

同步辐射技术在无序合金结构与性能研究中的应用*

王晓东 曾桥石 蒋建中[†]

(浙江大学材料科学与工程系 新结构材料国际研究中心 杭州 310027)

摘要 同步辐射装置作为大科学装置和多学科的实验平台,已成为物质结构,特别是无序物质结构研究最有效、最先进的手段之一.文章简单介绍了同步辐射技术在研究无序合金结构、液态合金结构、非晶多形态相变以及块体金属玻璃力学行为等方面的应用.随着第三代的上海同步辐射光源(SSRF)的建立,国内用户利用先进的同步辐射技术开展研究又多一个选择,相信上海光源对中国科研的发展将起到积极的推动作用.

关键词 同步辐射技术,无序合金,微观结构,非晶多形态相变,力学性能

Applications of synchrotron radiation-based techniques in studying the structure and properties of disordered alloys

WANG Xiao-Dong ZENG Qiao-Shi JIANG Jian-Zhong[†]

(International Center for New-Structured Materials Science, Department of Materials and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract Synchrotron radiation-based techniques have become a powerful and advanced tool for studying the structure of materials, especially disordered materials. We report some applications of synchrotron radiation-based techniques in studies of the atomic structures of disordered alloys and liquids, pressure-induced phase transformation in disordered alloys, and the mechanical behavior of disordered alloys. With the development of the third generation Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF), many researchers in China will explore and employ its advanced facilities for multidisciplinary research. The SSRF should play a positive and far-reaching role in the promotion of scientific research work in China.

Keywords synchrotron radiation-based techniques, amorphous alloys, atomic structure, polyamorphous transition, mechanical properties

1 引言

无序体系广泛存在于物理学、化学、材料科学以及生命科学中.无序体系的研究具有极其重要的跨学科基础理论研究价值和应用价值.理论上,任何物质在一定温度、压力条件下都可以转变为无序的液态,作为无序物质的液体水占地球表面积的2/3,也是构成生命的主要物质;同样,任何液体通过足够快的冷却都可以转变成无序的非晶态固体.凝聚态无

序物质由于其特殊的无序微观结构,往往具有很多有序体系所不具有的特异性能,对其结构的研究是目前国际重大基础科学研究前沿.但是相对于有序的物质体系,人们对这些凝聚态无序物质的认识非常有限,这大大制约了无序凝聚态物质的应用.诺贝

* 国家自然科学基金(批准号:50425102,50601021,50701038,60776014)、德国亥姆霍兹研究会-浙江大学国际合作基金资助项目

2009-04-23 收到初稿,2009-05-19 收到修改稿

[†] 通讯联系人. Email: jiangjz@zju.edu.cn

尔物理学奖获得者安德森(P. W. Anderson)就曾提出:无序物质结构是目前凝聚态物理最重要也是最困难的问题之一。同步辐射是速度接近光速的带电粒子(电子、正电子或离子等)在作曲线运动时沿轨道切线方向发出的电磁辐射。这种光是1947年在美国通用电器公司的一台70MeV的同步加速器中首次被肉眼看到的,因此被命名为同步辐射。经过近60年的发展,同步辐射技术已成为当今科学研究和技术发展不可替代的重要工具^[1]。同步辐射光源较之常规光源具有显著的特性:它具有从远红外到硬X射线范围内的连续光谱,具有极高的光强度、高度的准直性和高度的极化性,具有脉冲时间结构,并且洁净无污染。当今,同步辐射技术正朝着强度更高、空间分辨与能量分辨更细、时间分辨更快的方向发展。依附于同步辐射光源的各种同步辐射技术已广泛应用于多种学科(例如,材料科学、生物学、物理学、化学、医学、地球科学、考古和环境科学等)中,促进了当今科学技术的发展。

无序合金(非晶态合金或金属玻璃)作为一种新型的无序物质,由于其具有极高的强度和硬度,有良好的耐磨耐腐蚀和软磁性能,是目前凝聚态物理和材料科学的研究热点之一^[2,3]。但是由于无序合金体系本身结构的复杂性,相对于传统研究手段,先进的同步辐射技术已成为人们研究无序合金结构的最有力手段。

2 应用举例

2.1 几种金属玻璃中的原子排列

无序合金通常由过冷液态急冷获得,又被称为金属玻璃或非晶态合金。相对于有序的晶体结构而言,人们对无序的金属玻璃原子结构的认识还非常有限,这大大地限制了人们对金属玻璃优异宏观性能的理解。在上世纪60—70年代,研究者采用硬球模型来解释金属玻璃中的短程原子结构^[4]。Bernal提出由四面体堆积而成的五种多面体团簇模型,并认为它们是金属玻璃中主要的短程有序原子结构^[5]。随后的模拟研究工作证实该模型过于简单化^[6]。近期,原子间化学键作用也被认为可以影响短程有序结构的形成^[7]。Miracle认为溶质原子易于被溶剂原子包围形成原子团簇,该原子团簇按照fcc/hcp点阵进行排列,在中程尺度上体现一定的有序性。基于fcc/hcp团簇密堆模型^[8,9],Miracle进一步认为,可以根据溶质和溶剂原子的半径比预测溶

质原子的优化配位数,从而可寻找到玻璃形成能力较强的金属玻璃合金成分。虽然一部分已开发的金属玻璃合金体系符合该理论,但是对于很多合金体系,特别是简单合金体系有较明显的成分偏差。于是,Ma等人提出准等价团簇密堆模型^[10],认为金属玻璃的微观原子结构中拥有多种Kasper团簇(该团簇是由四面体紧密堆积而成的闭合多面体,溶质原子占据其中心)^[11],它可根据成键数、对称性等结构特点归纳为一些主体团簇类,即准等价团簇,这些团簇再按照一定的规律进行排列,可实现中程有序。最新的科学研究表明^[12],在中程范围内,金属玻璃的原子结构存在自相似性,可以通过分形理论来描述。

目前,随着同步辐射技术的不断发展,人们通过高能量、高精度同步X射线衍射(XRD),可以获得精确的金属玻璃材料的原子径向分布函数 $g(r)$,表征金属玻璃中从短程到中程范围内原子结构的平均信息。同时,利用包括扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)、X射线吸收近边谱(XANES)等方法,不仅可以获得金属玻璃中不同组元原子的电子态信息,而且还可以获得以不同组元原子为中心的平均近邻原子的种类、个数以及距离中心原子的间距等信息。结合反蒙特卡罗(RMC)模拟,可以同时拟合XRD和EXAFS数据,能够有效地构建金属玻璃材料的三维空间原子构型。图1显示了Ma等人模拟得到的NiB、NiP、ZrPt三种非晶合金中的主要团簇类型及其中程有序结构。

随着大块金属玻璃合金设计的优化与制备工艺的改进(包括真空吸铸,氧化物助熔包覆等),其临界尺寸不断增大。然而,人们对不同大块金属玻璃的原子结构及其与宏观性能的关系的了解非常有限,特别是大块金属玻璃的原子结构与非晶形成能力的关系,原子堆垛及其团簇结构与宏观力学性能关系等方面的研究相对滞后。在Cu-Zr二元简单体系中,2mm直径大块金属玻璃的成功制备为大块金属玻璃原子结构的研究提供了一个极佳样本。采用RMC方法同时拟合高精度的同步辐射XRD数据,以及Cu的K边和Zr的K边EXAFS谱,成功地创建了CuZr二元金属玻璃原子结构的三维构型(如图2所示^[13])。通过比较非晶形成能力强的Cu_{64.5}Zr_{35.5}(该成分可形成2mm直径的金属玻璃)和共晶成分的Cu_{61.8}Zr_{38.2}(该成分可形成0.05mm厚的金属玻璃带),发现二十面体团簇是两个合金中的主要团簇结构。然而Cu_{64.5}Zr_{35.5}含有高的原子密度和

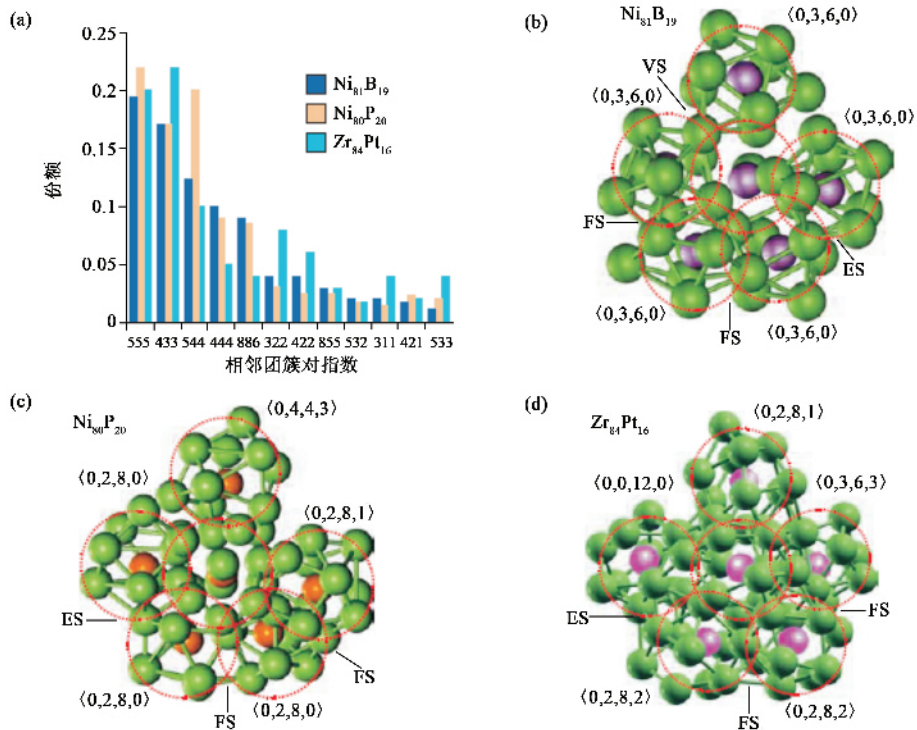


图1 NiB、NiP和ZrPt非晶合金中的主要团簇类型及其三维空间的中程有序排列^[8](图中VS、ES、FS分别为共点、共边和共面联接)

高的平均配位数,并且以Cu原子为中心的二十面体的平均结构更接近于理想的二十面体结构,这有利于抑制Cu_{64.5}Zr_{35.5}合金中的原子扩散,并增加了Cu_{64.5}Zr_{35.5}合金中局域结构与竞争晶体相之间的结构不相容性。我们还研究了Al的添加对Cu₅₀Zr₅₀非晶合金原子结构的影响,同样采用RMC方法同时拟合高精度的XRD数据,Cu的K边和Zr的K边EXAFS谱,构建了合金原子结构的三维构型;采用Voronoi分形的方法,研究了两种非晶合金局域结构的差异。从原子堆垛角度解释了为什么Al的添加能提高CuZr非晶合金的玻璃形成能力^[14]。这是因为Cu₅₀Zr₅₀和Cu₄₆Zr₄₆Al₈两种非晶合金的主要竞争晶体相是Cu₁₀Zr₇相,在Cu₄₆Zr₄₆Al₈非晶中,Al原子几乎均匀分布在Cu、Zr原子周围,没有和Zr原子发生偏聚。通过Al的添加改变了Cu和Zr原子的周围环境,使其不同于竞争的晶体相Cu₁₀Zr₇中的排列。不仅增加了二十面体的数量,而且使其在三维空间上更加均匀地分布,从而更加有效地抑制了竞争晶体相的析出,提高了合金的玻璃形成能力。

2.2 液态金属的结构

通过熔体快速冷却形成的非晶态合金具有“冷冻”的液态熔体结构,在一定程度上保留了液态的

原子结构。非晶态合金与其熔体之间存在着结构的关联,为彼此的结构和性能的研究提供了很好的相互参考与补充,同时也直接影响大块非晶合金形成能力的微观机理,影响制备的非晶态合金的各种性能。所以对液态金属(或称金属熔体,是温度高于金属熔点的物质)结构的研究,一直是铸造、冶金、焊接、晶体生长等工业生产和基础科学研究的主体,但是目前人们对金属熔体的最基本问题——原子结构及其变化机理的认识仍然不够深入,人们甚至很难精确地测定其基本的物理性质,例如,密度、表面张力、扩散系数和粘度等。著名物理冶金学家、英国剑桥大学R. W. Cahn教授自1978年以来,在国际顶尖期刊Nature上发表了大量有关熔化的评论^[15]。可以认为金属熔体的原子结构及其变化机理仍然是一个古老、重要、未完全解决的基本科学问题,其中主要原因可能是(1)在理论上,金属晶体可以采用周期性结构模型,而对金属熔体却很难找到理想的液体结构模型来描述原子组态和动力学。金属熔体物理性质的理解必须以原子排列知识为基础,虽然在近四十年内,金属熔体研究方面取得了一些进展,实验研究帮助人们进一步理解金属熔体的性质和基本行为,然而,从工程冶金的角度来看,目前金属熔体物理性质的知识还远远不够,金属熔体物理参数(尤

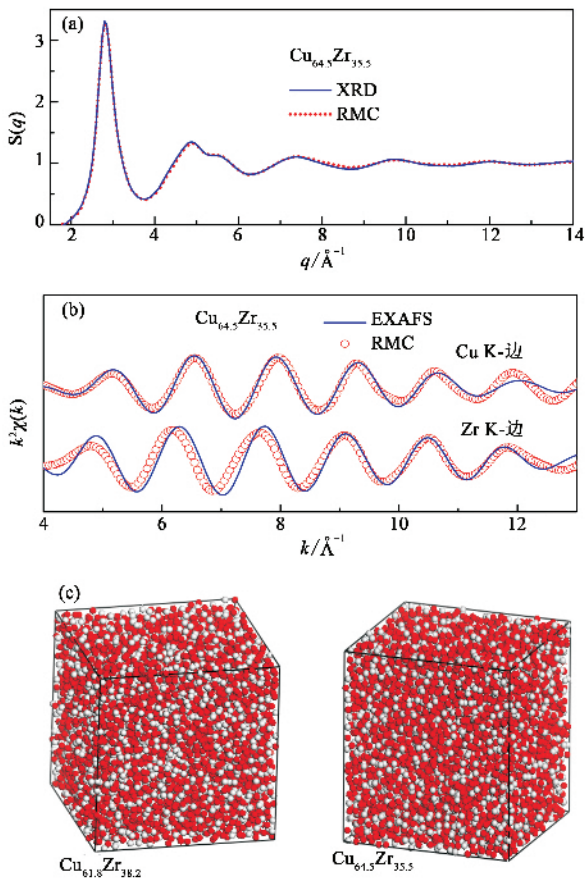


图2 (a) XRD测得的 $\text{Cu}_{64.5}\text{Zr}_{35.5}$ 结构散射因子和 RMC 拟合得到的结构因子比较 (b) 实验测得的和 RMC 拟合得到的 EXAFS 谱比较 (c) 拟合得到的包含 10000 个原子 $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ 和 $\text{Cu}_{64.5}\text{Zr}_{35.5}$ 原子模型

其是可靠的精确数据)仍然很缺乏,迫切需要进行系统的研究。从微观上看,金属熔体最大的特点是它的剪切模量为零,即它具有流动的能力。因此,为了理解金属熔体的性质,金属熔体的原子结构是一个最关键的基本问题。(2)在实验上,金属熔体的研究往往要在高温下进行,防止高温氧化是一个棘手的技术问题。所以,要深入研究高温金属熔体的基本科学问题,人们必须解决高温氧化问题。这要求在技术上采用高真空降低表面氧化对实验数据的影响;采用透射方法避免表面散射;采用先进技术在很短时间内获得高质量实验数据,例如同步辐射技术,在 1 秒曝光时间内就可获得高质量的衍射数据,其数据统计质量远优于一般实验室衍射仪 10 个小时曝光时间所采集的衍射谱。

Mattern 等^[16]采用同步辐射原位高温 XRD 技术,研究了 PdCuNiP 金属玻璃在玻璃转变温度 T_g 上下的结构行为,发现金属玻璃在非晶态时和在过冷

液态时线膨胀系数明显不同,而最内壳层原子间的距离随温度升高而减小,只有离中心较远的壳层原子的膨胀行为才与宏观材料的膨胀行为基本一致。对最内壳层的差异,一方面可能取决于高 Q 端的数据质量,另一方面则说明峰位极值点的移动也许不能代表整个壳层上原子的行为。

到目前为止,寻找新的大块金属玻璃体系仍缺乏理论指导,其中一个主要原因在于人们不了解这种新型金属材料在过热和深过冷金属熔体状态下的原子结构、结晶形核过程以及结晶的动力学。例如,随着温度的变化,局域原子团簇的统计变化规律是怎样?通常液相的易碎性(fragility)指数 m 与非晶形成能力之间是否存在关联,这种关联对应结构上的表现是什么?凝固 TTT 曲线右移仅仅是由于深过冷金属熔体中二十面体团簇的存在吗?等等。最近, Kim 等^[17]采用同步辐射 XRD 结合 RMC 模拟的方法,研究了过渡族纯金属(Ti, Zr, Ni)过热和深过冷熔体微观结构的变化,发现其金属熔体的结构不能由某种单一的团簇结构来描述,并且在 Ti 的过冷金属熔体中,二十面体的畸变程度比 Zr 和 Ni 过冷金属熔体中的二十面体的畸变程度要大。对纯金属, Pang 等^[18]采用分子动力学中使用的嵌入原子的方法,研究了金属 Cu 的过热、弛豫、形核与玻璃转变等过程。二元体系大块金属玻璃的过热和深过冷金属熔体结构的研究还处于起步阶段。对非晶态材料的玻璃转变的本质认识一直是凝聚态物理的研究难题。最近 Kelton 等^[19]采用同步辐射高分辨 XRD 技术,结合 RMC 模拟,发现 Zr 基大块金属玻璃的玻璃转变可以由构成的二十面体短程序的破坏模型来解释。随着计算机技术的发展,目前采用从头算法,可以对 200—300 原子的小体系做较为精确的计算。如果结合同步辐射高分辨 XRD 和 XAFS 的实验数据,可以对过热和深过冷金属熔体的原子结构变化做深入的科学研究。相对于普通金属玻璃,大块金属玻璃具有很高的热稳定性,采用先进原位高强度的同步辐射 X 射线衍射技术,使得深过冷金属熔体原子结构的研究成为可能,这是目前大块金属玻璃材料的研究前沿之一。为了彻底地了解过热和深过冷金属熔体的基本行为以及大块非晶形成能力的机理,深入研究过热和深过冷金属熔体的原子结构、密度、结晶形核过程以及结晶动力学行为是非常重要的。

2.3 金属玻璃中的压力诱导非晶多形态相变

压力和温度是物质状态的两个基本物理参量。

高压能够有效地改变物质内部原子间距离甚至改变相邻电子轨道重叠和电子自旋,与声子、电子产生强烈的相互作用,进而改变物质的结构、电子状态和性质,可以产生温度和组分等其他手段无法获得的新奇现象和效应,是深入认识物质结构、性质及其变化规律的有效途径^[20]。同步辐射技术由于其具有微米级甚至纳米级的高聚焦、高强度、高亮度、能量可调的 X 射线光束,使高压装置——金刚石压砧设备(DAC)中的高压原位 X 射线衍射和光谱学研究成为可能,大大推动了高压材料科学的发展^[21]。利用先进的高压原位同步辐射技术,人们发现无序态物质在高压下呈现出大量有趣的现象。压力诱导的非晶相变一直是非晶态结构研究的热点。1935 年,人们第一次发现低密度的非晶态冰(LDA)^[22],1984 年,发现了另一种高密度非晶态冰(HDA)^[23],揭示了非晶态的冰具有非晶多形态现象^[24-26]。1985 年,人们又发现一种具有一级相变特征的 LDA 到 HDA 非晶多形态相转变^[27]。从此,对这种特殊的非晶态相变的机理和本质的研究引起了人们的广泛关注^[28-35]。尽管此后科学家在液态的 Se, S, Te,^[35-37] Si^[38], 共聚物胶态离子溶液^[39-41], P^[41], C^[42,43]以及固态非晶 Si, Ge^[44-48], GaAs^[49], 氧化物玻璃 SiO₂, GeO₂^[50,51], a-CO₂^[52], 硼酸盐和铝酸盐玻璃^[36,37], 沸石^[53,54], 胶体^[55,56]等物质中都发现了非晶多形态相变现象,但是压力诱导非晶态到非晶态的相变机制仍然是一个未解决的谜。

物质的相变不仅仅是物质结构研究的重点,而且还往往伴随着力学、电学、磁学等宏观性质的改变,是许多功能材料应用的基础。非晶合金由于其优异的性能,被普遍认为在将来的工业和高科技领域有着巨大的应用前景。但是有关非晶态金属合金的非晶多形态相变的报道一直是空白。直到最近,Sheng 等利用美国先进光源(advanced photon source APS)中的先进的高压原位同步辐射技术,研究了 Ce₅₅Al₄₅非晶态金属合金中的高压诱导非晶多形态相变,发现了压力诱导的常压低密度非晶态到高压高密度非晶态之间的转变。结合第一性原理分子动力学模拟,认为在 Ce₅₅Al₄₅非晶态金属合金中,压力诱导 Ce 原子 4f 电子从局域化到非局域化转变可能是相变的原因^[57]。我们课题组利用金刚石压砧设备和美国 APS 的高压合作会(HPCAT)实验站的高强度、高亮度并被聚焦到 15 × 15 μm² 的单色 X 射线,对 LaCe 基大块金属玻璃开展了压力到 40 GPa 的高压原位 X 射线衍射实验,整个过程中样品一直

保持非晶态特征。通过分析非晶衍射谱主峰峰位随压力的变化,得到了体积随压力的相对变化关系,由体弹性模量公式 $K = -V \frac{dP}{dV}$,进一步得到了体弹性模量与压力的关系图(见图 3)。在压力为 14 GPa 左右,发现了体积模量的一个拐点,预示了在 La₃₂Ce₃₂Al₁₆Cu₁₅Ni₅ 大块金属玻璃中有类似的二级非晶多形态相变^[58]。这是第一次在大块金属玻璃中报道有关非晶多形态的相变。结合电阻和磁学等性质的研究,在大块金属玻璃 La₃₂Ce₃₂Al₁₆Cu₁₅Ni₅ 中,Ce 原子的 4f 电子在压力下的局域化到非局域化转变也被认为是相变的诱因。为了进一步确定这一假设,我们又研究了更简单的模型体系——Ce₇₅Al₂₅非晶合金^[59],开展了高压原位 X 射线衍射实验,不仅观测到压力诱导的非晶多形态相变,而且在 25 GPa 左右还进一步观察到在室温下压力诱导的非晶态到晶态的转变,形成了一种新型的 Ce₃Al 取代型固溶体晶态合金,并且能够保存到常压下。通过采用 Be 作为垫圈材料,利用全景高压金刚石压砧设备(Panoramic DAC)在美国 APS 的 20 号实验站(Sector 20)还开展了 Ce L₃ 边的高压原位 X 射线近边吸收谱(XANES)测试,直接观察到压力诱导的 Ce 元素中 4f 电子局域化到非局域化的相互转变(如图 4)。结合第一性原理计算,揭示了相变与高压下 Ce 元素中 4f 电子结构变化的直接联系,开辟了高压诱导金属玻璃非晶多形态相变的新领域以及新型固溶体合金材料合成的新途径。这表明先进的高压原位同步辐射 X 射线衍射和光谱学技术已成为该新领域研究的重要技术基础。

2.4 大块金属玻璃的力学行为

从应用的角度看,脆性已成为制约大块金属玻璃合金材料走向大规模应用的关键因素之一。由于金属玻璃的无序结构,其变形很难用传统的晶体学位错理论来描述。金属玻璃的室温变形是不均匀的,其塑性的大小主要取决于变形过程中所产生的剪切带的数目。由于剪切带的密度、尺寸非常有限,人们对剪切带的形成、发展和导致最终断裂的机理还不是很清晰。利用同步辐射高能 XRD 衍射技术,原位观测大块金属玻璃屈服变形前后对应的微观结构变化,对理解大块金属玻璃的脆性机理和塑性提高有重要的现实意义。

2004 年, Poulsen 等^[60]首次报道了利用同步辐射光源对 Mg₆₀Cu₃₀Y₁₀非晶态合金开展原位压缩应

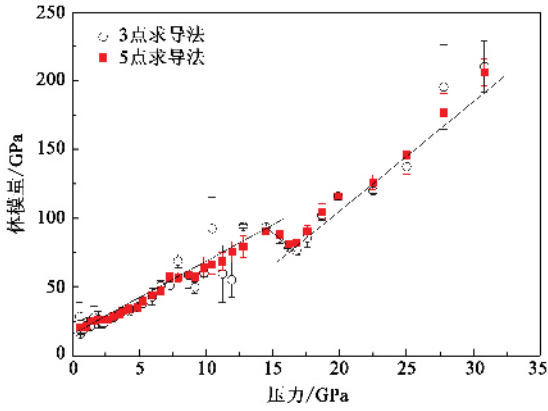


图3 体模量随压力的变化关系图(通过对体积和压力数据进行相邻三点和相邻五点多项式拟合求导方法,得到了基本一致的体模量和压力的关系.在14GPa附近,出现了一个明显的不连续区域,预示了在一个压力诱导的从低压相到高压相的非晶多形态相变)

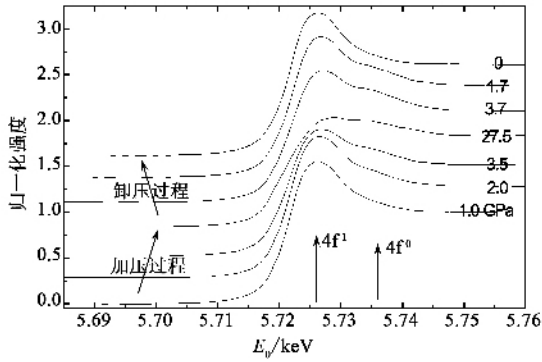


图4 非晶态金属合金 $Ce_{75}Al_{25}$ 的高压原位的 $Ce L_3$ 边 XANES 谱(曲线上数字代表压力值.箭头指示了 $4f$ 电子局域态和非局域态峰的位置.可以明显发现,在加压和卸压过程中的 $4f$ 电子的局域态和非局域态之间的转变)

变测量实验.他们通过二维 XRD 图像得到加载方向和垂直于加载方向的结构因子 $S(Q)$ 和实空间中的径向分布函数 $g(r)$.利用结构因子 $S(Q)$ 和径向分布函数 $g(r)$ 峰位的移动来测量原位压缩时样品中的应变大小.随后,我们在德国汉堡 DESY 的 BW5 工作站上采用高能量、高精度 XRD 研究了单相金属玻璃的拉伸行为^[61,62],揭示了金属玻璃原子结构的差异主要集中在短程和中程范围内(大约在 2—20 Å 范围).我们还采用高能量、高精度 XRD 衍射研究了 4 种大块金属玻璃材料($Zr_{62}Al_8Ni_{13}Cu_{17}$, $La_{62}Al_{14}(Cu_{5/6}Ag_{1/6})_{14}Ni_5Co_5$, $Cu_{46}Zr_{46}Al_8$, $Zr_{48}Cu_{43}Al_7Ag_2$) 的原位拉伸行为^[58,59],表明拉伸应力对金属玻璃材料的中程原子结构有很大影响.通过测定应力方向的结构因子 $S(Q)$,发现第一个峰的峰位随应力而改变.利用其相互关系可以精确地计算应力下材料

弹性应变的大小,拟合得到的弹性模量值与超声测量值吻合很好,如图 5(a)所示.我们进一步从 $G(r)$ 的峰位移动,给出了原子尺度上的应变分布.在低应力状态下,金属玻璃材料的局部形变分布相对均匀.随着应力的增大,局部形变不均匀性随之增大,最明显的不均匀性出现在 $G(r)$ 曲线 10—14 Å 的范围内.同时还发现,在该范围内, $G(r)$ 曲线的峰面积相对其两侧的峰面积明显减小,出现了低密度的原子堆垛区,或者说存在较多的自由体积.通过比较还发现,在材料屈服断裂时, $La_{62}Al_{14}(Cu_{5/6}Ag_{1/6})_{14}Ni_5Co_5$ 大块金属玻璃出现最大的波动,如图 5(b)所示, $Cu_{46}Zr_{46}Al_8$ 和 $Zr_{48}Cu_{43}Al_7Ag_2$ 居中, $Zr_{62}Al_8Ni_{13}Cu_{17}$ 大块金属玻璃原子尺度的应变分布相对比较均匀.而宏观压缩实验表明, $La_{62}Al_{14}(Cu_{5/6}Ag_{1/6})_{14}Ni_5Co_5$ 大块金属玻璃最脆, $Zr_{62}Al_8Ni_{13}Cu_{17}$ 大块金属玻璃最韧.这些初步的实验结果表明,中程范围的原子结构的不均匀性可能是影响大块金属玻璃塑性的关键因素.

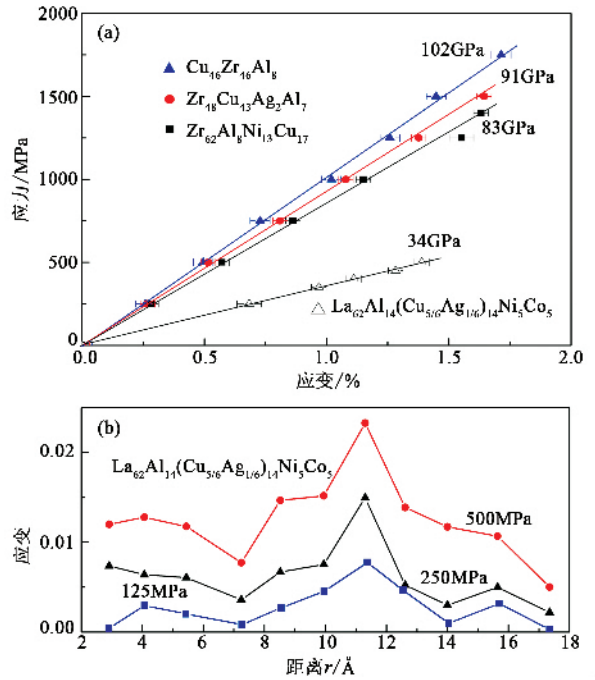


图5 (a) 通过原位 XRD 测定 $S(Q)$ 主峰位的变化得到的 4 种大块金属玻璃的拉伸应力应变曲线 (b) 通过测定 $G(r)$ 峰位的变化得到的 La 基金属玻璃中的局域范围内应变随外加应力的变化

3 结论

无序材料的微观结构是当前材料研究的热点之一.本文简述了采用先进同步辐射技术对金属玻璃

中原子堆积规律、过冷液态的结构和行为、压力诱导非晶多形态相变以及大块金属玻璃材料力学行为的研究,旨在说明同步辐射技术对研究无定形材料的结构和行为具有无与伦比的优越性。随着上海第三代光源的建立,国内用户将能更加便利地使用先进的同步辐射技术,这将对我国科技进步起到重要的促进作用。

致谢 作者感谢北京同步辐射光源、合肥同步辐射光源、上海同步辐射光源的一贯支持。感谢德国汉堡同步辐射国家实验室(DESY)、日本光子工厂(KEK)、Spring-8、美国 APS 等同步辐射光源的长期有效合作。

参考文献

- [1] 马礼敦 杨福家. 同步辐射应用概论. 上海: 复旦大学出版社, 2001[Ma L D , Yang F J. Introduction to Synchrotron Radiation Applications. Shanghai :Fudan University Press , 2001(in Chinese)]
- [2] Wang W H , Dong C , Shek C H. Mater. Sci. Eng. R , 2004 , 44 : 45
- [3] Schuh C A , Hufnagel T C , Ramamurty U. Acta Mater. , 2007 , 55 : 4067
- [4] Scott G D. Nature (London) , 1960 , 188 : 908 ;Cohen M H , Turnbull D. Nature(London) , 1964 , 203 : 964 ;Finney J L. Nature (London) , 1977 , 266 : 309
- [5] Bernal J D. Nature (London) , 1959 , 183 : 141
- [6] Bennett C H. J. Appl. Phys. 1972 , 43 : 2727
- [7] Spaepen F. Nature (London) , 2000 , 408 : 781
- [8] Miracle D B , Sanders W S , Senkov O N. Philos. Mag. , 2003 , 83 : 2409
- [9] Miracle D B. Nat. Mater. , 2004 , 3 : 697
- [10] Sheng H W *et al.* Nature (London) , 2006 , 439 : 419
- [11] Doye J P , Walse D J. J. Phys. B , 1996 , 29 : 4859
- [12] Ma D , Stoica A D , Wang X L. Nat. Mater. , 2009 , 8 : 30
- [13] Wang X D *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2008 , 92 : 011902
- [14] Wang X D *et al.* J. Appl. Phys. , 2008 , 104 : 093519
- [15] Cahn R W. Nature (London) , 1978 , 273 : 491 ; 1986 , 323 : 668 ; 1989 , 342 : 619 ; 1992 , 356 : 108 ; 2001 , 413 : 582
- [16] Mattern N *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2003 , 82 : 2589
- [17] Kim T H , Kelton K F. J. Chem. Phys. , 2007 , 126 : 054513
- [18] Pang H , Jin Z H , Lu K. Phys. Rev. B , 2003 , 67 : 094113
- [19] Shen Y T , Kim T H , Gangopadhyay A K *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2009 , 102 : 057801
- [20] McMillan P F. Chem. Soc. Rev. , 2006 , 35 : 855
- [21] Hemley R J , Mao H K , Struzhkin V V. J. Synchrotron Rad. , 2005 , 12 : 135
- [22] Burton E F , Oliver W F. Nature (London) , 1935 , 135 : 505 ; Proc. R. Soc. London , 1935 , A153 : 166
- [23] Mishima O , Calvert L D , Whalley E. Nature (London) , 1984 , 310 : 393
- [24] Poole P H *et al.* Comput. Mater. Sci. , 1995 , 4 : 373 ; Science , 1996 , 275 : 322
- [25] Smith K H *et al.* J. Chem. Phys. 1995 , 102 : 6851
- [26] Brazhkin V V *et al.* J. Non-Cryst. Solids , 1997 , 212 : 49
- [27] Mishima O , Calvert L D , Whalley E. Nature (London) , 1985 , 314 : 76
- [28] Ponyatovsky E G , Barkalov O I. Mater. Sci. Rep. , 1992 , 8 : 147
- [29] Sharma S M , Sikka S K. Prog. Mater. Sci. , 1996 , 40 : 1
- [30] Aasland S , McMillan P F. Nature (London) , 1994 , 369 : 633
- [31] Katayama Y *et al.* Nature (London) , 2000 , 403 : 170
- [32] Crichton W *et al.* Nature (London) , 2001 , 414 : 622
- [33] Brazhkin V V , Popova S V , Voloshin R N. High Pressure Res. , 1997 , 15 : 267
- [34] Tse J S *et al.* Phys. Rev. B , 2005 , 71 : 214107
- [35] Tse J S *et al.* Nature (London) , 1999 , 400 : 647
- [36] McMillan P F. J. Matter. Chem. , 2004 , 14 : 1506
- [37] Poole P H *et al.* Science , 1997 , 275 : 322
- [38] Sastry S , Angell C A. Nat. Mater. , 2003 , 2 : 739
- [39] Chen S H , Chen W R , Mallamace F. Science , 2003 , 300 : 619
- [40] Chen W R *et al.* Phys. Rev. E , 2003 , 68 : 041402
- [41] Katayama Y *et al.* Nature (London) , 2000 , 403 : 170 ; Science , 2004 , 306 : 848
- [42] Togaya M. Phys. Rev. Lett. , 1997 , 79 : 2474
- [43] Glosli J N , Ree F H. Phys. Rev. Lett. , 1999 , 82 : 4659
- [44] Durandurdu M , Drabold D A. Phys. Rev. B , 2003 , 67 : 212101
- [45] Shimomura O *et al.* Philos. Mag. , 1974 , 29 : 547
- [46] Aptekar L I. Sov. Phys. Dokl. , 1979 , 24 : 993
- [47] Smith K H *et al.* J. Chem. Phys. , 1995 , 102 : 6851
- [48] Deb S K *et al.* Nature (London) , 2001 , 414 : 528
- [49] Durandurdu M. Phys. Rev. B , 2004 , 70 : 085204
- [50] Itie J P *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1989 , 63 : 398
- [51] Durben D J , Wolf G H. Phys. Rev. B , 1991 , 43 : 2355
- [52] Santoro M *et al.* Nature , 2006 , 441 : 857
- [53] Ovsyuk N N , Goryainov S V. JETP Lett. , 2006 , 83 : 109
- [54] Greaves G N *et al.* Science , 2005 , 308 : 1299
- [55] Narayanan T *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2006 , 96 : 258301
- [56] Sztucki M *et al.* Phys. Rev. E , 2006 , 74 : 051504
- [57] Sheng H W *et al.* Nat. Mater. , 2007 , 6 : 192
- [58] Zeng Q S *et al.* Proc. Nat. Acad. Sci. , 2007 , 104 : 13565
- [59] Zeng Q S *et al.* Proc. Nat. Acad. Sci. , 2009 , 106 : 2515
- [60] Poulsen H F *et al.* Nat. Mater. , 2005 , 4 : 33
- [61] Wang X D *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2007 , 91 : 081913
- [62] Wang X D *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2009 , 94 : 011911