高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
综合评述

磁性金属氧化物的新视角：非晶化的挑战

陈君杰，许翰坤，李　强，邓金侠，林　鲲
（北京科技大学化学与生物工程学院，北京 100083）

摘要　非晶金属氧化物因其长程无序而短程有序的结构特征，在磁性研究中展现出区别于晶态体系的独特物理行为．本文综合评述了非晶金属氧化物的结构特点、主要磁性类型及其物理机制，并重点讨论了超顺磁、自旋玻璃、簇玻璃及随机交换磁态等典型磁行为的起源及其内在联系．同时，总结了熔融急冷、溶胶-凝胶、模板法及机械非晶化等主要制备方法，分析了不同制备策略对材料结构与性能的影响，旨在为理解非晶金属氧化物中结构无序与磁性之间的关系提供参考．

关键词　非晶金属氧化物；局域结构；磁性；制备方法．
中图分类号　O611.62　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20260142

New Perspective on Magnetic Metal Oxides: the Challenges of Amorphization

CHEN Junjie, XU Hankun, LI Qiang, DENG Jinxia, LIN Kun*
(*School of Chemistry and Biological Engineering*, *University of Science and Technology Beijing*, *Beijing* 100083, *China*)

Abstract　Amorphous metal oxides (AMOs), characterized by long-range disorder and short-range order, exhibit distinct magnetic behaviors compared to crystalline materials. This review provides an overview of their structural characteristics, magnetism, and underlying mechanisms, with emphasis on typical phenomena such as superparamagnetism, spin glass, cluster glass and random exchange magnetic states, as well as their intrinsic correlations. Representative synthesis strategies, including melt-quenching, sol-gel, template, and mechanical amorphization, are also summarized. And their impacts on structure and properties are discussed. This review aims to elucidate the relationship between structural disorder and magnetism in AMOs.

Keywords　Amorphous metal oxide; Local structure; Magnetism; Synthesis method

非晶金属氧化物(Amorphous metal oxides，AMOs)是一类缺乏长程晶格有序，但在短程尺度上仍保持明确配位关系的无序固体材料，与晶态金属氧化物(Crystalline metal oxides，CMOs)中由周期性晶格所限定的结构不同，非晶金属氧化物通常由金属-氧-金属(M—O—M)“编织”的随机网络所构成[1~3]．在无序体系中，M—O—M的键长和键角相较于有序体系呈现宽泛的统计分布，这种结构并非简单意义上的原子缺陷或空间位点的无序扰动，而是构成非晶体系特殊物理性质的基础，对其电子结构、动力学过程以及多体相互作用产生深远影响．

在磁性研究领域，非晶金属氧化物占据着一个独特而长期被低估的位置．一方面，大多数非晶金属氧化物的磁相互作用主要由氧离子介导的短程超交换作用主导[4,5]，表现出与晶态体系相类似的局域原子作用关系[6]；另一方面，磁性离子在非晶网络中的空间分布及其磁交换路径具有随机性，使得磁交换作用的强度与方向性在空间上不具备连续性，与晶态体系中“由小及大”的长程有序所决定的磁

收稿日期：2026-04-05. 网络首发日期：2026-05-20.
联系人简介：林　鲲，男，博士，教授，主要从事晶态/非晶固体结构化学方面的研究．E-mail：kunlin@ustb.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：22371014)资助．
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22371014).

作用机理相异. 在非晶态场合中, 即便超交换作用在统计学意义上有可能呈现出类似于铁磁或亚铁磁的自发磁化, 体系也难以在整个空间范围内同时满足所有自旋对的能量最低化, 从而不可避免地引入磁阻挫(Magnetic frustration)现象[7,8]. 这种由结构无序性与短程交换作用共同驱动的磁阻挫, 使非晶金属氧化物天然地成为研究随机磁体(Random magnets)和无序磁性的重要平台.

自20世纪70年代以来, 针对非晶金属氧化物磁性的实验研究陆续展开. 大量非晶氧化物体系在低温下表现出明显的磁冻结行为, 其实验特征包括零场冷却与加场冷却磁化曲线的分叉、交流磁化率中峰值对测试频率的依赖性以及磁弛豫过程的显著缓化[9~11]. 基于这些现象, 早期研究普遍采用类似超顺磁模型的观点进行解释, 将磁冻结归因于纳米尺度的磁团簇的热激活阻塞. 在这一理论中, 非晶体系被视为由大量相互之间弱耦合的磁性原子或磁团簇组成, 其磁动力学主要由各向异性能垒及其分布所控制. 然而, 随着实验手段的不断发展和材料探索的持续推进, 这种以超顺磁阻塞作用为核心的解释逐渐显现出局限性, 越来越多的实验结果表明, 在相当一部分非晶金属氧化物中, 阻塞现象难以用简单的Arrhenius定律描述, 此外, 磁老化、记忆与回春等典型的集体现象也在多种体系中被观测到[12,13]. 这些新的发现共同指向一个重要结论: 在许多非晶氧化物中, 低温下的特殊磁行为或许更符合自旋玻璃型磁相变或类自旋玻璃的集体行为的物理解释, 甚至在部分体系当中, 还可能出现散磁性、有序磁性这些以往归属于晶态物质的磁态.

近年来, 随着薄膜生长技术和纳米结构制备手段的发展, 非晶金属氧化物磁性的研究进一步拓展至低维与界面体系, 以往难以获取的非晶体系也因该技术的广泛应用而得以实现. 在非平衡生长条件下形成的非晶薄膜中, 尺寸约束与界面交换耦合的引入, 通常显著改变磁冻结温度、动力学特征及其它物理性质. 如, 在非晶-晶态或非晶-非晶异质结构中, 无序自旋与有序磁矩之间的耦合可产生显著的交换偏置效应[14~16]. 这些现象不仅丰富了非晶磁性的物理内涵, 也为非晶金属氧化物的功能化应用提供了新的可能性.

基于上述背景, 本文旨在对非晶金属氧化物体系中的磁性行为及其相关物理问题进行系统综述. 首先, 文章总结了已有研究中关于非晶氧化物磁性的主要实验现象与理论解释, 讨论无序结构条件下磁交换作用的特点. 随后, 进一步介绍了非晶金属氧化物的结构特征及其研究进展, 讨论了局域配位环境、短程有序以及结构随机性如何影响磁相互作用与磁态稳定性. 在此基础上, 还将对非晶金属氧化物的主要获取手段进行了归纳, 总结了不同制备方法在实现非晶结构方面的特点. 通过上述几方面的讨论, 期望能够为理解非晶金属氧化物中结构无序与磁性之间的内在联系提供参考, 并为相关材料体系的进一步研究与应用探索提供思路.

1 非晶金属氧化物的结构

具有非晶结构的材料因其结构的无序性, 使得有序结构的周期性分析手段无法适用于无序体系的研究, 无序性的统计、描述和解析一直是非晶材料的一大难点, 而对介于原子随机堆垛型的非晶合金和有序金属氧化物之间的非晶金属氧化物而言, 如何在局域配位结构有序和长程结构无序之间建立有机关联, 并用以描述物性的起源, 这一发展道路更是充满坎坷. 一般来说, 非晶结构的描述按照不同长度尺度进行分类讨论, 并依据有序与无序程度的不同, 分为完全无序、短程有序和中程有序(图1)[17].

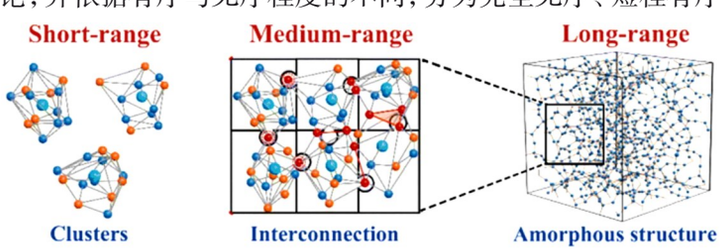


Fig. 1 Simple model of amorphous materials[17]

Copyright 2024, RSC Publishing.

1.1 非晶结构的描述手段

在讨论非晶结构之前，需先明确其结构描述手段. 由于非晶态不具备类似晶体的长程周期性，常规基于周期性的晶体学结构解析方法通常难以直接应用于无序体系的表征. 目前，实验技术尚难以直接获取全域无序结构的完整信息，进而限制了对相应构效关系的深入理解. 当前，对非晶结构的定量描述主要依赖于统计分析方法. 尽管对长程结构进行周期性分析并无直接意义，但通过引入短程序和中程序的概念，可以基于局域原子间的配位关系、数个原子构成的多面体类型及其分布、近邻多面体或原子团簇的连接与排布方式等，提取有效的结构信息. 该分析途径的关键在于获取原子近邻配对关系、配位数分布等反映局域结构的原子位置信息，其思路与有序晶态结构分析既有相似之处，也存在本质差异.

可通过实验获取的结构信息一般分为短程序和中程序两部分. 短程序(1~5 Å，1 Å=0.1 nm)内的原子信息可通过X射线吸收精细结构(XAFS)、扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)和X射线吸收近边结构(XANES)等谱学手段获取，其中EXAFS可提供近邻原子壳层的配位数等信息，从而较为直观地理解局域结构的化学环境及多面体构造. 中程序(5~15 Å)内的原子信息则可以通过原子对分布函数(Pair distribution function，PDF)来获取，全散射技术可用于获得高分辨PDF数据，散射峰经傅里叶变换之后可变为有效的中程序信息，对于理解非晶结构中近邻原子簇或多面体的连接方式和拓扑结构有着重要作用.

逆蒙特卡罗模拟(RMC)和第一性原理计算在非晶结构的表征中发挥着重要作用，通过建立与实验结果一致的原子堆模型，能较为直观的反映出非晶的平均结构.

1.2 完全无序型结构

对于非晶金属氧化物这类多数属于离子化合物的材料而言，形成类似于硅酸盐玻璃那样完全无序的结构是较为困难的，因为金属离子与氧离子之间强库伦作用通常会促进某种程度的局域配位和有序化. 然而，近年来关于这类结构的非晶金属氧化物仍有一些报道，这些体系在某些条件下展示出更高程度的无序或接近随机网络的结构特征.

在一些经过特殊合成途径稳定的薄膜或表面氧化层中，可以观察到近似完全无序的非晶氧化物层，这种现象曾在掺杂体系的氧化物薄膜中被报道[18]. 研究者发现，通过引入异价掺杂元素可以显著增强氧化物的结构无序性并抑制晶化，从而得到厚度较大的无序非晶氧化物层，其原子级排列几乎不呈现规则的多面体网络.

近期的研究还进一步指出，在某些非晶金属氧化物中，金属原子以多种多面体单元(例如五角双锥)为基础构成随机簇[19]，这些簇的分布与传统的氧化物网络相比更接近于无规堆积特征，同时与金属玻璃结构在局域几何上具有某些相似性，这为理解完全无序非晶氧化物的结构提供了新的视角.

1.3 短程有序

在绝大多数非晶金属氧化物中，短程序(Short-range order，SRO)的有序性是最普遍的结构特征. 尽管整体长程结构缺乏周期性，这些体系在1~5 Å的范围内普遍表现出具有特定配位的金属-氧多面体单元[20]，这些单元虽然在空间上无序堆积，但在近邻配位壳层内呈现稳定的几何特征，而且与对应晶态结构中的基元结构相比具有一定的相似性，因此SRO也往往成为分析非晶态物质的构效关系基础.

以非晶TiO_2为例，基于第一性原理的分子动力学模拟与结构相似性分析表明，非晶TiO_2的局域配位环境与晶态TiO_2的TiO_6八面体有很高的结构相似性[21]，说明即使在无长程有序的条件下，Ti仍倾向于保持其在晶体中常见的六配位结构(图2). 类似的情况在非晶TaO_x中也得到了证实[22]，通过TEM分析发现，在具有丰富氧空位的非晶TaO_x薄膜中，近邻原子的配位情况仍保持了与晶态情况下相似的结构，与完全随机堆积的模型不同，表明其局域结构的构建仍围绕特定的配位几何结构展开.

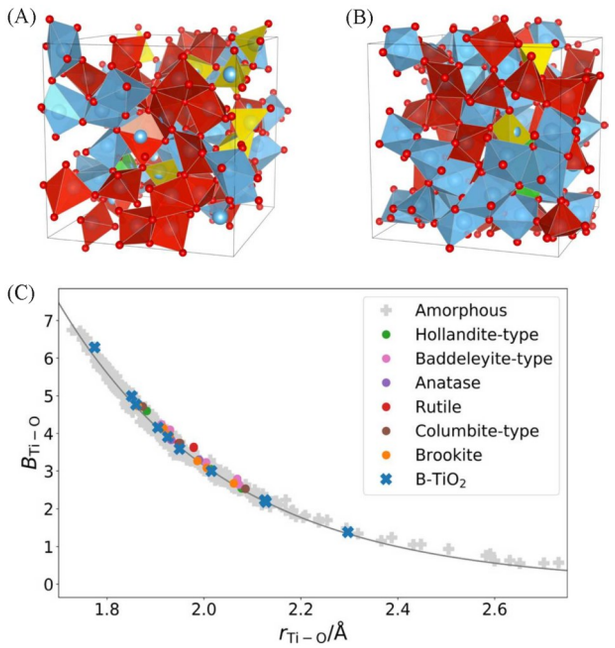


Fig. 2　Structures of TiO_2 obtained from AIMD simulations[21]

(A) Liquid TiO_2; (B) amorphous TiO_2; (C) plot of Ti-O bond strength *vs.* bond length. Copyright 2018, ACS Publishing.

从形成化学键的角度看，金属-氧之间的强配位作用本质上促使非晶金属氧化物在最近邻尺度上仍保持一定的配位结构，也就是说局域的几何构型仍往往围绕某些特定的多面体单元展开，只是在多面体之间的连接方式和整体拓扑上呈现无规则性. 因此，可以认为具有较强M—O键的氧化物体系，在非晶态下普遍存在短程有序结构，而对于它们物性的理解往往要从SRO开始入手，例如对于超顺磁态而言，发生强的磁耦合的区域仅仅是纳米尺度的原子团簇，此时SRO就成为了解开谜题的关键钥匙. 另外，非晶体系的SRO的配位情况与晶态情况下的对比也是重要的一步，无论是相似或是相异，都能成为分析构效关系的关键.

1.4　中程有序

中程序(Medium-range order，MRO)通常涉及5~15 Å的原子排布相关性，它反映了短程序单元之间的连接方式，并反映出内部的大型原子簇、环状网络或更复杂的几何构型的存在情况. 最早对非晶态材料中的中程序进行系统性讨论的工作之一指出，中程有序可被定义为超过最近邻配位范畴的原子排列特征[23]，是在未形成晶体的长程周期性的情况下短程序单元的集合.

在氧化物体系中，中程有序的核心体现是出现多面体之间的链状、环状连接和簇结构等. 例如由计算模拟分析得到的非晶GeO_2玻璃结构中，GeO_4四面体单元通过角共享的氧桥连接形成了三元至十元的环状结构[24]，这些环状结构在非晶网络中大量出现，并提供了整体非晶网络的稳定性，是MRO有序的典型表现. 另一个经典体系是非晶Ta_2O_5，根据研究者获取的PDF及EXAFS数据，Ta—O网络由扭结的Ta—O—Ta原子链构成，具体表现为Ta—O多面体头尾相接而成的一维链和由一维链交联构成的二维结[25]，属于MRO有序，且改变退火条件和进行元素掺杂时，MRO有序的情况会发生变化，研究者认为这会显著影响材料的机械损耗，这份研究表明，非晶材料的物性调控也可以借助MRO的调整来实现，为设计功能材料提供了结构基础.

2　非晶金属氧化物的磁性研究

非晶金属氧化物由于其长程结构无序与局域配位环境的高度多样性，在磁性研究中长期被视为介于传统晶体磁体与典型无序磁体系(如金属自旋玻璃)之间的一类“过渡体系”. 自20世纪70年代以来，

随着磁化测量与低温实验手段的逐步成熟，研究人员开始系统关注非晶氧化物在低温下表现出的异常磁响应，尤其是磁冻结现象及其动力学特征．这一研究方向最初主要建立在超顺磁模型的物理图像之上，并随后逐渐发展出更深入的理论框架．

2.1 早期超顺磁态的发现与模型提出

超顺磁态一般指的是材料在小于临界尺寸时，磁畴发生显著变化后所产生的磁态．在非晶金属氧化物磁性的早期研究中，典型的低温磁冻结行为已经被观察到，其特征包括零场冷却(ZFC)与场冷却(FC)磁化曲线在低温区的分离，以及交流磁化率实部$\chi'(T)$在某一特征温度附近出现的特征尖峰(图3)，并随测试频率的增大向高温方向移动．由于这些特征与由磁性纳米颗粒体系高度相似，研究者最初普遍采用超顺磁模型来解释非晶氧化物中的磁冻结现象．

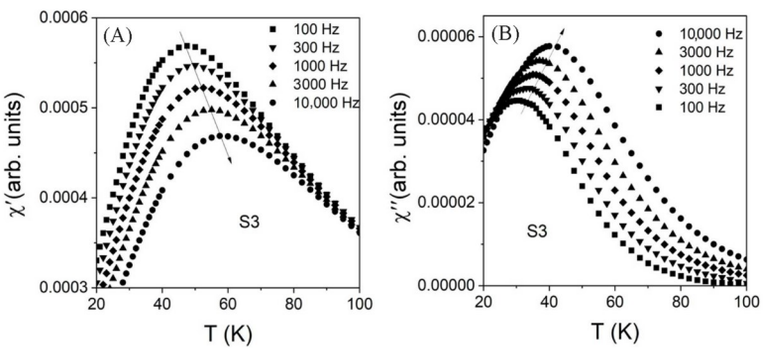


Fig. 3 AC magnetization of superparamagnetic nanofluids[28]

(A) Real parts; (B) imaginary parts.

Copyright 2023, MDPI.

在Fe_2O_3-Bi_2O_3-B_2O_3非晶玻璃体系中，Akamatsu等通过交流磁化率测量发现[26]，$\chi'(T)$峰值随频率向高温移动，其磁弛豫时间可以用Arrhenius定律[式(1)]进行描述．由$\ln\tau$-$1/T$拟合得到的τ_0处于10^{-10} s量级，与典型的超顺磁体系相一致．研究者据此明确指出，在冻结温度以上，该体系的磁动力学可被视为由磁性团簇主导的超顺磁弛豫过程．类似的解释也被应用于非晶氧化物薄膜体系．在非晶FeO-SiO_2薄膜中，Nakatsuka等[27]观察到典型的ZFC/FC分叉以及交流磁化率峰随频率变化的行为，研究者将高温区的磁响应明确归因于超顺磁行为，并指出其来源于非晶结构中形成的Fe^{2+}富集磁性团簇．交流磁化率数据在高温区可用超顺磁阻塞模型进行拟合，这一结果进一步支持了采用超顺磁模型的合理性．

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \tag{1}$$

式中：τ(s)指弛豫时间；τ_0(s)指特征弛豫时间；K(J·cm^{-3})指磁各向异性能常数；V(m^3)指磁性颗粒体积；k_B(J·K^{-1})为玻尔兹曼常数；T(K)为开尔文温度．

在早期研究中，超顺磁模型之所以能够被成功用于描述非晶金属氧化物中的磁冻结现象，关键在于该模型为非晶体系的磁性起源提供了一种清晰而直观的物理图像．从微观角度看，超顺磁行为并非依赖于晶格的长程有序，而是源于局域磁性团簇或纳米尺度磁性区域的形成．

在非晶金属氧化物中，尽管整体结构缺乏周期性，但局域原子排列仍然可以保持一定程度的短程有序[29,30]．对于以Fe，Co，Mn等过渡金属为主要磁性中心的体系而言，这种短程有序往往体现为金属-氧多面体的局域连接方式及其空间分布的不均匀性[31]．由于非晶结构中不可避免地存在成分起伏和配位环境差异，磁性离子在空间上可能发生局域富集，从而在这些区域内形成较强的交换作用，构成具有整体磁矩的磁性团簇．该团簇内部自旋之间通过超交换相互作用耦合，其行为可被视为一个单一的“超自旋”(Superspin)[32](图3)．

在这种情形下，每一个磁性团簇都可类比为一个纳米尺度的单畴磁性粒子，其磁行为由团簇体积V和有效磁各向异性常数K所决定．团簇磁矩的取向受到磁各向异性能垒KV的限制，而当热能k_BT与该能垒处于可比量级时，团簇磁矩便能够在热涨落驱动下发生整体翻转．这一热激活翻转过程正是经

典超顺磁理论中的Neel弛豫机制[33]，其弛豫时间通常服从Arrhenius形式．在宏观磁响应上，这一微观机制直接导致了实验中观察到的典型超顺磁特征．当测量时间尺度远大于团簇磁矩的弛豫时间时，磁矩在不同取向之间快速翻转，体系在零场下表现为零平均磁化，而在外加磁场作用下，其磁化行为可由类Langevin函数进行描述[34,35]，呈现出显著增强的顺磁响应．随着温度降低，团簇磁矩的弛豫时间指数式增长，当其与实验测量时间相当时，体系进入阻塞区间，表现为ZFC与FC磁化曲线的分叉以及交流磁化率$\chi'(T)$的特征峰值. 该峰位随测试频率向高温方向移动，正是Neel弛豫动力学的直接体现[36].

需要强调的是，在超顺磁模型框架下，非晶结构并非磁性的直接起源，而是为磁性团簇的形成提供了必要的结构条件．与晶体体系相比，非晶氧化物中广泛存在的局域结构无序和化学成分波动，使得磁性团簇的尺寸、磁矩和各向异性能在空间上呈现宽泛分布特征．这种分布性不仅决定了交流磁化率峰的宽化，也使得非晶体系中的超顺磁行为往往表现为一系列阻塞过程的累加，而非单一能垒对应的理想阻塞行为．

总体而言，早期超顺磁模型将非晶金属氧化物中的磁冻结现象成功归结为局域磁性团簇的热激活弛豫行为，为理解非晶体系中无长程磁有序条件下的磁动力学提供了统一的物理图像．这一模型在解释非晶氧化物从高温区到阻塞温度以下的磁响应变化方面发挥了重要作用，也奠定了后续对更复杂磁行为进行深入研究的基础．

2.2 自旋玻璃态

除了超顺磁态以外，低温下一些非晶氧化物也表现出自旋玻璃态(Spin glass)，自旋玻璃态属于阻挫磁态的一种，这一现象源于磁交换作用的随机性与磁竞争的存在，使得系统无法形成传统的磁有序态，而是在低温区进入一种复杂的亚稳态(图4)[32,37]．自旋玻璃行为不仅在稀土/过渡金属氧化物玻璃中被观测到，而且在具有高度结构无序的氧化物薄膜及纳米结构中也被确认．

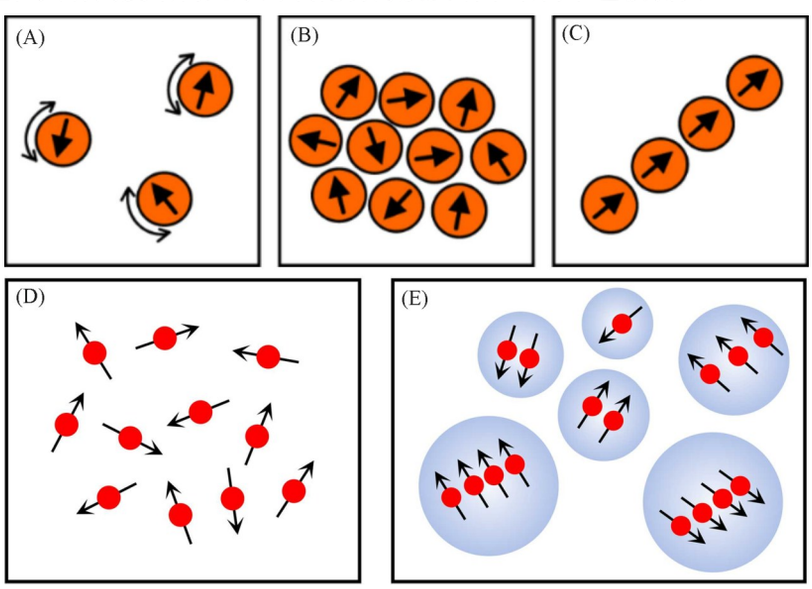


Fig. 4 Schematic illustration of superparamagnetism classified by spins(A—C)[32], conventional spin glass(D) and cluster glass(E)[37]

(A) Isolated; (B) forming a dipole glass; (C)forming a chain with aligned dipole moments.

(A—C) Copyright 2010, Beilstein-Institut; (D—E) Copyrigh 2020, IOP Publishing.

从实验事实来看，自旋玻璃态和超顺磁态之间很难进行区分，二者在实验现象上有许多共通之处．对于自旋玻璃态而言，交流磁化率峰的移动[38]、磁化曲线中ZFC与FC的分叉、磁化曲线中特定温度峰值的出现都可以在一定条件下被观测到[39]，因此仅通过这些实验现象不足以区分自旋玻璃和超顺磁，然而从微观作用机理来看，二者又有显著差别．对于超顺磁而言，产生磁性的单位是单一自旋或小尺度的自旋团簇，自旋单位内保持相同的磁交换作用，其自旋方向受到磁各向异性能垒的影响，并通过热激活驱动自旋单位的自旋整体翻转[40]；对于自旋玻璃而言，产生磁性的单位虽然也可被认为是

团簇，但在团簇内部是通过随机、竞争性的磁交换作用[图4(D)]，这就决定了其所谓的“冻结”行为本质上是整体磁竞争作用的统计学结果[41]，代表的是磁竞争作用随温度变化的趋势，受到磁场的影响很小. 这一机理上的差别，就使得超顺磁态与自旋玻璃态可以通过测量“冻结”温度对外加磁场的响应来区分[42]，一般而言，超顺磁态的“冻结”温度——也就是阻塞温度对外加磁场极其敏感，而自旋玻璃的“冻结”温度则对外加磁场无响应或需要很大的磁场才会出现变化[43].

自旋玻璃态的另一代表性特征是磁老化(Aging)与磁记忆(Memory)效应，这两个现象是自旋玻璃体系处于亚稳态、具有广泛分布的能量势垒的直接体现.

所谓磁老化，是指当自旋玻璃被冷却至低于“冻结”温度(T_f)后，在等温条件下描述其磁化强度或剩余磁化强度随等待时间t_w的变化关系，这种随着等待时间增长而持续发生的缓慢弛豫过程不同于简单的热激活过程，是体系内部自旋或簇之间相互交换作用重排的结果. 早期的实验工作通过热剩磁(Thermoremanent magnetization，TRM)衰减实验清晰地观察到了这类现象，并发现剩磁强度等待时间t_w呈现出接近于反比例函数的衰减关系，这表明体系的磁化状态不仅取决于绝对时间，还具有对过去磁化历史的记忆性依赖，是自旋玻璃特有的非平衡动力学特征[44]，这一现象在玻璃态理论和实验中被广泛视为自旋玻璃在一定条件下的动力学不可逆性的标志.

磁记忆效应则表现为自旋玻璃在温度或外加磁场变动的情况下，体系能够“记住”之前的磁状态. 例如，在一次冷却-等待的磁测量流程中，先将系统冷却到低于T_f并等待一段时间，然后继续冷却或重新加热，再次测量交流或直流磁化率时，会发现系统在之前等待温度处出现下沉(Dip)和回春(Rejuvenation)的现象，这说明体系不仅在时间尺度上记住了磁化历史，而且在空间层面上通过自旋重排形成了与当前能态相对应的自旋构型. 这一类记忆与回春现象并不依赖于自旋的具体对称性(如Ising模型或Heisenberg模型)，而是广泛存在于不同自旋玻璃体系中. 通过低频交流磁化率测量比较Ising型自旋玻璃与Heisenberg型自旋玻璃，研究者发现无论是何种自旋模型，在恒温条件下的老化过程遵循相同的规律，且在温度循环实验中均表现出明显的记忆与再生效应[45]，这表明这些动力学现象不是由单一的热激活机制所能解释.

近期的高精度实验和计算模拟进一步揭示，自旋玻璃中的记忆效应与体系内部的温度混沌(Temperature chaos)以及不同尺度的相关长度(Coherence length)密切相关[46]：当体系经历温度循环时，短程或中程的原子自旋会部分重组，但当恢复到之前的温度环境时，体系又能够重现之前的状态，这正是“记忆”现象的微观体现，与简单的弛豫动力学相比，它反映了自旋玻璃态微观的多层次能量结构与复杂拓扑.

Fe_2O_3-Sb_2O_3-TeO_2体系是一种经典的自旋玻璃体系，通过EPR和磁化率测量发现，该非晶体系包含Fe^{3+}和Fe^{2+}两种不同价态的铁离子，并且两者之间的相互作用表现出既有反铁磁性也有一定的铁磁耦合，导致磁性响应的复杂性增长[47]. 尽管早期研究以磁性离子的电子状态为重点，但磁性测量中的弛豫与不可逆现象暗示了阻挫与随机磁耦合作用可能导致类自旋玻璃的低温冻结行为. 在ZnO-TeO_2-Fe_2O_3三元体系中，通过ESR和磁化测量揭示了Fe^{3+}/Fe^{2+}之间同时存在着强反铁磁与弱铁磁交换作用[48]，且两种作用随机分布，此类混合磁交换作用在低温下会产生磁阻挫行为，虽然部分Fe含量的样品主要表现顺磁响应，但强磁交换作用的存在为在高Fe含量下出现玻璃化冻结的可能性提供了微观基础.

此外，在含有稀土金属离子的非晶金属氧化物中也观察到了更为复杂的自旋玻璃行为. 含稀土元素的Fe_2O_3-R_2O_3(R=La，Gd，Tb)非晶薄膜在温度降低时呈现cusp形的直流磁化率，并且出现典型的ZFC-FC曲线分叉，而且存在明显的磁老化效应[49]，说明铁离子自旋体系在非晶环境下发生了玻璃态冻结. 在含Eu^{2+}离子的非晶氧化物玻璃中，虽然在高温表现出强的铁磁倾向，但在更低温下却显示出自旋玻璃冻结，这类磁行为被描述为重入式自旋玻璃(Reentrant spin glass)行为，在该体系中，Eu^{2+}的强铁磁相互作用与非晶结构的影响相互竞争，使得体系不仅可以表现出玻璃化特征的磁无序相，还包含了类铁磁的复杂相互作用[50].

总体而言，非晶金属氧化物体系中的自旋玻璃行为是由结构无序、磁交换竞争、局域簇自旋排布共同驱动的．不同化学体系(经典如Fe_2O_3基体系、少量稀土掺杂体系等)展示了自旋玻璃态宏观与微观磁行为的多样性，这也提示了未来可以通过设计成分、结构无序和混乱化来调控自旋玻璃的磁响应和动力学行为．

2.3 簇玻璃磁态

前面提到自旋玻璃态和超顺磁态之间的相似性和难区分性，事实上二者确实有很多共通之处，并且针对特定的某个磁阻挫体系而言，二者所谓的不同之处也未必就能通过实验事实得到绝对性的定义与确认[51]．尤其是在非晶态金属氧化物之中，出于制备手段的缘故，在材料尺度上往往更接近于微米级或纳米级材料，对于这些微粒而言，产生更小尺寸的颗粒或团聚成更大的颗粒都是可能的，那么就会出现两种磁态混合分布的情况[52]，例如在自旋玻璃态冻结的背景下，存在一定比例的超顺磁贡献是合理的[53]．

在上述情形下，当体系中自旋团簇之间的相互作用逐渐增强时，其磁行为无法简单地用独立团簇的超顺磁弛豫来描述，但又未能形成传统意义上的自旋玻璃态，此时就可能演化为另一类典型的无序磁态，即簇玻璃磁态(Cluster glass)．簇玻璃体系通常是以多个磁性离子构成的磁性原子团簇为基本磁性单元，且这些团簇内部往往已经形成一定程度的磁短程有序，类似于超顺磁态中的情形，不同团簇之间则通过随机且不均匀的磁交换作用发生耦合[图4(E)][37]，这种短程有序往往与SRO或MRO的原子簇特征结构有关．随着温度降低，团簇之间的磁相互作用逐渐增强，且环境的热扰动效应受到抑制，使得原本相对独立的团簇磁矩翻转受限，从而发生集体冻结，形成具有玻璃态特征的磁结构[54]．

2.4 随机交换磁态

以常规经验来看，对于无序体系而言，其磁耦合作用或许在局域上可呈现为短程有序性，然而在无外加磁场的环境下，宏观磁行为往往表现为磁无序性．然而一些非晶态金属氧化物的磁行为却是反直觉的，虽然缺乏长程的晶格有序性，磁性原子之间的交换作用也呈现明显的空间随机性，然而在宏观磁结构上却表现出近似于传统磁有序的排布，或者说整体的自旋取向存在自发的方向性，使得宏观磁矩无法被抵消．这样的磁结构通常被归属于非共线磁结构，从根据无序体系和交换机制的特点来看又可被归类为随机交换磁态(Random exchange magnetism)[55]．除了已介绍过的自旋玻璃态(或可视为散反铁磁性，Speromagnetism)、簇玻璃磁态之外，这类磁态通常还包括散铁磁态(Asperomagnetism)、散亚铁磁态(Sperimagnetism)等[56][图5(B)~(D)]，此处将要介绍的随机交换磁态也指的是这类能够发生自发磁化的体系．

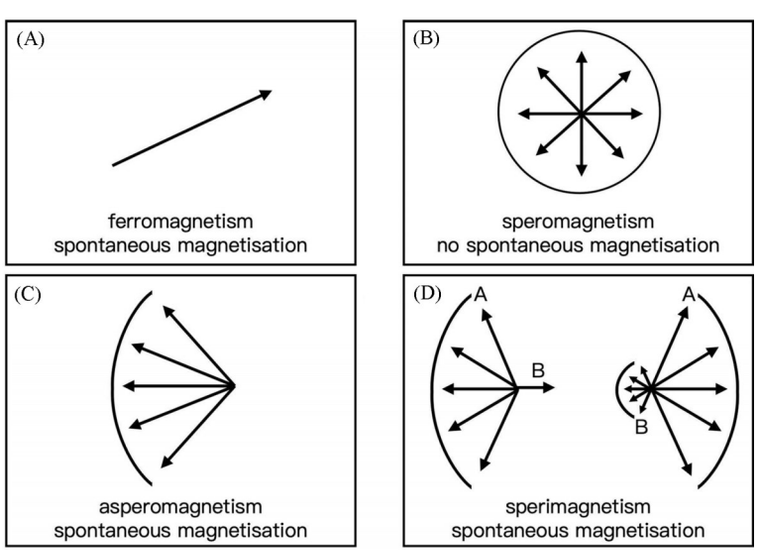


Fig. 5 Schematic illustration of magnetism(A) and random exchange magnetism(B—D)[56]

(B) Speromagnetism; (C) asperomagnetism; (D) sperimagnetism.

Copyright 2002, Springer.

随机交换磁态通常用随机各向异性模型(Random anisotropy model)进行描述. 该模型指出, 在结构无序的磁性材料中, 磁交换作用趋向于保持局域自旋的有序性, 而随机分布的各向异性轴则会倾向于形成无序的自旋序, 二者的竞争作用最终导致原本有序的自旋逐渐发生弯曲转向, 从而形成仅在有限空间内保持自旋相关性的非共线磁结构[57]. 当磁耦合类型主要铁磁型时, 体系往往表现为散铁磁态, 若体系包含多个亚磁晶格或不同价态磁性金属离子, 则可能形成散亚铁磁[58].

在非晶金属氧化物体系中, 随机交换磁态的产生与结构无序性密切相关. 金属氧化物中的磁交换作用一般通过M—O—M的超交换路径实现, 该相互作用对键角和键长高度敏感. 在非晶结构中, M—O—M键角分布范围宽度可达数十度[59], 从而导致交换作用强度在空间中的显著波动. 结构无序性导致的自旋涨落会显著降低体系建立长程磁序的能力, 促进非共线磁结构的形成.

早期关于非晶金属氧化物的散铁磁结构的直接实验证据来自对非晶铁氧化物水合物凝胶的研究. Coey等[60]在研究$Fe(OH)_3$凝胶时, 通过磁化测量与穆斯堡尔谱分析发现, 该体系在低温下表现出一种新的自旋结构, 其中自旋之间保持局域的相关性, 但整体方向呈统计学分布状态, 这种磁结构被解释为散铁磁态. 类似的磁行为也在其它非晶铁氧化物体系中被观察到.

总之, 随机交换磁态是非晶金属氧化物体系中一种重要而独特的磁结构形式. 随着先进结构表征技术的发展, 人们对随机磁结构的微观机制获得了更加深入的认识.

2.5 缺陷诱导的磁有序

非晶结构不仅仅引发晶格对称性缺失, 同时也会带来大量的原子配位缺陷. 这些缺陷不仅显著影响电子结构, 还可能诱导异常的磁响应, 其中最受关注的是缺陷诱导铁磁性(Defect-induced ferromagnetism). 与传统金属氧化物中的超交换(Superexchange)和双交换(Double exchange)机制不同, 这类铁磁性通常与缺陷态电子结构密切相关[61].

在非晶金属氧化物体系中, 缺陷诱导铁磁性往往更加显著, 这主要是由于非晶氧化物中能够实现较高的氧空位密度及较为随机的配位环境, 从而使得缺陷态电子更容易形成局域磁耦合网络. 如, Li等[62]报道了一种非化学计量比的非晶(In, Co)O_x薄膜, 其在室温下表现出可调控的铁磁性, 该非晶薄膜的铁磁性来源于富含氧空位的非晶$In_{0.23}Co_{0.77}O_{1-v}$相, 其中氧空位浓度的增加会显著增强饱和磁化强度. 这一结果说明, 在非晶氧化物网络中, 氧空位不仅可以提供载流子, 还能够作为交换耦合的媒介, 从而在随机分布的Co^{2+}磁矩之间建立有序的铁磁相互作用. 类似的机制在Co掺杂的ZnO薄膜中也得到了体现[63], 氧空位提供的局域电子能够极化近邻Co^{2+}磁性离子, 并形成磁极化子, 通过这些磁极化子在空间上发生重叠形成长程铁磁耦合.

缺陷诱导铁磁性为理解非晶金属氧化物中的磁行为提供了重要视角. 通过调控氧空位浓度、掺杂元素种类以及非晶结构的局域配位环境, 可以在较宽范围内调节非晶金属氧化物的磁响应模式. 这一机制不仅揭示了无序氧化物体系中奇特磁有序的起源, 也为新型氧化物自旋电子器件的开发提供了潜在路径.

2.6 小　　结

非晶金属氧化物的磁性往往受到其非晶化作用的影响, 而依照非晶化产生的无序程度、磁耦合作用改变的不同, 引发不同的非晶磁性, 对于超顺磁态、自旋玻璃态、簇玻璃磁态而言, 体系往往表现为SRO有序或近有序、MRO无序或或接近无序的体系, 根据材料形貌、SRO排布方式、元素特征的不同而产生相异的磁行为, 而具有MRO的体系则往往易形成随机交换磁态甚至磁有序, 这反映了非晶结构对于磁性的调控作用. 基于这个思路, 同种非晶金属氧化物也能通过调控无序结构, 实现超顺磁态、自旋玻璃态甚至有序磁态的连续转变, 凸显了非晶无序结构排布方式的多样性在调控物性中的核心作用.

3 非晶金属氧化物的获取手段

实现非晶态的关键在于如何打破晶体的长程有序性, 基本思想可以分为“加法”和“减法”两种, “加

法”就是人为地构建无序结构，而“减法”则是在有序结构的基础上通过降低晶格有序来构建无序结构．按制备原理来看，则可以分为物理方法和化学方法两大类(图6)．目前，非晶金属氧化物的制备方法主要包括熔融急冷法、溶胶-凝胶法和模板法等，这些方法分别利用不同的物理、化学驱动力打破晶格有序性，从而形成非晶结构．对于不同的金属氧化物而言，根据功能需求、材料特性的差异，需要选择不同的制备方法，对于同一种物质而言，使用不同方法制备出的非晶态可能具有相异的局域结构，从而表现出不同的物化特性．

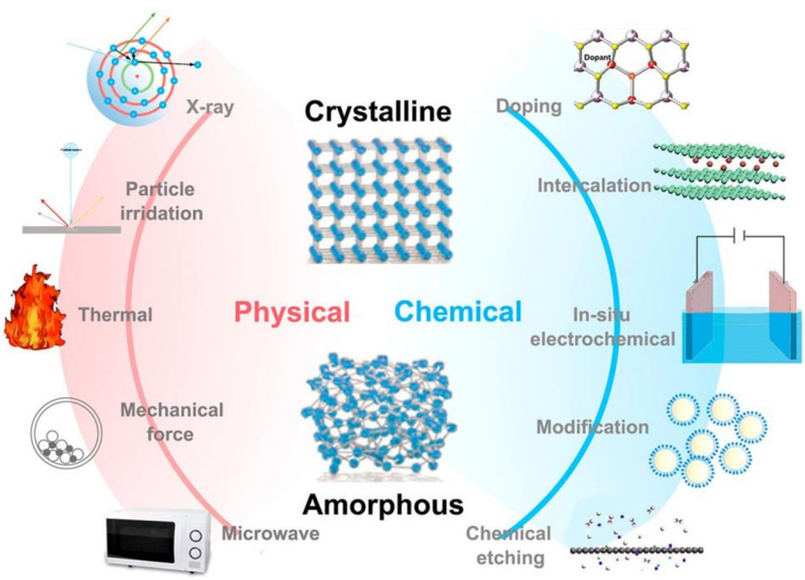


Fig. 6　Classification of physical and chemical amorphization methods[64]

Copyright 2021, ACS Publishing.

3.1　熔融急冷法

熔融急冷法(Melt-quenching)是制备非晶材料最早、也是最经典的技术之一，其基本思想是在高温下将氧化物原料熔融成均匀液相体系，并通过极高冷却速率迅速降低温度，使体系在凝固过程中来不及形成长程有序晶格，从而冻结为无序的非晶态结构[65]．在这一过程中，允许原子扩散与晶核形成的时间尺度被显著压缩，使体系能够绕过晶化路径直接进入玻璃态．该方法源于已有广泛应用的传统氧化物玻璃(如硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃)的制备，并逐渐被推广到多种功能型非晶金属氧化物体系的制备之中．

从结构形成机制来看，熔融急冷过程本质上是一种动力学控制的非平衡固化过程．当熔体以足够高的冷却速率降温时，体系黏度迅速增加，原子迁移能力显著降低，导致晶核形成与长程结构重排难以发生，从而使局域配位结构被“冻结”在玻璃态中[66]．在许多氧化物体系中，这种快速固化过程通常需要104~106 K/s及以上量级的冷却速率才能有效抑制晶化过程，因此实验上常采用如辊压急冷、水淬以及气体喷射冷却等方式来实现快速降温条件．对于部分网络结构稳定的氧化物体系，即使在较低冷却速率下也能够形成非晶结构，这与其较高的玻璃形成能力密切相关．

近年来，熔融急冷法在多种非晶金属氧化物体系中的应用得到了进一步拓展．如，在SiO_2-TiO_2复合氧化物体系中，通过熔融急冷能够获得具有稳定短程结构的非晶钛硅氧网络，其中Ti—O—Si键的形成显著改变了玻璃网络的局域结构特征[67]．类似地，在一些主族金属氧化物体系中，通过快速淬火可以获得非晶态的Ga_2O_3或Al_2O_3等材料，这些材料在局域结构上仍保留类似于晶体中的配位多面体单元，但缺乏长程周期性排列，从而形成典型的无序氧化物网络结构[68]．

随着实验技术的发展，熔融急冷方法也在不断改进．如，利用空气动力悬浮与激光加热相结合的无容器熔融技术，可以在避免容器污染的情况下获得更高纯度的非晶金属氧化物，并进一步拓展可形成非晶结构的氧化物组成范围．此外，近年来的研究还表明，通过调控熔体组成、冷却速率以及氧化

还原环境，可以有效改变非晶网络中的局域配位状态，从而实现对材料结构与性能的调控[69]. 例如，在含过渡金属离子的氧化物玻璃中，金属离子的价态与配位环境往往会随着冷却条件变化而发生改变，这对磁交换路径和电子结构具有重要影响.

尽管熔融急冷法在制备非晶金属氧化物方面具有重要优势，但并非所有氧化物体系都具有良好的玻璃形成能力，一些体系在冷却过程中仍容易发生晶化，另外，该方法通常更适用于块体玻璃或玻璃颗粒的制备，而在薄膜或纳米尺度材料的制备上适用性有限. 因此，在实际研究中，熔融急冷法常与其他制备技术相结合，用于获得具有特定结构或组成的非晶氧化物材料.

3.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法(Sol-gel method)是一种基于溶液化学反应的合成方法，在非晶金属氧化物的合成中具有重要地位. 与熔融急冷等高温方法不同，溶胶-凝胶化学过程通常在较低温、甚至室温的条件下进行，其核心机制是通过金属离子前驱体与配体在溶液中的水解与缩合反应，逐步形成三维氧化物网络，并经由干燥、热处理实现凝胶向固态氧化物材料的转化[70]. 该方法能够有效抑制晶体长程有序结构的形成，获得具无序网络结构的非晶金属氧化物.

在典型的溶胶-凝胶体系中，无机盐或金属的醇盐常被用作前驱体. 如，金属醇盐在水存在的条件下会发生水解反应形成金属羟基化合物，随后这些化合物通过缩合反应逐渐形成M—O—M键连接的网状聚合物. 随着反应持续推进，溶液中分散的纳米尺度聚合物结构会进一步形成凝胶网络，这一过程通常伴随着体系黏度显著增加[71]. 由于凝胶形成阶段的结构仍处于高度无序状态，如果后续热处理温度能控制在较低范围内，体系往往能够保持非晶结构而不发生晶化，从而形成典型的非晶金属氧化物材料.

溶胶-凝胶法在多种非晶氧化物体系中已得到广泛应用. 如，在TiO_2，ZnO和Al_2O_3等过渡金属氧化物体系中，通过控制前驱体浓度、溶液反应条件以及热处理温度，可以获得稳定的非晶氧化物薄膜或纳米材料[72]. 在非晶TiO_2体系中，研究表明溶胶-凝胶法制备的薄膜在低温退火条件下能保持无序结构，但局域Ti-O配位环境与晶态材料相似，这种局域结构特征对其光电性质和缺陷结构具有重要影响[73]. 类似地，通过溶胶-凝胶法制备的非晶ZnO薄膜在电子输运与缺陷结构方面表现出与晶态ZnO显著不同的特征，这使其在电子器件和功能氧化物研究中受到广泛关注.

溶胶-凝胶法也被广泛用于电催化材料的开发. 例如单相MnO_x非晶氧化物的制备就采用了这类方法，MnO_x体系具有多种可能的价态(Mn^{2+}，Mn^{3+}，Mn^{4+})，在低温凝胶化过程中往往形成由MnO_6八面体随机连接构成的无序结构网络[74]. 近年来研究表明，非晶MnO_x在电催化析氧反应(OER)以及锂离子电池正极材料中表现出优异性能. 与晶态MnO_2相比，非晶MnO_x往往具有更丰富的结构缺陷以及更灵活的局域结构，从而能够在反应过程中更容易发生价态改变并参与电化学反应[75]. 单相NiO_x非晶氧化物也可用这种方式获取，通过控制镍盐溶液的水解速率和凝胶化过程，可以获得由NiO_6配位单元组成的无序网络，研究表明，非晶NiO_x在OER中表现出优异的催化活性，非晶结构能够提供大量不饱和Ni—O配位，同时无序结构也更有利于反应过程中Ni价态变化[76]. 此外，CoO_x体系也可以用相似的方法获得稳定的非晶结构，其局域结构由CoO_6配位单元组成，但这些结构单元的连接方式呈随机分布，从而形成具有高比表面积和丰富表面活性位点的无序网络[77].

近年来，随着溶液化学和纳米结构调控技术的发展，溶胶-凝胶法在非晶金属氧化物研究中的应用不断拓展. 一方面，通过精确调控前驱体化学组成和反应条件，可以实现多组分非晶氧化物的可控合成. 例如，在含过渡金属离子的复合氧化物体系中，不同金属离子能够在溶胶阶段实现均匀混合，从而在凝胶固化过程中形成均匀分布的无序网络结构[78]. 另一方面，溶胶-凝胶技术还可以与旋涂、浸涂等薄膜制备方法结合，用于制备大面积非晶氧化物薄膜. 这种方法在氧化物的电子器件应用领域尤为重要，例如部分薄膜晶体管中就会采用这类办法制备非晶氧化物的活性层[79].

尽管溶胶-凝胶法在制备非晶金属氧化物方面具有诸多优势，但该方法也存在一定局限. 对于金属氧化物体系而言，热处理温度的控制是非常重要的一步，直接关系到中间体无序结构能否得到保留，

如果调控不当，原本的无序网络极易遭到破坏而发生晶化，形成纳米晶或部分结晶结构．因此，在实际研究中通常要精确控制反应条件和热处理过程来保持材料的非晶结构．

总体而言，溶胶-凝胶法为非晶金属氧化物的低温合成提供了一种重要途径．通过溶液反应形成无序氧化物网络，该方法不仅能够实现多种氧化物体系的非晶化制备，还能够在分子尺度上调控材料组成和局域结构．随着溶液加工技术和纳米结构调控方法的不断发展，溶胶-凝胶法在非晶氧化物薄膜、纳米材料以及功能器件中的应用仍具有广阔的发展空间．

3.3 模板法

模板法(Template method)是一类通过空间限制和界面调控来引导前驱体在纳米尺度上构筑具有特定结构的目标材料的合成策略．对于非晶态金属氧化物而言，模板法不仅可以精确控制宏观形貌，还能抑制晶核生长、促进具短程序的长程无序结构的形成，是实现结构和功能双重控制的重要途径．模板法的核心机制在于模板提供了受限的反应空间与界面诱导作用，二者协同下降低了有序晶体的形成动力学，稳定无定形网络结构．

模板法通常分为硬模板和软模板两大类．硬模板包括固态表面活性剂晶体、多孔碳骨架、晶态模板等，通过其刚性结构提供空间限制，使金属氧化物前驱体在模板孔道内沉积并形成特定形貌．软模板则包括表面活性剂聚合物胶束、生物分子自组装结构等，通过弱化学作用力驱动前驱体在柔性框架内聚集．这些模板提供的空间环境对于目标非晶结构的形成有着关键影响，是设计构筑各种非晶态金属氧化物的非晶化的基础．

在最近的研究中，固态表面活性剂晶体模板法是最典型且系统成功的例子之一．Yamamoto等[80]开发了一种利用固态表面活性剂晶体作为模板的策略，在模板层间空间内进行金属离子水解和有限凝聚反应，最终合成出多种成分的无晶格二维氧化物和氧化氢化物纳米片．这些二维非晶态金属氧化物纳米片包括Al^{3+}，Sc^{3+}，Mn^{3+}，Fe^{3+}，Co^{3+}，Ga^{3+}，In^{3+}，Rh^{3+}等多种金属体系，展示了模板法对不同类金属氧化物的普适性．同时，该策略也证明了空间受限效应对无定形结构生成的重要性．该方法通过固态分子模板的形貌直接决定了非晶态金属氧化物的二维形貌和厚度，为构建功能非晶氧化物提供了新的设计思路．

除了二维纳米片之外，介孔无定形氧化物网络的构筑也是模板法的重要应用方向．尽管对于这一方向而言，以往的研究中往往多用于晶态介孔材料的制备，但有研究表明，通过软模板(如P123，F127等)诱导金属氧化物在自组装过程中形成孔道，然后在去除模板时保持无定形特性，可获得具有高比表面积和丰富孔隙的M—O—M网络．例如基于P123模板制备的含有氧空位的非晶C@TiO_2材料就显示出高达511 m^2/g的比表面积，并在CO_2光催化还原中表现出优异的转换效率[81]．

模板法还可以与其它前驱体设计策略联合使用．例如，将动态模板方法(如糖类或其他有机小分子)与传统模板法结合，可在合成过程中利用模板自身的化学反应间接引入空间限制效应．基于这种策略，研究者通过喷雾热解法将葡萄糖作为“动态模板”成功合成了非晶铁镍氧化物空心微球，在这一过程中，葡萄糖在高温下膨胀并分解，同时将金属前驱体限制在局部空间内，从而形成具有孔道和高比表面积的空心结构，这种纳米结构在氧化反应中表现出显著的电催化性能提升[82]．

与模板法高度相关的还有金属-有机框架(MOF)辅助结构策略，这与溶胶凝胶法的原理有着共通之处．虽然MOF更常被用于晶态金属氧化物的形貌控制，但近年来有不少研究将其作为预模板或前驱体，用于合成具有无定形特性的氧化物材料．例如，某些研究报道采用MOF前体在热处理或化学气氛下转化生成具有高孔隙和缺陷结构的过渡金属氧化物，这类氧化物往往呈现非晶特有的无序特征，且展现出优异的气体感应、电化学等功能[83]．

更进一步，也有其他的特殊模板(如MXene基模板)也被用于非晶金属氧化物的导向合成．例如，有研究利用$Ti_3C_2T_x$ MXene材料作为模板，在碳纳米纤维基底上制备无定形RuO_x结构用于增强赝电容性能，这种基于二维模板的策略不仅提供了空间约束，还通过表面化学作用调控了无定形氧化物的生长[84]．

在模板法的研究中，模板的有效去除往往需要化学腐蚀或热处理，而这些处理可能会引发物质部分晶化、模板残留杂质等. 此外，不同模板往往对金属前驱体具有选择性，限制了其通用性. 另外，寻找适用于某一金属氧化物非晶化过程的模板也有难度，不同的金属氧化物的晶体形成能力各异，例如α-Fe_2O_3往往比Fe_3O_4更容易形成稳定的非晶结构，这与原晶体的空间对称性相关，并非所有的金属氧化物都能以已知的模板来构建需要的非晶结构. 因此，寻找、设计合适的低温模板，以及提升模板-前驱体的化学相容性，将是未来完善模板法合成策略的重要方向.

3.4 机械非晶化法

机械非晶化(Mechanical amorphization)是一种通过剧烈机械运动破坏晶体长程有序结构，从而获得非晶材料的方法. 与熔融急冷或溶液化学方法不同，该方法并不依赖于液态作为无序结构的前驱体，而是直接以固体为起始材料，在高能机械作用下逐渐破坏晶格结构，使材料发生晶态向非晶态的直接转变[85]，这一过程经常通过高能球磨实现. 由于机械变形会在材料中引入大量位错、晶界以及点缺陷，并在持续塑性变形过程中不断积累结构畸变，当结构无序程度超过能够维持稳定晶体的范围时，体系便会转变为无长程有序的非晶结构. 因此，机械非晶化不仅是一种重要的材料制备方法，同时也为研究晶态向非晶态转变的演化机制提供了独特的实验平台.

在众多材料体系中，过渡金属氧化物极易在高能球磨条件下发生机械非晶化. 其中，铁氧化物体系是研究最为广泛的一类. 例如晶态Fe_2O_3在高能球磨过程中会经历晶粒尺寸不断减小、晶格畸变逐渐增强以及缺陷密度增加等过程. 当球磨时间达到一定程度时，原有的赤铁矿晶体结构逐渐被破坏并转变为无长程有序的非晶结构[85]. 结构表征结果表明，在非晶Fe_2O_3中，Fe^{3+}离子仍然主要保持FeO_6八面体配位环境，但这些结构单元在空间上的排列呈随机分布，仅存在短程有序结构[86]. 这种结构变化会显著影响材料的磁学性质，例如，与晶态赤铁矿相比，非晶Fe_2O_3通常表现出明显增强的顺磁或超顺磁行为，这与非晶结构中磁交换路径被破坏以及磁各向异性降低密切相关[87].

除了铁氧化物外，自旋铁氧体体系同样可以通过机械方法实现非晶化. 例如晶态$CoFe_2O_4$在高能球磨条件下会经历明显的晶粒细化过程，并在持续机械变形作用下逐渐转变为非晶结构[88]. 在这一过程中，原本具有长程有序的尖晶石结构逐渐被破坏，而Co—O和Fe—O配位多面体则形成无序排列的结构网络. 类似的部分非晶化转变也在$NiFe_2O_4$等自旋铁氧体材料中得到观察，通过控制球磨时间和球磨能量，可以在晶态与非晶态之间实现连续结构调控，从而系统研究结构无序度对磁性能的影响[89].

高能球磨的一大重要应用是直接合成可调控组分的多元非晶金属氧化物，也就是使用不同比例的一元金属氧化物原料的混合物来合成多元非晶金属氧化物. 例如，有研究报道了TiO_2-ZrO_2-V_2O_5混合氧化物在经高能球磨处理后形成局域无序结构，并可用于MgH_2催化脱氢反应[90]，XRD结果显示宽化且强度下降的衍射峰，表明体系部分形成高度无序结构，研究结果还表明，无序化有助于提高催化性能. 此外，助剂辅助的机械非晶化策略也取得成功. 2025年，Zhang等[91]报道了一种氧化铝辅助球磨的方法，能够让Fe_2O_3，NiO，Co_3O_4等金属氧化物在室温条件下形成非晶态-晶态的复合结构，该方法利用氧化铝与其他金属氧化物的混合体系之间的界面相互作用，降低晶格稳定性，从而促进局域无序化改善了电子传输性能和催化活性. 在$CoSn_2O_x$体系中，高能球磨可以同时引入氧空位、局域畸变和纳米晶-非晶复合结构[92]，从而改善催化活性和电化学性能.

3.5 高压诱导非晶化法

高压诱导非晶化(Pressure-induced amorphization)是利用外加机械高压破坏晶体长程有序性，使材料发生非晶态转化的一种物理途径. 一般而言，高温、高压的极端环境更有利于亚稳态或不稳定状态体系的稳定化，而这也是利用高压获取非晶态金属氧化物的思路. 近些年来，高压实验法因其可以直接引发从晶态到非晶态的固态转变而引起越来越多关注. 这类方法的核心在于通过高压激发晶态结构中原子配位环境、键长和键角的剧烈改变，使传统的晶格序失稳，最终形成无长程有序的非定形结构[93].

一般而言，当晶体材料在钻石对顶砧等高压装置中受到持续提高的压力时，其晶格体系会经历相变、体积压缩以及局域结构扭曲等过程．如果在某一压力阈值处晶格无法通过连续晶相转变来适应外界应力，则可能发生直接的非晶化，即高压诱导非晶化[94]．这一过程的发生通常伴随明显的XRD衍射峰减弱或消失、拉曼峰展宽、PDF的峰簡并现象等实验特征，反映出材料长程有序性丧失、短程序结构保留或改变的状态．

在过渡金属氧化物体系中，高压诱导非晶化已有多种报道．最典型的实例之一是针对钙钛矿型化合物$PbFeO_3$的研究，该材料在施加约29 GPa的压力条件下显示出晶体结构向无长程有序状态的转变．同步辐射XRD和穆斯堡尔谱分析结果表明，在高压下Pb^{2+}/Pb^{4+}和Fe^{3+}的有序分布被打破，表现出非晶态特征[95]．这说明对于某些具有复杂配位的过渡金属氧化物而言，高压环境是一种有效的非晶化驱动力，且这种无序结构在减压回到常压之后仍得到了部分保留．

V_2O_5也是典型高压诱导无序化的氧化物．原位高压拉曼光谱和XRD研究表明，α-V_2O_5在超过约12~20 GPa的压力范围内会逐渐失去明显的晶体衍射峰并进入非晶状态，在压力释放之后仍可保持无定形结构[96]．非晶转变后的高压非晶态结构与短程VO_x配位环境不同于常压晶态结构，表明高压改变了V_2O_5的基本单元排列方式．对于V_2O_5这类层状过渡金属氧化物而言，高压诱导的无序化可能源于其层间连接较弱的连接特性，在高压下更易发生层间距压缩和配位重排．

除上述体系外，主族类硅金属氧化物GeO_2亦已被报道在高压条件下发生压致非晶化．在α-GeO_2的高压实验中，研究发现随着压力升高至约11.5 GPa，原本四面体配位的GeO_4网络结构被破坏并转变为玻璃态的无长程有序结构[97]．压致非晶化的过程伴随局域结构配位数的变化(如从四配位逐步增加至更高配位)，表明高压能够改变Ge-O网络中的拓扑关系，导致整体结构无序[98]．这一体系提供了高压非晶化中配位重构与无序形成之间的直观关联．在原料为纳米尺度的金属氧化物中，YVO_4:Eu^{3+}纳米材料的研究也展示了压致非晶化现象．在约12.7 GPa的压力下，YVO_4:Eu^{3+}的结构向非晶相转变，通过XRD、拉曼光谱和光致发光表征验证可知，虽然其整体结构缺乏长程周期性，但非晶态局域结构与某些晶体相的局域环境相似[99]．

值得一提的是，高压诱导非晶化的机制根据体系的不同有所区别．一些氧化物通过直接破坏晶格连续性进入无序状态，而一些体系则可能先经历一系列晶态-晶态的晶态相变过程或结构重排，然后才进入无序状态．体系本身的原子配位环境、晶格弹性、尺寸效应等因素都会影响压致非晶化的临界压力和过程，因此，在设计非晶金属氧化物的压致非晶化时，需要综合考虑材料的本征属性和相变路径．

3.6 磁控溅射法

磁控溅射是一种成熟且可高度调控的物理气相沉积技术，通过在惰性气体等离子体中施加磁场，将靶材原子轰击溅射到基底上形成薄膜．对于获取非晶金属氧化物而言，磁控溅射的方法尤其有效，由于原子沉积过程中基底温度通常较低，具有极高的冷却速率，且溅射原子在基底表面迁移受限，难以形成长程有序的晶体，从而有利于生成非晶结构[100]．

非晶In-Ga-Zn-O(a-IGZO)薄膜是磁控溅射在物质非晶化方面应用的典型代表．研究表明，直流或射频磁控溅射在室温条件下即可沉积a-IGZO薄膜，其XRD和TEM表征结果都说明该材料为非晶态结构，同时薄膜具有良好的载流子迁移率和透明性，适用于薄膜晶体管和透明电子器件[101]．类似地，In-Sn-Zn-O(a-ITZO)薄膜通过RF溅射在不同反应气体和溅射功率条件下沉积，也表现出稳定的非晶结构，其载流子浓度、光学带隙、电学性能均由随溅射条件调控[102]．这些研究表明，溅射条件不仅决定非晶结构形成，还可同时调控薄膜的电子功能特性．

磁控溅射法同样适用于非晶Ga_2O_3(a-Ga_2O_3)薄膜及多元氧化物体系．例如射频溅射制备的a-Ga_2O_3薄膜在远紫外光电探测中表现出良好响应，非晶化带来的相对自由的结构提供了缺陷调控和局域短程序环境[103]．此外，$Cu_xGa_{1-x}O$薄膜也可通过磁控溅射获得非晶结构，并在透明电子器件、电致变色器件中展现潜在应用[104]．这些例子显示，磁控溅射不仅适用于常见的金属氧化物的非晶化，也可扩展到复

杂多元金属元素体系，为非晶氧化物的功能化提供了可靠途径.

薄膜的非晶结构和功能性能密切相关，磁控溅射的工艺参数是实现调控的关键. 溅射功率影响原子动能和沉积速率，高功率可能引入更多缺陷，增强局域短程有序结构；而溅射气氛(例如改变Ar/O_2比例)可调控氧化物的具体成分和氧空位密度，影响电子结构和载流子行为；基底温度则决定原子扩散能力，低温条件有利于形成稳定非晶态薄膜[105]. 近些年来，磁控溅射技术本身也有发展，高功率脉冲磁控溅射(HIPIMS)等新型技术通过调控粒子能量和等离子体密度，能够进一步优化薄膜非晶结构均匀性和功能性能[105].

3.7 激光快淬法

近年来，随着超快激光技术和等离子体动力学研究的发展，一类基于激光诱导快速淬火(Laser-induced ultrafast quenching)的新型材料制备方法逐渐受到关注. 该方法通常通过高能脉冲激光照射固体靶材，使材料在极短时间内发生蒸发或等离子体化，并在液体或低温环境中迅速冷却凝聚，从而形成非晶或其他亚稳结构. 这一方法与传统的熔融急冷或气相沉积不同，其本质是一种由超快能量沉积与极端冷却速率共同驱动的非平衡凝固过程. 近年来的研究表明，在液体环境中进行激光烧蚀可以实现高达10^{11}~10^{12} K/s量级的冷却速率[107]，从而显著抑制晶体成核过程，使材料在凝固时保持高度无序结构[108]. 因此，激光快淬法被认为是一种可能具有普适性的非晶材料制备技术，特别是具有被应用于金属、半导体以及金属氧化物等多种体系的潜力[109].

近年来，Lu等[110]的研究系统证明了该方法在获取非晶结构方面的巨大潜力. 研究者通过皮秒激光液相烧蚀技术首次实现了多种单质金属的玻璃化，包括Au，Cu和Ag等传统上难以形成金属玻璃的体系. 在实验中，将金属靶材置于液体介质中，并利用皮秒激光脉冲对其进行烧蚀. 靶材在激光作用下迅速转化为金属蒸气和等离子体，而这些高温原子在液体环境中以极快速度冷却凝聚，最终形成纳米尺度的非晶金属颗粒. 结构表征结果显示这些颗粒缺乏长程有序性，但在短程尺度上仍存在明显的包括二十面体团簇在内的局域有序结构，属于典型的非晶态. 该研究首次突破了传统理论认为“单原子金属难以形成玻璃态”的限制，并证明超快淬火条件可以显著扩展非晶材料的组成范围.

虽然上述工作主要集中在金属体系，但类似的物理机制同样适用于金属氧化物材料. 比如，在激光烧蚀过渡族金属靶材的时候，除了部分形成非晶化金属单质的区域之外，更多的是在纳米颗粒表面形成的部分无定形金属氧化物的外壳，这是因为金属蒸气与液体环境之间发生了氧化还原反应，以此获取非晶化的金属氧化物. 再例如，在TiO_2体系中，通过激光液相烧蚀金属Ti靶材可以直接获得非晶化或晶化程度降低的TiO_2纳米颗粒[111]，研究表明，在激光诱导的等离子体羽流中，Ti原子会迅速与溶液中的氧气或水反应生成氧化物，而随后极快的冷却过程则抑制了TiO_2晶格的形成，从而得到非晶结构. 此外，由于该过程往往伴随高能等离子体反应，生成的TiO_2中通常含有较高浓度的氧空位和Ti^{3+}缺陷，这些结构特征会显著改变材料的电子结构与光学性质.

目前激光快淬法用于制备非晶金属氧化物的一大困境就是反应进程的不稳定性. 激光烧蚀到金属蒸气冷却的过程中，伴随着大量的晶化、非晶化、氧化还原过程，至于能够获取多少金属氧化物、金属氧化物中有多少属于非晶化，目前仍没有一套有效的手段来连续调控，而以这种方法来获得完全的非晶态金属氧化物仍需要更长久的工作实践来探索. 尽管如此，作为一种可能具有普适性的合成手段，激光快淬法在合成一些难以通过常规手段非晶化的材料上仍具有其试验价值.

3.8 小　结

本章系统描述了非晶金属氧化物的主要制备方法，总体来看，这些方法均以破坏晶体长程有序性为核心，通过不同的物理或化学驱动力实现原子排列的无序化. 各方法在操作条件、材料适用性、结构控制能力及功能优化方面存在差异，因此方法本身并无优劣之分，在实际研究中需根据材料体系特性、目标形貌和功能需求选择合适策略(表1).

Table 1 Comparison of synthesis methods for amorphous metal oxides

Method	Strategy	Advantage	Disadvantage	Applicable system
Melt-quenching	Subtraction	Mature technique	Requires high glass-forming ability and thermal stability	Bulk amorphous particles with strong glass-forming ability
Sol-gel	Addition	Low-temperature synthesis	Easy crystallization; precise heat-treatment control	Micron- and nanoscale multicomponent amorphous powders
Template	Addition	Low-temperature synthesis, morphology control	Limited template selection; difficult to remove templates	Micron-/nanoscale and mesoporous amorphous powders
Mechanical amorphization	Subtraction	Direct transformation from solid-state	Requires certain glass-forming ability	Nanoscale amorphous powders
Pressure-induced amorphization	Subtraction	Enables metastable structures under ambient conditions	Complex equipment; difficult for mass production	Systems exhibiting amorphization under high pressure
Magnetron sputtering	Addition	High cooling rate, easy property tuning	Sensitive to processing parameters	Amorphous oxide thin films and composite multilayer films
Laser-induced ultrafast quenching	Subtraction	Extremely high cooling rate	Complex process; difficult for mass production	Nanoparticles difficult to amorphize

4 非晶金属氧化物的研究前沿

随着对非晶金属氧化物的深入研究，多数经过非晶化的金属氧化物在单相形式下的各项性能表现逐渐显现出一定局限性，这主要源于非晶结构固有的无长程周期性．一方面，在晶态材料中，一些物性往往通过特定的功能结构来表现，对于金属氧化物而言更是如此，使得诸如电导率、磁性或光学活性等性能往往难以达到晶态材料的水平；另一方面，非晶化带来的结果是热力学不稳定性，这对其热力学相关物性和应用场合有很大的影响．因此，近年来的研究趋势逐步转向非晶金属氧化物与其他功能材料的复合体系，通过界面工程、掺杂或多相共存策略，充分利用非晶相的结构灵活性与缺陷可调性，同时借助异质界面产生的电子、磁或光学耦合效应，实现性能的整体提升．这一策略不仅拓展了非晶氧化物的应用潜力，也为设计具有可调功能的新型无序材料提供了理论基础和实践途径．

4.1 非晶-晶态异质结构的磁电耦合效应

利用非晶金属氧化物构建磁电耦合器件的基本思想是选取稳定的晶态材料进行复合，并结合一方的电输运性能与另一方的磁性实现磁电耦合．与单一相非晶体系相比，非晶-晶态磁电异质结构实现了电场对磁性、磁场对电性响应的交互调控，为低能耗磁场传感、非易失性存储以及谱学探测等器件提供了新方案．

一类研究思路是将室温非晶金属氧化物半导体与晶态$BiFeO_3$(BFO)等具有铁电性或多铁性的基底直接组合(图7)．研究者在BFO/$SrRuO_3$基片上沉积了非晶$(Fe_{0.66}Dy_{0.24}Tb_{0.1})_3O_{7-x}$(FDTO)薄膜[112]，并观察到与在石英基片上生长的非晶层相比，FDTO/BFO异质结构在室温下表现出明显增大的磁矫顽力(从10 Oe增长到300 Oe，1 Oe=79.58 A/m)，表明非晶FDTO与晶态BFO之间存在强的磁耦合作用，这可以用磁钉扎效应来解释，晶态BFO在室温下属于倾斜反铁磁态的材料，而FDTO的易磁化磁矩在界面处与反铁磁排列的自旋序发生交换作用，由于钉扎效应的存在，FDTO的磁矩需要克服额外的阻力翻转，导致磁滞现象显著增强．此外，这种自旋阀(Spin valve)结构又可构建成巨磁阻(Giant magnetoresistance，GMR)器件，研究者发现通过外加电压切换BFO的极化状态，能够显著调制FDTO层的磁输运响应，磁阻值最高可达0.5%．这一类结果支持了非晶金属氧化物/晶态铁电异质结构作为磁电器件核心单元的潜力．

4.2 非晶-晶态复合策略调控磁性

对于二维非晶WO_3而言，特殊的二维层状结构天生具有单一维度上的高自由度，很容易通过插层等手段调控物性．Zhao等[113]考虑到非晶WO_3的结构特征，使用插层诱导磁转变的策略，通过化学插层法引入Cu原子实现了非晶WO_3从抗磁性到室温铁磁性的巨大转变(图8)．XPS和EPR结果表明，插层

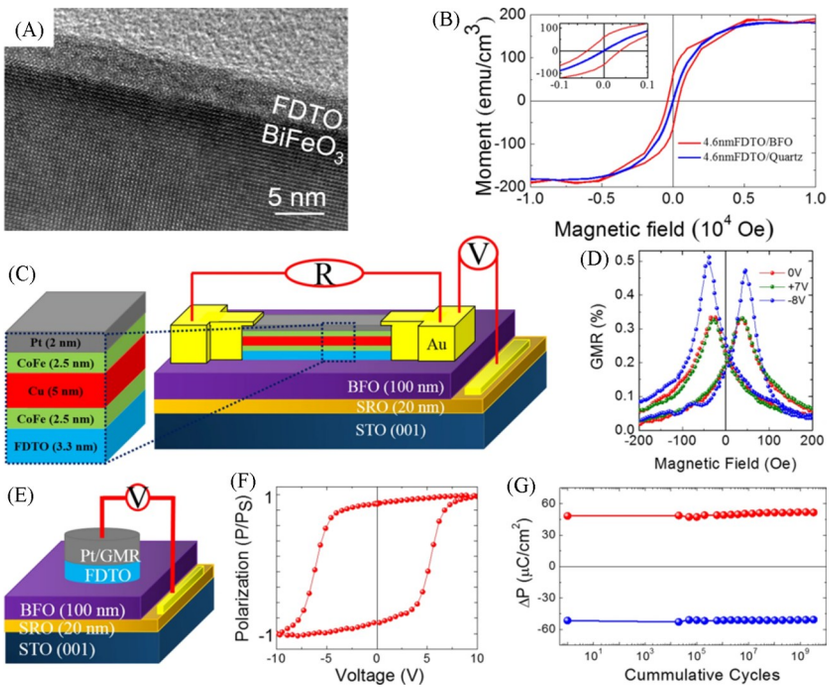


Fig. 7　Magnetoelectric spintronics with amorphous FDTO thin films[112]

(A) HRTEM image of the interface between amorphous FDTO on crystalline BFO; (B) magnetic moment at room temperature; (C) schematic of GMR heterostructure used to study ME switching capabilities of FDTO; (D) GMR signal as a function of applied magnetic field at room temperature; (E) schematic of FDTO/BFO capacitor; (F) ferroelectric hysteresis loop of the capacitor; (G) fatigue test of the capacitor.

Copyright(2020), Springer Nature.

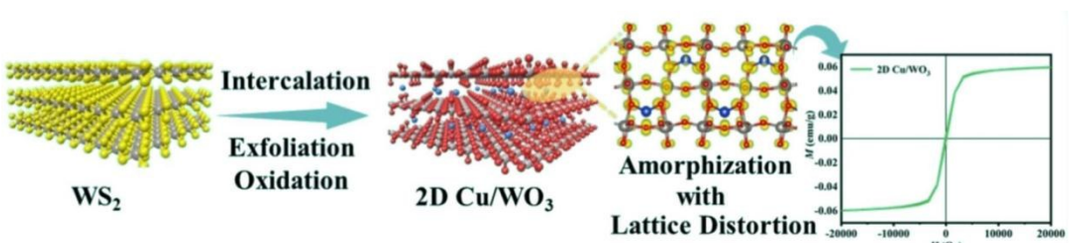


Fig. 8　Schematic illusion of the amorphization process of WO_3 and the amorphous-induced room-temperature ferromagnetism[113]

Copyright 2024, Wiley-VCH GmbH.

Cu原子保持了非磁性态，而这一过程不仅引发晶格畸变，还引入了大量的氧空位和W^{5+}/W^{4+}混合价态，暗示铁磁性起源与氧空位和变价W离子相关联，DFT计算则进一步表明，磁性起源与缺陷诱导磁有序的机制相似，氧空位诱导近邻W^{5+}/W^{4+}未配对自旋形成磁极化子，并以此在“无中生有”地构造出室温铁磁性，磁化强度可达0.05 emu/g，居里温度超过350 K. 这一策略突破了传统依赖磁性元素掺杂的局限，为在非磁性功能氧化物中设计室温铁磁性开辟了新路径，也为理解复合体系中的磁交换机制提供了物理模型.

5　总结与展望

非晶金属氧化物以其长程无序而局域有序的结构特征，在磁性研究中展现出与晶态材料截然不同的物理图景. 结构无序带来的磁交换路径随机性、局域配位环境多样性以及缺陷态的可控性，共同导致了超顺磁、自旋玻璃等一系列丰富的磁响应现象. 这些现象的发现不仅深化了人们对无序体系中磁相互作用机制的理解，也使非晶金属氧化物成为连接传统磁有序体系与典型无序磁体系的重要桥梁.

随着制备技术的不断进步与界面工程的引入，非晶金属氧化物正逐步从基础研究的对象走向功能化应用的探索前沿，如何进一步揭示其局域结构与宏观物性之间的关联，仍将是未来研究中值得持续关注的课题．一方面，先进的原位表征技术在揭示局域结构的演化规律及其对磁性行为的调控机制上有重要作用，但长程无序结构在解释物性方面往往难以推进，当下的策略是提取短程、中程结构信息来分析，如何从无序结构中提取非晶的有效信息是值得思考的；另一方面，对于无序体系而言，基于无序结构来精准预测物性是存在难度的，可借助计算模拟与机器学习方法建立从原子结构到宏观磁性的预测模型，实现对非晶磁性材料的设计与定制化优化．

参　考　文　献

[1] Zachariasen W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, *54*(10), 3841—3851
[2] Elliott S. R., *Physics of Amorphous Materials*, *2nd Edition*, Longman, Harlow, UK, **1990**
[3] Greaves G. N., Sen S., *Adv. Phys.*, **2007**, *56*(1), 1—166
[4] Goodenough J. B., *Phys. Rev.*, **1955**, *100*(2), 564—573
[5] Kanamori J., *J. Phys. Chem. Solids*, **1959**, *10*(2), 87—98
[6] Wedgwood F. A., Wright A. C., *J. Non-Cryst. Solids*, **1976**, *21*(1), 95—105
[7] Bonnenfant A., Friedt J. M., Maurer M., Sanchez J. P., *J. Phys. France*, **1982**, *43*(10), 1475—1487
[8] Akamatsu H., Kawabata J., Fujita K., Murai S., Tanaka K., *Phys. Rev. B*, **2011**, *84*(14), 144408
[9] Verhelst R. A., Kline R. W., de Graat A. M., Hooper H. O., *Phys. Rev. B*, **1975**, *11*(11), 4427—4435
[10] Nakamura S., Soeya S., Ikeda N., Tanaka M., *J. Appl. Phys.*, **1993**, *74*(9), 5652—5657
[11] Fernandez-Barquin L., Gomez-Sal J. C., Gorria P., Garitaonandia J. S., *J. Non-Cryst. Solid*, **2003**, *329*(1), 94—99
[12] Kiss L. F., Kemeny T., Vincze I., Granasy L., *J. Magn. Magn. Mater.*, **1994**, *135*(2), 161—170
[13] Akamatsu H., Tanaka K., Fujita K., Murai S., *Phys. Rev. B*, **2006**, *74*(1), 012411
[14] Nogues J., Schuller I. K., *J. Magn. Magn. Mater.*, **1999**, *192*(2), 203—232
[15] Magnus F., Brooks-Bartlett M. E., Moubah R., Procter R. A., Andersson G., Hase T. P. A., *Nat. Commun.*, **2016**, *7*(1), ncomms11931
[16] Roy Dakua H., *Mater. Res. Bull.*, **2021**, *136*, 111146
[17] Guo Z., Liu Z., Tang R., *Mater. Chem. Front.*, **2024**, *8*(7), 1703—1730
[18] Lim K. R., Kim C. E., Yun Y. S., Kim W. T., Soon A., Kim D. H., *Sci. Rep.*, **2015**, *5*(1), 18196
[19] Hirata A., Nishio K., Okugawa M., Nakamura R., *Commun. Mater.*, **2025**, *6*(1), 167
[20] Kang J., Yang X., Hu Q., Cai Z., Liu L.M., Guo L., *Chem. Rev.*, **2023**, *123*(13), 8859—8941
[21] Mavracic J., Mocanu F. C., Deringer V. L., Csanyi G., Elliott S. R., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, *9*(11), 2985—2990
[22] Amrani T., Basha A., Azulay A., Levi G., Kohn A., Goldfarb I., *Appl. Phys. Lett.*, **2023**, *123*(6),DOI: 10.1063/5.0156335
[23] Cervinka L., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1988**, *106*(1), 291—300
[24] Matsutani K., Kasamatsu S., Usuki T., *J. Chem. Phys.*, **2024**, *161*(20), 204103
[25] Shyam B., Stone K. H., Bassiri R., Fejer M. M., Toney M. F., Mehta A., *Sci. Rep.*, **2016**, *6*(1), 32170
[26] Akamatsu H., Tanaka K., Fujita K., Murai S., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, *310*(2, Part 2), 1506—1507
[27] Nakatsuka Y., Akamatsu H., Murai S., Fujita K., Tanaka K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2014**, *53*(5S1), 05FB11
[28] Botez C. E., Price A. D., *Appl. Sci.*, **2023**, *13*(16), 9416
[29] Cheng Y. Q., Ma E., *Prog. Mater. Sci.*, **2011**, *56*(4), 379—473
[30] Sheng H. W., Luo W. K., Alamgir F. M, Bai J. M., Ma E., *Nature*, **2006**, *439*(7075), 419—425
[31] Triana C. A., Araujo C. M., Ahuja R., Niklasson G. A., Edvinsson T., *Sci. Rep.*, **2017**, *7*(1), 2044
[32] Morup S., Hansen M. F., Frandsen C., *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2010**, *1*, 182—190
[33] Kodama R. H., *J. Magn. Magn. Mater.*, **1999**, *200*(1), 359—372
[34] Bean C. P., Livingston J. D., *J. Appl. Phys.*, **1959**, *30*(4), S120—S129
[35] Sun S., Murray C. B., Weller D., Folks L., Moser A., *Science*, **2000**, *287*(5460), 1989—1992
[36] Dormann J. L., Fiorani D., Tronc E., *Adv. Chem. Phys.*, **1997**, *32*(11), 283—494
[37] Kundu S., Dey T., Mahajan A. V., Buttgen N., *J. Condens. Matter Phys.*, **2020**, *32*(11), 115601
[38] Taketomi S., *Phys. Rev. E*, **1998**, *57*(3), 3073—3087
[39] Bandyopadhyay M., Dattagupta S., *Phys. Rev. B*, **2006**, *74*(21), 214410
[40] Sasaki M., Jönsson P. E., Takayama H., Mamiya H., *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*(10), 104405
[41] Parker D., Dupuis V., Ladieu F., Bouchaud J. P., Dubois E., Perzynski R., *Phys. Rev. B*, **2008**, *77*(10), 104428
[42] Peddis D., Rinaldi D., Ennas G., Scano A., Agostinelli E., Fiorani D., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*(9), 3162—3169
[43] Chen X., Bedanta S., Petracic O., Kleemann W., Sahoo S., Cardoso S., *Phys. Rev. B*, **2005**, *72*(21), 214436
[44] Rodriguez G. F., Kenning G. G., Orbach R., *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *91*(3), 037203
[45] Dupuis V., Vincent E., Bouchaud J. P., Hammann J., Ito A., Katori H. A., *Phys. Rev. B*, **2001**, *64*(17), 174204

[46] Baity-Jesi M., Calore E., Cruz A., Fernandez L. A., Gil-Narvion J. M., Gonzalez-Adalid Pemartin I., *Nat. Phys.*, **2023**, *19*(7), 978—985
[47] Ardelean I., Qiu H. H., Sakata H., *Mater. Lett.*, **1997**, *32*(5), 335—338
[48] Sandhya Rani P., Singh R., *J. Phys. Chem. Solids*, **2013**, *74*(2), 338—343
[49] Akamatsu H., Fujita K., Tanaka K., *Adv. Mater. Res.*, **2008**, *39/40*, 207—212
[50] Akamatsu H., Fujita K., Murai S., Tanaka K., *Phys. Rev. B*, **2010**, *81*(1), 014423
[51] Zarzycki A., Anwar M. S., Bali R., Potzger K., Krupinski M., Marszalek M., *RSC Adv.*, **2024**, *14*(49), 36763—36770
[52] Goldfarb R. B., Patton C. E., *Phys. Rev. B*, **1981**, *24*(3), 1360—1373
[53] Mukadam M. D., Yusuf S. M., Sharma P., Kulshreshtha S. K., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2004**, *269*(3), 317—326
[54] Wang K. F., Wang Y., Wang L. F., Dong S., Li D., Zhang Z. D., *Phys. Rev. B*, **2006**, *73*(13), 134411
[55] Coey J. M. D., *Phys. Rev. Lett.*, **1971**, *27*(17), 1140—1142
[56] du Tremolet de Lacheisserie E., Gignoux D., Schlenker M., *Magnetism*. Springer New York, New York, **2002**
[57] Harris R., Plischke M., Zuckermann M. J., *Phys. Rev. Lett.*, **1973**, *31*(3), 160—162
[58] Chudnovsky E. M., Saslow W. M., Serota R. A., *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*(1), 251—261
[59] Greaves G. N., Fontaine A., Lagarde P., Raoux D., Gurman S. J., *Nature*, **1981**, *293*(5834), 611—616
[60] Coey J. M. D., Readman P. W., *Nature*, **1973**, *246*(5434), 476—478
[61] Coey J. M. D., Venkatesan M., Fitzgerald C. B., *Nat. Mater.*, 2005, *4*(2), 173—179
[62] Li Q., Qiao R., Mehta A., Lu W., Zhou T., Arenholz E., *Sci. Bull.*, **2020**, *65*(20), 1718—1725
[63] Udagawa K., Murayama M., Zhao X., *AIP Adv.*, **2022**, *12*(12), 125221
[64] Zhou Y., Fan H., *ACS Mater. Lett.*, **2020**, *3*, 136—147
[65] Shelby J. E., *Introduction to Glass Science and Technology*. Royal Society of Chemistry, London, **2005**
[66] Debenedetti P. G., Stillinger F. H., *Nature*, **2001**, *410*(6825), 259—267
[67] Zandona A., Chesneau E., Helsch G., Canizares A., Deubener J., Montouillout V., *J. Non-Cryst. Solids*, **2022**, *598*, 121967
[68] Zhang J., Zhao J., Byggmastar J., Frankberg E. J., Kuronen A., *Sci. Rep.*, **2025**, *15*(1), 9492
[69] Xue W.L., Li G.Q., Chen H., Han Y.C., Feng L., Wang L., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 2040
[70] Brinker C. J., Scherer G. W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, San Diego, **1990**
[71] Livage J., Henry M., Sanchez C., *Prog. Solid State Chem.*, **1988**, *18*(4), 259—341
[72] Curkovic .L, Otmacic Curkovic H., Zmak I., Mustafa M. K., Gabelica I., *Coatings*, **2021**, *11*(8), 988
[73] Lim H. S., Rim Y. S., Kim H. J., *Sci. Rep.*, **2014**, *4*, 4544
[74] Song S., Li W., Deng Y. P., Ruan Y., Zhang Y., Qin X., *Nano Energy*, **2020**, *67*, 104208
[75] Bai F., He Y., Xu L., Wang Y., Wang Y., Hao Z., *RSC Adv.*, **2022**, *12*(4), 2408—2415
[76] Shi G., Tano T., Tryk D. A., Yamaguchi M., Iiyama A., Uchida M., *ACS Catal.*, **2022**, *12*(22), 14209—14219
[77] Chen D., Dong C. L., Zou Y., Su D., Huang Y. C., Tao L., *Nanoscale*, **2017**, *9*(33), 11969—11975
[78] Zhang Y., Zhou R., Liu X., Bi Z., Ruan S., Ma Y., *Sensors (Basel)*, **2024**, *24*(3), 787
[79] Park S. J., Ha T. J., *J. Alloy. Compd.*, **2022**, *912*, 165228
[80] Yamamoto E., Kurimoto D., Ito K., Hayashi K., Kobayashi M., Osada M., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 6612
[81] Yuan B., Liu Y., Qian H., Zhu R., Zhang C., Luan W., *iScience*, **2024**, *27*(7), 110377
[82] Guo Z., Lai F., Song B., Wang S., Singh H., Talebi P., Zhu L., Niu Y., King G., Huang Y., Geng B., *Energ. Environ. Sci.*, **2025**, *18*(18), 8549—8563
[83] Yang Q., Wan H., Zhang Y., Zhang S., Liu X., Ma R., Xue H., *Nano Res. Energy*, **2026**, *5*, e9120214
[84] Hwang H., Yang S., Yuk S., Lee K.S., Byun S., Lee D., *NPG Asia Mater.* **2023**, *15*, 29
[85] Suryanarayana C., *Prog. Mater. Sci.*, **2001**, *46*(1), 95—119
[86] Lee J. S., Lee C. S., Oh S. T., Kim J. G., *Scr. Mater.*, **2001**, *44*(8), 2023—2026
[87] Goya G., Rechenberg H., *J. Magn. Magn. Mater.*, **1999**, *203*, 141—142
[88] Do D. B., Dang Phu N., van Hung N., Huy H., Oanh L., Thanh D., Minh N., *IEEE Trans.*, **2014**, *50*, 1—4
[89] Sepelak V., Bergmann I., Feldhoff A., Heitjans P., Krumeich F., Menzel D., Litterst F. J., Campbell S. J., Becker K. D., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*(13), 5026—5033
[90] Peng C., Li Y., Zhang Q., *Scr. Mater.*, **2024**, *248*, 116149
[91] Zhang M., Chong Y., Khan A., Li W., Xu A., Wei H., Liu X., Zhao S., Li X., *Fuel*, **2026**, *405*, 136662
[92] Zhou P., Tang X., Yuan B., Zhou Y., Zheng Z., Ren Z., Liao J., Liang J., Huang C., *J. Hazard. Mater.*, **2024**, *480*, 136111
[93] Huang Y., He Y., Sheng H., Lu X., Dong H., Samanta S., Dong H., Li X., Kim D. Y., Mao H. K., Liu Y., Li H., Li H., Wang L., *Natl. Sci. Rev.*, **2019**, *6*(2), 239—246
[94] Li Q., Liu B., Wang L., Li D., Liu R., Zou B., Cui T., Zou G., Meng Y., Mao H., Liu Z., Liu J., Li J., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*(1), 309—314
[95] Liu Q., Das H., Nishikubo T., Sakai Y., Mibu K., Onoue T., Kawakami T., Watanuki T. T., Machida A., Ye X., Dai J., Pan Z., Hu L., Nakano S., Fukuda M., Kihara S., Lee K., Koike T., Long Y., Azuma M., *Chem. Mater.*, **2024**, *36*(4), 1899—1907

[96] Hakala B. V., Manousou D. K., Glazyrin K., Crichton W. A., Friese K., Grzechnik A., *J. Alloy. Compd.*, **2022**, *911*, 164966
[97] Ji T., Qin T., Jia C., *Phys. B: Condens. Matt.*, **2025**, *696*, 416612
[98] Yamanaka T., Shibata T., Kawasaki S., Kume S., *Geophys. Monogr. Ser.*, **1992**, 493—501
[99] Ruiz-Fuertes J., Gomis O., Leon-Luis S. F., Schrodt N., Manjon F. J., Ray S., Santamaria-Perez D., Sans J. A., Ortiz H. M., Errandonea D., Ferrer-Roca C., Segura A., Martinez-Garcia D., Lavin V., Rodriguez-Mendoza U. R., Munoz A., *Nanotechnology*, **2016**, *27*(2), 025701
[100] Jia J., Torigoshi Y., Shigesato Y., Kawashima E., Utsuno F., Yano K., *Appl. Phys. Lett.*, **2015**, *106*(2),
[101] Ajayan J., Sreejith S., Kumari N.A., Manikandan M., Sen S., Kumar M., *Microelection. Eng.*, **2025**, *298*, 112327
[102] Li Z. Y., Song S. M., Wang W., Dai M. J., Lin S. S., Chen T. Y., Sun H., *Mater. Adv.*, **2023**, *4*(24), 6535—6541
[103] Jiao S., Lu H., Wang X., Nie Y., Wang D., Gao S., Wang J., *ECS J. Solid Sate Sci.*, **2019**, *8*(7), Q3086
[104] Ishikawa H., Takeuchi N., Okuda N., Takeuchi T., Horikoshi Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2007**, *46*(4S), 2527
[105] Wu C. H., Yang F. C., Chen W. C., Chang C. L., *Surf. Coat. Tech.*, **2016**, *303*, 209—214
[106] Lee S., Lee Y., Kang S., Mun S., Choi J., Hwang C. S., *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2023**, *5*(12), 6686—6696
[107] Shugaev M. V., Wu C., Armbruster O., Naghilou A., Brouwer N., Ivanov D. S., Derrien T. J. Y., Bulgakova N. M., Kautek W., Rethfeld B., Zhigilei L. V., *MRS Bull.*, **2016**, *41*(12), 960—968
[108] Amendola V., Amans D., Ishikawa Y., Koshizaki N., Scire S., Compagnini G., Reichenberger S., Barcikowski S., *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*(42), 9206—9242
[109] Stuckert R., Pohl F., Prymak O., Schürmann U., Rehbock C., Kienle L., Barcikowski S., *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2025**, *16*, 1141—1159
[110] 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., *Nat. Mater.*, **2024**, *23*(9), 1193—1199
[111] Selim M. S., Shenashen M. A., El-Safty S. A., Higazy S. A., Selim M. M., Isago H., Elmarakbi A., *Prog. Mater. Sci.*, **2017**, 87, 1—32
[112] Taz H., Prasad B., Huang Y. L., Chen Z., Hsu S. L., Xu R., Thakare V., Sakthivel T. S., Liu C., Hettick M., Mukherjee R., Seal S., Martin L. W., Javey A., Duscher G., Ramesh R., Kalyanaraman R., *Sci. Rep.*, **2020**, *10*(1), 3583
[113] Zhao D., Gao B., An G., Xu S., Tian Q., Xu Q., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*(46), e202412811

(Ed.: F, K)