

金属玻璃中的非晶多形态转变

HPSTAR
1167-2021



曾桥石 尹梓梁 楼鸿波

(北京高压科学研究中心 上海分中心 上海 201203)

摘要 由于独特的无方向性金属键“无序”密堆而成的原子结构,金属玻璃能够兼具传统玻璃和晶态金属2者的特性,拥有一系列优异的物理、化学和机械性能,被认为具有广阔的应用前景;同时金属玻璃也是研究非平衡无序体系基础科学问题的一个特殊模型,因此获得了广泛的关注。材料相变的研究对于深入理解其原子结构,并实现结构和性能的调控有重要意义。根据过去对非晶多形态的理解和认识,金属玻璃由于其高度致密的结构,在很长时间内被认为不可能具有非晶多形态转变。近年来,随着高压技术与同步辐射X射线原位探测技术的结合,金属玻璃中的非晶多形态转变现象被陆续发现;金属玻璃非晶多形态现象、机理以及伴随相变的各种性能变化得到了较广泛研究。本文简单总结了关于金属玻璃中压力诱导非晶多形态转变研究的已有进展,及其对金属玻璃结构和性能调控的影响。

关键词 金属玻璃,非晶多形态转变,高压技术,同步辐射X射线技术

中图分类号 TG139.8

文章编号 0412-1961(2021)04-0491-10

Polyamorphic Transitions in Metallic Glasses

ZENG Qiaoshi, YIN Ziliang, LOU Hongbo

Center for High Pressure Science & Technology Advanced Research, Shanghai 201203, China

Correspondent: ZENG Qiaoshi, professor, Tel: (021)80177102, E-mail: zengqs@hpstar.ac.cn

LOU Hongbo, assistant professor, Tel: (021)80177132, E-mail: hongbo.lou@hpstar.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51871054 and U1930401)

Manuscript received 2020-11-18, in revised form 2021-01-14

ABSTRACT Metallic glasses possess densely packed and disordered atomic structures linked by non-directional metallic bonds. Within these structures, the superior properties of conventional glasses and crystalline metals can be combined with excellent physical, chemical, and mechanical properties for widespread applications. Metallic glasses also offer a unique model system for fundamental studies on amorphous materials. For these reasons, they have attracted global interest. Phase-transition studies can deepen people's understanding of the atomic structures of materials and can realize materials with tunable properties. The polyamorphic transitions in conventional amorphous materials are not expected in metallic glasses because the latter are already densely packed. However, in situ high-pressure synchrotron X-ray probing techniques have recently detected polyamorphic transitions in metallic glasses. This new phenomenon, its underlying mechanism, and the related property changes have recently sparked much excitement. This paper reviews the recent progress in polyamorphic transitions in metallic glasses and the influence of such transitions on their atomic structure and properties.

KEY WORDS metallic glass, polyamorphic transition, high-pressure technique, synchrotron X-ray technique

资助项目 国家自然科学基金项目 Nos.51871054 和 U1930401

收稿日期 2020-11-18 定稿日期 2021-01-14

作者简介 曾桥石,男,1982年生,研究员,博士

通讯作者 曾桥石, zengqs@hpstar.ac.cn, 主要从事非晶态材料和多元合金材料的高压原位同步辐射研究

楼鸿波, hongbo.lou@hpstar.ac.cn, 主要从事非晶态合金材料的高压原位同步辐射研究

DOI 10.11900/0412.1961.2020.00465

自然界中,物质以各种状态存在,如微观结构完全无序的气态,具有长程平移周期有序结构的晶态,以及与液态类似,在结构有序度上介于气态和晶态之间的非晶态。非晶态的微观结构虽不存在长程平移有序性,但在局域范围内(几个原子间距)存在明显的偏离平均的结构起伏——短(中)程有序性。非晶态固体是一类庞大的物质体系,其作为被人类利用的一大类材料,已有近五千年的历史。在现代生活中非晶态材料也无处不在,例如,用来做窗户玻璃的非晶态氧化物、做塑料的非晶态高分子聚合物、做光电信息介质的非晶态半导体等。在原理上,一切物质都可以非晶态存在,也可以通过各种技术手段来制备其非晶态^[1]。最典型的一类非晶态物质是由熔体快速冷却得到,常被称为玻璃。金属玻璃就是由金属元素或金属元素为主要成分的熔体通过快速冷却得到的具有非晶态结构的金属固体^[2,3]。

金属熔体在足够快的冷却过程中,如果原子来不及重排成具有长程周期有序的晶体,通过玻璃转变过程就可能把熔体结构从动力学上“冻结”下来,得到金属玻璃。金属玻璃在结构上与传统的具有较开放结构的三维网络状非金属玻璃不同,其无方向性的金属键导致了具有高致密度的三维无序堆积。自从1960年Klement等^[4]利用对金属熔体进行极高速冷却的技术成功制备出 $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ 金属玻璃以来,由于其兼有金属和玻璃态2者的特性,因此被认为具有极大的科学和应用前景,吸引了人们的广泛关注。在此后的几十年,经过科学家不懈的探索,相继开发出大量具有较好玻璃形成能力的金属玻璃体系,如锆基、钽基、镧基、铈基、铁基、镁基等能达到毫米级甚至厘米级尺寸的“块体金属玻璃”^[5-18]。一方面,金属玻璃的“无序”结构使得其没有类似于晶体材料中的位错和晶界等结构缺陷,从而表现出一系列优于传统金属材料的物理化学性能,如高的强度、硬度、耐磨性、断裂韧性、防腐蚀性以及软磁性^[19-28],并在线性驱动器、电磁铁芯、高耐磨耐腐蚀涂层材料、穿甲弹以及航空航天等领域都得到了广泛应用。另一方面,金属玻璃的“无序”结构也使得从微观上探测、描述和认识其结构相当困难。

实现材料性能的调控一直是材料研究的一个核心课题。而结构决定性能,因此,对材料性能的调控往往需要通过结构调控来实现。在过去几十年里,人们一直试图通过各种处理方式来实现金属玻璃“无序”结构的有效调控。除常见的各种热处理和机械形变外,高压作为改变金属玻璃微观结构、能量状态和性能的一种有效和可控的手段,也被广泛用于

金属玻璃的研究。早期通过大体积高压装置(LVP)在高压下对金属玻璃进行退火、淬火等处理方式探索了金属玻璃在晶化、纳米晶形成等相变过程中的结构、能量和性能变化^[29-32]。另外,通过测量大压机处理后的金属玻璃样品的物理化学性质,也发现其玻璃化温度、密度、力学性能等会发生较显著变化^[33-38]。这些研究表明,金属玻璃体系对压力调控比较敏感。但是前期工作主要通过非原位的手段,而且LVP大压机产生的压力范围也比较有限,观察到的玻璃结构的调控程度也非常有限。近年来,基于先进同步辐射X射线和金刚石对顶压砧(DAC)的高压原位探测技术的快速发展,极大促进了高压条件下对材料结构性能的原位研究,并且大大扩展了压力研究范围,为直接观察材料在压力下的结构性能变化提供了新机遇^[39,40]。

材料相变往往会导致结构和性能的剧烈变化。材料仅发生相变而化学成分保持不变的一类相变被称为多形态相变。多形态相变广泛存在于晶态材料中,由于结构特征不同,具有相同组成的多形态材料往往能展现显著不同的物理、化学和力学性能^[41-44]。石墨和金刚石便是一个典型的C元素的晶体多形态的例子。同样,非晶多形态是指某一非晶态固体存在一种以上成分相同但结构不同的非晶相,多形态非晶相之间的转变就是非晶多形态转变(相变)^[45,46]。非晶多形态的研究有利于深入了解非晶态结构及其与性能之间的关系,调控并制备性能优异(可调、可切换)的非晶态材料。因此,对金属玻璃中非晶多形态相变的探索,具有重要的基础和应用研究价值。

1 金属玻璃中非晶多形态转变的实验观察

相对于具有明确结构差异的晶体多形态转变,非晶多形态转变的研究尤为困难。但自从Mishima等^[47]于1984年发现了在高压下存在不同结构的非晶态冰后,非晶多形态现象得到了首次确认并引起了广泛的关注和研究兴趣。大量的后续研究^[48-56]表明,在很多由方向性共价键组成的网络结构的非晶物质中,都存在压力诱导的非晶多形态转变,如:非晶冰、氧化物玻璃、硫族化合物、Si、Ge等。这些非晶多形态转变通常表现为压力诱导的从相对低密度非晶态到相对高密度非晶态之间的转变,其相变机制是高压下原子配位数的增加和开放原子结构向致密原子结构的崩缩。对于金属玻璃而言,由于一般具有最近邻最大配位数(12~14)和无方向性金属键密堆积的原子结构^[57,58],所以在很长时间内,这种由配位数增加和网状原子结构坍塌导致的非晶多形态

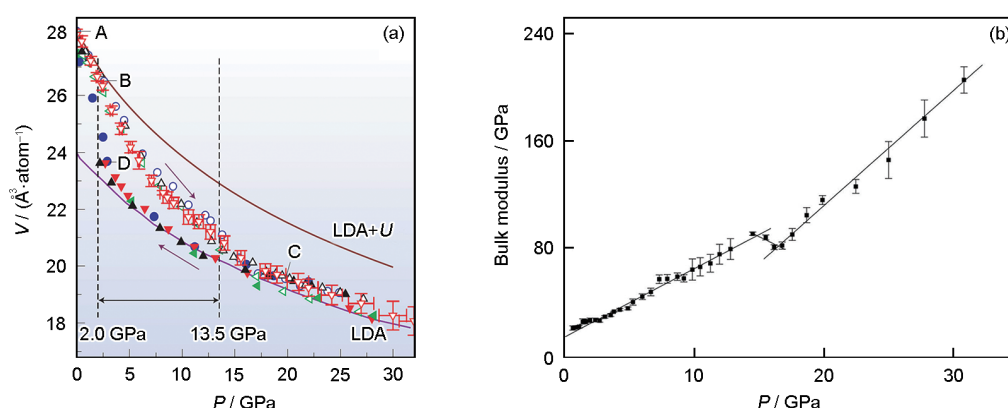
转变被认为不可能在金属玻璃中发生。

2007年,Sheng等^[59]通过原位高压同步辐射X射线衍射(XRD)在 $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ 二元金属玻璃中观察到了压缩曲线的异常转折(图1a^[59]),其体积随压力的变化不符合通常预期的由单一的体积-压力状态方程的描述,这意味着该金属玻璃的状态在压力下发生了突变。通过第一性原理分子动力学计算模拟发现,其低压区和高压区的体积可以用较低密度和较高密度的2种态来分别描述,预示 $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ 金属玻璃在压力作用下发生了从低密度非晶态到高密度非晶态的多形态转变。该非晶多形态转变的过渡区发生了明显的可逆体积坍塌,且在卸压时具有一级相变典型的迟滞回路。另一项同期的平行工作中,Zeng等^[60]也在高压下发现,多元 $\text{La}_{32}\text{Ce}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 块体金属玻璃的体积随压力变化不能被单一状态方程所描述,而其体模量在14 GPa附近出现明显的不连续变化(图1b^[60]),也揭示了块体金属玻璃中一个压力诱导的非晶多形态转变现象。

金属玻璃中发现的非晶多形态现象被认为是一种压力诱导的低密度非晶态到高密度非晶态的相转变,因此这种非晶多形态现象主要通过样品密度(体积)随压力的不连贯变化来确认。但是如果不借助计算机模拟,常规实验手段很难在高压下直接精确测量出微小非晶态样品的密度变化。尽管金属玻璃

的“无序”结构的细节很难被直接探测,但其XRD谱能反映结构的统计平均信息。例如,其主衍射峰峰位的倒数 $2\pi/Q_1$ 正比于平均原子间距 d (Q 为倒易矢量, $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$,其中, 2θ 为衍射角, λ 为波长, Q_1 为主衍射峰的峰位)。通常情况下,根据金属玻璃 Q_1 与体积之间的经验幂率关系^[61,62],可以得到密度(体积)随压力的变化关系。Zeng等^[63]通过高压原位同步辐射X射线纳米三维成像技术(TXM),直接测定了 $\text{Ce}_{68}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_2$ 金属玻璃样品的体积随压力的变化(图2a^[63]),确认了通过XRD判定的多形态转变确实伴随样品体积的塌缩,也证实了金属玻璃中非晶多形态转变的一级相变本质。另外,进一步通过关联衍射峰位和体积变化,发现其衍射峰位的2.5次幂函数关系, $(Q_0/Q_p)^{2.5}$ (其中 Q_0 和 Q_p 分别表示零压和高压下的主衍射峰峰位),可以很好地描述样品体积的变化(图2b^[63])。因此,利用衍射峰位随压力的变化来判定金属玻璃中的多形态转变成为了一种广泛使用、方便而有效的手段。

加压卸压过程的可逆性与迟滞效应是金属玻璃非晶多形态转变的另一个重要特征。Sheng等^[59]在 $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ 中发现金属玻璃经历非晶多形态转变后,在完全卸压后能回到初始状态,具有可逆性。但在过渡压力区间内,加压曲线和卸压曲线并不重合,存在一定的迟滞性(图1a^[59])。在其他很多金属玻璃中发

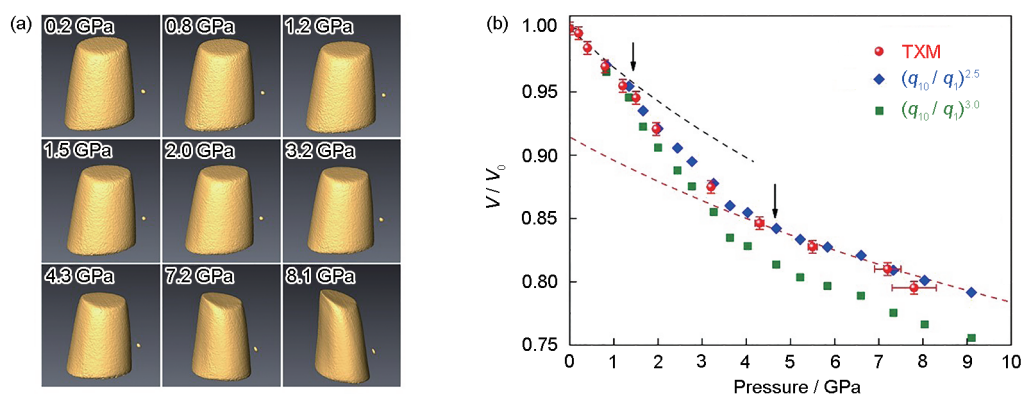


Color online

图1 钕基金属玻璃在高压下的不连贯体积和体模量变化^[59,60]

Fig.1 Discontinuous changes of volume and bulk modulus as a function of pressure discovered in Ce-based metallic glasses

- (a) specific volume versus pressure for $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ metallic glass (P —pressure, V —volume, LDA—low-density amorphous, U —the Hubbard term. Four different symbols represent four different in situ XRD runs on four different samples, where the open symbols are for compression, and the solid symbols are for decompression. The equation of state (EOS) predicted using first-principles calculations for different f -electron behaviours are also shown: the upper and lower line represent the calculation assuming 4f localized and delocalization, respectively. For clarity, errors bars are shown only for one set of the data)^[59]
- (b) bulk modulus versus pressure obtained by in situ high-pressure XRD on the $\text{La}_{32}\text{Ce}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ bulk metallic glass (A distinct break of bulk modulus occurs at 14 GPa, and the slopes below and above 14 GPa are different within the experimental uncertainty)^[60]



Color online

图2 $\text{Ce}_{68}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_2$ 金属玻璃体积随压力的变化关系^[63]Fig.2 The volume change as a function of pressure determined by X-ray transmission microscopy (TXM) and XRD^[63]

- (a) 3D renderings of reconstructed tomographic data of $\text{Ce}_{68}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_2$ metallic glass (MG) at different pressures
- (b) The volume change of $\text{Ce}_{68}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_2$ MG through the polyamorphic transition (Relative volume change (V/V_0) obtained by TXM (solid red balls) as a function of pressure compared with the power law calculations of q_1 (2.5 power law: blue diamonds, 3.0 power law: green squares). The dashed lines represent fitting using the second-order Birch-Murnaghan isothermal equation of state (BM-EOS). V —volume, V_0 —volume at 0 GPa, q_1 —peak position of the first sharp diffraction peak, q_{10} —peak position of the first sharp diffraction peak at 0 GPa)

现的非晶多形态转变现象也是可逆的^[64-68]。但在 Wang 等^[69,70]的实验数据中,金属玻璃的卸压过程并不完全可逆,在卸压到 0 GPa 后金属玻璃的体积与初始体积仍存在一定的体积差。这种现象可能与较显著的迟滞效应有关,但具体原因还需要进一步的研究。

2 金属玻璃非晶多形态转变的机制

前文提到,金属玻璃由于具有最大最近邻配位数和无方向性金属键密堆积的原子结构,很难发生常规非晶态材料中压力诱导的原子配位数增加和开放原子结构向致密原子结构崩缩的转变。那么金属玻璃中非晶多形态转变是如何发生的呢? 一个推测是与电子结构变化有关。Ce 元素是镧系元素中第一个具有 4f 电子的元素,研究^[71,72]发现纯 Ce 晶体在约 0.9 GPa 处由于 4f 电子离域化会发生 fcc 等结构 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变,并伴随着约 15% 的体积坍塌。Sheng 等^[59]在发现 $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ 金属玻璃的非晶多形态转变的工作中,通过模拟计算认为该转变与 Ce 元素在高压下的 4f 电子离域化密切相关。在 $\text{La}_{32}\text{Ce}_{32}\text{Al}_{16}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 块体金属玻璃中,Zeng 等^[60]根据低温电阻实验证实了其具有类似常见含 Ce 晶体材料中的局域电子结构特性,从而推测其非晶多形态转变可能是 Ce 中的 4f 电子发生了压力诱导非局域化转变而导致的。但这些并没有直接的实验证据证实。

原位高压同步辐射 X 射线吸收谱(XAS)是探测物质在高压下电子和原子结构变化的重要手段^[50,73]。Zeng 等^[74]合成了 Ce 元素浓度较高的二元

$\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃,通过 XRD 确认其在 1.5~5.0 GPa 之间有一个明显的体积塌缩(图 3a^[74])。进一步,经过精心设计的实验让低能量的 X 射线顺利穿透由 Be 构成的压力腔,获得了高质量的原位高压 Ce- L_3 边 XAS 数据,从实验上直接观察到 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中 4f 电子从 4f⁰ 到 4f¹ 的局域-离域化转变(图 3b^[74])。而且 XRD 发现的结构转变区间与 XAS 发现的 4f 电子离域化发生区间基本重合。因此,4f 电子离域化导致的成键缩短和近藤体积坍塌^[75-77]很好地解释了 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中多形态转变的体积坍塌现象。Belhadi 等^[64]在后续工作中利用 Ce- L_3 边 XAS 实验也在 $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{20}$ 和 $\text{Ce}_{69}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_1$ 2 种金属玻璃中证实了 4f 电子离域化导致的结构转变。在 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{23}\text{Si}_2$ 、 $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$ 、 $\text{Ce}_{68}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_2$ 和 $\text{Ce}_{65}\text{Co}_{25}\text{Al}_{10}$ 等很多含有 Ce 元素的金属玻璃中都相继发现了压力诱导的非晶多形态转变现象,也暗示 4f 电子非局域化转变在不同的含 Ce 金属玻璃中具有普遍性^[67,68,70,78-80]。

在镧系元素中,除了 La 元素外,其他元素都具有 4f 电子。铈基金属玻璃高压下的 4f 电子离域化可以诱导非晶多形态转变,那么其他含 4f 电子的金属玻璃是否也可以通过类似机制发生非晶多形态转变呢? Li 等^[81]发现,钐基和镨基金属玻璃也存在压力诱导的非晶多形态转变,且 Gd 和 Pr 晶态纯金属在高压下均存在 4f 电子离域化相变^[82-85],这表明钐基和镨基金属玻璃的非晶多形态转变与 4f 电子的离域化也密切相关。而在不含 4f 电子的钴^[25]、锆^[86,87]、

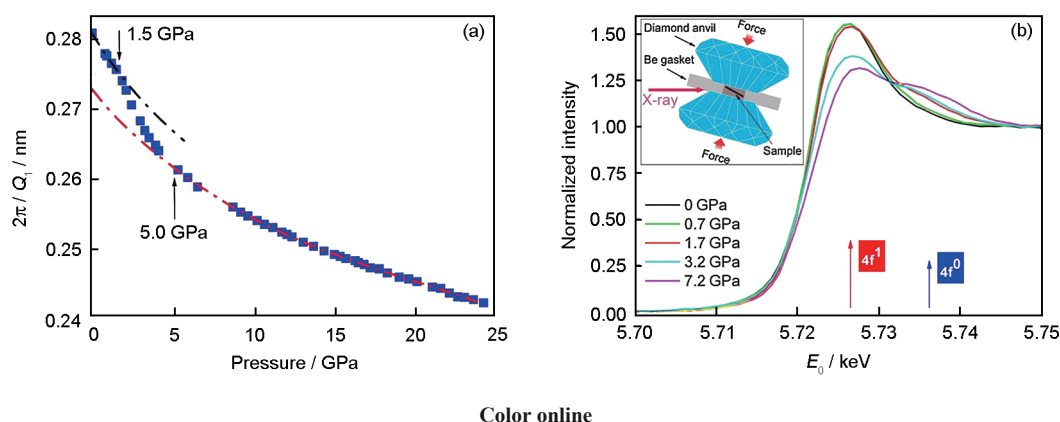


图3 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃多形态转变的电子结构起因^[74]

Fig.3 The electronic structure origin of polyamorphic transition in the $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass^[74]

- (a) inverse main diffraction peak positions $2\pi/Q_1$ of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass as a function of pressure (Two different states, low density amorphous (dashed black line) and high density amorphous (dashed red line) along with a transition region from about 1.5 to 5.0 GPa can be identified. The data are smooth owing to the hydrostatic pressure conditions, and the error for experimental data are smaller than the symbol size. Q_1 —peak position of the first sharp diffraction peak)
- (b) in situ high-pressure Ce L_3 -edge X-ray absorption spectroscopy (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. $4f^0$ —itinerant 4f electron state, $4f^1$ —localized 4f electron state, E_0 —incident energy)

钬^[88,89]、钪^[90]基金属玻璃和含 4f 电子的 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Tb}_{10}$ 镧系溶质金属玻璃^[91]中,高压下均未发现非晶多形态转变的证据。因此, Li 等^[81]认为, 镧系金属玻璃中的非晶多形态源自于其镧系溶剂元素能够继承晶体材料中的 4f 电子结构特性, 这一观点同样得到了很多后续研究的支持^[65,70,92-94]。然而有趣的是, Li 等^[95]在 $\text{La}_{43.4}\text{Pr}_{18.6}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{24}$ 金属玻璃中发现了压力诱导的非晶多形态转变。由于 La 不包含 4f 电子, 并且在镧基金属玻璃中没有压力诱导的非晶多形态转变^[96], 所以 $\text{La}_{43.4}\text{Pr}_{18.6}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{24}$ 金属玻璃中非晶多形态转变被归因于具有 4f 电子的 Pr 溶质原子, 这与 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Tb}_{10}$ 金属玻璃中包含镧系溶质 Tb 却没发现非晶多形态的报道^[91]相矛盾。因此, 含 4f 电子元素为溶质的金属玻璃中是否存在来自晶体材料的 4f 电子结构遗传性和对应非晶多形态仍是一个值得讨论的问题。

另外, 大量的研究表明, 非晶多形态转变不仅发生在含 4f 电子的镧系金属玻璃中, 也可以存在于其他族元素的金属玻璃中。Lou 等^[97]发现, $\text{Ca}_{100-x}\text{Al}_x$ ($x = 20, 27.3$ 和 33.6 , 原子分数, %) 二元体系金属玻璃在压力下也存在非晶多形态转变。通过计算模拟^[98], 提出 Ca-Al 金属玻璃中的非晶多形态转变是由于压力下 Al 原子的电荷向 Ca 的 3d 轨道转移, 使得 Ca3d 和 Al3p 轨道的重叠增加、电子拓扑结构重组并改变了局部原子堆积所致。Khan 等^[66]认为, $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Si}_{20}$ 金属玻璃中的非晶多形态转变与压力下电子从 Si 原子到 Au 和 Cu 原子的转移有关。Du

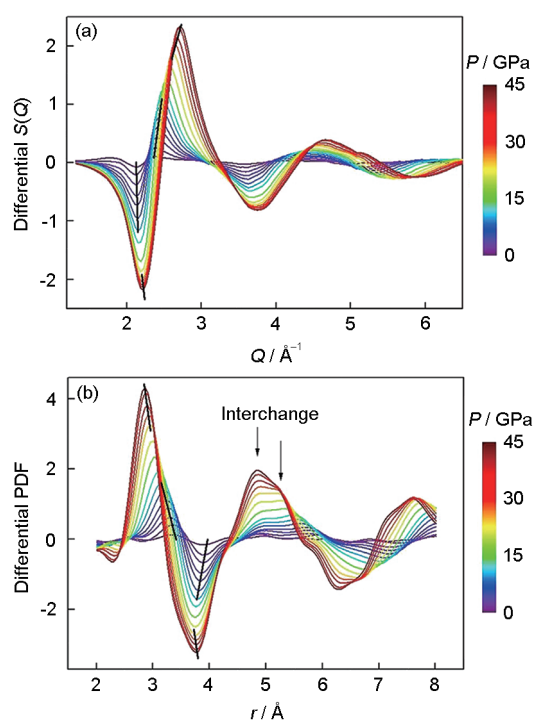
等^[99]研究发现, $\text{Pd}_{41.5}\text{Ni}_{41.5}\text{P}_{17}$ 金属玻璃在 6 GPa 左右具有压缩率的异常变化, 认为是一种高压下键合特性从共价键向金属键的变化导致的非晶多形态现象。这些研究的结果表明, 对于不含 4f 电子元素的金属玻璃, 其非晶多形态转变也都与电子结构在压力下的变化有着紧密的联系。综上所述, 目前金属玻璃非晶多形态转变的机理基本都归结为压力下电子结构变化导致的原子构型转变。

3 金属玻璃非晶多形态转变伴随的原子结构变化

金属玻璃中的非晶多形态转变是由于压力下电子结构变化导致的原子结构改变, 那么原本就已经致密堆积的金属玻璃的原子结构具体是如何改变的呢? 研究非晶态材料原子结构的主要实验手段有高压原位结构因子($S(Q)$)和对分布函数(PDF), 以及高压原位扩展 X 射线吸收精细结构谱(EXAFS), 主要的计算模拟手段有第一性原理、分子动力学模拟、反 Monte Carlo 模拟等方法。以 $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ 金属玻璃为例, Sheng 等^[59]通过第一性原理分子动力学模拟计算发现, Ce—Ce 原子对结构变化是 $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ 金属玻璃高密度态和低密度态的主要结构特征。低密度态下, Ce—Ce 原子对的最近邻呈现单峰分布(4f 电子完全局域态), 而高密度态下则呈现了双峰分布(4f 电子出现了巡游态), 伴随 Ce—Ce 键的缩短, 并且对应的最近邻原子配位数也相应增加, 这也印证了 Ce 原子

中电子结构是该非晶多形态转变的背后机制。Zhang 等^[100]通过对 $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ 金属玻璃高压原位 PDF 实验数据的分析,也指出了压力下的结构变化主要是由 Ce 原子的变化引起的。然而 Dziegielewski 等^[101]通过高压原位 Ce 的 K 边 EXAFS 方法研究了 $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ 金属玻璃中 Ce 原子近邻结构在压力下的变化,没有发现明显的非晶多形态转变现象,他们认为这可能是由于 EXAFS 实验研究的微观近邻结构并不能反映非晶多形态的整体的密度变化。有趣的是, Belhadi 等^[64]通过高压原位 EXAFS 实验对 $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{20}$ 金属玻璃的研究发现,非晶多形态转变前后 Ce 原子周围的近邻结构也发生了极大改变。所以原子最近邻结构是否能够体现金属玻璃整体的性能、结构改变仍是一个有待澄清的问题。

Li 等^[95]也利用原位实验手段详细研究了 $\text{La}_{43.4}\text{Pr}_{18.6}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{24}$ 金属玻璃的差分 $S(Q)$ 和 PDF (高压数据减去常压 0 GPa 数据)来放大呈现结构变化的细节,阐述了该合金在压力下结构的变化情况。如图 4^[95]所示,高压下,差分 $S(Q)$ 和 PDF 都呈现出第一峰和最低点斜率的不连续变化, $S(Q)$ 在第 2 峰上出现发



Color online

图4 $\text{La}_{43.4}\text{Pr}_{18.6}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{24}$ 金属玻璃的差分结构因子和差分对分布函数^[95]

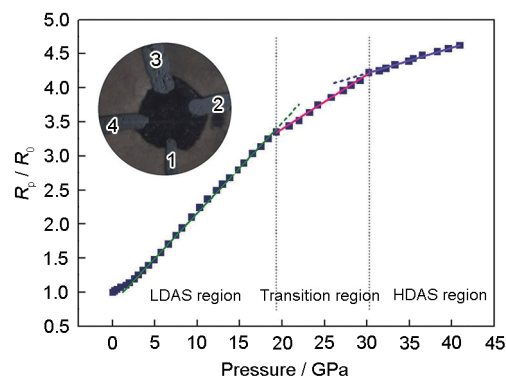
Fig.4 Differential structure factor (a) and differential pair distribution functions (PDFs) (b) of the $\text{La}_{43.4}\text{Pr}_{18.6}\text{Al}_{14}\text{Cu}_{24}$ metallic glass under different pressures (Q —momentum transfer, $S(Q)$ —structure factor, r —distance)^[95]

育的肩峰,PDF 的第 2 峰在峰和峰肩之间存在状态互换。这反映了压力下短程和中程范围内的结构变化,由此可以清晰确定非晶多形态转变的过渡压力区间,表明稀土基金属玻璃非晶多形态转变确实伴随着原子结构较明显的变化。

4 金属玻璃非晶多形态转变引起的性能变化

由于金属玻璃的非晶多形态结构转变起因于电子结构的改变,而电子结构的改变极可能导致电输运性能的改变,所以高压下的电阻测量是研究金属玻璃非晶多形态的一种有效手段。Li 等^[102]发现 $\text{Yb}_{62.5}\text{Zn}_{15}\text{Mg}_{17.5}\text{Cu}_5$ 金属玻璃在高压下存在非晶多形态转变,通过原位高压电阻测量将其与 4f 电子非局域化相关联。如图 5^[102]所示,在压力作用下,正的电率压力系数随着转变明显降低,其转变区间与非晶多形态转变区间基本重合。在 4f 电子离域的情况下, Yb 从二价到三价的转变使得 Yb 对 $\text{Yb}_{62.5}\text{Zn}_{15}\text{Mg}_{17.5}\text{Cu}_5$ 金属玻璃中正电率压力系数的贡献降低,从而导致转变后电率压力系数的下降。在 $\text{Ca}_{72.7}\text{Al}_{27.3}$ ^[98]、 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}$ ^[103]、 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ ^[104]、 $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ ^[98,105]、 $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}$ ^[106] 等金属玻璃中,人们也观察到了非晶多形态转变前后电输运性能的明显转变。

金属玻璃的非晶多形态转变最重要的特征是其体积(密度)随压力的不连贯变化^[63]。材料密度的变化,反应了材料中原子键长或者堆积密度的变化,也常常会导致弹性常数的变化。体模量的突变



Color online

图5 $\text{Yb}_{62.5}\text{Zn}_{15}\text{Mg}_{17.5}\text{Cu}_5$ 金属玻璃的电阻随压力的变化关系^[102]

Fig.5 Relative resistance of the $\text{Yb}_{62.5}\text{Zn}_{15}\text{Mg}_{17.5}\text{Cu}_5$ metallic glass as a function of pressure (The inset shows the microphotograph of the sample with four Pt electrodes in chamber between two anvils at about 5 GPa conditions. R_p —resistance at high pressure, R_0 —resistance at 0 GPa, LDAS—low-density amorphous state, HDAS—high-density amorphous state)^[102]

便是金属玻璃非晶多形态转变的另一大重要特征。一般情况下,金属玻璃的体模量随着压力的增加而增加。而研究^[60,80,92]发现,在压力诱导非晶多形态转变发生时,体模量会下降或者随压力增加的速率明显降低。与体模量类似,金属玻璃的非晶多形态还伴随着 Poisson 比、剪切模量以及声速等的突变。图 6^[80]是通过原位高压超声技术得到的 $\text{Ce}_{68}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_2$ 金属玻璃的弹性模量和 Poisson 比随压力的变化关系。在非晶多形态转变过程中,其体模量和 Poisson 比在 1.5 GPa 处具有最小值,剪切模量和 Young's 模量随压力变化的斜率在 1.5 GPa 发生改变,表现出明显的弹性异常。非晶多形态转变导致的弹性常数改变也被高压原位非弹性散射(IXS)实验证实^[67]。也与以前发现的低压(低于 0.5 GPa)^[107]和低温(室温到 90 K)^[108]声速异常降低现象一致。

另外,晶化温度作为金属玻璃结构稳定性的重要参数,与材料的成分和结构都密切相关。原位高温高压实验^[68,104]发现, $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 和 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}\text{Si}_2$ 2 种金属玻璃的晶化温度在非晶多形态转变区间会发生非单调变化,其晶化温度在转变前随着压力的增加而降低,在转变后随着压力的增加而升高。但对于不发生非晶多形态转变的 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃,其晶化温度随着压力的增加只显示单调递增,如图 7^[104]所示。

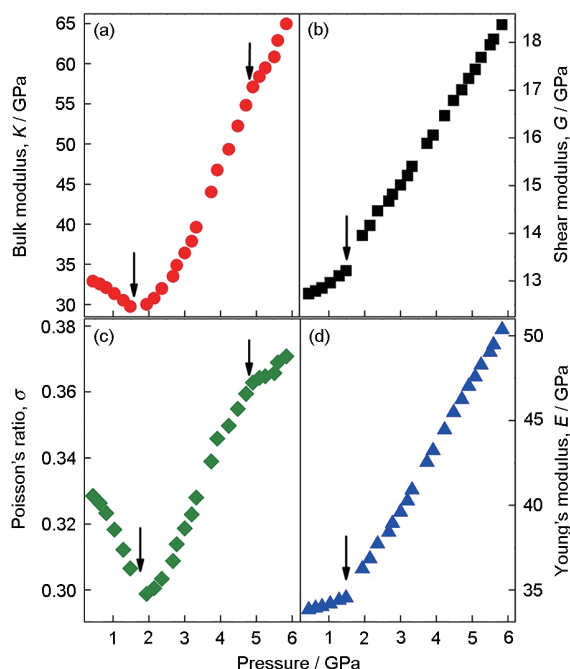


图 6 $\text{Ce}_{68}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_2$ 金属玻璃的弹性常数和 Poisson 比随压力的变化^[80]

Fig.6 Bulk modulus (a), shear modulus (b), Poisson's ratio (c), and Young's modulus (d) of the $\text{Ce}_{68}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_2$ metallic glass as a function of pressure (Arrows indicate the critical pressures of the polyamorphic transition)^[80]

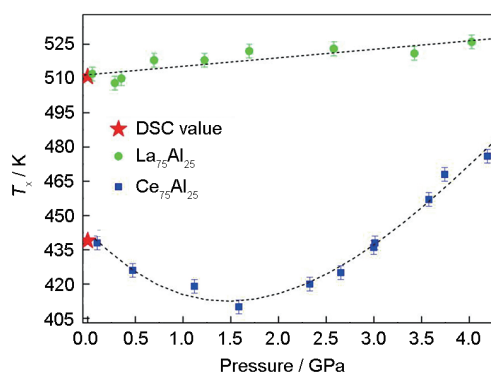


图 7 $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ 和 $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ 2 种金属玻璃的晶化温度随压力的变化规律对比^[104]

Fig.7 Crystallization onset temperatures (T_x) of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ and $\text{La}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glasses as functions of pressure^[104]

目前对于非晶多形态转变导致的性质改变(调控)的研究还非常有限,需要进一步更广泛的探索,以期发现更多有趣的现象,促进具有性能可调控的多形态金属玻璃的应用。

5 温度对压力诱导金属玻璃非晶多形态转变的影响

在铈基金属玻璃中的压力诱导多形态现象被发现后, Yu 等^[108]研究了 $\text{Ce}_{68}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_2$ 金属玻璃的超声声速随温度的变化。发现当温度降低到 100 K 以下的过程中,也观察到了类似加压过程的异常纵波声速变化(加压和冷却都出现软化)。尽管该结果没有直接观察到一个明显的转变现象,但是预示温度也有可能诱导金属玻璃中的非晶多形态或者对多形态转变产生显著影响。但是在另外一个低温(183 K)单轴压缩的研究中^[109],发现 0.7 GPa 以下的加载应力并没有诱导异常的形变行为。这说明虽然低温可能促进铈基金属玻璃的多形态,但足够高的压力仍然至关重要。Luo 等^[78]通过高压结合高温,在接近其玻璃转变温度时进行高压衍射实验,发现了更窄的非晶多形态相变区间和更丰富的相变过程。最近, Lou 等^[105]也把热处理和加压处理结合起来,发现了金属玻璃中显著不同多形态结构之间的双向可调节性。目前,针对金属玻璃非晶多形态,把温度和压力结合起来的原位研究还刚起步,具有很大的探索空间。

6 结束语

金属玻璃所拥有的不同于传统玻璃材料的特殊原子结构,不仅赋予其独特而优异的性能,同时也提供了研究非平衡玻璃相关基础科学问题的一个宝贵模型体系。非晶多形态转变在金属玻璃中的发现,不仅拓展了非晶多形态的研究体系,改变了已有的

对非晶多形态的认识,也加深了对于金属玻璃结构本身的理解:(1) 金属玻璃的“无序”原子结构也可以通过相变实现大幅度调控;(2) 金属玻璃体系及其对应晶体材料的电子结构可以具有一定的行为遗传继承性。另外,对金属玻璃非晶多形态的深入研究,也有利于开发出具有新结构或者新物性的金属玻璃材料,改善金属玻璃的性能。例如,将来对非晶多形态相变的应用更可能利用类似晶体合金中的“相变诱导塑性效应”(TRIP)改善或者克服金属玻璃作为一种玻璃材料的致命缺陷——低温脆性。虽然金属玻璃的非晶多形态已经在很多体系中被发现,但是目前金属玻璃非晶多形态研究中还存在许多亟待解决的科学问题,基于笔者有限的经验和认识,这些问题可能包括但不限于:(1) 在以4f电子元素或者其他具有电子结构转变的元素为溶质的金属玻璃中是否普遍存在非晶多形态? 怎么受浓度、成分和温度的影响?(2) 压力下非晶多形态相的结构与性能是否能保留到常压状态?(3) 晶态材料在压力下的丰富电子结构和原子结构多形态相变在什么条件下能遗传到对应的金属玻璃中?(4) 压力诱导的非晶多形态转变与高温下的液-液相变是否有本质联系?

参 考 文 献

- [1] Angell C A. Formation of glasses from liquids and biopolymers [J]. *Science*, 1995, 267: 1924
- [2] Inoue A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates (Overview) [J]. *Mater. Trans., JIM*, 1995, 36: 866
- [3] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [J]. *Acta Mater.*, 2000, 48: 279
- [4] Klement W, Willens R H, Duwez P O L. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys [J]. *Nature*, 1960, 187: 869
- [5] Chen H S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses [J]. *Acta Metall.*, 1974, 22: 1505
- [6] Drehman A J, Greer A L, Turnbull D. Bulk formation of a metallic glass: $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, 41: 716
- [7] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Al-La-Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region [J]. *Mater. Trans., JIM*, 1989, 30: 965
- [8] Inoue A, Nakamura T, Nishiyama N, et al. Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method [J]. *Mater. Trans., JIM*, 1992, 33: 937
- [9] Peker A, Johnson W L. A highly processable metallic glass: $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63: 2342
- [10] Johnson W L. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology [J]. *MRS Bull.*, 1999, 24: 42
- [11] Joseph S, Shiflet G J, Ponnambalam V, et al. Synthesis and properties of high-manganese iron-based bulk amorphous metals as non-ferromagnetic amorphous steel alloys [J]. *MRS Online Proc. Libr.*, 2002, 754: CC1.2
- [12] Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2004, R44: 25
- [13] Shen J, Chen Q J, Sun J F, et al. Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBy alloy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86: 151907
- [14] Xu Y K, Ma H, Xu J, et al. Mg-based bulk metallic glass composites with plasticity and gigapascal strength [J]. *Acta Mater.*, 2005, 53: 1857
- [15] Wang W H. Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2007, 52: 540
- [16] Haruyama O, Nakayama Y, Wada R, et al. Volume and enthalpy relaxation in $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ bulk metallic glass [J]. *Acta Mater.*, 2010, 58: 1829
- [17] Zhang Q S, Zhang W, Inoue A. Unusual glass-forming ability of new Zr-Cu-based bulk glassy alloys containing an immiscible element pair [J]. *Mater. Trans.*, 2008, 49: 2743
- [18] Zhang W, Zhang Q, Inoue A. Synthesis and mechanical properties of new Cu-Zr-based glassy alloys with high glass-forming ability [J]. *Adv. Eng. Mater.*, 2008, 10: 1034
- [19] Gilbert C J, Ritchie R O, Johnson W L. Fracture toughness and fatigue-crack propagation in a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71: 476
- [20] Inoue A, Shen B L, Koshiba H, et al. Cobalt-based bulk glassy alloy with ultrahigh strength and soft magnetic properties [J]. *Nat. Mater.*, 2003, 2: 661
- [21] Ma H, Xu J, Ma E. Mg-based bulk metallic glass composites with plasticity and high strength [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83: 2793
- [22] Liu Y H, Wang G, Pan M X, et al. Deformation behaviors and mechanism of Ni-Co-Nb-Ta bulk metallic glasses with high strength and plasticity [J]. *J. Mater. Res.*, 2007, 22: 869
- [23] Zhang T, Liu F J, Pang S J, et al. Ductile Fe-based bulk metallic glass with good soft-magnetic properties [J]. *Mater. Trans.*, 2007, 48: 1157
- [24] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A, et al. Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility [J]. *Nature*, 2008, 451: 1085
- [25] Wang J F, Li R, Xiao R J, et al. Compressibility and hardness of Co-based bulk metallic glass: A combined experimental and density functional theory study [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99: 151911
- [26] Wang W H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2012, 57: 487
- [27] Ma J, Zhang X Y, Wang D P, et al. Superhydrophobic metallic glass surface with superior mechanical stability and corrosion resistance [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 104: 173701
- [28] Madge S V, Caron A, Gralla R, et al. Novel W-based metallic glass with high hardness and wear resistance [J]. *Intermetallics*, 2014, 47: 6
- [29] Xu Y F, Wang W K. Formation of a new high pressure phase: fcc $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ solid solution [J]. *J. Appl. Phys.*, 1991, 69: 3537
- [30] Wang W H, He D W, Zhao D Q, et al. Nanocrystallization of ZrTi-CuNiBeC bulk metallic glass under high pressure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75: 2770
- [31] Sun L L, Kikegawa T, Wu Q, et al. Unusual transition phenomenon in Zr-based bulk metallic glass upon heating at high pressure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80: 3087
- [32] Sun L L, Wu T J, Wang W K, et al. Phase transition in $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ bulk metallic glass under HP & HT [J]. *Sci. China*, 2005,

- 48G: 716
- [33] Jin H J, Gu X J, Wen P, et al. Pressure effect on the structural relaxation and glass transition in metallic glasses [J]. *Acta Mater.*, 2003, 51: 6219
- [34] Xue R J, Zhao L Z, Shi C L, et al. Enhanced kinetic stability of a bulk metallic glass by high pressure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 109: 221904
- [35] Wang C, Yang Z Z, Ma T, et al. High stored energy of metallic glasses induced by high pressure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, 110: 111901
- [36] Ge T P, Wang C, Tan J, et al. Unusual energy state evolution in Ce-based metallic glass under high pressure [J]. *J. Appl. Phys.*, 2017, 121: 205109
- [37] Yamada R, Shibasaki Y, Abe Y, et al. Unveiling a new type of ultradense anomalous metallic glass with improved strength and ductility through a high-pressure heat treatment [J]. *NPG Asia Mater.*, 2019, 11: 72
- [38] Dmowski W, Yoo G H, Gierlotka S, et al. High pressure quenched glasses: Unique structures and properties [J]. *Sci. Rep.*, 2020, 10: 9497
- [39] Shen G Y, Mao H K. High-pressure studies with X-rays using diamond anvil cells [J]. *Rep. Prog. Phys.*, 2017, 80: 016101
- [40] Mao H K, Chen B, Chen J H, et al. Recent advances in high-pressure science and technology [J]. *Matter Radiat. Extremes*, 2016, 1: 59
- [41] Bridgman P W. High pressure polymorphism of iron [J]. *J. Appl. Phys.*, 1956, 27: 659
- [42] Poole P H, Grande T, Angell C A, et al. Polymorphic phase transitions in liquids and glasses [J]. *Science*, 1997, 275: 322
- [43] Moulton B, Zaworotko M J. From molecules to crystal engineering: Supramolecular isomerism and polymorphism in network solids [J]. *Chem. Rev.*, 2001, 101: 1629
- [44] Ding Y, Ahuja R, Shu J F, et al. Structural phase transition of vanadium at 69 GPa [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98: 085502
- [45] Poole P H, Grande T, Sciortino F, et al. Amorphous polymorphism [J]. *Comput. Mater. Sci.*, 1995, 4: 373
- [46] Morishita T. High density amorphous form and polyamorphic transformations of silicon [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93: 055503
- [47] Mishima O, Calvert L D, Whalley E. 'Melting ice' I at 77 K and 10 kbar: A new method of making amorphous solids [J]. *Nature*, 1984, 310: 393
- [48] Tulk C A, Hart R, Klug D D, et al. Adding a length scale to the polyamorphic ice debate [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97: 115503
- [49] Mishima O, Suzuki Y. Propagation of the polyamorphic transition of ice and the liquid-liquid critical point [J]. *Nature*, 2002, 419: 599
- [50] Itie J P, Polian A, Calas G, et al. Pressure-induced coordination changes in crystalline and vitreous GeO_2 [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, 63: 398
- [51] Meade C, Hemley R J, Mao H K. High-pressure X-ray diffraction of SiO_2 glass [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 69: 1387
- [52] McMillan P F. Polyamorphic transformations in liquids and glasses [J]. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14: 1506
- [53] Crichton W A, Mezouar M, Grande T, et al. Breakdown of intermediate-range order in liquid GeSe_2 at high pressure [J]. *Nature*, 2001, 414: 622
- [54] Mei Q, Benmore C J, Hart R T, et al. Topological changes in glassy GeSe_2 at pressures up to 9.3 GPa determined by high-energy X-ray and neutron diffraction measurements [J]. *Phys. Rev.*, 2006, 74B: 014203
- [55] McMillan P F, Wilson M, Daisenberger D, et al. A density-driven phase transition between semiconducting and metallic polyamorphs of silicon [J]. *Nat. Mater.*, 2005, 4: 680
- [56] Bhat M H, Molinero V, Soignard E, et al. Vittrification of a monatomic metallic liquid [J]. *Nature*, 2007, 448: 787
- [57] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, et al. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses [J]. *Nature*, 2006, 439: 419
- [58] Miracle D B. A structural model for metallic glasses [J]. *Nat. Mater.*, 2004, 3: 697
- [59] Sheng H W, Liu H Z, Cheng Y Q, et al. Polyamorphism in a metallic glass [J]. *Nat. Mater.*, 2007, 6: 192
- [60] Zeng Q S, Li Y C, Feng C M, et al. Anomalous compression behavior in lanthanum/cerium-based metallic glass under high pressure [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2007, 104: 13565
- [61] Yavari A R, Moulec A L, Inoue A, et al. Excess free volume in metallic glasses measured by X-ray diffraction [J]. *Acta Mater.*, 2005, 53: 1611
- [62] Ma D, Stoica A D, Wang X L. Power-law scaling and fractal nature of medium-range order in metallic glasses [J]. *Nat. Mater.*, 2009, 8: 30
- [63] Zeng Q S, Lin Y, Liu Y J, et al. General 2.5 power law of metallic glasses [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2016, 113: 1714
- [64] Belhadi L, Decremps F, Pascarelli S, et al. Polyamorphism in cerium based bulk metallic glasses: Electronic and structural properties under pressure and temperature by X-ray absorption techniques [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103: 111905
- [65] Lin C L, Ahmad A S, Lou H B, et al. Pressure-induced amorphous-to-amorphous reversible transformation in $\text{Pr}_{75}\text{Al}_{25}$ [J]. *J. Appl. Phys.*, 2013, 114: 213516
- [66] Khan S A, Wang X D, Ahmad A S, et al. Temperature- and pressure-induced polyamorphic transitions in AuCuSi alloy [J]. *J. Phys. Chem.*, 2019, 123C: 20342
- [67] Duarte M J, Bruna P, Pineda E, et al. Polyamorphic transitions in Ce-based metallic glasses by synchrotron radiation [J]. *Phys. Rev.*, 2011, 84B: 224116
- [68] Zeng Q S, Fang Y Z, Lou H B, et al. Low-density to high-density transition in $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}\text{Si}_2$ metallic glass [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2010, 22: 375404
- [69] Wang Y Y, Zhang P P, Li Q, et al. Structural evolution of heavy rare earth-based metal glass under high pressure [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2020, 33: 035405
- [70] Wang Y Y, Dong X, Song X H, et al. Reversible polyamorphic transitions in $\text{Ce}_{65.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{22.5}\text{Co}_2$ metallic glass [J]. *Mater. Lett.*, 2016, 162: 203
- [71] Soderlind P. Theory of the crystal structures of cerium and the light actinides [J]. *Adv. Phys.*, 1998, 47: 959
- [72] Shick A B, Pickett W E, Liechtenstein A I. Ground and metastable states in γ -Ce from correlated band theory [J]. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2001, 114-116: 753
- [73] Lee S K, Eng P J, Mao H K, et al. Structure of alkali borate glass-

- es at high pressure: B and Li *K*-edge inelastic X-ray scattering study [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98: 105502
- [74] Zeng Q S, Ding Y, Mao W L, et al. Origin of pressure-induced polyamorphism in $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104: 105702
- [75] Allen J W, Martin R M. Kondo volume collapse and the $\gamma \rightarrow \alpha$ transition in cerium [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1982, 49: 1106
- [76] Yavari A R. The changing faces of disorder [J]. *Nat. Mater.*, 2007, 6: 181
- [77] Lipp M J, Jackson D, Cynn H, et al. Thermal signatures of the kondo volume collapse in cerium [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101: 165703
- [78] Luo Q, Garbarino G, Sun B A, et al. Hierarchical densification and negative thermal expansion in Ce-based metallic glass under high pressure [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 5703
- [79] Decremps F, Morard G, Garbarino G, et al. Polyamorphism of a Ce-based bulk metallic glass by high-pressure and high-temperature density measurements [J]. *Phys. Rev.*, 2016, 93B: 054209
- [80] Zeng Q S, Zeng Z D, Lou H B, et al. Pressure-induced elastic anomaly in a polyamorphous metallic glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, 110: 221902
- [81] Li G, Wang Y Y, Liaw P K, et al. Electronic structure inheritance and pressure-induced polyamorphism in lanthanide-based metallic glasses [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109: 125501
- [82] Hua H, Vohra Y K, Akella J, et al. Theoretical and experimental studies on gadolinium at ultra high pressure [J]. *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, 1998, 7: 233
- [83] Errandonea D, Boehler R, Schwager B, et al. Structural studies of gadolinium at high pressure and temperature [J]. *Phys. Rev.*, 2007, 75B: 014103
- [84] Bradley J A, Moore K T, Lipp M J, et al. 4f electron delocalization and volume collapse in praseodymium metal [J]. *Phys. Rev.*, 2012, 85B: 100102
- [85] Chesnut G N, Vohra Y K. Phase transformations and equation of state of praseodymium metal to 103 GPa [J]. *Phys. Rev.*, 2000, 62B: 2965
- [86] Li G, Jing Q, Xu T, et al. Preparation of $\text{Zr}_{60}\text{Ni}_{21}\text{Al}_{19}$ bulk metallic glass and compression behavior under high pressure [J]. *J. Mater. Res.*, 2011, 23: 2346
- [87] Stemshorn A K, Vohra Y K. Structural stability and compressibility of group IV transition metals-based bulk metallic glasses under high pressure [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 106: 046101
- [88] Mattern N, Bednarcik J, Liermann H P, et al. Structural behaviour of $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ metallic glass under high pressure [J]. *Intermetallics*, 2013, 38: 9
- [89] Lou H B, Xiong L H, Ahmad A S, et al. Atomic structure of $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ glassy alloy under high pressure [J]. *Acta Mater.*, 2014, 81: 420
- [90] Li L L, Wang L H, Li R F, et al. Constant real-space fractal dimensionality and structure evolution in $\text{Ti}_{62}\text{Cu}_{38}$ metallic glass under high pressure [J]. *Phys. Rev.*, 2016, 94B: 184201
- [91] Li G, Li Y C, Jiang Z K, et al. Elasticity, thermal expansion and compressive behavior of $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Tb}_{10}$ bulk metallic glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2009, 355: 521
- [92] Wang Y Y, Zhao W, Li G, et al. Pressure-induced polyamorphic transitions in ytterbium-based bulk metallic glasses [J]. *Mater. Lett.*, 2013, 110: 184
- [93] Zhao W, Wang Y Y, Liu R P, et al. High compressibility of rare earth-based bulk metallic glasses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102: 031903
- [94] Wang Y Y, Dong X, Song X H, et al. The effect of composition on pressure-induced polyamorphism in metallic glasses [J]. *Mater. Lett.*, 2017, 192: 142
- [95] Li L L, Wang L H, Li R F, et al. Pressure-induced polyamorphism in lanthanide-solute metallic glasses [J]. *Phys. Status Solidi (RRL): Rapid Res. Lett.*, 2017, 11: 1700078
- [96] Sheng H W, Ma E, Liu H Z, et al. Pressure tunes atomic packing in metallic glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88: 171906
- [97] Lou H B, Fang Y K, Zeng Q S, et al. Pressure-induced amorphous-to-amorphous configuration change in Ca-Al metallic glasses [J]. *Sci. Rep.*, 2012, 2: 376
- [98] Wu M, Lou H B, Tse J S, et al. Pressure-induced polyamorphism in a main-group metallic glass [J]. *Phys. Rev.*, 2016, 94B: 054201
- [99] Du Q, Liu X J, Zeng Q S, et al. Polyamorphic transition in a transition metal based metallic glass under high pressure [J]. *Phys. Rev.*, 2019, 99B: 014208
- [100] Zhang L J, Sun F, Hong X G, et al. Pressure-induced polyamorphism by quantitative structure factor and pair distribution function analysis in two Ce-based metallic glasses [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 695: 1180
- [101] Dziegielewski P, Antonowicz J, Pietnoczka A, et al. Pressure-induced transformations in Ce-Al metallic glasses: The role of stiffness of interatomic pairs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 757: 484
- [102] Li L L, Luo Q, Li R F, et al. Polyamorphism in Yb-based metallic glass induced by pressure [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7: 46762
- [103] Liu X R, Hong S M. Evidence for a pressure-induced phase transition of amorphous to amorphous in two lanthanide-based bulk metallic glasses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90: 251903
- [104] Zeng Q S, Struzhkin V V, Fang Y Z, et al. Properties of polyamorphous $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glasses [J]. *Phys. Rev.*, 2010, 82B: 054111
- [105] Lou H B, Zeng Z D, Zhang F, et al. Two-way tuning of structural order in metallic glasses [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11: 314
- [106] Zhang L J, Wang J L, Tang F, et al. Pressure-induced polyamorphism in $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ and $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}$ metallic glasses by high-energy X-ray diffraction and electrical resistance measurements [J]. *High Pressure Res.*, 2017, 37: 11
- [107] Zhang B, Wang R J, Wang W H. Response of acoustic and elastic properties to pressure and crystallization of Ce-based bulk metallic glass [J]. *Phys. Rev.*, 2005, 72B: 104205
- [108] Yu P, Wang R J, Zhao D Q, et al. Anomalous temperature dependent elastic moduli of Ce-based bulk metallic glass at low temperatures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91: 201911
- [109] Yu P, Chan K C, Chen W, et al. Low-temperature mechanical properties of $\text{Ce}_{68}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_2$ bulk metallic glass [J]. *Philos. Mag. Lett.*, 2011, 91: 70