在大约 10 K 以下,电阻的急剧增加主要体现了近藤散射的特征。但是随着 Ce 浓度的增加,从图 3.6 (a) 中的插图可以发现,近藤散射强度减弱(电阻对温度斜率变小),和 RKKY 作用正好表现了相反的 Ce 浓度相关趋势,体现了一种 RKKY 作用和近藤作用的竞争关系。

图 3.6 (b) 和图 3.7 显示了随着 Ce 浓度的增加,磁阻从负值变成了正值。外磁场往往抑制近藤作用而呈现负的磁阻效应。而对于 RKKY 作用,外磁场由于抵消了相邻磁性原子形成的局域磁场,削弱了 ρ_{RKKY} 随着温度降低而呈现的 $1/T$ 递减效应,从而产生正磁阻效应^[379]。根据这种理论可以解释在 $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{40}$ 金属玻璃中,由于近藤作用占据主导从而在低温下表现了完全的负磁阻效应。在 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中, RKKY 作用占据了主导,从而表现了完全的正磁阻效应。而中间成分 $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{35}$ 金属玻璃,整体显示了较小的磁阻效应,说明了近藤作用和 RKKY 作用处于势均力敌的竞争状态。在 6 T 磁场中, $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{35}$ 金属玻璃在大约 4 K 以下表现了小负磁阻效应,在 4 K 以上都表现了微弱的正磁阻效应。图 3.7 中插图显示了 $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{35}$ 金属玻璃在 2 K 时的电阻和磁场的关系,可以进一步发现 $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{35}$ 金属玻璃在 1 T 以下的磁场中显示了正的磁阻效应,说明了样品在低温下 RKKY 作用占微弱的优势;而当磁场进一步增加时, RKKY 作用中临近 4f 磁矩之间相互作用形成的“局域磁场”被完全抑制后只剩下了较小的近藤效应的负磁阻作用。从图 3.8 的磁学测量也可以发现, $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃比 $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{35}$ 金属玻璃中的 Ce 原子具有更小的有效磁矩,这表明了这里的 RKKY 交换作用可能为一种反铁磁作用,会部分屏蔽了 Ce 的 4f 磁矩。而且这种屏蔽作用在 Ce 原子浓度高的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$

金属玻璃中表现得更强。这也和电阻中观察到的结果是一致的。而 $\text{Ce}_{75-x}\text{Al}_{25+x}$ ($x=0, 10, 15$) 金属玻璃样品中表现出成分对 RKKY 交换作用和近藤效应强度的调制可能和 Ce 的浓度变化以及金属玻璃中原子局域环境的分布有关。据我们所知, 这种成分和磁场调制的磁阻从负到正的转变现象比较少见, 在金属玻璃中是第一次发现。

3.3.2.2 高密度非晶态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的输运性能

由于 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的压力诱导非晶多形态转变是电子结构变化引起的, 因此其电子输运性质在转变前后的变化情况显得非常有趣。图 3.10 显示了低密度非晶态和高密度非晶态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃以及作为对比样品的 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的电阻随压力的相对变化。由于在高压下无法准确测量样品的几何尺寸, 因此电阻率绝对值的精确测量很困难。因此, 图中显示的是根据样品在零压下的电阻值进行了归一化后的相对电阻值。 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的电阻随着压力的增加而降低, 并且和第二章中报道的利用 XRD 观察到的压力-体积关系中展示的低密度态到高密度态转变类似, 电阻值也显示了较明显的低压态和高压态两个状态, 以及一个大约从 2 GPa 到 6 GPa 的中间转变区。这个相对较大的转变区可能是由于在电阻测量过程中“准等静压”环境引起的。作为对比, $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃却没有展示任何状态转变的特征, 表现出简单的电阻随压力增加而递减的变化趋势。

根据 Ziman-Faber 理论, 在高温下 (大于德拜温度), 与晶态材料中的主要由热声子散射引起的电阻机制不同, 金属玻璃的电阻是由其本征的无序原子结构引起的散射决定的, 主要与金属玻璃中组成元素的单离子势以及散射结构因子 $S(Q)$ 等有关^[381-384]。压力几乎能够改变影响金属玻璃电阻的所有因素, 因此精确描述压力对金属玻璃中电阻的影响机理极其复杂, 但是很多实验报道显示了金属玻璃中电阻和压力的关系近似和金属玻璃的线压缩率 β (体积压缩率的 1/3) 相关^[383, 385, 386]。在图 3.10 中, $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的电阻在 14 GPa 比在常压下减少了大约 18%, 这个值和第二章中利用原位高压 XRD 得到的大约 11% 的线压缩率比较接近。

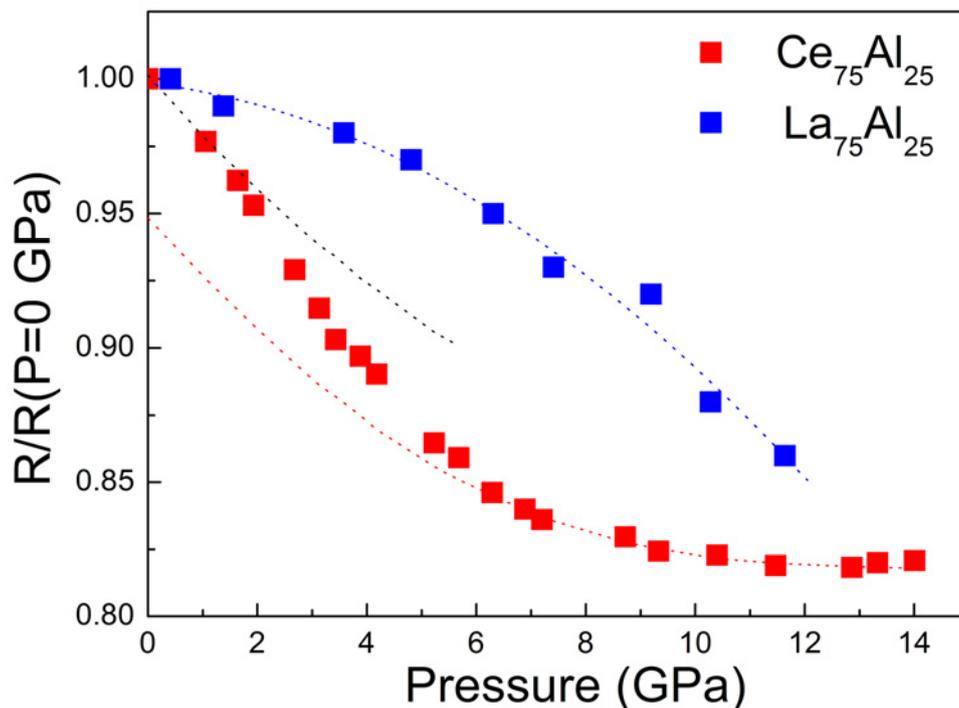


图 3.10 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 和 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的电阻和压力的关系。

Figure 3.10 Resistance for $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ and $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glasses as a function of pressure at ambient temperature.

为了进一步了解高密度非晶态和低密度非晶态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的电子输运性质的差异，我们研究了它的电阻温度系数(TCR)。图 3.11 显示了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的电阻在 0、1.5、12 GPa 三个压力下随温度的变化曲线。由于在试验中我们发现 DAC 在低温容器中冷却的过程中，DAC 中所用材料收缩导致压力在 110 K 以上不是很稳定，所以我们的数据都只显示了 110 K 以下对 110 K 时的电阻值归一化处理后的数据。零压的数据在 DAC 外测得，它在高温区(>40 K)显示了一个负的 TCR 值约 $-1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ，这和金属玻璃中报道的典型的 10^{-4} K^{-1} 的 TCR 值是一致的^[375, 382]。根据 Ziman-Faber 理论，负的 TCR 值意味着在 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中 $2k_F \approx k_P$ ，其中， k_F 表示的是费米面波矢， k_P 表示的是静态结构因子 $S(Q)$ 的第一峰峰位的位置波矢^[381, 382]。在低温区间， $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在 8 K 附近，显示了一个电阻的极小值；而在 8 K 以下，电阻随着温度的降低而迅速升高。由前一节的讨论我们知道这是由于局域态的 $4f$ 电子和导带电子之间的近藤相互作用引起的散射^[375]。当压力增加到 1.5 GPa，由第二章的结果知道， $4f$ 电子开始非局域化转变。此时， $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在高温区显示了正的 TCR 值 $5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ，

而且低温的近藤散射特征也消失了，而在 8 K 以下出现一个剩余电阻特征的平台。这种特征和已经报道的在晶态 α -Ce₃Al 的高压低温电阻实验中观察到的现象一致，这种低温近藤散射在加压后的消失现象被认为是类似于纯 Ce 金属中的 γ - α 相变导致的^[387]。在 12 GPa 的高密度非晶态 Ce₇₅Al₂₅ 金属玻璃中，电阻压力曲线比 1.5 GPa 时更加陡峭，TCR 值进一步增加到约为正的 $9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ，剩余电阻的平台也延伸到 20 K 左右。因为 Ce₇₅Al₂₅ 金属玻璃在加压到 1.5 GPa 以上时，4f 电子开始非局域化转变（转变程度随压力增加而增加，同时受等静压环境影响），因此改变了 Ce 的价态，增加了导带电子的浓度。根据 Ziman-Faber 理论，这可能导致在常压下比较接近 k_P 的费米面波矢 k_F 移动，从而远离 k_P ^[384]，并且导致常压下 Ce₇₅Al₂₅ 金属玻璃中负的 TCR 转变为高压下正的 TCR。据我们所知，这也是第一次在金属玻璃中报道压力调节的电阻温度系数从负到正的改变。由于 Ce₇₅Al₂₅ 金属玻璃中的压力诱导的电子结构转变是可逆的，所以这种电阻温度系数的改变也是可逆的。

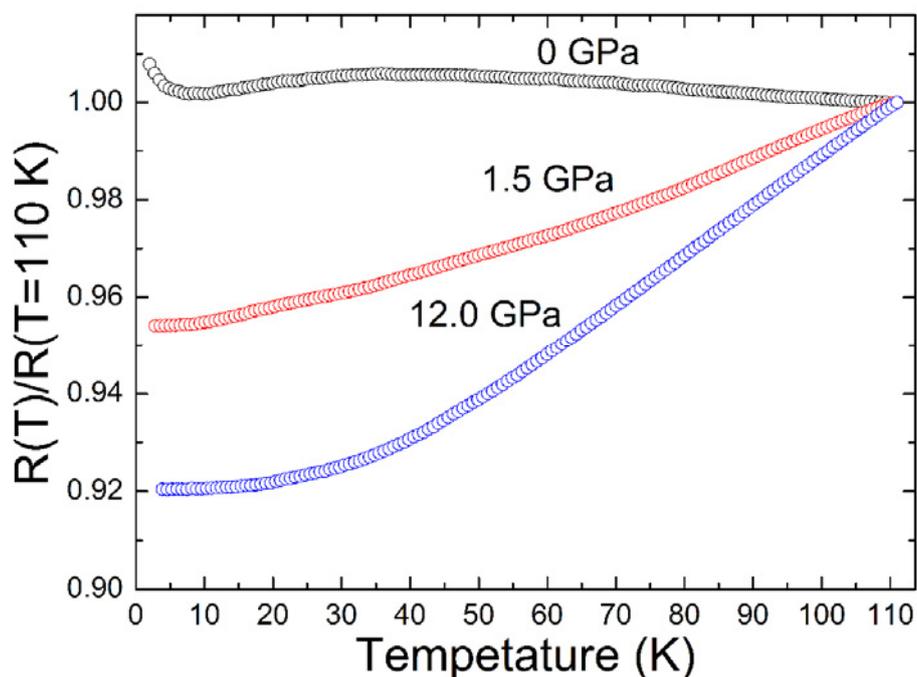


图 3.11 Ce₇₅Al₂₅ 金属玻璃在 0、1.5 和 12 GPa 压力下电阻和温度的关系。

Figure 3.11 The temperature-dependences of resistance for Ce₇₅Al₂₅ MG at ambient, 1.5 GPa and 12 GPa.

3.3.3 掺杂对非晶多形态金属玻璃性能的影响

在第二章中，我们报道了在 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃中发现了一个在 14 GPa 发生的压力诱导的非晶-非晶多形态转变现象，进一步在简单的二元 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中也发现了一个在 1.5 GPa 发生的压力诱导的从低密度非晶态到高密度非晶态的非晶多形态转变，这说明了 Ce 基金属玻璃中的非晶多形态相变可能受其它合金元素的较大影响。理论和实验结果揭示了 Ce 基金属玻璃中的非晶多形态转变是由于 $4f$ 电子在压力下从局域态到非局域态转变引起的。我们知道，不仅压力能改变含 Ce 材料中的 Ce 的 $4f$ 电子态，而且与其他元素的合金化往往也能够改变 Ce 的 $4f$ 电子态，如 s - p 电子元素 (Al, Si 等) 或者 $3d$ 电子元素 (如 Cu, Ni, Co 等) [388]。这是由于合金元素中的 p 电子或者 d 电子能够和 Ce 中的 $4f$ 电子产生复杂的相互作用 [388]。另一方面，微量元素合金化也常常用来改善金属玻璃的非晶形成能力和应用性能 [389, 390]。在这一节，我们将通过 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃样品，研究 Si 掺杂对 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃非晶多形态转变及其性能的影响。

图 3.12 (a)和(b) 分别显示了在室温下 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃加压和卸压过程中的同步辐射原位高压角分辨 XRD 图谱。从常压到 20.7 GPa，一共采集了 46 个 XRD 谱。在加压的过程中，由于压力对材料的致密化效应，金属玻璃的第一衍射峰和作为压标的金的衍射峰都向高 Q 值方向移动。图中光滑的非晶衍射“馒头峰”表明样品在整个实验过程中保持了完全的非晶态结构。在金属玻璃中，XRD 图谱中的第一尖锐衍射峰 (FSDP) 的峰位倒数 $2\pi/Q_1$ 和体积呈指数函数关系 [229, 236]，所以 $2\pi/Q_1$ 也常常被用于计算金属玻璃在压力下相对体积的变化。在我们的工作中，我们采用了玻璃物质在压力 [101, 285, 323] 和温度 [236] 下最常用的 1/3 次幂函数来确定体积的变化，即体积变化率的 1/3 正比于 $2\pi/Q_1$ 的变化。通过用 Voigt 函数拟合 FSDP 峰位，图 3.13 显示了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃的 FSDP 峰位倒数 $2\pi/Q_1$ 随压力的变化。从图中可以清晰地发现两种明显的态：低密度非晶态 (LDA) 和高密度非晶态 (HDA) 被一个 2 GPa 到 10 GPa 的中间过渡转变区分隔。加压到 20.7 GPa 时，高密度非晶态一直保持稳定。在随后的卸压过程中，高密度非晶态在大约 3 GPa 左右回复到低密度非晶态，表现出一种迟滞行为。这两种非晶态在零压下的体积塌缩量约为 16.5% ($2\pi/Q_1$ 变化大约为 5.5%)。这个

数值明显比在 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中观察到的 8.6% 的体积塌缩变化值大，这可能是由于两方面的原因：(1) 这次实验中相对较大的数据离散度（和 $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ 金属玻璃的结果类似^[321]）；(2) Si 的掺杂作用。

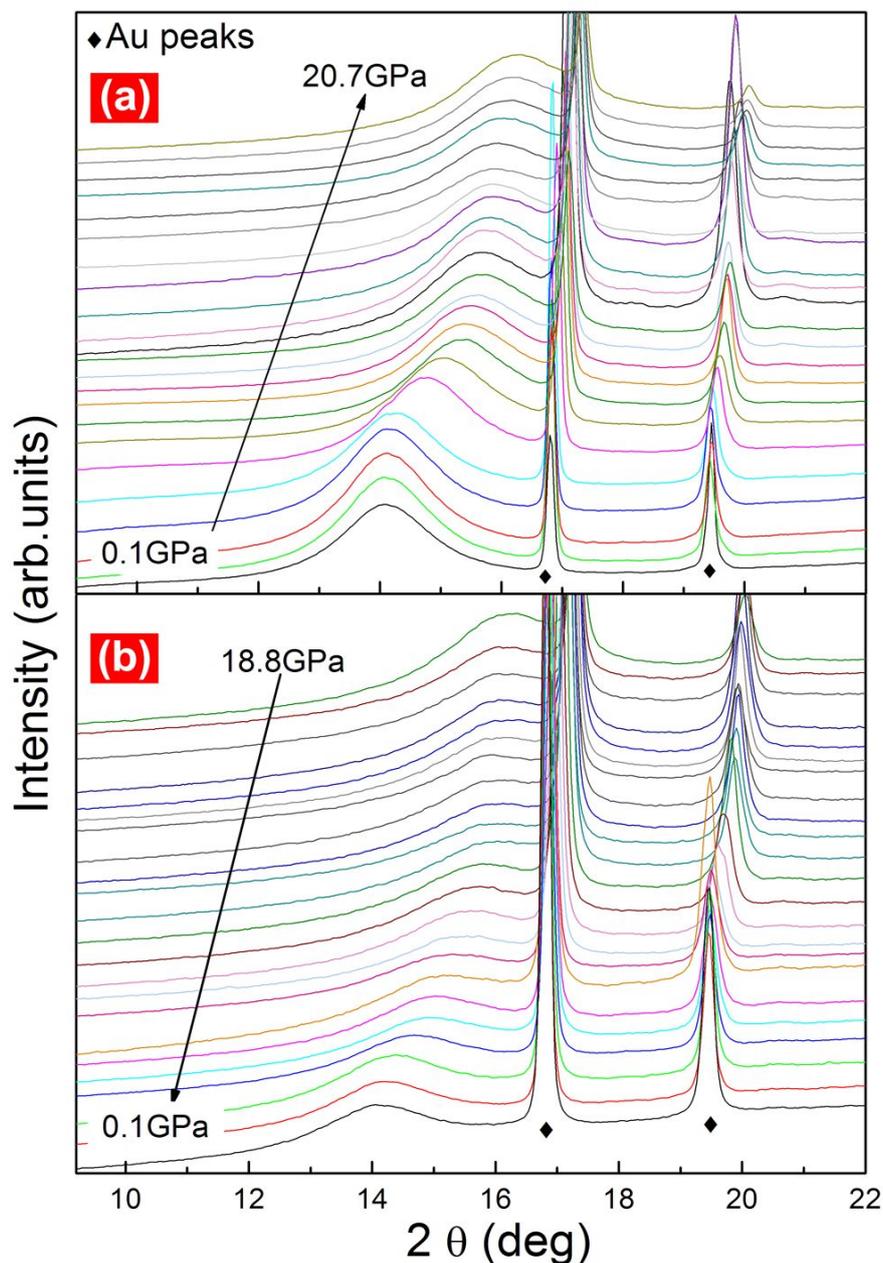


图 3.12 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃的在 0.1 到 20.7 GPa 压力范围内的加压(a)和卸压(b)过程中的原位高压 XRD 图谱。由于压力导致的致密化效应，衍射谱的第一强峰随着压力的增加而向高 Q 值方向移动，在卸压过程有迟滞效应，但是最后峰位还是基本恢复到了初始位置。两个尖锐的峰来自于内压标金粉的衍射。

Figure 3.12 *In-situ* high-pressure XRD patterns of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ metallic glass during compression (a) and decompression (b) from 0.1 to 20.7 GPa. The position of FSDP shifts to the higher Q value with increasing pressure as a result of densification, and then recovers back to the initial position after decompression with a hysteresis. Two sharp peaks come from gold power.

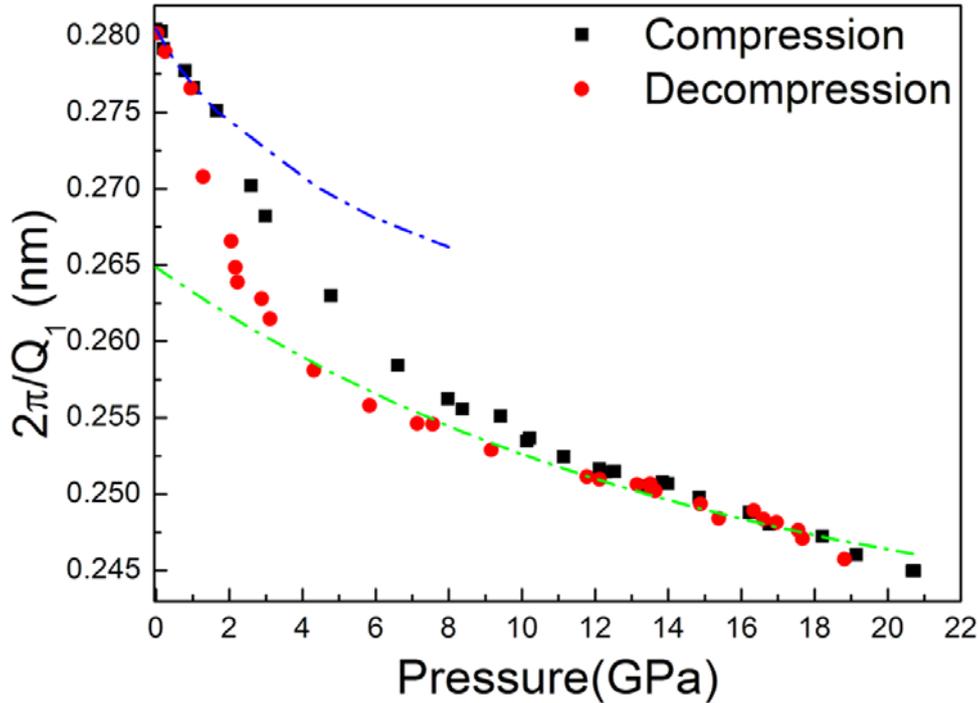


图 3.13 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃在加压和卸压过程中第一强衍射峰峰位倒数 $2\pi/Q_1$ 和压力的关系。蓝色虚线和绿色虚线表示金属玻璃在压力下呈现的低密度和高密度非晶态。压力的测量误差和数据点标志的尺寸接近。

Figure 3.13 Inverse FSDP positions $2\pi/Q_1$ of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ metallic glass as a function of pressure during both compression (black cubic) and decompression (red circle). Two distinct states, LDA (dashed blue line) and HDA (dashed green line) can be identified. The pressure uncertainty is nearly identical to the symbol size.

通过上述的原位高压 XRD 实验，我们确认了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃中非晶多形态转变以及 Si 掺杂对其非晶多形态转变的影响。进一步，利用原位高温高压能量分辨 XRD 技术，我们研究了 Si 掺杂在 0.3 到 5.0 GPa 的压力范围内对其热稳定性的影响。图 3.14 例举了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃在 2.5 GPa 和不同温度下的原位高压高温能量分辨 XRD 图。在较低温度下，出现在 29.3 keV 附近的宽化“馒头峰”表明了样品的完全非晶态。用蓝色圆点和黑色五角星标记的峰分别来自作为样品腔体材料的 BN 的衍射峰和 Ce 的荧光峰。在 2.5 GPa 压力下，当样品加热到 443 K，三个明显的布拉格晶体衍射峰出现在非晶“馒头峰”附近，表明样品开始晶化。我们将这个温度设定为在这个压力下的初始晶化温度 T_x 。在 0.3 到 5.0 GPa 压力范围内，不管处于低密度非晶态还是高密度非晶态， $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃都晶化成同样的密堆六方 hcp- Ce_3Al 结构的晶体相(空间群: $\text{P}6_3/\text{mmc}$)。

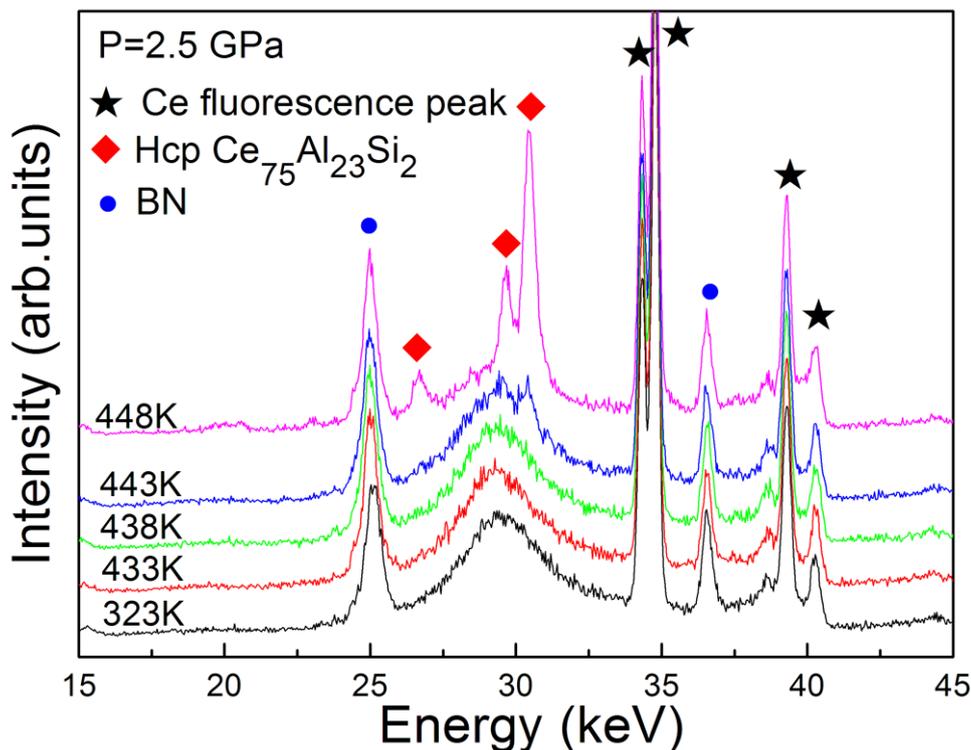


图 3.14 例举的压力为 2.5 GPa 时不同温度下的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃的原位高压高温能量分辨 XRD 图。

Figure 3.14 Exemplified *in-situ* HPHT-EDXRD patterns of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ MG at 2.5 GPa and various temperatures.

通过对 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃晶化温度 T_x 和压力关系的分析 (如图 3.15 所示), 我们确实发现在非晶多形态转变前后晶化行为明显不同。在大约 2 GPa 以下, $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃的晶化温度从常压下的 456 K 降低到 2 GPa 左右的 440 K, 表现出负的斜率 $dT_x/dP = -7$ K/GPa。在大约 2 GPa 以上, $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃的晶化温度表现出正的斜率关系 $dT_x/dP = 23$ K/GPa, 晶化温度从 2 GPa 左右的 440 K, 增加到 5 GPa 的 507 K。通过和 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的数据进行对比 (图 3.15 空心方框数据), 可以发现, 在研究的压力区间内, 两个样品的晶化行为比较相似, 但是 Si 掺杂的样品明显比 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃具有更高的晶化温度和较小的斜率, 说明微量 Si 的掺杂在某种程度上调制了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的热稳定性。这种元素掺杂对 Ce 基金属玻璃中的非晶多形态转变及其性能的调制效应, 使人们有望能够通过各种元素掺杂来开发更多的具有非晶多形态性质, 且性能可调节的多元金属玻璃材料。

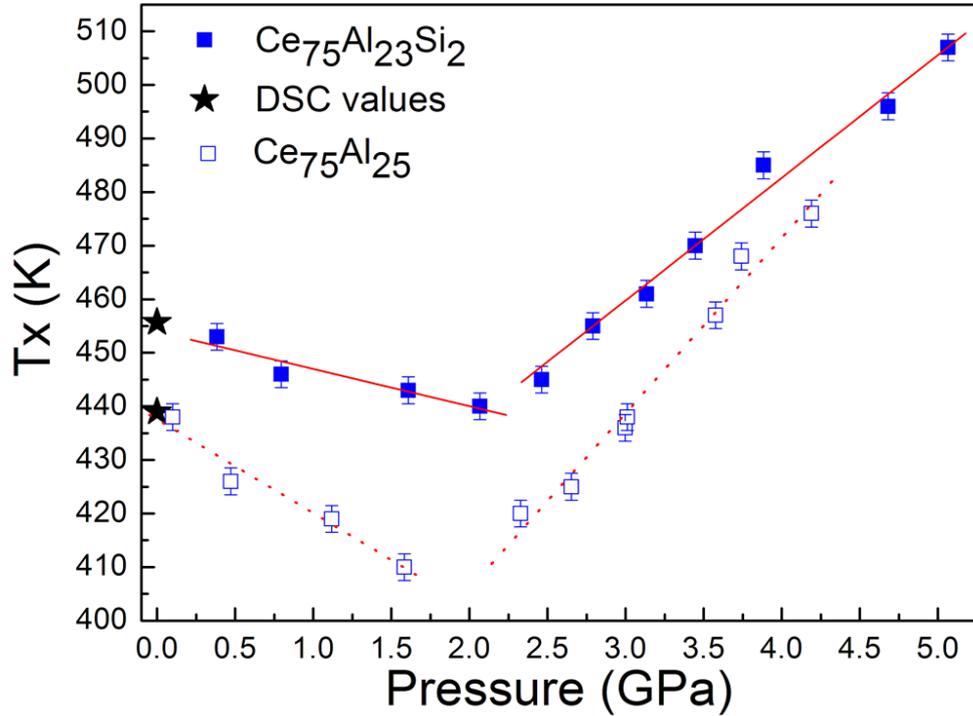


图 3.15 $Ce_{75}Al_{23}Si_2$ (蓝色实心方块)和 $Ce_{75}Al_{25}$ (蓝色空心方块)金属玻璃的晶化温度 T_x 和压力的关系。常压下的晶化温度是通过 DSC 测定的, 在图中用黑色五角星标记。图中的实线和虚线是数据的线性拟合线, 帮助区分不同的状态。

Figure 3.15 Onset crystallization temperatures T_x of $Ce_{75}Al_{23}Si_2$ MG (blue solid cubic) together with $Ce_{75}Al_{25}$ MG (blue open cubic) as a function of pressure. The data at ambient pressure were estimated from the DSC measurements and marked by black solid stars. Solid and dash lines are as guides for the eyes.

3.4 本章小结

通过原位高压高温同步辐射 X 射线衍射和常压、原位高压低温电磁测量技术,我们研究了低密度非晶态和高密度非晶态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的热稳定性和电磁方面的性质以及差异,通过和不含 $4f$ 电子的 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃 (La 取代 Ce) 样品进行对比,再次确认了伴随非晶多形态转变的物理性质突变是和 $4f$ 电子关联的,并且分析了性质变化的机理。据我们所知,本工作是在金属玻璃中第一次观察到了压力调制的电阻温度系数从负到正的转变,以及成分和磁场调制的磁阻从正到负的转变。这些发现,可能促进金属玻璃非晶多形态现象的应用,同时也可能为描述凝聚态材料中 $4f$ 电子行为的理论研究提供特殊而有趣的模型体系。

此外,我们首次成功地在上海同步辐射微聚焦硬 X 射线光束站开展了室温原位高压 X 射线衍射实验,发现了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃中的高压诱导非晶多形态转变现象,揭示了 Si 掺杂对 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的非晶多形态转变的影响。通过原位高压高温同步辐射 X 射线衍射,进一步发现了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃在非晶多形态转变前后晶化行为的突变;揭示了微量元素掺杂对金属玻璃的非晶多形态金属玻璃物理性质的调制作用,这些结果可能促进将来具有性质调制能力的多元非晶多形态金属玻璃材料的开发和应用。

4 高密度非晶态金属玻璃中新合金材料的合成

4.1 引言

金属材料在工业生产和人们生活中具有举足轻重的地位，是结构材料的主体。而实际应用中的金属材料一般是多种元素形成的合金(alloy)。通过把多种元素按特殊比例熔合在一起，人们开发出了无数综合性能远优于其单独组元的实用金属合金材料。从青铜和铁器时代开始，人们通过各种冶金方法开发了众多合金材料，在人类文明进化的过程中扮演了重要的角色。其中，最典型的合金材料就是取代型晶态固溶体合金。在这类材料中，一种原子无序地代替另一种原子在晶体结构中的位置。但是，不是任何元素之间都可以随意地替代，而是受休谟-饶塞里定律(Hume-Rothery rules)^[391]所限制：要求两元素之间的原子半径差小于15%，而电负性差值小于0.4。

由合金化而产生的金属材料种类繁多，功能各异。如：含有4f电子的稀土元素Ce就和相似的其他稀土元素形成了被称为“密铈合金”(Mischmetal)的材料，广泛用于打火石、冶金添加剂、储氢材料等。而sp电子结构的Al也和其他很多元素，形成了庞大的Al合金体系，在我们的技术和日常生活领域随处可见。但是，由于Ce和Al的原子半径差28%、电负性差0.45，根据休谟-饶塞里定律，它们之间却不能形成固溶体合金，而只能形成多种(5种，如图4.1所示)具有固定化学分配比的金属间化合物(intermetallic compound)。在金属间化合物中，不同的原子在晶格中占据固定的不同的位置，因此化学成分也是固定的，在相图中往往表现为一条竖线。

高压是研究凝聚态物质的一个强有力工具，它能够改变材料中的原子结构及其电子结构，甚至可能改变化学键而导致新材料的合成^[282]。曾经在Science杂志上报道过，不匹配的K-Ni和K-Ag在高压高温下形成了金属间化合物^[392-394]。但是这些新奇的物质不能保留到常温常压。另外，高压和高温也能提高有限固溶元素间的固溶度，如Mg和Fe在20 GPa, 2470 K下只有4%的固溶度，但到126 GPa, 3650 K，固溶度就提高到10%^[395]。由于Fe和Mg不同的可压缩能力，压力缩小了它们的原子半径差。但这种有限的固溶度的提高却需要极端的高温高压环境。

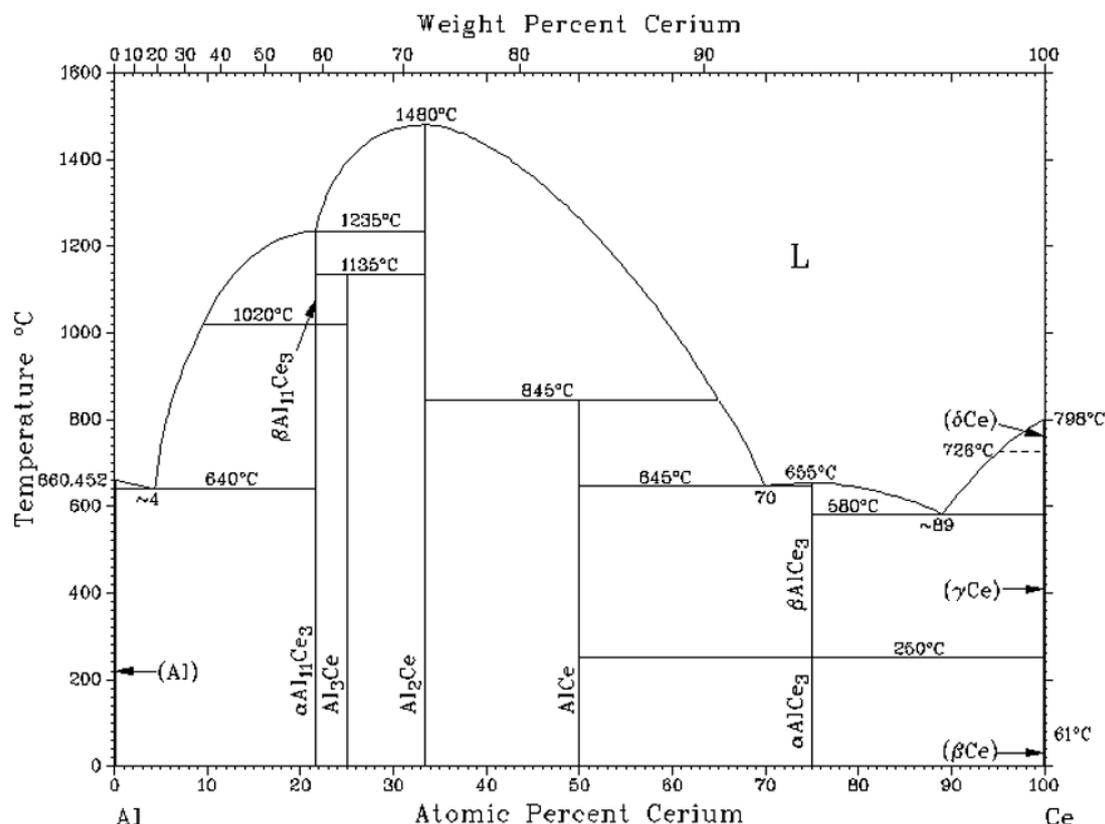


图 4.1 Ce-Al 二元体系的相图。

Figure 4.1 Phase diagram of Ce-Al binary system.

对于具有一个 $4f$ 电子的稀土元素 Ce，在压力作用下也有很多有趣的效应，展现了许多原子结构、电子结构相变及物性的突变^[325, 396, 397]。在常温 0.8 GPa 的压力下，纯 Ce 金属发生一个从 $\gamma\text{-Ce}$ 相（低密度的 fcc 结构）到 $\alpha\text{-Ce}$ 相（高密度的 fcc 结构）的等结构相变，伴随约 15% 的体积塌缩。从 1927 年诺贝尔物理学奖获得者 P.W. Bridgman 第一次发现了这一奇特的等结构相变起，Ce 的 $\gamma\text{-}\alpha$ 相变就一直受到大量的实验研究工作^[297, 398]和理论研究工作^[302, 325, 399-401]的关注。Ce 中的 $\gamma\text{-}\alpha$ 相变也成为研究 $4f$ 电子局域到巡游转变的典型模型。结合实验和各种理论计算，人们提出了各种猜想来解释这种现象，例如：Mott 转变^[325]、近藤杂化^[302, 402]，或者这两种模型的结合^[399, 400]等。不管哪种模型，高压下的体积塌缩效应都可能是导致 Ce 原子半径和化学性质改变的重要因素，Ce 和 Al 之间的合金化也许会因此成为可能。

在第二章中，我们研究了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 二元金属玻璃从常压到 24.4 GPa 的结构变化，在 1.5 GPa 发现了一个压力诱导的低密度非晶态到高密度非晶态的非晶多形

态转变。一个有趣的问题是：如果继续加压到更高的压力，在高密度态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 二元金属玻璃中会发生什么呢？我们从来没有了解过高密度非晶态金属玻璃在更高压力下的行为。因此，在本章中，我们把 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 二元金属玻璃加压到了更高的压力(41 GPa)，在大约 25 GPa 的压力下惊奇地发现了一种新的 fcc 结构的固溶体合金 Ce_3Al 生成(晶态物质的成分表达式中，下标数字通常表示一个晶胞中的原子数)。结合原位高压 X 射线吸收谱实验和第一性原理计算，我们揭示了这种新型合金材料形成的机理。

4.2 实验

4.2.1 样品制备

利用和第二章实验部分描述的同样的高纯氩气保护电弧熔炼法和甩带法制备条带状 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃样品，样品厚度大约为 $15\ \mu\text{m}$ ，宽度大约为 $1\ \text{mm}$ 。晶态的六方密堆结构(hcp)的 $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ 样品通过将 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃条带置于 $200\ ^\circ\text{C}$ 的硅油中退火 24 小时来制备，退火获得的 $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ 样品经过仔细打磨去掉了表面的氧化层，并且通过同步辐射聚焦 XRD 确认了其 hcp 结构的结晶良好的粉晶样品。通过这种方法得到的 $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ 样品较纯，避免了常见的高温相 $\beta\text{-Ce}_3\text{Al}$ (原始立方相)的夹杂存在^[354]。

4.2.2 原位高压同步辐射 X 射线衍射和 Ce- L_3 边 X 射线吸收谱

采用了与第二章实验部分描述的完全一样的实验条件和装置。

4.2.3 原位高压激光加热同步辐射 X 射线衍射

原位高压高温 X 射线衍射实验是通过在美国 APS 的 HPCAT 试验站的 16-ID-B 束线上开发的 Nd: YLF 激光双面加热系统开展的^[403]。两束激光穿过金刚石对顶压砧的两颗金刚石从两面同时加热样品，加热的激光光斑大小约为 $20\ \mu\text{m}$ 。在加热的同时，可以进行 X 射线衍射实验，获得样品在高温高压下的结构信息。温度的测量通过用普朗克辐射公式拟合样品的热辐射信号而获得，一般能较精确地测定 $900\ \text{K}$ 以上的温度。而 $900\ \text{K}$ 以下，由于辐射信号较弱而测定误差较大。

4.2.4 第一性原理计算

在第一性原理计算中，我们计算了在 fcc- Ce_3Al 合金中的 Al 以及局域态和巡游态的 Ce 在高压下的原子半径和电负性。总能量是利用基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT)^[404, 405] 的 VASP 软件包 (Vienna Ab initio Simulation Package)^[406] 来计算的。赝势采用投影扩展平面波 (Projector Augmented Wave, PAW)^[407] 的方法，交换关联项为广义梯度近似 (Generalized Gradient

Approximation, GGA)^[408], PAW 赝势中 Al 的价电子为 $3s3p$, 局域态的 Ce 的价电子为 $5s5p5d6s$, 巡游态的 Ce 的价电子为 $5s5p4f5d6s$ 。所有的计算结果均已经对截止能和 K 点网格做了成功的收敛测试。离子位置和晶胞参数都通过充分弛豫, 受到的力和应变是由共轭梯度 (Conjugate-gradient, CG) 算法得到的最小值。

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 新型 Ce_3Al 合金材料的高压合成

在第二章中利用原位高压同步辐射 X 射线衍射, 我们研究了 $Ce_{75}Al_{25}$ 金属玻璃从常压到 24.4 GPa 的结构变化, 发现了在 1.5 GPa 发生的一个从低密度非晶态到高密度非晶态的非晶多形态转变。一个有趣的问题是: 如果这个新型的高密度态 $Ce_{75}Al_{25}$ 金属玻璃被继续加压到 24.4 GPa 以上的更高压力会发生什么? 于是我们再次重复了这个实验, 还是利用液氮做传压介质, 利用原位高压同步辐射 X 射线衍射获得了 $Ce_{75}Al_{25}$ 从常压一直到 41 GPa 的衍射数据。图 4.2 显示了 $Ce_{75}Al_{25}$ 在各个压力下的衍射图谱。在 25 GPa 以下, 从其光滑的 XRD 图谱可以知道, $Ce_{75}Al_{25}$ 保持了完全的非晶态结构。由于压力导致的致密化效应, 衍射峰随着压力的增加而向高角度方向移动, 在 5 GPa 以上就从低密度态完全转变成了高密度态的金属玻璃。当这种高密度态金属玻璃被加压到达 25 GPa 时, 突然完全晶化而生成一种全新的晶体相 (和已知的 Ce_3Al 相的 XRD 标准图谱对不上)。相变的过程非常迅速且彻底。而且这种相在压力增加至 41 GPa 的过程中一直稳定存在, 在之后完全卸载到常压下时仍然稳定存在。这是第一次发现这种金属玻璃相变 (在第 5 章中详细描述)。

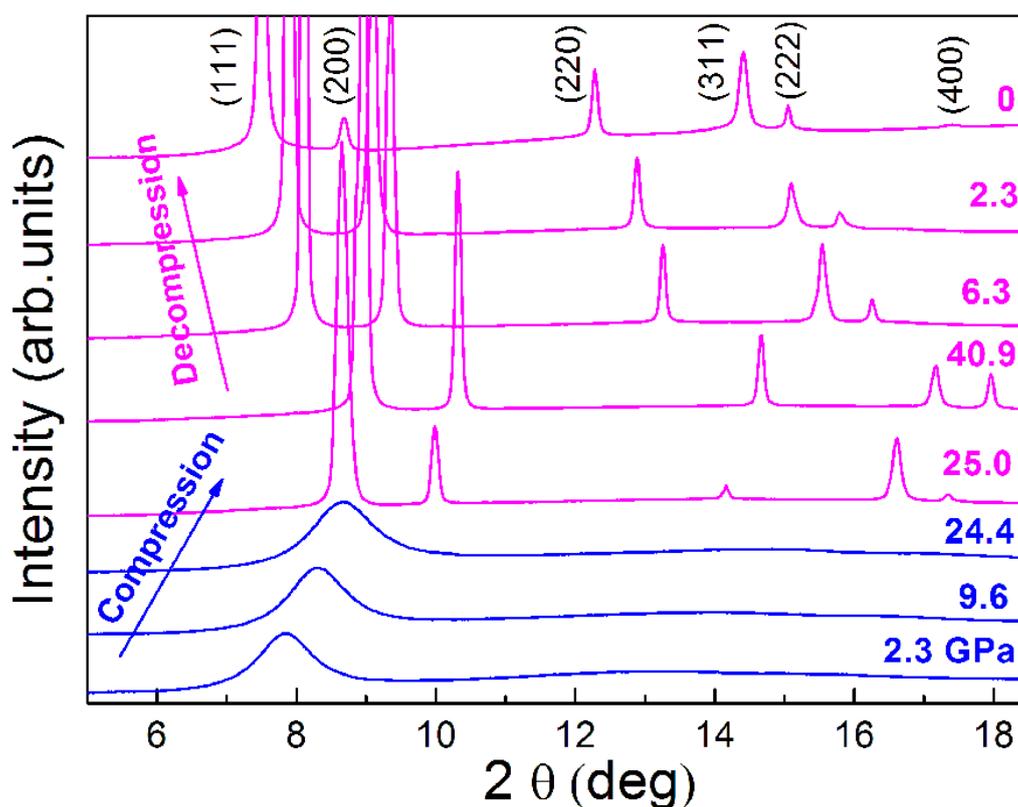


图 4.2 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在室温下、不同压力下的 XRD 图，X 射线波长为 0.3680 \AA ，相变发生在 25 GPa 。新相中衍射峰强度的变化主要是由于样品中晶粒过大造成的（在第 5 章中详细描述）。

Figure 4.2 XRD patterns of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass at high pressures and 298 K using x-ray wavelength $\lambda = 0.3680 \text{ \AA}$, the transition occurs at 25 GPa . Intensity mismatch to the fcc structure is due to the growth of large crystals in our sample (details will be discussed in chapter 5).

由第二章的讨论我们知道在高压下的高密度非晶态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中，Ce 的 $4f$ 电子发生非局域化导致了键长和体积塌缩，我们猜想这势必会改变 Ce 的原子半径甚至化学性质，而 Ce 和 Al 因此有可能在高压下变得相似，从而导致 Ce 和 Al 之间形成了一种新的固溶体合金，而且这种新相的形成应该和初始物质无关。于是我们在常温常压下稳定的晶体相 $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}(P6_3/mmc)^{[354]}$ 样品上开展了同样的原位高压 XRD 实验（如图 4.3 所示）。结果证实了我们的推测，在 $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ 样品中，我们也观察到了同样的新相的形成。在 12.7 GPa 以下，只有 $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ 相存在，但是到 15 GPa 以上，出现了和在 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中观察到的一样的新相，并且随着压力的增加新相含量不断增加。但是直到 42 GPa ，相变一直没有彻底转变完成，新相和原 $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ 相的微量残留相共存。但是当压力卸载到 17

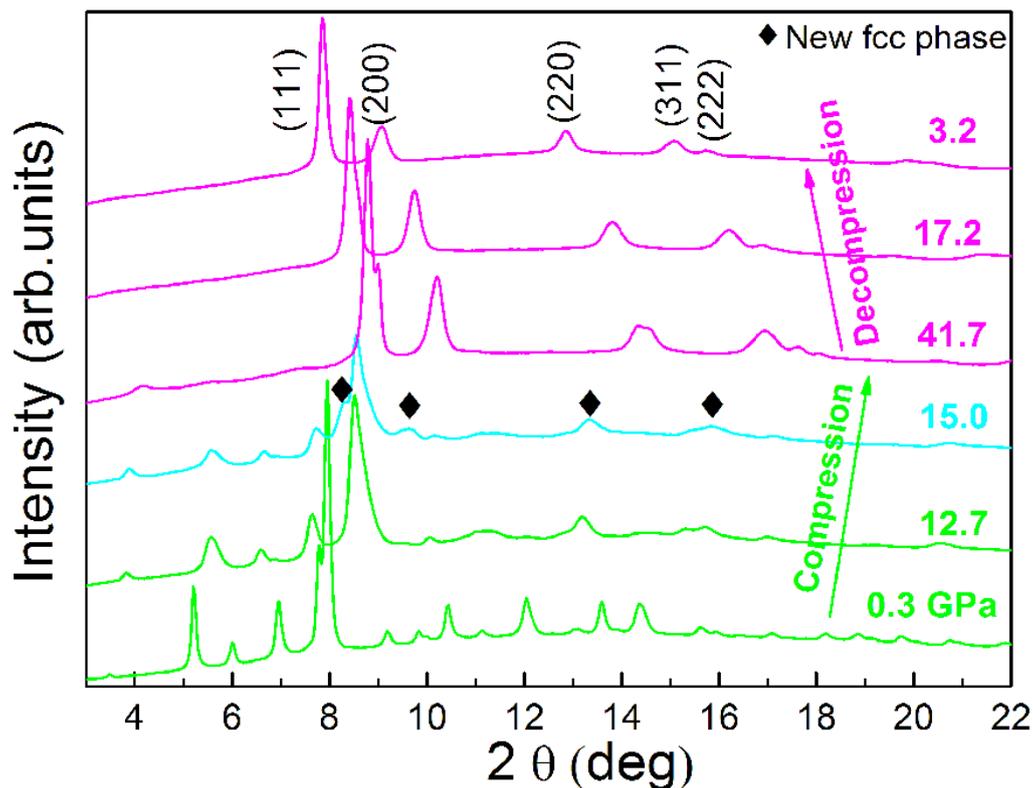


图 4.3 α - Ce_3Al 金属间化合物样品在室温下不同压力下的 XRD 图, X 射线波长为 0.3680 \AA , 相变发生在约 15 GPa 处。相变的过程比较缓慢, 直到 41.7 GPa 还没有转变完全。

Figure 4.3 XRD patterns of α - Ce_3Al intermetallic compound at high pressures and 298 K using x-ray wavelength $\lambda = 0.3680 \text{ \AA}$. The transition occurs at 15 GPa . The transition is sluggish and does not complete even up to 41.7 GPa .

GPa 时, 残留的 α - Ce_3Al 相消失了, 这是非常有趣的现象, 可能和相变过程的动力学有关。在 α - Ce_3Al 样品中, 新相的出现压力更低, 但是相变过程缓慢, 具有一个更大的两相共存区, 这可能与初始样品 (一个是金属玻璃, 另一个是多晶) 或者样品中的应力有关。而且产物形态也不一样, 一个是单晶 (第五章详细讨论), 一个是粉晶。

4.3.2 新型 Ce_3Al 材料的晶体结构和相稳定性

在图 4.2 和图 4.3 中所有的新相衍射峰都能够用面心立方 (fcc) 的晶格指标化 (表格 4.1), 显示出一种 $Fm\bar{3}m$ 空间群的消光规律 (只有全奇或者全偶的 hkl 衍射峰才会出现), 表格 4.1 例举了一些指标化的结果。 α - Ce_3Al 样品中生成的 fcc 固溶体新相的晶格在卸压到零压时比 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中生成的具有更大的晶格参数, 这可能与样品中的应力有关 (多晶样品)。这个新相的结构不同于已经

报道的常见的常温常压的 α -Ce₃Al 相，也不同于高温下的 β -Ce₃Al 相 (β -Ce₃Al 是一种化学有序的金属间化合物，在晶格中，Al 原子严格占据立方晶格的顶点位置，而 Ce 原子占据面心位置，属于 $Pm3m$ 空间群)。新相的晶格比较小 (~4.8 Å)，每一个格点只可能容纳一个原子，而整个晶格只有一个等效格点，所以 Ce 和 Al 只能是无序的随机占据这些格点而保持各格点的等效性 ($Fm3m$ 空间群特征)，因此这种结构就一定是一种化学无序的取代型固溶体合金。图 4.4 (a) 显示了利用 GSAS 软件^[409]做的 Rietveld 精修，拟合的结果非常好，显示了一个 fcc 晶体结构。图 4.4 (b) 显示了已知的有序化合物 α -Ce₃Al、 β -Ce₃Al 和新合成的 fcc 无序固溶体合金相的晶体结构。这种合金在硅油中能加热到 430 K 而一直保持稳定，430 K 以上就开始转变成 β -Ce₃Al 相。在常温下置于空气中一年后，肉眼观察而没有发现任何氧化和腐蚀，XRD 也确认其稳定的 fcc 结构。新相在卸压过程中的不可逆预示着真实的平衡相变压力可能是在 0 到 15 GPa 之间，只是由于动力学势垒太大阻碍了可逆的相变。为了帮助相变克服动力学的势垒，我们使用了 Nd: YLF 激光双面加热的原位高压 X 射线衍射技术来观察在适当加热 (低于 900 K) 的过程中相变发生压力的变化。我们发现了在 5-6 GPa 之间发生了一个完全可逆的反应。而这个相对较低的相转变压力和温度以及这种新材料在常温下长效的稳定性，使它在将来具有可能的应用前景。

表格 4.1 以 Ce₇₅Al₂₅ 金属玻璃和 α -Ce₃Al 金属间化合物为初始材料合成的 fcc-Ce₃Al 新相在卸压过程中的两个压力下的单胞参数 (a) 和晶面间距 d 。
Table 4.1 Unit-cell dimension (a) and d -spacings of the new fcc-Ce₃Al alloy at different pressures during decompression after its high-pressure, room-temperature synthesis from the Ce₇₅Al₂₅ metallic glass and α -Ce₃Al intermetallic compound starting materials.

初始材料	金属玻璃 Ce ₇₅ Al ₂₅				金属间化合物 α -Ce ₃ Al				
	hkl	$d_{cal}, \text{Å}$	$d_{obs}, \text{Å}$	$d_{cal}, \text{Å}$	$d_{obs}, \text{Å}$	$d_{cal}, \text{Å}$	$d_{obs}, \text{Å}$	$d_{cal}, \text{Å}$	$d_{obs}, \text{Å}$
	111	2.8096	2.8099	2.6038	2.6038	2.8234	2.8205	2.6844	2.6841
	200	2.4332	2.4311	2.2550	2.2581	2.4451	2.4538	2.3247	2.3312
	220	1.7205	1.7202	1.5945	1.5943	1.7290	1.7287	1.6438	1.6439
	311	1.4672	1.4672	1.3598	1.3609	1.4745	1.4732	1.4019	1.4031
	222	1.4048	1.4049	1.3019	1.3016	1.4117	1.4095	1.3422	1.3426
P, GPa		0.0		6.2		0.0		3.2	
$a, \text{Å}$		4.8662(3)		4.5099(4)		4.8902(3)		4.6494(2)	

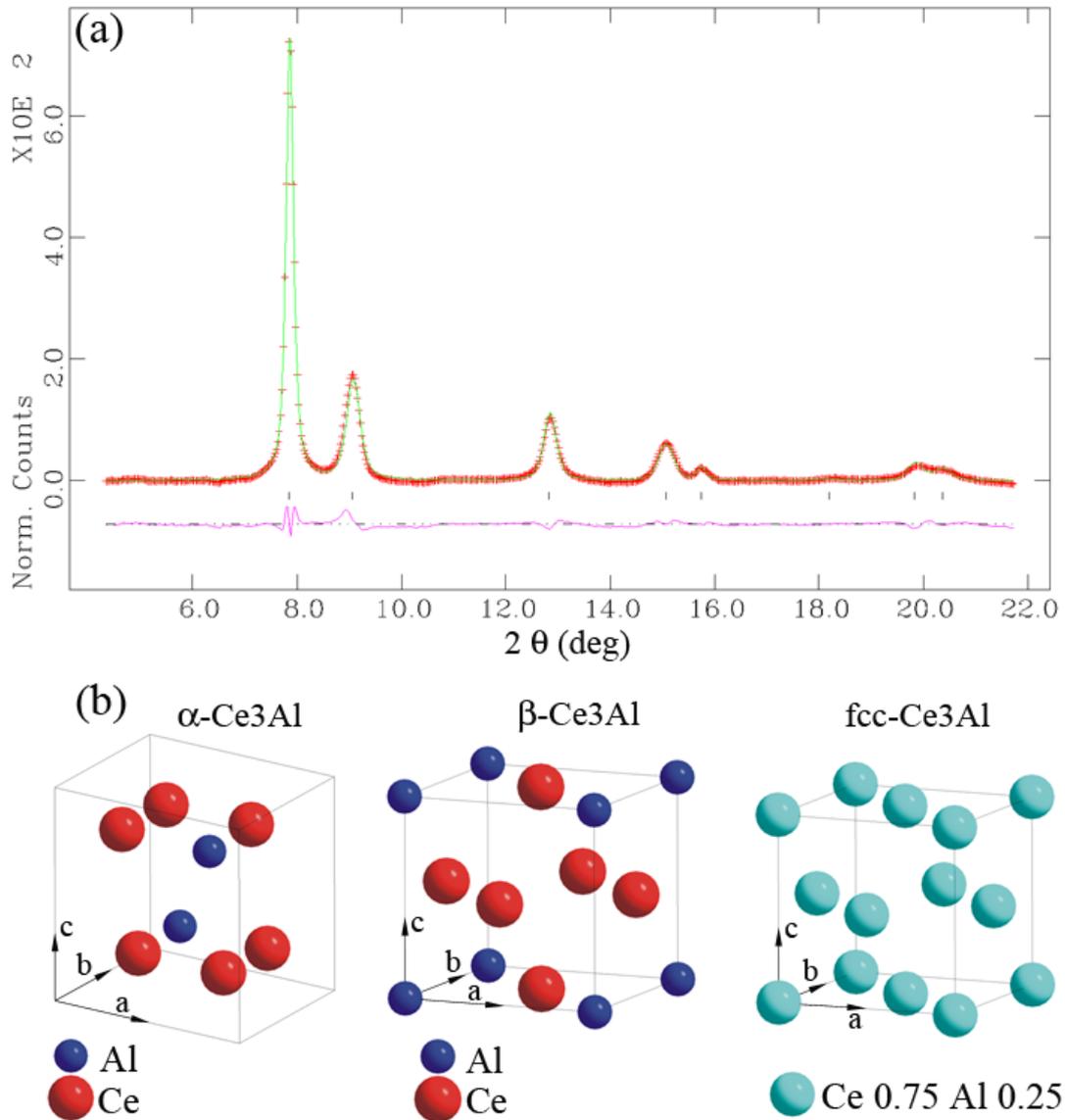


图 4.4 (a) 从多晶 α - Ce_3Al 样品中合成的 fcc 新相 (3.2 GPa) 的 Rietveld 精修拟合 ($w\text{Rp}=0.86\%$, $\text{Rp}=0.59\%$, $a=4.6494 \pm 0.0002 \text{ \AA}$)。精修的结果表明了新相的结构中 Ce_3Al 中四个原子处于四个完全等效的位置, 属于 $Fm\bar{3}m$ 空间群, 即属于一种 fcc 结构, 是一种原子位置完全等效的固溶体合金, 在晶胞中 $(0,0,0)$, $(0,0.5,0.5)$, $(0.5,0.5,0)$, $(0.5,0,0.5)$ 四个格点上, Ce 原子占据格点的几率为 0.75, 而 Al 原子占据格点的几率为 0.25。(b) 已知的有序的化合物 α - Ce_3Al 、 β - Ce_3Al 和新合成的 fcc 无序的固溶体相的晶体结构对比。

Figure 4.4 (a) Rietveld refinement of the new fcc phase at 3.2 GPa synthesized from polycrystalline α - Ce_3Al ($w\text{Rp}=0.86\%$, $\text{Rp}=0.59\%$, $a=4.6494 \pm 0.0002 \text{ \AA}$). The refinement indicates the atoms at the four equivalent $Fm\bar{3}m$ lattice points are indistinguishable, i.e., the fcc phase is a substitutional, solid-solution alloy of Ce_3Al with the Ce occupancy of 0.75 and Al occupancy of 0.25 at lattice points $(0,0,0)$, $(0,0.5,0.5)$, $(0.5,0.5,0)$, $(0.5,0,0.5)$. (b) Crystal structures of the two ordered compounds α - Ce_3Al and β - Ce_3Al , and the new disordered fcc- Ce_3Al alloy.

4.3.3 新型 Ce_3Al 固溶体合金材料的形成机理

4.3.3.1 第一性原理计算

由于 Ce 原子在高压下的许多有趣行为是与其独特的 $4f$ 电子结构有关^[325, 396, 402], 我们猜测这种新型的 fcc- Ce_3Al 固溶体合金在高压下的形成也可能与 Ce 的 $4f$ 电子的高压行为有关。为了研究这种新型的 fcc- Ce_3Al 固溶体合金材料形成的机理, 我们对 fcc- Ce_3Al 固溶体合金中的 Al 及 $4f$ 电子处于局域态和巡游态的 Ce 在不同压力下的原子半径和电负性进行了第一性原理计算。图 4.5 显示了以 Al 原子为参考, 用经验型 Darken-Gurry 图^[410]表示的理论计算结果。在常温常压下, $4f$ 电子处于局域态的 Ce 明显和 Al 在原子半径和电负性方面差异太大而不可能形成固溶体合金。在压力作用下, 由于 Ce 和 Al 在可压缩性上的差异, Al 和 $4f$ 电子处于局域态的 Ce 的原子半径逐渐缩小, 但是当压力达到 40 GPa 时, 二者的原子半径差仍然高达 22%; 另一方面, 压力却扩大了 Al 和 $4f$ 电子处于局域态的 Ce 的电负性差异, 从而降低了 Al 和 $4f$ 电子处于局域态的 Ce 形成固溶体合金的可能性。然而在常温常压下, Al 和 $4f$ 电子处于巡游态的 Ce 的原子半径差只有 18%, 当压力增加到 20 GPa 时, Ce 和 Al 不同的可压缩性使它们在压力下的原子半径差进一步缩小到 15%。另外, 压力也能使得 Al 和 $4f$ 电子处于巡游态的 Ce 之间的电负性差缩小, 从而使得 Ce 和 Al 在高压下变得相似而有可能互溶。计算清晰地表明了压力诱导的 $4f$ 电子非局域化转变使得 Ce 和 Al 在高压下会变得相似, 当相似程度满足休谟-饶塞里定律时, 就有可能形成 Ce_3Al 固溶体合金。

4.3.3.2 Fcc- Ce_3Al 固溶体合金的体积-压力曲线

上述的第一性原理计算从理论上提供了相变的可能解释, 利用原位高压同步辐射 X 射线衍射, 我们进一步研究了这种 fcc- Ce_3Al 合金从 40 GPa 到常压的体积和压力的关系 (P-V 曲线), 为 fcc- Ce_3Al 合金中 $4f$ 电子所处状态提供实验证据。图 4.6 显示了通过 XRD 测定的 fcc- Ce_3Al 合金的体积和 α - Ce_3Al 金属间化合物的体积, 以及由纯 Ce (包括局域态的 γ -Ce 和巡游态的 α -Ce) 和纯 Al 体积数据^[326, 396, 411]通过费伽定律 (Vegard's law)^[412]计算得到的 3:1 的铈铝混合物 (Ce_3Al)

的体积($3V_{\gamma\text{-Ce}}+V_{\text{Al}}$)、($3V_{\alpha\text{-Ce}}+V_{\text{Al}}$)。我们可以发现在高压端, fcc-Ce₃Al 合金的体积逐渐地接近($3V_{\alpha\text{-Ce}}+V_{\text{Al}}$), 体积差异小于 2%。表明了 fcc-Ce₃Al 合金中的 Ce 在高压下可能处于 α -Ce 态 (4f 电子巡游态)。当压力降低到 3 GPa 以下时, 从图 4.6 中的插图中我们可以发现, fcc-Ce₃Al 合金的体积迅速膨胀, 接近($3V_{\gamma\text{-Ce}}+V_{\text{Al}}$)和 α -Ce₃Al 金属间化合物的体积。这些结果表明了在 fcc-Ce₃Al 合金中, 当压力卸载后, fcc-Ce₃Al 合金中的 4f 电子可能从高压下的巡游态恢复 (至少部分恢复) 到了局域态, 而与 4f 电子的局域态—巡游态转变相关的体积塌缩效应也是可逆的。

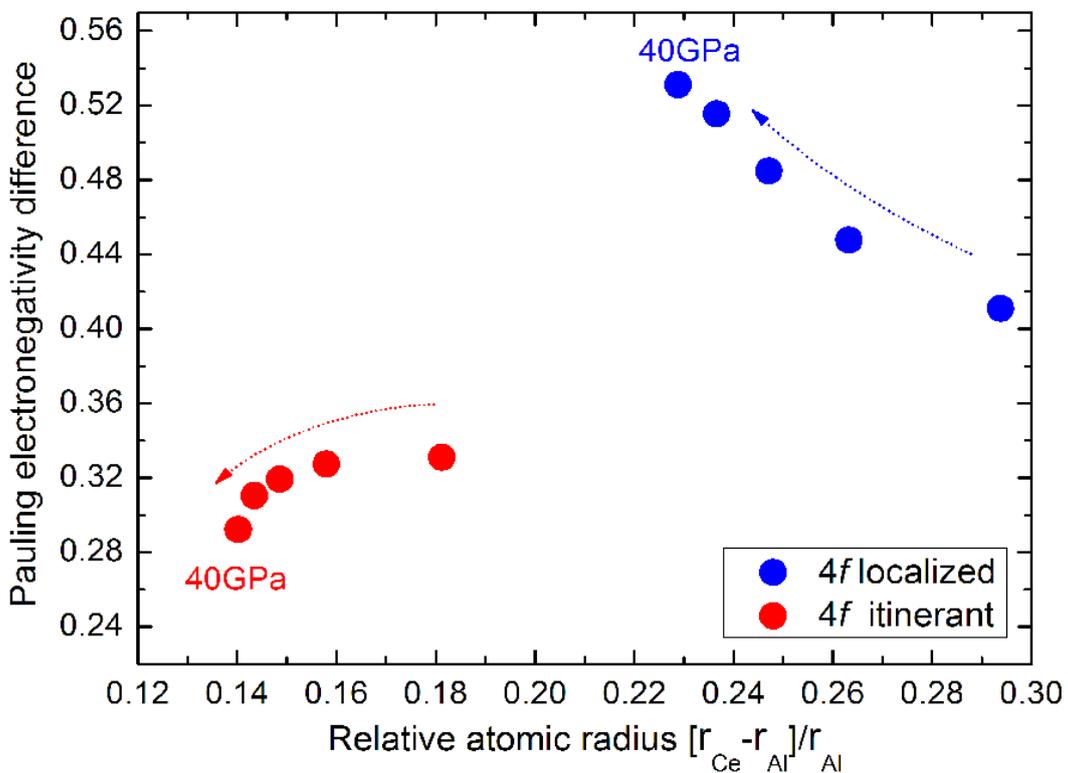


图 4.5 以 Al 原子为参考用 Darken-Gurry 图表示的理论计算结果。圆点表示了 0, 10, 20, 30 和 40 GPa 下的计算结果。蓝色表示的是局域态的 Ce, 而红色表示的是巡游态的 Ce, 箭头表示的是加压的方向。

Figure 4.5 Darken-Gurry map of Ce in reference to Al calculated from theory. Results for pressures of 0, 10, 20, 30, and 40 GPa are shown by circles (4f electron localized, blue; itinerant, red). Arrows indicate the direction of increasing pressure.

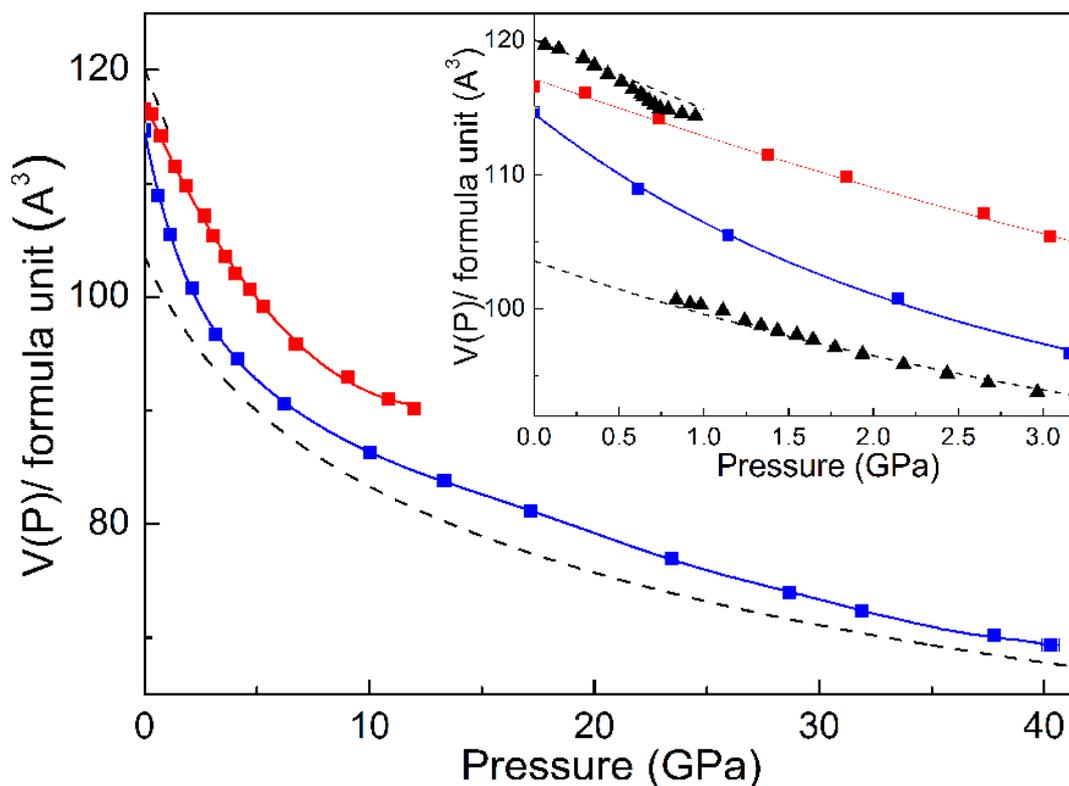


图 4.6 从常压到 40 GPa 的 Ce_3Al 的 P - V 关系。 α - Ce_3Al (红色方块) 和 $\text{fcc-Ce}_3\text{Al}$ (蓝色方块) 的体积是通过原位高压 XRD 分别在加压和卸压过程中获得的。虚线分别表示的是在 1 GPa 以下和以上的 $(3V_{\gamma\text{-Ce}}+V_{\text{Al}})$ 及 $(3V_{\alpha\text{-Ce}}+V_{\text{Al}})$ 的计算数据, 计算采用的是通过实验得到的纯铈^[411]的数据和纯铝^[413]的数据。插图为低压到 3 GPa 的局部放大图, 图中的三角形是采用最新实验结果^[414]中的纯 Ce 体积数据计算得到的。

Figure 4.6 P - V relations for Ce_3Al up to 40 GPa. The high-pressure volumes of α - Ce_3Al (red squares) and fcc alloy (blue squares) were determined in the present study by *in-situ* XRD during pressure increase and release. The dashed curves are $(3V_{\gamma\text{-Ce}}+V_{\text{Al}})$ and $(3V_{\alpha\text{-Ce}}+V_{\text{Al}})$ at pressures below and above 1 GPa, respectively, calculated using results from the volumes for pure Ce (V_{Ce})^[411] and pure Al (V_{Al})^[413]. Inset: expanded P - V plot up to 3 GPa; recent high-precision data of V_{Ce} from ref.^[414] are used to calculate the black triangles.

4.3.3.3 高压原位同步辐射 X 射线吸收谱

为了从实验上直接探测样品中 $4f$ 电子的状态, 我们进一步开展了高压原位 X 射线吸收谱实验。图 4.7 显示了不同的起始样品: $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ 金属间化合物和 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在压力下的 Ce-L_3 边 X 射线吸收谱。两个初始样品中都显示出一个纯的 $4f^1$ 峰特征, 代表了 $4f$ 电子完全处于局域态。在加压的过程中, 代表了巡游态的 $4f^0$ 边后特征峰^[296, 297]在 1-2 GPa 的压力下出现, 而且随着压力增加峰强明显增大。根据 4.3.1 节中的 XRD 数据可知, 在高压下 $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ 金属间化合物和 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃都已经转变成 $\text{fcc-Ce}_3\text{Al}$ 合金, 说明在高压下的 $\text{fcc-Ce}_3\text{Al}$ 合金中的 $4f$ 电子都处于巡游态。在卸压的过程中, $4f^0$ 态特征峰又逐渐减弱, 最后在 1-2 GPa 之间完全消失, 基本恢复到了纯 $4f^1$ 特征峰状态。这个结果再次确认了 $4f$ 电子在 $\text{fcc-Ce}_3\text{Al}$ 合金的卸载过程中的可逆转变, 恢复到了局域态。而我们知道局域态的 Ce 和 Al 具有较大的原子半径差和电负性差, 这表明了卸载保存到零压的 $\text{fcc-Ce}_3\text{Al}$ 合金是一种“非休谟-饶塞里”固溶体合金。但是由于整个卸载恢复过程是一个连续变化的过程, 我们也不能排除 $4f$ 电子有可能没有完全恢复到局域态。

在卸压的过程中, $4f$ 电子的非局域态一局域态转变只涉及电子状态的改变, 能够较容易发生。但是 $\text{fcc-Ce}_3\text{Al}$ 合金的原子位置改变 (比如: 无序-有序结构变化) 却需要原子的运动, 因此比较缓慢, 从而使 $\text{fcc-Ce}_3\text{Al}$ 合金能够卸压保存到常温常压。尽管我们的第一性原理理论计算没有提供相变的动力学方面的信息, 但是我们从实验上观察到这个 $\text{fcc-Ce}_3\text{Al}$ 合金确实能够稳定地卸压到零压而不转变成常温常压稳定的 $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ 相或完全无序的非晶相, 表明了 Ce 原子在卸压过程中由于 $4f$ 电子逐渐恢复到局域态而导致的体积膨胀可能还没有达到晶体失稳的林德曼 (Lindemann) 判据临界值^[415, 416]。我们在常压下的硅油中加热样品, 通过原位的 XRD 发现 $\text{fcc-Ce}_3\text{Al}$ 合金直到 430 K 才转变成了 $\beta\text{-Ce}_3\text{Al}$ 相 ($Pm3m$ 空间群)。从图 4.4 中的结构我们知道, 在 430 K, $\text{fcc-Ce}_3\text{Al}$ 合金中的 Ce 和 Al 原子发生了有序化转变。这些实验结果表明这种新型的 $\text{fcc-Ce}_3\text{Al}$ 合金相是由于 $4f$ 电子的局域-非局域化转变引起的原子半径和电负性变化而诱发的, 但原子结构的改变受到动力学条件的限制而并不与电子转变同步, 在常温下是不可逆的。

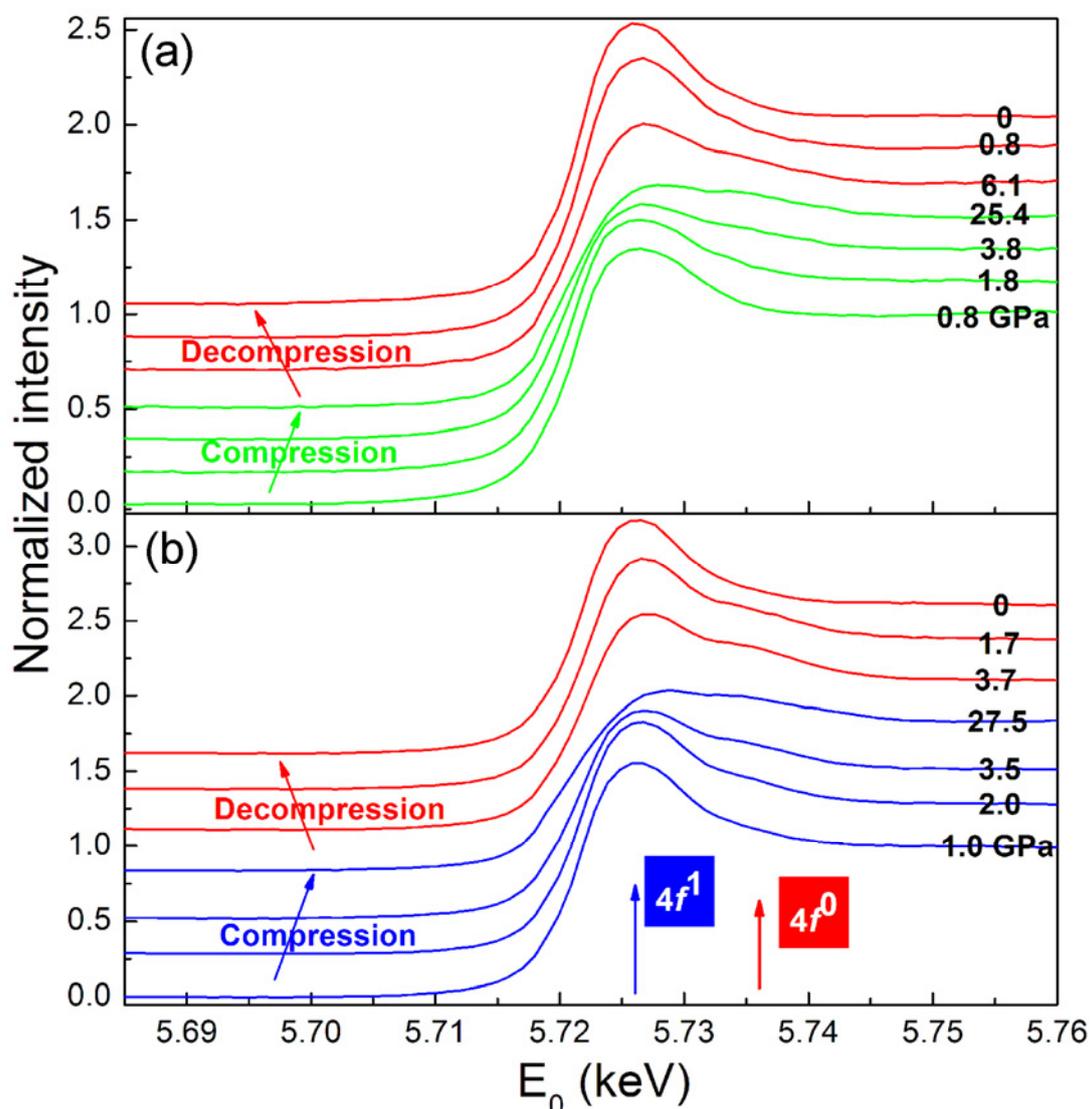


图 4.7 α - Ce_3Al 金属间化合物(a) 和 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃(b) 的原位高压 Ce- L_3 边 X 射线吸收谱。绿色和蓝色曲线代表初始样品在压缩过程中的吸收谱，红色曲线代表生成的 fcc- Ce_3Al 合金在卸压过程中的吸收谱数据。谱图曲线上的数字代表压力，箭头分别指向 $4f^0$ 和 $4f^1$ 电子态。 $4f^1$ 电子态在高压下的出现表明了 $4f$ 电子的非局域化，这个结果也和图 4.6 中观察到的体积在低压区的急剧变化是一致的。

Figure 4.7 *In-situ* XAS spectra of Ce L_3 -edge with (a) α - Ce_3Al compound, and (b) Ce_3Al metallic glass as the starting materials. Starting phases during compression (green and blue curves), and fcc alloy after conversion and during decompression (red curves) are shown. The numbers on each pattern denote the pressures, and the arrows point to the $4f^0$ and $4f^1$ components. The appearance of the $4f^0$ feature indicates the delocalization of $4f$ electron. This coincides with the relatively sharp drop in pressure dependence observed in Ce_3Al volume in Figure 4.6.

4.4 本章小结

由于 Ce 和 Al 元素的原子半径差 28%、电负性差 0.45，根据休谟-饶塞里定律，它们之间不可能形成固溶体合金。然而通过加压，我们在室温下从两种不同的初始材料： $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 二元金属玻璃(合成压力>25 GPa) 和 $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ 金属间化合物(合成压力>15 GPa)出发，合成了一种新型的 fcc- Ce_3Al 取代型固溶体合金。在金属玻璃中的合成压力较高，但是相变迅速而彻底，在多晶金属间化合物中的合成压力相对较低，但是加压过程中相变较缓慢且进行不完全。综合原位高压同步辐射 X 射线衍射、原位高压同步辐射 X 射线吸收谱以及第一性原理计算，我们揭示了 4f 电子从局域态到巡游态的转变使得 Ce 和 Al 的原子半径及电负性差异在高压下变得越来越小，最终满足了休谟-饶塞里定律而导致 fcc- Ce_3Al 固溶体合金的形成。当压力完全卸载后，尽管新 fcc- Ce_3Al 固溶体合金中的 4f 电子基本恢复到了局域态，但是其原子结构在常压下保持了稳定，表明我们合成了一种全新的在常温常压下稳定的“非休谟-饶塞里”固溶体合金材料。同时，通过原位加热 XRD 等试验，我们也研究了这种 fcc- Ce_3Al 取代型固溶体合金的稳定性。常温下压力诱导的金属玻璃及金属间化合物到固溶体合金的相变也是第一次发现。另外，一般来说相对于金属玻璃和金属间化合物，固溶体合金相往往具有较好的塑性，因此，这种新型相变也可能为常见的金属玻璃和金属间化合物太脆的工程难题提供一种解决途径。对于这种 fcc- Ce_3Al 取代型固溶体合金的各种性能目前还不是很了解，需要进一步的、更多的理论和实验工作。

5 室温下压力诱导的金属玻璃晶化

5.1 引言

金属玻璃是金属熔体通过足够快的速度冷却,避免了其在冷却过程中发生晶化而形成的。从能量的观点来看,金属玻璃是亚稳的^[281],通常很容易通过加热而使其晶化。金属玻璃材料的应用也和晶化现象密切相关。一方面,为了保证玻璃材料的性能稳定性,在使用过程中要避免晶化而防止其失效^[417];另一方面,金属玻璃材料的性能对晶化非常敏感,有些纳米级的或者特殊结构的晶化相能大大提高金属玻璃的使用性能^[353]。因此,晶化是金属玻璃领域里一个非常重要、同时也非常古老的课题。另外,晶化现象把玻璃和晶体关联在一起,架起了无序和有序之间的一座桥梁。传统的晶化一般是通过形核-生长机理形成随机取向的多晶体^[418],而在本章中,我们将报道一种完全不同的晶化现象:在室温下压力诱导的“单晶”晶化现象。

在上一章中,我们已经讨论了室温下高密度态的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在 25 GPa 发生晶化形成了一种新型的 fcc- Ce_3Al 固溶体合金。在本章中,我们将对其晶化的机理和细节进行进一步的讨论。与传统通过加热形成多晶^[256]或者通过形变形成纳米晶^[257]的现象不同, $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在一个很小的压力区间里突然彻底晶化成晶体,而且生成的晶体的晶体学取向和条带样品具有固定的几何关系,似乎具有一种结构“记忆效应”^[281]。这种金属玻璃的特殊晶化行为可能提供了一种独特的方法从无序的玻璃物质中合成单晶材料,也为揭示金属玻璃内部的原子结构信息提供帮助。

5.2 实验

5.2.1 样品制备

采用和第二章实验部分所描述的同样的高纯氩气(纯度 99.999%)保护电弧熔炼法和甩带法制备 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃条带状 (ribbon) 样品,样品厚度约为 15 μm ,宽度约为 1 mm。所有样品都通过 DSC 和 XRD 检测确认其非晶态结构。

5.2.2 原位高压同步辐射X射线衍射

采用了与第二章实验部分所描述的完全一样的实验条件和装置,也采用了液氮作为传压介质。X射线衍射的面探测器为 Mar165 CCD 和 Mar345 Image Plate。

5.2.3 高分辨透射电子显微镜分析

金属玻璃的高分辨电镜样品制备通常使用化学电解液或者离子束减薄,常常由于减薄过程中导致的氧化或者晶化而在电镜结果中引入假象,而稀土基样品由于比较容易氧化,其样品的制备更加困难^[419]。在我们的试验中, $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃条带的高分辨电镜样品制备采用了机械法减薄。由于 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃较软,所以我们首先把它按压在干净的玻璃片上划涂,在玻璃表面形成许多带有样品薄层的划痕。然后把玻璃片放入干净的玛瑙研钵中,加入液氮使样品变脆。之后用清洁的小刀把薄层样品从玻璃片上刮下。待液氮挥发,加入酒精,让样品的小薄片分散悬浮在酒精中,然后在光学显微镜下用铜网捞起一些微小的薄片样品。在电镜下观察时,反复挑选薄片样品边缘最薄的部分观察,直到发现足够薄的区域,获得理想的高分辨结果。由于整个样品制备过程没有氧化性、腐蚀性液体和高能离子束介入,所以尽量避免了制样过程中可能对样品产生的影响。

5.2.4 第一性原理计算

第一性原理计算是利用了基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)^[404, 420]的 VASP 软件包(Vienna Ab initio Simulation Package)^[406]来开展,赝势采用投影扩展平面波(Projector Augmented Wave, PAW)^[407]的方法,交换关联项为广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)^[421],其中 PAW 赝势中 Al 的价电子为 $3s3p$,局域态的 Ce 为 $5s5p5d6s$,巡游态的 Ce 为 $5s5p4f5d6s$ 。所有的计算参数都经过测试,并且和实验结果吻合良好。Fcc- Ce_3Al 超晶格采用了 108 个原子。

5.3 实验结果与讨论

5.3.1 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃晶化的单晶特性

图 5.1 显示了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在不同的压力下的 XRD 图谱。从图 5.1(a) 可以发现, 在 24.4 GPa 以下, XRD 图谱光滑而没有任何尖锐晶体衍射峰出现, 说明样品保持了完全的非晶结构特征。当继续增加压大约 0.6 GPa, 压力达到 25 GPa 时, 样品突然晶化, 其衍射图谱变成“单晶”特征的斑点图案(图 5.1 (b) 所示)。我们对整个样品进行了 X 射线二维面扫描衍射(光斑大小: $15\ \mu\text{m}\times 15\ \mu\text{m}$), 确认整个样品都转变成了晶态, 呈现了基本一样的单晶状衍射图谱。样品卸压到常压后, 保持了稳定。并且在常压下, 重新测量了卸载后样品的 XRD 谱。通过在 X 射线曝光过程中小角度旋转样品(rocking), 我们得到了样品在常温常压下相对较完整的二维衍射斑点图(见图 5.2)。所有斑点均能够很好的用 fcc 晶体结构的 $[1\bar{1}0]$ 晶带轴衍射指标化。由图 5.2 下方的对应条带样品的几何关系示意图可知, $[111]$ 晶向基本沿着条带样品的长轴 X 方向(制备过程中的甩带方向)。而 $[1\bar{1}0]$ 晶带轴正好垂直条带样品表面, 沿着 Z 方向。通过 8 次重复试验(包括把样品切割成不同的小块同时加压晶化, 打磨初始条带样品表面等), 很好的重复了上述的结果, $[1\bar{1}0]$ 晶带轴都基本沿着 Z 方向, 同时 $[111]$ 晶向基本都沿着 X 方向(实验中样品的切割精度可能会导致 5 度以内的偏差), 而相变的压力在 25 GPa 上下波动(22-26 GPa)。这都表明了在一一定的偏差范围内, $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃条带样品晶化相的晶体学取向具有和条带样品基本固定的几何关系。两者表现出一种关联效应。

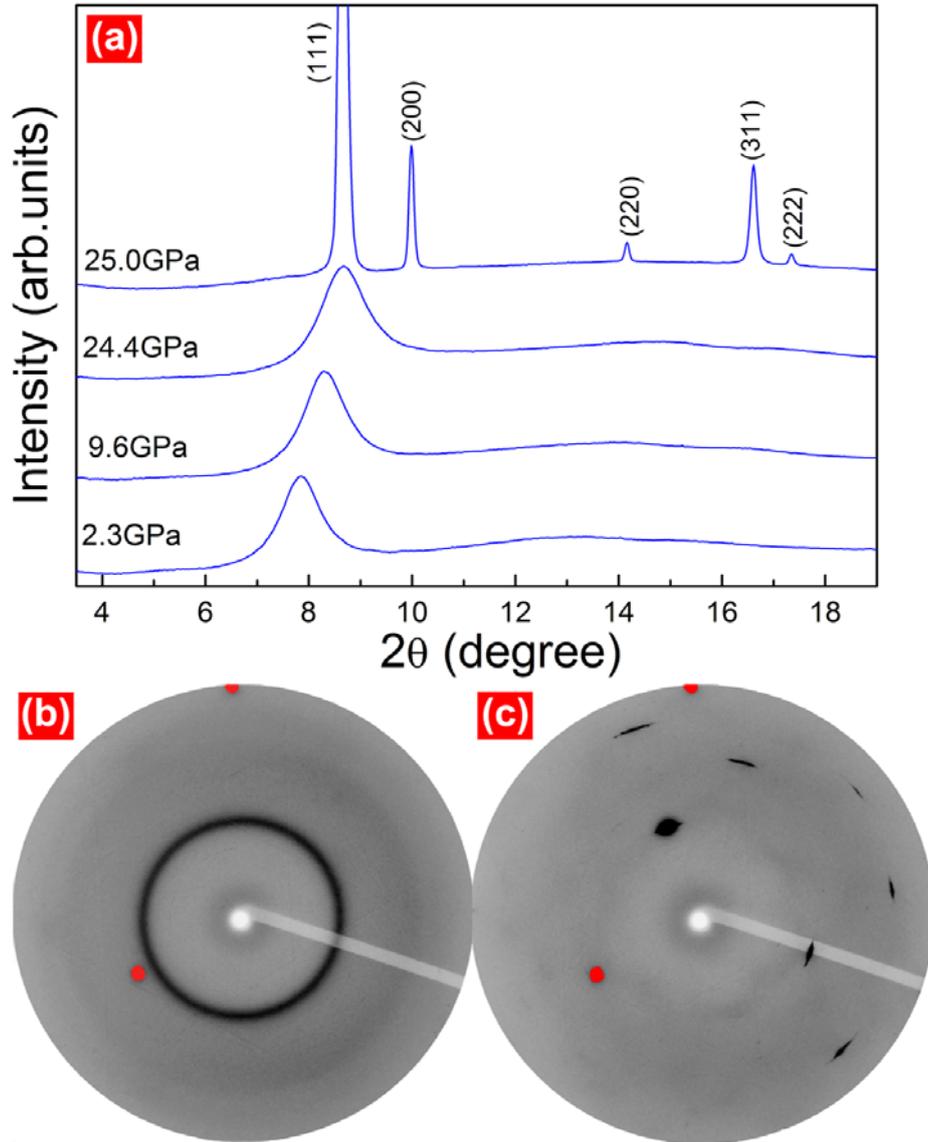


图 5.1 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的原位高压 XRD 图谱(液氦作为传压介质)。(a) 样品在 DAC 中加压过程中的衍射谱。在 24.4 GPa 以下, 样品显示了完全非晶态的结构, 在 25 GPa 样品突然发生晶化。(b) $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在相变前后通过 CCD 记录的二维衍射图。图谱上的红点是数据处理中遮盖的来自金刚石的单晶衍射点。在 24.4 GPa, 样品显示了非晶态典型的弥散的衍射环。在 25 GPa, 样品突然发生了晶化, 展示了一种“单晶”状的斑点衍射图。通过移动 X 射线光斑扫描整个样品, 发现整个样品基本呈现了同样的衍射图谱。

Figure 5.1 *In-situ* high-pressure XRD of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass in DAC with helium as the pressure medium. (a) The XRD patterns during compression. Below 24.4 GPa, the sample remained fully amorphous structure, a sudden crystallization happened at 25.0 GPa. (b) The 2-dimension diffraction images of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass before and after the transition recorded by CCD. The red spots are masks of diamond diffraction. At 24.4 GPa, the sample remained fully amorphous structure, a sudden transition into crystalline phase happened at 25.0 GPa with a single crystal-like spotty diffraction pattern. The whole sample showed almost the same diffraction pattern in 2-dimensional scanning.

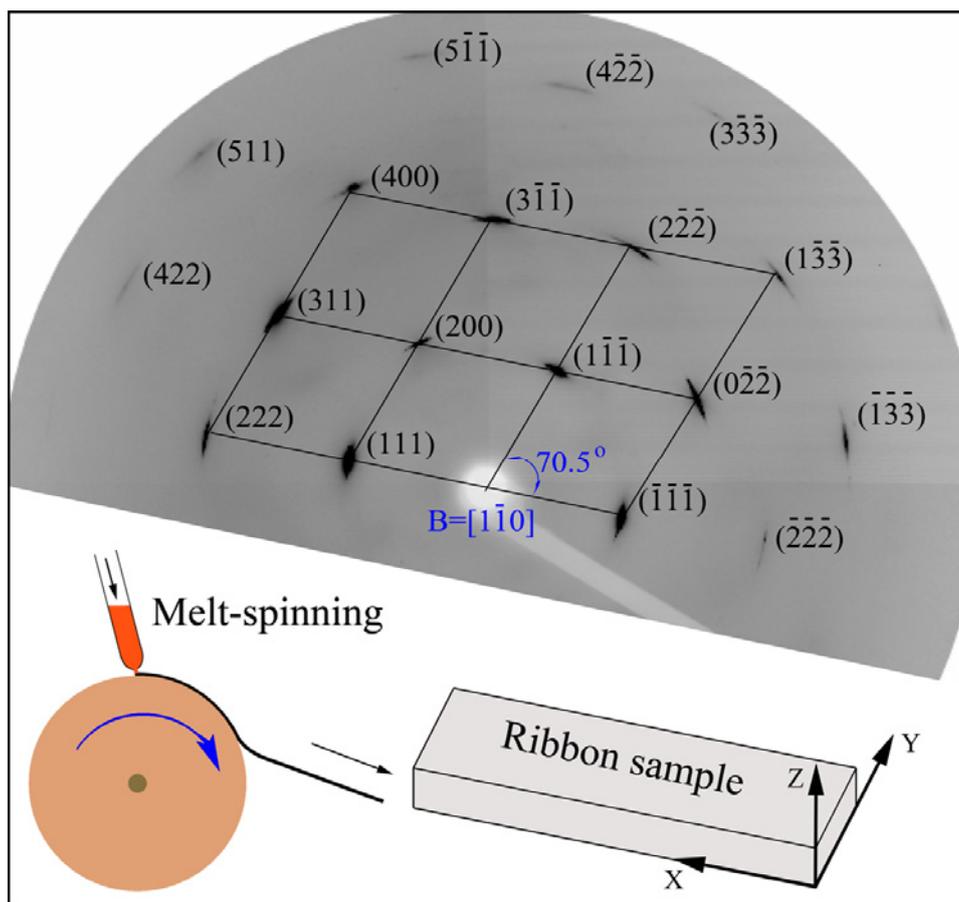


图 5.2 卸压到常压的 Ce_3Al 合金样品的二维衍射图。衍射斑点能够用 fcc 晶体结构的 $[1\bar{1}0]$ 晶带轴指标标定。图中还清晰地展示了条带样品和相应衍射斑点的几何取向关系。 $[111]$ 晶向平行于条带样品的 X 方向。

Figure 5.2 The 2-dimension diffraction image of the Ce_3Al new phase quenched to ambient pressure. The pattern can be indexed with $[1\bar{1}0]$ zone-axis of a fcc lattice. The relationship between crystalline orientation and ribbon sample geometry is clearly presented. The $[111]$ direction is along the X axis of the ribbon sample.

5.3.2 $Ce_{75}Al_{25}$ 金属玻璃晶化的固定取向关系

为了进一步确认 $Ce_{75}Al_{25}$ 金属玻璃在高压下发生的具有固定晶体学取向的单晶晶化特性并探索其可能的起因，我们把一块样品切割成两块，平行的装在对顶金刚石压砧(DAC)中，同样采用了液氮作为传压介质，保证了良好的等静压环境。结果发现了大约在 25 GPa，两块样品都完全晶化，展示了基本一样的单晶斑点衍射图（见图 5.3 所示）。由于两块样品中的晶化相变肯定是独立进行的，但是却显示了相同的取向关系，这说明了样品中的晶化不是一个随机的过程，而

是受到某种条件的约束或者引导。我们很自然的想到这种约束可能来自(1) 外部环境中 DAC 中的压力梯度；(2) 样品本身内部的结构。于是我们改变了样品在 DAC 中放置的方式，不是平行放置，而是让样品彼此成一定的角度(如图 5.4 所示)，如果样品的晶化取向和压力梯度有关(尽管我们在第二章的实验中，已经证实了使用液氮作为传压介质时整个实验中样品腔内基本没有可以察觉的压力梯度)，那么不管样品怎么放置，由于 DAC 压腔中的压力梯度没变，应该和图 5.3 中显示相似的结果。但是实际上和图 5.3 中的情况不同，图 5.4 显示了两个样品呈现了不一样的衍射斑点图案，说明了两个样品的晶化相的晶体学取向情况是不一样的。这个结果说明了晶化相中的固定取向关系很可能来自样品本身。同时，为了更进一步确认压力梯度对晶化过程的影响，我们通过不在 DAC 中不放任何传压介质而故意引入压力梯度，直接压缩样品(如图 5.5 所示)。由于压力梯度导致了压力的不均匀和测不准，相变在 33 GPa 左右(放红宝石处的点压力)也只是部分晶化，而且对应的衍射图谱为多晶环(环不连续，说明多晶结晶质量不高)。到大约 48 GPa 时显示了完全的多晶晶化相。由此可知，压力梯度会导致样品出现随机取向的多晶体而不是固定取向关系的单晶。

通过列举的上述实验，我们确认晶化相的固定取向关系应该来自样品本身。如果来自 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃条带样品本身的某种结构的不均匀性(取向性)，那么在玻璃转变温度下退火应该能消除。但为了避免退火导致晶化，我们采取在较低温度的 363 K (90°C) 的硅油中退火 3 小时，然后进行了原位高压 XRD 检测。发现在低压区，样品仍然显示了完全的非晶态特征。但当压力加到 26 GPa 发生晶化时，样品不是晶化成一个固定取向关系的单晶，而是显示了取向较杂乱无序的含有多个晶粒的衍射斑点图。这说明先前在制备态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃样品中的具有固定取向关系的单晶晶化现象是和保存在样品内部的某种结构取向密切相关的。

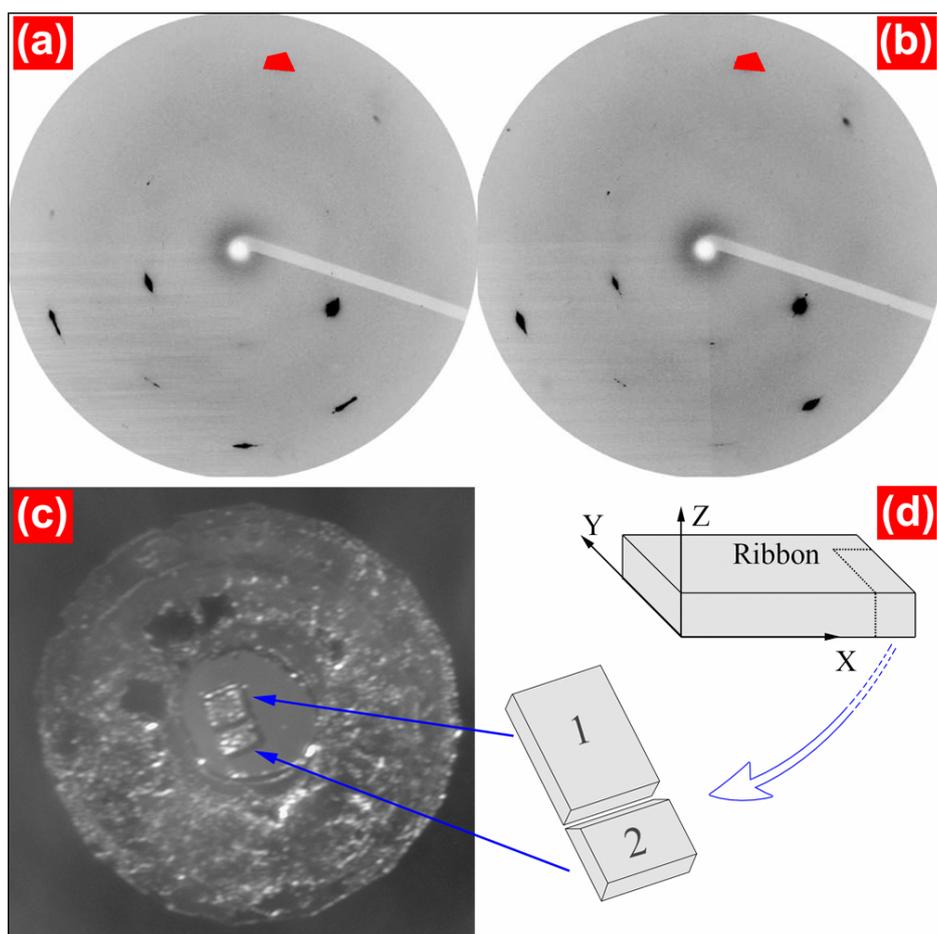


图 5.3 同时平行装在 DAC 中的两块 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃条带样品晶化衍射图对比。样品 1 (a) 和样品 2 (b) 在大约 25 GPa 发生晶化后的二维衍射图基本一致。表明了 在 DAC 中，两个单独晶化的样品的晶体学取向关系一致 ($[111]$ 方向基本沿着样品 X 方向， $[1\bar{1}0]$ 晶带轴沿着 Z 方向)。图谱上的红点是数据处理中遮盖的来自金刚石的单晶衍射点。(c) 被同时平行装在 DAC 中的两个样品的显微光学照片。其中采用了液氮作为传压介质。金刚石压砧顶面直径为 $400\ \mu\text{m}$ ，两块样品是从同一 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃条带上切下来的，样品 1 约为 $50\times 40\ \mu\text{m}^2$ ，样品 2 约为 $30\times 40\ \mu\text{m}^2$ 。(d) 样品切割及其几何关系的示意图。

Figure 5.3 The comparison of diffraction images of two $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass samples after crystallization parallel loaded in DAC at the same time. The diffraction images of sample 1 (a) and sample 2 (b) at about 25 GPa after the transition are almost the same, which indicates the crystallized crystals in two separate parts have the same crystallography orientations ($[111]$ direction is along X axis and $[1\bar{1}0]$ is along Z axis). The red spots are masks of diamond diffraction. (c) The photomicrograph of the two separate samples loaded in the DAC with helium as the pressure medium, which come from the same piece of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass ribbon by mechanical cutting into two parts. The diamond culet size is $400\ \mu\text{m}$. The sample 1 is about $50\times 40\ \mu\text{m}^2$, the sample 2 is about $30\times 40\ \mu\text{m}^2$. (d) The sketch of sample cutting and orientation relationship with the ribbon geometry.

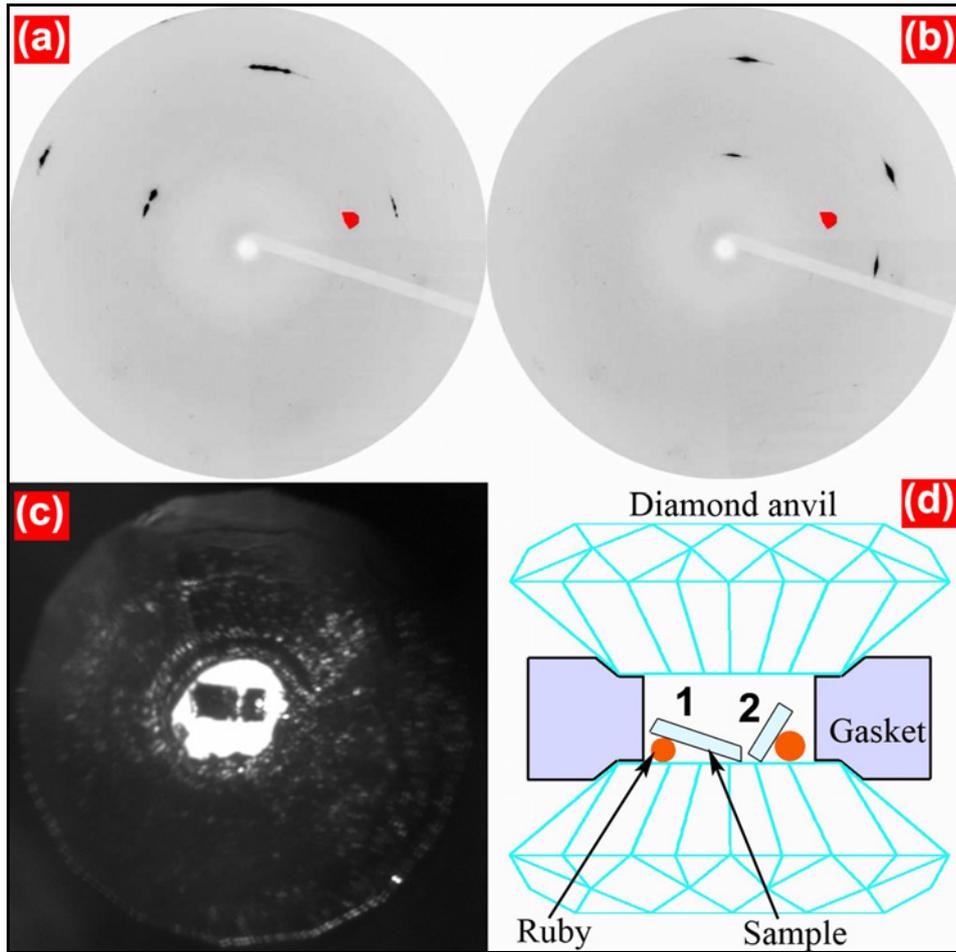


图 5.4 以近似垂直关系同时装在 DAC 中的两块样品晶化后的衍射图对比。样品 1 (a) 样品 2 (b) 在大约 31 GPa 示例的衍射谱明显不同。(c) 被近似垂直装在 DAC 中的两个样品的显微光学照片。采用了液氮作为传压介质。金刚石顶面直径为 $400\ \mu\text{m}$ ，两块样品是从同一 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃条带上切下来的（如图 5.3 一样），样品 1 约为 $60\times 40\ \mu\text{m}^2$ ，样品 2 约为 $30\times 40\ \mu\text{m}^2$ 。(d) 样品在 DAC 样品腔体中放置的示意图。衍射图中红色的点为盖住的来自金刚石的单晶衍射斑点。

Figure 5.4 The comparison of diffraction images of two samples after crystallization approximately orthogonally loaded in DAC at the same time. The diffraction images of sample 1 (a) and sample 2 (b) at about 31 GPa are obviously different. (c) The photomicrograph of the two separate samples loaded in the DAC with helium as the pressure medium, which come from the same piece of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass ribbon by mechanical cutting into two parts (the same as shown in fig. 5.3 (c)). The diamond culet size is $400\ \mu\text{m}$. The sample 1 is about $70\times 40\ \mu\text{m}^2$, the sample 2 is about $30\times 40\ \mu\text{m}^2$. (d) The sketch of loading geometry of two samples in DAC. The red spots in diffraction images are masks of diamond diffraction.

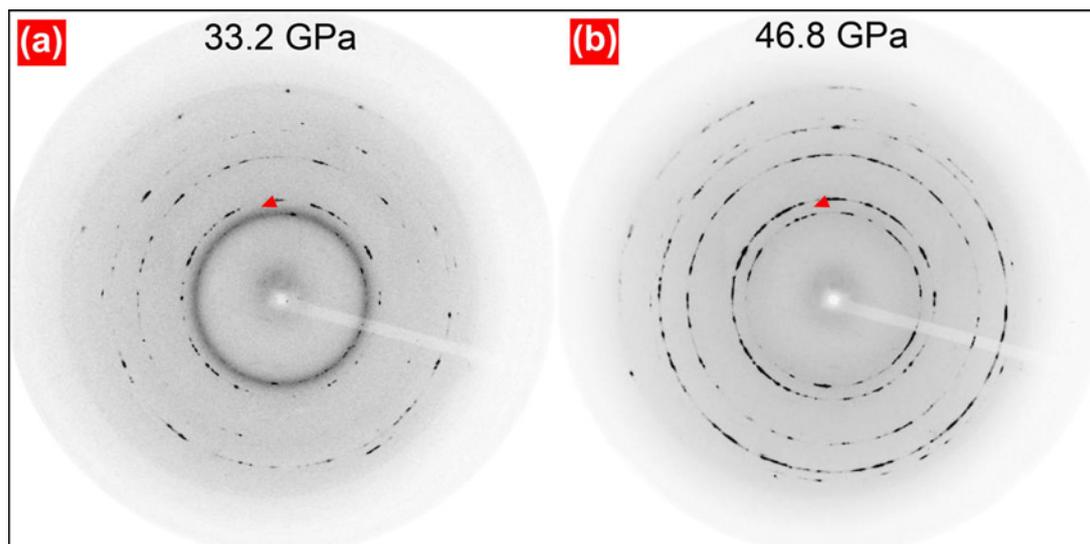


图 5.5 无传压介质情况下的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的原位高压 XRD 图谱。探测器是 Mar345 image plate, X 射线波长为 0.4428 \AA 。(a) 在 33.2 GPa, 由于没有传压介质, 存在压力梯度, 样品只是部分的晶化成 fcc- Ce_3Al 多晶晶体相。(b) 在 46.8 GPa, 样品完全转变成了 fcc- Ce_3Al 多晶晶体相。

Figure 5.5 *In-situ* high-pressure XRD of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass in DAC with Mar345 image plate as the detector, x-ray wavelength of 0.4428 \AA and without pressure medium. (a) At 33.2 GPa, the sample partially crystallized into polycrystalline fcc- Ce_3Al phase because of the pressure gradient. (b) At 46.8 GPa, the sample totally crystallized into polycrystalline fcc- Ce_3Al phase.

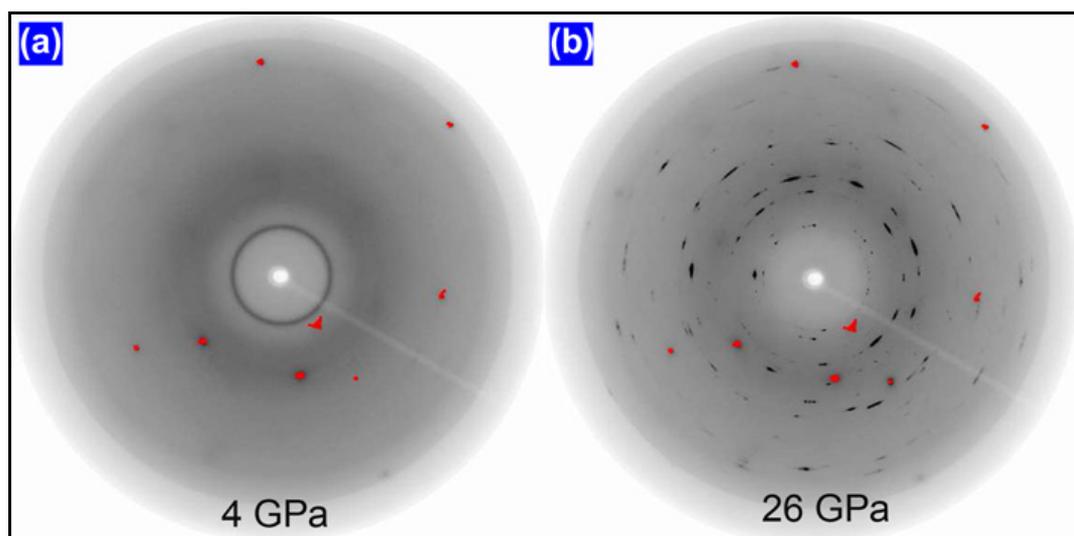


图 5.6 经过退火的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃样品的原位高压二维 XRD 图，X 射线波长为 0.24797 \AA ，探测器为 Mar345 image plate。初始样品是在硅油中经过 363 K 退火 3 小时的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃。经过打磨去掉表面氧化层，然后以液氮作为传压介质装入 DAC 进行原位高压 XRD 实验。(a) 在 4 GPa，样品显示了完全的非晶特征。(b) 在 26 GPa，样品完全晶化成一些无明显固定晶体学取向的多晶晶体样品。衍射图中红色的点为盖住的来自金刚石的单晶衍射斑点。

Figure 5.6 The diffraction pattern of an annealed $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass sample with the x-ray wavelength of 0.24797 \AA and detector of Mar345 image plate, the starting sample was kept isothermal in silicon oil at 363 K for 3 hours, after the surface polishing, then was loaded in DAC with helium and was compressed into crystallization. (a) At 4 GPa, the sample remained fully amorphous structure. (b) At 26 GPa, the sample totally crystallized into a few relative random crystals. The red spots in diffraction images are masks of diamond diffraction.

5.3.3 制备态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的微观结构

通过上面 5.3.2 节中的实验和分析, 我们确认了制备态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃样品中具有固定取向关系的“单晶”晶化现象是和样品本身的某种内部结构取向有关。于是我们进一步研究了制备态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃条带样品的微观结构, 试图揭示样品中可能的结构取向性。图 5.7 显示了通过机械法减薄获得的制备态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃条带样品的高分辨透射电镜照片。在电镜的分辨能力范围内, 没有发现任何结构上的非均匀(取向性)的信息, $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃条带样品显示的是均匀、完全非晶态的结构特征。最近, 同步辐射高分辨 X 射线衍射“蛋糕分块”积分法(x-ray diffraction image cake method^[422])被报道用来检测金属玻璃中的应力和应变, 具有很高的分辨率。但是采用同样的方法, 通过对条带样品的四个特征几何方向的衍射进行分析(如图 5.8 所示), 并没有发现不同方向衍射谱之间有任何明显的差异, 说明了在这种技术的分辨能力之内, $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃样品也没有呈现任何结构上的各向异性特征。这表明目前常用的非晶结构表征技术无法探测前面的单晶晶化实验中所揭示出来的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃条带样品中暗含的某种结构取向性。

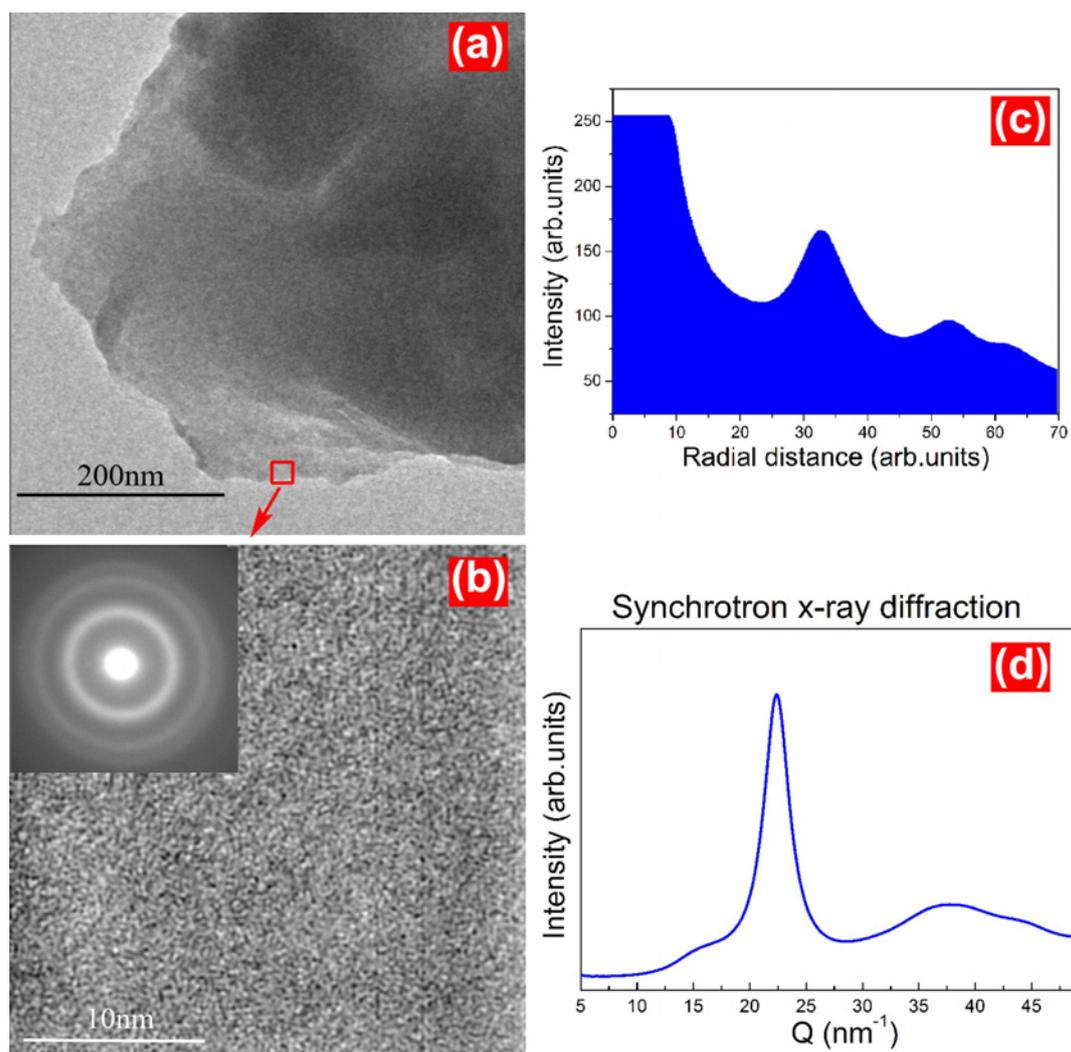


图 5.7 制备态的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃条带样品的高分辨透射电镜结构表征。(a) 透射电镜照片。(b) 高分辨透射电镜照片，样品区域为(a)图中的红色方框指示的薄区边缘。插图为选区的电子衍射图。(c) 显示了(b)图中插图的选区电子衍射的一维积分图。(d) $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的同步辐射 X 射线衍射谱，显示了和(c)中一样的结构特征。在分辨能力内，电镜结果显示了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃条带样品中均匀的、完全的非晶结构特征。

Figure 5.7 Structure characterization of the as-prepared $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass ribbon by HRTEM. (a) Transmission electron micrograph image. (b) The high-resolution transmission electron micrograph image, which is from the selected thin edge area showed in (a) in red square. The inset shows the selected area electron diffraction pattern. (c) The integrated electron diffraction intensity of the diffraction pattern in (b) inset. (d) The synchrotron x-ray diffraction pattern, which shows the same feature with (c). The results show a homogeneous and fully amorphous feature of the $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass sample within the resolution limit.

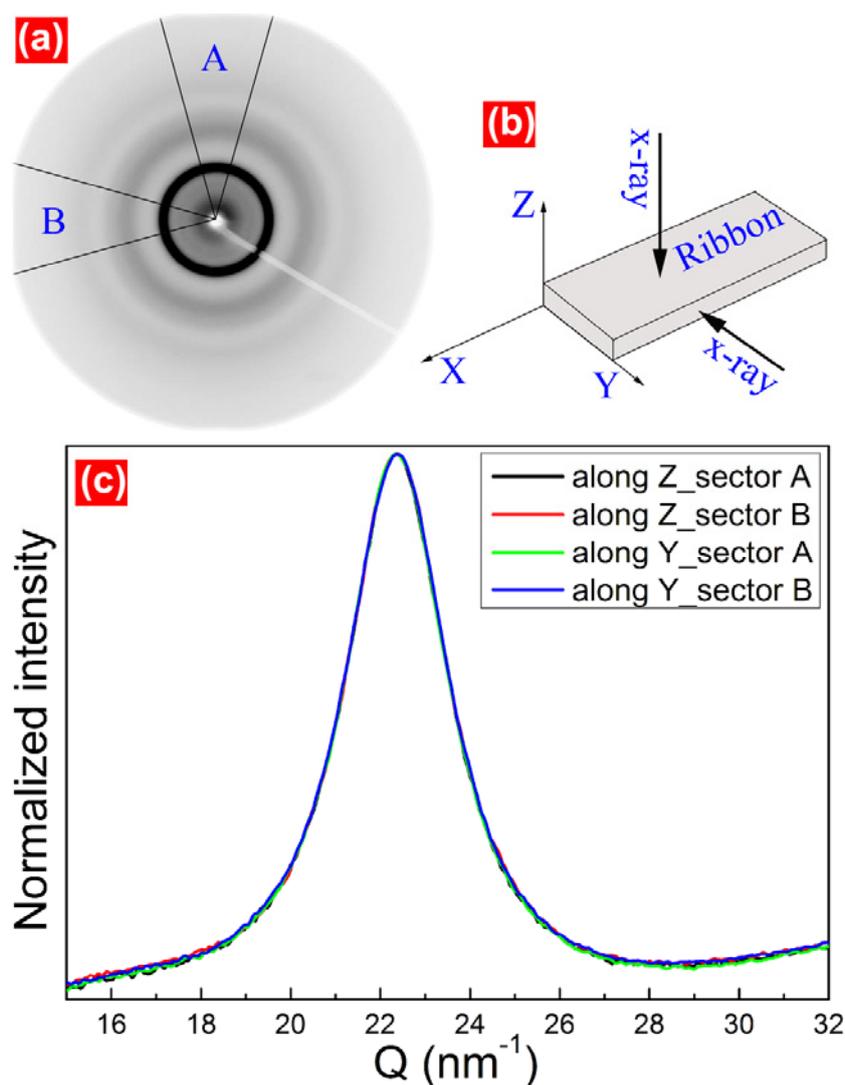


图 5.8 制备态的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃条带样品的结构各向异性的高分辨 X 射线衍射蛋糕分块积分法分析。(a) 二维蛋糕分块法积分方法的示意图。对互相垂直的两个张角 30 度的扇形分别积分（分别标记为 A 和 B）。(b) X 射线衍射的几何关系示例。X 射线分别沿着条带样品的面法向方向 Z 方向和宽度方向 Y 方向。(c) 样品的不同方向的 X 射线衍射谱。在可分辨的范围内，没有发现样品在任何方向有明显的各向异性特征。

Figure 5.8 The structure anisotropy measurements in as-prepared $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass ribbon by 2-dimension x-ray diffraction image cake method. (a) The sketch of integration method for the 2-dimension diffraction image, they include two rectangular sectors with the azimuth of 30 degrees labeled by A and B. (b) The sketch of diffraction geometry. X-ray goes along ribbon normal direction Z and width direction Y, respectively. (c) The diffraction patterns comparison between the different directions of the ribbon sample. Within the resolution limit, no obvious structure difference can be observed between different directions in the as-prepared $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass ribbon sample.

5.3.4 Ce₇₅Al₂₅ 金属玻璃在高压下的单晶晶化机理

由于金属玻璃处于热力学上的亚稳态，加热金属玻璃往往能克服其动力学上的势垒，而通过形核-生长机理发生晶化^[281]。尽管在室温下机械形变，如：弯曲，高能球磨，纳米压痕，单向压缩等，可以在 Al 基^[257]，Zr 基^[423]和 Cu 基^[268]金属玻璃中诱导纳米晶的形成。但是这些相变往往包含了局部的剪切过程，引入了局域的高应力甚至高温，最终导致了纳米晶的形核^[276]。而在等静压条件下应力状态简单，没有剪切过程，也不容易产生样品局部的升温。在传统的非晶物质中，等静压已经被报道能够诱导晶化的发生，如：非晶冰^[424]，Ge^[149]，Se^[425]，ZnCl₂^[426]，SnI₄^[427]等。但是在金属玻璃中，由于金属玻璃的独特密堆结构，原子在等静压力作用下的迁移非常困难，因此往往会阻碍了金属玻璃中晶化的发生^[153]。在 Zr 基大块金属玻璃中，也曾有过室温下压力诱导可逆纳米晶化现象的报道^[277, 278]，但是由于晶化相衍射信号微弱，晶化相的结构和成分也无法确定，而受到质疑和争论^[279, 280]。

在金属玻璃中，组元间具有大的原子半径差往往是金属玻璃形成的重要条件之一^[159, 226]。在二元金属玻璃体系中，两元素的原子半径差也直接影响其非晶形成能力^[226, 246]。在某种程度上，二元金属玻璃的非晶形成能力和休谟-饶塞里定律(Hume-Rothery rules)^[391]所确定的取代型固溶体形成能力是相对立的。当溶质原子和溶剂原子的半径差较大时，由于原子半径的严重失配而导致的晶格应力会限制溶质原子在溶剂晶格中的取代固溶(当原子半径差更大时，可能发生间隙固溶^[428]，在这里为了简单化，不详细讨论)。当溶质浓度超过一定的临界值时，晶格中积累的应力就会导致溶剂原子晶格的弹性失稳。当含有过多溶质的熔体快速冷却时候，原子往往来不及扩散调整或者分解成其他稳定的高度有序的晶体相，而倾向于形成无序的固溶体，但是过多的溶质原子使得形成固溶体合金会引起过大的应力，结果就形成了空间拓扑结构和成分都“无序”的金属玻璃。对于能形成非晶态金属玻璃合金的原子半径差(r_b/r_a)和最小溶质浓度 C_b^{\min} 之间存在着一定关系，Egami 总结了一个半经验公式^[246, 429]：

$$C_b^{\min} \left| \left(\frac{r_b}{r_a} \right)^3 - 1 \right| \approx 0.1 \quad (5.1)$$

其中， r_a 和 r_b 分别代表了溶剂和溶质的原子半径。对于 Ce 和 Al 二元体系来说，

在常温常压下, 根据公式 5.1 可以得到形成非晶态金属玻璃的 Al 的临界浓度是 18.5%。这个浓度和我们能够通过熔体甩带法获得的 Al 含量最低的稳定金属玻璃 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 有一定的偏差, 可能是由于冷却速度不同引起^[246, 430]。

元素的原子半径差一般通过选择成分来改变, 不同的元素往往具有不同的原子半径, 在金属玻璃的制备中, 通常就是通过尝试不同的元素组合来寻找具有最强玻璃形成能力的成分。另外, 高压也是改变原子半径的一个强有力手段, 它甚至还能改变元素的电子结构^[282]。在第四章中, 我们提到了压力可以使 Ce 的 4f 电子从局域态转变为巡游态, 可以改变 Ce 和 Al 的原子半径比和电负性差异, 最终导致 Ce 和 Al 在高压下变得相似而形成了固溶体合金。利用上一章的第一性原理计算和原位高压 XRD 的实验获得的结果, 图 5.9 显示了能稳定形成 Ce-Al 二元金属玻璃所需的临界 Al 浓度以及 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃和它相应的 fcc- Ce_3Al 固溶体合金晶体相的体积随压力的变化关系。由于可压缩性的差异, 压力导致 Ce 和 Al 的原子半径减小, 因此能稳定形成金属玻璃所需的 Al 的临界浓度随压力增加而增加。对于在常压下处于纯局域态的 Ce, 所需 Al 的临界浓度是 18.5%, 当压力增加到 60 GPa 时, 临界浓度逐渐到达 22% 左右。而对于巡游态的 Ce, 从常压到 60 GPa, Al 的临界浓度从 25.5% 变化到 31%。但是, 由于 Ce 和 Al 原子的可压缩性有限, Al 的临界浓度也在高压下出现饱和平台区。这也说明了压力再高, Al 在稳定 Ce-Al 晶态固溶体中的溶解度也是有限的。但是需要说明的是, 半经验公式 (5.1) 的常数项是和实验条件相关的^[246, 430], 所以在这里的计算只能定性的告诉我们 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃可能在高压下由于 Ce 和 Al 原子半径差变小而失稳晶化成晶态固溶体合金。但是如果是 Al 的浓度更高的成分可能在很高的压力下都不会失稳晶化。而这种弹性失稳机制为 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在压力下发生的晶化提供了驱动力。同时, 从 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃和晶化相 fcc- Ce_3Al 固溶体合金的体积压力关系可以看出, 在 17-25 GPa 的压力区间内, 可以发现金属玻璃的体积逐渐接近 fcc- Ce_3Al 固溶体合金的体积。这可能导致金属玻璃和固溶体合金之间的相变势垒极小甚至消失, 然后产生了一个突发性的相变^[431, 432]。另外, 由于 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃与其晶化相 fcc- Ce_3Al 固溶体合金具有同样的化学成分, 以及都是无序的化学成分原子占位, 因此, 他们的微观结构比较类似, 可能在高压下变得比较接近 (见图 5.10 所示)。而且, 相同的化学成分使得晶化过程不需要原

子的长程迁移，而只需要原子在原来位置的一个微小调制，类似于硅酸盐玻璃中玻璃化的反过程^[433]。最终，相变可能通过原子在压力下的集体重排而以极快的速度发生。这可能是不同于常规的玻璃晶化中形核-生长机制的一种全新的相变过程。

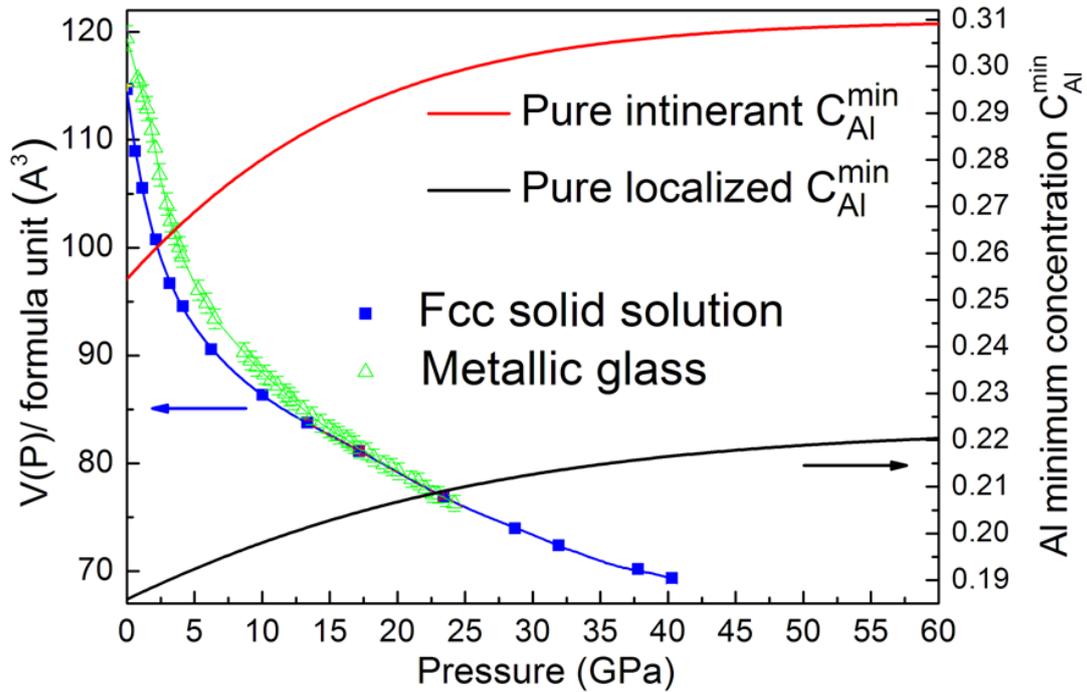


图 5.9 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃和它相应的 fcc- Ce_3Al 固溶体合金的体积-压力关系 (左边纵坐标), 以及能稳定形成 Ce-Al 金属玻璃所需的临界 Al 浓度随压力的变化关系 (右边纵坐标)。金属玻璃体积的误差来自其初始密度的测量误差。在 17-25 GPa 的压力区间内, 可以发现金属玻璃的体积逐渐接近 fcc- Ce_3Al 固溶体合金的体积。Al 的临界浓度是通过公式(5.1), 和第四章中在压力下局域态和巡游态 Ce 及 Al 的原子半径的第一性原理计算得到的^[327]。

Figure 5.9 The pressure dependence of volumes of fcc solid solution crystal and metallic glass $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ (right side y axis), and the glass formation required Al minimum concentration (left side y axis). The error bar of metallic glass volume comes from the uncertainty of its density at initial state. At the region of 17-25 GPa, the volume of metallic glass gets close to the fcc- Ce_3Al phase. The Al minimum concentration was calculated from the relation (5.1) using *ab initio* calculation results of pressure dependence of atomic radius for localized, itinerant Ce and Al^[327].

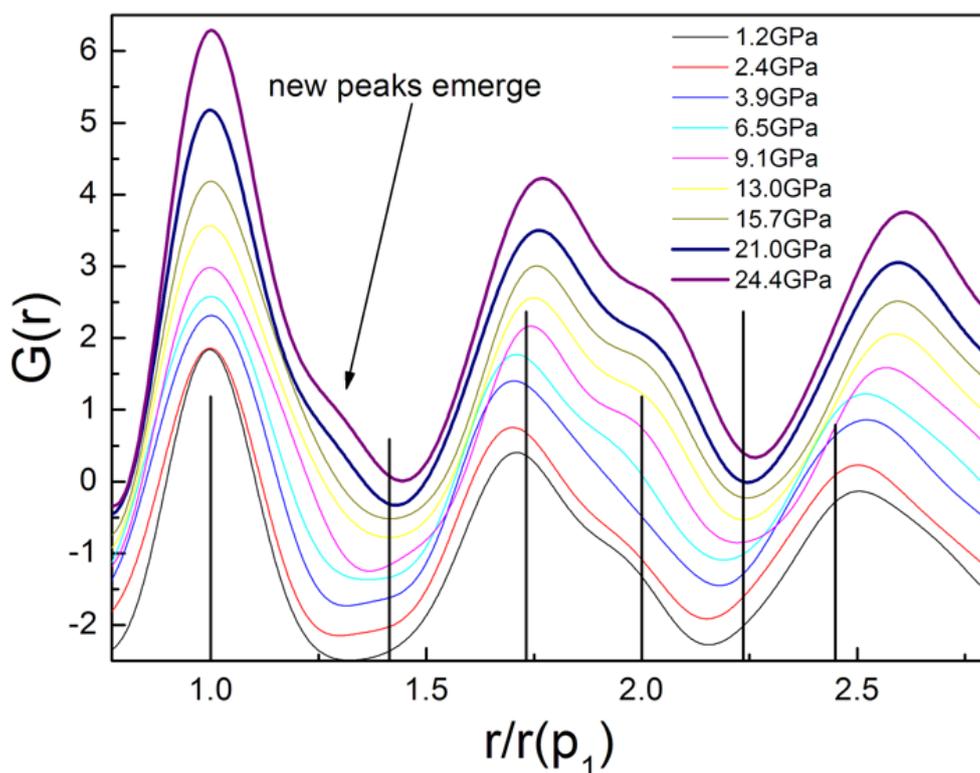


图 5.10 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在高压下的径向分布函数 (RDF)。为了和标准的 fcc 结构的 RDF 进行对比, 各压力下 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的 RDF 都根据第一峰的位置 P_1 进行了归一化。可以看到 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的 RDF 在高压下出现了第一峰和第二峰明显的劈裂, 从而变得和标准的 fcc 结构更接近。

Figure 5.10 The radial distribution function (RDF) of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass under high pressure. The RDF curves were all normalized by the first peak position in order to compare with the standard fcc RDF. It is clear that the $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass structure becomes more and more close to the standard fcc structure with the first and second peaks splitting.

最让人意外的是晶化的 fcc- Ce_3Al 固溶体合金为具有固定取向关系的单晶体, 5.3.2 节中讨论的实验已经告诉我们这种取向关系可能和样品本身的结构有关。曾经有报道在铁磁性的金属玻璃条带中发现沿着条带不同方向磁化时有磁化各向异性现象^[434]。但是我们的高分辨透射电镜和高分辨的 XRD 衍射分析并没有在 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃条带样品中发现有任何各向异性的特征。由于在工业上利用熔体甩带法制备晶态金属条带也经常发现有织构现象^[435, 436], 因此高速冷却的金属玻璃条带的非晶态结构中可能存在结构的取向性也并不是不可能。因为我们也通过在样品表面去除 1-2 μm 来去除消除表面的影响, 但是得到基本一样的单晶晶化结果。因此, 我们认为这种“取向结构”来自样品内部的一种“整体性”取向关联。我们在图 5.11 中示意性的说明了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃具有固定取向的“单

晶”晶化的可能机理和过程。当图 5.11 中的 75%的 Ce 和 25%的 Al 熔合在一起急速冷却下来，由于原子被“冻住”，不能长程地扩散而形成原子高度有序排列的高温稳定相 $\beta\text{-Ce}_3\text{Al}$ 金属间化合物，但是和熔体结构相对接近的固溶体相(图 5.11 (e)) 由于原子半径失配严重而不稳定，最终形成了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃(图 5.11 (d))。当加压使得 Ce 和 Al 原子半径差缩小到一定的临界值时，Ce 和 Al 的固溶体变得比金属玻璃稳定，此时金属玻璃中的原子通过一个很小的局域重排调整，就能形成 fcc 结构的 Ce_3Al 晶态固溶体合金。如果熔体在冷却的过程中形成了某种取向，那么由于这个金属玻璃的晶化过程不需要原子的长程扩散和迁移，金属玻璃态中隐含的取向就能在晶化的固溶体合金中恢复重现出来。如图 5.11 (b)显示的是(001)晶面，形成金属玻璃(d)后，fcc 的结构隐含在其中，晶化后的(e)保持了(b)中(001)晶面取向，体现了一种记忆效应^[433]。另外，非晶中没有晶界，这种特殊的相变机制可能是形成具有固定晶体学取向的单晶的原因。

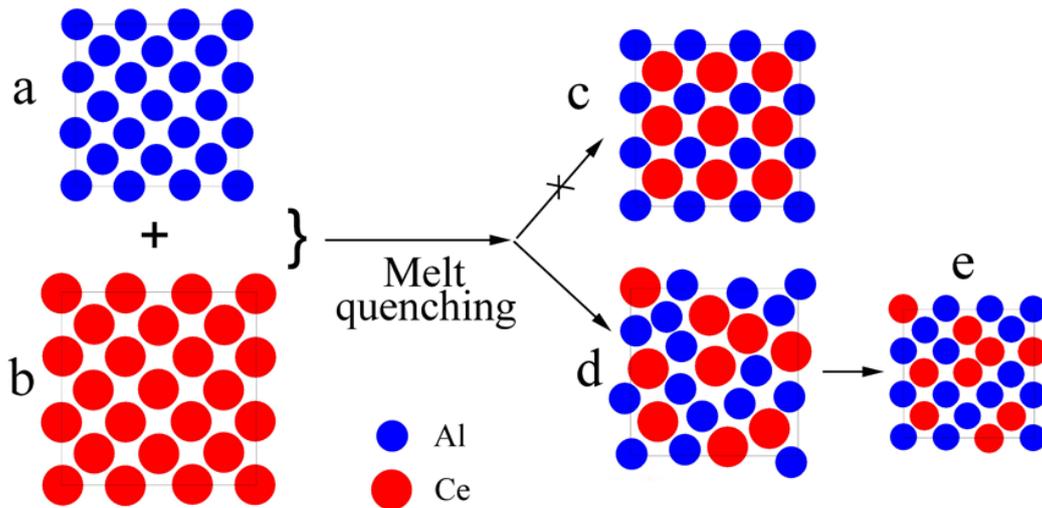


图 5.11 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃晶化过程的二维原子结构示意图(顶视图)。(a) Al 的 fcc 结构，(b) 金属 Ce 的 fcc 结构，(c) 高温稳定相 $\beta\text{-Ce}_3\text{Al}$ 金属间化合物的原始立方结构，(d) 无序的金属玻璃结构，(e) 由于 Ce 和 Al 原子半径差在高压下变小而形成的 fcc 固溶体相。

Figure 5.11 Schematic illustrations of 2-dimension top view of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass forming and crystallization under high pressure. (a) Al fcc phase, (b) Ce fcc phase, (c) the high temperature stable phase primitive cubic phase of $\beta\text{-Ce}_3\text{Al}$ intermetallic compound, (d) disordered metallic glass, (e) fcc solid solution crystalline phase formed under high pressure with decreased atomic radii difference between Ce and Al.

5.3.5 Ce₇₅Al₂₅ 金属玻璃单晶晶化的第一性原理模拟

通过以上的分析,我们提出了 Ce₇₅Al₂₅ 金属玻璃具有固定取向的“单晶”晶化现象的可能机理。进一步,我们通过第一性原理计算,尝试近似地模拟了这个过程。图 5.12 显示了模拟 108 个原子的超晶胞晶体结构图,(a)为在 4f 电子处于局域态的纯 Ce 的 fcc 晶体结构中随机的掺入 27 个 Al 原子(25%)得到的初始结构(模拟 Ce 和 Al 熔体但是在冷却过程中保留了一些晶体结构取向信息)。由于 Ce 和 Al 原子半径差异太大,得到的(a)结构不稳定,通过第一性原理能量弛豫,原子位置通过微调,得到了能量上相对比较稳定的(b)的结构,显示了一种类似“非晶”状的结构,通过加压,Ce 的 4f 电子发生非局域化转变,Ce 和 Al 的原子半径和电负性变得接近,图 5.12 (c) 又显示重新得到了比较好的 fcc 晶体结构。由于整个过程,原子不需要长程扩散,而只是局域的重排,因此,图(c)的晶体学方向和图(a)是一致的,如果金属玻璃条带在制备过程中,形成或者保留了图(a)中的某种取向关系,那么计算模拟的结构显示了在“晶化”的图 5.12 (c)中能够产生一种固定的取向关系的“单晶”晶化现象。图 5.13 显示了图 5.12 中的模拟得到结构的相应径向分布函数。

由于金属玻璃结构的模拟一直是一个难题,在我们的这个计算中,图 5.12 (b)模拟的非晶态结构(仅 108 个原子的体系)只能说是“非晶”状的结构,带有示意性的,而不是完全真正意义上的模拟。它定性地反映了,Al 的加入会使得 Ce 的晶体结构不稳定,出现无序化趋势,而压力促使的 Ce 的 4f 电子非局域化以及 Ce 和 Al 原子半径差的缩小可以使得 Ce 和 Al 的“无序”结构“有序化”。而要想揭示这种新型压力诱导金属玻璃中的“单晶”晶化相变的详细机理和更多细节还需要进一步的研究。

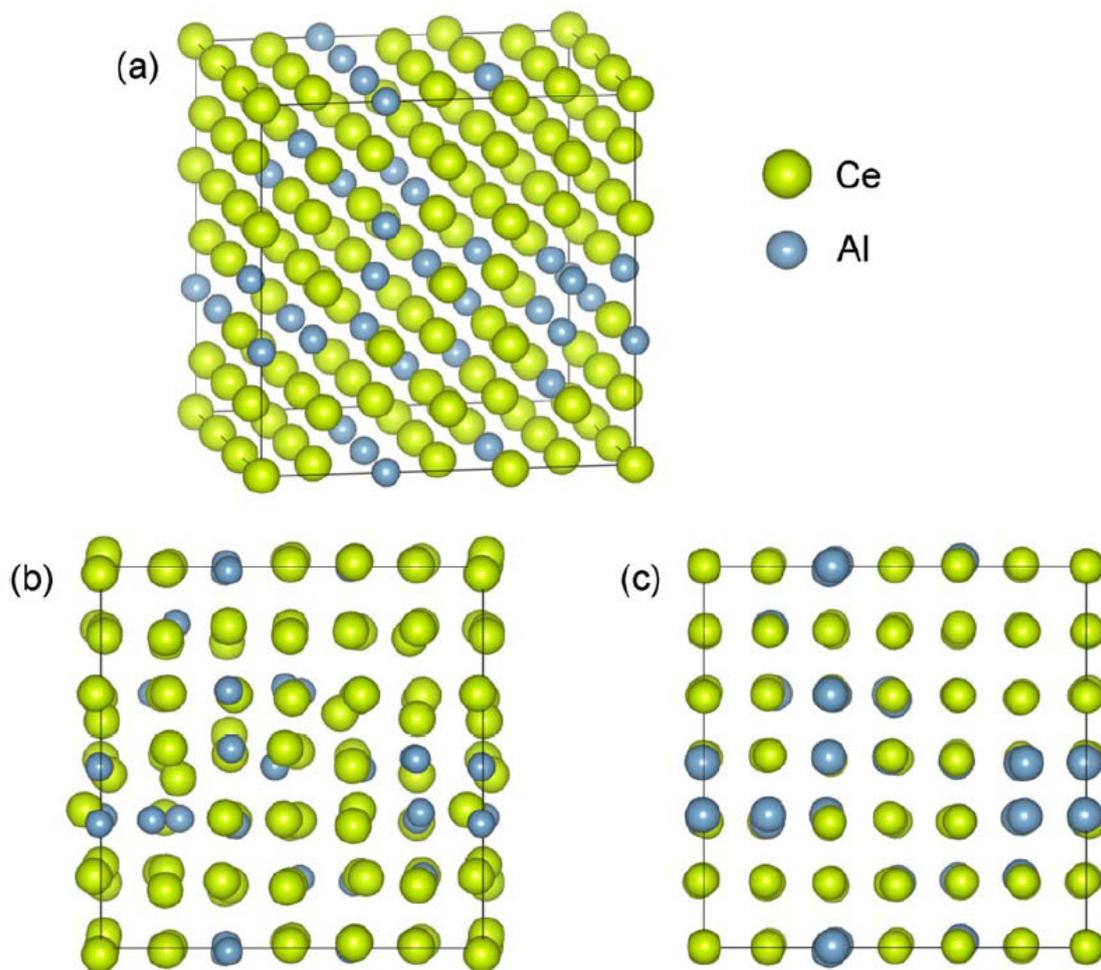


图 5.12 模拟的 Ce_3Al 原子结构 (a) 原始的无序fcc取代固溶体结构, (b) 在常压下的“非晶”状的结构, 晶格常数为 $a = 4.9164 \text{ \AA}$, $4f$ 电子处于局域态。(c) 在68 GPa, “结晶”状的结构, $4f$ 电子处于非局域态。绿色表示的是Ce原子, 蓝灰色表示的是Al原子。

Figure 5.12 Atomic structures of Ce_3Al for (a) original random fcc substitutional solid solution structure, (b) amorphous-like structure for the case of lattice constant $a = 4.9164 \text{ \AA}$, herein f electrons are localized, (c) crystallization-like substitutional solid solution structure at a pressure of 68 GPa, herein f electrons are delocalized. The green large spheres are Ce atoms and the gray small spheres are Al atoms.

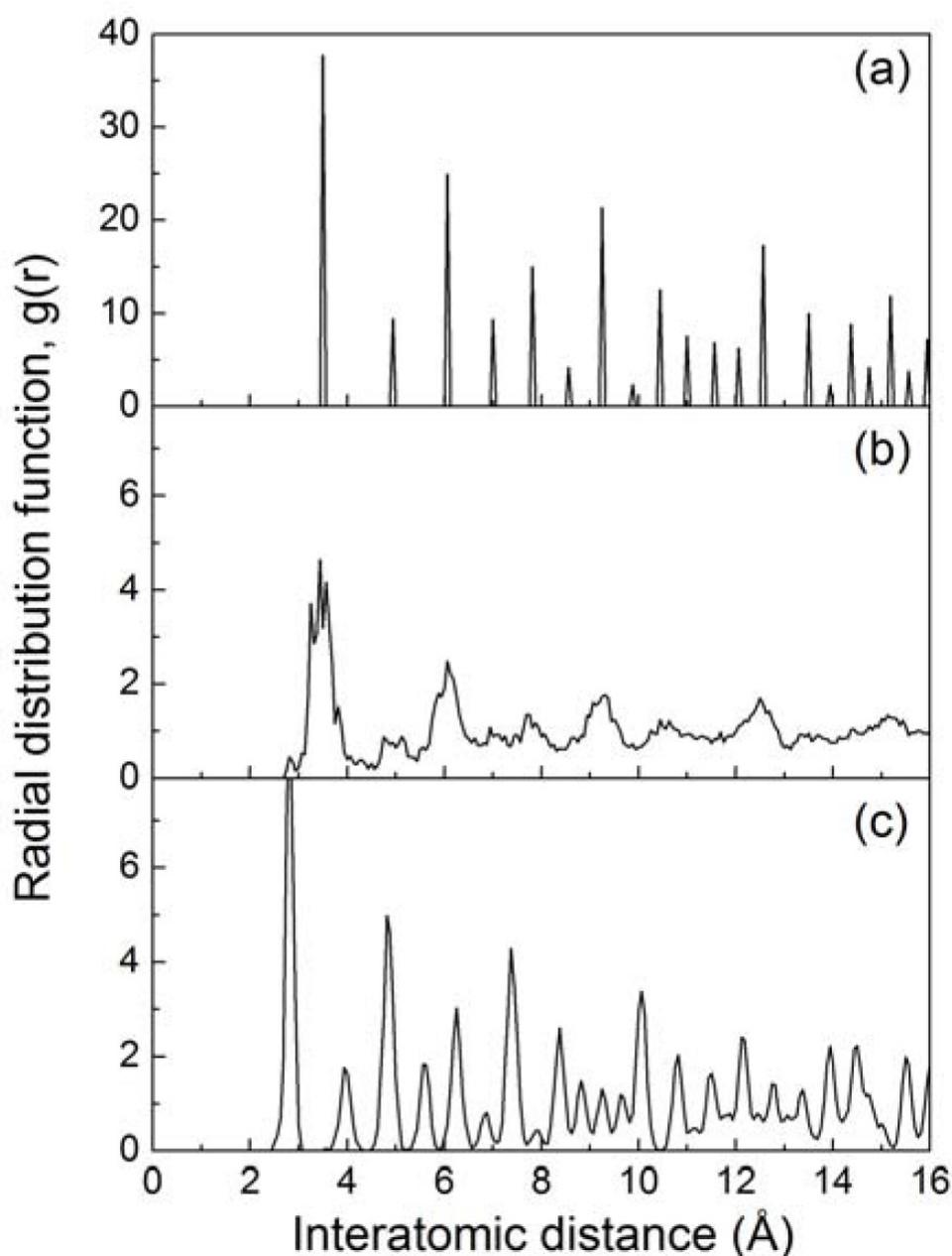


图5.13 模拟得到的 Ce_3Al 的径向分布函数。(a) 原始的无序fcc取代固溶体结构，(b) 在常压下的“非晶”状的结构，晶格常数为 $a = 4.9164 \text{ \AA}$ ， $4f$ 电子处于局域态。(c) 在68 GPa下“结晶”状的取代固溶体结构， $4f$ 电子处于非局域态。

Figure 5.13 Radial distribution function of Ce_3Al for (a) original random fcc substitutional solid solution structure, (b) amorphous-like structure for the case of lattice constant $a = 4.9164 \text{ \AA}$, herein f electrons are localized, (c) crystallization-like substitutional solid solution structure at a pressure of 68 GPa pressure, herein f electrons are delocalized.

5.4 本章小结

通过原位高压同步辐射 X 射线衍射技术，在室温下发现了压力诱导的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的晶化现象。而且晶化的过程非常快，是一种“单晶”结构。而且这种“单晶”晶化相的晶体学方向与金属玻璃条带样品有固定取向关系。通过开展多种实验，初步证实了这种单晶的固定取向关系可能与样品内部的“隐含”结构有关。但是通过高分辨电镜和高分辨同步辐射 X 射线衍射应力分析，都没有发现初始的金属玻璃条带样品中具有任何可以辨别的各向异性（取向性）信息。结合第一性原理计算，我们提出了金属玻璃在熔体快速冷却的制备过程中，可能保留（携带）了一定的隐含结构信息（一定程度的各向异性），由于本实验中压力诱导的晶化过程可能是通过原子集体的局部调整而实现的，因此能够在一定程度上保留金属玻璃条带样品中携带的隐含结构信息，通过这种独特的“单晶”晶化方式，就能“记忆性”的再一次重现金属玻璃里可能携带的隐含取向信息。

有关这种金属玻璃样品的隐含结构的具体细节有待进一步研究。这种在金属玻璃中第一次观察到的新型压力诱导非晶—单晶相变的机理目前还不清楚，也需要进一步的研究。但是这个实验发现给我们展示了一种全新的相变。在金属玻璃中利用室温下压力诱导合成单晶材料的方法可能为单晶材料生长技术提供新的途径和思路。

6 总结

6.1 结论

本论文研究了铈基稀土金属玻璃在高压下的多形态转变现象及性能,首次在大块金属玻璃中发现了非晶多形态转变现象;第一次从实验上揭示了这种转变的电子机理;研究了非晶多形态金属玻璃的热稳定性、电学、磁学性质,第一次在金属玻璃中观察到了成分、磁场调制的磁阻由正到负的变化以及压力调制的电阻温度系数由负到正的变化;利用高密度非晶多形态金属玻璃作为前驱体在室温下通过压力诱导晶化,第一次合成了一种“单晶”形态的新型 Ce_3Al 固溶体合金材料,并且研究了这种新合金材料的形成机理。本论文得到的具体结论如下:

(1)采用原位高压同步辐射 X 射线衍射技术,在 $\text{Ce}_{32}\text{La}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 大块金属玻璃中发现其体模量在压力大约为 14 GPa 时突然出现不连续变化,第一次在大块金属玻璃中发现了一种非晶态到非晶态的非晶多形态转变现象。进一步利用原位高压同步辐射 X 射线衍射技术,在液氮作为传压介质的极佳等静压条件下,我们观察到了含有高浓度 Ce 元素的简单二元 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃在加压到约 1.5 GPa 时开始发生从低密度非晶态到高密度非晶态的体积塌缩型的非晶多形态转变。同时,通过原位高压倾斜全景 DAC 透射 Ce- L_3 边 X 射线吸收谱技术,发现了在 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中 4f 电子在大约 1.5 到 5 GPa 之间发生的一个连续非局域化转变现象,这与利用 X 射线衍射在该金属玻璃中观测到的体积塌缩现象紧密相关。而且发现这种相变的起始压力和 Ce 的含量相关。这是第一次直接从实验上证明了在含 Ce 金属玻璃中 4f 电子在压力下的非局域化转变是诱发其非晶多形态转变的起因。而且,这种电子性质的非晶多形态转变现象和传统玻璃物质在压力下由于配位数增加而导致的结构重排调整的非晶多形态转变现象完全不同,展示了一种独特的新型的非晶多形态转变机理,拓展了无序体系中非晶多形态现象的研究。此外, $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的散射结构因子中的预峰在压力下表现了奇异的难压缩行为,这可能促进对与预峰相关的玻璃结构的认识。

(2)结合原位高压高温同步辐射 X 射线衍射和常压、原位高压低温电磁测量技术,研究了低密度非晶态和高密度非晶态 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的热稳定性和电磁

方面的性质,通过和不含 $4f$ 电子的 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃样品进行对比,再次确认了伴随非晶多形态转变的物理性质变化的 $4f$ 电子机制。另外,据我们所知本论文在金属玻璃中第一次观察到了压力调制的电阻温度系数从负到正的转变,以及成分和磁场调制的磁阻从正到负的转变。这些发现可能促进将来金属玻璃非晶多形态现象的应用,同时也可能为描述凝聚态材料中 $4f$ 电子行为的理论研究提供特殊而有趣的模型体系。另外,在我国新建成的上海同步辐射微聚焦硬 X 射线光车站,成功地开展了第一次室温原位高压 X 射线衍射实验,发现了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃中的高压诱导非晶多形态转变现象,揭示了 Si 掺杂对 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的非晶多形态转变的影响。通过原位高压高温同步辐射 X 射线衍射,进一步发现了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 金属玻璃在非晶多形态转变前后晶化行为的突变;揭示了微量元素掺杂对非晶多形态金属玻璃的物理性质的调制作用。这些结果可能促进将来具有可调节性质的非晶多形态金属玻璃材料的开发和应用。

(3)由于 Ce 和 Al 元素的原子半径相差 28%、电负性相差 0.45,根据休谟-饶塞里定律,它们之间不可能形成固溶体合金。然而我们发现高密度非晶态的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 二元金属玻璃在室温下加压到约 25 GPa 时,晶化形成了一种新型的 fcc- Ce_3Al 取代型固溶体合金。结合原位高压同步辐射 X 射线衍射、原位高压同步辐射 X 射线吸收谱以及第一性原理计算,发现是 $4f$ 电子从局域态到巡游态的转变导致 Ce 和 Al 的原子半径及电负性差异在高压下变得越来越小,最终满足了休谟-饶塞里定律而形成了 Ce_3Al 固溶体合金。当压力完全卸载后,尽管新型 fcc- Ce_3Al 固溶体合金中的 $4f$ 电子基本恢复到了局域态,但是其原子结构在常压下保持了稳定(至少在室温下 1 年时间内),表明我们通过一种特殊方法合成了一种在常温常压下存在的“非休谟-饶塞里”新型固溶体合金材料。

(4)通过高压原位同步辐射 X 射线衍射技术,在室温下发现了压力诱导的 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃的晶化现象。晶化的过程非常迅速,晶化产物是一种“单晶”结构,而且这种单晶相的晶体学方向被确认和条带样品有固定取向关系。虽然在实验上证实了单晶的固定取向关系来自金属玻璃样品本身的某种内在取向性结构,但是通过高分辨电镜和高分辨同步辐射 X 射线衍射应力应变分析,在分辨能力范围内都没有发现样品中具有任何可以辨别的结构各向异性(取向)信息。结合第一性原理计算模拟,我们认为金属玻璃在快速冷却制备的过程中,可能保

留（携带）了一定的长程取向性结构信息（可能是团簇的某种取向性堆积）。由于在室温下高压诱导的晶化过程可能是通过原子集体的局部调整实现的，因此将不会彻底破坏原结构中保留的信息。而通过这种特殊的“单晶”晶化方式，重现了金属玻璃里可能携带的原子结构的各向异性信息。这种奇特的多形态单晶晶化相变的机理目前还不是很清楚，需要进一步的研究。但是这个实验发现给我们展示了一种全新的相变。在金属玻璃中利用室温下压力诱导合成单晶材料的方法可能为单晶材料生长技术提供新的途径和思路。

6.2 展望

在本论文工作开展的过程中，国内外同行也在实验上和理论上对金属玻璃中的非晶多形态相变开展了一系列工作^[321, 322, 341]（我们的第一篇关于非晶多形态现象的实验工作完成于 2005 年 12 月，投稿于 2006 年 6 月，发表于 2007 年 8 月，在同行工作中处于领先），初步确认了金属玻璃中非晶多形态转变现象的电子结构转变机制，有望指导在其他具有可变电子结构的金属玻璃体系中发现更多的非晶多形态现象。金属玻璃中的这种非晶多形态转变机制完全不同于传统网络结构玻璃中的非晶多形态转变模式，扩展了人们对这种现象的认识，希望能够促进非晶多形态现象领域中具有普遍适用性的统一理论图像的建立^[111, 437]。

另外，本工作发现非晶形态金属玻璃不同态之间的各种性能有较大差异，希望将来利用这种新型转变现象进一步探索其工业应用的可能性。本论文发现了室温下在高密度非晶态金属玻璃中可以通过加压合成单晶形态的新型固溶体合金，但是到目前为止，细节还不清楚。这方面应该开展进一步的研究，促进在极端条件下利用非平衡体系为前驱体合成具有特殊性能和形态的新材料。

参考文献

1. C.A. Angell, *Amorphous water*. Annual Review of Physical Chemistry, 2004. **55**: p. 559-583.
2. P.W. Anderson, *Through the Glass Lightly*. Science, 1995. **267**(5204): p. 1609-1618.
3. M. Michael and R.C. Reid, *Thermodynamics and Its Applications*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall. 1974, 361.
4. A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford: Clarendon Press. 1984, 1382.
5. P.H. Poole, T. Grande, F. Sciortino, H.E. Stanley, and C.A. Angell, *Amorphous Polymorphism*. Computational Materials Science, 1995: p. 373-382.
6. P.H. Poole, T. Grande, C.A. Angell, and P.F. McMillan, *Polymorphic phase transitions in liquids and glasses*. Science, 1997. **275**(5298): p. 322-323.
7. M.C. Wilding, M. Wilson, and P.F. McMillan, *Structural studies and polymorphism in amorphous solids and liquids at high pressure*. Chemical Society Reviews, 2006. **35**(10): p. 964-986.
8. O. Mishima and H.E. Stanley, *The relationship between liquid, supercooled and glassy water*. Nature, 1998. **396**(6709): p. 329-335.
9. P.G. Debenedetti and H.E. Stanley, *Supercooled and glassy water*. Physics Today, 2003. **56**(6): p. 40-46.
10. M. Chaplin. *Water structure and science*. 20 August, 2009 [cited 2010 April]; Available from: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/phase.html>.
11. E.F. Burton and W.F. Oliver, *X-ray diffraction patterns of ice*. Nature, 1935. **135**: p. 505-506.
12. L.G. Dowell and A.P. Rinfret, *Low-Temperature Forms of Ice as Studied by X-Ray Diffraction*. Nature, 1960. **188**(4757): p. 1144-1148.
13. J.A. Ghormley and Hochanad.Cj, *Amorphous Ice - Density and Reflectivity*. Science, 1971. **171**(3966): p. 62-64.
14. C.G. Venkatesh, S.A. Rice, and A.H. Narten, *Amorphous Solid Water: An X-ray Diffraction Study*. Science, 1974. **186**(4167): p. 927-928.
15. J. Wenzel, C.U. Linderstromlang, and S.A. Rice, *Amorphous Solid Water - Neutron-Diffraction Study*. Science, 1975. **187**(4175): p. 428-430.
16. K.P. Stevenson, G.A. Kimmel, Z. Dohnalek, R.S. Smith, and B.D. Kay, *Controlling the morphology of amorphous solid water*. Science, 1999. **283**(5407): p. 1505-1507.
17. M.J. Stirniman, C. Huang, R.S. Smith, S.A. Joyce, and B.D. Kay, *The adsorption and desorption of water on single crystal MgO(100): The role of surface defects*. Journal of Chemical Physics, 1996. **105**(3): p. 1295-1298.
18. G.A. Kimmel, K.P. Stevenson, Z. Dohnalek, R.S. Smith, and B.D. Kay, *Control of amorphous solid water morphology using molecular beams. I. Experimental results*. Journal of Chemical Physics, 2001. **114**(12): p. 5284-5294.
19. D.J. Safarik, R.J. Meyer, and C.B. Mullins, *Thickness dependent crystallization kinetics of sub-micron amorphous solid water films*. Journal of Chemical Physics, 2003. **118**(10): p. 4660-4671.

20. A.H. Narten, *Diffraction Pattern and Structure of Amorphous Solid Water at 10 and 77 Degreek*. Journal of Chemical Physics, 1976. **64**(3): p. 1106-1121.
21. H. Moor, J. Kistler, and M. Muller, *Freezing in a Propane Jet*. Experientia, 1976. **32**(6): p. 805-805.
22. M. Muller, N. Meister, and H. Moor, *Freezing in a Propane Jet and Its Application in Freeze-Fracturing*. Mikroskopie, 1980. **36**(5-6): p. 129-140.
23. E. Mayer and P. Bruggeller, *Vitrification of Pure Liquid Water by High-Pressure Jet Freezing*. Nature, 1982. **298**(5876): p. 715-718.
24. P. Bruggeller and E. Mayer, *Complete Vitrification in Pure Liquid Water and Dilute Aqueous-Solutions*. Nature, 1980. **288**(5791): p. 569-571.
25. J.A. McMillan and S.C. Los, *Vitreous Ice - Irreversible Transformations During Warm-Up*. Nature, 1965. **206**(4986): p. 806-807.
26. G.P. Johari, A. Hallbrucker, and E. Mayer, *The Glass Liquid Transition of Hyperquenched Water*. Nature, 1987. **330**(6148): p. 552-553.
27. A. Hallbrucker, E. Mayer, and G.P. Johari, *Glass-Liquid Transition and the Enthalpy of Devitrification of Annealed Vapor-Deposited Amorphous Solid Water - a Comparison with Hyperquenched Glassy Water*. Journal of Physical Chemistry, 1989. **93**(12): p. 4986-4990.
28. M.C. Bellissentfunel, L. Bosio, A. Hallbrucker, E. Mayer, and R. Srididorbez, *X-Ray and Neutron-Scattering Studies of the Structure of Hyperquenched Glassy Water*. Journal of Chemical Physics, 1992. **97**(2): p. 1282-1286.
29. C.A. Tulk, D.D. Klug, R. Branderhorst, P. Sharpe, and J.A. Ripmeester, *Hydrogen bonding in glassy liquid water from Raman spectroscopic studies*. Journal of Chemical Physics, 1998. **109**(19): p. 8478-8484.
30. J. Lepault, R. Freeman, and J. Dubochet, *Electron-Beam Induced Vitrified Ice*. Journal of Microscopy-Oxford, 1983. **132**(DEC): p. RP3-RP4.
31. H.G. Heide and E. Zeitler, *The Physical Behavior of Solid Water at Low-Temperatures and the Embedding of Electron Microscopical Specimens*. Ultramicroscopy, 1985. **16**(2): p. 151-160.
32. J. Dubochet and J. Lepault, *Cryo-Electron Microscopy of Vitrified Water*. Journal De Physique, 1984. **45**(NC-7): p. 85-94.
33. A. Kouchi and T. Kuroda, *Amorphization of Cubic Ice by Ultraviolet-Irradiation*. Nature, 1990. **344**(6262): p. 134-135.
34. G. Strazzulla, G.A. Baratta, G. Leto, and G. Foti, *Ion-Beam Induced Amorphization of Crystalline Water Ice*. Europhysics Letters, 1992. **18**(6): p. 517-522.
35. O. Mishima, L.D. Calvert, and E. Whalley, *Melting Ice-I at 77-K and 10-Kbar - a New Method of Making Amorphous Solids*. Nature, 1984. **310**(5976): p. 393-395.
36. O. Mishima and Y. Suzuki, *Vitrification of emulsified liquid water under pressure*. Journal of Chemical Physics, 2001. **115**(9): p. 4199-4202.
37. Y.P. Handa and D.D. Klug, *Heat-Capacity and Glass-Transition Behavior of Amorphous Ice*. Journal of Physical Chemistry, 1988. **92**(12): p. 3323-3325.
38. O. Mishima, L.D. Calvert, and E. Whalley, *An Apparently 1st-Order Transition between 2 Amorphous Phases of Ice Induced by Pressure*. Nature, 1985. **314**(6006): p. 76-78.
39. O. Mishima, K. Takemura, and K. Aoki, *Visual Observations of the Amorphous-Amorphous Transition in H₂O under Pressure*. Science, 1991. **254**(5030): p. 406-408.
40. O. Mishima, *Reversible 1st-Order Transition between 2 H₂O Amorphs at Similar-to-0.2 Gpa*

- and Similar-to-135-K. *Journal of Chemical Physics*, 1994. **100**(8): p. 5910-5912.
41. P.G. Debenedetti, *Supercooled and glassy water*. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2003. **15**(45): p. R1669-R1726.
42. C.A. Tulk, C.J. Benmore, J. Urquidi, D.D. Klug, J. Neufeld, B. Tomberli, and P.A. Egelstaff, *Structural studies of several distinct metastable forms of amorphous ice*. *Science*, 2002. **297**(5585): p. 1320-1323.
43. J.L. Finney, D.T. Bowron, A.K. Soper, T. Loerting, E. Mayer, and A. Hallbrucker, *Structure of a new dense amorphous ice*. *Physical Review Letters*, 2002. **89**(20): p. 4.
44. G.P. Johari and O. Andersson, *Mechanisms for pressure- and time-dependent amorphization of ice under pressure*. *Physical Review B*, 2004. **70**(18): p. 184108.
45. G.P. Johari, *Tests for thermodynamic state of water's high-density amorph*. *Journal of Chemical Physics*, 2004. **121**(17): p. 8428-8429.
46. O. Andersson and G.P. Johari, *Time-dependent amorphization of ice at 0.8-0.9 GPa*. *Journal of Chemical Physics*, 2004. **121**(8): p. 3936-3938.
47. G.P. Johari and O. Andersson, *Water's polyamorphic transitions and amorphization of ice under pressure*. *Journal of Chemical Physics*, 2004. **120**(13): p. 6207-6213.
48. B. Guillot and Y. Guissani, *Polyamorphism in low temperature water: A simulation study*. *Journal of Chemical Physics*, 2003. **119**(22): p. 11740-11752.
49. M.M. Koza, B. Geil, K. Winkel, C. Koler, F. Czeschka, M. Scheuermann, H. Schober, and T. Hansen, *Nature of Amorphous Polymorphism of Water*. *Physical Review Letters*, 2005. **94**(12): p. 125506.
50. C.A. Angell, *Landscapes with megabasins: Polyamorphism in liquids and biopolymers and the role of nucleation in folding and folding diseases*. *Physica D-Nonlinear Phenomena*, 1997. **107**(2-4): p. 122-142.
51. L. Bosio, G.P. Johari, and J. Teixeira, *X-ray study of high-density amorphous water*. *Physical Review Letters*, 1986. **56**(5): p. 460.
52. J.S. Tse and M.L. Klein, *Pressure-Induced Amorphization of Ice I-H*. *Journal of Chemical Physics*, 1990. **92**(6): p. 3992-3994.
53. J.S. Tse and M.L. Klein, *Pressure-induced phase transformations in ice*. *Physical Review Letters*, 1987. **58**(16): p. 1672.
54. J.S. Tse, D.D. Klug, C.A. Tulk, I. Swainson, E.C. Svensson, C.K. Loong, V. Shpakov, V.R. Belosludov, R.V. Belosludov, and Y. Kawazoe, *The mechanisms for pressure-induced amorphization of ice I-h*. *Nature*, 1999. **400**(6745): p. 647-649.
55. M. Chaplin. *Amorphous Ice and Glassy Water*. 5 April, 2010 [cited 2010 April]; Available from: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/amorph.html>.
56. V.V. Brazhkin, S.V. Popova, and R.N. Voloshin, *High-pressure transformations in simple melts*. *High Pressure Research*, 1997. **15**(5): p. 267-305.
57. R.J. Speedy, *Stability-Limit Conjecture - an Interpretation of the Properties of Water*. *Journal of Physical Chemistry*, 1982. **86**(6): p. 982-991.
58. R.J. Speedy and C.A. Angell, *Isothermal Compressibility of Supercooled Water and Evidence for a Thermodynamic Singularity at -45degreesc*. *Journal of Chemical Physics*, 1976. **65**(3): p. 851-858.
59. H.E. Stanley and J. Teixeira, *Interpretation of the Unusual Behavior of H₂O and D₂O at Low-Temperatures - Tests of a Percolation Model*. *Journal of Chemical Physics*, 1980. **73**(7): p.

- 3404-3422.
60. S. Sastry, P.G. Debenedetti, F. Sciortino, and H.E. Stanley, *Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water*. Physical Review E, 1996. **53**(6): p. 6144-6154.
 61. A. Geiger and H.E. Stanley, *Low-Density Patches in the Hydrogen-Bond Network of Liquid Water - Evidence from Molecular-Dynamics Computer-Simulations*. Physical Review Letters, 1982. **49**(24): p. 1749-1752.
 62. P.H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H.E. Stanley, *Phase-Behavior of Metastable Water*. Nature, 1992. **360**(6402): p. 324-328.
 63. S.S. Borick, P.G. Debenedetti, and S. Sastry, *A Lattice Model of Network-Forming Fluids with Orientation-Dependent Bonding - Equilibrium, Stability, and Implications for the Phase-Behavior of Supercooled Water*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(11): p. 3781-3792.
 64. C.T. Moynihan, *Two species nonideal solution model for amorphous amorphous phase transitions*, in *Structure and Dynamics of Glasses and Glass Formers*, C.A. Angell, et al., Editors. Warrendale: Materials Research Society. 1997, p. 411-425.
 65. P.H. Poole, F. Sciortino, T. Grande, H.E. Stanley, and C.A. Angell, *Effect of Hydrogen-Bonds on the Thermodynamic Behavior of Liquid Water*. Physical Review Letters, 1994. **73**(12): p. 1632-1635.
 66. C.F. Tejero and M. Baus, *Liquid polymorphism of simple fluids within a van der Waals theory*. Physical Review E, 1998. **57**(4): p. 4821-4823.
 67. E.G. Ponyatovskii, V.V. Sinand, and T.A. Pozdnyakova, *2nd Critical-Point and Low-Temperature Anomalies in the Physical-Properties of Water*. Jetp Letters, 1994. **60**(5): p. 360-364.
 68. I. Brovchenko, A. Geiger, and A. Oleinikova, *Multiple liquid-liquid transitions in supercooled water*. Journal of Chemical Physics, 2003. **118**(21): p. 9473-9476.
 69. O. Mishima and H.E. Stanley, *Decompression-induced melting of ice IV and the liquid-liquid transition in water*. Nature, 1998. **392**(6672): p. 164-168.
 70. A.K. Soper and M.A. Ricci, *Structures of high-density and low-density water*. Physical Review Letters, 2000. **84**(13): p. 2881-2884.
 71. J. Urquidi, C.J. Benmore, P.A. Egelstaff, M. Guthrie, S.E. McLain, C.A. Tulk, D.D. Klug, and J.F.C. Turner, *A structural comparison of supercooled water and intermediate density amorphous ices*. Molecular Physics, 2004. **102**(19-20): p. 2007-2014.
 72. Stilling.Fh and A. Rahman, *Improved Simulation of Liquid Water by Molecular-Dynamics*. Journal of Chemical Physics, 1974. **60**(4): p. 1545-1557.
 73. P.H. Poole, U. Essmann, F. Sciortino, and H.E. Stanley, *Phase-Diagram for Amorphous Solid Water*. Physical Review E, 1993. **48**(6): p. 4605-4610.
 74. S. Harrington, P.H. Poole, F. Sciortino, and H.E. Stanley, *Equation of state of supercooled water simulated using the extended simple point charge intermolecular potential*. Journal of Chemical Physics, 1997. **107**(18): p. 7443-7450.
 75. S. Harrington, R. Zhang, P.H. Poole, F. Sciortino, and H.E. Stanley, *Liquid-liquid phase transition: Evidence from simulations*. Physical Review Letters, 1997. **78**(12): p. 2409-2412.
 76. P.H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H.E. Stanley, *Spinodal of Liquid Water*. Physical Review E, 1993. **48**(5): p. 3799-3817.
 77. F. Sciortino, P.H. Poole, U. Essmann, and H.E. Stanley, *Line of compressibility maxima in the*

- phase diagram of supercooled water*. Physical Review E, 1997. **55**(1): p. 727-737.
78. H. Tanaka, *Phase behaviors of supercooled water: Reconciling a critical point of amorphous ices with spinodal instability*. Journal of Chemical Physics, 1996. **105**(12): p. 5099-5111.
79. P.C. Hemmer and G. Stell, *Fluids with Several Phase Transitions*. Physical Review Letters, 1970. **24**(23): p. 1284-1287.
80. M.R. Sadr-Lahijany, A. Scala, S.V. Buldyrev, and H.E. Stanley, *Liquid-state anomalies and the stell-hemmer core-softened potential*. Physical Review Letters, 1998. **81**(22): p. 4895-4898.
81. M. Canpolat, F.W. Starr, A. Scala, M.R. Sadr-Lahijany, O. Mishima, S. Havlin, and H.E. Stanley, *Local structural heterogeneities in liquid water under pressure*. Chemical Physics Letters, 1998. **294**(1-3): p. 9-12.
82. S. Sastry, F. Sciortino, and H.E. Stanley, *Limits of Stability of the Liquid-Phase in a Lattice Model with Water-Like Properties*. Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(12): p. 9863-9872.
83. C.J. Roberts, A.Z. Panagiotopoulos, and P.G. Debenedetti, *Liquid-liquid immiscibility in pure fluids: Polyamorphism in simulations of a network-forming fluid*. Physical Review Letters, 1996. **77**(21): p. 4386-4389.
84. C.J. Roberts and P.G. Debenedetti, *Polyamorphism and density anomalies in network-forming fluids: Zeroth- and first-order approximations*. Journal of Chemical Physics, 1996. **105**(2): p. 658-672.
85. D. Kivelson and H. Reiss, *Metastable systems in thermodynamics: Consequences, role of constraints*. Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(39): p. 8337-8343.
86. S.B. Kiselev and J.F. Ely, *Parametric crossover model and physical limit of stability in supercooled water*. Journal of Chemical Physics, 2002. **116**(13): p. 5657-5665.
87. S.B. Kiselev and J.F. Ely, *Curvature effect on the physical boundary of metastable states in liquids*. Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications, 2001. **299**(3-4): p. 357-370.
88. S.B. Kiselev, *Kinetic boundary of metastable states in superheated and stretched liquids*. Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications, 1999. **269**(2-4): p. 252-268.
89. C.A. Tulk, R. Hart, D.D. Klug, C.J. Benmore, and J. Neufeind, *Adding a length scale to the polyamorphic ice debate*. Physical Review Letters, 2006. **97**(11): p. 115503.
90. C.A. Angell, R.D. Bressel, M. Hemmati, E.J. Sare, and J.C. Tucker, *Water and its anomalies in perspective: tetrahedral liquids with and without liquid-liquid phase transitions*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000. **2**(8): p. 1559-1566.
91. G.N. Greaves and S. Sen, *Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids*. Advances in Physics, 2007. **56**(1): p. 1-166.
92. R.J. Hemley, H.K. Mao, P.M. Bell, and B.O. Mysen, *Raman-Spectroscopy of Sio₂ Glass at High-Pressure*. Physical Review Letters, 1986. **57**(6): p. 747-750.
93. K.H. Smith, E. Shero, A. Chizmeshya, and G.H. Wolf, *The Equation of State of Polyamorphic Germania Glass - a 2-Domain Description of the Viscoelastic Response*. Journal of Chemical Physics, 1995. **102**(17): p. 6851-6857.
94. S. Susman, K.J. Volin, D.L. Price, M. Grimsditch, J.P. Rino, R.K. Kalia, P. Vashishta, G. Gwanmesia, Y. Wang, and R.C. Liebermann, *Intermediate-Range Order in Permanently Densified Vitreous Sio₂ - a Neutron-Diffraction and Molecular-Dynamics Study*. Physical Review B, 1991. **43**(1): p. 1194-1197.
95. E. Soignard, S.A. Amin, Q. Mei, C.J. Benmore, and J.L. Yarger, *High-pressure behavior of*

- As2O3: Amorphous-amorphous and crystalline-amorphous transitions*. Physical Review B, 2008. **77**(14): p. 144113.
96. S.K. Lee, P.J. Eng, H.K. Mao, Y. Meng, M. Newville, M.Y. Hu, and J.F. Shu, *Probing of bonding changes in B2O3 glasses at high pressure with inelastic X-ray scattering*. Nature Materials, 2005. **4**(11): p. 851-854.
97. Q. Mei, C.J. Benmore, R.T. Hart, E. Bychkov, P.S. Salmon, C.D. Martin, F.M. Michel, S.M. Antao, P.J. Chupas, P.L. Lee, S.D. Shastri, J.B. Parise, K. Leinenweber, S. Amin, and J.L. Yarger, *Topological changes in glassy GeSe2 at pressures up to 9.3 GPa determined by high-energy x-ray and neutron diffraction measurements*. Physical Review B, 2006. **74**(1): p. 014203.
98. M. Grimsditch, *Polymorphism in Amorphous SiO2*. Physical Review Letters, 1984. **52**(26): p. 2379-2381.
99. M. Grimsditch, *Annealing and Relaxation in the High-Pressure Phase of Amorphous SiO2*. Physical Review B, 1986. **34**(6): p. 4372-4373.
100. J.S. Tse, D.D. Klug, and Y. Le Page, *High-pressure densification of amorphous silica*. Physical Review B, 1992. **46**(10): p. 5933.
101. C. Meade, R.J. Hemley, and H.K. Mao, *High-Pressure X-Ray-Diffraction of SiO2 Glass*. Physical Review Letters, 1992. **69**(9): p. 1387-1390.
102. J. Wackerle, *Shock-Wave Compression of Quartz*. Journal of Applied Physics, 1962. **33**(3): p. 922-938.
103. D.R. Schmitt and T.J. Ahrens, *Shock Temperatures in Silica Glass - Implications for Modes of Shock-Induced Deformation, Phase-Transformation, and Melting with Pressure*. Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets, 1989. **94**(B5): p. 5851-5871.
104. R.J. Hemley, A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.C. Ming, and M.H. Manghnani, *Pressure-Induced Amorphization of Crystalline Silica*. Nature, 1988. **334**(6177): p. 52-54.
105. Q. Williams, R.J. Hemley, M.B. Kruger, and R. Jeanloz, *High-Pressure Infrared-Spectra of Alpha-Quartz, Coesite, Stishovite and Silica Glass*. Journal of Geophysical Research-Solid Earth, 1993. **98**(B12): p. 22157-22170.
106. Q. Williams and R. Jeanloz, *Spectroscopic Evidence for Pressure-Induced Coordination Changes in Silicate-Glasses and Melts*. Science, 1988. **239**(4842): p. 902-905.
107. P.H. Poole, M. Hemmati, and C.A. Angell, *Comparison of Thermodynamic Properties of Simulated Liquid Silica and Water*. Physical Review Letters, 1997. **79**(12): p. 2281.
108. I. Saika-Voivod, F. Sciortino, and P.H. Poole, *Computer simulations of liquid silica: Equation of state and liquid-liquid phase transition*. Physical Review E, 2000. **63**(1): p. 011202.
109. I. Saika-Voivod, P.H. Poole, and F. Sciortino, *Fragile-to-strong transition and polyamorphism in the energy landscape of liquid silica*. Nature, 2001. **412**(6846): p. 514-517.
110. I. Saika-Voivod, F. Sciortino, and P.H. Poole, *Fragile-to-strong crossover and polyamorphism in liquid silica: changes in liquid structure*. Philosophical Magazine, 2004. **84**(13-16): p. 1437-1445.
111. P.F. McMillan, M. Wilson, M.C. Wilding, D. Daisenberger, M. Mezouar, and G.N. Greaves, *Polyamorphism and liquid-liquid phase transitions: challenges for experiment and theory*. Journal of Physics F: Metal Physics, 2007. **19**: p. 415101.
112. P.F. McMillan, M. Wilson, and M.C. Wilding, *Polyamorphism in aluminate liquids*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2003. **15**(36): p. 6105-6121.

113. S. Aasland and P.F. McMillan, *Density-Driven Liquid-Liquid Phase-Separation in the System Al_2O_3 - Y_2O_3* . *Nature*, 1994. **369**(6482): p. 633-636.
114. M.C. Wilding and C.J. Benmore, *Structure of glasses and melts*, in *Neutron Scattering in Earth Sciences*. Chantilly: Mineralogical Soc America. 2006, p. 275-311.
115. M.C. Wilding and P.F. McMillan, *Polyamorphic transitions in yttria-alumina liquids*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001. **293**: p. 357-365.
116. M.C. Wilding, P.F. McMillan, and A. Navrotsky, *Calorimetric study of glasses and liquids in the polyamorphic system Y_2O_3 - Al_2O_3* . *Physics and Chemistry of Glasses*, 2002. **43**(6): p. 306-312.
117. M.C. Wilding, P.F. McMillan, and A. Navrotsky, *Thermodynamic and structural aspects of the polyamorphic transition in yttrium and other rare-earth aluminate liquids*. *Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications*, 2002. **314**(1-4): p. 379-390.
118. C.A. Angell, *Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers*. *Science*, 1995. **267**(5206): p. 1924-1935.
119. P. McMillan, *Phase transitions - Jumping between liquid states*. *Nature*, 2000. **403**(6766): p. 151-152.
120. V.V. Brazhkin, S.V. Popova, and R.N. Voloshin, *Pressure-temperature phase diagram of molten elements: selenium, sulfur and iodine*. *Physica B-Condensed Matter*, 1999. **265**(1-4): p. 64-71.
121. V.V. Brazhkin, R.N. Voloshin, S.V. Popova, and A.G. Umnov, *Pressure Temperature Phase-Diagram of Solid and Liquid Te under Pressures up to 10 Gpa*. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1992. **4**(6): p. 1419-1425.
122. V.V. Brazhkin, R.N. Voloshin, S.V. Popova, and A.G. Umnov, *Nonmetal Metal Transition in Sulfur Melt under High-Pressure*. *Physics Letters A*, 1991. **154**(7-8): p. 413-415.
123. C.A. Angell, S. Borick, and M. Grabow, *Glass transitions and first order liquid-metal-to-semiconductor transitions in 4-5-6 covalent systems*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996. **207**: p. 463-471.
124. E.P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J.M. Poate, and D.C. Jacobson, *Calorimetric Studies of Crystallization and Relaxation of Amorphous Si and Ge Prepared by Ion-Implantation*. *Journal of Applied Physics*, 1985. **57**(6): p. 1795-1804.
125. W.D. Luedtke and U. Landman, *Preparation and melting of amorphous silicon by molecular-dynamics simulations*. *Physical Review B*, 1988. **37**(9): p. 4656.
126. S. Sastry and C. Austen Angell, *Liquid-liquid phase transition in supercooled silicon*. *Nat Mater*, 2003. **2**(11): p. 739-743.
127. M. Durandurdu and D.A. Drabold, *High-pressure phases of amorphous and crystalline silicon*. *Physical Review B*, 2003. **67**(21): p. 212101.
128. E.G. Ponyatovsky and O.I. Barkalov, *Pressure-Induced Amorphous Phases*. *Materials Science Reports*, 1992. **8**(4): p. 147-191.
129. J. Ruiz-Garcia, E.M. Anderson, and S.C. Greer, *Shear viscosity of liquid sulfur near the polymerization temperature*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1989. **93**(19): p. 6980-6983.
130. M.E. Cates, *Theory of the Viscosity of Polymeric Liquid Sulfur*. *Europhysics Letters* 1987. **4**(4): p. 497-502.
131. A. Donaldson and A.D. Caplin, *Refractive index of molten sulphur*. *Philosophical Magazine Part B*, 1985. **52**(2): p. 185 - 197.

132. M. Stolz, R. Winter, W.S. Howells, R.L. McGreevy, and P.A. Egelstaff, *The Structural-Properties of Liquid and Quenching Sulfur-Ii*. Journal of Physics-Condensed Matter, 1994. **6**(20): p. 3619-3628.
133. Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. Funakoshi, *A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus*. Nature, 2000. **403**(6766): p. 170-173.
134. Y. Katayama, Y. Inamura, T. Mizutani, M. Yamakata, W. Utsumi, and O. Shimomura, *Macroscopic separation of dense fluid phase and liquid phase of phosphorus*. Science, 2004. **306**(5697): p. 848-851.
135. D. Hohl and R.O. Jones, *Polymerization in liquid phosphorus: Simulation of a phase transition*. Physical Review B, 1994. **50**(23): p. 17047.
136. T. Morishita, *Liquid-Liquid Phase Transitions of Phosphorus via Constant-Pressure First-Principles Molecular Dynamics Simulations*. Physical Review Letters, 2001. **87**(10): p. 105701.
137. Y. Senda, F. Shimojo, and K. Hoshino, *The metal-nonmetal transition of liquid phosphorus by ab initio molecular-dynamics simulations*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2002. **14**(14): p. 3715-3723.
138. G. Monaco, S. Falconi, W.A. Crichton, and M. Mezouar, *Nature of the first-order phase transition in fluid phosphorus at high temperature and pressure*. Physical Review Letters, 2003. **90**(25): p. 255701.
139. A. Ferraz and N.H. March, *Liquid-Phase Metal Non Metal Transition in Carbon*. Physics and Chemistry of Liquids, 1979. **8**(4): p. 289-297.
140. J.N. Glosli and F.H. Ree, *Liquid-Liquid Phase Transformation in Carbon*. Physical Review Letters, 1999. **82**(23): p. 4659-4662.
141. D.W. Brenner, *Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films*. Physical Review B, 1990. **42**(15): p. 9458-9471.
142. C.J. Wu, J.N. Glosli, G. Galli, and F.H. Ree, *Liquid-Liquid Phase Transition in Elemental Carbon: A First-Principles Investigation*. Physical Review Letters, 2002. **89**(13): p. 135701.
143. M.O. Thompson, G.J. Galvin, J.W. Mayer, P.S. Peercy, J.M. Poate, D.C. Jacobson, A.G. Cullis, and N.G. Chew, *Melting Temperature and Explosive Crystallization of Amorphous-Silicon During Pulsed Laser Irradiation*. Physical Review Letters, 1984. **52**(26): p. 2360-2363.
144. P. Baeri, S.U. Campisano, M.G. Grimaldi, and E. Rimini, *Experimental Investigation of the Amorphous-Silicon Melting Temperature by Fast Heating Processes*. Journal of Applied Physics, 1982. **53**(12): p. 8730-8733.
145. E.P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J.M. Poate, and D.C. Jacobson, *Heat of Crystallization and Melting-Point of Amorphous-Silicon*. Applied Physics Letters, 1983. **42**(8): p. 698-700.
146. P.F. McMillan, M. Wilson, D. Daisenberger, and D. Machon, *A density-driven phase transition between semiconducting and metallic polyamorphs of silicon*. Nature Materials, 2005. **4**(9): p. 680-684.
147. P. Beaucage and N. Mousseau, *Liquid-liquid phase transition in Stillinger-Weher silicon*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2005. **17**(15): p. 2269-2279.
148. Shimomura, O., S. Minomura, N. Sakai, K. Asaumi, K. Tamura, Fukushima, J., and H. Endo, *Pressure-Induced Semiconductor-Metal Transitions in Amorphous Si and Ge*. Philosophical Magazine, 1974. **29**(3): p. 547-558.
149. K. Tanaka, *Amorphous-Ge under Pressure*. Physical Review B, 1991. **43**(5): p. 4302-4307.

150. S.K. Deb, M. Wilding, M. Somayazulu, and P.F. McMillan, *Pressure-induced amorphization and an amorphous-amorphous transition in densified porous silicon*. *Nature*, 2001. **414**(6863): p. 528-530.
151. D. Daisenberger, M. Wilson, P.F. McMillan, R. Quesada Cabrera, M.C. Wilding, and D. Machon, *High-pressure x-ray scattering and computer simulation studies of density-induced polyamorphism in silicon*. *Physical Review B*, 2007. **75**(22): p. 224118.
152. T. Morishita, *High Density Amorphous Form and Polyamorphic Transformations of Silicon*. *Physical Review Letters*, 2004. **93**(5): p. 055503.
153. M.H. Bhat, V. Molinero, E. Soignard, V.C. Solomon, S. Sastry, J.L. Yarger, and C.A. Angell, *Vitrification of a monatomic metallic liquid*. *Nature*, 2007. **448**: p. 787-791.
154. W.A. Crichton, M. Mezouar, T. Grande, S. Stolen, and A. Grzechnik, *Breakdown of intermediate-range order in liquid GeSe₂ at high pressure*. *Nature*, 2001. **414**(6864): p. 622-625.
155. E. Rapoport, *Model for Melting-Curve Maxima at High Pressure*. *Journal of Chemical Physics*, 1967. **46**(8): p. 2891-2896.
156. A. Ha, I. Cohen, X.L. Zhao, M. Lee, and D. Kivelson, *Supercooled liquids and polyamorphism*. *Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**(1): p. 1-4.
157. R.W. Douglas and S. Frank, *A history of glassmaking*. Henley-on-Thames: G T Foulis & Co Ltd. 1972, 5.
158. A. Inoue, *High-Strength Bulk Amorphous-Alloys with Low Critical Cooling Rates*. *Materials Transactions Jim*, 1995. **36**(7): p. 866-875.
159. A. Inoue, *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*. *Acta Materialia*, 2000. **48**(1): p. 279-306.
160. W.L. Johnson, *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Crystal to Glass Transformation in Metallic Materials*. *Progress in Materials Science*, 1986. **30**(2): p. 81-134.
161. W.L. Johnson, *Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology*. *Mrs Bulletin*, 1999. **24**(10): p. 42-56.
162. J.F. Loffler, *Bulk metallic glasses*. *Intermetallics*, 2003. **11**(6): p. 529-540.
163. W.H. Wang, C. Dong, and C.H. Shek, *Bulk metallic glasses*. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2004. **44**(2-3): p. 45-89.
164. A.L. Greer, *Metallic Glasses*. *Science*, 1995. **267**(5206): p. 1947-1953.
165. J.J. Gilman, *Metallic Glasses*. *Science*, 1980. **208**(4446): p. 856-861.
166. W. Klement, R.H. Willens, and P. Duwez, *Non-Crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys*. *Nature*, 1960. **187**(4740): p. 869-870.
167. A. Peker and W.L. Johnson, *A Highly Processable Metallic-Glass - Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}*. *Applied Physics Letters*, 1993. **63**(17): p. 2342-2344.
168. W.L. Johnson, *Fundamental aspects of bulk metallic glass formation in multicomponent alloys, in Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Pts 1 and 2*, R. Schulz, Editor. 1996, p. 35-49.
169. A. Inoue, N. Nishiyama, and H. Kimura, *Preparation and thermal stability of bulk amorphous Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ alloy cylinder of 72 mm in diameter*. *Materials Transactions Jim*, 1997. **38**(2): p. 179-183.
170. A.L. Greer and E. Ma, *Bulk metallic glasses: At the cutting edge of metals research*. *Mrs Bulletin*, 2007. **32**(8): p. 611-615.

171. A. Inoue and N. Nishiyama, *New bulk metallic glasses for applications as magnetic-sensing, chemical, and structural materials*. Mrs Bulletin, 2007. **32**(8): p. 651-658.
172. D.B. Miracle, T. Egami, K.M. Flores, and K.F. Kelton, *Structural aspects of metallic glasses*. Mrs Bulletin, 2007. **32**(8): p. 629-634.
173. W.H. Wang, *Bulk Metallic Glasses with Functional Physical Properties*. Advanced Materials, 2009. **21**(45): p. 4524-4544.
174. A. Inoue, T. Zhang, A. Takeuchi, and W. Zhang, *Hard magnetic bulk amorphous Nd-Fe-Al alloys of 12 mm in diameter made by suction casting*. Materials Transactions Jim, 1996. **37**(4): p. 636-640.
175. F.Q. Guo, S.J. Poon, and G.J. Shiflet, *Metallic glass ingots based on yttrium*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(13): p. 2575-2577.
176. H. Tan, Y. Zhang, D. Ma, Y.P. Feng, and Y. Li, *Optimum glass formation at off-eutectic composition and its relation to skewed eutectic coupled zone in the La based La-Al-(Cu,Ni) pseudo ternary system*. Acta Materialia, 2003. **51**(15): p. 4551-4561.
177. B. Zhang, M.X. Pan, D.Q. Zhao, and W.H. Wang, *"Soft" bulk metallic glasses based on cerium*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(1): p. 61-63.
178. Q.S. Zeng, J.F. Liu, G.Q. Zhang, L.N. Wang, and J.Z. Jiang, *Synthesis of LaCe-based bulk metallic glasses with low glass transition temperature*. Intermetallics, 2007. **15**: p. 753-756.
179. Q.K. Jiang, G.Q. Zhang, L. Yang, X.D. Wang, K. Saksl, H. Franz, R. Wunderlich, H. Fecht, and J.Z. Jiang, *La-based bulk metallic glasses with critical diameter up to 30 mm*. Acta Materialia, 2007. **55**(13): p. 4409-4418.
180. H.W. Kui, A.L. Greer, and D. Turnbull, *Formation of Bulk Metallic-Glass by Fluxing*. Applied Physics Letters, 1984. **45**(6): p. 615-616.
181. J. Schroers and W.L. Johnson, *Highly processable bulk metallic glass-forming alloys in the Pt-Co-Ni-Cu-P system*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(18): p. 3666-3668.
182. A. Inoue and T. Zhang, *Fabrication of bulk glassy Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ alloy of 30 mm in diameter by a suction casting method*. Materials Transactions Jim, 1996. **37**(2): p. 185-187.
183. Q.K. Jiang, X.P. Nie, Y.G. Li, Y. Jin, Z.Y. Chang, X.M. Huang, and J.Z. Jiang, *Ni-free Zr-based bulk metallic glasses with critical diameter above 20 mm*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **443**(1-2): p. 191-194.
184. F.Q. Guo, H.J. Wang, S.J. Poon, and G.J. Shiflet, *Ductile titanium-based glassy alloy ingots*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(9): p. 091907.
185. H. Ma, L.L. Shi, J. Xu, Y. Li, and E. Ma, *Discovering inch-diameter metallic glasses in three-dimensional composition space*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(18): p. 181915.
186. E.S. Park and D.H. Kim, *Formation of Mg-Cu-Ni-Ag-Zn-Y-Gd bulk glassy alloy by casting into cone-shaped copper mold in air atmosphere*. Journal of Materials Research, 2005. **20**(6): p. 1465-1469.
187. E.S. Park and D.H. Kim, *Formation of Ca-Mg-Zn bulk glassy alloy by casting into cone-shaped copper mold*. Journal of Materials Research, 2004. **19**(3): p. 685-688.
188. V. Ponnambalam, S.J. Poon, and G.J. Shiflet, *Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter*. Journal of Materials Research, 2004. **19**(5): p. 1320-1323.
189. J. Shen, Q.J. Chen, J.F. Sun, H.B. Fan, and G. Wang, *Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBy alloy*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(15): p. 151907.

190. H. Men, S.J. Pang, and T. Zhang, *Effect of Er doping on glass-forming ability of Co₅₀Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆ alloy*. Journal of Materials Research, 2006. **21**(4): p. 958-961.
191. D. Xu, G. Duan, and W.L. Johnson, *Unusual Glass-Forming Ability of Bulk Amorphous Alloys Based on Ordinary Metal Copper*. Physical Review Letters, 2004. **92**(24): p. 245504.
192. P. Jia, H. Guo, Y. Li, J. Xu, and E. Ma, *A new Cu-Hf-Al ternary bulk metallic glass with high glass forming ability and ductility*. Scripta Materialia, 2006. **54**(12): p. 2165-2168.
193. M.F. Ashby and A.L. Greer, *Metallic glasses as structural materials*. Scripta Materialia, 2006. **54**(3): p. 321-326.
194. A. Inoue, B. Shen, H. Koshiba, H. Kato, and A.R. Yavari, *Cobalt-based bulk glassy alloy with ultrahigh strength and soft magnetic properties*. Nat Mater, 2003. **2**(10): p. 661-663.
195. H.J. Leamy, H.S. Chen, and T.T. Wang, *Plastic-Flow and Fracture of Metallic Glass*. Metallurgical Transactions, 1972. **3**(3): p. 699-708.
196. A. Inoue, Y. Kawamura, and Y. Saotome, *High strain rate superplasticity of supercooled liquid for amorphous alloys*, in *Towards Innovation in Superplasticity I*, T. Sakuma, T. Aizawa, and K. Higashi, Editors. 1997, p. 147-153.
197. Y. Saotome and H. Iwazaki, *Superplastic backward microextrusion of microparts for micro-electro-mechanical systems*. Journal of Materials Processing Technology, 2001. **119**(1-3): p. 307-311.
198. Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue, and T. Masumoto, *Workability of the supercooled liquid in the Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ bulk metallic glass*. Acta Materialia, 1997. **46**(1): p. 253-263.
199. R. Martinez, G. Kumar, and J. Schroers, *Hot rolling of bulk metallic glass in its supercooled liquid region*. Scripta Materialia, 2008. **59**(2): p. 187-190.
200. J. Schroers, *On the formability of bulk metallic glass in its supercooled liquid state*. Acta Materialia, 2008. **56**(3): p. 471-478.
201. J. Schroers, T. Nguyen, and A. Desai. *Superplastic forming of bulk metallic glass- A technology for MEMS and microstructure fabrication*. in *19th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2006)*. 2006. Istanbul, TURKEY.
202. J. Schroers, T. Nguyen, S. O'Keeffe, and A. Desai. *Thermoplastic forming of bulk metallic glass - Applications for MEMS and microstructure fabrication*. in *12th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials*. 2005. Jeju Isl, SOUTH KOREA.
203. J. Schroers, Q. Pham, and A. Desai, *Thermoplastic forming of bulk metallic glass - A technology for MEMS and microstructure fabrication*. Journal of Microelectromechanical Systems, 2007. **16**(2): p. 240-247.
204. J. Schroers, Q. Pham, A. Peker, N. Paton, and R.V. Curtis, *Blow molding of bulk metallic glass*. Scripta Materialia, 2007. **57**(4): p. 341-344.
205. M.D. Demetriou, C. Veazey, J. Schroers, J.C. Hanan, and W.L. Johnson, *Thermo-plastic expansion of amorphous metallic foam*. Journal of Alloys and Compounds 2005: p. 92-96.
206. G. Kumar, H.X. Tang, and J. Schroers, *Nanomoulding with amorphous metals*. Nature, 2009. **457**(7231): p. 868-872.
207. G. Kumar and J. Schroers, *Write and erase mechanisms for bulk metallic glass*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(3): p. 031901.
208. T. Burgess and M. Ferry, *Nanoindentation of metallic glasses*. Materials Today, 2009. **12**(1-2): p. 24-32.
209. J.M. Borrego, A. Conde, S. Roth, and J. Eckert, *Glass-forming ability and soft magnetic*

- properties of FeCoSiAlGaPCB amorphous alloys*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(4): p. 2073-2078.
210. H.W. Chang, Y.C. Huang, C.W. Chang, C.C. Hsieh, and W.C. Chang, *Soft magnetic properties and glass formability of Y-Fe-B-M bulk metals (M=Al, Hf, Nb, Ta, and Ti)*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **472**(1-2): p. 166-170.
211. A. Inoue, B.L. Shen, H. Koshiba, H. Kato, and A.R. Yavari, *Ultra-high strength above 5000 MPa and soft magnetic properties of Co-Fe-Ta-B bulk glassy alloys*. Acta Materialia, 2004. **52**(6): p. 1631-1637.
212. T. Itoi, T. Takamizawa, Y. Kawamura, and A. Inoue, *Fabrication of Co₄₀Fe₂₂Nb₈B₃₀ bulk metallic glasses by consolidation of gas-atomized powders and their soft-magnetic properties*. Scripta Materialia, 2001. **45**(10): p. 1131-1137.
213. B.L. Shen, A. Inoue, and C.T. Chang, *Superhigh strength and good soft-magnetic properties of (Fe, Co)-B-Si-Nb bulk glassy alloys with high glass-forming ability*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(21): p. 4911-4913.
214. T.D. Shen, U. Harms, and R.B. Schwarz, *Bulk Fe-Based metallic glass with extremely soft ferromagnetic properties*. in *International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials*. 2001. Ann Arbor, Michigan.
215. T.D. Shen and R.B. Schwarz, *Bulk ferromagnetic glasses in the Fe-Ni-P-B system*. Acta Materialia, 2001. **49**(5): p. 837-847.
216. W.H. Wang, M.X. Pan, D.Q. Zhao, Y. Hu, and H.Y. Bai, *Enhancement of the soft magnetic properties of FeCoZrMoWB bulk metallic glass by microalloying*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2004. **16**(21): p. 3719-3723.
217. G.S. Cargill, *Structural Investigation of Noncrystalline Nickel-Phosphorus Alloys*. Journal of Applied Physics, 1970. **41**(1): p. 12-29.
218. P.H. Gaskell, *New Structural Model for Transition Metal-Metalloid Glasses*. Nature, 1978. **276**(5687): p. 484-485.
219. J.D. Bernal, *Geometrical Approach to the Structure of Liquids*. Nature, 1959. **183**(4655): p. 141-147.
220. D.E. Polk, *Structure of Glassy Metallic Alloys*. Acta Metallurgica, 1972. **20**(4): p. 485-491.
221. C.H. Bennett, *Serially Deposited Amorphous Aggregates of Hard Spheres*. Journal of Applied Physics, 1972. **43**(6): p. 2727-2735.
222. G.S. Cargill, *Structural Investigation of Noncrystalline Nickel-Phosphorus Alloys*. Journal of Applied Physics, 1970. **41**(1): p. 12.
223. J.A. Barker, M.R. Hoare, and J.L. Finney, *Relaxation of Bernal Model*. Nature, 1975. **257**(5522): p. 120-122.
224. J.D. Bernal, *Geometry of the Structure of Monatomic Liquids*. Nature, 1960. **185**(4706): p. 68-70.
225. D.B. Miracle, W.S. Sanders, and O.N. Senkov, *The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses*. Philosophical Magazine, 2003. **83**(20): p. 2409-2428.
226. D.B. Miracle, *A structural model for metallic glasses*. Nature Materials, 2004. **3**(10): p. 697-702.
227. D.B. Miracle, *The efficient cluster packing model - An atomic structural model for metallic glasses*. Acta Materialia, 2006. **54**(16): p. 4317-4336.
228. H.W. Sheng, W.K. Luo, F.M. Alamgir, J.M. Bai, and E. Ma, *Atomic packing and*

- short-to-medium-range order in metallic glasses*. Nature, 2006. **439**(7075): p. 419-425.
229. D. Ma, A.D. Stoica, and X.L. Wang, *Power-law scaling and fractal nature of medium-range order in metallic glasses*. Nature Materials, 2009. **8**(1): p. 30-34.
230. C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F. McMillan, and S.W. Martin, *Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids*. Journal of Applied Physics, 2000. **88**(6): p. 3113-3157.
231. K.M. Flores, D. Suh, R.H. Dauskardt, P. Asoka-Kumar, P.A. Sterne, and R.H. Howell, *Characterization of free volume in a bulk metallic glass using positron annihilation spectroscopy*. Journal of Materials Research, 2002. **17**(5): p. 1153-1161.
232. P. Murah and U. Ramamurty, *Embrittlement of a bulk metallic glass due to sub-T_g annealing*. Acta Materialia, 2005. **53**(5): p. 1467-1478.
233. C. Nagel, K. Ratzke, E. Schmidtke, and F. Faupel, *Positron-annihilation studies of free-volume changes in the bulk metallic glass Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} during structural relaxation and at the glass transition*. Physical Review B, 1999. **60**(13): p. 9212-9215.
234. A. Slipenyuk and J. Eckert, *Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ metallic glass*. Scripta Materialia, 2004. **50**(1): p. 39-44.
235. F. Spaepen, *Homogeneous flow of metallic glasses: A free volume perspective*. Scripta Materialia, 2006. **54**(3): p. 363-367.
236. A.R. Yavari, A. Le Moulec, A. Inoue, N. Nishiyama, N. Lupu, E. Matsubara, W.J. Botta, G. Vaughan, M. Di Michiel, and A. Kvick, *Excess free volume in metallic glasses measured by X-ray diffraction*. Acta Materialia, 2005. **53**(6): p. 1611-1619.
237. A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto, *Zr-Al-Ni Amorphous-Alloys with High Glass-Transition Temperature and Significant Supercooled Liquid Region*. Materials Transactions Jim, 1990. **31**(3): p. 177-183.
238. Z.P. Lu, Y. Li, and S.C. Ng, *Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **270**(1-3): p. 103-114.
239. Z.P. Lu, H. Tan, Y. Li, and S.C. Ng, *The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses*. Scripta Materialia, 2000. **42**(7): p. 667-673.
240. D. Turnbull, *Under What Conditions Can a Glass Be Formed*. Contemporary Physics, 1969. **10**(5): p. 473-488.
241. Z.P. Lu and C.T. Liu, *A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses*. Acta Materialia, 2002. **50**(13): p. 3501-3512.
242. A.C. Lund and C.A. Schuh, *Yield surface of a simulated metallic glass*. Acta Materialia, 2003. **51**(18): p. 5399-5411.
243. M.H. Cohen and D. Turnbull, *Composition Requirements for Glass Formation in Metallic and Ionic Systems*. Nature, 1961. **189**(475): p. 131-132.
244. R.J. Highmore and A.L. Greer, *Eutectics and the Formation of Amorphous-Alloys*. Nature, 1989. **339**(6223): p. 363-365.
245. A.L. Greer, *Materials Science - Confusion by Design*. Nature, 1993. **366**(6453): p. 303-304.
246. T. Egami and Y. Waseda, *Atomic size effect on the formability of metallic glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1984. **64**(1-2): p. 113-134.
247. G.L. Chen, X.D. Hui, G. He, and Z. Bian, *Multicomponent chemical short range order*

- undercooling and the formation of bulk metallic glasses*. Materials Transactions, 2001. **42**(6): p. 1095-1102.
248. Y.M. Wang, J.B. Qiang, C.H. Wong, C.H. Shek, and C. Dong, *Composition rule of bulk metallic glasses and quasicrystals using electron concentration criterion*. Journal of Materials Research, 2003. **18**(3): p. 642-648.
249. Y.M. Wang, C.H. Shek, J.B. Qiang, C.H. Wong, Q. Wang, X.F. Zhang, and C. Dong, *The e/a criterion for the largest glass-forming abilities of the Zr-Al-Ni(Co) alloys*. Materials Transactions, 2004. **45**(4): p. 1180-1183.
250. D. Ma, H. Tan, D. Wang, Y. Li, and E. Ma, *Strategy for pinpointing the best glass-forming alloys*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(19): p. 191906.
251. F.R. Elder, A.M. Gurewitsch, R.V. Langmuir, and H.C. Pollock, *Radiation from Electrons in a Synchrotron*. Physical Review, 1947. **71**(11): p. 829-830.
252. A. Jayaraman, *Diamond Anvil Cell and High-Pressure Physical Investigations*. Reviews of Modern Physics, 1983. **55**(1): p. 65-108.
253. J.-a. Xu, Ho-kwang, Mao, *High pressure anvil and optical window*. United States(6543295), 2003.
254. R.C. Lye, J.C. Phillips, D. Kaplan, S. Doniach, and K.O. Hodgson, *White Lines in L-Edge X-Ray Absorption-Spectra and Their Implications for Anomalous Diffraction Studies of Biological-Materials*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Biological Sciences, 1980. **77**(10): p. 5884-5888.
255. A. Kotani and S. Shin, *Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids*. Reviews of Modern Physics, 2001. **73**(1): p. 203.
256. M.G. Scott, *Crystallization*, in *Amorphous Metallic Alloys*, F.E. Luborsky, Editor. Boston: Butterworths. 1983, p. 144-166.
257. H. Chen, Y. He, G.J. Shiflet, and S.J. Poon, *Deformation-Induced Nanocrystal Formation in Shear Bands of Amorphous-Alloys*. Nature, 1994. **367**(6463): p. 541-543.
258. P.S. Steif, F. Spaepen, and J.W. Hutchinson, *Strain Localization in Amorphous Metals*. Acta Metallurgica, 1982. **30**(2): p. 447-455.
259. H.S. Chen, *Stored Energy in a Cold-Rolled Metallic Glass*. Applied Physics Letters, 1976. **29**(6): p. 328-330.
260. A.A. Csontos and G.J. Shiflet, *Formation and chemistry of nanocrystalline phases formed during deformation in aluminum-rich metallic glasses*. Nanostructured Materials, 1997. **9**(1-8): p. 281-289.
261. W.H. Jiang and M. Atzmon, *The effect of compression and tension on shear-band structure and nanocrystallization in amorphous Al90Fe5Gd5 : a high-resolution transmission electron microscopy study*. Acta Materialia, 2003. **51**(14): p. 4095-4105.
262. M.C. Gao, R.E. Hackenberg, and G.J. Shiflet, *Deformation-induced nanocrystal precipitation in Al-base metallic glasses*. Materials Transactions, 2001. **42**(8): p. 1741-1747.
263. Y. He, G.J. Shiflet, and S.J. Poon, *Ball Milling-Induced Nanocrystal Formation in Aluminum-Based Metallic Glasses*. Acta Metallurgica Et Materialia, 1995. **43**(1): p. 83-91.
264. J. Xu and M. Atzmon, *Temperature dependence of deformation-assisted crystallization in amorphous Fe₇₈B₁₃Si₉*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(13): p. 1805-1807.
265. B. Yao, S.E. Liu, L. Liu, L. Si, W.H. Su, and Y. Li, *Mechanism of mechanical crystallization of amorphous Fe-Mo-Si-B alloy*. Journal of Applied Physics, 2001. **90**(3): p. 1650-1654.

266. W.J. Wright, R.B. Schwarz, and W.D. Nix, *Localized heating during serrated plastic flow in bulk metallic glasses*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2001. **319**: p. 229-232.
267. Y.F. Deng, L.L. He, Q.S. Zhang, H.F. Zhang, and H.Q. Ye, *Deformation-induced structural changes in bulk metallic glass at room temperature*. Advanced Engineering Materials, 2003. **5**(10): p. 738-741.
268. S.W. Lee, M.Y. Huh, S.W. Chae, and J.C. Lee, *Mechanism of the deformation-induced nanocrystallization in a Cu-based bulk amorphous alloy under uniaxial compression*. Scripta Materialia, 2006. **54**(8): p. 1439-1444.
269. N. Boucharat, R. Hebert, H. Rosner, R. Valiev, and G. Wilde, *Nanocrystallization of amorphous Al₈₈Y₇Fe₅ alloy induced by plastic deformation*. Scripta Materialia, 2005. **53**(7): p. 823-828.
270. J.S. Park, H.K. Lim, J.H. Kim, H.J. Chang, W.T. Kim, D.H. Kim, and E. Fleury, *In situ crystallization and enhanced mechanical properties of the Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} alloy by cold rolling*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(24-26): p. 2142-2146.
271. N. Boucharat, R.J. Hebert, H. Rosner, and G. Wilde, *Deformation-induced nanocrystallization in Al-rich metallic glasses*, in *High Pressure Technology of Nanomaterials*, W. Lojkowski and J.R. Blizard, Editors. 2006, p. 123-132.
272. Z. Kovacs, P. Henits, A.P. Zhilyaev, and A. Revesz, *Deformation induced primary crystallization in a thermally non-primary crystallizing amorphous Al₈₅Ce₈Ni₅Co₂ alloy*. Scripta Materialia, 2006. **54**(10): p. 1733-1737.
273. J.-J. Kim, Y. Choi, S. Suresh, and A.S. Argon, *Nanocrystallization during nanoindentation of a bulk amorphous metal alloy at room temperature*. Science, 2002. **295**: p. 654-657.
274. W.H. Jiang, F.E. Pinkerton, and M. Atzmon, *Effect of strain rate on the formation of nanocrystallites in an Al-based amorphous alloy during nanoindentation*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(11): p. 9287-9290.
275. C.A. Pampillo, *Flow and Fracture in Amorphous Alloys*. Journal of Materials Science, 1975. **10**(7): p. 1194-1227.
276. J.J. Lewandowski and A.L. Greer, *Temperature rise at shear bands in metallic glasses*. Nature Materials, 2006. **5**(1): p. 15-18.
277. D.W. He, Q. Zhao, W.H. Wang, R.Z. Che, J. Liu, X.J. Luo, and W.K. Wang, *Pressure-induced crystallization in a bulk amorphous Zr-based alloy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. **297**(1): p. 84-90.
278. L. Sun, W.K. Wang, D.W. He, W.H. Wang, Q. Wu, X.Y. Zhang, Z.X. Bao, and Q. Zhao, *Reversible phase transition between amorphous and crystalline in Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} under high pressure at room temperature*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(20): p. 2874-2876.
279. J.Z. Jiang, L. Gerward, and J.S. Olsen, *Comment on "Reversible phase transition between amorphous and crystalline in Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} under high pressure at room temperature" [Appl. Phys. Lett. 76, 2874 (2000)]*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(16): p. 3015-3016.
280. I. Halevy, E. Ustundag, S. Salhov, A.F. Yue, A. Broide, and J.Z. Hu, *High pressure study of a Zr-based bulk metallic glass and its composite*. Zeitschrift Fur Kristallographie, 2004. **219**(3): p. 166-171.

281. P.G. Debenedetti and F.H. Stillinger, *Supercooled liquids and the glass transition*. Nature, 2001. **410**(6825): p. 259-267.
282. P.F. McMillan, *Chemistry at high pressure*. Chemical Society Reviews, 2006. **35**(10): p. 855-857.
283. P.F. McMillan and M.C. Wilding, *High pressure effects on liquid viscosity and glass transition behaviour, polyamorphic phase transitions and structural properties of glasses and liquids*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009. **355**(10-12): p. 722-732.
284. O. Mishima and Y. Suzuki, *Propagation of the polyamorphic transition of ice and the liquid-liquid critical point*. Nature, 2002. **419**(6907): p. 599-603.
285. M. Guthrie, C.A. Tulk, C.J. Benmore, J. Xu, J.L. Yarger, D.D. Klug, J.S. Tse, H.K. Mao, and R.J. Hemley, *Formation and structure of a dense octahedral glass*. Physical Review Letters, 2004. **93**(11): p. 115502.
286. J.-P. Itié, A. Polian, G. Calas, J. Petiau, A. Fontaine, and H. Tolentino, *Pressure-induced coordination changes in crystalline and vitreous GeO₂*. Physical Review Letters, 1989. **63**(4): p. 398-401.
287. S.K. Lee, P.J. Eng, H.K. Mao, Y. Meng, and J. Shu, *Structure of alkali borate glasses at high pressure: B and LiK-edge inelastic x-ray scattering study*. Physical Review Letters, 2007. **98**(10): p. 105502.
288. D.C. Koskenmaki and J. K.A. Gschneidner, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. J. K.A. Gschneidner and L. Eyring. Vol. 1. Amsterdam: North-Holland. 1978, 1-337.
289. A.K. McMahan, K. Held, and R.T. Scalettar, *Thermodynamic and spectral properties of compressed Ce calculated using a combined local-density approximation and dynamical mean-field theory*. Physical Review B, 2003. **67**(7): p. 075108.
290. G.R. Stewart, *Heavy-Fermion Systems*. Reviews of Modern Physics, 1984. **56**(4): p. 755-787.
291. C.L. Lin, A. Wallash, J.E. Crow, T. Mihalisin, and P. Schlottmann, *Heavy-Fermion Behavior and the Single-Ion Kondo Model*. Physical Review Letters, 1987. **58**(12): p. 1232-1235.
292. M. Lavagna, C. Lacroix, and M. Cyrot, *The Gamma-Alpha Transition in Cerium Compounds*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1983. **13**(5): p. 1007-1015.
293. Piermari.Gj, S. Block, and J.D. Barnett, *Hydrostatic Limits in Liquids and Solids to 100 Kbar*. Journal of Applied Physics, 1973. **44**(12): p. 5377-5382.
294. H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner, and D.J. Steinberg, *Specific Volume Measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and Calibration of Ruby R1 Fluorescence Pressure Gauge from 0.06 to 1 Mbar*. Journal of Applied Physics, 1978. **49**(6): p. 3276-3283.
295. P. Loubeyre, R. LeToullec, D. Häusermann, M. Hanfland, R.J. Hemley, H.K. Mao, and L.W. Finger, *X-ray diffraction and equation of state of hydrogen at megabar pressures*. Nature, 1996. **383**: p. 702-704.
296. J.-P. Rueff, C.F. Hague, J.-M. Mariot, L. Journel, R. Delaunay, J.-P. Kappler, G. Schmerber, A. Derory, N. Jaouen, and G. Krill, *f-state occupancy at the γ - α phase transition of Ce-Th and Ce-Sc alloys*. Physical Review Letters, 2004. **93**: p. 067402.
297. J.P. Rueff, J.P. Itié, M. Taguchi, C.F. Hague, J.M. Mariot, R. Delaunay, J.P. Kappler, and N. Jaouen, *Probing the gamma-alpha transition in bulk Ce under pressure: A direct investigation by resonant inelastic x-ray scattering*. Physical Review Letters, 2006. **96**(23): p. 237403.
298. J.P. Itié, F. Baudelet, A. Congeduti, B. Couzinet, F. Farges, and A. Polian, *High pressure x-ray*

- absorption spectroscopy at lower energy in the dispersive mode: application to Ce and FePO₄*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2005. **17**(11): p. S883-S888.
299. F. Birch, *Elasticity and Constitution of the Earth Interior*. Journal of Geophysical Research, 1952. **57**(2): p. 227-286.
300. F. Birch, *Finite Strain Isotherm and Velocities for Single-Crystal and Polycrystalline NaCl at High-Pressures and 300-Degree-K*. Journal of Geophysical Research, 1978. **83**(NB3): p. 1257-1268.
301. I.K. Jeong, T.W. Darling, M.J. Graf, T. Proffen, R.H. Heffner, Y. Lee, T. Vogt, and J.D. Jorgensen, *Role of the lattice in the gamma \rightarrow alpha phase transition of Ce: A high-pressure neutron and X-ray diffraction study*. Physical Review Letters, 2004. **92**(10): p. 105702.
302. J.W. Allen and R.M. Martin, *Kondo volume Collapse and the $\gamma \rightarrow \alpha$ transition in cerium*. Physical Review Letters, 1982. **49**(15): p. 1106-1110.
303. M. Lavagna, C. Lacroix, and M. Cyrot, *Volume Collapse in the Kondo Lattice*. Physics Letters A, 1982. **90**(4): p. 210-212.
304. J.M. Lawrence, P.S. Riseborough, and R.D. Parks, *Valence Fluctuation Phenomena*. Reports on Progress in Physics, 1981. **44**(1): p. 1-84.
305. J.D. Thompson, Z. Fisk, J.M. Lawrence, J.L. Smith, and R.M. Martin, *2 Critical-Points on the Gamma-Alpha-Phase Boundary of Cerium Alloys*. Physical Review Letters, 1983. **50**(14): p. 1081-1084.
306. I. Vedel, A.M. Redon, and J.M. Leger, *Pressure-Induced Electronic Instability in Ceo*. Journal of Physics C-Solid State Physics, 1986. **19**(19): p. 3549-3554.
307. P.J. Cote and L.V. Meisel, *Resistivity in Amorphous and Disordered Crystalline Alloys*. Physical Review Letters, 1977. **39**(2): p. 102-105.
308. J.M. Ziman, *A Theory of the Electrical Properties of Liquid Metals - the Monovalent Metals*. Philosophical Magazine, 1961. **6**(68): p. 1013-1034.
309. S.R. Nagel, *Temperature-Dependence of Resistivity in Metallic Glasses*. Physical Review B, 1977. **16**(4): p. 1694-1698.
310. P.A. Lee and T.V. Ramakrishnan, *Disordered Electronic Systems*. Reviews of Modern Physics, 1985. **57**(2): p. 287-337.
311. M.A. Howson and D. Greig, *Magnetoresistance of Amorphous Metallic Alloys - Evidence for Coulombic Interaction Effects*. Journal of Physics F-Metal Physics, 1983. **13**(8): p. L155-L158.
312. P.A. Lee and T.V. Ramakrishnan, *Magnetoresistance of Weakly Disordered Electrons*. Physical Review B, 1982. **26**(8): p. 4009-4012.
313. K.V. Rao, *Electrical transport properties*, in *Amorphous Metallic Alloys*, F.E. Luborsky, Editor. London: Butterworth. 1983, p. 401-442.
314. S.B. Roy, A.K. Nigam, G. Chandra, and A.K. Majumdar, *Electrical-Resistivity and Magnetoresistance in Fe-B-C Amorphous-Alloys*. Journal of Physics F-Metal Physics, 1988. **18**(12): p. 2625-2633.
315. M.B. Tang, H.Y. Bai, and W.H. Wang, *Tunneling states and localized mode in binary bulk metallic glass*. Physical Review B, 2005. **72**(1): p. 012202.
316. K. Vladar and A. Zawadowski, *Theory of the Interaction between Electrons and the 2-Level System in Amorphous Metals .I. Noncommutative Model Hamiltonian and Scaling of 1st Order*. Physical Review B, 1983. **28**(3): p. 1564-1581.

317. K. Vladar and A. Zawadowski, *Theory of the Interaction between Electrons and the 2-Level System in Amorphous Metals .3. Experimentally Observable Quantities*. Physical Review B, 1983. **28**(3): p. 1596-1612.
318. K. Vladar and A. Zawadowski, *Theory of the Interaction between Electrons and the 2-Level System in Amorphous Metals .2. 2nd-Order Scaling Equations*. Physical Review B, 1983. **28**(3): p. 1582-1595.
319. R.W. Cochrane, R. Harris, J.O. Stromolson, and M.J. Zuckermann, *Structural Manifestations in Amorphous Alloys - Resistance Minima*. Physical Review Letters, 1975. **35**(10): p. 676-679.
320. B.G. Shen, H.Q. Guo, H.Y. Gong, W.S. Zhan, and J.G. Zhao, *Temperature dependence of the electrical resistivity of amorphous (Fe_{1-x}Cox)₍₇₈₎Si_{9.5}B_{12.5} alloys*. Journal of Applied Physics, 1997. **81**(8): p. 4661-4663.
321. H.W. Sheng, H.Z. Liu, Y.Q. Cheng, J. Wen, P.L. Lee, W.K. Luo, S.D. Shastri, and E. Ma, *Polyamorphismin ametallic glass*. Nature Materials, 2007. **6**(3): p. 192-197.
322. Y.Z. Guo and M. Li, *Atomistic simulation of a NiZr model metallic glass under hydrostatic pressure*. Appl. Phys. Lett., 2009. **94**(5): p. 051901.
323. J.Z. Jiang, W. Roseker, M. Sikorski, Q.P. Cao, and F. Xu, *Pressure effect of glass transition temperature in Zr_{46.8}Ti_{8.2}Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5} bulk metallic glass*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(11): p. 1871-1873.
324. Y.Y. Chen, Y.D. Yao, C.R. Wang, W.H. Li, C.L. Chang, T.K. Lee, T.M. Hong, J.C. Ho, and S.F. Pan, *Size-induced transition from magnetic ordering to Kondo behavior in (Ce,Al) compounds*. Physical Review Letters, 2000. **84**(21): p. 4990-4993.
325. B. Johansson, I.A. Abrikosov, M. Aldén, A.V. Ruban, and H.L. Skriver, *Calculated phase diagram for the γ - α transition in Ce*. Physical Review Letters, 1995. **74**(12): p. 2335-2338.
326. M.J. Lipp, D. Jackson, H. Cynn, C. Aracne, W.J. Evans, and A.K. McMahan, *Thermal Signatures of the Kondo Volume Collapse in Cerium*. Physical Review Letters, 2008. **101**(16): p. 165703.
327. Q.S. Zeng, Y. Ding, W.L. Mao, W. Luo, A. Blomqvist, R. Ahuja, W. Yang, J. Shu, S.V. Sinogeikin, Y. Meng, D.L. Brewe, J.Z. Jiang, and H.K. Mao, *Substitutional alloy of Ce and Al*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009. **106**(8): p. 2515-2518.
328. J.Y. Qin, X.F. Bian, S.I. Sliusarenko, and W.M. Wang, *Pre-peak in the structure factor of liquid Al-Fe alloy*. Journal of Physics-Condensed Matter, 1998. **10**(6): p. 1211-1218.
329. O.P. Rachek, *X-ray diffraction study of amorphous alloys Al-Ni-Ce-Sc with using Ehrenfest's formula*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(36-37): p. 3781-3786.
330. L. Zhang, Y.S. Wu, X.F. Bian, H. Li, W.M. Wang, and S. Wu, *Short-range and medium-range order in liquid and amorphous Al₉₀Fe₅Ce₅ alloys*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **262**(1-3): p. 169-176.
331. L. Zhang, Y.S. Wu, X.F. Bian, S. Wu, and H. Li, *Effects of quenching temperature on the chemical short-range order in Al-Fe-Ce amorphous alloys*. Journal of Materials Science Letters, 1999. **18**(24): p. 1977-1979.
332. F. Zhao, Y.S. Wu, Y.C. Shi, C.J. Zhang, and Z.Q. Zhu, *Stability of the structure corresponding to the prepeak and amorphous Al₉₀Tm₅Ce₅ alloys*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2003. **340**(1-2): p. 212-215.
333. J.K. Zhou, X.F. Bian, W.M. Wang, X.Y. Xue, S.H. Wang, Y. Zhao, and K.B. Yin,

- Medium-range order and crystallization in amorphous Al-Ni-Pr alloys*. Materials Letters, 2004. **58**(20): p. 2559-2563.
334. H.R. Wang, Y.F. Ye, G.H. Min, and X.Y. Teng, *Pre-peak on the structure factor of non-crystalline alloy Mg₇₀Zn₃₀*. Acta Physica Sinica, 2001. **50**(3): p. 523-527.
335. H. Rudin, S. Jost, and H.J. Guntherodt, *X-Ray-Diffraction from Liquid and Amorphous Mg₇₀Zn₃₀ Alloys*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1984. **61-2**(JAN): p. 291-294.
336. L. Yang, J.Z. Jiang, K. Saksl, and H. Franz, *Origin of the pre-peak in Zr₇₀Cu₂₉Pd₁ metallic glass*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2007. **19**(47): p. 476217.
337. S.C. Moss and D.L. Price, *Physics of Disordered Materials*, ed. D. Adler, H. Fritzsche, and S.R. Ovshinsk. New York: Plenum Press. 1985, 85.
338. H.S. Chen, D. Koskenmaki, and C.H. Chen, *Formation and Structure of Icosahedral and Glassy Phases in Melt-Spun Al-Si-Mn*. Physical Review B, 1987. **35**(8): p. 3715-3721.
339. W. Hoyer and R. Jodicke, *Short-Range and Medium-Range Order in Liquid Au-Ge Alloys*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **193**: p. 102-105.
340. L. Wang, H. Cong, Y. Zhang, and X. Bian, *Medium-range order of liquid metal in the quenched state*. Physica B: Condensed Matter, 2005. **355**(1-4): p. 140-146.
341. X.R. Liu and S.M. Hong, *Evidence for a pressure-induced phase transition of amorphous to amorphous in two lanthanide-based bulk metallic glasses*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(25): p. 251903.
342. Q.S. Zeng, Y. Ding, W.L. Mao, W.G. Yang, S.V. Sinogeikin, J.F. Shu, H.K. Mao, and J.Z. Jiang, *Origin of Pressure-Induced Polyamorphism in Ce₇₅Al₂₅ Metallic Glass*. Physical Review Letters, 2010. **104**(10): p. 105702.
343. H.W. Sheng, E. Ma, H.Z. Liu, and J. Wen, *Pressure tunes atomic packing in metallic glass*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(17): p. 171906.
344. D.L. Decker, *High-Pressure Equation of State for NaCl, KCl, and CsCl*. Journal of Applied Physics, 1971. **42**(8): p. 3239-3245.
345. K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M.I. Eremets, and K. Amaya, *Superconductivity in oxygen*. Nature, 1998. **393**(6687): p. 767-769.
346. M.I. Eremets, V.W. Struzhkin, H.K. Mao, and R.J. Hemley, *Superconductivity in boron*. Science, 2001. **293**(5528): p. 272-274.
347. Y.H. Han, C.X. Gao, Y.Z. Ma, H.W. Liu, Y.W. Pan, J.F. Luo, M. Li, C.Y. He, X.W. Huang, and G.T. Zou, *Integrated microcircuit on a diamond anvil for high-pressure electrical resistivity measurement*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(6): p. 064104
348. J.P. Rueff, J.P. Itie, M. Taguchi, C.F. Hague, J.M. Mariot, R. Delaunay, J.P. Kappler, and N. Jaouen, *Probing the gamma-alpha transition in bulk Ce under pressure: A direct investigation by resonant inelastic x-ray scattering*. Physical Review Letters, 2006. **96**(23).
349. C. Dallera, M. Grioni, A. Shukla, G. Vanko, J.L. Sarrao, J.P. Rueff, and D.L. Cox, *New spectroscopy solves an old puzzle: The Kondo scale in heavy fermions*. Physical Review Letters, 2002. **88**(19): p. 196403.
350. Y.R. Shen, R.S. Kumar, M. Pravica, and M.F. Nicol, *Characteristics of silicone fluid as a pressure transmitting medium in diamond anvil cells*. Review of Scientific Instruments, 2004. **75**(11): p. 4450-4454.
351. O.L. Anderson, D.G. Isaak, and S. Yamamoto, *Anharmonicity and the Equation of State for Gold*. Journal of Applied Physics, 1989. **65**(4): p. 1534-1543.

352. A.P. Hammersley, S.O. Svensson, M. Hanfland, A.N. Fitch, and D. Hausermann, *Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan*. High Pressure Research, 1996. **14**(4-6): p. 235-248.
353. K. Lu, *Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: Nanocrystallization, structure, and properties*. Materials Science & Engineering R-Reports, 1996. **16**(4): p. 161-221.
354. A.C. Lawson, J.M. Lawrence, J.D. Thompson, and A. Williams, *Low temperature crystal structure of Ce₃Al*. Physica B, 1990. **163**: p. 587-590.
355. Y.X. Zhuang, J.Z. Jiang, T.J. Zhou, H. Rasmussen, L. Gerward, M. Mezouar, W. Crichton, and A. Inoue, *Pressure effects on Al₈₉La₆Ni₅ amorphous alloy crystallization*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(25): p. 4133-4135.
356. Y. Li, Q. Guo, J.A. Kalb, and C.V. Thompson, *Matching Glass-Forming Ability with the Density of the Amorphous Phase*. Science, 2008. **322**(5909): p. 1816-1819.
357. J.Z. Jiang, J.S. Olsen, L. Gerward, S. Abdali, J. Eckert, N. Schlorke-de Boer, L. Schultz, J. Trukenbrodt, and P.X. Shi, *Pressure effect on crystallization of metallic glass Fe₇₂P₁₁C₆Al₅B₄Ga₂ alloy with wide supercooled liquid region*. Journal of Applied Physics, 2000. **87**(5): p. 2664-2666.
358. J.Z. Jiang, T.J. Zhou, H. Rasmussen, U. Kuhn, J. Eckert, and C. Lathe, *Crystallization in Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} bulk metallic glass under pressure*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(22): p. 3553-3555.
359. F. Steglich, C. Geibel, K. Gloos, G. Olesch, C. Schank, C. Wassilew, A. Loidl, A. Krimmel, and G.R. Stewart, *Heavy Fermions - Typical Phenomena and Recent Developments*. Journal of Low Temperature Physics, 1994. **95**(1-2): p. 3-22.
360. A. Amato, *Heavy-fermion systems studied by muSR technique*. Reviews of Modern Physics, 1997. **69**(4): p. 1119-1180.
361. M.B. Maple, C.L. Seaman, D.A. Gajewski, Y. Dalichaouch, V.B. Barbetta, M.C. Deandrade, H.A. Mook, H.G. Lukefahr, O.O. Bernal, and D.E. Maclaughlin, *Non Fermi-Liquid Behavior in Strongly Correlated f-Electron Materials*. Journal of Low Temperature Physics, 1994. **95**(1-2): p. 225-243.
362. M.B. Maple, M.C. Deandrade, J. Herrmann, Y. Dalichaouch, D.A. Gajewski, C.L. Seaman, R. Chau, R. Movshovich, M.C. Aronson, and R. Osborn, *Non Fermi-Liquid Ground-States in Strongly Correlated f-Electron Materials*. Journal of Low Temperature Physics, 1995. **99**(3-4): p. 223-249.
363. F. Steglich, J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, *Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu₂Si₂*. Physical Review Letters, 1979. **43**(25): p. 1892-1896.
364. M.B. Maple, *Strongly correlated electron phenomena in f-electron materials*. Journal of the Physical Society of Japan, 2005. **74**(1): p. 222-238.
365. J.C. Jamieson, *Crystal Structures at High Pressures of Metallic Modifications of Silicon and Germanium*. Science, 1963. **139**(355): p. 762-764.
366. H.D. Stromberg and D.R. Stephens, *Effects of Pressure on Electrical Resistance of Certain Metals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1964. **25**(9): p. 1015-1022.
367. J. Kondo, *Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys*. Progress of Theoretical Physics, 1964. **32**(1): p. 37-49.

368. C.L. Lyon-Caen and P. Lethuillier, *Calculation of the magnetic susceptibility of a cerium Kondo system in the Anderson model*. Physical Review B, 1977. **15**(7): p. 3522-3526.
369. O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Electron spectroscopies for Ce compounds in the impurity model*. Physical Review B, 1983. **28**(8): p. 4315-4341.
370. O. Gunnarsson, K. Schönhammer, J.C. Fuggle, F.U. Hillebrecht, J.M. Esteve, R.C. Karnatak, and B. Hillebrand, *Occupancy and hybridization of the f level in Ce compounds*. Physical Review B, 1983. **28**(12): p. 7330-7333.
371. L. Journel, J.M. Mariot, J.P. Rueff, C.F. Hague, G. Krill, M. Nakazawa, A. Kotani, A. Rogalev, F. Wilhelm, J.P. Kappler, and G. Schmerber, *Resonant inelastic x-ray scattering at the lanthanum L3 edge*. Physical Review B, 2002. **66**(4): p. 045106.
372. M.A. Ruderman and C. Kittel, *Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons*. Physical Review, 1954. **96**(1): p. 99-102.
373. T. Kasuya, *A Theory of Metallic Ferromagnetism and Antiferromagnetism on Zeners Model*. Progress of Theoretical Physics, 1956. **16**(1): p. 45-57.
374. K. Yosida, *Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys*. Physical Review, 1957. **106**(5): p. 893-898.
375. M.B. Tang, H.Y. Bai, W.H. Wang, D. Bogdanov, K. Winzer, K. Samwer, and T. Egami, *Heavy-fermion behavior in cerium-based metallic glasses*. Physical Review B, 2007. **75**(17): p. 172201.
376. O.O. Bernal, D.E. MacLaughlin, H.G. Lukefahr, and B. Andraka, *Copper NMR and Thermodynamics of UCu5-xPdx: Evidence for Kondo Disorder*. Physical Review Letters, 1995. **75**(10): p. 2023.
377. T. Graf, J.D. Thompson, M.F. Hundley, R. Movshovich, Z. Fisk, D. Mandrus, R.A. Fisher, and N.E. Phillips, *Comparison of CeRh2Si2 and CeRh2-xRuxSi2 near their Magnetic-Nonmagnetic Boundaries*. Physical Review Letters, 1997. **78**(19): p. 3769.
378. A.H. Castro Neto, G. Castilla, and B.A. Jones, *Non-Fermi Liquid Behavior and Griffiths Phase in f-Electron Compounds*. Physical Review Letters, 1998. **81**(16): p. 3531.
379. J. Ruvalds and Q.G. Sheng, *Magnetoresistance in heavy-fermion alloys*. Physical Review B, 1988. **37**(4): p. 1959.
380. F.-s. Liu, W.A. Roshen, and J. Ruvalds, *Resistivity from magnetic impurity pairs in metallic alloys*. Physical Review B, 1987. **36**(1): p. 492.
381. J.M. Ziman, *A Theory of the Electrical Properties of Liquid Metals - the Monovalent Metals*. Philos. Mag., 1961. **6**(68): p. 1013-1034.
382. P.J. Cote and L.V. Meisel, *Resistivity in Amorphous and Disordered Crystalline Alloys*. Phys. Rev. Lett., 1977. **39**(2): p. 102-105.
383. D. Lazarus, *Effect of Pressure on Electrical-Resistance of Pd82-Xvxi18 Metallic Glasses*. Solid State Commun., 1979. **32**(2): p. 175-177.
384. L.V. Meisel and P.J. Cote, *Application of Extended Ziman Theory to Amorphous Nickel-Phosphorus Alloys*. Physical Review B, 1977. **15**(6): p. 2970-2973.
385. G. Fritsch, J. Willer, A. Wildermuth, and E. Luscher, *Pressure-Dependence of the Electrical-Resistivity of Some Metallic Glasses*. J. Phys. F, 1982. **12**(12): p. 2965-2974.
386. G. Fritsch, W. Dyckhoff, W. Pollich, and E. Luscher, *Dependence on Pressure and Temperature of the Electrical-Resistivity of the Amorphous-Alloys - Co80p20 and Pd80si20*. J. Phys. F, 1985. **15**(7): p. 1537-1545.
387. Y.Y. Chen, J.M. Lawrence, J.D. Thompson, and J.O. Willis, *Thermodynamic behavior of the*

- heavy-fermion compounds Ce₃X (X=Al,In,Sn)*. Physical Review B, 1989. **40**(16): p. 10766-10777.
388. D. Malterre, G. Krill, J. Durand, G. Marchal, and M.F. Ravet, *Electronic Configuration of Cerium in Amorphous-Alloys Investigated by X-Ray Absorption-Spectroscopy*. Physical Review B, 1986. **34**(4): p. 2176-2181.
389. Z.P. Lu and C.T. Liu, *Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A review*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(12): p. 3965-3974.
390. W.H. Wang, *Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses*. Progress in Materials Science, 2007. **52**(4): p. 540-596.
391. W. Hume-Rothery, R.E. Smallman, and C.W. Haworth, *The Structure of Metals and Alloys*. fifth ed. London: Institute of Metals. 1969, 1-380.
392. T. Atou, M. Hasegawa, L.J. Parker, and J.V. Badding, *Unusual chemical behavior for potassium under pressure: Potassium-silver compounds*. Journal of the American Chemical Society, 1996. **118**(48): p. 12104-12108.
393. L.J. Parker, T. Atou, and J.V. Badding, *Transition element-like chemistry for potassium under pressure*. Science, 1996. **273**(5271): p. 95-97.
394. J.S. Tse, G. Frapper, A. Ker, R. Rousseau, and D.D. Klug, *Phase stability and electronic structure of K-Ag intermetallics at high pressure*. Physical Review Letters, 1999. **82**(22): p. 4472-4475.
395. N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, I. Kantor, W.A. Crichton, V. Dmitriev, V. Prakapenka, G. Shen, L. Vitos, R. Ahuja, B. Johansson, and I.A. Abrikosov, *Beating the miscibility barrier between iron group elements and magnesium by high-pressure alloying*. Physical Review Letters, 2005. **95**(24): p. 245502.
396. Y.K. Vohra, S.L. Beaver, J. Akella, C.A. Ruddle, and S.T. Weir, *Ultrapressure equation of state of cerium metal to 208 GPa*. Journal of Applied Physics, 1999. **85**(4): p. 2451-2453.
397. M. Lavagna, C. Lacroix, and M. Cyrot, *The Gamma-Alpha Transition in Cerium Compounds*. Journal of Physics F-Metal Physics, 1983. **13**(5): p. 1007-1015.
398. A.P. Murani, S.J. Levett, and J.W. Taylor, *Magnetic form factor of α -Ce: Towards understanding the magnetism of cerium*. Physical Review Letters, 2005. **95**: p. 256403.
399. L. de Medici, A. Georges, G. Kotliar, and S. Biermann, *Mott transition and Kondo screening in f-electron metals*. Physical Review Letters, 2005. **95**: p. 066402.
400. A.K. McMahan, K. Held, and R.T. Scalettar, *Thermodynamic and spectral properties of compressed Ce calculated using a combined local-density approximation and dynamical mean-field theory*. Physical Review B, 2003. **67**: p. 075108.
401. M.B. Zolfl, I.A. Nekrasov, T. Pruschke, V.I. Anisimov, and J. Keller, *Spectral and magnetic properties of alpha- and gamma-Ce from dynamical mean-field theory and local density approximation*. Physical Review Letters, 2001. **87**(27): p. 276403.
402. M. Lavagna, C. Lacroix, and M. Cyro, *The γ - α transition in cerium compounds*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1983. **13**: p. 1007-1015.
403. Y. Meng, G. Shen, and H.K. Mao, *Double-sided laser heating system at HPCAT for in situ x-ray diffraction at high pressures and high temperatures*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2006. **18**(25): p. S1097-S1103.
404. P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review, 1964. **136**: p. B864-B871.

405. W. Kohn and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133–A1138.
406. G. Kresse and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical Review B, 1996. **54**(16): p. 11169-11186.
407. P.E. Blöchl, *Projector augmented-wave method*. Physical Review B, 1994. **50**(24): p. 17953-17979.
408. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
409. B.H. Toby, *EXPGUI, a graphical user interface for GSAS*. Journal of Applied Crystallography, 2001. **34**: p. 210-213.
410. L.S. Darken and R.W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*. fifth ed. New York: McGraw-Hill. 1953, 86-89.
411. J.S. Olsen, L. Gerward, U. Benedict, and J.-P. Itié, *The crystal structure and the equation of state of cerium metal in the pressure range 0-46 GPa*. Physica B, 1985. **133**: p. 129-137.
412. L. Vegard, *The constitution of the mixed crystals and the filling of space of the atoms*. Zeitschrift Fur Physik, 1921. **5**: p. 17-26.
413. A.K. Singh, H.P. Liermann, Y. Akahama, and H. Kawamura, *Aluminum as a pressure-transmitting medium cum pressure standard for x-ray diffraction experiments to 200 GPa with diamond anvil cells*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(12): p. 123526.
414. M.J. Lipp, D. Jackson, H. Cynn, C. Aracne, W.J. Evans, and A.K. McMahan, *Thermal signatures of the Kondo volume collapse in cerium*. Phys. Rev. Lett., 2008. **101**: p. 165703.
415. F.A. Lindemann, *The calculation of molecular natural frequencies*. Physikalische Zeitschrift, 1910. **11**: p. 609-612.
416. J.J. Gilvarry, *The Lindemann and Gruneisen Laws*. Physical Review, 1956. **102**(2): p. 308-316.
417. S. M.G., ed. *Amorphous Metallic Alloys*. ed. F.E. Luborsky. Boston: Butterworths. 1983, 144-166.
418. M.B. Kruger and R. Jeanloz, *Memory Glass - an Amorphous Material Formed from Alpo4*. Science, 1990. **249**(4969): p. 647-649.
419. B.B. Sun, Y.B. Wang, J. Wen, H. Yang, M.L. Sui, J.Q. Wang, and E. Ma, *Artifacts induced in metallic glasses during TEM sample preparation*. Scripta Materialia, 2005. **53**(7): p. 805-809.
420. W. Kohn and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review, 1965. **140**: p. A1133-A1138.
421. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**: p. 3865-3868.
422. H.F. Poulsen, J.A. Wert, J. Neufeind, V. Honkimaki, and M. Daymond, *Measuring strain distributions in amorphous materials*. Nature Materials, 2005. **4**(1): p. 33-36.
423. J.J. Kim, Y. Choi, S. Suresh, and A.S. Argon, *Nanocrystallization during nanoindentation of a bulk amorphous metal alloy at room temperature*. Science, 2002. **295**(5555): p. 654-657.
424. R.J. Hemley, L.C. Chen, and H.K. Mao, *New Transformations between Crystalline and Amorphous Ice*. Nature, 1989. **338**(6217): p. 638-640.
425. H.Z. Liu, L.H. Wang, X.H. Xiao, F. De Carlo, J. Feng, H.K. Mao, and R.J. Hemley, *Anomalous high-pressure behavior of amorphous selenium from synchrotron x-ray diffraction and microtomography*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States

- of America, 2008. **105**(36): p. 13229-13234.
426. C.H. Polsky, L.M. Martinez, K. Leinenweber, M.A. VerHelst, C.A. Angell, and G.H. Wolf, *Pressure-induced crystallization of vitreous ZnCl₂*. Physical Review B, 2000. **61**(9): p. 5934-5938.
427. N. Hamaya, K. Sato, K. UsuiWatanabe, K. Fuchizaki, Y. Fujii, and Y. Ohishi, *Amorphization and molecular dissociation of SnI₄ at high pressure*. Physical Review Letters, 1997. **79**(23): p. 4597-4600.
428. D.B. Miracle and O.N. Senkov, *Topological criterion for metallic glass formation*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2003. **347**(1-2): p. 50-58.
429. T. Egami, *Universal criterion for metallic glass formation*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1997. **226**: p. 261-267.
430. S.H. Liou and C.L. Chien, *Composition Range of Binary Amorphous-Alloys*. Physical Review B, 1987. **35**(5): p. 2443-2446.
431. H.J. Fecht, P.J. Desre, and W.L. Johnson, *Thermodynamic Aspects of Solid-State Amorphization - Polymorphous Melting Clapeyron Diagram*. Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties, 1989. **59**(5): p. 577-585.
432. H.J. Fecht and W.L. Johnson, *Entropy and Enthalpy Catastrophe as a Stability Limit for Crystalline Material*. Nature, 1988. **334**(6177): p. 50-51.
433. P.H. Gaskell, *Structure of Simple Inorganic Amorphous Solids*. Journal of Physics C-Solid State Physics, 1979. **12**(21): p. 4337-4368.
434. H. Fujimori, *Magnetic anisotropy*, in *Amorphous Metallic Alloys*, F.E. Luborsky, Editor. London: Butterworth. 1983, p. 300.
435. T. Sakata, H.Y. Yasuda, and Y. Umakoshi, *Development of microstructure and texture in rapidly solidified and annealed Ni-Al alloys*. Materials Transactions, 2001. **42**(11): p. 2382-2385.
436. N.W. Blake and R.W. Smith, *Preferred Orientation of Rapidly Frozen Metals*. Canadian Journal of Physics, 1982. **60**(12): p. 1720-1724.
437. R. Kurita, K. Murata, and H. Tanaka, *Control of fluidity and miscibility of a binary liquid mixture by the liquid-liquid transition*. Nature Materials, 2008. **7**(8): p. 647-652.

作者简历

曾桥石，男，汉族，1982年12月生于湖南省邵阳市邵东县。2001考入浙江大学材料科学与工程系，2005年本科毕业。2005年9月保送浙江大学材料科学与工程系直接攻读博士学位，从事金属玻璃材料的研究。2007年9月至2009年1月，由国家留学基金委公派到美国华盛顿卡内基研究院和美国芝加哥阿贡国家实验室联合培养。2009年1月回到浙江大学材料科学与工程系继续攻读博士学位。在攻读博士学位期间主要研究了金属玻璃在高压下的结构变化、性能及新材料合成。

攻读博士学位期间发表的文章

1. **Q.S. Zeng**, Y. Ding, W. L. Mao, W. Yang, J. Shu, S. V. Sinogeikin, H.-k. Mao, and J.Z. Jiang, *Origin of Pressure-Induced Polyamorphism in Ce₇₅Al₂₅ Metallic Glass*, **Phys. Rev. Lett.**, 104,105702 (2010).
2. **Q.S. Zeng**, Y. Ding, W. L. Mao, W. Luo, A. Blomqvist, R. Ahuja, W. Yang, J. Shu, S.V. Sinogeikin, Y. Meng, D. Brewes, J. Z. Jiang, and H.-k. Mao, *Substitutional alloy of Ce and Al*, **PNAS**, 106, 2515 (2009).
3. **Q.S. Zeng**, Y.C. Li, C.M. Feng, P. Liermann, M. Somayazulu, G.Y. Shen, H.-k. Mao, R. Yang, J. Liu, T.D. Hu, and J.Z. Jiang, *Anomalous compression behavior in LaCe-based metallic glass under high pressure*, **PNAS**, 104, 13565 (2007).
4. **Q.S. Zeng**, J.F. Liu, G.Q. Zhang, L.N. Wang and J.Z. Jiang, *Synthesis of LaCe-based bulk metallic glasses with low glass transition temperature*, **Intermetallics**, 15, 753 (2007).
5. **Q.S. Zeng**, Y.Z. Fang, H.B. Luo, Y. Gong, X.D. Wang, K. Yang, A.G. Li, S. Yan, C. Lathe, F.M. Wu, X.H. Yu and J.Z. Jiang, *Phase transformation from low-density to high-density Ce₇₅Al₂₃Si₂ metallic glass*, submitted to **J. Phys.: Condens. Matter**.
6. **Q.S. Zeng**, V.V. Struzhkin, Y.Z. Fang, C.X. Gao, H.B. Luo, X.D. Wang, C. Lathe,

- Wendy L. Mao, F.M. Wu, H.-K. Mao, and J.Z. Jiang, Properties of Polyamorphous $Ce_{75}Al_{25}$ Metallic Glasses, submitted to **Phys. Rev. B**.
7. **Q.S. Zeng**, H.W. Sheng, Y. Ding, W. Yang, L. Wang, J.Z. Jiang, W. L. Mao and H.-k. Mao, *Metallic Glass with Long-Range Orientation Order*, submitted to **Nature**.
 8. **Q.S. Zeng**, C.R. Rotundu, V. Struzhkin, W. L. Mao, Y.M. Xiao, P. Chow, J.H. Dai, H.-k. Mao, and J.Z. Jiang, *The competition behavior between Kondo effect and RKKY interaction in Ce_xAl_{1-x} metallic glasses*, in preparation.
 9. **Q.S. Zeng**, H.W. Sheng, Y. Ding, Y. Ren, W. L. Mao, H.-k. Mao, and J.Z. Jiang, *Compression behavior of pre-peak in $Ce_{75}Al_{25}$ metallic glass under high pressure*, in preparation.
 10. **Q.S. Zeng**, Y. Ding, W. L. Mao, H.-k. Mao, and J.Z. Jiang, *Phase transitions in $Ce_{50}Al_{50}$ metallic glass under high pressure and high temperature*, in preparation.
 11. C.W. Yao, **Q.S. Zeng**, G. F. Goya, T. Torres, J.F. Liu, H.P. Wu, M.Y. Ge, Y.W. Zeng, and J.Z. Jiang, *Monodisperse $ZnFe_2O_4$ Nanocrystals: Synthesis and Magnetic Properties*, **J. Phys. Chem. C**, 111, 12274 (2007) .
 12. 王晓东, **曾桥石**, 蒋建中, *同步辐射技术在无序合金结构与性能研究中的应用*, **物理**, 38 卷, 489 页 (2009)。
 13. K. Saksli, P. J v ari, H. Franz, **Q.S. Zeng**, J.F. Liu, J.Z. Jiang, *Atomic structure of $Al_{89}La_6Ni_5$ metallic glass*, **J. Phys.: Condens. Matter** 18, 7579 (2006).
 14. G.Q. Zhang, L.J. Fang, **Q.S. Zeng**, L.N. Wang, L.J. Qiang, J.Z. Jiang, *Effect of Nb in $(La_{0.5}Ce_{0.5})_{64-x}Al_{16}Ni_5Cu_{15}Nb_x(x=0-5)$ bulk metallic glasses*, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China** 16, 131 (2006).
 15. Q.K. Jiang, G.Q. Zhang, L.Y. Chen, **Q.S. Zeng**, J.Z. Jiang, *Centimeter-Sized $(La_{0.5}Ce_{0.5})$ -based Bulk Metallic Glasses*, **J. Alloys Compd.** 242, 179 (2006).
 16. L. Jia, J. R. Sun, F. W. Wang, T. Y. Zhao, H. W. Zhang, B. G. Shen, D. X. Li, S. Nimori, Y. Ren, **Q. S. Zeng**, *Volume dependence of the magnetic coupling in $LaFe_{13-x}Si_x$ based compounds*, **Appl. Phys. Lett.** 92, 101904 (2008).