

非晶材料玻璃转变过程中记忆效应的热力学

金肖 王利民

Enthalpy relaxation studies of memory effect in various glass formers in the vicinity of glass transition

Jin Xiao Wang Li-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 176406 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176406

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176406>

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

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非晶物质中的临界现象

Critical phenomena in amorphous materials

物理学报.2017, 66(17): 1764061 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176401>

ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系压敏陶瓷缺陷弛豫特性的研究进展

Recent research progress of relaxation performances of defects in ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varistor ceramics

物理学报.2017, 66(2): 027701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.027701>

直流老化对 CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 陶瓷介电性能的影响

Effect of direct current degradation on dielectric property of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramic

物理学报.2015, 64(12): 127701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127701>

Al-Ni-RE 非晶合金的晶化行为和热稳定性

Crystallization behavior and thermal stability of Al-Ni-RE metallic glasses

物理学报.2013, 62(13): 136401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.136401>

CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 陶瓷松弛损耗机理研究

Investigation on relaxation loss mechanism of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramic

物理学报.2013, 62(8): 087702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.087702>

## 专辑: 非晶物理研究进展

## 非晶材料玻璃转变过程中记忆效应的热力学\*

金肖 王利民†

(燕山大学材料科学与工程学院, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

(2017年6月12日收到; 2017年6月28日收到修改稿)

低温下处于非平衡态的非晶材料升温到玻璃转变以上, 要先后发生弛豫和回复最终达到平衡过冷液态, 其中弛豫过程中释放的能量在回复过程中以等量的方式获取, 表现出明显记忆行为. 本文基于氧化物、金属与小分子等多种非晶形成体系, 全面探讨了在围绕玻璃转变的一个冷却加热循环过程中的焓弛豫特征, 建立了弛豫谱, 发现弛豫焓在数值上与熔化焓密切相关. 基于弛豫焓与非晶材料动力学 Fragility 之间的关联, 展示了非晶体系在动力学极限 ( $m = 175$ ) 条件下的玻璃转变热力学基本特征, 与热力学二级相变进行了对比. 研究深化了对非晶弛豫与玻璃转变热力学的理解.

关键词: 玻璃转变, 弛豫, 强弱性因子

PACS: 64.70.Q-, 64.70.pm, 77.22.Gm

DOI: 10.7498/aps.66.176406

## 1 引言

非晶材料由于结构上原子或分子在三维空间的排列而表现出长程无序的特征, 使其具有众多独特的性能, 得到广泛应用, 已成为人类文明发展的基本物质形态之一. 无论是传统的无机氧化物玻璃、高分子非晶材料, 还是新型金属玻璃与分子非晶药物等, 在很多方面均表现出明显优于传统晶体材料的性能. 近些年, 对于玻璃基本属性以及行为特征的理解在不断深入, 例如, 对结构弛豫<sup>[1-7]</sup>、二级弛豫<sup>[8-15]</sup>, 快速弛豫与 boson-peak 以及振动特征等<sup>[16-18]</sup>动力学行为及其物理起源的理解不断推进. 尤其是结构弛豫动力学三个基本的“非”特征的提出 (non-Arrhenius, non-exponential, non-linear), 极大地推动了对过冷液体与非晶材料动力学的认识<sup>[1,19-22]</sup>.

在热力学方面, 非晶材料两个最显著的特征是非平衡与熵危机特征. 之前也提出了系列玻璃转变相关的热力学特征参量, 主要包括: 1) Beaman-

Kauzmann 的  $T_g/T_m \sim 2/3$  规则, 即对于纯物质玻璃形成体系, 正常实验冷速下 (如 10 K/min) 的玻璃转变温度与熔点之比基本为  $2/3$ <sup>[23]</sup>, 而对于多组元体系, 尤其是金属多组元玻璃形成体系, 当使用液相线  $T_l$  温度代替  $T_m$ , 基本满足  $T_g/T_l \sim 1/2$ <sup>[24]</sup> 规则; 2)  $\Delta C_p/\Delta S_m \sim 1.5$  规则, 即纯物质发生玻璃转变时的玻璃转变热容差与稳定晶体的熔化焓之比为 1.5<sup>[25]</sup>; 3) 玻璃转变温度处, 液体过剩焓与熔化焓之比为一常数<sup>[26,27]</sup>, 即  $\Delta S_g/\Delta S_m \sim 1/3$  规则, 或者在玻璃转变温度处的液体过剩焓与熔化焓之比的  $\Delta H_g/\Delta H_m \sim 1/2$  规则<sup>[28,29]</sup>; 4) 基于对部分非晶体系的研究, 也提出  $T_g\Delta\alpha$  ( $\Delta\alpha$  是过冷液态和玻璃态在  $T_g$  处的热膨胀系数差) 数值分布在一个小范围内, 可看作为一常数,  $0.112 \pm 0.2$ <sup>[30,31]</sup>. 近些年的研究发现, 这些热力学特征值与玻璃转变相关动力学参量有着一定的关联, 例如我们发现,  $\Delta C_p/\Delta S_m$  与描述玻璃转变温度附近过冷液体黏度对温度变化敏感程度的液体 Fragility 因子 ( $m$  因子, 定义为  $m = (d \log x / dT_g / T)|_{T=T_g}$ , 其中  $x$  为黏度或者弛

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB856805)、国家自然科学基金 (批准号: 11474247) 和河北省自然科学基金 (批准号: A2014203260) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: limin\_wang@ysu.edu.cn

豫时间<sup>[32]</sup>直接相关:  $\Delta C_p/\Delta S_m \sim m/40$ <sup>[33]</sup>. 强液体(低  $m$  值)通常为物质内部化学键具有强方向性的共价键体系如  $\text{SiO}_2$  与  $\text{GeO}_2$  等, 而弱液体(高  $m$  值)更多存在于分子液体和离子液体以及简单金属合金体系<sup>[12,22,34]</sup>. 而  $\Delta C_p/\Delta S_m \sim 1.5$  所对应的  $m$  因子(即  $m \sim 60$ )正是处于  $m$  统计分布中最大概率的位置(纯物质的  $m$  参数表现出以 50—70 为中心的分布特征)<sup>[23,34,35]</sup>. Privalko<sup>[36]</sup> 对大量非晶材料进行了分析, 也发现  $\Delta S_g/\Delta S_m$  为常数的提法同样不准确, 进而建立了  $\Delta S_g/\Delta S_m$  与  $T_K/T_g$  的函数关系, 考虑到 Angell 认为后者随 Fragility 而增加<sup>[37]</sup>, 显然这个  $\Delta S_g/\Delta S_m$  比值也与动力学参量 Fragility 直接相关. 相比丰富的动力学研究结果, 对非晶热力学基本特征以及热力学行为的认识明显缺乏系统性和深入性. 关于玻璃转变, 争论焦点之一是对相变热力学基础的理解<sup>[7]</sup>. 按照热力学相变的经典理论, 热力学二级相变中转变温度与压力的关系需要满足 Ehrenfest 方程, 即满足熵连续  $\Delta S = 0$  和体积连续  $\Delta V = 0$  条件下的两个方程<sup>[38-40]</sup>. 然而, 基于大量非晶材料的实验研究发现<sup>[41]</sup>, 玻璃转变只满足热力学二级相变中的熵连续方程, 而不满足体积连续方程. 由于理想玻璃转变(即在远低于  $T_g$  温度的熵危机发生温度  $T_K$  处, 即 Kauzmann 温度, 平衡态过冷液体的熵与稳定晶体的熵相等)在实验中难以达到, 即使目前超稳定玻璃的形成也难以达到  $T_K$  温度<sup>[42]</sup>, 因此, 理想玻璃转变温度是否热力学二级相变依然难以验证.

本文从非晶材料弛豫行为入手来探讨玻璃转变热力学的基本特征. 研究表明, 非晶材料中存在明显的记忆效应<sup>[43]</sup>, 表现形式之一是在一个围绕玻璃转变的冷却-加热循环过程中的焓弛豫与焓回复现象, 即按一定速率冷速到达低温的非晶态, 在升温过程中达到一定温度后先经历弛豫, 释放能量, 之后经玻璃转变又发生焓回复, 吸收能量回到平衡态过冷液态. 其中, 在弛豫过程中释放掉的能量与回复过程中获得的能量数值相等, 遵循能量守恒原理. 因此, 焓回复行为为确定非晶态在弛豫过程中释放掉的能量提供了一个有效的研究手段<sup>[40,44,45]</sup>. 本文通过分析一个围绕玻璃转变的降温/升温循环中所表现出的记忆效应来理解弛豫焓的基本特征与规律, 建立焓弛豫谱, 为深入认识非晶材料的弛豫过程提供参考.

## 2 研究思路

为了揭示具有不同动力学的非晶体系的玻璃转变热力学行为, 选择氧化物、半导体、金属合金和小分子等从强液体到弱液体的多种典型非晶形成体系作为研究对象. 非晶态处于非平衡态, 常压下从非平衡态到平衡态发生弛豫, 释放的能量(弛豫焓)是温度与时间的函数. 为了在不同材料体系中进行有效的对比分析, 需要在规范条件下定义弛豫焓. 为此, 借鉴以往结构序参量研究中使用的路径<sup>[46-48]</sup>, 选择在一定降温/升温速率条件下围绕过冷液态-玻璃转变的一个循环中所释放/吸收的焓作为参量进行对比研究. 这一循环中热力学参量的变化如图 1 所示, 选用的降温和升温速率均为 20 K/min. 图 1 (a) 是冷却与随后加热中的焓曲线.  $T_f$  是表征非平衡非晶态的一个常用参量, 也称为结构温度<sup>[49,50]</sup>, 定义为与玻璃具有同样性能的过冷液体(平衡态)的温度.  $T_f$  已成为描述非晶态的一个重要参量<sup>[51,52]</sup>, 可以看到, 加热焓曲线(图 1 (a) 红色曲线)在玻璃转变附近开始偏离冷却焓曲线, 在平衡线( $T_f = T$  图 1 (a) 中绿色虚线)的两侧, 左侧发生弛豫( $T_f > T$ , 红色曲线在绿色

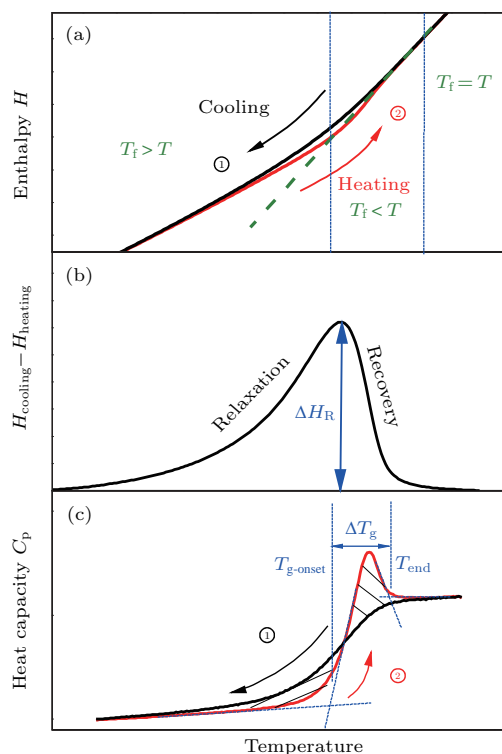


图 1 围绕玻璃转变的冷却加热循环中焓与热容曲线  
Fig. 1. Enthalpy and heat capacity curves involved in a cooling-heating cycle.

虚线左侧)行为, 右侧发生回复( $T_f < T$ , 红色曲线在绿色虚线右侧)行为. 冷却和升温过程所对应的焓差定义了弛豫焓或者回复焓  $H_R$ , 如图 1(b) 所示. 图 1(c) 给出了相对应的冷却(标记为数字 1)与随后的升温(标记为数字 2)热容  $C_p$  曲线, 焓回复的发生导致在升温热容曲线上出现明显的 Overshoot 情况. 其中  $T_{g-onset}$ ,  $T_{g-mid}$  和  $T_{g-end}$  表示玻璃转变初始温度、中间温度和结束温度,  $T_{g-end}-T_{g-onset}$  定义了量热学上的玻璃转变宽度.

### 3 结果

图 2 显示了围绕玻璃转变的冷却-加热循环中不同材料的焓弛豫谱(3PG-7H<sub>2</sub>O 全称是 30% propylene glycol-70% H<sub>2</sub>O). 表 1 给出了这些非晶形成体系的相关热力学(熔化焓、弛豫焓、玻璃转变热容差、结构温度差)与动力学(玻璃转变温度, 脆性(强弱性)因子)参数. 弛豫焓尽管不是材料的一个特征参量, 但当保证同一测量条件(即在固定降温与升温速率), 不同体系之间的比较能反映内在差别. 可以观察到, 同一类非晶形成材料中, 如小分子体系,  $m$  值越小, 如 glycerol ( $m = 54$ ), 弛豫焓会相对较高, 对于具有最高  $m$  值的玻璃形成液体 decalin<sup>[44,53]</sup> ( $m = 145$ ), 弛豫焓最低.  $\Delta H$  通常可以表示为  $\Delta C_p \cdot \Delta T_f$ , 最高值  $H_R$  因此对应着冷却与升温循环中的最大  $T_f$  差,  $\Delta T_f$ . 图 2(b) 显示了多种

非晶材料的  $\Delta T_f$  谱. 容易看到, 液体强弱性参数高的体系,  $\Delta T_f$  基本上具有相对较低的值.

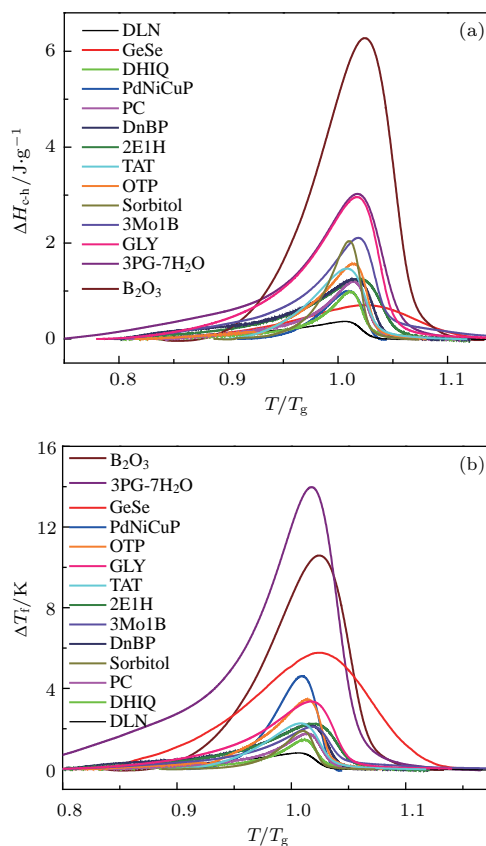


图 2 不同材料在围绕玻璃转变的冷却-加热循环中的焓变与结构温度之差  
Fig. 2. Enthalpy and fictive temperature difference involved in the cooling-heating cycle of glass transition of different glass formers.

表 1 非晶形成体系在围绕玻璃转变的冷却-加热循环的焓弛豫与焓回复过程中的相关热力学与动力学参数  
Table 1. Thermodynamic and kinetic parameters involved in a cooling-heating cycle around the glass transition in amorphous forming systems.

	熔化焓 $H_m/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	弛豫焓 $H_R/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta T_f/\text{K}$	$T_g/\text{K}$	$\Delta C_p/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$m$
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24000	440	10.600	557.6	0.59	36
Glycerol(GLY)	18300	270	3.290	188.9	0.88	51
PdNiCuP	6820	71	4.530	560.6	0.22	50
Decalin(DLN)	9460	49	0.820	138.4	0.46	145
Propylene carbonate(PC)	7770	120	1.740	159.5	0.68	99
Oterphenyl(OTP)	17200	350	3.300	245.9	0.45	81
Glycerol triacetate(TAT)	25800	340	2.380	201.8	0.65	69
Benzophenone	18190	250	2.570	211.48	0.54	106
Sorbitol	29500	370	1.890	269.42	1.08	100
Tributyl phosphate(TBP)	—	180	1.176	140	0.57	103
2-ethyl-1-hexanol(2 E1 H)	—	110	1.496	145.9	0.55	72
Di-n-butyl phthalate(DnBP)	21810	300	1.877	178.5	0.57	85
Decahydroisoquinoline(DHIQ)	—	120	1.300	181.03	0.68	128
3-methoxy-1-butanol(3 Mo1 B)	—	170	1.630	147.75	1.00	62

关于弛豫焓, 一个关键问题是这个量与材料热力学特征参量之间是否存在着关联. 图3绘制了不同种类非晶形成材料的弛豫焓与稳定晶态熔化焓的关系. 可以看到, 二者之间的确存在一定的关系, 熔化焓越高则弛豫焓越高, 这表明非晶在弛豫过程中释放的能量与熔化焓密切相关. 能量上的关联也反映出弛豫过程中原子的重排在某种程度上与熔体在凝固过程中原子重排之间的相似性. 过去已有研究指出玻璃转变与熔化过程具有相似性<sup>[54]</sup>, 图3显然在二者关联性的研究上提供了新的参考.

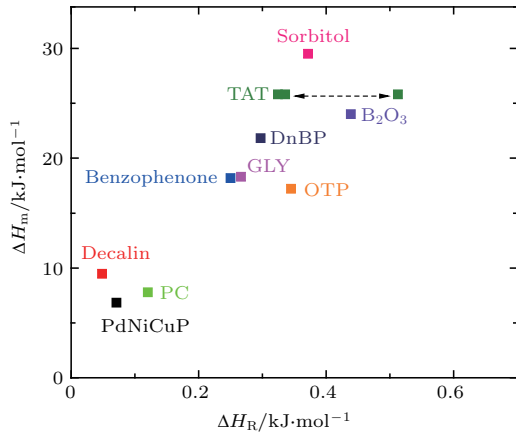


图3 不同种类非晶形成材料的弛豫焓与稳定晶态熔化焓的关系

Fig. 3. Relationship between relaxation enthalpy of various glass forming materials and enthalpy of fusion of corresponding crystals.

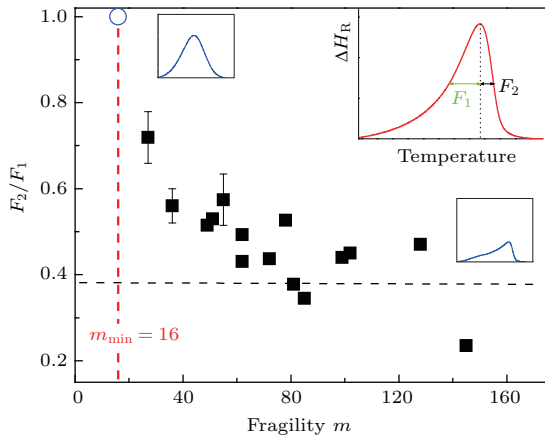


图4 非晶材料焓弛豫谱的对称性参数与动力学强弱性参数的关系, 插图中给出了对称性参数的定义,  $F_1$  与  $F_2$  分别表示谱左侧与右侧的半高宽

Fig. 4. Relationship between symmetry of enthalpy relaxation spectra and fragility.  $F_1$  and  $F_2$  are defined by the FWHMs at left and right sides.

图4分析了焓弛豫谱的对称性. 弛豫左、右侧分别反映焓的弛豫和回复过程, 由于焓回复过程发生在相对较高的温度下, 此时体系的动力学 ( $kT$ )

较高, 造成焓弛豫谱右侧曲线普遍比左侧更陡. 插图中定义一个对称参数  $S = F_2/F_1$ , 其中  $F_1$  与  $F_2$  是谱线在左侧和右侧的半高宽. 可以预计  $m$  值越高, 液体的黏度或弛豫时间对温度变化越敏感, 随温度增加而快速降低, 因此具有小的  $F_2$ . 从图4中也可以看出, 大体上  $m$  值越高焓弛豫谱的对称性越低, 而当  $m$  大于80后(例如 di-*n*-butyl phthalate 与 *o*-terphenyl)<sup>[44]</sup>, 对称参数  $S$  基本趋于一个常数. 因此可以推断焓弛豫谱左侧宽度也在此区间上随着  $m$  值的增加而快速变窄, 即具有小的  $F_1$  值. 这表明, 在冷却-加热循环过程中, 焓弛豫发生的起始温度随非晶材料  $m$  值的变大逐渐接近  $T_g$ .

由图2可知, 对于大多数的非晶形成液体,  $\Delta T_f$  最大值随  $m$  的增大而降低. 图5绘制了  $\Delta T_f/T_g$  与  $m$  之间的关联. 对于17种非晶形成体系, 数据显示出了很好的一致性, 表现出一定的线性关联, 数据拟合容易得到  $m = 175 \pm 3 - 25\Delta T_f/T_g$ . 需要指出的是, 图5表明  $m$  有一个最高值, 即  $m_{\max} = 175$ , 从实验上证实了液体动力学强弱程度存在一个上限. 需要指出的是, 一些高  $m$  数值也曾被报道, 例如模拟工作中发现纯金属锗的 Fragility 达到200<sup>[55]</sup>; 高分子中也发现  $m$  值甚至可能超过200(例如 polyetherimide,  $m = 214$ <sup>[56]</sup>), 一方面模拟的结果还没有得到实验验证, 另一方面, 对于高分子材料, 其弛豫来源于分子链段的运动, 不是分子整体的运动, 与金属和小分子材料不同, 由于其高度的复杂性, 本文的研究结果主要是针对非高分子体系. 之前, 基于 Kauzmann 温度  $T_K$  的热力学定义<sup>[23]</sup> 并结合  $T_K < T_g$  的基本关系, 我们通过理论

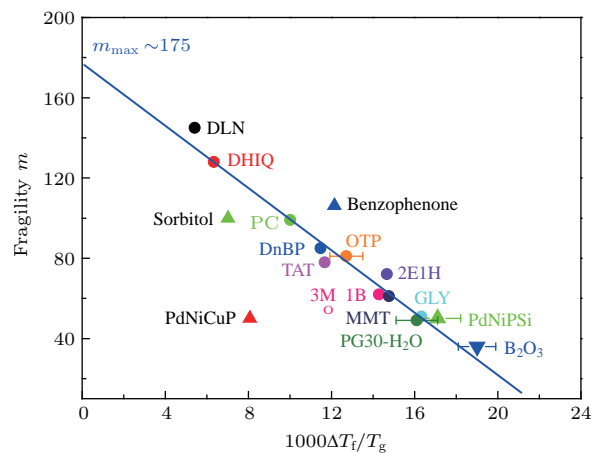


图5  $\Delta T_f/T_g$  与  $m$  之间的关系

Fig. 5. Relationship between  $\Delta T_f/T_g$  and  $m$ , giving the upper limit of fragility  $m = 175$ .

推导得到了Fragility 最高值为172, 显然目前实验研究得到的数值与理论推导相一致<sup>[22]</sup>. 另一方面, 图5也表明, 随着 $m$ 参数达到动力学上限,  $\Delta T_f$ 趋向于零, 这意味着焓弛豫与焓回复的完全消失.

## 4 讨 论

### 4.1 玻璃转变、熔化与热力学二级相变

图3在实验上展示了非晶态中的弛豫过程与晶体熔化之间的相似性. 在以往研究中, 人们也观察到了二者之间的关联. 首先, 对于绝大多数玻璃形成体系, 玻璃转变温度与熔点之间表现出较为明显的 $T_g/T_m \sim 2/3$ 经验规则, 该规则已经成为评估材料非晶形成能力强弱的关键判据<sup>[54,57]</sup>. 其次, 动力学研究认为晶体熔化与玻璃转变都是原子振动幅度达到某一程度、或者软模数目积累到一定程度的结果<sup>[58,59]</sup>. 基于Lindemann的熔化模型<sup>[60]</sup>, 系统的原子振动幅度超过最近邻的原子间距的10%时, 晶体发生熔化, 而对于非晶合金的研究显示, 当原子的热振动幅度超过原子间距的6%—8%时, 发生玻璃化转变<sup>[61]</sup>. 此外, 与原子结合程度密切相关的三个参量, 熔点 $T_m$ 、玻璃转变温度 $T_g$ 以及Debye温度 $\theta_D$ 之间存在一定的关联, 发现非晶合金中,  $T_m$ ,  $T_g$ 分别与 $M\theta_D^2$ 成正比关系( $M$ 代表平均原子质量), 并把玻璃化转变看作类似熔化的一种软化过程<sup>[62,63]</sup>. 最近, 对 $T_g$ 与 $T_m$ 随压力变化的研究显示, 二者的压力关系在多个非晶材料体系(例如Se<sup>[64]</sup>)中均存在一个最大值现象, 在最大值两侧的低密度与高密度区间分别表现出正或负的 $dT_g/dP$ 与 $dT_m/dP$ <sup>[65-68]</sup>, 表现出很强的相似性与相关性<sup>[69]</sup>.

图5表明当体系的动力学达到Fragility上限时, 在一个冷却与加热循环中,  $\Delta T_f$ 将接近于零. 这意味着经冷却过程得到的非晶态, 在加热到玻璃转变发生过程中, 升温焓曲线始终沿着冷却焓曲线返回到过冷液态(平衡态). 也就是说, 当体系达到动力学极限, 加热过程中没有焓弛豫发生. 这可能意味着非晶态中非平衡特征消失, 围绕玻璃转变冷却与加热循环中, 焓曲线表现出可逆特征, 表现出与热力学上的二级相变相似的特征.

我们最近的研究表明<sup>[45]</sup>,  $C_p$ 曲线上的量热学玻璃转变宽度仅仅取决于强弱性因子和非指数参数, 而非线性因子的影响非常微弱, 以至可以忽略.

研究发现, 强弱性越高、非指数因子越高则玻璃转变宽度越窄. 当使用 $m = 175$ , 并借助 $m$ 与 $\beta_{KWW}$ 的Bohmer关联<sup>[20]</sup>, 有 $\beta_{KWW} \sim 0.23$ , 则容易计算出动力学最弱液体的玻璃转变宽度 $\Delta T_g/T_g$ 约为0.069.

### 4.2 动力学极限情况下体系的热力学特征

非晶材料在动力学上差别较大, 简单的共价氧化物玻璃通常具有较低的 $m$ 值, 而离子体系如 $60Ca(NO_3)_2-40KNO_3$ 等通常具有高 $m$ 值<sup>[70]</sup>. 对于金属体系,  $m$ 值通常随组元数目的增多而降低, 多组元的块体非晶金属体系通常具有较低的 $m$ 值<sup>[71]</sup>, 而小分子体系的 $m$ 则分布在中等或者偏弱范围内( $m > 45$ ). 图5在实验上确定了液体动力学上限的存在, 那么动力学上最弱的液体在热力学上有哪些基本特征? 基于Wang-Angell关联<sup>[33]</sup>,  $m = cT_g\Delta C_p(T_g)/\Delta H_m$ , 并使用 $\Delta C_p = K/T$  (其中 $K$ 为常数), 得到了液-固Gibbs自由能差 $\Delta G$ 新的表达式,  $\Delta G = \Delta S_m[\Delta T + m\Delta T/56 - mT_m \ln(T_m/T)/56]$ . 早期对 $\Delta G$ 的研究中, 建立了多种公式来表达实验上 $\Delta G$ 值偏离 $\Delta G = \Delta S_m\Delta T$ 的现象<sup>[72-74]</sup>, 但是关于这一偏离程度是否与材料的本征参量相关, 尚缺乏明确认识. 在此新公式中, 除温度以外, 其他三个变量 $m$ ,  $\Delta S_m$ ,  $T_m$ 均为材料特征参量. 图6绘制了具有不同 $m$ 值的非晶材料液-固Gibbs自由能差 $\Delta G/\Delta H_m$ 随温度变化的曲线, 发现一个共特征是, 随过冷度的增加, 曲线在理论上达到一个最大值, 对于具有高 $m$ 值的非晶体系,  $\Delta G/\Delta H_m$ 曲线偏离程度较大且最大值在相对较低过冷度下出现; 相反, 低 $m$ 值液体的 $\Delta G$ 曲线相对于 $\Delta H_m$ 的偏离程度较小, 其最大值只能出现在过冷度极大的情况下. 显然, 图6表明以往观察到的不同材料体系 $\Delta G$ 相对于 $\Delta H_m$ 偏离实际上与材料本身的动力学( $m$ 值)直接相关. Inoue和Takeuchi<sup>[75]</sup>详细分析了 $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$  ( $m = 55$ <sup>[37]</sup>)合金的液固 $\Delta G$ 曲线, 显示最大值出现在 $T_K$ 处. 根据 $d\Delta G/dT = -\Delta S$ , 以及液固过剩熵 $\Delta S \geq 0$ , 可知 $d\Delta G/dT$ 最大值出现在 $\Delta S = 0$ 的 $T_K$ 温度下(由于焓危机而导致液态相对于晶态的过剩熵归零). 同时, 可以断定实验中不能得到 $d\Delta G/dT > 0$ 的情况(即图6中虚线部分). 从图6也可看出, 随着 $m$ 值的增加 $T_K$  ( $\Delta G$ 最大值位置)逐渐接近 $T_m$ .

图6也给出了动力学最弱的( $m = 175$ )液体的 $\Delta G$ 曲线的变化规律,发现最大值出现在 $T/T_m \sim 0.75$ 下,这个值接近了纯物质 $T_g/T_m$ 实验数据的上限. Angell系统分析了 $T_K/T_g$ 与 $m$ 的关系<sup>[76,77]</sup>,发现 $T_K/T_g$ 基本上随 $m$ 而变大,可以预计对于 $m = 175$ 的动力学极限情况下,二者基本相当.

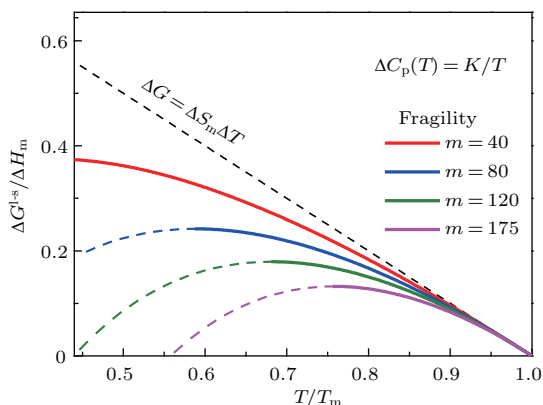


图6 不同 $m$ 值体系液-固 Gibbs 自由能差  $\Delta G$   
Fig. 6. Liquid-crystal Gibbs difference  $\Delta G$  of typical glass forming systems with different fragility.

需要说明的是,以往关于金属合金的非晶形成能力的研究通常认为, $m$ 越小,动力学上越有利于非晶形成<sup>[78]</sup>;而 $\Delta G$ 越小,热力学上则有利于非晶形成<sup>[79]</sup>.根据图6所显示的 $m$ 与的 $\Delta G/\Delta H_m$ 的关系可以推断,在热力学与动力学上均有利的非晶形成条件是体系具有低的 $\Delta S_m$ .这与实验测量中所观察到的具有高玻璃形成能力的材料往往有低 $\Delta S_m$ 值这一特征是一致的<sup>[80,81]</sup>.需要补充的是,关于非晶形成的理论研究通常认为高熔化熵有利于非晶形成<sup>[82]</sup>,这主要基于形核-生长理论中匀质形核速率在表观上与熔化熵呈反比,但是显然这与实验中普遍观察到的低熔化熵有利于非晶形成相左.

## 5 结 论

研究了不同非晶形成材料在围绕玻璃转变的冷却与加热循环中的热力学行为.建立了弛豫谱,展示了弛豫焓的基本特征,并揭示了弛豫焓与其他相关参量之间的关联.在实验上证实了非晶材料的玻璃转变与稳定晶相熔化过程的相似性.通过建立弛豫谱与液体强弱性之间的关系,展示了在达到动力学极限条件下体系发生玻璃转变的热力学特征.

## 参考文献

- [1] Angell C A 1995 *Science* **267** 1924
- [2] Richert R 2011 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62** 65
- [3] Huang D, Simon S L, McKenna G B 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 084907
- [4] Dyre J C 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 953
- [5] Ediger M D, Angell C A, Nagel S R 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 13200
- [6] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* **410** 259
- [7] Schönhalz A, Kremer F, Schlosser E 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 999
- [8] Rivera A, León C, Varsamis C P E, Chryssikos G D, Ngai K L, Roland C M, Buckley L J 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 125902
- [9] Hu L, Yue Y 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15001
- [10] Capaccioli S, Paluch M, Prevosto D, Wang L M, Ngai K L 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 735
- [11] Paluch M, Roland C M, Pawlus S, Ziolo J, Ngai K L 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 115701
- [12] Ngai K L 2011 *Relaxation and Diffusion in Complex Systems* (New York: Springer Science & Business Media) p306
- [13] Richert R 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 085702
- [14] Johari G P, Goldstein M 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 2372
- [15] Kudlik A, Tschirwitz C, Benkhof S, Blochowicz T, Rössler E 1997 *Europhys. Lett.* **40** 649
- [16] Luo P, Li Y Z, Bai H Y, Wen P, Wang W H 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 175901
- [17] Chen K, Ellenbroek W G, Zhang Z, Chen D T N, Yunker P J, Henkes S, Brito C, Dauchot O, Saarloos W V, Liu A J, Yodh A G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 025501
- [18] Brand R, Lunkenheimer P, Loidl A 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 10386
- [19] Hodge I M 1994 *J. Non-Cryst. Solids* **169** 211
- [20] Böhmer R, Ngai K L, Angell C A, Plazek D J 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 4201
- [21] Hodge I M 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **202** 164
- [22] Angell C A 1991 *J. Non-Cryst. Solids* **131** 13
- [23] Kauzmann W 1948 *Chem. Rev.* **43** 219
- [24] Sakka S, Mackenzie J D 1971 *J. Non-Cryst. Solids* **6** 145
- [25] Wunderlich B 1960 *J. Phys. Chem.* **64** 1052
- [26] Adam G, Gibbs J H 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 139
- [27] Bestul A B, Chang S S 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 3731
- [28] Gutzow I, Hench D K L L, Freiman S W 1971 *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses* (American Ceramic Society) p116
- [29] Gutzow I, Dobrev A 1991 *J. Non-Cryst. Solids* **129** 266
- [30] Simha R, Boyer R F 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 1003
- [31] Angell C A, Sichina W 1976 *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **279** 53
- [32] Angell C A 1985 *J. Non-Cryst. Solids* **73** 1
- [33] Wang L M, Angell C A, Richert R 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 074505
- [34] Wang L M, Richert R 2007 *Phys. Rev. B* **76** 064201
- [35] Qin Q, McKenna G B 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 2977
- [36] Privalko V P 1980 *J. Phys. Chem.* **84** 3307

- [37] Chen Z M, Li Z J, Zhang Y Q, Liu R P, Tian Y J, Wang L M 2014 *Eur. Phys. J. E Soft Matter* **37** 1
- [38] Angell C A, Klein I S 2011 *Nature Phys.* **7** 750
- [39] Defay R, Bellemans A, Prigogine I 1966 *Surface Tension and Adsorption* (London: Longmans) p432
- [40] Wang L M, Liu R, Wang W H 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 164503
- [41] Rao C N R, Rao K J 1977 *Phase Transitions in Solids* (New York: McGraw-Hill) p115
- [42] 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
- [43] McKenna G B 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 3820
- [44] Wang L M, Velikov V, Angell C A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10184
- [45] Chen Z M, Zhao L R, Tu W K, Li Z J, Gao Y Q, Wang L M 2016 *J. Non-Cryst. Solids* **433** 20
- [46] Prigogine I, Defay R 1954 *Chemical Thermodynamics* (London: Longmans) p543
- [47] Moynihan C T, Gupta P K 1978 *J. Non-Cryst. Solids* **29** 143
- [48] Gutzow I S, Mazurin O V, Schmelzer J W P, Todorova S V, Petroff B B, Privén A I 2011 *Glasses and the Glass Transition* (New York: John Wiley & Sons) p128
- [49] Tool A Q 1946 *J. Am. Ceram. Soc.* **29** 240
- [50] Narayanaswamy O S 1971 *J. Am. Ceram. Soc.* **54** 491
- [51] Angell C A, Wang L M 2003 *Biophys. Chem.* **105** 621
- [52] Badrinarayanan P, Zheng W, Li Q, Simon S L 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 2603
- [53] Duvvuri K, Richert R 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 4414
- [54] Angell C A 2008 *MRS Bull.* **33** 544
- [55] Molinero V, Sastry S, Angell C A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 075701
- [56] Echeverria I, Su P C, Simon S L, Plazek D J 1995 *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **33** 2457
- [57] Turnbull D 1969 *Contemp. Phys.* **10** 473
- [58] Naumis G G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 172202
- [59] Naumis G G, Flores-Ruiz H M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 094203
- [60] Kato H, Chen H S, Inoue A 2008 *Scripta Mater.* **58** 1106
- [61] Ke H B, Wen P, Zhao D Q, Wang W H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 251902
- [62] Wang W H, Wen P, Zhao D Q, Pan M X, Wang R J 2003 *J. Mater. Res.* **18** 2747
- [63] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
- [64] Deb S K, Wilding M, Somayazulu M, Mcmillan P F 2011 *Nature* **414** 528
- [65] Kechin V V 2001 *Phys. Rev. B* **65** 052102
- [66] Svenson M, Thirion L, Youngman R, Mauro J C, Bauchy M, Rzoska S J, Bockowski M, Smedskjaer M M 2016 *Front Mater.: Glass Sci.* **3** 00014
- [67] Tonkov E Y, Ponyatovsky E G 2004 *Phase Transformations of Elements under High Pressure* (United States of America: CRC Press) pp172
- [68] Voigtmann T 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 095701
- [69] Drozd-Rzoska A 2005 *Phys. Rev. E* **72** 041505
- [70] Li P F, Gao P, Liu Y D, Wang L M 2017 *J. Alloys Compd.* **696** 754
- [71] Shadowspeaker L, Busch R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2508
- [72] Turnbull D 1950 *J. Appl. Phys.* **21** 1022
- [73] Thompson C V, Spaepen F 1979 *Acta Metall.* **27** 1855
- [74] Mondal K, Chatterjee U K, Murty B S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 671
- [75] Inoue A, Takeuchi A 2002 *Mater. Trans.* **43** 1892
- [76] Angell C A 1997 *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **102** 171
- [77] Angell C A, Smith D L 1982 *J. Phys. Chem.* **86** 3845
- [78] Bendert J C, Gangopadhyay A K, Mauro N A, Kelton K F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 185901
- [79] Fecht H J, Perepezko J H, Lee M C, Johnson W L 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 4494
- [80] Busch R, Kim Y J, Johnson W L 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4039
- [81] Zaitsev A I, Zaitseva N E, Alekseeva Y P, Kuril'chenko E M, Dunaev S F 2003 *Inorg. Mater.* **39** 816
- [82] Tanaka H 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 678



SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

# Enthalpy relaxation studies of memory effect in various glass formers in the vicinity of glass transition\*

Jin Xiao Wang Li-Min<sup>†</sup>

(State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, College of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

( Received 12 June 2017; revised manuscript received 28 June 2017 )

## Abstract

The glass is in a non-equilibrium state in nature, and relaxation might occur towards the equilibrium state at a certain temperature. When heating a quenched glass, relaxation can be resolved as temperature approaches to the glass transition, and further heating leads to enthalpy recovery as the system turns into an equilibrium supercooled liquid. The released energy involving the relaxation relative to the original quenched state is, in magnitude, identical to the gained energy in enthalpy recovery, showing a memory effect. In this paper, we discuss the enthalpy behaviors involved in a cooling and reheating cycle around the glass transition in various glass forming systems such as oxides, metal alloys, and small molecular systems. The cooling and heating rates are fixed to be  $-/+ 20$  K/min with the related cooling and heating heat capacity curves being determined. It is found that the relaxation enthalpy involved in the cooling/heating cycles is closely related to the enthalpy of fusion for the glass forming materials, and the basically linear correlation implies the similarity between the glass transition and melting behaviors with regard to the atomic rearrangements involved in the relaxation and solidification processes. The determining of the cooling and heating heat capacity curves also helps establish the enthalpy relaxation/recovery spectra of various glasses, and the symmetry of the spectrum is associated with the fragility of glass-forming material. For the material of low or medium fragilities, the symmetry of the enthalpy relaxation spectrum is observed to be somehow dependent on the fragility, while for the high fragility glass, the symmetry keeps almost constant. The dependence of fragility on the glass transition thermodynamics is also discussed, and low melting entropy and high fragility are shown to reduce effectively the liquid-crystal Gibbs free energy difference. Using the correlation between the relaxation enthalpy and kinetic fragility reported in our previous studies, the glass transition thermodynamics for the case of the most fragile glass with  $m = 175$  is evaluated, especially compared with the second phase transition of thermodynamics. The results provide a new understanding of the thermodynamics of the relaxation in glassy material and the glass transition.

**Keywords:** glass transition, relaxation, fragility

**PACS:** 64.70.Q-, 64.70.pm, 77.22.Gm

**DOI:** 10.7498/aps.66.176406

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB856805), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11474247), and the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2014203260).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [limin\\_wang@ysu.edu.cn](mailto:limin_wang@ysu.edu.cn)