

微纳尺度材料行为研究中心

微纳尺度材料行为研究中心(Center for Advancing Materials Performance from the Nanoscale, CAMP-Nano, 以下简称“微纳中心”)以西安交通大学材料科学与工程一级国家重点学科和金属材料强度国家重点实验室为依托,以微纳尺度材料的结构与性能为主要研究方向,以原位、定量、动态测试技术为主要工具,辅助以计算机模拟和理论计算,努力打造世界一流的研究平台。微纳中心由马恩教授(中心主任,约翰霍普金斯大学教授、长江、千人 B)、单智伟教授(中心执行主任,长江、杰青、千人 A,国家特聘专家)和李巨教授(中心海外主任,麻省理工学院教授,长江、千人 B)在西安交通大学材料学院院长孙军教授(长江、杰青)及学校同仁们的鼎力帮助下创建于 2009 年。

1 平台建设

微纳中心购置的主要硬件设施包括:配备具有电测功能的原位定量力学测试仪的场发射透射电镜(JEOL 2100F 200 kV)、配备具有反馈控制能力的定量加热的力学测试平台的环境透射电子显微镜(Hitachi H-9500 300 kV)、Hitachi SU6600 型场发射环境扫描电镜、配备有高分辨定量力学测试系统的 FEI Helios NanoLab 600 电子束/聚焦离子束双束系统、Protochips 原位加热/通电测试平台、Hysitron TI 950 型多场耦合纳米力学测试系统、Fischione 公司生产的 Model 1040 超低能定向离子减薄仪及其全套透射电镜样品制备系统等等,均为国内首台实验平台,目前已全部通过验收并投入正常运行。

2 合作交流

微纳中心 2010 年与世界著名的纳米力学设备制造商 Hysitron 公司合作成立“Hysitron 中国应用研究中心”(Hysitron Applied Research Center China, HARCC);2012 年 6 月与世界 3 大著名电镜生产商之一日立高科技公司成立“西安交通大学-日立研究发展中心”(XJTU-HHT Research & Development Center, XHRDC),致力于发展电子显微学相关技术及其应用。2 个中心均是这 2 个外企目前在中国设立的唯一同类研究中心。截止目前,微纳中心已连续组织 6 届国际研讨会,外派博士生 4 人次到国际知名研究机构研修(1 美国橡树岭国家实验室,1 美国麻省理工学院,2 美国约翰霍普金斯大学),并有超过 95% 的研究生在国内外参加过学术会议和专题培训。

3 学术成果

自微纳中心筹建以来,已发表影响因子 3 以上的文章 19 篇,其中部分成果在《Nature》(1),《Nature Materials》(1),《Nature Communications》(3),《PNAS》(1),《Nano Letters》(2),《Acta Materialia》(5),《Applied Physics Letters》(1)等国际高水平期刊上发表。有 2 篇文章分别入选 2010 年和 2012 年“中国百篇最具影响国际学术论文”,由微纳中心主要完成的研究成果“微纳尺度材料形变特性及其尺寸”入选 2010 年度“中国高校十大科技进展”。有 1 人次博士生获第十七届国际电镜大会(巴西)奖学金,3 人次博士生分获 2011,2012 和 2013 年 Gatan 中国奖学金,1 人次博士生获 2012 年中国电镜学会郭可信奖,1 人次博士生获 2013 年中国青少年科技创新奖,2 人次博士生和 1 人次硕士研究生分获 2012 年和 2013 年国家奖学金。

4 研究进展

金属孪晶变形的强烈晶体尺寸效应 通过巧妙的实验设计,基于六方晶体结构金属孪晶、位错滑移变形的特异性,选取钛-5% 铝合金单晶中以孪晶变形为主导塑性变形方式的晶体取向,利用纳米压入仪下微柱体压缩与相应的透射电镜原位定量变形表征技术,有针对性地研究了孪晶变形在微小尺度材料中的行为规律和机理。结果发现,当外观几何尺度减小到微米量级时,与相应宏观块体材料相同,材料的塑性变形仍以孪晶切变为主。但材料的屈服强度及其塑性变形中能够承受的最大流变应力均有显著的提高,分别达到其宏观值的近 5 倍和近 8 倍,表现出很强的尺度依赖性。其实验测定的 Hall-Petch 幂律关系指数接近于 1 (远高于多晶的 0.5)。令人惊奇的是,当晶体的外部几何尺度进一步减小到亚微米量级时,材料的塑性变形方式发生了根本性的转变。由于材料尺寸的限制孪晶变形被完全抑制,并由位错滑移变形取而代之(图 1)。而发生这一转变的临界特征晶体尺寸为 1 μm 左右(远大于多晶纳米材料强度极值对应的 20 nm)。小于该临界尺寸后 Hall-Petch 幂律关系将不再适用,而材料所能承受的最大流变应力亦呈现出一种接近于所用材料理想强度水平的“应力饱和”平台现象。这就意味着,原本块体材料由于存在晶体缺陷而无法达到的强度“天花板”——理想强度已经被触及。更为重要的是,这种转变的特征尺度是在微米向亚微米过渡的范围,即小尺度材料在微器件和微机电系统等实际应用中所用材料的重要尺度范围。由此,微纳中心研究

者提出了与光学物理“受激辐射”效应类似的,以螺位错为媒介的孪晶变形“受激滑移”模型,得到 Hall-Petch 幂律指数的理论值为 1,与实验值吻合良好。并且由于仅有 1% 左右的位错可以作为极轴,而晶体尺寸愈小,就愈难于利用螺型位错的极轴作用将两个相邻的滑移面有效地耦合在一起而形成孪晶,完美地解释了孪晶变形具有强烈的晶体尺寸效应和“尺寸愈小、强度愈高”的内在原因。此项研究结果对于系统认识微小尺度材料的力学行为以及对于微电子元器件与微机电系统(MEMS)所用材料的性能表征评价与设计、特别是利用其强度的强烈晶体尺度效应进行微纳加工等具有重要意义。该成果发表在 2010 年 1 月 21 日出版的《Nature》杂志上(*Nature*, 2010, 463: 335–338)。评审人对此项研究中所完成的大量首创性的工作印象非常深刻,认为作者们在材料力学尺度效应的研究方面取得了重大进展。

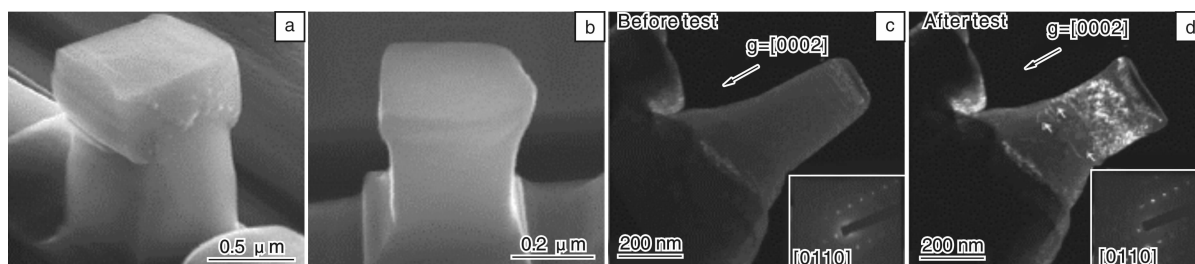


图 1 对 Ti_5Al 纳米柱体进行压缩实验,发现当样品尺寸 $< 1\mu\text{m}$ 时,孪晶变形被完全抑制,并由位错滑移变形取而代之

亚微米尺度玻璃态 SiO_2 的塑性变形 利用“Hysitron 中国应用研究中心”的实验平台,研究了高能电子对亚微米尺度玻璃态 SiO_2 球体力学行为的影响。试验发现即使是低强度的电子辐照也可以急剧地提高玻璃态 SiO_2 球体在室温附近的塑性变形能力(图 2);而且,无电子辐照时玻璃态 SiO_2 球的流变应力远大于有电子辐照时的流变应力,差别达 4 倍之多。这是人们首次定量研究高能电子对材料力学性能的影响。为了揭示电子束促进塑性变形的微观机制,美国约翰霍普金斯大学马恩教授课题组采用分子动力学方法对 SiO_2 纳米线的变形过程进行模拟。分析表明,高能电子可使玻璃态 SiO_2 产生很多结构缺陷和价键缺陷,如悬空键等。这些缺陷将会促进不同 Si-O 键之间的原子互换,从而使得塑性的载体,即原子团簇的转动和迁移成为可能;同时,纳米材料超小的体积使得玻璃态 SiO_2 的流变应力大到足以满足原子键互换和团簇迁移所需的应力;相应的理论计算进一步确认了在上述试验过程中电子束引起的温度升高很小。研究成果的重要意义在于它将会对该类材料在微纳尺度上的加工和集成产生重要的指导意义,从而为脆性材料,如氧化物玻璃的应用开辟出崭新的途径。同时也拓宽了电子束这一常规材料表征工具在材料加工方面的应用。上述成果发表于 2010 年 6 月 1 日在线出版的《Nature Communications》杂志上(*Nature Communications*, 10. 1038/ncomms1021)。微纳中心博士生汪承材为并列第一作者。

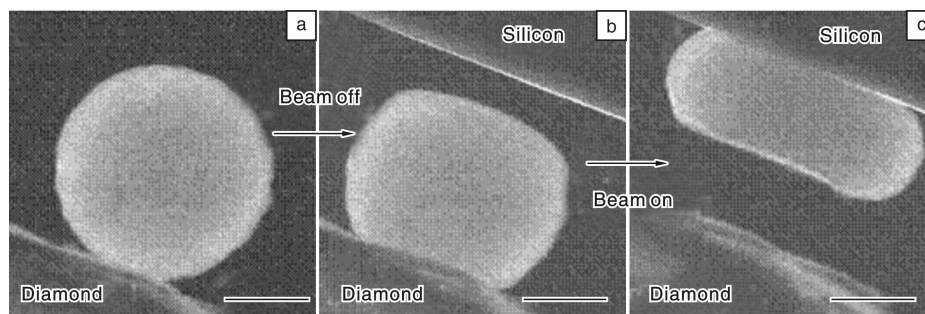


图 2 在电子显微镜(JEOL2100 TEM)中对 SiO_2 纳米球体进行压缩实验,验证了电子辐照可以急剧地提高玻璃态 SiO_2 球体在室温附近的塑性变形能力

体心立方(BCC)钼的机械退火和反常强度尺寸效应 研究发现在体心立方单晶(BCC)钼中也存在与面心立方(FCC)相类似的“机械退火”现象,颠覆了人们此前关于体心立方结构金属的共识;同时,还发现金属材料中普遍存在的尺寸效应本身也存在尺寸效应,并提出模型合理地解释了所观察到的现象。首先采用分子动力学模拟确认了高应力的确可以使 BCC 金属中螺位错和刃位错的运动速度变得相当,然后根据金属材料中普遍存在的晶体尺寸减小带来的“越小越强”的规律,利用聚焦离子束加工出了一系列尺度远小于此前研究范围的单晶钼(Mo)微纳柱体,并

系统地研究了它们的压缩力学行为：结果发现在高应力作用下，“机械退火”的确能在 BCC 金属 Mo 中发生(图 3)，从而澄清了此前研究中关于 BCC 金属材料中不会发生“机械退火”的不正确说法；验证了伴随“机械退火”现象的

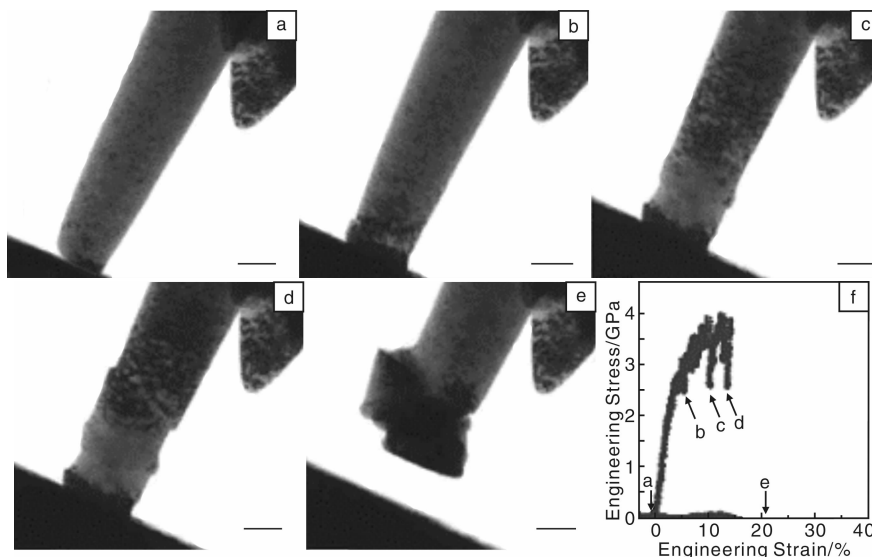


图 3 在电子显微镜 (JEOL2100 TEM) 中对 Mo 纳米柱体进行原位压缩实验，发现在高应力作用下，“机械退火”的确能在 BCC 金属 Mo 中发生

发生，尺寸效应本身也具有尺寸效应，即直径在 75 ~ 200 nm 范围内的柱体材料强度尺寸效应 3 倍于 200 nm 以上的(图 4)；基于试验结果所提出的理论模型不仅解释了 BCC 和 FCC 金属材料强度尺寸效应的不同，而且解释了为什么 BCC 金属材料强度的尺寸效应本身会有尺寸依赖性。研究成果以“A New Regime for Mechanical Annealing and Strong Sample-Size Strengthening in Body Centred Cubic Molybdenum”为题于 2012 年 11 月在线发表于《Nature Communications》。该论文也是微纳中心成立 2 年以来在《自然》及其系列期刊上发表的第 3 篇文章。

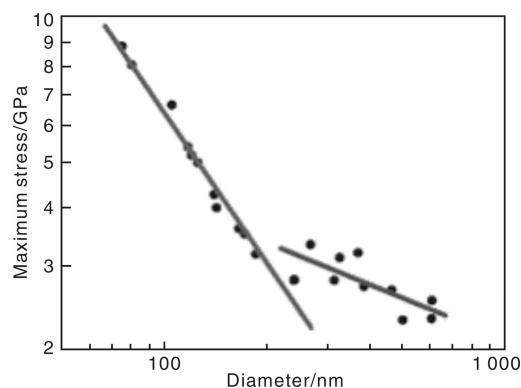


图 4 尺寸效应的“尺寸效应”

非晶态金属的弹塑性极限研究取得突破性进展 借助定量的原位透射电镜纳米力学测试装置，选取几何尺寸在 200 ~ 300 nm 的非晶试样为研究对象，通过实验设计，对样品进行原位定量拉伸试验，其中一个典型的实验结果如图 5 所示。微纳中心研究者发现非晶态金属的实测弹性极限和理论预测的理想弹性极限相一致，是大块非晶态金属弹性极限的两倍多，达到了 4.4% (图 6)；基于实验观察，本工作也对非晶态金属

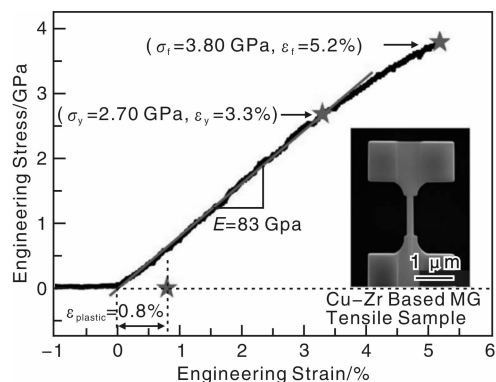


图 5 一个典型的拉伸实验结果。插图为拉伸试样的 SEM 照片

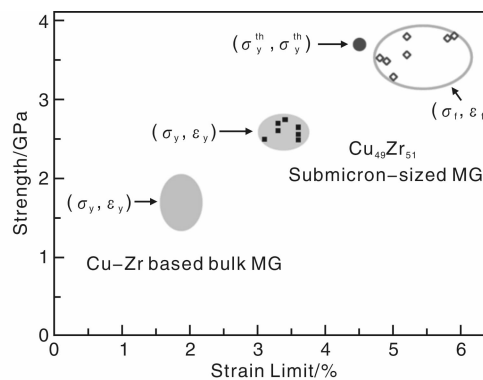


图 6 Cu-Zr 基非晶态金属的强度与弹性极限

的应变硬化机理提出了新的解释。这些发现对于非晶态金属本征弹塑性极限的研究具有里程碑式的意义, 为非晶态金属在微/纳电子机械系统(M/NEMS)中的应用和优化奠定了实验和理论基础。同时, 在开展本工作时所开发出来的原位透射电镜拉伸技术是该领域迄今为止最好的定量测量方法, 为该领域的同类研究树立了新的标准, 并期望在纳米力学研究中得到广泛应用。该研究结果以“Approaching the Ideal Elastic Limit of Metallic Glasses”为题于2012年1月3日在线发表于《Nature Communications》。

微纳尺度金属玻璃的疲劳行为和晶化机制研究 借助定量的原位透射电镜纳米力学测试装置, 选取铝基的非晶试样为研究对象, 通过实验设计, 在弹性极限内对非晶态金属进行了固定应变的循环加载(图7a)。结果发现在经过一定的循环周次后, 非晶材料将经历明显的塑性损伤, 并进而发展出微裂纹并最终在裂尖区域形成若干微小晶粒(图7b和c)。这些微小晶粒的一部分会随着加载的进行而演化成为一个大晶粒, 而这个大晶粒会阻止微裂纹的生长, 从而有效地增加材料的抗损伤能力。在块体金属玻璃中, 由于剪切变形区(STZ)在空间和时间上形成相互关联效应, 所以塑性变形通常集中在局部的剪切带中发生。由分子动力学模拟结果表明(图8a), 在循环载荷作用下, 作为承载金属玻璃塑性变形基本单元的STZ在应力作用下, 不仅发生剪切变形, 同时STZ的组成原子之间也存在一些相对扩散。单次加载时, 由于剪切带快速扩展, 扩散效应通常不明显; 但是, 在循环载荷作用下, STZ中的原子扩散将拥有充足的时间, 逐步累积并最终使得部分原子形成长程有序的排列方式即发生晶化(图8b)。这些发现对于非晶态金属本征的疲劳和断裂行为的研究具有里程碑式的意义, 为非晶态金属在微/纳电子机械系统(M/NEMS)中的应用和结构性能优化奠定了实验和理论基础。研究成果被美国科学院院刊(PNAS, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America)在线发表, 题为“Real-Time, High-Resolution Study of Nanocrystallization and Fatigue Cracking in a Cyclically Strained Metallic Glass”。

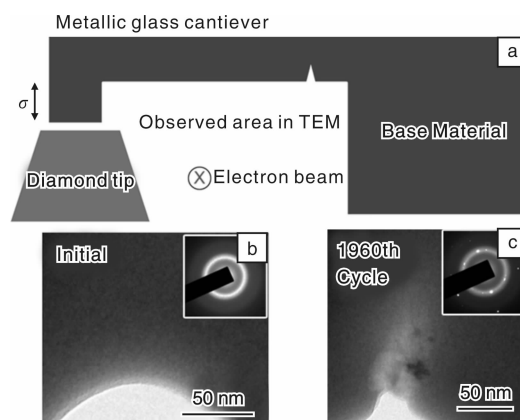


图7 实验设置和结果: (a)典型实验设置, (b)初始结构, (c)1960周次循环后的结构

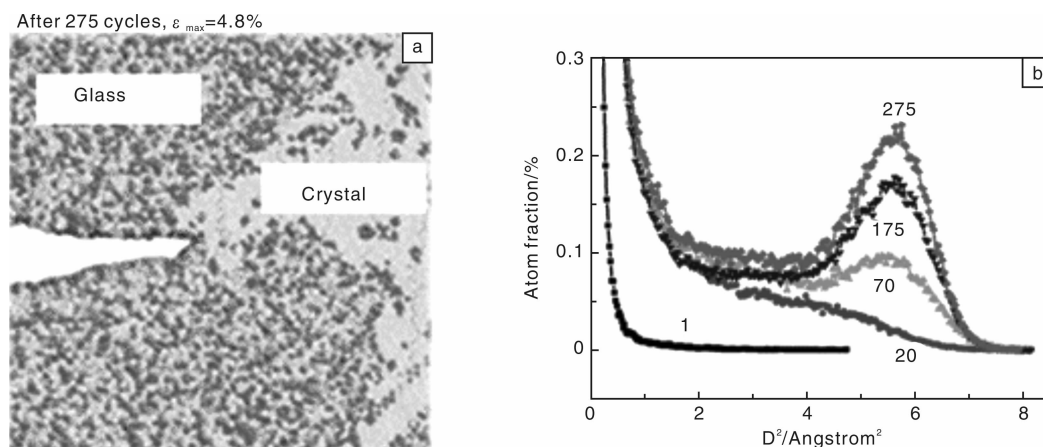


图8 模拟结果和分析: (a)275周次后的晶化, (b)局部扩散表征量 D^2 随周期的积累现象

(西安交通大学微纳中心)