渗流驱动的β弛豫使非晶相变材料中的结晶得以共振加速

Yu-Yao Liu[#1]、Liang Gao[#1]、Jun-Ying Jiang[1], Yiming Zhou[2], Jan Luebben[3], Di Zhao[2], Xiaoling Lu[4],Maximilian J. Müller[2], Ulrich Boettger[3], Jiang-Jing Wang*[2,5], Hai-Bin Yu*[1] 和Shuai Wei*[6,7]

[1]武汉国家强磁场中心与物理学院，华中科技大学，中国湖北武汉*430074*[2]物理研究所（*IA*），亚琛工业大学，德国亚琛*52056*。[3]电气工程材料研究所*II*（*IWE II*），亚琛工业大学，德国亚琛*52056*。[4]电气工程材料研究所*I*（*IWEI*），亚琛工业大学，德国亚琛*52056*。[5]合金创新与设计中心（*CAID*），材料力学行为国家重点实验室，西安交通大学，中国西安*710049*[6]化学系，奥胡斯大学，丹麦奥胡斯*C 8000*[7]*CENSEMAT*可持续能源材料中心，奥胡斯大学，丹麦。

摘要:

非晶相变材料可在光学和电子器件中实现快速且可逆的切换，但结晶动力学仍主要通过经验性热处理方案加以调控。在此，我们揭示了原型相变材料$Ge_2Sb_2Te_5$, 中支配结晶的微观图景：结晶路径由与 β-弛豫相关的可移动原子网络的渗流所组织。我们表明，这一渗流转变区分了结晶过程中扩散驱动与无扩散形核与生长何者占主导。我们进一步证明，与加热联用的频率选择性超声激励可通过增强渗流介导的原子动力学来加速结晶。该加速在接近 β-弛豫频率时达到最大，与可动原子的共振激励相一致。我们的结果在玻璃态弛豫、原子尺度渗流与结晶之间建立了直接联系，并提出了一条通过针对性激励基本玻璃态动力学来调控相变动力学的新途径。

这些作者贡献相同。*j.wang@xjtu.edu.cn（JJW）， haibinyu @hust.edu.cn（HBY），shuai.wei@chem.au.dk（SW）

引言

非晶材料代表了一大类以缺乏长程有序为特征的凝聚态系统，但它们展现出在基础与技术层面均具重要意义的丰富结构与动力学现象[1, 2]。其稳定性[3], 弛豫动力学[4, 5], 以及结晶行为[6] 不仅支撑着我们对玻璃物理的理解，也决定了它们在从结构合金到功能玻璃等实际应用中的性能[7, 8, 9, 10, 11]。核心挑战之一是揭示非晶态中的原子尺度动力学如何引发最终导致结晶的大尺度结构重排。

在此背景下，弛豫动力学已成为一个重要主题[12, 13, 14, 15, 16, 17, 18]。主要的 α-弛豫支配着黏性流动和玻璃化转变，但在T_g [19, 20, 21]以下基本上会被冻结。相比之下，约翰尼-戈德斯坦 β-弛豫源于局域的快速原子运动，在T_g以下很远处仍保持活跃，为原子迁移率[22, 23]提供了重要来源。近期，研究者在金属玻璃、二元 Kob-Andersen体系和一种类金属 Ni-P 玻璃中提出了两种弛豫过程的双逾渗情景[24 24], : 当两者充分分离时，α 和β 弛豫分别对应于不可动粒子和可动粒子的渗流。尽管渗流对玻璃动力学十分重要，但其与共价玻璃的关联仍未得到探索；此外，结晶过程中，潜在原子重排与通向长程有序化的路径之间的联系也尚未确立。

非晶硫族相变材料（PCMs）（例如 $Ge_2Sb_2Te_5$）是一类独特的共价键合玻璃。与传统硫族玻璃[25]（例如 GeSe）相比，其共价性较弱，因此玻璃形成能力较差，并且在高温下结晶速度快。其晶态也表现出传统晶态硫族化合物所不具备的反常特性，包括较高的光学介电常数、较大的 Born有效电荷和较高的 Grüneisen参数，以及违反 8-N规则[26]的有效配位数。它们是非易失性存储器（NVM）和存内计算（IMC）应用[27, 28, 29]最有前景的候选材料之一。其在非晶态与晶态之间快速相变的能力，以及电阻或光反射率的显著对比度，可用于编码数字信息[30, 31, 32]。然而，这些器件的实际性能在很大程度上取决于非晶相的结晶动力学[30, 33]。快速结晶虽能实现高速数据写入，但易于结晶可能会削弱非晶态的稳定性和数据

保持特性[34, 35, 36]。因此，理解并调控非晶态到晶态转变动力学，具有重要的基础意义和实际价值。

近期研究发现，非晶相变材料中存在β弛豫，其表现为机械损耗谱中的低温过剩翼[37]。至关重要的是，研究表明，β弛豫的可调性会显著影响结晶[38]。尽管取得了这些进展，一个根本问题仍未解决：在金属玻璃和 Kob–Andersen 玻璃中确立的可动原子渗流情景，是否也支配着相变材料中的β弛豫？如果是，这种渗流如何促成其独特的结晶动力学？回答这些问题至关重要，因为相变材料在成键和局部结构方面与金属玻璃存在显著差异——前者通常以具有共价键合[39],的畸变缺陷八面体为主，后者则以具有无方向性金属键[40, 41]的致密堆积多面体构型为主。同一微观机制是否适用于相变材料，仍有待厘清。

在本研究中，我们聚焦于典型的相变材料 $Ge_2Sb_2Te_5$（GST）。利用基于 DeepMD神经网络势[39, 42], 的分子动力学模拟，我们证明，GST 中的β弛豫源于可动原子的渗流，这为结晶提供了成核路径。此外，我们通过计算和实验表明，与β弛豫特征频率共振的超声激励能够有效调控渗流行为，从而加速结晶。这些发现不仅阐明了相变材料中β弛豫的微观起源，也确立了渗流作为连接局部动力学与结晶的关键机制。

结果

可动原子渗流与 β 弛豫

我们对 GST 体系进行了动态力学谱学（MD-DMS）[43, 44] 结合渗流分析[24, 45] 的分子动力学模拟。模拟的详细信息见补充信息中的方法（第 1.1 节）。图 1a（上图）显示了振荡周期 $t_\omega = 1$ 纳秒时的温度依赖损耗模量（E''）（对应频率为 1吉赫兹），揭示了表明在 ~ 410 K 存在 β 弛豫的过剩翼。
MD-DMS 结果很好地再现了此前一项 GST 实验研究中观察到的过剩翼[37]。

渗流分析基于两个临界阈值：位移阈值u_c和距离阈值r_c（补充图1）。u_c的数值由一个MD-DMS循环内非高斯参数[41, 46, 47, 48]达到最大值时原子u的位移确定（补充图2），用于判定循环结束后某个原子是否被归类为可动原子（$u > u_c$）。r_c取自对分布函数$g(r)$的第一个极小值，用于定义将原子归为团簇的连通性判据：当两个原子之间的距离小于r_c时，它们属于同一个团簇。

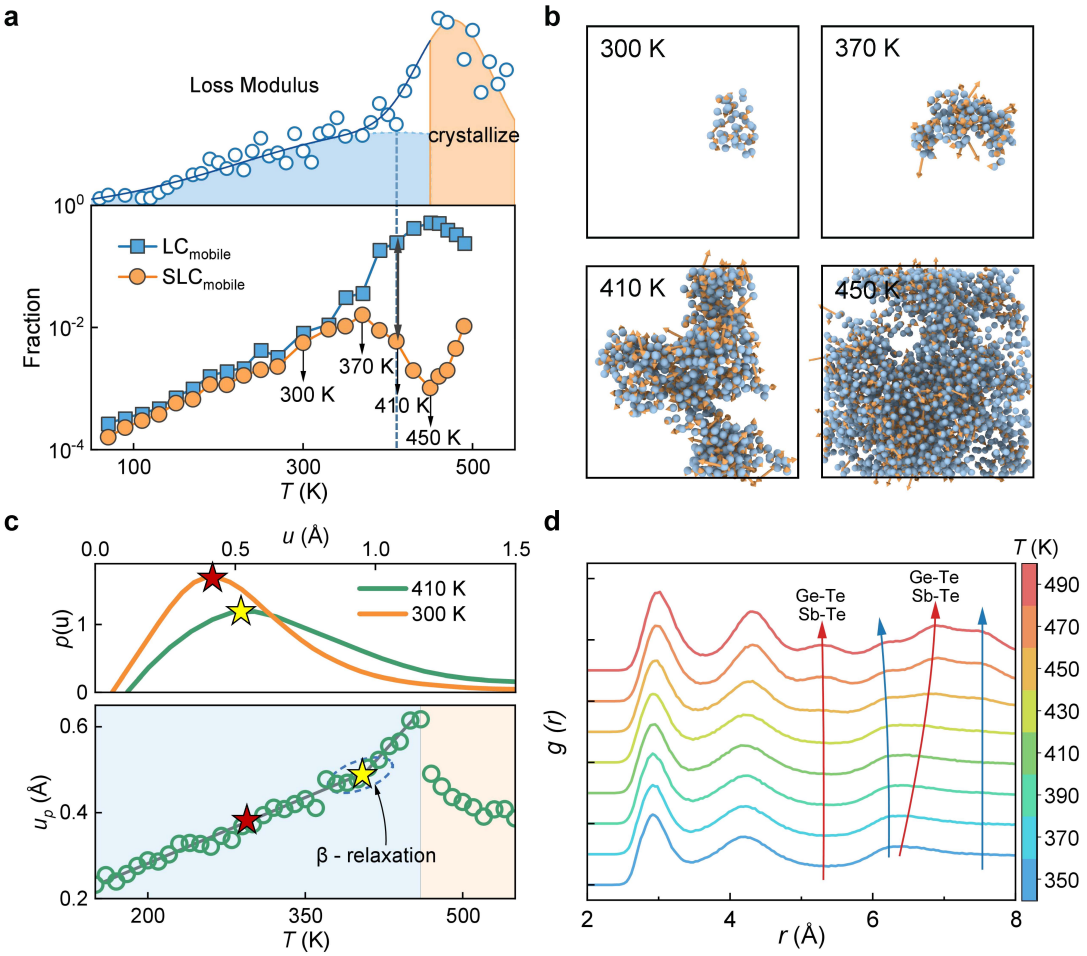

图1 可动原子渗流与β 弛豫之间的相关性。 **a** 上图显示了振荡周期为t_ω = 1 纳秒的 GST模型的损耗模量E''。下图展示了最大团簇（LC，蓝色）和第二大团簇（SLC，橙色）的尺寸随温度的变化。双向箭头表示渗流。 **b**最大团簇在T = 300 开尔文、T = 370 开尔文、T = 410 开尔文和T = 450 开尔文时的构型。 **c** 上图显示了 MD-DMS 在 300 K 和 410开尔文时的位移分布$p(u)$，下图显示其峰值随温度的变化。 **d** 加热过程中的对分布函数$g(r)$演变，显示结晶发生在约 450 K。红色箭头表示 450 K 后出现的锗-碲和锑-碲原子对。蓝色箭头表示其他原子对。

如图1a下图所示，我们追踪两个主要可动团簇，即最大团簇（LC）和次大团簇（SLC）随u_c = 0.9 Å和r_c = 3.5 Å的演化（见补充图3）。这两个团簇

在较低温度下表现出相似的生长趋势，但在370 K以上开始显著发散。超过这一发散温度后，最大团簇继续生长，而次大团簇相应减小，表明最大团簇通过合并其他团簇而占据主导地位，并标志着渗流的起始。该逾渗温度与上图中的β 弛豫相一致，表明尽管相互作用复杂，可动原子渗流仍支撑着相变材料中的β-弛豫。为给出直观示意，图1b显示了300 K、370 K、410开尔文和450 K时的最大团簇，突出可动原子团簇的演化。我们观察到，最大团簇从370 K到410开尔文显著生长，在410开尔文时贯穿整个体系，此后逐渐占据整个构型空间。

图 1c 上图展示了原子位移分布 $p(u)$；与 300 K 相比，该分布在 410开尔文时向较大的 u值偏移。图 1c 下图则绘出了 $p(u)$ 的峰值 u_p 随 MD-DMS 温度的变化。我们发现，当T接近 β-弛豫时（黄色星号），u_p 急剧增加，表明原子迁移率提高。然而，这种增长在约 450 K 时受到阻断，随后转为下降。u_p 的下降与显著的结构变化相吻合：如图 1d 所示，温度高于 450 K 后，对分布函数$g(r)$开始分裂为多个明显的峰，表明 MD-DMS 过程中结晶开始并逐步发展。

结晶与渗流之间的关系

为揭示 GST 体系的结晶动力学及其与 β 弛豫的联系，我们采用结构遗传算法中的团簇对齐策略（见方法）来确定晶体原子。在该策略中，首先使用*pair*模式，从结晶GST结构中提取各原子种类的参考模板，提取出的模板如图 2a 插图所示。这些模板在*template*模式下作为识别晶体原子的结构基准。图 2a 展示了晶体分数随温度的变化，其中以 0.08 的对齐分数作为晶体识别标准。对齐分数用于量化原子团簇与其模板之间的结构相似性，数值越小表示晶体有序度越高。在可动原子于约 410开尔文发生渗流后不久，晶体分数便急剧上升，这凸显了 β 弛豫与结晶之间的紧密联系。图 2b 进一步展示了这种相关性。

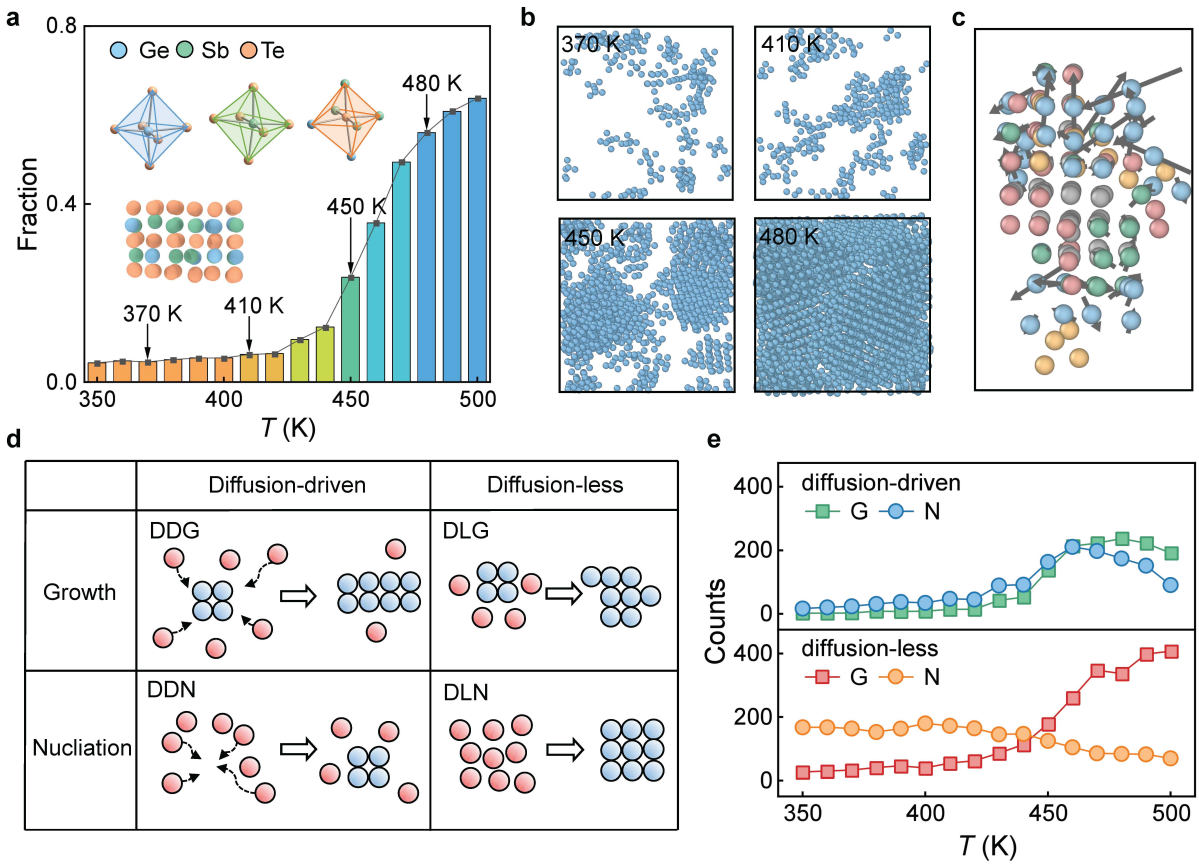

图2 β弛豫附近的结晶路径。β-弛豫。**a** MD-DMS 中结晶原子分数随温度的变化。插图展示了 GST 晶体中的晶体结构和三种不同的原子坐标。**b**370开尔文、410开尔文、450开尔文和480开尔文下的晶体原子构型。**c** MD-DMS 中观察到的典型结晶过程。红色、绿色、橙色和蓝色分别表示不同的结晶路径。箭头表示原子位移的方向。**d**不同结晶路径的示意图。蓝色区域表示晶畴，红色区域表示非晶结构。**e**MD-DMS 在各温度下不同结晶路径的数量。

如图 2c 所示，450 开尔文下一个典型的结晶事件呈现出复杂的机制交互，其中既包括扩散驱动结晶，也包括无扩散结晶。这些过程系统地分为四种路径，如图 2d 所示。分类流程如下：参考构型中已存在的晶体原子标记为旧结晶原子，$\{r_i\}_{\text{old}}$。经过一个 MD-DMS循环后，新成为晶体原子的原子标记为新结晶原子，$\{r_i\}_{\text{new}}$。其中，位移大于u_c （与渗流分析中的标准相同）的原子被归类为扩散驱动结晶。这些原子中，有些会迁移到现有晶体原子附近，并生长为新的晶体原子（扩散驱动生长，DDG）；另一些则通过扩散独立成核（扩散驱动成核，DDN）。相比之下，位移

小于u_c 的情况被视为无扩散结晶。位于旧结晶原子的截断半径r_c 范围内的原子归因于生长（无扩散生长，DLG），而位于r_c 之外的原子则被认为源于成核（无扩散成核，DLN）。

图2e展示了按结晶路径分类的新结晶原子分布。在低温下（低于410开尔文，与β 弛豫一致），结晶主要由无扩散成核（DLN）驱动，从而促进晶核的初始积累。随着温度升高至410开尔文以上，扩散驱动结晶（DDG和DDN）以及无扩散生长（DLG）路径均呈现出显著增加。这一机制转变与图2a中观察到的结晶速率峰值相一致，突出了扩散在β-弛豫后加速结晶过程中的关键作用。每个温度下的所有数据均取十个独立DMS循环的平均值，以确保统计稳健性（图S4）。

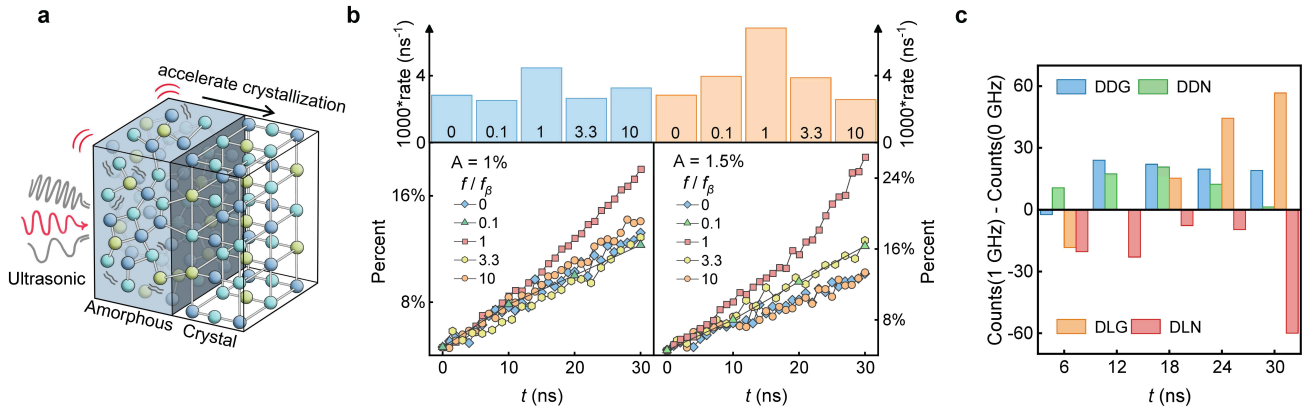

图3 超声加速结晶。 **a** 超声加速结晶机制示意图。**b**在410开尔文下，超声振幅为1%和1.5%时，晶体分数和结晶速率随时间的变化；频率f相对于410开尔文下β 弛豫的本征频率f_β = 1 吉赫兹。**c**超声处理系统与未处理系统的对比：Δ计数(t) = 计数(1吉赫兹，t) - 计数(0吉赫兹，t)。410开尔文下30纳秒内不同结晶路径的时间演化。DDG：扩散驱动生长，DDN：扩散驱动成核，DLG：无扩散生长，DLN：无扩散成核。

超声共振加速结晶

基于我们将结晶动力学与原子扩散联系起来的研究结果，接下来我们探究能否对这种扩散进行外部调制，以实现可控结晶。为此，我们对模拟的GST体系施加超声激励。图3a示意性地展示了超声辅助结晶的机制。在β 弛豫温度T_β = 410 K下，施加相对于模拟盒尺寸为0.5%至1.5%的振幅、频率介于0.1至10吉赫兹之间的超声振动。值得注意的是，如图3b所示，结晶分数和结晶速率的最佳增强出现在1吉赫兹，这与该温度下β 弛豫的本征频率1吉赫兹相吻合，表明机械调制与原子迁移率之间存在共振耦合。此外，在共振频率下，更高的超声振幅对加速结晶表现出更大的影响。

为阐明 GST 中超声加速结晶的潜在机制，我们分析了超声处理过程中的结晶路径，其分类方式与此前相同。作为比较，我们也对未处理系统进行了相同的分析。结晶路径分布（图3c）显示，超声刺激从根本上改变了占主导地位的结晶路径。在没有超声刺激的情况下，无扩散成核主导结晶过程。然而，在 1吉赫兹超声振动下，无扩散成核结晶的贡献显著降低，而 DLG 和扩散驱动成核在 30纳秒内明显增强。15纳秒后 DLG 的显著增加，可归因于超声刺激下最初 15纳秒内通过扩散驱动成核形成的大量晶核不断积累，从而促进主导机制由成核向生长转变。15纳秒后扩散驱动成核的减少与 DLG 的增加同时出现，也进一步支持了这一点。需要指出的是，图3c显示的是新晶体数量的瞬时变化，而图3b显示的是 30纳秒内的累积效应。更长时间尺度及其他振幅下的统计数据见补充信息。

实验验证

接下来，我们通过考察超声振动下非晶GST薄膜中的激光诱导结晶，来实验验证这一理论概念。请注意，模拟是在恒定温度（T = 410 K）和频率（f = 0、0.1、1、3.3 和 10 GHz）下进行的。选择这些参数是为了确保计算可行性，使我们能够在合理的计算时间尺度内观察到结晶和 β-弛豫

内的现象。在实验中，由于样品尺寸效应、加热动力学以及实验装置时间分辨率的限制，难以重现这些确切条件。激光加热会使温度持续快速上升，从而提高 β 弛豫的频率。因此，这种条件下的共振频率尚不清楚，但必然高于我们此前 PMS实验[37]中报道的 1 Hz。鉴于先前关于块体金属玻璃的研究表明，兆赫兹范围内的超声激励能够加速结晶[49, 50]，，我们为“泵浦-探测”激光装置采用了商用超声装置，该装置可产生 5 至 35 MHz 的超声波。使用脉冲宽度为t的泵浦激光加热样品薄膜，并用探测激光监测薄膜反射率R的变化（见方法）。

通过测量 5 MHz 频率及其泛音（n= 3，5、7）频率 15、25 和 35 MHz 下超声振动作用时的功率-时间-效应（PTE）图，可以表征 GST 薄膜的结晶行为（图 4a）。顶部面板对应参考条件（0 MHz）。随着脉冲宽度t增加，在激光功率P为 5 至 20 mW 时，反射率R在约 200–400 ns 处急剧上升，这源于结晶的起始。起始时间与频率之间没有明显的依赖关系。不过，仔细观察反射率色图可以发现，在 5 MHz 下，较长时间尺度（例如 10^4 ns）出现了反射率更高的区域（颜色更深的红色）。为更清楚地展示这种差异，我们通过减去参考 PTE（0 MHz）来显示差分 PTE（见图 4b）。显然，5 MHz 下的差分 PTE 显示反射率有所增加，而其他频率下没有观察到如此明显的上升。这表明 5 MHz 下的晶体分数更高，这是更快的结晶动力学所致。由于结晶起始时间并未改变，我们可以推断，晶体生长速率在决定观测到的晶体分数方面起主导作用。

为获得更高的时间和功率分辨率，我们针对5和0 MHz进行了精细步进PTE测量。结果再现了5和0 MHz之间的反射率差异（见补充图21）。图4c显示了泵浦激光照射前后的薄膜反射率对比度，$C = (R_{After} - R_{Before})/R_{Before}$。当对比度超过42%时，5和0 MHz之间的差异十分明显。图4d显示了在14.2至18.4 mW功率范围内，为达到42%、45%和47%的对比度所需的脉冲宽度t_s。在5 MHz下，达到45%对比度所需的脉冲宽度缩短了2–9倍，达到47%对比度所需的脉冲宽度缩短了2–4倍，这表明达到给定晶体分数所需的时间显著缩短。

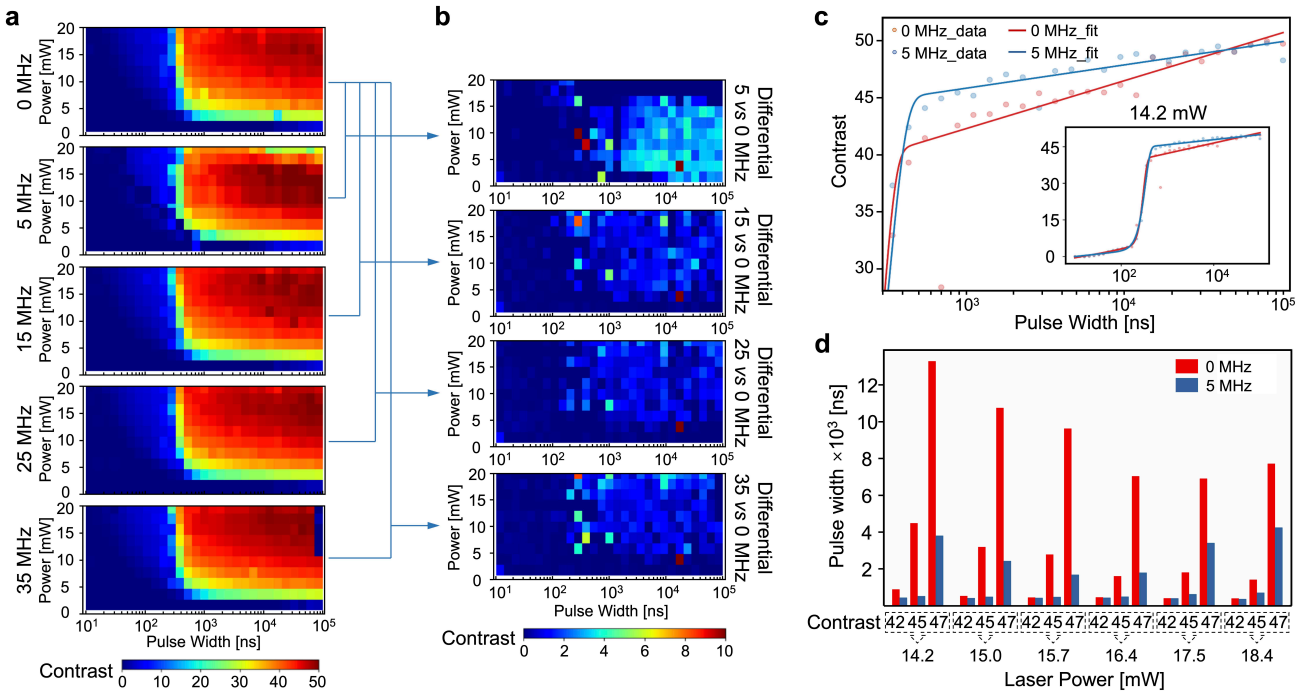

图 4 超声振动下的结晶。a 在 0、5、15、25 和 35 MHz 超声波频率下的结晶功率-时间-效应（PTE）图。色彩图表示给定脉冲宽度和脉冲功率下的反射率变化。绿色至红色区域表示反射率较高，因此晶体体积分数也较高。**b** 微分PTE图显示，5 MHz 时（上图）的高反射率区域表明结晶动力学更快。**c** 在具有代表性的功率 14.2 mW 下，对比 0 和 5 MHz 精细步进扫描的对比度（其他功率条件见补充图 22）。**d** 达到 42%、45% 和 47% 指定对比度所需的激光脉冲宽度。

讨论与展望

分子动力学模拟表明，可动原子渗流是共价键非晶GST中β-弛豫的基础，能够组织结晶路径，并实现结晶的频率选择性加速。尽管成键类型不同，金属玻璃、Kob-Andersen模型和Ni-P玻璃中也发现了渗流-β 弛豫关系[24, 51]。在共价相变材料中，β-弛豫表现为α-弛豫的过剩翼[37]，；而在金属玻璃中，它们呈现多种形式，包括峰（例如La基合金）、肩峰或翼[12]。在Kob–Andersen混合物中，它们表现为翼；而在类金属合金$Ni_{80}P_{20}$, 中，其表现则取决于探测频率，可以是肩峰或翼[24, 51]。这些观察表明，与呈现肩峰或峰的金属玻璃相比，相变材料中流动事件的能垒分布相对较窄（即动力学异质性较小）。在

双逾渗情景[24], 这对应于可动粒子和不可动粒子的逾渗温度彼此相对接近。这或许也能解释为何在 GeSe、$GeSe_2$, 和 $Ge_{15}Te_{85}$[37], 等传统共价玻璃中观测到的 β-弛豫微乎其微；这些材料具有更强的共价性和更刚性的网络结构，因此动力学更加均匀，势垒分布也更窄。虽然渗流概念已被证明对多种玻璃中的玻璃形成[52], 脆性[53], 电导率[54], 振动性质[55] 具有重要意义，但我们的结果揭示了它是相变材料中 β-弛豫的微观起源，并将其与结晶行为直接联系起来。

GST薄膜中的超声加速结晶与分子动力学模拟在定性上相符，支持这样一种渗流介导机制：频率选择性超声共振促进结晶。正如模拟所示，共振通过渗流路径提供局部原子迁移率，从而加速成核和生长（图 3c）。实验中，超声共振可能促使形成了更多晶核；然而，由于反射率分辨率有限，反射率测量未必能分辨出更高的晶核浓度。尽管如此，如模拟所示（图 3c），晶核数量增加会通过 DDG 和 DLG 促进生长过程。当晶体生长至更大的体积分数时，超声共振下生长速率提高的效应会愈发明显（图 3b 和图 4b）。GST 的模拟与实验结果令人联想到早先关于钯基块体金属玻璃的一项研究[50, 56], ；在该研究中，略高于 T_g时进行的等温结晶，在 1.2 MHz 超声振动下完成速度提高了最多 10 倍，现象学上被归因于与 β-弛豫的共振。与这些研究不同，我们的工作建立了一种基于渗流的微观机制，将 β-弛豫与结晶路径联系起来，并展示了如何利用频率选择性激发，有意加速相变材料中的结晶。更重要的是，虽然加速结晶通常不利于金属玻璃，因为它往往会导致力学性能退化，但对于相变材料而言，这是一种理想且有助于实现其功能的特性；快速、可控的结晶是器件运行的基础。

早期研究报道，抑制β弛豫会减缓结晶，例如通过退火[38] 和受限样品几何结构[34]实现。本研究证明，超声共振可作为增强 β弛豫、加速结晶的一种方法。目前，我们超声器件可达到的频率受泛音模态限制，因此无法系统地探索完整的频率响应。在 5 MHz 附近探测更多频率，将有助于更

详细绘制结晶动力学对频率的依赖关系。此外，将此类研究拓展至不同形式的声激励（例如纵波与剪切波，或连续模式与脉冲模式），将进一步阐明特定振动模式在调节原子迁移率和结晶行为方面的作用。原则上，超声调制动力学可为设计性能更优的基于相变材料的可切换器件提供途径。例如，可将超声波与电脉冲同步并施加于存储单元，同时进行 SET切换，以实现更快的切换。在数据保持期间，应关闭超声波，以确保非晶态稳定性不受损害。本研究采用光学切换，而电子切换预计也会表现出类似的超声加速结晶效应。最后，深入理解外部扰动、本征弛豫动力学、渗流与结晶之间的相互作用十分值得关注，这需要未来在原子尺度上针对相变材料开展实验与计算研究。

方法

分子动力学模拟与动态力学谱学

所有分子动力学（MD）模拟均使用LAMMPS软件包[57]进行。我们的模型体系包含原型相变材料$Ge_2Sb_2Te_5$的$N = 6912$ 个原子。该体系采用O. Abou El Kheir等人[39]开发的DeepMD神经网络势描述相互作用。玻璃态通过在NVT系综中以10^{12} K/s的冷却速率从1000 K的液态淬火至10 K获得。随后，将玻璃体系以 10^{10} K/s的速率加热至接近其结晶温度，以进行后续计算。

加热过程中，在选定的温度范围内，沿模型的 x 方向施加振荡周期为t_ω、应变幅值为 ε_A的正弦剪切应变。应变表示为 $\varepsilon(t) = \varepsilon_A \sin(2\pi t/ t_\omega)$。这会产生应力 $\sigma(t)$，并导致应力之间出现相位差 δ。测得的应力用 $\sigma(t) = \sigma_0 + \sigma_A \sin(2\pi t/ t_w + \delta)$描述。剪切储能模量和损耗模量分别根据 $E' = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A}\cos(\delta)$ 和 $E'' = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A}\sin(\delta)$ 计算。

团簇与渗流分析

在给定时间间隔 Δt内，根据范霍夫函数 $p(u, \Delta t)$定义可动原子。范霍夫函数$p(u) \equiv [P(u+\Delta u) - P(u)]/\Delta u$ 中，$P(u)$为累积分布，用于量化找到数值$X \leq u$的概率。选取一个 MD-DMS 循环作为时间间隔 Δt. 。u_c 由对应于非高斯过程（NGP，补充图 2）峰值的均方位移所对应的位移确定。NGP 表征动力学的不均匀性。位移大于u_c的原子定义为可动原子。

根据径向分布函数$g(r)$，彼此距离较近的原子被定义为同一团簇。当原子间距离小于$g(r)$第一个极小值对应的距离r_c时，按定义，这些原子属于同一团簇。根据补充图1，晶态和非晶态的r_c 值不同。对于非晶GST，$r_c = 3.5$ Å；对于晶态GST，$r_c = 3.8$ Å。与原有晶体的距离小于3.8 Å的原子被定义为通过生长结晶。

根据u_c 和r_c，可以识别出一系列大小（原子数）不一的团簇。最大团簇记为 LC，第二大团簇记为 SLC。用于确定渗流温度的判据是：LC 的大小为 SLC 的 100 倍。

用于晶态团簇识别的团簇对齐

为准确识别混合无序和有序GST结构中的晶态团簇，我们采用了两步团簇对齐策略。

1. 模板提取：首先分析高度结晶的 GST 构型，以提取具有代表性的局部结构。采用成对对齐模式[58, 59], ，根据 0.06 的对齐分数对团簇进行比较，并选取出现频率最高的团簇作为模板。这些模板捕捉了晶态区域中的主要局部结构基元，并作为后续识别的参考。

2. 晶态团簇识别：随后，采用模板对齐模式将提取的模板应用于混合 GST 结构。对齐分数低于 0.08 的团簇被归类为晶态。为确保结构保真度，每个识别出的团簇最多只能含有两个空位。该流程能够在非均质环境中精确区分晶态结构基元，从而对 GST 体系中的结晶进行定量分析。

超声激励下的激光诱导结晶

采用“泵浦-探测”激光装置测量相变薄膜器件的PTE图（补充图20）。泵浦激光和探测激光的波长分别为658 nm和639 nm。

泵浦激光发出连续脉冲，对薄膜进行局部加热并触发结晶，同时利用探测激光测量反射率变化。该薄膜器件包含商用石英晶体微天平（QCM）基底（意大利Novatech S.r.l.的openQCM-Q1），用于在基频和泛音频率下产生超声振动。基底上沉积有厚度为100 nm的GST薄膜，其夹在10 nm热障层与100 nm的$(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 封盖层之间，以防止热损失和潜在的蒸发。测量过程中的频率和耗散已记录并报告于补充表1。激光和超声装置的细节见补充方法第1.2节。

数据可用性

用于生成图表的所有数据均可在以下地址获取

代码可用性

所有分子动力学模拟均使用 LAMMPS 模拟软件包（https://www.lammps.org）完成。分析所用的代码和脚本可在以下地址获取

参考文献

1. Yu H-B, Gao L, Gao J-Q, Samwer K. 通过构型模式匹配揭示玻璃态弛豫的普适起源。《国家科学评论》 2024, **11**(5). 2. Tanaka H, Tong H, Shi R, Russo J. 揭示隐藏在液体和玻璃中的关键结构特征。《自然综述：物理》 2019, **1**(5): 333-348. 3. Greer AL. 玻璃形成与稳定性的新前景。《自然·材料》 2015, **14**(6): 542-546. 4. Sun Y, Concustell A, Greer AL. 金属玻璃的热机械加工：拓展玻璃态范围。*Nature Reviews Materials* 2016, **1**(9): 16039. 5. Ruta B, Pineda E, Evenson Z. 金属玻璃中的弛豫过程与物理老化。《凝聚态物理杂志》2017, **29**(50): 503002. 6. Yang Z, Markl M, Körner C. 激光粉末床熔融过程中块体金属玻璃结晶的预测模拟。《增材制造》 2022, **59:** 103121. 7. Bapst V, Keck T, Grabska-Barwińska A, Donner C, Cubuk ED, Schoenholz SS*, et al.* 揭示静态结构对玻璃态系统的预测能力。*Nature Physics* 2020, **16**(4): 448-454. 8. Anderson PW. 轻轻透过玻璃观察。*Science* 1995, **267**(5204): 1615-1616. 9. Berthier L, Biroli G. 玻璃化转变与非晶材料的理论视角。*Reviews of ModernPhysics* 2011, **83**(2): 587-645. 10. Di Lisio V, Gallino I, Riegler SS, Frey M, Neuber N, Kumar G*, et al.* 金属玻璃中的尺寸依赖性玻璃化。*Nature Communications* 2023, **14**(1): 4698. 11. Best JP, Ostergaard HE, Li B, Stolpe M, Yang F, Nomoto K*, et al.* 激光增材制造锆基块体金属玻璃的断裂与疲劳行为。《增材制造》 2020, **36:** 101416. 12. Yu HB, Wang WH, Bai HY, Samwer K. 金属玻璃中的β-弛豫。《国家科学评论》 2014, **1**(3):429-461. 13. Wang Z, Wang W-H. 流动单元作为金属玻璃态材料中的动态缺陷。《国家科学评论》 2018,**6**(2): 304-323.

14. Qiao JC, Wang Q, Pelletier JM, Kato H, Casalini R, Crespo D, et al. 非晶合金的结构异质性与力学行为。Progress in Materials Science 2019, 104: 250-329. 15. Krausser J, Samwer KH, Zaccone A. 原子间排斥软度直接控制过冷金属熔体的脆性。美国国家科学院院刊 2015, 112(45): 13762-13767. 16. Fujita T, Sun Y, Li H, Albert TJ, Song S, Sato T, et al. 飞秒X射线光子关联谱可直接观测玻璃形成液体中的原子尺度弛豫。The Journal of Chemical Physics 2025, 162(19). 17. Frey M, Neuber N, Riegler SS, Cornet A, Chushkin Y, Zontone F, et al. 通过温度扫描X射线光子关联谱观测金属玻璃形成体中的类液体动力学与应力驱动动力学。Nature Communications 2025, 16(1): 4429. 18. Guiselin B, Scalliet C, Berthier L. 过冷液体弛豫谱中过剩翼的微观起源。Nature Physics 2022, 18(4): 468-472. 19. Dyre JC. 专题综述：玻璃化转变与玻璃形成液体的弹性模型。Reviews of Modern Physics 2006, 78(3): 953-972. 20. Capaccioli S, Paluch M, Prevosto D, Wang LM, Ngai KL. 玻璃形成系统中弛豫过程的多体本质。J Phys Chem Lett 2012, 3(6): 735-743. 21. Monnier X, Cangialosi D, Ruta B, Busch R, Gallino I. 金属玻璃中玻璃化与α-弛豫的解耦。Science Advances 2020, 6(17): eaay1454. 22. Johari GP, Goldstein M. 黏性液体与玻璃化转变。II. 刚性分子玻璃中的次级弛豫。The Journal of Chemical Physics 1970, 53(6): 2372-2388. 23. Wang WH. 金属玻璃中的动态弛豫及弛豫-性质关系。Progress in Materials Science 2019, 106: 100561. 24. Gao L, Yu H-B, Schrøder TB, Dyre JC. 简单玻璃形成体中α 和β 过程的统一渗流情景。Nature Physics 2025, 21(3): 471-479. 25. Persch C, Müller MJ, Yadav A, Pries J, Honné N, Kerres P, et al. 化学键合在结晶与玻璃化动力学设计中的潜力。Nature Communications 2021, 12(1): 4978. 26. Schön C-F, van Bergerem S, Mattes C, Yadav A, Grohe M, Kobbelt L, et al. 性质分类及其与化学键合的关系：迈向功能材料逆向设计的关键步骤。Science Advances 2022, 8(47): eade0828. 27. Le Gallo M, Khaddam-Aljameh R, Stanisavljevic M, Vasilopoulos A, Kersting B, Dazzi M, et al. 一款基于相变存储器、用于深度神经网络推理的64核混合信号存内计算芯片。Nature Electronics 2023, 6(9): 680-693. 28. Fantini P. 相变存储器应用：历史、现状与未来。Journal of Physics D: Applied Physics 2020, 53(28): 283002. 29. Cappelletti P, Annunziata R, Arnaud F, Disegni F, Maurelli A, Zuliani P. 面向汽车级嵌入式非易失性存储器应用的相变存储器。Journal of Physics D: Applied Physics 2020, 53(19): 193002. 30. Zhang W, Mazzarello R, Wuttig M, Ma E. 为通用存储器和类脑计算设计相变材料中的结晶过程。Nature Reviews Materials 2019, 4(3): 150-168. 31. Wang Z, Wu H, Burr GW, Hwang CS, Wang KL, Xia Q, et al. 用于信息处理的电阻开关材料。Nature Reviews Materials 2020, 5(3): 173-195. 32. Popescu CC, Aryana K, Garud P, Dao KP, Vitale S, Liberman V, et al. 电可重构相变透射超表面。Adv Mater 2024, 36(36): e2400627. 33. Sebastian A, Le Gallo M, Khaddam-Aljameh R, Eleftheriou E. 用于存内计算的存储器件及其应用。Nature Nanotechnology 2020, 15(7): 529-544.

34. Dragoni D, Behler J, Bernasconi M. 单原子相变材料超薄薄膜中的非晶相稳定机制。Nanoscale 2021, 13(38): 16146-16155. 35. Zhang W, Ma E. 揭示相变存储材料中调控电阻漂移的结构起源。Materials Today 2020, 41: 156-176. 36. Zalden P, Koch C, Paulsen M, Esters M, Johnson DC, Wuttig M, et al. 通过以锡取代锗加速锗锑碲基相变材料的结晶动力学。Advanced Functional Materials 2021, 31(1): 2004803. 37. Peng S-X, Cheng Y, Pries J, Wei S, Yu H-B, Wuttig M. 揭示非晶相变材料中的β弛豫。Science Advances 2020, 6(2): eaay6726. 38. Cheng Y, Yang Q, Wang J, Dimitriadis T, Schumacher M, Zhang H, et al. 高度可调的β弛豫使相变材料的结晶调控成为可能。Nature Communications 2022, 13(1): 7352. 39. Abou El Kheir O, Bonati L, Parrinello M, Bernasconi M. 利用机器学习原子间势揭示Ge2Sb2Te5相变化合物的结晶动力学。npj Computational Materials 2024, 10(1): 33. 40. Zhou Z-Y, Yang Q, Yu H-B. 推进对金属玻璃结构—动力学—性质关系的原子尺度理解。Progress in Materials Science 2024, 145: 101311. 41. Cheng YQ, Ma E. 金属玻璃的原子级结构与结构—性质关系。Progress in Materials Science 2011, 56(4): 379-473. 42. Wang H, Zhang L, Han J, E W. DeePMD-kit：用于多体势能表示和分子动力学的深度学习软件包。Computer Physics Communications 2018, 228: 178-184. 43. Yu H-B, Richert R, Samwer K. 支配金属玻璃中Johari-Goldstein弛豫的结构重排。Science Advances 2017, 3(11): e1701577. 44. Yu H-B, Yang M-H, Sun Y, Zhang F, Liu J-B, Wang CZ, et al. 金属玻璃中β 弛豫、过剩翼与笼破裂之间的基本联系。The Journal of Physical Chemistry Letters 2018, 9(19): 5877- 5883. 45. Ghosh A, Budrikis Z, Chikkadi V, Sellerio AL, Zapperi S, Schall P. 直接观测胶体玻璃屈服转变中的渗流。Physical Review Letters 2017, 118(14): 148001. 46. Rusciano F, Pastore R, Greco F. 玻璃形成液体中的菲克型非高斯扩散。Physical Review Letters 2022, 128(16): 168001. 47. Srinivasan H, Sharma VK, García Sakai V, Mitra S. 分子和聚合物玻璃形成体中亚扩散交叉的性质。Physical Review Letters 2024, 132(5): 058202. 48. Alexandre A, Lavaud M, Fares N, Millan E, Louyer Y, Salez T, et al. 表面附近的非高斯扩散。Physical Review Letters 2023, 130(7): 077101. 49. Ichitsubo T, Matsubara E, Chen HS, Saida J, Yamamoto T, Nishiyama N. 金属玻璃在射频超声扰动下的结构不稳定性及其与较不稳定金属玻璃玻璃到晶体转变的相关性。The Journal of Chemical Physics 2006, 125(15). 50. Ichitsubo T, Matsubara E, Yamamoto T, Chen HS, Nishiyama N, Saida J, et al. 从钯基金属玻璃中超声加速结晶推断脆性金属玻璃的微观结构。Physical Review Letters 2005, 95(24): 245501. 51. Gao L, Sun Y, Yu H-B. 迁移率渗流是玻璃中Johari-Goldstein弛豫的来源。Physical Review B 2023, 108(1): 014201. 52. Phillips JC, Thorpe MF. 约束理论、矢量渗流与玻璃形成。Solid State Communications 1985, 53(8): 699-702. 53. Tatsumisago M, Halfpap BL, Green JL, Lindsay SM, Angell CA. 锗砷硒玻璃形成液体的脆性与刚性渗流及考兹曼悖论的关系。

《Physical Review Letters》1990, **64**(13): 1549-1552. 54. Schrøder TB, Dyre JC. 极端无序条件下的交流跳跃传导发生在渗流簇上。*PhysRev Lett* 2008, **101**(2): 025901. 55. Marruzzo A, Köhler S, Fratalocchi A, Ruocco G, Schirmacher W. 玻璃的振动异常与边缘稳定性。*The European Physical Journal Special Topics* 2013, **216**(1): 83-93. 56. Ichitsubo T, Matsubara E, Chen HS, Saida J, Yamamoto T, Nishiyama N. 金属玻璃在射频超声扰动下的结构不稳定性及其与较不稳定金属玻璃玻璃到晶体转变的相关性。*J Chem Phys* 2006, **125**(15): 154502. 57. Thompson AP, Aktulga HM, Berger R, Bolintineanu DS, Brown WM, Crozier PS*, et al.* LAMMPS——一种灵活的模拟工具，可用于原子、介观及连续尺度上的基于粒子的材料建模。*ComputerPhysics Communications* 2022, **271**: 108171. 58. Fang XW, Wang CZ, Yao YX, Ding ZJ, Ho KM. 用于液体和玻璃局域有序挖掘的原子簇对齐法。*Physical Review B* 2010, **82**(18): 184204. 59. Sun Y, Zhang F, Ye Z, Zhang Y, Fang X, Ding Z*, et al.* 金属液体和玻璃中的"晶体基因"。《科学报告》2016, **6**(1): 23734.

致谢

计算工作在华中科技大学网络与计算中心提供的公共计算服务平台上完成。感谢中国国家自然科学基金（NSF 52071147）的支持。感谢 Baoshuang Shang 参与讨论。作者感谢 Marco Bernasconi 提供有益的意见并提供机器学习势，也感谢 Matthias Wuttig 提供的有益讨论与支持。 J.W. 感谢西安交通大学对其在 CAID 开展工作的支持。S.W. 感谢 Villum基金会（42116）的资助。AI 工具仅用于润色文风和纠正语法，作者已对相关内容进行检查和核实。

作者贡献

H.B.Y. 和 S.W. 构思了这项研究。Y.Y.L. 和 L.G. 在 H.B.Y. 的指导下开展了模拟。J.J.W、Y.Z.、S.W.、J.L.、D.Z.、X.L.、M.J.M. 和 U.B. 设计并完成了实验。Y.Y.L、H.B.Y.、J.J.W 和 S.W. 在其他作者的意见参与下撰写了稿件。

利益冲突

SW 和 XL 是专利 EP3970147 和 11817146（美国）的发明人。其他作者声明不存在利益冲突。

补充信息

补充信息 在线版本包含补充材料，可在以下网址获取