

超稳定玻璃

于海滨 杨群

Ultrastable glasses

Yu Hai-Bin Yang Qun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 176108 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176108

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176108>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非晶合金的高通量制备与表征

Combinatorial fabrication and high-throughput characterization of metallic glasses

物理学报.2017, 66(17): 176106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176106>

辐照导致硼硅酸盐玻璃机械性能变化

Irradiation-induced modifications in the mechanical properties of borosilicate glass

物理学报.2017, 66(2): 026101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.026101>

1 at% Ag 替代 $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ 金属玻璃中各组元对玻璃形成能力及热稳定性的作用分析

On glass forming ability and thermal stability of $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ bulk metallic glass by substituting each component with 1 at% Ag

物理学报.2013, 62(1): 016101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.016101>

掺 Bi 离子锗铌酸盐红外发光玻璃的研究

Bi-doped germanium niobate glasses with near-infrared broad-band emission

物理学报.2012, 61(8): 086102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.086102>

超稳定玻璃

于海滨[†] 杨群

(华中科技大学, 武汉国家脉冲强磁场中心, 武汉 430074)

(2017年5月4日收到; 2017年6月3日收到修改稿)

非晶态物质处于热力学非平衡状态, 稳定性是非晶态材料应用的重要瓶颈, 也是理论研究的关键问题. 最近人们开发出相当于普通金属玻璃退火上百万年的“超稳定玻璃”, 为研究非晶态材料的稳定性和非晶态物质的本质提供了新契机. 本文简要介绍超稳定玻璃的特点、形成机理以及其对非晶态物理学基本问题提供的新见解和新思路.

关键词: 超稳定玻璃, 理想玻璃, 金属玻璃, 琥珀**PACS:** 61.43.Fs**DOI:** 10.7498/aps.66.176108

1 引言

非晶体是一类不具有平移对称性的固态物质, 它们在结构上很大程度地保留了液体的特征^[1]. 目前, 固体物理学还不能将非晶态固体纳入统一的理论框架. 在物理上理解非晶态物质, 可突破传统固体物理主要研究晶体的局限. 在应用上, 许多重要的材料都是非晶态的, 如玻璃、高聚物、非晶态磁性材料、非晶态半导体、非晶态药物等. 另外, 非晶态体系对于理解许多复杂体系有重要作用, 如宇宙星云、生物群也表现出非晶态体系的动力学行为. 宇宙中存在的绝大多数水也都是非晶态的, 非晶态物质也是食品保鲜、器官保存的关键, 也被认为是未来人类“冬眠”技术的核心技术^[2].

长期以来, 非晶态物理的一个基本问题是: 对于一个给定的无序体系, 是否存在唯一的能量最低状态? 即是否存在“理想玻璃”? 理想玻璃的概念对非晶态物理有重要的意义. 例如, 若存在理想玻璃, 就可以参考固体物理的研究范式^[3], 用“基态+元激发”, 或者材料科学范式“理想结构+缺陷”来构筑非晶态物理的大厦. 然而, 虽然经过几十年的研究, 理想玻璃问题一直没有满意的答案. 一个重要

原因是非晶体系的能量与制备方法和历史过程密切相关. 对于这一点, 可以从图 1 上得到简单说明.

液体从高温冷却会有两种不同的命运: 结晶或者过冷. 结晶属于热力学一级相变, 得到的晶体材料(只考虑单晶, 不考虑缺陷存在, 这在实验上完全可能)在特定条件下(温度、压强等), 具有唯一的能量, 是热力学稳定状态. 对于过冷液体, 随着温度降低, 过冷不可能一直维持, 如果避免结晶, 就会形成结构无序的固体, 即玻璃. 由过冷液体到玻璃态的过渡过程称为玻璃转变(glass transition), 相应的温度称为玻璃转变温度(glass transition temperature) T_g , 玻璃转变本身是一个动力学过程, 不是相变.

玻璃转变的一个显著特征是与冷却速率密切相关: 冷却速率越慢, 形成玻璃体系的能量越低. 但因慢速冷却, 液体会形核结晶, 实验上很难做到用缓慢的冷却速率来降低玻璃体系的能量. 另一方面, 在 T_g 以下对玻璃态物质进行等温退火, 也能降低体系的能量, 使系统趋向平衡状态(图 1 曲线 2—3 之间的箭头所表示). 然而, 低温下原子活动能力弱, 需要极长时间才能明显降低体系能量. 例如, 对于典型分子玻璃甲苯, 在 $0.8T_g$ 处退火, 估算需要几百万年以上才能达到热力学平衡态. 显然, 通过

[†] 通信作者. E-mail: haibinyu@hust.edu.cn

上述两个途径(即慢速冷却和等温退火)来降低非晶态体系能量,寻找“理想玻璃”是不容易实现的。

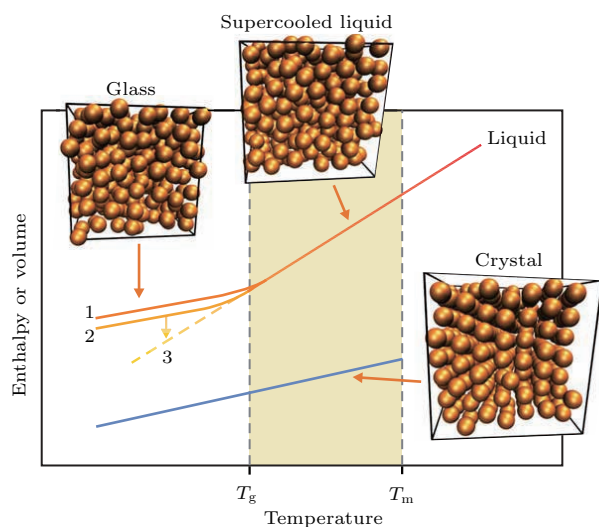


图1 液体冷却的两种可能结果:一级相变(结晶)或者过冷并逐渐冻结形成玻璃态物质.曲线1,2对应两种不同冷却速率,曲线3是平衡液体的外推线,即相应温度下玻璃体系可能达到的能量最低状态^[4]

Fig. 1. Two possible results of liquid cooling: primary phase transition (crystallization) or supercooling and gradual freezing to form a glassy substance. Curves 1 and 2 correspond to two different cooling rates, curve 3 is the extrapolated line of equilibrium liquid, that is, the lowest energy state that the glass system may reach at the corresponding temperature^[4].

2007年,美国威斯康星-麦迪逊大学Ediger教授课题组^[5]在《Science》上发表论文,他们采用物理蒸镀的方法制备了一种有机物小分子玻璃.这种玻璃比普通玻璃密度高2%—4%,弹性模量高30%,玻璃转变温度提高了15 K左右,焓降低了20 J/g左右.如果采用普通玻璃退火,估算需要1000—1000000年才能得到类似的材料!实验上,制备一个典型的这样的样品,只需要1 h左右.这种材料因此被称为“超稳定玻璃”,引起了非晶态材料和物理领域的广泛兴趣.

2012年,普林斯顿大学Priestley教授课题组^[6]采用激光沉积方法制备了超稳定高分子玻璃;2013年,德国哥廷根大学Samwer教授课题组^[7]与日本东北大学Chen教授课题组^[8]几乎同时报道了用磁控溅射方法实现超稳定金属玻璃;2017年,Ediger教授课题组^[9]又成功制备了有机物半导体超稳定玻璃和液晶态超稳定玻璃.

超稳定玻璃的出现为“理想玻璃”问题的研究带来新的契机.因此,也是目前非晶态物理、非晶态

材料等领域研究和关注的热点.超稳定玻璃带来了在许多传统非晶态材料无法观察到的独特物理现象,相应地也出现了新的概念、方法和理论.另一方面,超稳定玻璃因其独特的稳定性,也在防护涂层、非晶态药物、有机物电子器件等方面有着令人兴奋的潜在应用.

本文综述超稳定玻璃研究方面主要进展,侧重于对非晶态本质的理解.

2 超稳定玻璃的基本特点

如前所述,Ediger教授课题组^[5]首次制备相当于普通玻璃退火上百万年的超稳定玻璃材料.超稳定玻璃制备的关键技术是采用物理蒸发沉积(physical vapor deposition, PVD)方法,并保证合适的衬底温度和沉积速率,如图2(a)所示.对于不同材料“合适的衬底温度和蒸发速率”可能是不一样的;根据对目前大量数据的总结,最佳衬底温度为 $0.85T_g$,最佳溅射速率慢于10 nm/s.第3部分将详细讨论这些问题.

实际上PVD是制备非晶物质的常用手段,早在1970年左右人们就开始使用,但常规想法是为了防止结晶而尽量降低衬底温度,几十年来一直没有考察过高温衬底的作用.直到2007年,Ediger课题组偶然发现衬底温度的作用,并进行了详细研究.这个过程足见突破定势思维是多么不容易.

形成超稳定玻璃的物理机理:由于在沉积过程中衬底温度较高,表面原子具有较高的活动能力,能够在一定范围调整构型使得分子排列更为致密、体系能量降低.此问题将在第4部分详细讨论.

考察超稳定玻璃的若干基本特征,这些特征都是超稳定玻璃独特微观结构的反映.

1) 玻璃转变温度提高

如图2(b)所示^[5],DSC测量得到的TNB超稳定玻璃的玻璃转变温度 $T_g = 363$ K比普通TNB玻璃 $T_g = 347$ K提高了16 K.对于超稳定玻璃, T_g 都是通过DSC升温测试的.玻璃转变温度越高,说明体系需要更多的能量来激活分子运动,即体系的动力学稳定性越高.在图2(b)的实验中,沉积速率为5 nm/s;Ediger研究组的实验表明,如果将沉积速率降低至0.2 nm/s, T_g 可以提高30 K.表1列出了一些典型超稳定玻璃的 T_g 的数据,与同成分普通玻璃相比都有不同程度提高,其中超稳定高分子玻

玻璃聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 提高最明显.

2) 密度增加

密度增加是超稳定玻璃分子排列致密的一个直接的宏观反映. 目前研究结果表明, 超稳定玻璃

比普通玻璃密度提高1%—2%左右. 由于超稳定玻璃都是蒸发沉积得到的薄膜材料, 一般为几十到几百纳米或者几个微米, 它们的密度很难直接测量 (如阿基米德排水法). Dalal 等^[10]应用光学方法测

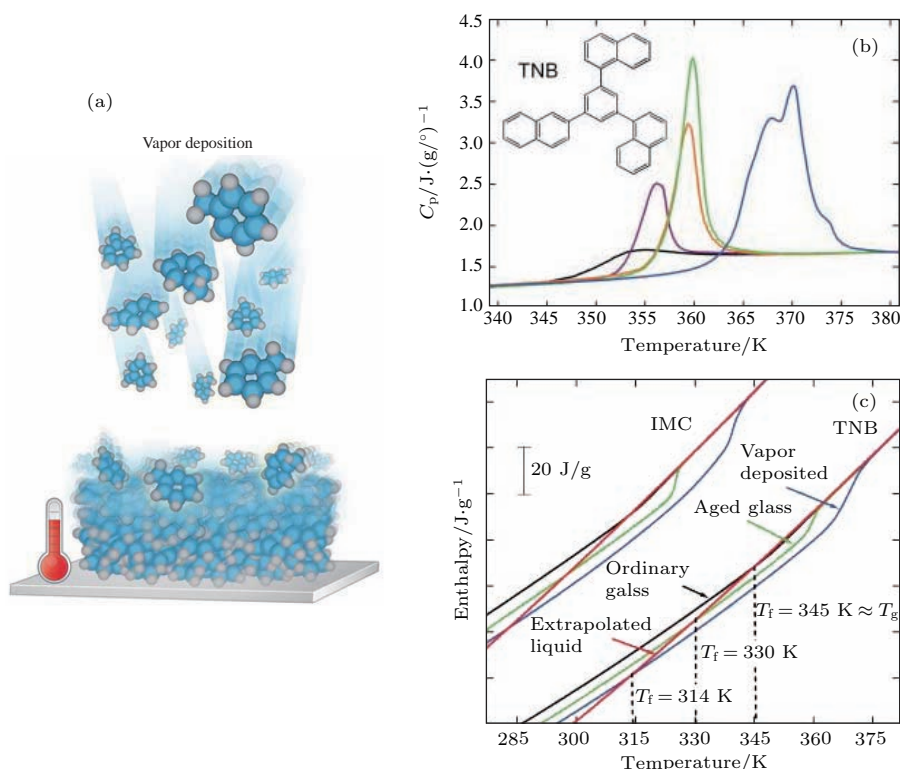


图2 超稳定分子玻璃 (a) 物理蒸发沉积方法制备超稳定玻璃材料示意图^[4]; (b) 一种典型的超稳定金属玻璃 1, 3-bis-(1-naphthyl)-5-(2-naphthyl) benzene (TNB) 的 DSC 曲线^[5], 其中黑色曲线为普通玻璃, 蓝色为 PVD 制备的超稳定玻璃, 其他曲线对应普通玻璃在不同温度下长时间退火; (c) 从 (b) 图积分得到的焓曲线, 除 TNB 外, 还包括吲哚美辛 indomethacin (IMC) 的数据

Fig. 2. Ultrastable molecular glass: (a) A schematic diagram of the preparation of ultrastable glass material by PVD^[4]; (b) the DSC curve of a typical ultrastable metallic glass 1, 3-bis-(1-naphthyl)-5-(2-naphthyl) benzene (TNB)^[5], the black curve corresponds to the ordinary glass, the blue curve corresponds to the ultrastable glass prepared by PVD, the other curve corresponds to ordinary glass at different temperatures for a long time annealing; (c) the enthalpy curve obtained from the (b) plot integral, in addition to TNB, also includes indomethacin (IMC) data.

表1 一些超稳定玻璃数据^[7], 其中 q 表示沉积速率, T_g 玻璃转变温度, δT_g 为超稳定玻璃 T_g 的提高幅度, m 为脆度系数
Table 1. Typical ultrastable glass forming materials and their conventional (quenched) glass transition temperature T_g , the enhancement of T_g for ultrastable glass with respect to conventional ones, δT_g , at deposition rates q , and fragility index, m ^[7].

Material	$q/nm \cdot s^{-1}$	T_g/K	$\delta T_g/K$	$\delta T_g/T_g$	m
Zr ₆₅ Cu _{27.5} Al _{7.5} (MG, this work)	1.40	676	11	0.016	38
Toluene	0.10	117	7	0.060	105
Ethylbenzene	2.00	116	5	0.043	98
$\alpha\beta$ -trisnaphthylbenzene (TNB)	0.20	345	30	0.087	86
TNB	5.00	345	16	0.046	86
IMC	0.10—5.00	315	24	0.076	83
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	0.25	359	40	0.111	145

定 TNB 超稳定玻璃薄膜在不同温度下厚度的变化, 并与普通玻璃对比, 如图 3 所示. 因为样品质量固定、薄膜面积不变, 厚度与密度反比例变化, 可以看出超稳定 TNB 玻璃比冷却下来的普通玻璃密度提高了 1.3% 左右.

3) 弹性和强度提高

超稳定玻璃材料与相同成分和普通玻璃相比, 具有更高的弹性模量和强度. 图 4 (a) 和图 4 (b) 为 Fakhraai 等 [11] 利用具有温度梯度的底板上实现不同衬底温度的 IMC 超稳定玻璃, 并用布里渊区散射技术进行了原位声速测量. 可以看到, 纵向波速 c_l 由普通玻璃的 2400 m/s 增加到超稳定玻璃的 2500 m/s. 因为模量 M 正比与密度和声速平方, 可知超稳定 IMC 玻璃的弹性模量也会相应提高. 他们的具体计算显示, 普通玻璃的体弹模量为 7.6 GPa, 而超稳定玻璃为 8.7 GPa 左右, 增加了 14.4% 左右.

Yu 等 [7] 利用超声原子力显微镜技术发现超稳定金属玻璃的共振频率 (正比于模量) 与普通金属

玻璃相比明显增加, 如图 4 (c), 计算表明增加了 8% 左右. 对另一成分的超稳定金属玻璃, Aji 等 [3] 测

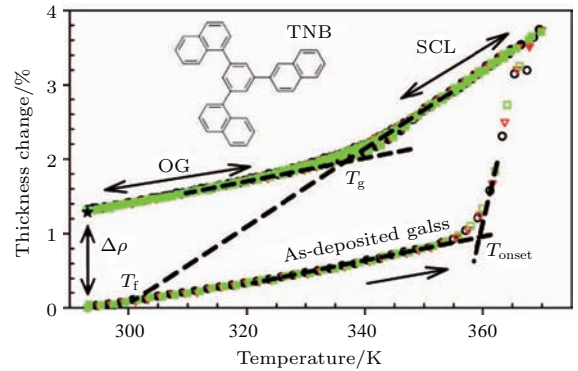


图 3 超稳定 TNB 玻璃的密度 [10]. 光学方法测量温度循环过程中厚度变化, 其中普通玻璃 (ordinary glass, OG) 是超稳定玻璃加热到玻璃转变温度以上, 转变成液态, 再用 1 K/min 速率降温制备

Fig. 3. The density of ultrastable glass TNB [10]. Optical method is used to measure the thickness change during the temperature cycle. The ordinary glass (OG) is made of ultrastable glass which is heated to above glass transition temperature to liquid state and then cooled at 1 K/min.

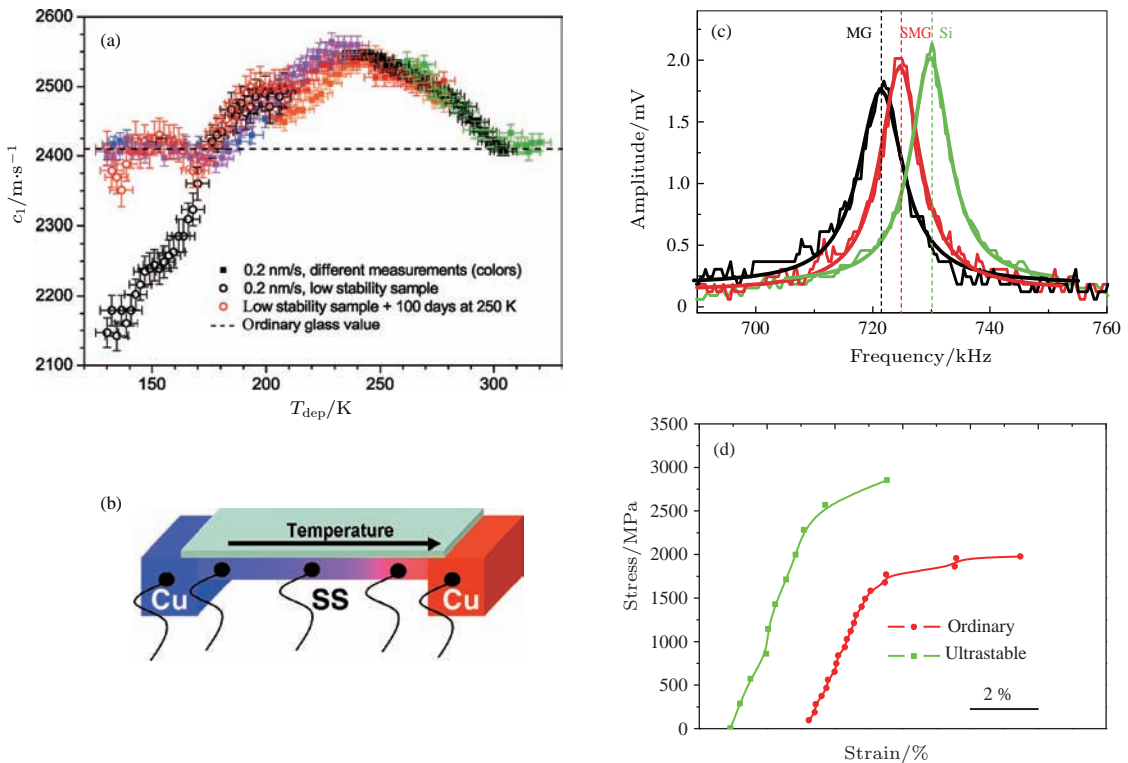


图 4 超稳定玻璃的模量和强度 (a) IMC 超稳定玻璃的纵波声速 [11]; (b) 测量方法示意图 [11]; (c) 采用原子力声显微成像方法测量的 Zr 基超稳定金属的共振频率, 其中 Si 为对比材料 [2]; (d) 应用纳米柱压缩测量的 Zr 基超稳定金属玻璃的应力-应变曲线 [8]

Fig. 4. Modulus and strength of ultrastable glass: (a) The longitudinal velocity of the ultrastable glass IMC [11]; (b) measurement method diagram [11]; (c) the resonance frequency of Zr-based ultrastable metals measured by atom force acoustic microscopy method, where Si is the comparative material [2]; (d) the stress-strain curves of Zr-based ultrastable metallic glass measured by nanocolumnar compression [8].

量了压缩实验的应力-应变曲线, 如图 4(d) 所示, 强度由普通玻璃的 1700 MPa 左右提高到 2300 MPa 左右, 提高了约 35%.

3 超稳定玻璃的形成能力

在开发一个新材料之前, 首先要考虑的问题是, 这个材料能否实现以及如何实现. 对于超稳

定玻璃的研究, 类似问题具体化为: 1) 什么样的材料可能形成超稳定玻璃? 是否所有材料都能形成超稳定玻璃? 2) 如果能形成超稳定玻璃, 需要什么样的制备条件?

3.1 超稳定玻璃材料形成体系

对问题 1) 比较明确的回答是: 目前的研究表明, 含有较强氢键相互作用的物质很难形成超稳定

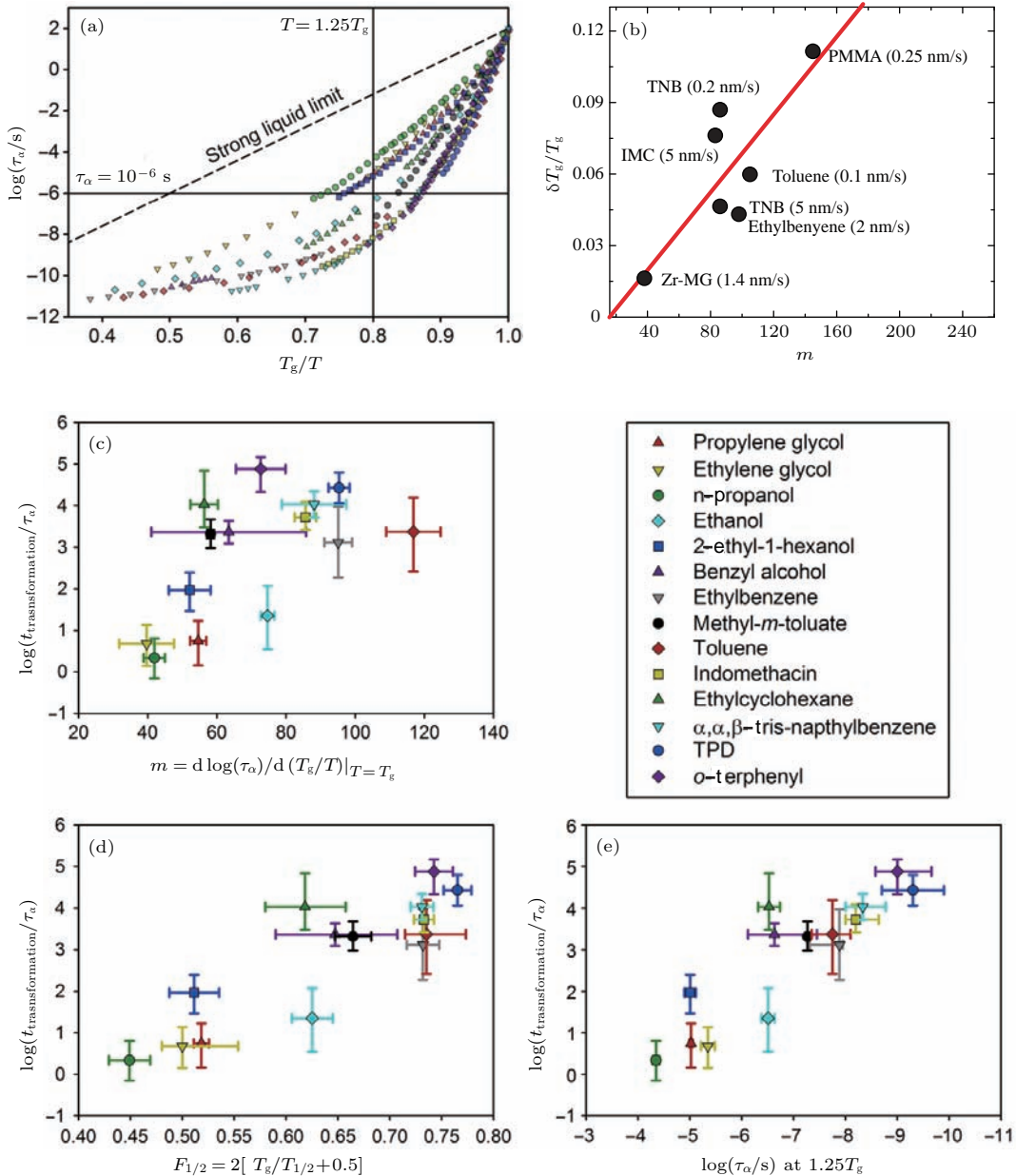


图 5 超稳定玻璃的形成能力与脆度系数的关系 [7,12] (a) 由弛豫时间定义脆度系数; (b) 超稳定玻璃 T_g 提高程度与脆度系数的关系; (c)–(e) 超稳定玻璃到过冷液体转换时间与 3 种不同脆度系数定义方式之间的关系

Fig. 5. The glass-forming ability is associated with the brittleness coefficient of ultrastable glass [7,12]; (a) Define the brittleness coefficient from the relaxation time; (b) the relationship between the degree of increase of T_g and the brittleness coefficient of ultrastable glass; (c)–(e) the relationship between the transition time of ultrastable glass to supercooled liquid and the definition of three different brittleness coefficients.

玻璃。这些物质包括水和大多数醇^[12]。Capponi等^[13]在蒸发沉积制备的多醇中观察到非常明显的键序增加,似乎也具备超稳定玻璃的某些微观特点,虽然宏观上没有超稳定玻璃的主要特征。目前人们已制备出多种有机物小分子^[14]、一种高分子^[6]、多种金属材料^[7,15-18]的超稳定玻璃,可以预见,不久还会有更多不同材料的超稳定玻璃出现。

研究表明,超稳定玻璃的形成能力与体系的脆度系数(fragility)相关。2013年,德国哥廷根大学Samwer教授研究组^[7]与日本的Ishii和Nakayama^[14]几乎同时报道了这个现象。此后,Ediger教授课题组对此做了深入的研究。最近,Tylinski等^[12]在更多的超稳定玻璃体系中发现,如果恰当地修改脆度系数定义^[12],这个关联会更显著,如图5所示。

3.2 超稳定玻璃的形成条件

除了材料的化学成分之外,溅射速率和衬底温度是制备超稳定玻璃的两个关键的物理因素。在特定的衬底温度下,沉积速率越慢形成玻璃材料的稳定性越强。但当沉积速率低于某个临界值后,再降低速率也不会明显改变超稳定玻璃的性质;这个临界速率与温度有关。对于一般的小分子体系,采用衬底温度为 $0.85T_g$,这个临界沉积速率在0.1 nm/s左右。图6给出了乙基环己烷超稳定玻璃的临界沉

积速率数据^[19]。

衬底温度对蒸发沉积超稳定玻璃材料具有显著的影响。图7显示了几种典型的分子超稳定玻璃材料^[20]。一般地,可以在 $0.6T_g-1.0T_g$ 之间形成稳定性高的玻璃,在 $0.85T_g$ 左右效果最佳。一个有趣的现象是超稳定玻璃形成的温度区间与 α 和 β 弛豫特征密切相关。如果定义玻璃转变的动力学,即弛豫时间达到1000 s,也定义对应的 β 弛豫转变(或者称为次级玻璃转变),就可以发现超稳定玻璃形成的温度范围在玻璃转变和次级玻璃转变之间。这一点已经通过 β 弛豫与表面原子扩散之间关系给予了定量解释^[21]。

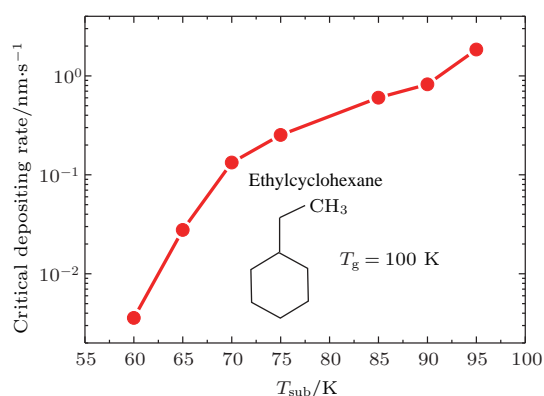


图6 乙基环己烷超稳定玻璃在不同衬底温度下的临界沉积速率^[19]

Fig. 6. Critical deposition rate of ethylcyclohexane ultrastable glass at different substrate temperatures^[19].

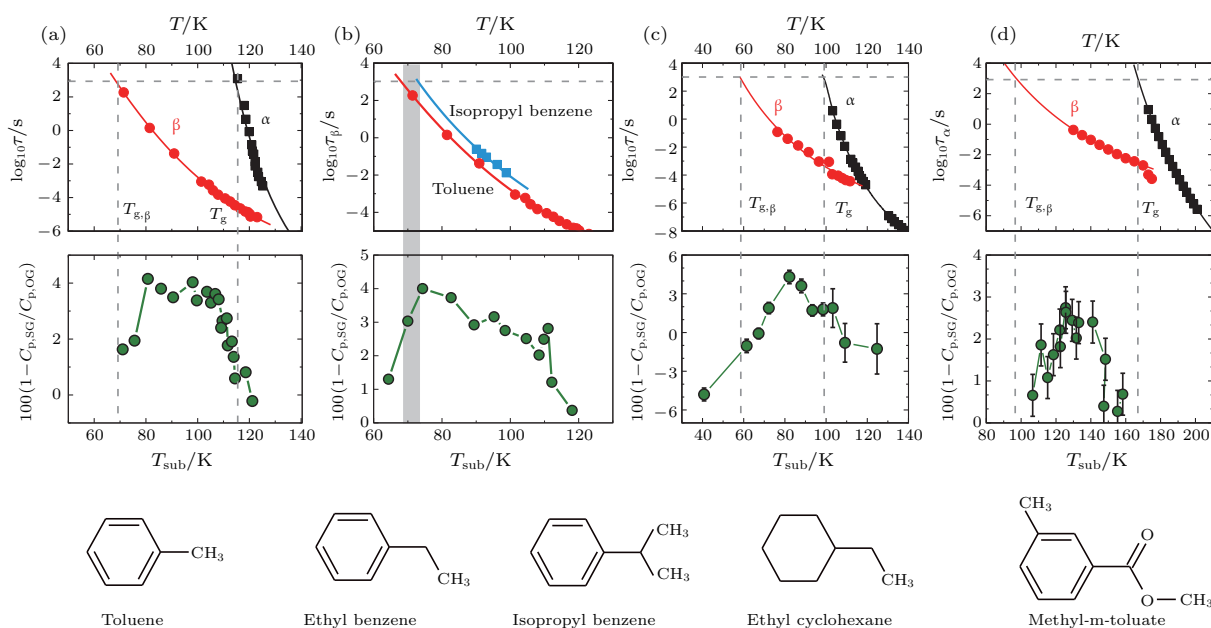


图7 衬底温度对典型的分子超稳定玻璃稳定性的影响以及与弛豫时间的关系^[20]

Fig. 7. Effect of the substrate temperature on the stability of a typical molecule ultrastable glass and the relationship between the substrate temperature and relaxation^[20].

4 超稳定玻璃的形成机理

超稳定形成机理目前最为合理的解释,是由于非晶态物质表面分子活动能力比整体的要大很多^[22],这样沉积到表面的分子能够在一定范围调整构型,使得分子排列更为致密、体系能量降低.表面原子活动能力大,这个现象已经被多个实验所观察到;但将此现象与超稳定玻璃形成机理联系起来,到目前为止只有间接证据.

图8(a)是玻璃态材料表面动力学特征示意图,越靠近表面分子,活动能力越强,这显然是由于表面原子周围环境与块体不同.实际上,表面科学是凝聚态物理学的一个重要方向.图8(b)显示了Paeng和Ediger^[23]测量的聚苯乙烯 polystyrene 表面影响的深度.可以看到温度越高,表面影响越显著.达到块体材料的玻璃转变时,表面影响层达到

约7 nm,超过高分子链回转半径的特征长度.

对于小分子材料也存在同样的表面效应.图8(c)显示了几种小分子玻璃表面扩散速率与块体扩散速率的差异^[24].在玻璃转变温度附近,IMC表面扩散速率比块体高出6个数量级左右,OTP则高出8个数量级.对于金属玻璃,Cao等^[25]研究表明,表面扩散至少比块体快5个数量级.

然而对于氢键作用显著的多醇分子,表面扩散速率与块体扩散速率差别不大.这一个特征也与多醇分子不能形成超稳定玻璃的情况符合,这个现象是对超稳定玻璃形成机理的一个重要支持(虽然是间接的).不难理解,由于氢键的相互作用,分子形成网络状结构,即使表面分子也会受到其他分子的强烈限制作用,使其不能有较显著的活动能力.可以推测,这种机理对共价键材料(如氧化物玻璃)也应该适用.

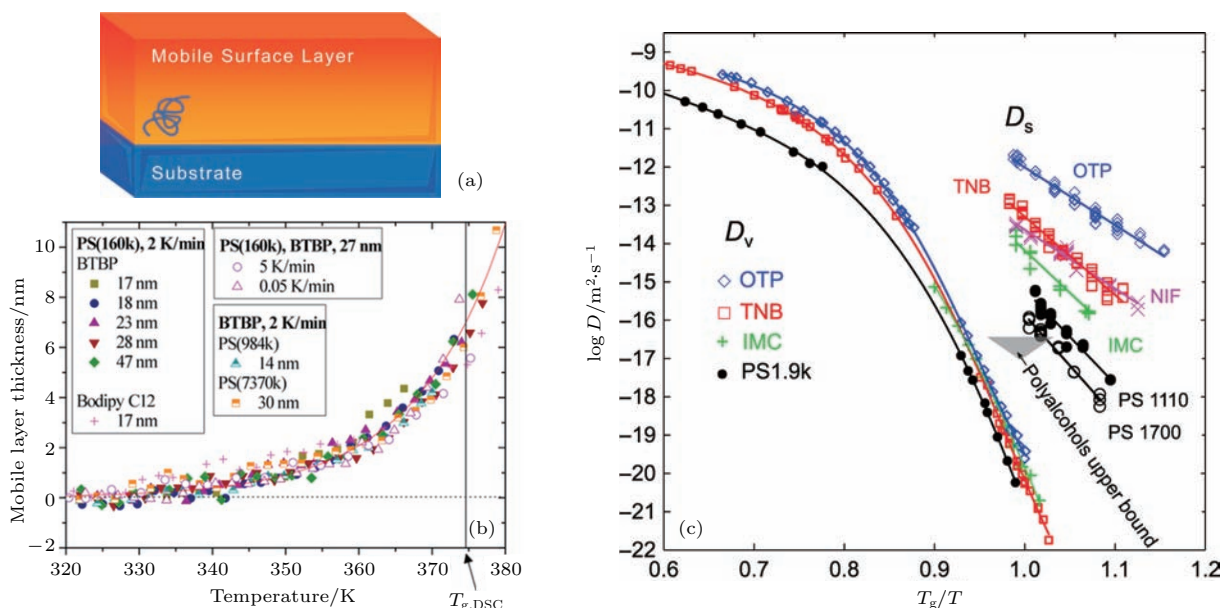


图8 表面分子的快速动力学 (a) 示意图^[22]; (b) 表面原子快速运动层厚度随着温度的变化^[23]; (c) 块体扩散系数随温度的变化^[24]

Fig. 8. Fast kinetics of surface molecules: (a) Schematic diagram^[22]; (b) thickness of surface atoms rapid moving layer vs. temperature^[23]; (c) bulk diffusion coefficient vs. temperature^[24].

5 超稳定玻璃的弛豫动力学

超稳定玻璃具有普通玻璃无法比拟的稳定性,那么它在多大程度上接近理想玻璃呢?弛豫动力学是研究理想玻璃问题的重要手段.弛豫是表征系统受扰动或者激发后向平衡态过渡的过程.如果认为超稳定状态代表(或者趋向)理想玻璃或者非晶态

的“基态”,那么超稳定玻璃的弛豫过程就类似于非晶态的“元激发”.

将玻璃态物质在 T_g 温度之上恒温退火,会发生玻璃态向平衡态液体转变.研究发现超稳定玻璃的这种转变速率比普通玻璃慢很多.对于普通玻璃这种转变需要的时间与液体的主弛豫(称为 α 弛豫)时间在一个数量级上,然而,对于多种稳定玻璃,其转变时间是 α 弛豫时间的1000倍以上,如图9(a)

所示. 另外, 这种转变的机理与普通玻璃转变也有明显区别. 普通玻璃转变是材料整体以均匀方式进行的, 而超稳定玻璃转变却是从表面处开始, 以形核长大的方式逐渐向内部扩展, 如图 9 (b) 所示, 这

种行为非常类似晶态固体的熔化 [26]. 与之相关, 许多物理量, 如介电极化率、动态模量、比热等, 都是以突变形式达到平衡态液体的数值, 这些行为也和晶体熔化类似.

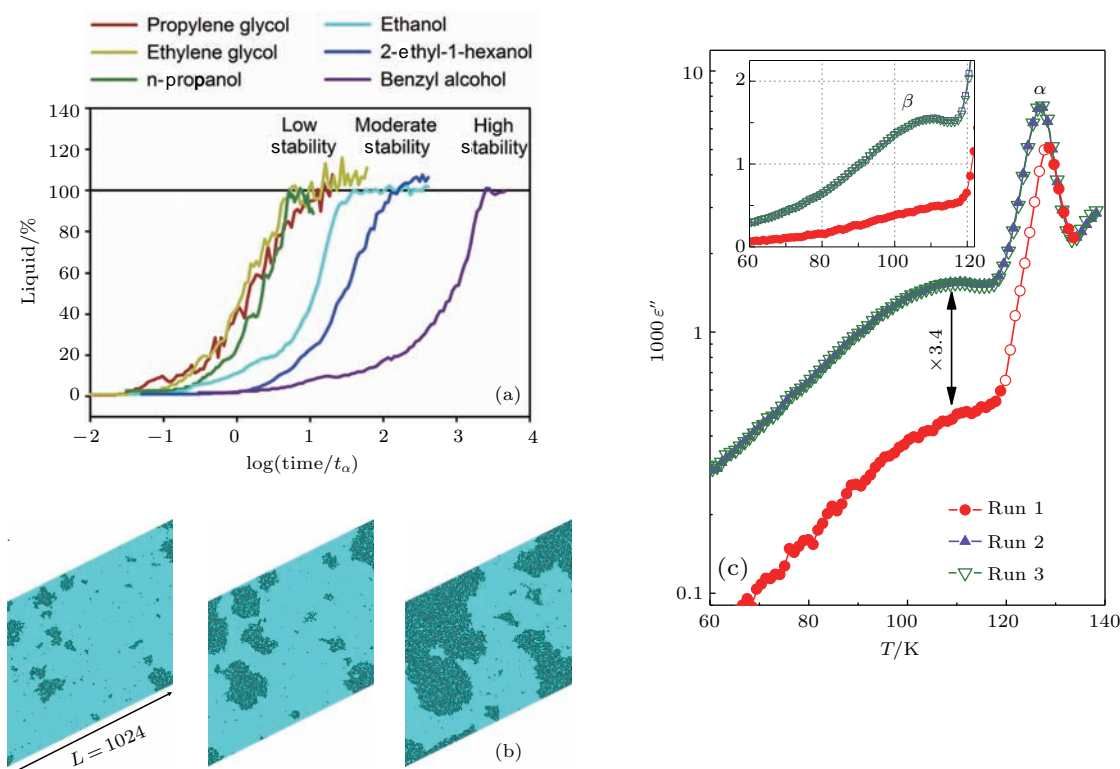


图 9 超稳定玻璃向液体转变 (a) 几种典型超稳定玻璃在 T_g 以上退火 [12], 液体量随着退火时间变化; (b) 计算机模拟获得的超稳定玻璃向过冷液体转变的图像 [26]; (c) 超稳定玻璃和普通玻璃介电弛豫谱 [27]
 Fig. 9. Ultrastable glass into liquid: (a) Several typical ultrastable glass annealed above T_g [12], the amount of liquid vs. the annealing time; (b) computer simulation of the ultra-stable glass converting the supercooled liquid [26]; (c) dielectric relaxation spectrum of ultrastable glass and ordinary glass [27].

在玻璃态物质中也通常存在一些次级弛豫, 它们发生在 T_g 以下, 其中最重要的是一种称为 β 弛豫的次级弛豫过程 [21,28], β 弛豫对深入理解金属玻璃力学性能 [29]、变形机理 [30]、扩散 [31]、稳定性、老化与结晶等许多基本问题均具有重要作用. 在很大程度上 β 弛豫已经和非晶态物质的缺陷 (类似位错等对于晶体) 相联系起来. 最近的研究结果表明, 在超稳定玻璃中 β 的强度 (峰高) 弛豫会被明显抑制, 如图 9 (c) 所示 [27]. 如果用退火方式实现类似的 β 弛豫行为, 据估算需要 3500 年以上. 在非晶态药物研究中, 人们认为 β 弛豫的存在会导致非晶药物的结晶化和失效, 利用超稳定玻璃技术抑制 β 弛豫对提高非晶态药物的稳定性具有现实意义. 因此, β 弛豫被显著抑制也是超稳定玻璃趋向于理想玻璃的一个证据.

6 琥珀: 自然界中的超稳定玻璃

琥珀, 又称为“松脂化石”, 是距今百万至千万年前的松柏科植物的树脂滴落, 长期掩埋在地下, 在压力和热力的作用下石化形成的玻璃态物质. 琥珀内部有时可见古老动植物、昆虫、甚至恐龙等. 琥珀在地质、古生物科学等领域具有重要价值. 一般地, 琥珀的玻璃转变温度在 100—200 °C 之间, 所以环境温度为琥珀提供了天然的老化条件; 百万年的老化时间使得琥珀成为自然界中的超稳定玻璃.

2014 年, McKenna 研究组 [32] 和 Ramos 研究组 [33] 首先意识到琥珀对非晶态物理的研究价值, 分别对几种琥珀的玻璃态行为做了测量. McKenna 等 [32] 研究的一种多米尼加琥珀的密度比加热到 T_g 以上再冷却所制备的普通玻璃的密度

高2.4%，虚拟温度 T_f 比 T_g 低46 K左右，这些特征与超稳定玻璃类似，如图10所示。更重要的是，他们的应力弛豫测量也表明高温的动力学行为(弛豫时间)并不能持续到低温，在 T_g 附近动力学行为发生了明显的变化，这似乎表明玻璃转变可能与某种相变相联系。

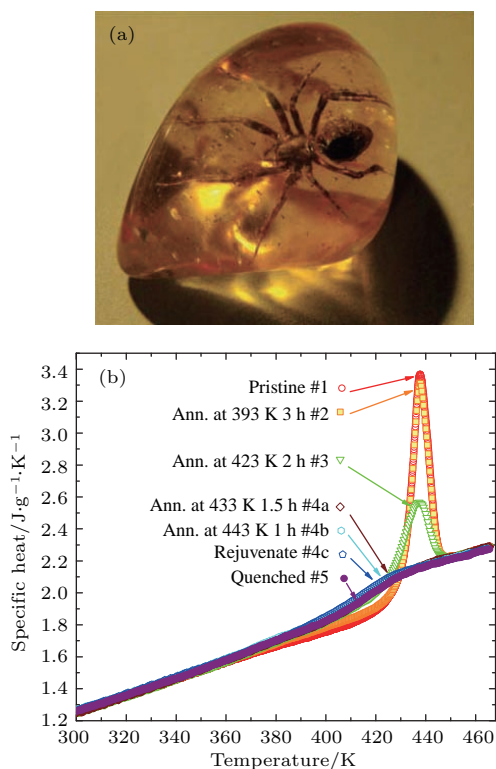


图10 琥珀作为超稳定玻璃 (a)琥珀^[4]; (b)类似超稳定玻璃的比热曲线^[33]

Fig. 10. Amber as ultrastable glass: (a) Amber^[4]; (b) specific heat curves of similar ultrastable glass^[33].

Ramos等^[33]对琥珀的低温比热做了测量，发现天然琥珀与其加热到 T_g 以上再冷却所制备的普通玻璃具有几乎相同的低温比热。这说明在声子频率范围的非晶态“元激发”与老化状态无关。然而，他们后续的工作又表明^[34]，对于沉积方法制备的超稳定IMC玻璃，低温比热与普通玻璃又存在明显区别。对于后者，他们认为可能与IMC超稳定玻璃的特殊片层状结构有关。超稳定玻璃低温比热行为还需要进一步研究。

采用天然琥珀来研究非晶态物理是一个有趣新颖的课题，目前此类研究还较少。与PVD制备的超稳定玻璃相比，天然琥珀样品较大，合适的测量手段较多。需要注意的是，由于某些琥珀自然老化

中发生复杂变化，并可能存在化学成分的变化；某些琥珀在加热过程中会分解。

7 获得超稳定玻璃的其他途径

如前所述，PVD方法制备超稳定玻璃和天然琥珀都在样品方面存在局限性。PVD技术目前局限于制备薄膜材料；琥珀的热历史、成分等不可控，又不能在实验室合成。那么，能否在相对较短的时间内形成大块的超稳定玻璃呢？

根据目前文献报道，大致可以总结出如下方案。1) 长时间退火：对普通玻璃进行长时间退火是趋近超稳定的一个直接途径，但任何实验都不可能真正做到几百年，所以长时间退火只能在一定程度上对比和研究非晶态的稳定性；Cangialosi等^[35]曾对聚苯乙烯非晶态薄膜做了长达322天的退火实验，有趣的是，他们发现样品并不是单调老化的；对于金属玻璃，Wang等^[36]对退火的影响也做过详细研究。2) 外场退火：Ichitsubo等^[37]对金属玻璃样品在退火的同时引入了频率为MHz量级的超声，发现能够明显增加退火的效率，甚至引起微区结晶化，他们将这种现象和微观结构的不均匀性和 β 弛豫相联系起来。3) 高压处理：最近Xue等^[38]报道了利用高压制备大块超稳定金属玻璃的新方案，他们将金属玻璃在高压下保存一段时间然后卸掉压强，发现玻璃转变温度明显提高，密度也显著增加，与超稳定金属玻璃类似。

8 总结与展望

超稳定玻璃具备普通制备方法无法得到的低能量状态，代表了非晶态材料和物理近年来研究的重要进展。目前在超稳定玻璃制备、物理性能、形成机理方面的研究取得了重要进展，但主要材料体系还集中在相对简单或容易制备的小分子玻璃，对于复杂的玻璃体系的研究刚刚开始，可以预测未来几年超稳定玻璃将在非晶态药物、非晶态半导体、液晶等功能应用方面取得进展和突破。例如，Liu等^[17]指出超稳定金属玻璃可能应用于柔性电子器件(图11)。

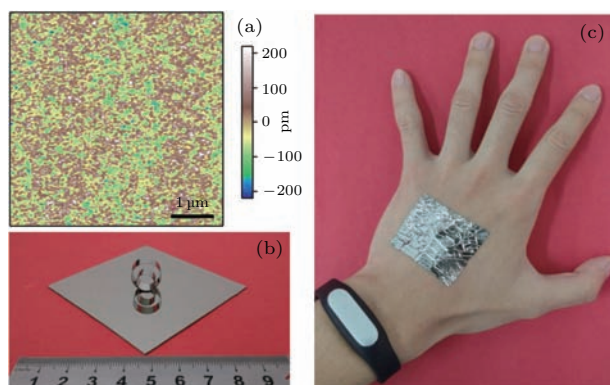


图 11 超稳定金属玻璃及其可穿戴特征 [17]

Fig. 11. Ultrastable metallic glass and its wearable features [17].

参考文献

- [1] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **5** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **5** 177]
- [2] Angell C A 1995 *Science* **267** 1924
- [3] Feng D, Jin G J 2010 *Condensed Matter Physics* (Vol. 1) (Beijing: Higher Education Press) (in Chinese) pp3–25 [冯端, 金国钧 2010 凝聚态物理学 (上卷) (北京: 高等教育出版社) 第3—25页]
- [4] Berthier L, Ediger M D 2016 *Phys. Today* **69** 40
- [5] Swallen S F, Kearns K L, Mapes M K, Kim Y S, McMahon R J, Ediger M D, Wu T, Yu L, Satija S 2007 *Science* **315** 353
- [6] Guo Y L, Morozov A, Schneider D, Chung J W, Zhang C, Waldmann M, Yao N, Fytas G B, Arnold C D, Priestley R 2012 *Nat. Mater.* **11** 337
- [7] Yu H B, Luo Y, Samwer K 2013 *Adv. Mater.* **25** 5904
- [8] Aji D P B, Hirata A, Zhu F, Pan L, Reddy K M, Song S, *et al.* 2013 ArXiv: 13061575 2013
- [9] Gujral A, Gómez J, Jiang J, Huang C, O'Hara K A, Toney M F, Chabinye M L, Yu L, Ediger M D 2017 *Chem. Mater.* **29** 849
- [10] Dalal S S, Sepúlveda A, Pribil G K, Fakhraai Z, Ediger M D 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 204501
- [11] Fakhraai Z, Still T, Fytas G, Ediger M D 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 423
- [12] Tylinski M, Chua Y Z, Beasley M S, Schick C, Ediger M D 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 174506
- [13] Capponi S, Napolitano S, Wübberhorst M 2012 *Nat. Commun.* **3** 1233
- [14] Ishii K, Nakayama H 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 12073
- [15] Wang J Q, Chen N, Liu P, Wang Z, Louzguine-Luzgin D V, Chen M W, Perepezko J H 2014 *Acta Mater.* **79** 30
- [16] Liu S Y, Cao Q P, Wang X D, Zhang D X, Su Q M, Du G H, Jiang J Z 2016 *Thin Solid Films* **616** 608
- [17] Liu M, Cao C R, Lu Y M, Wang W H, Bai H Y 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 031901
- [18] Chen N, Frank R, Asao N, Louzguine-Luzgin D V, Sharma P, Wang J Q, Xie G Q, Ishikawa Y, Hatakeyama N, Lin Y C, Esashi M, Yamamoto Y, Inoue A 2011 *Acta Mater.* **59** 6433
- [19] Chua Y Z, Ahrenberg M, Tylinski M, Ediger M D, Schick C 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 054506
- [20] Ngai K L, Wang L M, Yu H B 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 2739
- [21] Yu H B, Wang W H, Bai H Y, Samwer K 2014 *National Sci. Rev.* **1** 429
- [22] Ediger M D, Forrest J A 2014 *Macromolecules* **47** 471
- [23] Paeng K, Ediger M D 2011 *Macromolecules* **44** 7034
- [24] Chen Y, Zhang W, Yu L 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 8007
- [25] Cao C R, Lu Y M, Bai H Y, Wang W H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 141606
- [26] Jack R L, Berthier L 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 353
- [27] Yu H B, Tylinski M, Guiseppi-Elie A, Ediger M D, Richert R 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 185501
- [28] Yu H B, Wang W H, Samwer K 2013 *Mater. Today* **16** 183
- [29] Yu H B, Shen X, Wang Z, Gu L, Wang W H, Bai H Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 015504
- [30] Yu H B, Wang W H, Bai H Y, Wu Y, Chen M W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 220201
- [31] Yu H B, Samwer K, Wu Y, Wang W H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 095508
- [32] Zhao J, Simon S L, McKenna G B 2013 *Nat. Commun.* **4** 1783
- [33] Pérez-Castañeda T, Jiménez-Riobóo R J, Ramos M A 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 165901
- [34] Perez-Castaneda T, Rodriguez-Tinoco C, Rodriguez-Viejo J, Ramos M A 2014 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **111** 11275
- [35] Cangialosi D, Boucher V M, Alegria A, Colmenero J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 095701
- [36] Wang J Q, Shen Y, Perepezko J H, Ediger M D 2016 *Acta Mater.* **104** 25
- [37] Ichitsubo T, Matsubara E, Yamamoto T, Chen H S, Nishiyama N, Saida J, Anazawa K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 245501
- [38] Xue R J, Zhao L Z, Shi C L, Ma T, Xi X K, Gao M, Zhu P W, Wen P, Yu X H, Jin C Q, Pan M X, Wang W H, Bai H Y 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 221904

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Ultrastable glasses

Yu Hai-Bin[†] Yang Qun

(Wuhan National High Magnetic Field Center, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 4 May 2017; revised manuscript received 3 June 2017)

Abstract

Glasses are solid materials that are far from their thermodynamic equilibrium states and their stabilities play a role in many applications as well the theoretical understanding of the natures of glass systems. Recently, ultrastable glasses (SGs) have been developed. The SGs have the stabilities that ordinary glasses can obtain only after being annealed for thousands to millions of years, thereby providing a great opportunity for studying the stabilities of glasses. In this paper we present a brief review about the properties of SGs and their formation mechanisms and novel insights into the glassy physics.

Keywords: ultrastable glass, ideal glass, metallic glass, amber

PACS: 61.43.Fs

DOI: [10.7498/aps.66.176108](https://doi.org/10.7498/aps.66.176108)

[†] Corresponding author. E-mail: haibinyu@hust.edu.cn