
揭秘界面位错调控金属氧化物半共格界面相变

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/19409.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

揭秘界面位错调控金属氧化物半共格界面相变。

2022年7月27日，美国纽约州立大学宾汉姆顿分校周光文教授团队与匹兹堡大学Judith C.

Yang教授团队和布鲁克海文国家实验室Dmitri N.

Zakharov博士合作在Nature期刊上发表了一篇题为Dislocation-induced stop-and-go kinetics of interfacial transformations的研究成果。

该成果报道了半共格界面相变过程中界面错配位错攀移延缓并导致了走走停停的界面相变行为。实验和模拟结果证明位错攀移需要原子长程扩散到界面位错核处，这一过程中，界面相变处于暂停状态直至攀移完成。论文通讯作者是周光文；第一作者是孙宪虎，吴东翔。

大多数工程材料都具有多相微结构。它们要么通过控制相平衡，要么像制备薄膜那样通过不同材料的叠加而产生。在这两个过程中，为了达到热力学平衡状态，微观结构通过内部界面的相互作用而产生结构弛豫。与块体中增加系统能量的位错不同，在异质界面引入错配位错能够释放晶格错配应变和相应的应变能，进而使材料系统趋向更稳定的平衡状态。这些错配位错被界面周围的压缩和拉伸应变场所包围，并对异相系统的功能和结构产生重大影响，比如，界面粘附、传质和界面电荷分布等。因此，根本上理解错配位错，界面结构与化学，和功能三者之间的动态耦合一直是一个长期的研究课题。但由于错配位错埋藏在材料界面内部，加上原子尺度下的实验测量的困难性，直接探测动态的错配位错和动态界面一直是一个主要的挑战。透射电子显微镜（TEM）是少数能够直接观测埋藏的位错的工具之一，能够在原子尺度下阐明错配位错的位、结构和界面错配度，但所有这些研究都是基于静态的结构。显然，人们更渴望在界面相变过程中实时观测并理解错配位错在界面的动态行为。但利用传统的显微技术这几乎不可能实现，因为它需要施加热和化学反应来驱动界面转变，同时，还需要在原子尺度下实时捕捉快速演变的界面。

为了解决这个科学和技术难题，在这项工作中，周光文团队利用环境原位透射电镜（ETEM）通过氢气气氛和高温加热来激活Cu₂O/Cu界面反应，同时在高时间和空间分辨率上观测Cu₂O→Cu界面转变。Cu₂O/Cu界面被选为模型系统，这是因为它在多相催化、气体传感、太阳能转换和排放控制等诸多技术领域发挥着突出的作用。

实验过程中，周光文团队捕获了一个由界面错位调控的走走停停式的（间歇的）界面相变行为。通过将这些原位原子尺度的观测结果与密度泛函理论（DFT）模拟相结合，周光文团队提出界面位错延迟界面相变是由于界面位错攀移需要补足界面位错核中缺失的金属原子，而这些原子需要经过长程扩散到界面位错。因为错配位错代表了异相界面上一种重要且普遍存在的结构缺陷，相关的界面相变在多种材料系统、性能和反应的微观结构演化中发挥着关键作用，如冶金、薄膜材料制备、催化和腐蚀等。所以，本文报道的现象具有广泛的相关性和重要的工程意义。

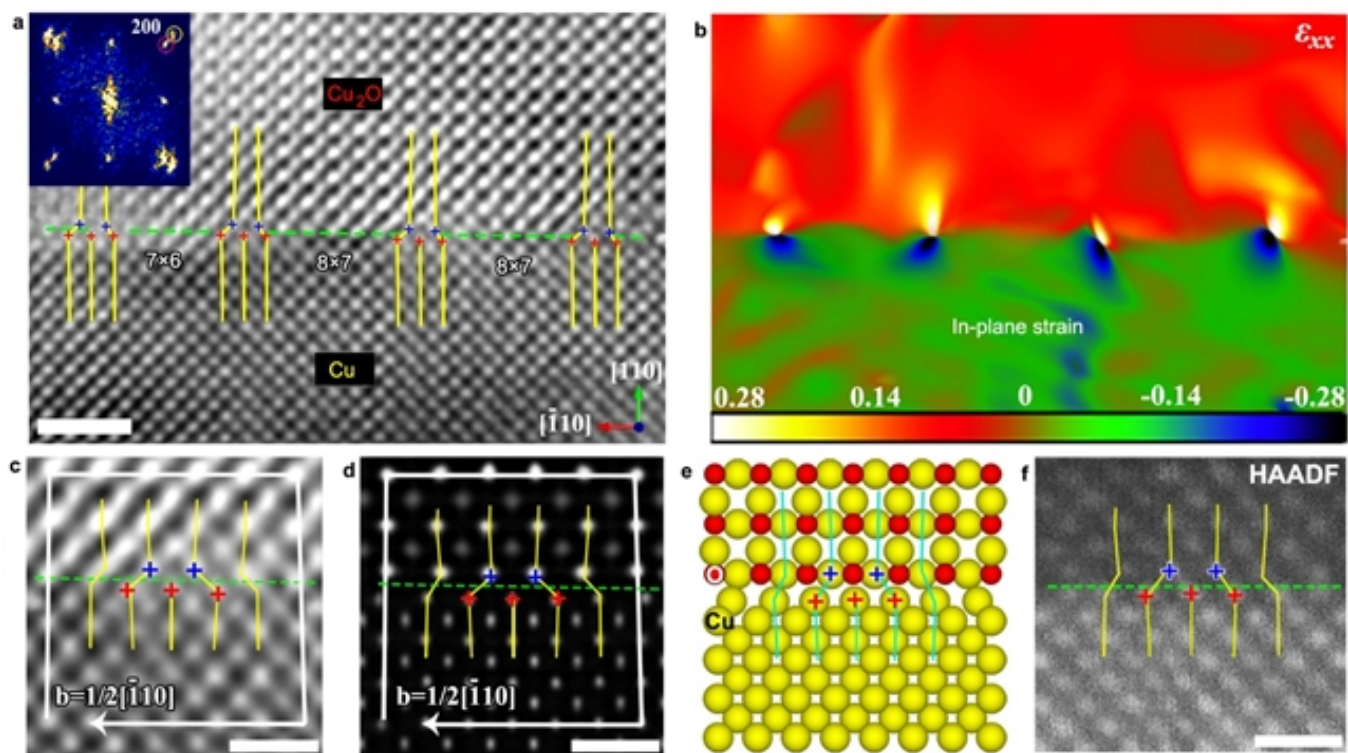


图1：Cu₂O/Cu半共格界面结构表征。

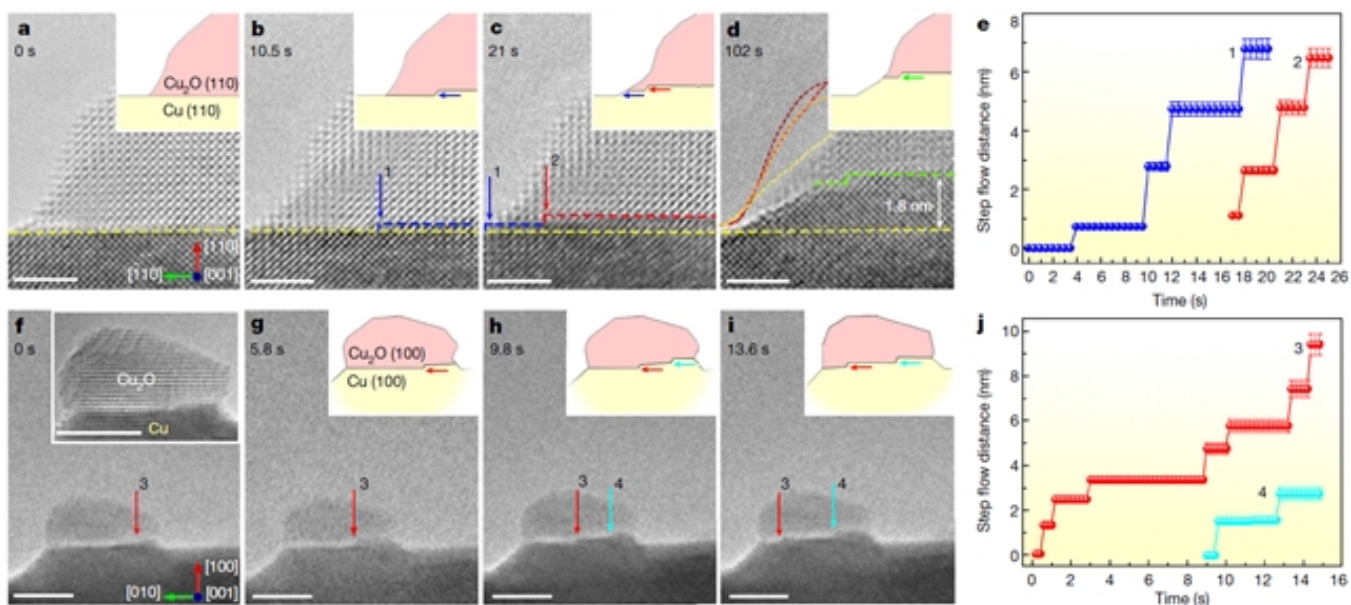


图2：原位观察间歇式界面原子台阶的流动。

图3：Cu₂O→Cu界面相变过程中错配位错调节的间歇式界面原子台阶的流动。

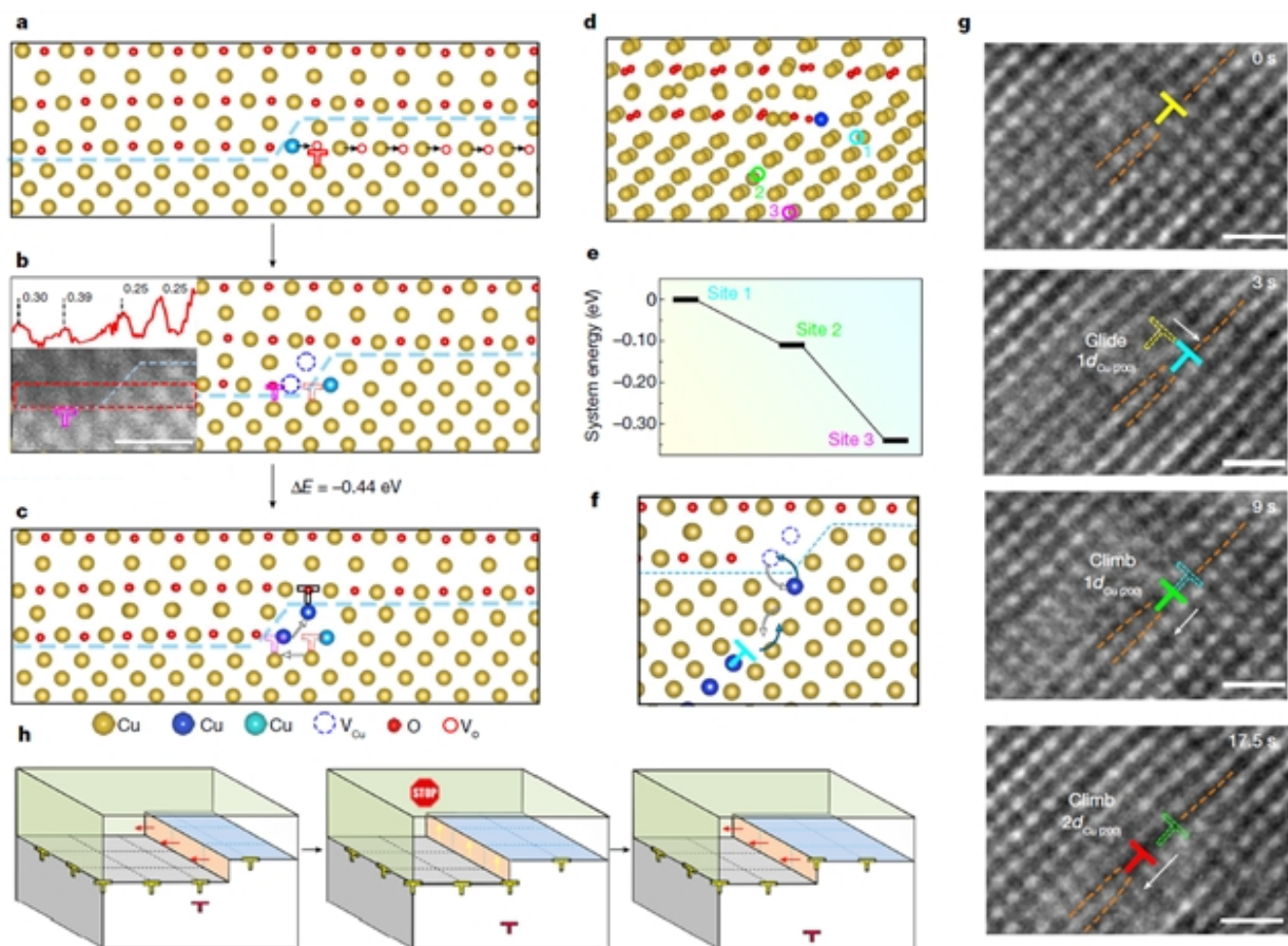


图4： $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ 界面间歇式相变的机理研究。

原位氧化金属铜单晶薄膜所形成的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 界面为观察错配位错和界面相变的动态相互作用提供了理想的平台。 Cu 和 Cu_2O 本身具有较大的晶格错配度（约14.5%），所以热力学上是无法形成稳定的共格界面。一系列错配位错的引入能够有效地释放界面应变能，进而导致半共格界面的产生。

H_2 容易在 Cu_2O 表面与晶格O反应生成 H_2O 分子。随着 H_2O 分子的表面解吸，氧化表面伴随O空位的形成。由于晶格O只需要克服很小的能垒就能从 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 界面扩散到表面，所以表面O空位也可以很容易地向 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 界面迁移。

在界面原子台阶前晶格O的次去缺失后，相邻的Cu原子自发地向O空位位置进行横向弛豫，导致它们与底层的Cu晶格完美匹配。Cu原子向O空位位置的横向弛豫导致界面原子台阶前出现Cu空位团。Cu空位团的形成是由于 Cu_2O 侧与Cu侧相匹配的Cu原子数量较少。正是这些结构弛豫产生的Cu空位团使界面原子台阶流动钉扎在界面位错核位置。只有当铜空位团被额外的铜原子完全填充后，界面原子台阶才会恢复流动，相变继续发生。因此，界面位错线整体向上攀移到新的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 界面是界面原子台阶恢复相变的必要条件。

实验和模拟结果证明位错攀移所需要的原子需从Cu基体长程扩散到界面位错核处，这一过程中，界面相变处于暂停状态直至攀移完成。鉴于界面台阶流动机制在固-固相变过程中的普遍存在

，错配位错在调节固-固相变动力学中的重要作用可能直接适用于氧化反应、氮化反应、硫化反应、硅化反应、相析出反应、固相置换反应，及互扩散形成的多层结构等，其中控制界面相变的原子过程与本工作中有很多相关性，包括界面台阶、错配位错和空位辅助扩散等。

该工作得到了美国能源部基础能源科学办公室材料科学与工程学部的支持（DE-SC0001135）。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41586-022-04880-1>

作者：周光文等 来源：《自然》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发