

专题: 无序合金的序调控

## 原子级制造赋能非晶材料趋向性能极限\*

罗鹏<sup>1)2)†</sup> 赵睿<sup>1)</sup> 沈来权<sup>1)</sup> 孙永昊<sup>1)2)</sup> 曹乘榕<sup>1)2)</sup>鲁振<sup>1)2)</sup> 孙保安<sup>1)3)</sup> 白海洋<sup>1)3)4)‡</sup> 汪卫华<sup>1)3)4)</sup>

1) (中国科学院物理研究所, 极端条件物理重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理学院, 北京 100049)

3) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

4) (中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

(2025年7月1日收到; 2025年7月14日收到修改稿)

非晶材料因其跨尺度结构均一性, 规避了传统晶体材料晶格缺陷敏感的固有特性, 在众多高技术领域具有不可替代的重要应用. 然而, 由于处于热力学非平衡态, 非晶材料会发生趋于平衡态的结构弛豫, 导致服役过程中的性能退化甚至失效. 此外, 非晶结构的无序性、复杂性伴随产生玻色峰与隧穿二能级系统等低能激发模式, 引发材料内耗与热噪声, 制约其在高端技术设备中的性能表现. 因此, 如何有效提升非晶材料的稳定性、抑制低能激发, 成为突破其性能极限的关键所在. 近年来研究发现, 基于材料表面动力学特性的原子级制造, 可成功制备超稳非晶材料, 实现对非晶材料微观结构、稳定性及低能激发进行常规方法难以企及的有效调控. 超稳非晶材料所具有的独特优势使其在引力波探测等尖端领域展现出巨大的应用潜力. 本文将深入探讨非晶材料中原子级制造的机理, 重点阐述超稳非晶材料相较于普通非晶材料的结构特征与性能优越性, 并展望原子级制造在非晶材料和物质领域未来的研究方向与发展趋势.

**关键词:** 非晶材料, 玻璃, 稳定性, 原子级制造**PACS:** 61.43.Fs, 61.20.Lc, 68.35.bj, 63.50.Lm**DOI:** 10.7498/aps.74.20250862**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250862

## 1 引言

从数千年前人类使用火山岩浆冷却形成的黑曜石玻璃制作工具, 到 2015 年 9 月 14 日激光干涉引力波天文台 (laser interferometer gravitational-wave observatory, LIGO) 这一人类有史以来最灵敏的空间距离探测器, 利用多层非晶薄膜作为核心反射元件成功探测到引力波<sup>[1]</sup>, 非晶材料始终在人类文明进步的历程中扮演着至关重要的角色. 非晶

材料指微观结构类似于液体, 缺乏长程周期性的一类材料, 通常也称为玻璃态材料, 或者玻璃 (严格意义上, “玻璃”特指在加热或者冷却过程中会发生玻璃转变的非晶物质). 非晶材料涵盖氧化物、聚合物、金属、有机分子等体系, 已深入人类生产生活的方方面面. 其结构上不存在晶体材料固有的晶界、位错等缺陷, 使得性能均匀性不受空间尺度限制. 这一独特优势使其在许多前沿科技领域具有关键应用, 从激光干涉引力波探测器、极紫外光刻机、深空探测器的超高反射率镜面, 到空间太阳风

\* 国家自然科学基金 (批准号: 52192601, 52192602, 62488201) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pengluo@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: hybai@iphy.ac.cn

收集器、有机发光二极管 (organic light emitting diode, OLED)、虚拟现实设备乃至未来的玻璃存储技术 (微软公司的 Project Silica 计划) 等等。《大西洋月刊》更将其誉为“人类最重要的材料”<sup>[2]</sup>。

尽管非晶材料已被广泛应用,但是关于非晶态物质本质的认识仍然不清楚。*Science* 杂志在创刊 125 周年之际将“非晶态物质的本质是什么?”列为 21 世纪 125 个仍未解决且最具挑战的重大科学问题之一<sup>[3]</sup>。从应用的角度来看,非晶材料存在两个影响其性能表现的关键问题,即稳定性差和存在低能激发。

由于处于热力学非平衡态,非晶材料易发生趋于平衡态的结构弛豫,导致其在服役过程中发生物理老化<sup>[4-8]</sup>甚至晶化,引起包括密度、光学、力学等材料性能随时间退化,甚至导致材料失效。物理老化现象在日常生活中很常见,比如塑料使用一段时间后变硬变脆,产生裂纹。一个关于物理老化的重要案例是美国挑战者号航天飞机由于一个 O 型橡胶圈老化,在低温下失去弹性,导致燃料泄漏发生爆炸,7 名宇航员全部丧生。理解非晶材料物理老化的核心机制,关键在于阐明其处于热力学非平衡态下的结构弛豫动力学。研究表明,非晶体系的结构弛豫极为复杂,呈现出多重弛豫模式<sup>[9]</sup>。随着温度降低,该过程不仅展现出两步弛豫特征,还伴随着动力学模式的解耦现象<sup>[7,10]</sup>。利用 X 射线光子关联谱 (X-ray photon correlation spectroscopy, XPCS) 的微观探测进一步揭示,老化过程中的动力学演化与原子尺度的内应力分布密切相关<sup>[11,12]</sup>,其特征时间表现出显著的间歇性非单调变化<sup>[13-15]</sup>,并对温度、应力等外场响应敏感<sup>[16]</sup>。此外,普通非晶材料的微观结构通常存在纳米尺度的不均匀性<sup>[17]</sup>。物理老化会驱动这种非均匀性逐渐减弱,促使微观结构趋于均匀化<sup>[18]</sup>。然而,这一均匀化过程并非简单的单调演化。局域密度涨落随时间呈现出明显的非单调性反转特征<sup>[19]</sup>。物理老化显著影响非晶材料在服役和保存过程中的稳定性。

非晶材料的另一个问题是,由于结构无序,存在相较于晶体的过剩振动态密度,也就是玻色峰 (boson peak)<sup>[8]</sup>;另外,局部能量相近的亚稳态构型之间可通过量子隧穿效应相互转换,形成隧穿二能级系统 (tunneling two-level system, TLS)<sup>[20]</sup>。这些低能激发会导致材料内耗,是激光干涉引力波探测器反射镜热噪声的主要来源<sup>[21]</sup>。TLS 的存在及

其行为最近被发现与量子技术应用 (如用于量子计算的超导量子比特) 具有高度关联性<sup>[20,22-24]</sup>。具体而言,在通常由铝或铌制成的超导电路中,包裹这些电路的非晶氧化层内 TLS 或原子隧穿激发所产生的能量损耗构成了噪声和退相干的主要来源<sup>[20]</sup>。

布拉格式超高反射光学薄膜,由高低折射率不同的两种纳米薄膜交替生长形成。这种非晶薄膜广泛使用在极紫外光刻机、激光干涉引力波探测器、X 射线反射镜、深空探测器等领域。这些应用场景对薄膜反射率和探测灵敏度的要求极高,而且这些设备往往处于高温、强辐射、昼夜温差很大的极端环境中,所以对薄膜稳定性和热噪声具有极高的要求。比如薄膜部件长期在高温环境下工作容易导致界面处发生互扩散,引起界面模糊化,甚至形成化合物,导致性能下降。由此可见,如何提高稳定性、抑制低能激发,是突破非晶材料极限性能的关键。近期的研究发现,基于表面动力学的原子级制造能够制备具有突破性性能提升的“超稳非晶材料”,为非晶材料关键问题的解决开辟了全新的途径<sup>[25]</sup>。

原子级制造作为一个全新的产业方向,已经在国家层面受到非常高的重视。工业和信息化部近期将原子级制造、量子科技、清洁氢作为 2025 年三大未来产业创新任务。关于原子级制造的定义还没有形成统一标准,目前比较普遍接受的一个定义是:通过精准操控原子及原子基元、制造性能逼近极限的“完美”产品。超稳非晶材料的制备符合关于原子级制造范式的定义。其形成方式是基于物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD) 技术,利用非晶材料的表面动力学特性实现对非晶形成过程的原子级操控,从而实现对其微观结构、稳定性以及低能激发模式等进行有效调控,实现普通非晶材料需要进行亿万年时间的退火处理或演化才有可能部分达到的极限性能。

关于超稳非晶材料已经有多篇综述文章<sup>[25-27]</sup>,本文将重点阐述超稳非晶材料相较于普通非晶材料的突破性性能优势,并探讨原子级制造制备超稳非晶的微观机理与调控机制,展望该领域未来的研究方向与发展趋势。

## 2 原子级制造突破非晶性能极限

超稳非晶材料的原子级制造基础是非晶材料的表面动力学特性。如图 1(a) 所示,在晶体中只有

表层少数吸附原子表现出高于基底原子的运动能力. 而非晶材料表面区域多个原子层具有比体相高的运动能力, 如图 1(b) 所示<sup>[28]</sup>. 图 1(c) 是一种分子玻璃 (indomethacin, IMC) 的表面和体扩散系数<sup>[29]</sup>. 可以看到, 过冷液体 (supercooled liquid, SCL) 体相的扩散系数随温度降低迅速减小. 在玻璃转变温度 (glass transition temperature,  $T_g$ ) 以下, 过冷液体冻结为非晶固体, 其体扩散系数降低至  $10^{-20}$   $\text{m}^2/\text{s}$ . 但是表面的扩散系数远高于体相, 在  $T_g$  附近, 表面扩散系数大于  $10^{-14}$   $\text{m}^2/\text{s}$ , 而且随温度降低变化非常缓慢. 可见, 在  $T_g$  以下表面和体相的扩散系数差别将继续迅速扩大, 温度越低两者之间的差别越显著. 从图 1(d) 可以看到<sup>[30]</sup>, 即使在远低于  $T_g$  的低温下, 非晶合金的表面弛豫速率 (弛豫时间的倒数) 依然远高于体相的结构弛豫, 即  $\alpha$  弛豫速率, 两者至少差 15 个数量级. 温度经过  $T_g$  归一化之后, 不同成分的非晶合金与小分子体系的表面弛豫速率重叠到一条主曲线上, 且激

活能远低于局域动力学模式即  $\beta$  弛豫模式, 说明表面动力学显著增强的效应具有普遍性. Luo 等<sup>[31]</sup> 利用能量为 110—220 eV 的低能离子束辐照同成分的 Zr 基非晶和晶体合金, 如图 1(e) 所示, 他们发现在同样的辐照条件下, 晶态合金表面未出现形貌变化, 而在非晶合金表面形成非常有序且高度起伏为 2 个原子直径的周期性波纹, 直观展示了非晶合金表面的高流动特性. 这种利用非晶表面动力学特性实现的大面积原子级表面图案化 (surface patterning) 本身也是一种原子级制造. 非晶材料表面的超快动力学特性已经在其他更多有机分子<sup>[32-34]</sup>、聚合物<sup>[35-38]</sup>、非晶合金<sup>[39-46]</sup> 等体系中由多种不同实验方法广泛验证. 关于非晶表面动力学的详细介绍可见综述文献<sup>[47-49]</sup>.

非晶材料通常由液体快速冷却方式进行制备. 提高非晶材料的稳定性的传统方式是利用其趋于低能态进行结构弛豫的固有特性. 比如, 在不发生结晶的情况下, 通过降低冷却速率以允许原子/

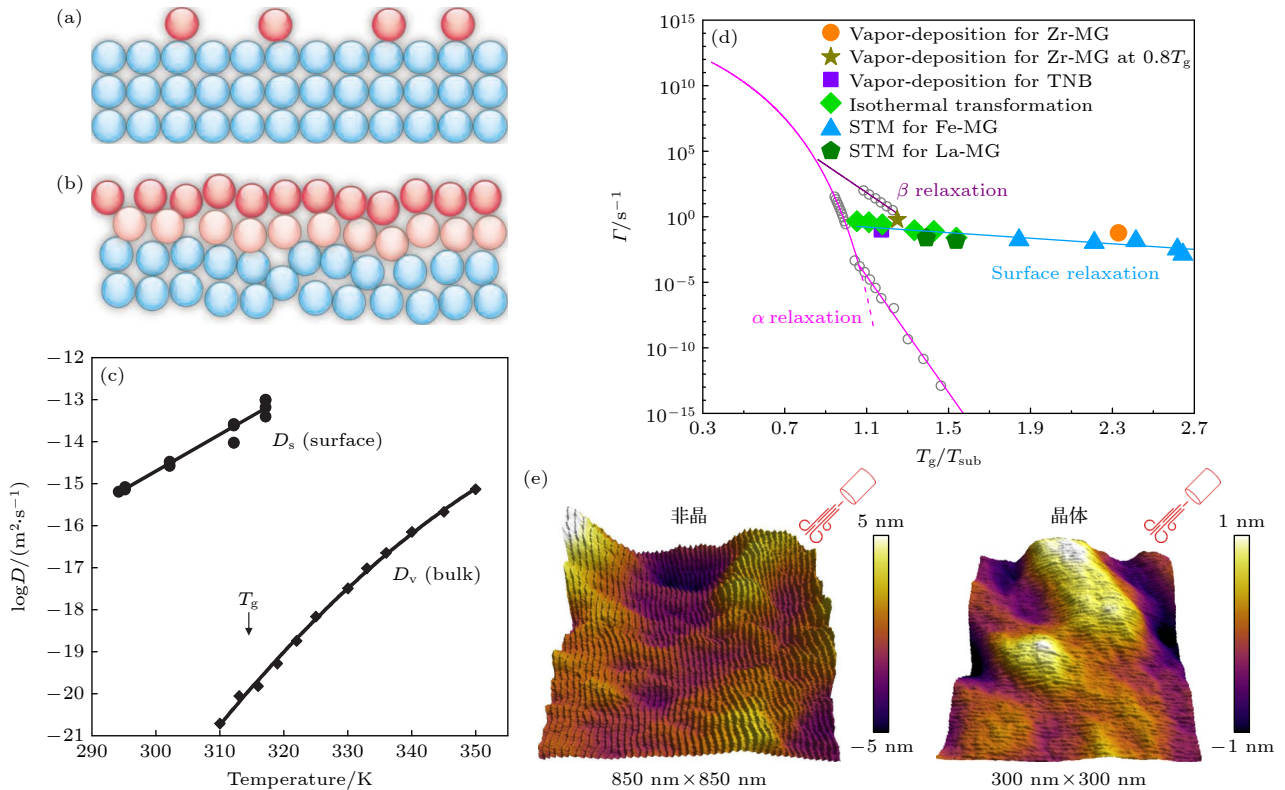


图 1 非晶材料的表面动力学特性 (a) 晶体表面可移动吸附原子和 (b) 非晶表面流动层示意图<sup>[28]</sup>, 可流动部分以红色标示; (c) IMC 液态及玻璃态的表面与体相扩散系数<sup>[29]</sup>; (d) 非晶材料表面弛豫速率随温度的变化<sup>[30]</sup>; (e) 低能离子辐照作用下非晶和晶体合金表面形貌<sup>[31]</sup>

Fig. 1. Surface dynamic characteristics of amorphous materials: Schematics of (a) mobile adatoms on a crystal surface and (b) the surface mobile layer of an amorphous material<sup>[28]</sup> with movable parts marked in red; (c) surface and bulk diffusion coefficients of IMC liquid and glass<sup>[29]</sup>; (d) surface relaxation rate of amorphous materials as a function of temperature<sup>[30]</sup>; (e) surface morphology of amorphous and crystalline alloys under low-energy ion irradiation<sup>[31]</sup>.

分子在冻结过程中有更多时间发生趋于低能态的结构弛豫, 或者在形成非晶固体之后进行退火处理使其弛豫进入更低能态. 但是, 由于玻璃态的体相弛豫极为缓慢<sup>[16,50,51]</sup>, 利用其调控材料稳定性的方式效率低下、耗时漫长. 如果通过物理气相沉积的方式制备非晶, 那么可以利用其表面原子非常活跃的动力学特性, 在极短时间内突破弛豫能垒, 精准调控非晶形成过程中原子或分子的组装路径, 使其直接到达势能低谷, 从而实现突破性的性能提升.

2007年, Swallen等<sup>[52]</sup>发现在 $T_g$ 以下适当的衬底温度( $T_{dep}$ )条件下, 通过PVD方法制备的非晶材料具有相对于液体冷却方式制备的普通非晶显著提高的密度和动力学稳定性. 如果使用普通非晶退火处理的方式, 要达到这种在1 h内即可完成制备的非晶材料的稳定性, 需要亿万年的时间才有可能实现<sup>[53]</sup>, 所以将其称为“超稳玻璃”或者“超稳非晶”. 超稳非晶的发现被认为是非晶材料和物理领域近年来最重要的发现之一<sup>[54]</sup>. 研究表明<sup>[55-59]</sup>, 相较于普通非晶, 超稳非晶的玻色峰显著弱化, TLS甚至完全消失, 而且可以通过调控制备条件构筑具有各向异性分子取向和层状堆积的非晶结构<sup>[60,61]</sup>. 这些特殊的结构和性能无法通过普通非晶的退火等工艺实现. 以下对基于原子级制造制备的超稳定非晶材料的突出性能进行详细介绍.

## 2.1 原子级制造构筑“完美”非晶

图2直观展示了超稳非晶材料的结构特征和卓越的动力学稳定性(kinetic stability). 当加热晶体材料至熔点以上时, 其会熔化成液体. 同样, 非晶材料在加热条件下会转变为过冷液体, 即发生去玻璃化转变. 非晶材料虽然没有类似于晶体材料的晶界、位错等结构缺陷, 但其结构并不完美, 存在纳米尺度的非均匀性. 图2(a)为以液体快速凝固方法制备的普通非晶合金的高分辨球差校正扫描透射电镜(scanning transmission electron microscopy, STEM)照片, 可以看到存在大量几纳米尺度的结构非均匀性<sup>[62]</sup>. 当加热普通非晶至 $T_g$ 时, 整个材料快速软化, 以协同弛豫的方式转变为过冷液体, 如图2(b)所示. 从图2(c)的STEM照片可以看到, 超稳非晶薄膜的微观结构相对更加均匀<sup>[62]</sup>. 由于结构非均匀性受到显著抑制且具有极高的动力学稳定性, 所以当加热超稳非晶时, 去玻璃化转变以一种前沿生长的方式, 由具有高运动能力的表

面开始, 逐渐缓慢地向内部扩展<sup>[63-66]</sup>, 如图2(d)所示. 通过光谱型椭圆偏振(spectroscopic ellipsometry, SE)技术可以精确测量具有不同折射率薄膜层的位置和厚度, 可以有效表征超稳非晶薄膜的非均匀去玻璃化转变过程. 图2(e)给出了200 nm厚的TPD( $N, N'$ -bis(3-methylphenyl)- $N, N'$ -diphenylbenzidine)超稳非晶薄膜在 $T_g$ 以上3 K的保温条件下, 由表面开始形成的过冷液体的厚度随时间的变化. 可以看到, 过冷液体的厚度线性增大, 直到整个薄膜完全转变为过冷液体. 值得注意的是, 这一过程所需时间达到了 $5.5 \times 10^5$  s. 而如果是同成分的普通非晶, 无论样品厚度多大, 在同样的温度条件下, 完成去玻璃化转变所需时间仅1 s左右. 由此可见, 通过原子级制造, 能够制备结构近乎完美的超稳非晶材料.

Giorgio Parisi (2021年诺贝尔物理学奖得主)和Sciortino在2013年为*Nature Materials*杂志撰写过评论文章<sup>[67]</sup>, 讨论了超稳非晶的重要性和形成机理. 2022年, Giorgio Parisi在接受*Journal of Physics-Complexity*杂志专访时提出: 超稳非晶接下来在关于复杂系统的研究领域会迎来最重要的发展, 并强调超稳非晶为人们理解非晶态本质和在超长时间尺度上的行为提供了新的机遇<sup>[68]</sup>. 超稳非晶极高的动力学稳定性和近乎完美的非晶结构特征, 以及由此导致的独特的去玻璃化转变方式, 深刻激发了研究者探索玻璃转变机制、动力学非均匀性等非晶物理核心问题的新灵感.

与玻璃转变密切相关的弛豫特征是动力学非均匀性, 即非晶体系在纳米尺度的不同空间区域表现出特征弛豫时间的巨大差异<sup>[10]</sup>. 动力学促进(dynamic facilitation或kinetic facilitation)机制是理解动力学非均匀性的重要理论框架, 即一个区域的原子/分子运动会加速或者激发相邻区域的运动事件<sup>[69,70]</sup>. 超稳非晶前沿生长型的去玻璃化转变方式为动力学促进机制的存在提供了直接的实验证据<sup>[63,64,71,72]</sup>. 近期, Ruiz-Ruiz等<sup>[73]</sup>利用原子力显微镜成像技术, 实现了对超稳非晶去玻璃化转变和动力学非均匀性的直接可视化研究. 该实验构建了玻璃态向过冷液态转变过程中弛豫动力学的时空图谱, 明确建立了玻璃中动力学长度尺度与时间尺度之间的关联关系. Herrero等<sup>[71]</sup>通过计算机模拟在超稳非晶的去玻璃化转变过程中也观察到类似结果, 并且进一步揭示了过冷液体生长前沿在空

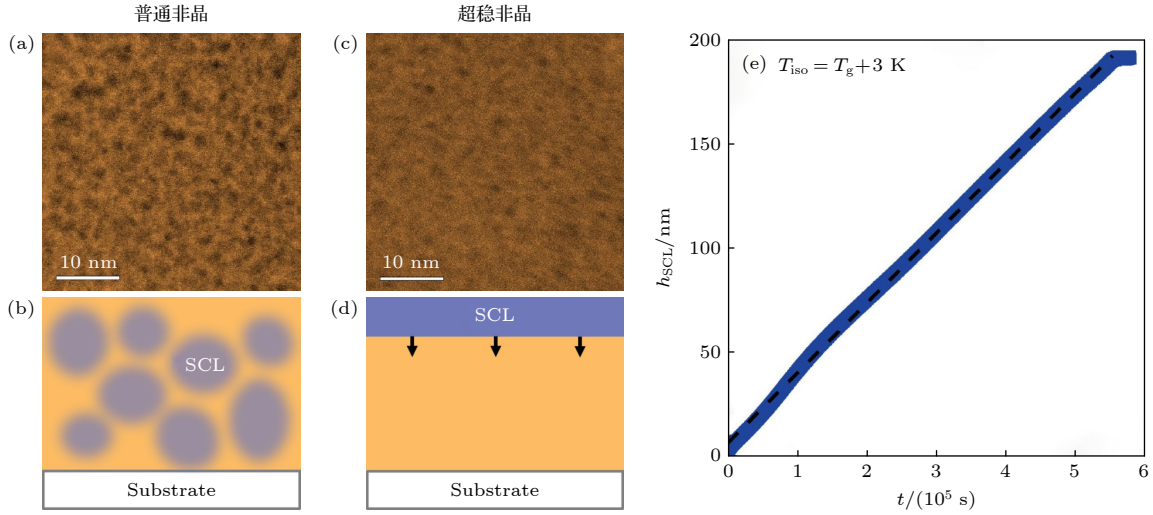


图 2 超稳非晶的均匀结构与去玻璃化转变特性 (a) 普通非晶合金 STEM 照片<sup>[62]</sup>; (b) 普通非晶整体协同弛豫方式去玻璃化转变示意图; (c) 超稳非晶合金 STEM 照片<sup>[62]</sup>; (d) 超稳非晶前沿生长方式去玻璃化转变示意图; (e) TPD 超稳非晶薄膜在  $T_g + 3$  K 等温退火过程中由表面开始形成的过冷液体厚度随时间的变化

Fig. 2. Homogeneous structure and devitrification behavior of ultrastable amorphous materials: (a) STEM image of a conventional amorphous alloy<sup>[62]</sup>; (b) schematic illustration of the devitrification process via collective relaxation in a conventional amorphous material; (c) STEM image of an ultrastable amorphous alloy<sup>[62]</sup>; (d) schematic illustration of the devitrification process via front growth in an ultrastable amorphous material; (e) temporal evolution of the thickness of supercooled liquid layer initiated from the surface in an ultrastable TPD amorphous film during isothermal annealing at  $T_g + 3$  K.

间上呈现出纳米尺度的非均匀性和在时间上表现出间歇性<sup>[74]</sup>, 为过冷液体动力学非均匀性的理解提供了更深入的见解. Vila-Costa 等<sup>[75]</sup> 还通过超快差式扫描量热 (flash differential scanning calorimetry, flash DSC) 技术表征有机半导体普通非晶和表面动力学被限制的超稳非晶薄膜的去玻璃化转变过程, 发现去玻璃化转变的微观机制取决于玻璃相与平衡液体的弛豫时间的比值, 当该比值较小时, 玻璃相以整体协同弛豫方式向平衡液态转变; 而当该比值较大时, 具有高运动能力的区域直接转变为平衡液态, 以孤立形式出现在玻璃基体中, 随后在玻璃相协同弛豫发生之前或同时, 通过动力学促进机制向外扩展. 这种行为由玻璃相的稳定性和实验温度条件共同决定, 与制备非晶材料所采用的具体实验方法或流程无关. 后一种机制与白海洋等<sup>[6,10,76-82]</sup> 早期提出的描述非晶合金结构和动力学行为的“流变单元 (flow units)”模型, 以及 Chang 等<sup>[83]</sup> 近期关于非晶合金中类液体原子的实验发现高度契合. 可见, 超稳非晶体系为研究非晶物质的关键科学问题提供了理想平台. 其超长的动力学时间尺度和独特的去玻璃化转变特性使研究者能够在常规实验时间尺度下, 对玻璃转变机制及动力学非均匀性等现象进行系统性研究, 也为验证和优化相关理论模型提供了可靠的实验依据<sup>[71,73-75]</sup>.

## 2.2 超稳非晶突破性性能跃升

超稳非晶的动力学和热力学稳定性通常利用 DSC 或者 SE 方法表征. 图 3(a) 是通过 SE 测量的不同方式制备的约 200 nm 厚的 TPD 非晶薄膜在升温 and 降温过程中的相对厚度变化<sup>[32]</sup>. TPD 的玻璃转变温度  $T_g = (331 \pm 3)$  K. 在  $T_{\text{dep}} = 298$  K 通过 PVD 制备的薄膜和在 298 K 退火 1 周的普通非晶薄膜在过冷液相区完成去玻璃化转变之后冷却进入相同的普通非晶态. 通过对比转变前和转变后的薄膜厚度变化即可得到原始状态的相对密度变化 ( $\Delta\rho$ ). 可以看到, PVD 制备的非晶薄膜具有更高的密度 ( $\Delta\rho = 1.3\%$ ) 和更低的虚拟温度 (fictive temperature,  $T_f$ ,  $T_f = T_g - 29$  K), 而退火 1 周的普通非晶薄膜则具有较低的密度 ( $\Delta\rho = 0.35\%$ ) 和较高的  $T_f$  ( $T_f = T_g - 8$  K). 通过退火要获得具有等效于 PVD 制备的超稳非晶, 需要至少  $10^6$ — $10^9$  年的时间. 图 3(b) 是利用 DSC 测量的热容计算得出的 TNB(1, 3-bis-(1-naphthyl)-5-(2-naphthyl)benzene) 和 IMC 薄膜的焓值随温度变化曲线, 薄膜分别通过 PVD、液相冷却和等温退火方式制备<sup>[52]</sup>. 与 SE 测量结果一致, 通过 PVD 制备的薄膜  $T_f$  显著低于液相冷却和等温退火的薄膜. 跟普通非晶相比, 超稳非晶的密度增加量通常

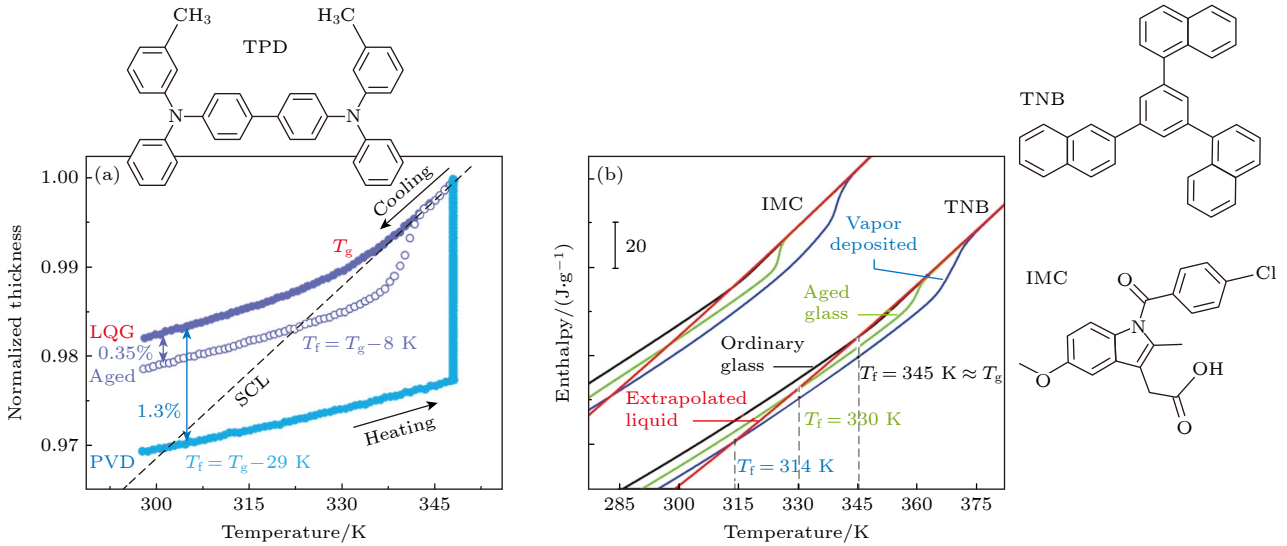


图3 超稳非晶材料的SE和DSC表征 (a)通过SE测量TPD薄膜的归一化厚度随温度变化曲线,薄膜分别由298 K退火1周以及在  $T_{dep} = 298$  K利用PVD制备<sup>[32]</sup>; (b)根据DSC测量计算得出的TNB和IMC薄膜的焓值随温度变化曲线,薄膜分别由PVD、液相冷却以及退火方式制备<sup>[52]</sup>

Fig. 3. SE and DSC characterization of ultrastable amorphous materials: (a) Normalized thickness vs. temperature for TPD films produced by annealing at 298 K for 1 week and by PVD at  $T_{dep} = 298$  K, measured using SE<sup>[32]</sup>; (b) enthalpy vs. temperature, calculated from DSC measurements, for TNB and IMC films, produced by PVD, liquid cooling, and annealing<sup>[52]</sup>.

在1%—2%左右<sup>[52,54,84–86]</sup>。密度的增大和  $T_f$  降低代表着更高的热力学稳定性 (thermodynamic stability), 即处于更低的能量状态。当非晶能量状态或者说构型熵低至与晶体相当, 即其  $T_f$  等于所谓的 Kauzmann 温度 ( $T_K$ ) 时, 可认为其达到了“理想玻璃”或者说“理想非晶”状态, 这是非晶态所能达到的最低极限。理想非晶存在与否是非晶物理研究领域的关键科学问题之一, 对于理解非晶态本质和玻璃转变问题具有极其重要的意义。2019年, Beasley等<sup>[87]</sup>通过降低气相沉积的速率, 将乙苯超稳非晶的  $T_f$  降低到  $T_g$  以下 13 K, 仅比其  $T_K$  高 2 K, 如图4所示。这种超稳非晶的密度只比其理想非晶状态低 0.15%, 是迄今最接近理想非晶态的报道。该结果说明通过基于表面动力学的原子级制造可以达到理想非晶极限, 也支持在  $T_K$  处存在理想玻璃转变的物理假设。

除了在等温退火条件下极为缓慢的去玻璃化转变, 超稳非晶卓越的动力学稳定性也体现在加热过程中的去玻璃化转变温度显著提高。从图3(b)可以看出, TNB超稳非晶在加热过程中的去玻璃化转变起始温度 (onset temperature,  $T_{onset}$ , 有时也使用  $T_g$  表达) 相较于普通非晶提高了 18 K, 提升幅度为 5%; IMC超稳非晶则提高 23 K, 提升幅度达 7%。Guo等<sup>[88]</sup>制备的聚甲基丙烯酸甲酯 (poly

(methyl methacrylate, PMMA) 聚合物超稳非晶  $T_{onset}$  提高了 40 K, 提升幅度达 11%。Luo等<sup>[30]</sup>报道了  $T_{onset}$  提高 60 K 的  $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$  超稳非晶合金, 提升幅度达 9%。Sun等<sup>[89]</sup>随后报道  $T_{onset}$  提高达 70 K 的  $Zr_{50}Cu_{44.5}Al_{5.5}$  超稳非晶合金。除了动力学稳定性, 超稳非晶的密度和力学性能也相较于普通非晶显著提高。Kearns等<sup>[90]</sup>报道了 IMC 和 TNB 超稳非晶的杨氏模量相比于普通非晶分别提高了 19% 和 14%。Luo等<sup>[62]</sup>制备的 Zr 基超稳非晶合金弹性模量和硬度均提高 11%, 而且在高温退火条件下表现出更强的抗晶化稳定性<sup>[30,91]</sup>。

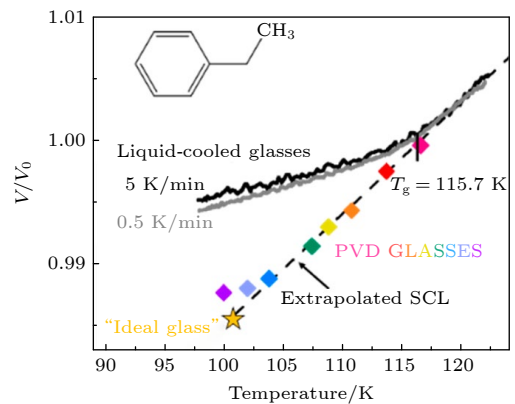


图4 通过PVD制备的接近理想玻璃状态的乙苯超稳非晶<sup>[87]</sup>  
Fig. 4. Ultrastable amorphous ethylbenzene prepared by PVD that approaches the ideal glass state<sup>[87]</sup>.

在首次报道超稳非晶的工作中, Swallen 等<sup>[52]</sup>通过中子反射测量了多层非晶薄膜在高温下的界面互扩散, 发现超稳非晶能够有效抑制在高温条件下的薄膜层间互扩散, 这对于提高光学薄膜在长时间辐照和高温环境下的稳定性具有重要的实际意义. Ràfols-Ribé等<sup>[92]</sup>研究发现, 使用超稳非晶薄膜作为 OLED 的功能层可以显著提高其发光效率、工作稳定性、使用寿命等关键性能, 表明超稳非晶可在不改变材料体系条件下最大程度提升 OLED 性能.

局域动力学模式不仅是认识非晶本质的基础, 而且显著影响非晶材料的性能. Yu 等<sup>[93]</sup>利用介电损耗分析研究了甲苯在普通非晶态和超稳非晶态之间的  $\beta$  弛豫强度的差别. 如图 5(a) 所示, 在  $0.84T_g$  的衬底温度下制备的超稳非晶的  $\beta$  弛豫强度比液体冷却方式形成的普通非晶降低了 70%. 而相比之下, 普通非晶甲苯在  $0.94T_g$  等温退火 210 h 之后  $\beta$  弛豫强度仅降低 20%. 这种超稳非晶

对  $\beta$  弛豫的显著抑制作用在其他材料体系<sup>[94-97]</sup>, 以及计算机模拟<sup>[98]</sup>中均得到证实. 对于晶体材料, 在低温下晶格振动符合德拜模型, 即比热  $C_p$  与温度  $T^3$  成正比. 由于玻色峰和 TLS 的存在, 非晶材料通常表现出比晶体更高的低温比热, 而且其温度依赖偏离德拜模型. Moratalla 等<sup>[55,56,58]</sup>对超稳非晶的玻色峰和 TLS 进行了深入研究. 图 5(b), (c) 是两种有机分子 IMC 和 TPD 的超稳非晶的低温比热测量结果. 可以看出, 当温度低于 1 K 时, 普通非晶态 IMC 和 TPD 的  $C_p/T^3$  值显著高于晶体, 且温度依赖性严重偏离德拜模型, 说明存在大量 TLS. 当形成超稳非晶时,  $C_p/T^3$  值虽高于晶体, 但在 1 K 以下为常数, 说明 TLS 完全被抑制. 如图 5(b) 所示, 与其他“脆性 (fragile)”玻璃形成体一样<sup>[99]</sup>, 非晶 IMC 在 5 K 左右的玻色峰较为微弱, 难以区分不同非晶态之间的差别. 对于 TPD, 从图 5(c) 可以看到, 普通非晶在 3 K 左右具有显著的玻色峰, 而在  $0.85T_g$  的衬底温度下制备的超稳非晶中玻色

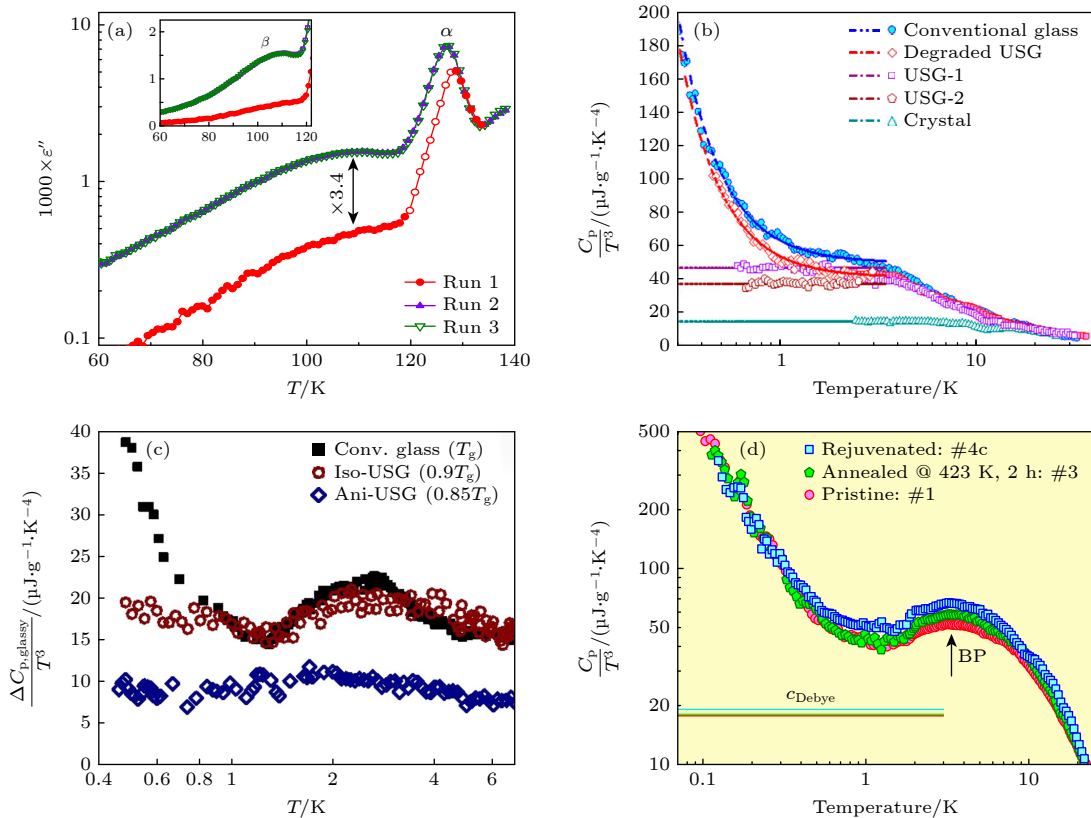


图 5 超稳非晶材料的低能激发 (a) 甲苯超稳非晶和普通非晶的介电弛豫谱<sup>[93]</sup>; (b) IMC 超稳非晶和普通非晶以及晶体的低温比热<sup>[58]</sup>; (c) TPD 超稳非晶和普通非晶与晶体比热的差值<sup>[55]</sup>; (d) 1.1 亿年前的琥珀的低温比热<sup>[104]</sup>

Fig. 5. Low-energy excitation of ultrastable amorphous materials: (a) Dielectric relaxation spectra of ultrastable and ordinary amorphous toluene<sup>[93]</sup>; (b) low-temperature specific heat of ultrastable, ordinary, and crystalline IMC<sup>[58]</sup>; (c) specific heat of ultrastable and ordinary amorphous TPD after subtracting its value for the crystalline state<sup>[55]</sup>; (d) low-temperature specific heat of a 110-million-year-old amber<sup>[104]</sup>.

峰几乎完全消失. 超稳非晶的形成对玻色峰和 TLS 隧穿缺陷的显著抑制作用在计算机模拟研究中也得到广泛的证实 [57,59,100–102]. Luo 等 [8,103] 研究了非晶合金的玻色峰在  $T_g$  以下温度退火过程中的演化, 发现玻色峰强度与体系能态表现出一致的记忆效应, 且受到结构弛豫的影响显著, 但这可能是由于非晶合金是以高达  $10^6$  K/s 的冷却速率快速淬火制备, 其初始能态和玻色峰强度本身较高所致. 普通非晶在极长时间退火处理之后, 玻色峰和 TLS 是否会像超稳非晶一样最终消失受到广泛关注. 作为一种非晶固体的独特范例, 琥珀经历的结构弛豫时间远超任何实验室可研究的体系, 因而达到了常规实验条件无法企及的低焓值与熵值的状态, 为上述问题的研究提供了理想的模型体系. 如图 5(d) 所示, Pérez-Castañeda 等 [104] 研究发现, 经历了 1.1 亿年自然退火的西班牙琥珀, 即使其  $T_f$  降低达 32 K, 已接近理想非晶能态, 但相比于消除热历史之后的普通非晶, 其玻色峰强度降低仅 22%, 而且 TLS 基本保持不变, 更加突出了超稳非晶对低能激发的显著抑制作用.

### 2.3 各向异性非晶结构的出现

超稳非晶的形成不仅显著抑制纳米尺度的结构非均匀性, 而且可以形成类似于液晶的各向异性分子取向和层状堆积结构. 超稳非晶薄膜的结构各向异性通常由掠入射广角 X 射线散射 (grazing incidence wide angle X-ray scattering, GIWAXS) 和 SE 技术表征. 图 6 是 TPD 超稳非晶薄膜的微观结构表征结果 [105]. 可以看到, 仅通过改变衬底温度, 就能够实现非晶结构的有效调控. 如图 6(a) 所示, 普通非晶薄膜或者在  $T_g(331 \pm 3)$  K 以上的衬底温度沉积的非晶薄膜在波矢  $q \approx 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  的主衍射峰在沿面内 ( $xy$ ) 和面外 ( $z$ ) 方向上并无差异, 表明具有各向同性结构. 在略低于  $T_g$  的 315 K 沉积的非晶薄膜沿  $xy$  方向的主衍射峰强度高于沿  $z$  方向的强度, 说明分子排列取向出现了各向异性. 更具体地说, 平均来看薄膜内分子表现出垂直于薄膜方向排列的倾向, 如图 6(b) 所示, 此时的 GIWAXS 序参量的值小于 0, 同时 SE 序参量的值大于 0. 当在较低的温度比如 260 K 沉积时, 主衍射峰沿

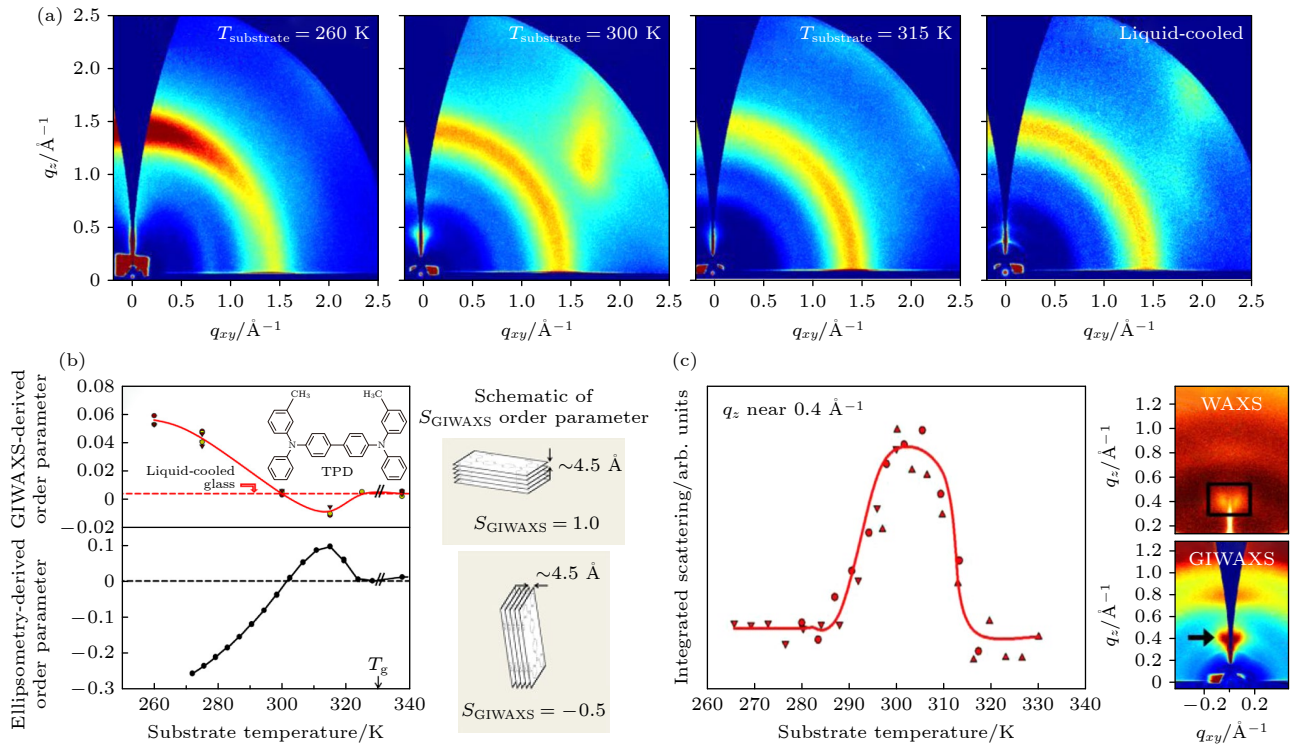


图 6 TPD 超稳非晶的微观结构 [105] (a) 不同衬底温度沉积的薄膜和液体冷却形成的薄膜的 2D GIWAXS 谱; (b) GIWAXS 和 SE 测量的序参量随衬底温度的变化; (c) 层状结构衍射峰强度随衬底温度的变化

Fig. 6. Microstructure of ultrastable amorphous TPD [105]: (a) 2D GIWAXS spectra of films deposited at different substrate temperatures and prepared by liquid cooling; (b) order parameters measured by GIWAXS and SE vs. substrate temperature; (c) intensity of layering structure vs. substrate temperature.

$xy$  方向的强度显著低于  $z$  方向, GIWAXS 序参量的值大于 0, 而 SE 序参量小于 0, 此时分子主要沿平行于薄膜方向排列. 不仅如此, 如图 6(a), (c) 所示, 当沉积温度为 290—315 K 时, 沿  $z$  方向在  $q \approx 0.4 \text{ \AA}^{-1}$  附近出现显著的衍射峰, 实空间对应尺寸约 16  $\text{\AA}$ , 与 TPD 分子尺寸相当, 说明出现了周期为分子尺寸的分层结构. 这种层状结构在计算机模拟的物理气相沉积形成的超稳非晶中也被观察到<sup>[106]</sup>. 层状结构和各向异性的强度除了依赖于衬底温度外, 还受到沉积速率的显著影响. 在 IMC 和 TPD 超稳非晶中均观察到, 随着沉积速率的降低, 层状结构对应衍射峰的强度显著提高<sup>[84,107]</sup>, 说明其与气相沉积过程中的表面动力学效应有关.

Ediger 研究组对多种有机分子体系的超稳非晶薄膜结构进行研究, 发现在 TPD 中出现的以上各种结构特征和温度依赖机制具有普遍性<sup>[60,86,108–112]</sup>, 且证实其由表面动力学过程主导调控<sup>[113]</sup>. 这种在非液晶分子薄膜中实现类似液晶的各向异性结构, 很难通过其他材料制备或者调控手段实现. 这种结构使得超稳非晶薄膜具有普通非晶薄膜所不具备的特殊性能. 比如, 超稳非晶薄膜可表现出双折射现象, 也就是沿  $xy$  和  $z$  方向的折射率具有显著差异, 而且其相对大小还可以通过沉积条件进行有效调节. Liu 等<sup>[114]</sup> 发现, 即使是类似于球形的各向同性分子, 通过调控超稳非晶形成条件, 也会表现出双折射性质, 说明出现了密度的各向异性. 超稳非晶的各向异性结构使其热输运性质也存在各向异性<sup>[115]</sup>, 且能够通过沉积条件进行有效调控, 这对于与热电性能有关的有机半导体器件开发有重要意义. Wolf 等<sup>[116]</sup> 还发现, 超稳非晶的硬度和弹性模量还与其层状结构的强弱程度密切关联, 即使在薄膜平均密度没有提高的情况下, 层状结构出现的同时薄膜也会表现出硬度和弹性模量的提高. 值得一提的是, 超稳非晶薄膜的结构调控机制也为液晶薄膜的结构调控提供了新的思路<sup>[117,118]</sup>.

## 2.4 超稳非晶材料的应用前景与挑战

以上研究结果说明基于表面动力学的原子级制造不仅能够有效降低构型熵 (configurational entropy), 趋向理想非晶状态, 还可以降低振动熵 (vibrational entropy), 抑制低能激发, 甚至得到各向异性的非晶态结构. 而通过体相弛豫即使能够在亿万年的时间之后使构型熵降低到接近理想非晶状

态, 也无法对振动熵产生实质影响, 更不可能实现各向异性非晶结构. 超稳非晶材料的性能优势使其具有广泛的应用前景. 原则上来说, 超稳非晶适用于所有通过 PVD 方式制备的非晶薄膜的应用场景. 比如, 广泛应用于智能手机、电脑等电子产品的显示屏幕中的 OLED 器件, 其核心功能层通常是由 PVD 制备的有机半导体薄膜, 适当调节沉积条件将其制备成为超稳非晶可以显著提高其发光效率、工作稳定性和使用寿命. 超稳非晶薄膜的密度、折射率、强度和硬度等性能均相对于普通非晶显著提高, 对于虚拟现实设备的光学薄膜组件以及其他塑料和非晶合金保护涂层具有重要意义. 超稳非晶结构各向异性导致的光学各向异性 (双折射), 使其可以用来制造各种可切换型光学器件的薄膜组件. 如果将广泛应用于极紫外光刻机、激光干涉引力波探测器、X 射线反射镜、深空探测器等领域的布拉格式高反射光学薄膜制备成超稳非晶态, 便能够显著抑制膜层间互扩散, 提高薄膜性能稳定性和对极端环境的适应性; 同时还能抑制低能激发, 降低热噪声, 从而提高探测灵敏度. 值得一提的是, 超稳非晶的这些特质有望将现有激光干涉引力波探测器的热噪声降低 10 倍以上, 而同时能够提高其运行稳定性, 所以美国和欧洲的研究团队已经计划将超稳非晶薄膜应用于现有 LIGO 装置的升级<sup>[119]</sup> 和未来的空间引力波探测装置的建造.

由于物理气相沉积在非晶薄膜的规模化工业生产中已较为成熟, 所以超稳非晶的实际应用只需在现有生产设备的基础上增加衬底温度的控制工艺. 尽管超稳非晶材料性能优势显著, 但在工业生产中成本控制往往是更为重要的考虑因素. 对于单价较高的高端应用而言, 使用超稳非晶带来的性能提升可能远高于增加对沉积条件的调控工艺所产生的成本. 但对于需要严格控制成本的普通工业生产, 限制超稳非晶规模化应用的挑战在于提升薄膜性能所需增加的成本无法从市场收回. 比如在屏幕显示器的 OLED 薄膜生产中, 往往是在几米甚至更大尺寸的衬底上进行沉积, 并且工业化生产中工艺稳定性也是最重要的因素之一. 要实现如此巨大的衬底进行温度的可控调节, 而且还需要保证温度均匀, 具有一定的挑战性. 对于  $T_g$  较高的非晶材料体系, 比如非晶合金和氧化物, 在常规沉积速率下形成超稳非晶的最佳衬底温度 ( $0.7 T_g$ — $0.9 T_g$ ) 可能高达 600 K 以上, 这会对衬底材料的温度耐

受能力和沉积腔体的真空度等带来一系列挑战. 对于非晶合金, 研究发现通过降低沉积速率可实现在室温衬底上制备超稳非晶<sup>[30]</sup>, 有效规避了衬底温度的问题, 但低沉积速率下沉积同样厚度的薄膜导致的生产时间和成本的增加也是需要考虑的因素.

总的来说, 基于非晶材料表面动力学特性的超稳非晶的原子级制造, 在规模化工业生产中的应用不存在需要突破的技术瓶颈, 只需对现有生产工艺进行适当改进, 需要考虑的最重要因素在于平衡性能要求与生产成本之间的互斥关系. 对于形成超稳非晶的最佳衬底温度正好在室温的材料, 无需对现有生产工艺进行更改即可制备超稳非晶, 这在有机半导体薄膜生产中其实并不少见.

### 3 超稳非晶态的原子级制造机理与调控机制

超稳非晶的形成机理 (特别是其热力学/动力学根源) 长期备受关注. Ramos 等<sup>[120]</sup> 推测, PVD 过程中因分子逐层堆积而累积的分子间相互作用要高于液体冷却方式制备的普通非晶, 从而导致高稳定性. 然而, 研究发现更强的分子间相互作用反而降低了超稳非晶形成能力<sup>[121-123]</sup>; 此外, 在具有相同分子间相互作用的体系中进行的测量表明, 分子柔性也能显著影响稳定性<sup>[89]</sup>, 这些结果直接挑战了 Ramos 等的观点. 由于超稳非晶通常在硅或者金属衬底上制备, 其高密度是否源于 PVD 过程中的薄膜内应力一直存在质疑. 直到近期, Luo 等<sup>[84]</sup> 通过在弹性模量仅为数兆帕的软质聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 衬底上进行气相沉积, 成功制备了超稳非晶薄膜. 令人惊讶的是, 这些在软衬底上形成的薄膜甚至表现出比硅衬底上沉积的薄膜更高的密度和稳定性. 这一结果有力驳斥了超稳非晶高密度主要依赖刚性衬底引入内应力的观点.

目前, 学术界普遍认为超稳非晶的形成与其独特的表面动力学特性密切相关. 其超高密度和稳定性源于沉积过程中表面原子/分子的高迁移率, 使其能够高效弛豫至低能态. 超稳非晶的发现是弛豫动力学调控非晶材料结构与性能的典范. 近年来, 随着对其微观结构、计算机模拟、及原位实验研究的深入, 研究者逐渐揭示: 超稳非晶的形成涉及沉积原子/分子从处于薄膜最表面到逐渐被覆盖, 并最终“冻结”为体相所发生的一系列复杂动力学过

程. 以下内容将介绍相关研究进展, 并深入探讨形成超稳非晶态的原子级制造机理与调控机制.

#### 3.1 表面动力学梯度

非晶材料除了表层原子/分子具有显著高于体相的扩散系数外, 表层以下高达几十纳米厚度范围内的弛豫时间也比体相的短. 从表层开始, 随着深度的增大, 弛豫时间逐渐延长, 直到与体相相同, 从而形成显著的动力学梯度. 这一效应已经得到广泛的实验验证<sup>[48]</sup>. 表面动力学特性使得薄膜厚度降低到几十纳米以下时,  $T_g$  显著降低, 明显影响非晶薄膜的性质和服役性能. 如图 7(a) 所示, Zhang 等<sup>[33]</sup> 利用椭偏技术测量了不同厚度的 TPD 薄膜的  $T_g$ , 发现当厚度小于 50 nm 时  $T_g$  随着薄膜厚度减小而迅速降低. Ellison 和 Torkelson<sup>[124]</sup> 利用荧光分子标记法测量聚苯乙烯 (polystyrene) 薄膜表面不同厚度层的  $T_g$ , 他们发现最表面层的  $T_g$  最低, 随着测量厚度的增大  $T_g$  逐渐增大, 当测量的表面层厚度达到 50 nm 左右时才达到与体相一致的  $T_g$  值. Ghanekarade 等<sup>[125]</sup> 的计算机模拟结果更直观地展示出表面局域  $T_g$  和弛豫时间随着距离表面不同深度的梯度变化. Paeng 等<sup>[126]</sup> 利用光学漂白技术测量聚苯乙烯薄膜内荧光分子的取向弛豫过程, 发现除了与体相特征时间一致的弛豫过程外, 还存在一个更快的弛豫过程, 其特征时间为 30—300 s. 他们将这一快弛豫过程归因于具有高迁移率的表面层, 并估算出在  $T_g$  附近其厚度约为 7 nm, 随着温度降低该表面层厚度逐渐减小, 如图 7(b) 所示.

由于聚合物的分子链高度缠结, 所以在表面动力学测量过程中通常只能观察到其链段的弛豫运动, 而非表面扩散. Zhang 等<sup>[33,34]</sup> 测量了不同厚度的 TPD 薄膜的  $\alpha$  弛豫时间和表面扩散系数, 发现表面扩散系数不随薄膜厚度变化. 而当薄膜厚度小于 30 nm 时,  $\alpha$  弛豫时间随着厚度降低迅速缩短, 而且激活能显著减小. 当薄膜厚度为 12 nm 以下时其激活能变得非常小, 甚至远小于表面扩散的激活能, 如图 7(c) 所示. 该结果说明表面扩散与结构弛豫两个动力学过程出现了解耦现象. 此外, 对于虚拟温度变化跨度达 35 K 以上的普通非晶、退火态非晶以及超稳非晶, 即使其体相弛豫时间发生了 13—20 个数量级的变化, 但是在  $T_g$  以下它们的表面扩散系数完全相同, 说明表面扩散不受材料整体密度和稳定性的影响<sup>[32]</sup>.

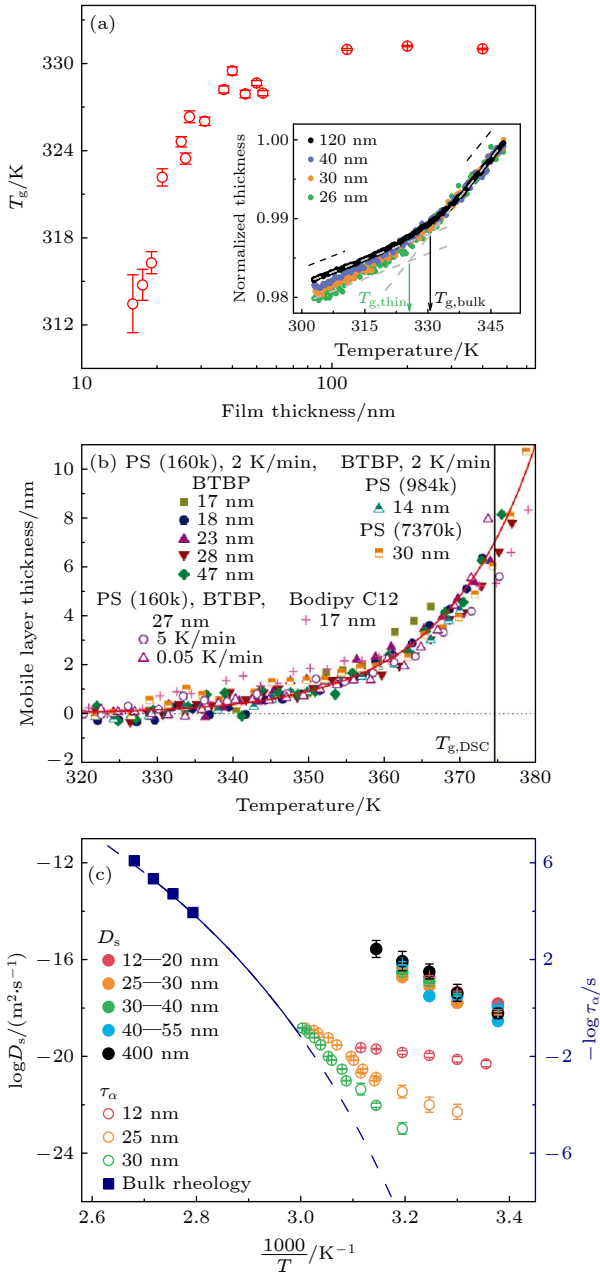


图 7 非晶材料表面动力学梯度 (a)  $T_g$  随薄膜厚度的变化<sup>[33]</sup>; (b) 具有高运动能力的表面层厚度随温度的变化<sup>[126]</sup>; (c) 不同厚度薄膜的表面扩散系数 (左轴) 和平均  $\alpha$  弛豫时间 (右轴) 的 Arrhenius 图<sup>[33]</sup>

Fig. 7. Dynamic gradient at the surface of amorphous materials: (a) Variation of  $T_g$  as a function of film thickness<sup>[33]</sup>; (b) thickness of surface layer with high mobility *vs.* temperature<sup>[126]</sup>; (c) Arrhenius plot of surface diffusion coefficient (left axis) and average  $\alpha$ -relaxation time (right axis) of films with various thicknesses<sup>[33]</sup>.

### 3.2 表面结构重排

超稳非晶材料微观结构的显著变化和强烈的衬底温度依赖性说明沉积分子在被完全冻结之前发生了剧烈的结构重排. Lyubimov 等<sup>[127]</sup> 利用计

算机模拟 TPD 分子的气相沉积, 基本重现了实验上观察到的现象, 并证明沉积薄膜的结构与近表面的平衡态结构, 以及气相沉积过程中发生的一系列动力学过程有关. Moore 等<sup>[121]</sup> 通过计算机模拟观察 PVD 过程中一种尾部带有氟烷基团的棒状分子的取向重排过程, 发现在 PVD 过程中沉积分子能在紧邻自由表面下方的区域发生显著的取向重排. 图 8(a) 展示了模拟的取向序参量  $P_1(z)$  随着与自由表面距离  $z$  的变化关系. 当分子刚到达自由表面时, 由于氟烷基团发生偏析, 导致  $P_1(z)$  呈现正值, 表明表面分子主要呈垂直取向. 随着沉积的持续进行, 分子处于更趋各向同性的相互作用环境中, 它们会朝着平衡值  $P_1(z) = 0$  (各向同性堆积) 方向重新排列, 在距离自由表面 4—5 个分子尺寸的位置处最终达到稳定的排列结构. 值得注意的是, 尽管沉积温度远低于  $T_g$ , 在皮秒量级的模拟时间尺度内仍能在距自由表面如此远的区域观测到结构重排现象, 说明在实际的气相沉积过程中沉积分子发生表面重排的程度和空间尺度都更显著.

### 3.3 速率-温度等效原理

非晶材料的结构弛豫和老化现象通常遵循时温等效原理, 即在不同温度下的弛豫响应可通过时间尺度转换等效描述<sup>[4]</sup>. 这一原理允许研究者利用短期高温实验, 通过时间尺度调整来预测材料在低温下的长期行为, 极大地提高了对玻璃长期性能的评估效率. 时温等效原理的成立表明, 弛豫机制具有恒常性, 不因温度与时间的改变而发生根本性变化. Bishop 等<sup>[111,112,117,118]</sup> 通过 GIWAXS 和 SE 测量证明降低沉积速率对分子取向的影响等同于升高衬底温度, 并建立了两者的定量转换关系, 从而说明时温等效原理同样适用于形成超稳非晶的表面动力学过程, 表现为沉积速率和衬底温度对超稳非晶微观结构 (如层状堆积和分子取向各向异性) 具有等效调控作用, 所以也称为速率-温度等效原理 (rate-temperature superposition, RTS). 图 8(b) 展示了一种名为 ABH113 的有机半导体分子薄膜的双折射率 (沿  $z$  和  $xy$  方向折射率的差值) 的 RTS 主曲线, 即不同衬底温度下沉积薄膜的双折射率随沉积速率变化的关系曲线通过 17 K/10 倍频的位移因子沿  $x$  轴平移至衬底温度为 293 K 的基准线. 这意味着衬底温度升高 17 K 形成的非晶薄膜, 其双折射率等同于不改变衬底温度的情况下以 1/10

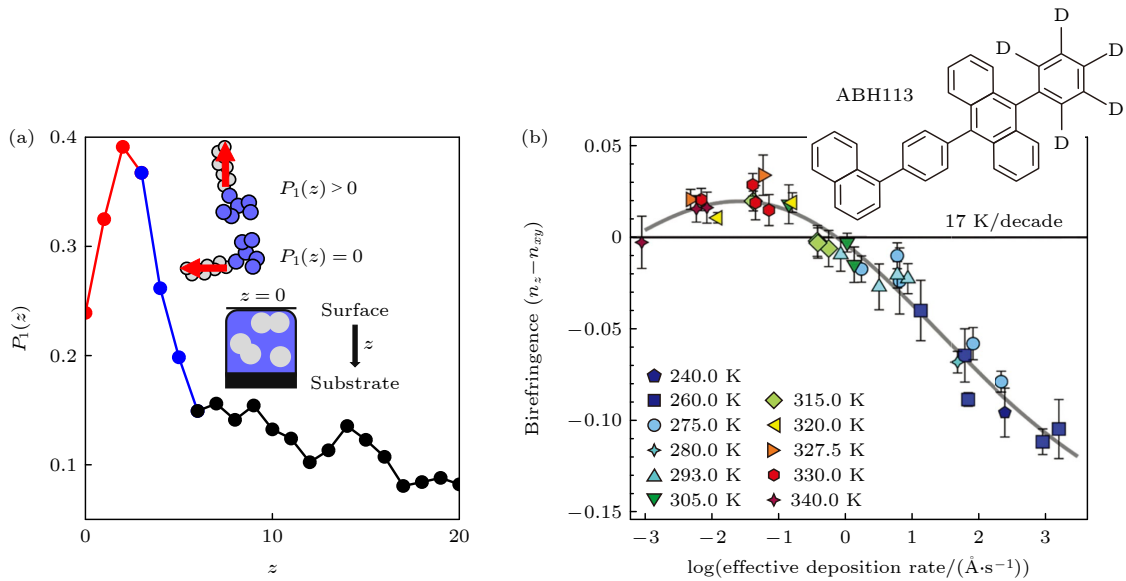


图 8 表面结构重排与速率-温度等效原理 (a) 沉积分子的取向序参量  $P_1(z)$  随距离表面深度的演化<sup>[121]</sup>; (b) 在 293 K 下, 双折射率随基于平移因子为 17 K/10 倍频的速率-温度等效原理计算得到的有效沉积速率的变化<sup>[111]</sup>

Fig. 8. Surface structure rearrangement and rate-temperature superposition principle: (a) Evolution of the orientation order parameter  $P_1(z)$  of the deposited molecules as a function of depth from the surface<sup>[121]</sup>; (b) birefringence vs. an effective deposition rate at 293 K calculated by applying the rate-temperature superposition principle using a shift factor of 17 K/decade<sup>[111]</sup>.

倍沉积速率制备的薄膜. 基于 GIWAXS 实验获得的取向序参量同样遵循具有相似位移因子的 RTS 关系. 对于球形分子 Alq3(tris(8-hydroxyquinoline) aluminum) 薄膜分层结构的研究表明, 不同沉积条件下其衍射峰位置的变化也符合 RTS 原理<sup>[128]</sup>. 有意思的是, 如图 8(b) 所示, 当沉积速率趋近极限低值时, 取向序参量与双折射率均趋近于零, 表明对于非液晶分子, 在任何衬底温度下, 足够缓慢的沉积均可形成各向同性的平衡态结构. Rodríguez-Tinoco 等<sup>[129]</sup>发现对于具有相同  $T_f$  的 IMC 超稳非晶, 如果微观结构各向异性程度越低, 则动力学稳定性越高, 这或许与其更接近各向同性平衡态构型有关.

### 3.4 表面加速老化

3.3 节提到, 如果沉积过程足够缓慢, 则薄膜的微观结构会趋于平衡态的各向同性, 意味着各向异性结构出现的原因在于气相沉积过程中表面未弛豫到平衡态, 对应一种非平衡态构型. 也就是说, 超稳非晶形成过程伴随着表面物理老化的发生. Thoms 等<sup>[130]</sup>利用原位介电谱学装置测量了气相沉积过程中分子玻璃薄膜的介电损耗, 发现在表面几纳米厚度区域存在增强的老化速率. 如图 9 所示, 在  $0.82T_g$  的衬底温度下, 随着沉积形成一层

2.5 nm 厚的薄膜, 损耗因子 ( $\Delta \tan \delta$ ) 在最初的  $t = 25$  s 内迅速增大, 随后其变化逐渐趋于平稳 (转为恒定斜率). 这一现象表明, 表面 2.5 nm 厚度区域处于具有较高运动能力的活跃状态, 并且在 25 s 附近斜率的渐进变化说明沉积的薄膜中存在动力学梯度. 该表面区域的电容值和损耗因子均与温度为  $1.04T_g$  的过冷液体的值一致, 说明平均来看其动力学行为类似于  $1.04T_g$  的过冷液体状态, 此时的结构弛豫时间约为 0.1 s. 这一表面区域的厚度在更低的衬底温度如  $0.46T_g$  和  $0.35T_g$  时分别减小至约 1.2 nm 和约 0.6 nm. 在  $0.82T_g$ , 如图 9 所示, 在沉积终止后的最初 25 s 内,  $\Delta \tan \delta$  显著下降, 表明 2.5 nm 厚的表面区域堆积密度迅速增大, 达到了更稳定的状态. 如图 9 插图所示, 在沉积终止后持续测量  $\Delta \tan \delta$ , 可以看到一个缓慢的老化过程, 持续约  $10^4$  s. 这一时间尺度远短于在  $0.82T_g$  时的结构弛豫时间. 值得注意的是, 图 9 插图中的曲线在沉积初期快速上升值的 20% 处趋于平稳, 表明存在厚度为  $20\% \times 2.5 \text{ nm} = 0.5 \text{ nm}$  的表面流动层, 其动力学行为远快于测量频率 1 kHz, 并对介电损耗有贡献. 以上原位实验结果直接证明 PVD 过程中表面层能够迅速趋于平衡态, 以及在表面流动层下方一定厚度的区域中存在加速老化行为.

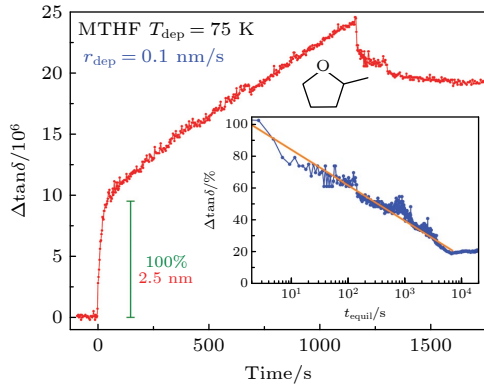


图9 PVD过程中介电损耗的变化<sup>[130]</sup>, 沉积开始于  $t = 0$  s, 终止于  $t = 1158$  s, 插图为沉积终止后, 随着时间的推移介电损耗的降低情况 (以对数时间尺度表示), 变化情况以沉积初始阶段快速上升幅度的百分比来表示, 主图中的竖条对应数值为 100%

Fig. 9. Evolution of dielectric dissipation during PVD process<sup>[130]</sup>, the deposition starts at  $t = 0$  s and ends at  $t = 1158$  s, the inset shows the reduction of dissipation after the deposition had stopped on a logarithmic time scale, here, the change is shown as percentage of the initial fast rise, with 100% being indicated by the vertical bar in the main frame.

与图9所示的原位实验结果一致, Sepúlveda等<sup>[131]</sup>在非晶甲苯薄膜中观察到相对于体相的加速老化行为. 与此相反, 在聚合物非晶体系中, 物理老化速率通常随薄膜厚度减小而降低<sup>[132-135]</sup>. 这一矛盾现象源于表观老化速率由热力学驱动力与分子动力学运动能力共同决定. 虽然表面区域的分子运动能力增强, 但其局域玻璃转变温度降低, 意味着老化温度与局域  $T_g$  的差值减小, 从而削弱了热力学驱动力. 聚合物分子链不仅尺寸 (回转直径) 远大于小分子, 且存在链缠结, 使其在更大空间尺度上表现出动力学关联和显著的表面动力学梯度<sup>[36,124]</sup>. 不同体系 (如分子构型、表面张力波<sup>[136]</sup>等因素差异) 具有独特的表面  $T_g$  分布和分子运动能力分布, 导致在物理老化过程中局域的热力学驱动力与动力学运动能力之间的竞争机制存在差异. 正是这种竞争关系的差异, 最终表现为不同的老化速率行为. 这些研究结果凸显了开展具有精确空间分辨的局域动力学测量对于阐明表面动力学梯度及其在薄膜老化中作用的关键重要性.

### 3.5 形成超稳非晶的梯度动力学理论

Mangalara等<sup>[137]</sup>提出, PVD过程中形成的稳定性是非晶表面与体相之间的热力学不匹配及其产生的动力学梯度的必然结果. 由于具有高运动能

力的表面区域的  $T_g$  低于体相, 因此在低温下表面的  $T_f$  也能迅速达到更低, 导致其相比于体相可能具有更高的密度<sup>[138,139]</sup>, 这种高密度状态在PVD薄膜生长过程中得以保留. 这种观点与表面介导的平衡过程一致, 即在常规沉积速率下, 当衬底温度高于  $0.95 T_g$  时可形成各向同性的平衡态非晶结构. 然而, 在更低温度下, 当具有高运动能力的表面区域厚度较小时, 在常规沉积速率下无法达到这种平衡态构型. 此时, 超稳非晶的形成涉及更为复杂的非平衡动力学过程.

气相沉积制备的非晶薄膜的稳定性由表面分子或原子在沉积过程中弛豫的热力学驱动力与动力学条件共同决定<sup>[25]</sup>. 当衬底温度降低时, 沉积分子的初始热力学能量状态与相应温度的平衡态过冷液体之间的能量差增大, 意味着具有更高的热力学驱动力, 但同时分子运动能力受限, 弛豫至低能态的能力减弱. 这种相互作用机制导致, 在常规条件下非晶薄膜的稳定性在衬底温度约  $0.8 T_g - 0.85 T_g$  时达到最佳.

Luo和Fakhraai<sup>[25]</sup>近期提出了形成超稳非晶的表面动力学梯度模型, 如图10所示. 在PVD过程中, 靠近自由表面的分子表现出增强的表面扩散和流动性, 局域  $T_g$  (记为  $T_g(\text{local})$ ) 也低于体相  $T_g$  (记为  $T_g(\text{bulk})$ ). 随着与自由表面距离增加,  $T_g(\text{local})$  逐渐升高至  $T_g(\text{bulk})$  的水平.  $T_g(\text{local}) < T_{\text{dep}}$  对应的区域处于热力学平衡状态, 在  $T_g(\text{bulk})$  以下温度该区域的厚度随温度降低逐渐减小<sup>[126]</sup> (见图7(b)), 且其平衡态能量和结构梯度也随之变化. 由此可见, 在一定的沉积速率条件下,  $T_{\text{dep}}$  决定界面区域的性质. 在PVD薄膜最表层, 没有强相互作用的刚性棒状分子倾向于沿平行于自由表面排列, 动力学主要由沿面内的表面扩散主导, 且表面扩散被增强. 在紧邻最表层的以下区域,  $T_g(\text{local}) < T_{\text{dep}}$ , 依然处于平衡态, 分子可以弛豫并重新取向至倾向于垂直于表面的局部平衡构型. 如果表面流动层仅两个分子层厚度, 这种垂直的分子取向将被保留到薄膜中; 若流动层更厚, 因为在更深的区域平衡态结构的分子取向趋于各向同性, 则这种垂直取向无法保留, 薄膜结构将变为各向同性. 因此, PVD薄膜最终的分子取向取决于  $T_g(\text{local}) < T_{\text{dep}}$  对应的流动层厚度. 随着深度进一步增大,  $T_g(\text{local}) > T_{\text{dep}}$ , 分子不再处于平衡状态, 但由于加速老化的发生, 可以进一步向平衡态演化, 降低

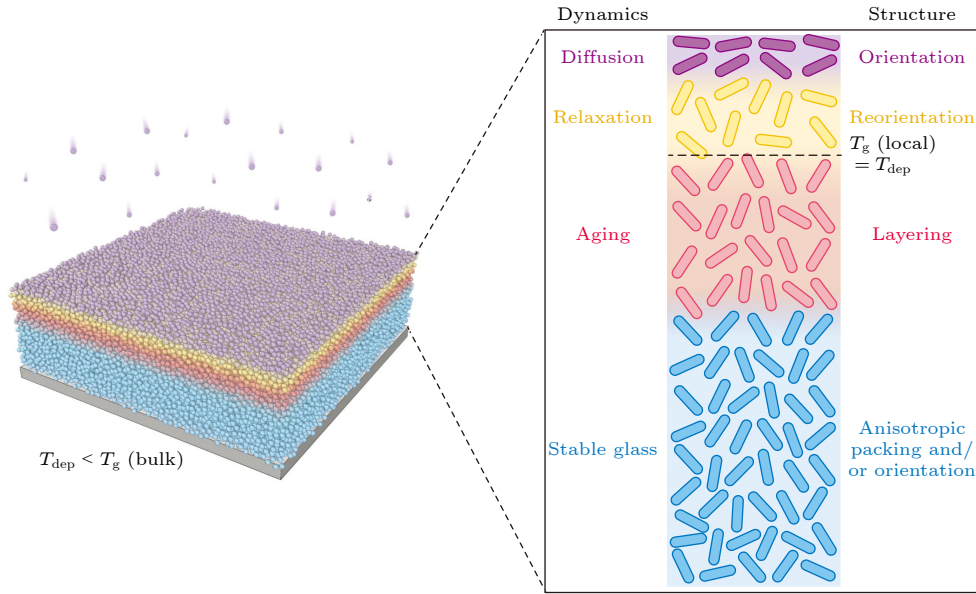


图 10 在  $T_{\text{dep}} < T_g(\text{bulk})$  时, 表面介导的超稳非晶形成过程示意图, 棒状结构示意非球形分子的择优取向, 虚线表示  $T_g(\text{local}) = T_{\text{dep}}$  的位置, 薄膜可划分为从上至下的 4 个特征区域, 其主要的动力学行为分别为侧向表面扩散、平衡态弛豫、加速老化及动力学冻结的体相状态<sup>[25]</sup>

Fig. 10. Schematic illustration of surface-mediated formation of ultrastable amorphous materials at  $T_{\text{dep}} < T_g(\text{bulk})$ , the rod-like shapes illustrate the preferred orientation of nonspheroidal molecules. The dashed line denotes the position where  $T_g(\text{local}) = T_{\text{dep}}$ , the film can be divided into four possible regions from top to bottom, with the dynamics dominated by: lateral surface diffusion, equilibrium relaxation, accelerated aging, and kinetically arrested bulk state<sup>[25]</sup>.

系统能量并增加密度. 由于这种加速老化发生在底部刚性层的限制下, 分子会以逐层方式进行局部重排, 从而形成更紧密的层状结构. 经过以上 3 个阶段后, 分子最终被冻结在具有更高稳定性的状态, 其结构与稳定性由以上 3 个表面区域的性质和动力学过程共同决定.

图 11 为衬底温度和沉积速率影响超稳非晶的结构各向异性与稳定性的微观机制. 当衬底温度高于  $T_g(\text{bulk})$  时 (图 11(e)), 薄膜处于平衡态, 尽管沉积过程中表面分子具有水平取向, 其一旦被覆盖进入薄膜内部, 分子就会重新调整取向并达到各向同性的平衡态堆积结构, 形成的薄膜与通过液体快速冷却形成的普通非晶具有相同的结构和性能, 其虚拟温度  $T_f = T_g(\text{bulk})$ . 当衬底温度略低于  $T_g(\text{bulk})$  时 (图 11(d)), 自由表面以下的分子仍然具有足够的运动能力使其达到局域平衡态 (即  $T_g(\text{local}) < T_{\text{dep}}$ ), 此时液态表面区域厚度足以形成与体相过冷液体相同的各向同性平衡态结构. 因此, 通常在  $0.95 T_g < T_{\text{dep}} < T_g$  条件下沉积的薄膜表现出各向同性结构, 其密度与相应温度过冷液体的密度一致 (即  $T_f = T_{\text{dep}}$ ), 如图 11(a) 所示. 由于体系已经达到平衡态, 所以不会再发生进一步老

化, 因此在该区域不会观察到明显的层状结构.

当进一步降低衬底温度时, 处于平衡态的表面区域的厚度减小<sup>[126]</sup>, 动力学梯度与各向异性变得更加显著<sup>[85,140]</sup>. 在图 11(c) 对应的中等衬底温度范围内 (通常在  $0.75 T_g < T_{\text{dep}} < 0.95 T_g$ ), 沉积薄膜的微观结构发生强烈变化 (图 6). 以图 11 中所示棒状分子为例, 在此沉积温度范围, 处于平衡态的表面层的厚度发生显著变化, 使得该区域的局域平衡态结构可能出现多种优先取向, 即随着温度降低、表层厚度减小, 取向可能从各向同性逐渐演变为垂直于薄膜表面, 再到平行于薄膜表面. 此外, 处于平衡态的表面区域仍然具有比该衬底温度对应的体相过冷液体更高的能量和更低的密度. 当分子进一步进入薄膜内部, 越过  $T_g(\text{local}) = T_{\text{dep}}$  对应位置时, 其处于非平衡态 (即所处位置  $T_g(\text{local}) > T_{\text{dep}}$ ), 具有向体相平衡过冷液态老化的热力学驱动力. 如果分子仍然具有一定的运动能力, 或者在较低沉积速率下允许其在被冻结之前仍然能够发生重排, 则可以进一步向平衡态发生弛豫老化. 此时得到的超稳非晶未达到衬底温度对应的平衡态过冷液体, 即  $T_{\text{dep}} < T_f < T_g$ , 密度低于相应的平衡态过冷液体, 且表现出明显的层状结构和取向

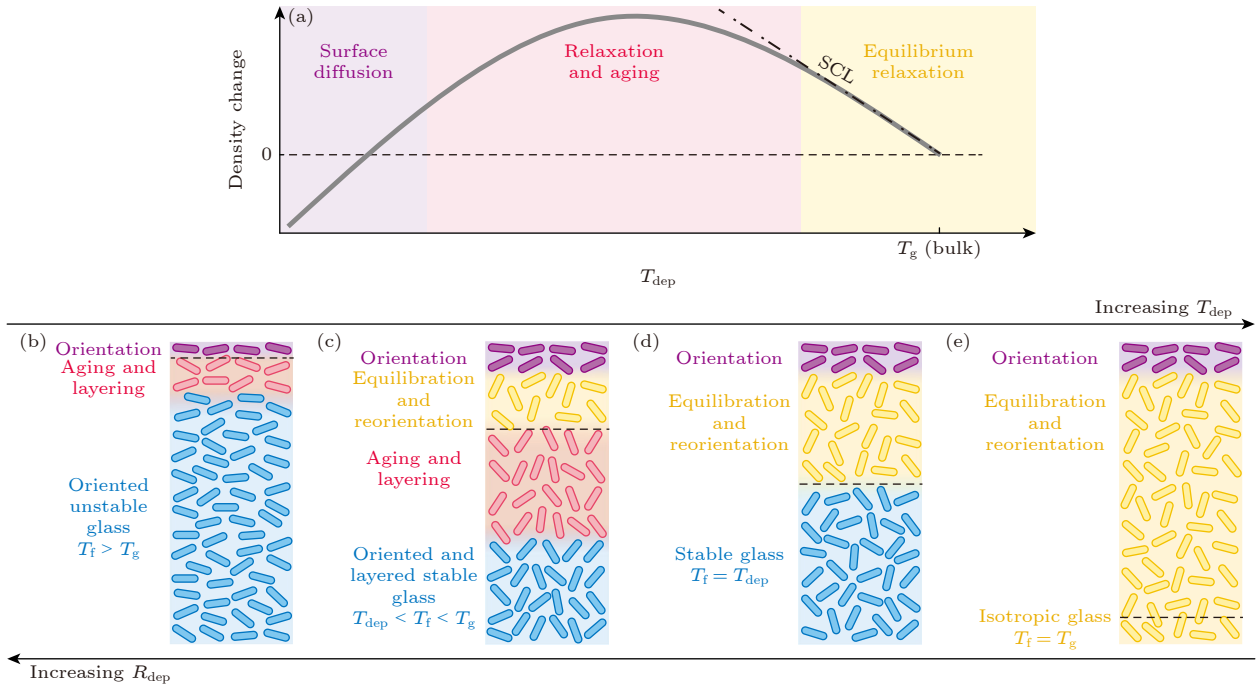


图 11 不同衬底温度和沉积速率条件下表面介导形成超稳非晶的动力学过程示意图 (a) 在一定沉积速率 ( $R_{\text{dep}}$ ) 下密度变化与  $T_{\text{dep}}$  的关系; (b)–(e) 表面区域内的动力学过程随着  $T_{\text{dep}}$  和  $R_{\text{dep}}$  的演变, 虚线表示  $T_{\text{g}}(\text{local}) = T_{\text{dep}}$  的位置<sup>[25]</sup>

Fig. 11. Schematic illustration of dynamical processes at play during surface-mediated formation of ultrastable amorphous materials at different  $T_{\text{dep}}$  and  $R_{\text{dep}}$ : (a) A representative sketch of the density change vs.  $T_{\text{dep}}$  at a constant deposition rate ( $R_{\text{dep}}$ ); (b)–(e) evolution of the dynamic processes within surface region with  $T_{\text{dep}}$  and  $R_{\text{dep}}$ , dashed line denotes the position where  $T_{\text{g}}(\text{local}) = T_{\text{dep}}$ <sup>[25]</sup>.

各向异性, 并受到衬底温度、沉积速率以及分子的化学结构的显著影响。

在非常低的衬底温度进行沉积时 (图 11(b)), 最表层以下的分子不具有足够的运动能力弛豫到平衡态和进行取向重排. 此时沉积的分子在薄膜表面具有沿面内的取向, 并在后续沉积过程中基本保持这种取向. 尽管热力学驱动力随衬底温度降低而增大, 但该温度范围内分子加速老化的程度却由于整体动力学变慢和动力学梯度收缩而迅速降低. 因此, 在这一衬底温度区间, 大多数分子的稳定性和层状结构会快速降低和消失, 甚至在极低的衬底温度下形成不稳定的非晶 ( $T_{\text{f}} \geq T_{\text{g}}$ ).

由于超稳非晶的形成由动力学过程决定, 以上描述的每个表面区域所对应的衬底温度范围也取决于沉积速率, 二者关系通过 RTS 体现, 该关系表明了有效表面弛豫时间的温度依赖性<sup>[141]</sup>. 此外, 不同的分子特性也会影响沉积过程中各区域的动力学状态细节. 对于球状分子<sup>[85,128]</sup>, 在自由表面没有明显的优先取向. 对于刚性分子, 在低温条件下会增大动力学各向异性和具有显著动力学梯度的温度范围<sup>[85]</sup>, 从而拓宽形成超稳非晶的温度区间。

相反, 对于相互作用较强的分子, 能够形成超稳非晶的温度窗口会明显收窄<sup>[123]</sup>. 最后, 某些特定的化学基团可能富集于自由表面, 这可能会引起分子沿垂直于薄膜表面的取向<sup>[121]</sup>, 并稍微改变图 11 所呈现的情形。

### 3.6 超稳非晶的外场调控

除了衬底温度和沉积速率, 研究人员也在不断探索其他外场调控方法以进一步提高超稳非晶性能. 对于晶体薄膜外延生长, 衬底的结构和性质是一种有效的调控手段. 然而, Bagchi 等<sup>[142]</sup>研究发现, 在硅衬底上沉积的超稳非晶薄膜, 只有靠近衬底附近 8 nm 以内区域的结构受到衬底的影响, 这以外区域的结构与衬底无关. 为了研究异质界面的影响, Fiori 等<sup>[113]</sup>通过交替生长两种不同有机半导体分子制备的周期为 5–10 nm 的超晶格非晶薄膜, 他们发现这种超晶格薄膜的微观结构和稳定性与厚度大于 300 nm 的薄膜无异, 说明邻近异质界面的区域未受到明显影响. 这些结果说明, 调控超稳非晶结构和性能的关键在于对表面动力学机制的有效调控。

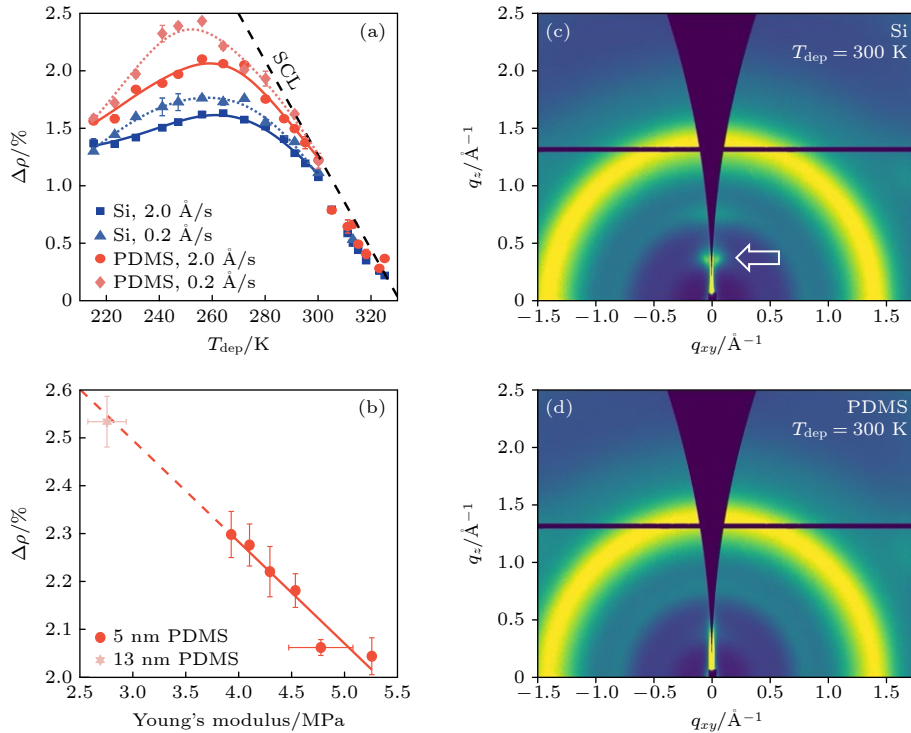


图 12 软衬底对超稳非晶的影响<sup>[84]</sup> (a) 在硅衬底和 PDMS 软衬底上沉积的薄膜相对密度随衬底温度和沉积速率的变化; (b) PVD 薄膜相对密度随 PDMS 衬底弹性模量的变化; (c) 在硅衬底上沉积的薄膜的 2D GIWAXS 谱; (d) 在 PDMS 软衬底上沉积的薄膜的 2D GIWAXS 谱

Fig. 12. Effect of soft substrates on ultrastable amorphous materials<sup>[84]</sup>: (a) Relative density as a function of substrate temperature and deposition rate for films deposited on silicon substrates and soft PDMS substrates; (b) relative density of PVD films *vs.* elastic modulus of PDMS substrates; (c) 2D GIWAXS spectrum of the film deposited on silicon substrate; (d) 2D GIWAXS spectrum of the film deposited on soft PDMS substrate.

Zhang 等<sup>[143]</sup> 利用光照对超稳非晶硒的气相沉积过程进行调控, 发现相比于无光照条件下沉积的薄膜, 在受到白光照射条件下沉积的非晶硒具有更高的稳定性和双折射率, 形成了在普通液体冷却、退火以及无光照条件沉积均无法形成的微观结构. Luo 等<sup>[84]</sup> 在弹性模量仅为数兆帕的 PDMS 高弹性橡胶衬底上进行 TPD 薄膜沉积, 并与相同条件下沉积在硅衬底上的薄膜进行对比. 他们发现衬底的弹性模量可有效调控表面动力学梯度, 从而大幅优化超稳非晶的结构与性能. 如图 12(a) 所示, 较之在相同条件下沉积于刚性硅衬底上的薄膜, 在 PDMS 软衬底上沉积的薄膜具有更高的密度和更均匀的各向同性结构, 且该变化随着 PDMS 衬底的弹性模量降低进一步增大 (图 12(b)). 除此之外, 如图 12(c) 所示原本在硅衬底上形成的层状结构, 在 PDMS 软衬底上沉积的薄膜中基本完全被抑制, 如图 12(d) 所示. 经估算, 在硅衬底上实现相同性能, 需要将沉积速率降低 1000 万倍. 通过 GIWAXS 分析不同厚度薄膜的微观结构, 计算出软衬底对表

面动力学的影响距离可延伸至 170 nm 以上范围. 该发现证明了衬底弹性模量可作为调控形成超稳非晶的表面动力学机制和非晶材料性能的重要手段<sup>[144]</sup>, 为按需设计高性能非晶材料提供了全新思路.

## 4 总结与展望

超稳非晶的形成是原子级制造的典型范例. 原子级制造不仅为调控非晶材料结构与性能开辟新路径, 更突破了传统制备工艺的极限性能瓶颈, 为探索理想非晶态本质及玻璃转变机制提供了全新研究范式. 通过对脆度 (fragility, 记为  $m$ ) 范围从  $m = 40$ —145 不等的金属、聚合物和有机分子体系的超稳非晶的比较, 发现: 动力学稳定性会随着脆度的增大而系统性且显著地增强<sup>[145]</sup>, 且高密度 (通常被认为与高动力学稳定性相关) 也与高脆度之间存在相关性<sup>[146]</sup>. 但是研究发现, 在脆度值为 60—145 整个范围内的多种有机分子体系也都可通过物理气相沉积形成具有同样稳定性的超稳非晶<sup>[147]</sup>,

证实强玻璃形成体 ( $m$  值较小) 依然可能形成超稳非晶. 所以, 超稳非晶的形成能力可能更多地由其表面动力学梯度决定, 而非描述过冷液体动力学温度依赖性的脆度值.

各种非晶材料体系均在不同领域有着广泛和重要的应用, 通过原子级制造技术将其制备成为超稳非晶态有望实现材料性能的突破性提升, 所以值得进行广泛深入的研究. 有机分子体系由于其物理气相沉积可以通过较简单的热蒸发方式实现, 而且其玻璃转变温度较低, 从而不需要将衬底加热到很高温度即可达到形成超稳非晶的条件, 因此受到广泛的研究. 聚合物体系则由于分子量较大, 气相沉积较为困难, 所以相比于小分子体系的研究较少. 对于非晶合金体系, 其气相沉积往往需要利用溅射方式, 而且常规沉积速率条件下的最佳衬底温度较高, 这导致实验难度的增加, 同时容易引入杂质, 所以要求在非常高的真空环境下进行. 聚合物和非晶合金在超稳非晶材料体系和微观结构研究方面有待加强. 硫族材料虽然不常被作为玻璃物理问题研究的模型体系, 但也已有关于其超稳非晶研究的报道, 比如  $\text{Se}^{[143]}$  和  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  非晶<sup>[148]</sup>. 对于氧化物玻璃体系, 目前还没有关于超稳非晶的公开报道.

除了扩展材料体系, 对于非晶表面动力学梯度和物理气相沉积过程的外场调控也是重要的研究方向. 这类研究将有望实现非晶结构调控和性能提升的进一步突破, 甚至在常规条件下难以形成超稳非晶的体系中实现其制备, 而且可以为超稳非晶的原子级制造技术在规模化应用、成本控制、工艺稳定性提升等提供理论指导.

随着超稳非晶材料体系的不断扩展和稳定性极限的突破, 有望回答“理想玻璃是否存在?”“非晶物质的本质是什么?”等关键科学问题. 超稳非晶的玻色峰和隧穿二能级系统的显著抑制效应如果在小分子体系以外的其他材料 (比如氧化物玻璃) 中能够被证实, 将为理解非晶态本质提供重要依据.

除了制备超稳非晶, 原子级制造在突破物质非晶形成能力极限方面也产生了重要作用. Tong 等<sup>[149]</sup> 近期借助原子制造及材料基因工程高通量的思想, 利用超快皮秒脉冲激光技术, 成功地将所有类型十多种单质金属, 包括最难以实现非晶化的面心立方 (fcc) 单质金和银, 制备成为室温稳定的非晶态. 该成果首次从实验上证明所有类型的单质金属都能形成非晶态, 非晶态是常规物质的本征态和基本

物质属性之一. 原子级制造技术在非晶领域的完善和发展将助力新的高性能非晶材料的探索, 也必将对更多高技术领域的发展产生积极的推动作用.

## 参考文献

- [1] Gravitational Waves Detected 100 Years After Einstein's Prediction <https://www.ligo.caltech.edu/news/ligo20160211> [2025-06-22]
- [2] Humankind's Most Important Material Main D <https://www.theatlantic.com/technology/archive/2018/04/humankinds-most-important-material/557315/> [2025-06-22]
- [3] Kennedy D, Norman C 2005 *Science* **309** 75
- [4] Hodge I M 1995 *Science* **267** 1945
- [5] Meng S Y, Hao Q, Wang B, Wang Y J, Pineda E, Qiao J C 2025 *J. Appl. Phys.* **137** 055108
- [6] Luo P, Lu Z, Li Y Z, Bai H Y, Wen P, Wang W H 2016 *Phys. Rev. B* **93** 104204
- [7] Luo P, Wen P, Bai H Y, Ruta B, Wang W H 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 225901
- [8] Luo P, Li Y Z, Bai H Y, Wen P, Wang W H 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 175901
- [9] Wang W, Luo P 2018 *Acta Metall. Sin.* **54** 1479 (in Chinese) [汪卫华, 罗鹏 2018 *金属学报* **54** 1479]
- [10] Luo P, Li M X, Jiang H Y, Wen P, Bai H Y, Wang W H 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 135104
- [11] Ruta B, Chushkin Y, Monaco G, Cipelletti L, Pineda E, Bruna P, Giordano V M, Gonzalez-Silveira M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 165701
- [12] Giordano V M, Ruta B 2016 *Nat. Commun.* **7** 10344
- [13] Evenson Z, Ruta B, Hechler S, Stolpe M, Pineda E, Gallino I, Busch R 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 175701
- [14] Wang Z, Riechers B, Derlet P M, Maaß R 2024 *Acta Mater.* **267** 119730
- [15] Riechers B, Das A, Dufresne E, Derlet P M, Maaß R 2024 *Nat. Commun.* **15** 6595
- [16] Luo P, Li M X, Jiang H Y, Zhao R, Zontone F, Zeng Q S, Bai H Y, Ruta B, Wang W H 2020 *Phys. Rev. B* **102** 054108
- [17] Zhu F, Hirata A, Liu P, Song S, Tian Y, Han J, Fujita T, Chen M 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 215501
- [18] Zhu F, Song S X, Reddy K M, Hirata A, Chen M W 2018 *Nat. Commun.* **9** 3965
- [19] Mauro J C, Uzum S S, Bras W, Sen S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 155506
- [20] Müller C, Cole J H, Lisenfeld J 2019 *Rep. Prog. Phys.* **82** 124501
- [21] Yang L, Vajente G, Fazio M, Ananyeva A, Billingsley G, Markosyan A, Bassiri R, Prasai K, Fejer M M, Chicoine M, Schiettekatte F, Menoni C S 2021 *Sci. Adv.* **7** eabh1117
- [22] Meißner A, Voigtländer T, Meißner S M, Kühn U, Schneider S, Shnirman A, Weiss G 2021 *Phys. Rev. B* **103** 224209
- [23] Monroe C, Kim J 2013 *Science* **339** 1169
- [24] Stephens R, Liu X 2021 *Low Energy Excitations in Disordered Solids* (World Scientific, Singapore)
- [25] Luo P, Fakhraai Z 2023 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **74** 361
- [26] Ediger M D 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 210901
- [27] Rodriguez-Tinoco C, Gonzalez-Silveira M, Ramos M A, Rodriguez-Viejo J 2022 *Riv. Nuovo Cim.* **45** 325
- [28] Chen F, Lam C H, Tsui O K C 2014 *Science* **343** 975
- [29] Zhu L, Brian C W, Swallen S F, Straus P T, Ediger M D, Yu L 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 256103

- [30] Luo P, Cao C R, Zhu F, Lü Y M, Liu Y H, Wen P, Bai H Y, Vaughan G, di Michiel M, Ruta B, Wang W H 2018 *Nat. Commun.* **9** 1389
- [31] Luo P, Jaramillo C, Wallum A M, Liu Z T, Zhao R, Shen L Q, Zhai Y Q, Spear J C, Curreli D, Lyding J W, Gruebele M, Wang W H, Allain J P 2020 *ACS Appl. Nano. Mater.* **3** 12025
- [32] Zhang Y, Fakhraai Z 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 066101
- [33] Zhang Y, Fakhraai Z 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **114** 4915
- [34] Zhang Y, Glor E C, Li M, Liu T Y, Wahid K, Zhang W, Riggleman R A, Fakhraai Z 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 114502
- [35] Fakhraai Z, Forrest J A 2008 *Science* **319** 600
- [36] Hao Z, Ghanekarade A, Zhu N, Randazzo K, Kawaguchi D, Tanaka K, Wang X, Simmons D S, Priestley R D, Zuo B 2021 *Nature* **596** 372
- [37] Chai Y, Salez T, McGraw J D, Benzaquen M, Dalnoki-Veress K, Raphaël E, Forrest J A 2014 *Science* **343** 994
- [38] Yang Z H, Fujii Y, Lee F K, Lam C H, Tsui O K C 2010 *Science* **328** 1676
- [39] Wang B, Gao X Q, Su R, Guan P F 2024 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **67** 236111
- [40] Bi Q L, Lü Y J, Wang W H 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 155501
- [41] Sun G, Saw S, Douglass I, Harrowell P 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 245501
- [42] Ashtekar S, Lyding J, Gruebele M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 166103
- [43] Ashtekar S, Nguyen D, Zhao K, Lyding J, Wang W H, Gruebele M 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 141102
- [44] Cao C R, Lu Y M, Bai H Y, Wang W H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 141606
- [45] Chen L, Cao C R, Shi J A, Lu Z, Sun Y T, Luo P, Gu L, Bai H Y, Pan M X, Wang W H 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 016101
- [46] Cao C R, Huang K Q, Shi J A, Zheng D N, Wang W H, Gu L, Bai H Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 1966
- [47] Ediger M D, Forrest J A 2014 *Macromolecules* **47** 471
- [48] Tian H, Xu Q, Zhang H, Priestley R D, Zuo B 2022 *Appl. Phys. Rev.* **9** 11316
- [49] Ediger M D, Gruebele M, Lubchenko V, Wolynes P G 2021 *J. Phys. Chem. B* **125** 9052
- [50] Liang S Y, Hao Q, Xing G H, Wang B, Wang Y J, Pineda E, Qiao J C 2025 *Acta Mater.* **293** 121125
- [51] Wang B, Gao X, Qiao J 2024 *Rare Met. Mater. Eng.* **53** 70
- [52] 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
- [53] Kearns K L, Swallen S F, Ediger M D, Wu T, Sun Y, Yu L 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 4934
- [54] Raegen A N, Yin J, Zhou Q, Forrest J A 2020 *Nat. Mater.* **19** 1110
- [55] Moratalla M, Rodríguez-López M, Rodríguez-Tinoco C, Rodríguez-Viejo J, Jiménez-Riobóo R J, Ramos M A 2023 *Commun. Phys.* **6** 274
- [56] Ramos M A, Pérez-Castañeda T, Jiménez-Riobóo R J, Rodríguez-Tinoco C, Rodríguez-Viejo J 2015 *Low Temp. Phys.* **41** 412
- [57] Khomenko D, Scalliet C, Berthier L, Reichman D R, Zamponi F 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 225901
- [58] Perez-Castaneda T, Rodríguez-Tinoco C, Rodríguez-Viejo J, Ramos M A 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 11275
- [59] Singh S, Ediger M D, de Pablo J J 2013 *Nat. Mater.* **12** 139
- [60] Bagchi K, Ediger M D 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 6935
- [61] Ediger M D, de Pablo J, Yu L 2019 *Acc. Chem. Res.* **52** 407
- [62] Luo P, Zhu F, Lü Y M, Lu Z, Shen L Q, Zhao R, Sun Y T, Vaughan G B M, di Michiel M, Ruta B, Bai H Y, Wang W H 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 40098
- [63] Walters D M, Richert R, Ediger M D 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 134504
- [64] Sepúlveda A, Swallen S F, Ediger M D 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 12A517
- [65] Dalal S S, Ediger M D 2015 *J. Phys. Chem. B* **119** 3875
- [66] Swallen S F, Traynor K, McMahon R J, Ediger M D, Mates T E 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 065503
- [67] Parisi G, Sciortino F 2013 *Nat. Mater.* **12** 94
- [68] Parisi G 2022 *J. Phys. Complex.* **3** 040201
- [69] Ozawa M, Biroli G 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 138201
- [70] Hasyim M R, Mandadapu K K 2024 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **121** e2322592121
- [71] Herrero C, Scalliet C, Ediger M D, Berthier L 2023 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **120** e2220824120
- [72] Rodríguez-Tinoco C, Gonzalez-Silveira M, Ràfols-Ribé J, Vila-Costa A, Martinez-Garcia J C, Rodríguez-Viejo J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 155501
- [73] Ruiz-Ruiz M, Vila-Costa A, Bar T, Rodríguez-Tinoco C, Gonzalez-Silveira M, Plaza J A, Alcalá J, Fraxedas J, Rodríguez-Viejo J 2023 *Nat. Phys.* **19** 1509
- [74] Herrero C, Ediger M D, Berthier L 2023 *J. Chem. Phys.* **159** 114504
- [75] Vila-Costa A, Gonzalez-Silveira M, Rodríguez-Tinoco C, Rodríguez-López M, Rodríguez-Viejo J 2023 *Nat. Phys.* **19** 114
- [76] Lu Z, Jiao W, Wang W H, Bai H Y 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 045501
- [77] Wang Z, Wang W H 2019 *Natl. Sci. Rev.* **6** 304
- [78] Luo P, Lu Z, Zhu Z G, Li Y Z, Bai H Y, Wang W H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 031907
- [79] Pei C, Zhao R, Fang Y, Wu S, Cui Z, Sun B, Lan S, Luo P, Wang W, Feng T 2020 *J. Alloys. Compd.* **836** 155506
- [80] Wang Z, Sun B A, Bai H Y, Wang W H 2014 *Nat. Commun.* **5** 5823
- [81] Wang Z, Wen P, Huo L S, Bai H Y, Wang W H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 121906
- [82] Jiao W, Wen P, Peng H L, Bai H Y, Sun B A, Wang W H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 101903
- [83] Chang C, Zhang H P, Zhao R, Li F C, Luo P, Li M Z, Bai H Y 2022 *Nat. Mater.* **21** 1240
- [84] Luo P, Wolf S E, Govind S, Stephens R B, Kim D H, Chen C Y, Nguyen T, Wąsik P, Zhernenkov M, Mcclimon B, Fakhraai Z 2024 *Nat. Mater.* **23** 688
- [85] Zhang A, Moore A R, Zhao H, Govind S, Wolf S E, Jin Y, Walsh P J, Riggleman R A, Fakhraai Z 2022 *J. Chem. Phys.* **156** 244703
- [86] Dalal S S, Fakhraai Z, Ediger M D 2013 *J. Phys. Chem. B* **117** 15415
- [87] Beasley M S, Bishop C, Kasting B J, Ediger M D 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 4069
- [88] Guo Y, Morozov A, Schneider D, Chung J W, Zhang C, Waldmann M, Yao N, Fytas G, Arnold C B, Priestley R D 2012 *Nat. Mater.* **11** 337
- [89] Sun Q, Miskovic D M, Laws K, Kong H, Geng X, Ferry M 2020 *Appl. Surf. Sci.* **533** 147453
- [90] Kearns K L, Still T, Fytas G, Ediger M D 2010 *Adv. Mater.* **22** 39
- [91] Liu M, Cao C R, Lu Y M, Wang W H, Bai H Y 2017 *Appl.*

- Phys. Lett.* **110** 31901
- [92] Ràfols-Ribé J, Will P A, Hänisch C, Gonzalez-Silveira M, Lenk S, Rodríguez-Viejo J, Reineke S 2018 *Sci. Adv.* **4** eaar8332
- [93] Yu H B, Tyllinski M, Guiseppi-Elie A, Ediger M D, Richert R 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 185501
- [94] Rodríguez-Tinoco C, Ngai K L, Rams-Baron M, Rodríguez-Viejo J, Paluch M 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 21925
- [95] Rodríguez-Tinoco C, Rams-Baron M, Ngai K L, Jurkiewicz K, Rodríguez-Viejo J, Paluch M 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 3939
- [96] Kasting B J, Beasley M S, Guiseppi-Elie A, Richert R, Ediger M D 2019 *J. Chem. Phys.* **151** 144502
- [97] Riechers B, Guiseppi-Elie A, Ediger M D, Richert R 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 214502
- [98] Scalliet C, Guiselin B, Berthier L 2022 *Phys. Rev. X* **12** 041028
- [99] Sokolov A P, Rössler E, Kisliuk A, Quitmann D 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2062
- [100] Wang L, Ninarello A, Guan P, Berthier L, Szamel G, Flenner E 2019 *Nat. Commun.* **10** 26
- [101] Xu D, Zhang S, Tong H, Wang L, Xu N 2024 *Nat. Commun.* **15** 1424
- [102] Mocanu F C, Berthier L, Ciarella S, Khomenko D, Reichman D R, Scalliet C, Zamponi F 2023 *J. Chem. Phys.* **158** 014501
- [103] Li Y, Yu P, Bai H Y 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 013520
- [104] Pérez-Castañeda T, Jiménez-Riobóo R J, Ramos M A 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 165901
- [105] Gujral A, O'Hara K A, Toney M F, Chabynyc M L, Ediger M D 2015 *Chem. Mater.* **27** 3341
- [106] Singh S, de Pablo J J 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 194903
- [107] Dawson K J, Zhu L, Yu L, Ediger M D 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 455
- [108] Dalala S S, Walters D M, Lyubimov I, De Pablo J J, Ediger M D 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 4227
- [109] Bishop C, Thelen J L, Gann E, Toney M F, Yu L, DeLongchamp D M, Ediger M D 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **116** 21421
- [110] Walters D M, Antony L, De Pablo J J, Ediger M D 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 3380
- [111] Bishop C, Bagchi K, Toney M F, Ediger M D 2022 *J. Chem. Phys.* **156** 14504
- [112] Bishop C, Li Y, Toney M F, Yu L, Ediger M D 2020 *J. Phys. Chem. B* **124** 2505
- [113] Fiori M E, Bagchi K, Toney M F, Ediger M D 2021 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **118** e2111988118
- [114] Liu T, Exarhos A L, Alguire E C, Gao F, Salami-Ranjbaran E, Cheng K, Jia T, Subotnik J E, Walsh P J, Kikkawa J M, Fakhraai Z 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 095502
- [115] Ràfols-Ribé J, Dettori R, Ferrando-Villalba P, Gonzalez-Silveira M, Abad L, Lopeandía A F, Colombo L, Rodríguez-Viejo J 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 035603
- [116] Wolf S E, Fulco S, Zhang A, Zhao H, Walsh P J, Turner K T, Fakhraai Z 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 3360
- [117] Bishop C, Gujral A, Toney M F, Yu L, Ediger M D 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 3536
- [118] Bishop C, Chen Z, Toney M F, Bock H, Yu L, Ediger M D 2021 *J. Phys. Chem. B* **125** 2761
- [119] To Make the Perfect Mirror, Physicists Confront the Mystery of Glass Wolchover N <https://www.quantamagazine.org/to-make-the-perfect-mirror-physicists-confront-the-mystery-of-glass-20200402/> [2025-05-17]
- [120] Sergio S L, Chigira A K, Ogumi M 2015 *J. Phys. Chem. B* **119** 4076
- [121] Moore A R, Huang G, Wolf S, Walsh P J, Fakhraai Z, Riggleman R A 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **116** 5937
- [122] Laventure A, Gujral A, Lebel O, Pellerin C, Ediger M D 2017 *J. Phys. Chem. B* **121** 2350
- [123] Tyllinski M, Beasley M S, Chua Y Z, Schick C, Ediger M D 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 203317
- [124] Ellison C J, Torkelson J M 2003 *Nat. Mater.* **2** 695
- [125] Ghanekarade A, Phan A D, Schweizer K S, Simmons D S 2023 *Nat. Phys.* **19** 800
- [126] Paeng K, Swallen S F, Ediger M D 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 8444
- [127] Lyubimov I, Antony L, Walters D M, Rodney D, Ediger M D, de Pablo J J 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 094502
- [128] Bagchi K, Jackson N E, Gujral A, Huang C, Toney M F, Yu L, De Pablo J J, Ediger M D 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 164
- [129] Rodríguez-Tinoco C, Gonzalez-Silveira M, Ràfols-Ribé J, Lopeandía A F, Rodríguez-Viejo J 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 31195
- [130] Thoms E, Gabriel J P, Guiseppi-Elie A, Ediger M D, Richert R 2020 *Soft Matter* **16** 10860
- [131] Sepúlveda A, Leon-Gutierrez E, Gonzalez-Silveira M, Rodríguez-Tinoco C, Clavaguera-Mora M T, Rodríguez-Viejo J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 025901
- [132] Priestley R D, Ellison C J, Broadbelt L J, Torkelson J M 2005 *Science* **309** 456
- [133] Pye J E, Rohald K A, Baker E A, Roth C B 2010 *Macromolecules* **43** 8296
- [134] Kawana S, Jones R A L 2003 *Eur. Phys. J. E* **10** 223
- [135] Frieberg B, Glynos E, Green P F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 268304
- [136] Herminghaus S, Seemann R, Landfester K 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 017801
- [137] Mangalara J H, Marvin M D, Simmons D S 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 4861
- [138] Jin Y, Zhang A, Wolf S E, Govind S, Moore A R, Zhernenkov M, Freychet G, Arabi Shamsabadi A, Fakhraai Z 2021 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **118** e2100738118
- [139] Han Y, Roth C B 2021 *J. Chem. Phys.* **155** 144901
- [140] Zhai Y, Luo P, Z Y 2021 *Phys. Rev. B* **103** 085424
- [141] Chua Y Z, Ahrenberg M, Tyllinski M, Ediger M D, Schick C 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 054506
- [142] Bagchi K, Deng C, Bishop C, Li Y, Jackson N E, Yu L, Toney M F, de Pablo J J, Ediger M D 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 26717
- [143] Zhang A, Jin Y, Liu T, Stephens R B, Fakhraai Z 2020 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **117** 24076
- [144] Roth C B 2024 *Nat. Mater.* **23** 587
- [145] Yu H, Luo Y, Samwer K 2013 *Adv. Mater.* **25** 5904
- [146] Nakayama H, Omori K, Ino-u-e K, Ishii K 2013 *J. Phys. Chem. B* **117** 10311
- [147] Sepúlveda A, Tyllinski M, Guiseppi-Elie A, Richert R, Ediger M D 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 045901
- [148] Zhang K, Li Y, Huang Q, Wang B, Zheng X, Ren Y, Yang W 2017 *J. Phys. Chem. B* **121** 8188
- [149] Tong X, Zhang Y E, Shang B S, Zhang H P, Li Z, Zhang Y, Wang G, Liu Y H, Zhao Y, Zhang B, Ke H B, Zhou J, Bai H Y, Wang W H 2024 *Nat. Mater.* **23** 1193

SPECIAL TOPIC—Order tuning in disordered alloys

**Atomic-level fabrication empowering amorphous materials to approach performance limits\***

LUO Peng<sup>1)2)†</sup> ZHAO Rui<sup>1)</sup> SHEN Laiquan<sup>1)</sup> SUN Yonghao<sup>1)2)</sup>  
 CAO Chengrong<sup>1)2)</sup> LU Zhen<sup>1)2)</sup> SUN Baoan<sup>1)3)</sup>  
 BAI Haiyang<sup>1)3)4)‡</sup> WANG Weihua<sup>1)3)4)</sup>

1) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

4) (*College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

( Received 1 July 2025; revised manuscript received 14 July 2025 )

**Abstract**

Amorphous materials avoid the inherent sensitivity to defects in traditional crystalline materials due to their cross-scale structural uniformity. Therefore, they have irreplaceable and important applications in many advanced technical fields. However, due to their thermodynamically non-equilibrium nature, amorphous materials experience structural relaxation towards equilibrium, leading to performance degradation or even failure during use. Additionally, the complex and disordered structure of amorphous materials results in low-energy excitation, such as boson peaks and tunneling two-level systems, which can cause internal friction and thermal noise in the materials. These factors significantly limit their performance in advanced technical applications. Therefore, effectively improving the stability of amorphous materials and suppressing low-energy excitation are key steps towards breaking through their performance limits. Recent studies have shown that atomic-level fabrication based on enhanced surface dynamics can successfully produce ultrastable amorphous materials, achieving unprecedented control over their microstructure, stability, and low-energy excitation, far exceeding the level achievable by traditional methods. The exceptional advantages of ultrastable amorphous materials endow them with significant application potential in advanced domains such as gravitational wave detection. This article delves into the underlying mechanisms of atomic-level fabrication for amorphous materials, highlighting their structural features and superior performances compared with traditional amorphous materials, and it also outlines future research directions and development trends of atomic-level fabrication in this field.

**Keywords:** amorphous materials, glass, stability, atomic-level fabrication

**PACS:** 61.43.Fs, 61.20.Lc, 68.35.bj, 63.50.Lm

**DOI:** [10.7498/aps.74.20250862](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250862)

**CSTR:** [32037.14.aps.74.20250862](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250862)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52192601, 52192602, 62488201).

† Corresponding author. E-mail: [pengluo@iphy.ac.cn](mailto:pengluo@iphy.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [hybai@iphy.ac.cn](mailto:hybai@iphy.ac.cn)

## 原子级制造赋能非晶材料趋向性能极限

罗鹏 赵睿 沈来权 孙永昊 曹乘榕 鲁振 孙保安 白海洋 汪卫华

### Atomic-level fabrication empowering amorphous materials to approach performance limits

LUO Peng ZHAO Rui SHEN Laiquan SUN Yonghao CAO Chengrong LU Zhen SUN Baoan BAI Haiyang WANG Weihua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 166104 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250862

CSTR: 32037.14.aps.74.20250862

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250862>

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

钙钛矿太阳能电池材料缺陷对器件性能与稳定性的影响

Influence of defect in perovskite solar cell materials on device performance and stability

物理学报. 2024, 73(6): 063101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231631>

单空位缺陷对二维  $\delta$ -InSe 稳定性的影响

Effect of single vacancy defects on two-dimensional  $\delta$ -InSe stability

物理学报. 2024, 73(4): 043102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20230904>

吸收层离子掺杂提高有机无机杂化钙钛矿太阳能电池效率及稳定性

Improving efficiency and stability of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells by absorption layer ion doping

物理学报. 2021, 70(20): 206801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210836>

溶液法制备二维钙钛矿层提高甲脒碘化铅钙钛矿太阳能电池稳定性

Preparation of two-dimensional perovskite layer by solution method for improving stability of FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells

物理学报. 2024, 73(6): 068801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231678>

氧氯化铋/铯铅氯范德瓦耳斯异质结环境稳定性与光电性质的第一性原理研究

A first-principles study on environmental stability and optoelectronic properties of bismuth oxychloride/cesium lead chloride van der Waals heterojunctions

物理学报. 2022, 71(19): 197901 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220544>

高温化学非平衡与表面微孔隙效应对边界层稳定性影响

Influence of high-temperature chemical non-equilibrium and surface micropore effect on boundary layer stability

物理学报. 2025, 74(12): 124701 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250269>