

## 论材料非晶形成中的焓与熵：竞争亦或协同？

王利民 刘日平 田永君

### On glass formation thermodynamics: Enthalpy vs. Entropy

Wang Li-Min Liu Ri-Ping Tian Yong-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 196401 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200707

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200707>

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

非晶材料玻璃转变过程中记忆效应的热力学

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

物理学报. 2017, 66(17): 176406 <https://doi.org/10.7498/aps.66.176406>

熵在非晶材料合成中的作用

Entropy and glass formation

物理学报. 2017, 66(17): 177101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.177101>

单晶铁沿[101]晶向冲击过程中面心立方相的形成机制

Formation mechanism of face-centered cubic phase in impact process of single crystal iron along [101] direction

物理学报. 2020, 69(13): 130202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191877>

铁冲击相变的晶向效应

Orientation effect of alpha-to-epsilon phase transformation in single-crystal iron

物理学报. 2017, 66(14): 146201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.146201>

非对易施瓦西黑洞的热力学及其量子修正

Thermodynamics and its quantum correction of non-commutative Schwarichild black hole

物理学报. 2019, 68(20): 200401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191054>

极化状态与方向对单轴压缩下Pb(Zr<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>铁电陶瓷畴变与相变行为的影响

Effects of poling state and direction on domain switching and phase transformation of Pb(Zr<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> ferroelectric ceramics under uniaxial compression

物理学报. 2017, 66(2): 024601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.024601>

## 特邀综述

论材料非晶形成中的焓与熵：竞争亦或协同？<sup>\*</sup>王利民<sup>†</sup> 刘日平<sup>‡</sup> 田永君<sup>††</sup>

(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)

(2020 年 5 月 12 日收到; 2020 年 6 月 16 日收到修改稿)

液固 Gibbs 自由能差是决定材料非晶转变的热力学关键因素, 但该参量在预测非晶转变和指导非晶成分设计方面仍有一些基本问题有待解决. 其中, 一个关键问题是: 作为 Gibbs 能差的两个核心要素, 焓与熵, 二者在决定和控制非晶转变中关系并不明确. 基于课题组系列研究结果, 本文就焓与熵在材料非晶转变中的协同性与独立性问题进行了全面探讨, 发现二者在决定非晶形成上具有很强的相关性. 理论分析和实验测量相结合, 展示了材料熔化焓与熔点粘度、混合焓等多个非晶形成经典参量之间的内在关联, 证实熔化焓与材料非晶形成之间的密切关联; 并从多个角度证实材料低熔化焓有利于非晶形成, 纠正了传统上基于经典形核理论得出的高熔化焓有利于非晶形成的认识. 研究也发现, 决定非晶形成的关键动力学与热力学参量, 如粘度和混合焓, 均可通过熔化焓得到表达. 进而论证了熔化焓在评估非晶形成、指导非晶成分设计中的可靠性和有效性, 由此提出熔化焓可作为理解指导材料非晶形成的代表性热力学参量. 系列成果为发展非晶形成热力学、深入理解材料非晶形成提供了参考与思路.

**关键词:** 非晶转变, 非晶形成, 相变热力学**PACS:** 64.70.P-, 82.60.Fa, 89.70.Cf, 61.43Er**DOI:** 10.7498/aps.69.20200707

## 1 引言

由于结构上的无序性, 非晶材料具有晶态材料无法比拟的物理和化学性能. 然而, 材料非晶形成机理这一基本问题仍未解决, 也一直是非晶材料研究领域的重要课题<sup>[1]</sup>. 非晶可以由气相沉积、熔体淬火、晶体相变等多种方式获得, 其中, 熔体淬火为主要技术手段, 即熔体从熔点以上某一温度经历快速冷却至低温, 如果在过冷阶段熔体不发生晶化, 最终会在某一特定温度下转变为非晶态, 该温度定义为非晶转变温度  $T_g$ , 如图 1 所示. 不同冷速得到的非晶能量状态不同, 冷速越高,  $T_g$

越高<sup>[2,3]</sup>.

一般来说, 非晶形成源于体系热力学与动力学因素的综合作用. 经典形核理论与晶体生长理论在热力学上强调液固 Gibbs 自由能差  $\Delta G^{ls}$  和界面能的作用, 动力学上熔体黏度  $\eta$  (或者弛豫时间  $\tau$  与扩散系数) 是决定非晶形成的重要参量<sup>[4-8]</sup>. 一直以来, 实际应用中多元体系的非晶成分设计主要是依靠相图寻找深共晶组分<sup>[9-12]</sup>, 而相图完全取决于液相与固相的 Gibbs 自由能, 由此可以推断, 相图中任何与非晶形成相关的基本特征, 如深共晶, 必然能够在这些 Gibbs 自由能表达式中找到相应的控制参量. 从这个角度讲, 热力学应是指导材料非晶成分设计的决定性要素. 最近实验研究发现,

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金创新研究群体科学基金 (批准号: 51421091)、国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0703602)、国家自然科学基金 (批准号: 51801174) 和河北省高层次人才资助项目 (批准号: BJ2018021) 资助的课题.

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

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: riping@ysu.edu.cn

<sup>††</sup> 通信作者. E-mail: fhcl@ysu.edu.cn



王利民, 1973 年 1 月出生于河北玉田, 燕山大学材料科学与工程学院教授. 1995 年毕业于燕山大学, 2001 年于中国科学院物理研究所获得理学博士学位. 2001—2007 年美国亚利桑那州立大学博士后. 从事非晶材料研究, 重点探讨非晶形成、成分设计和热稳定性. 在非晶材料热力学与动力学关联方面与合作者一道做出了系列创新性工作, 提出了以本人名字命名的 Wang-Angell 关联, 也在非晶与液态弛豫行为和非晶形成热力学方面做了系列探索. 2019 年被教育部聘为长江学者奖励计划特聘教授.



刘日平, 1963 年 11 月出生于山东安丘, 燕山大学亚稳材料国家重点实验室主任、材料科学与工程学院教授. 1998 年于中国科学院物理研究所获得理学博士学位. 1998—2000 年德国宇航院空间模拟所洪堡学者. 2003 年获国家杰出青年科学基金, 2004 年被教育部聘为长江学者奖励计划特聘教授, 973 项目首席科学家. 主要从事超常规条件下的亚稳材料制备与服役研究. 发展了亚稳材料强韧化设计方法, 研制出十余种具有优异综合力学性能、空间适应性好、轻量化和长寿命的高强韧新型铝合金及其它先进金属结构材料. 获国家技术发明二等奖 2 项、国家科技进步二等奖 1 项、省部级一等奖 5 项.



田永君, 1963 年 3 月出生于黑龙江友谊, 燕山大学材料科学与工程学院教授, 中国科学院院士. 1984 年毕业于哈尔滨科技大学, 1994 年于中国科学院物理研究所获得理学博士学位. 1996—1998 年德国 Jena 大学固体物理研究所洪堡学者. 2001 年被教育部聘为长江学者奖励计划特聘教授, 2002 年获国家杰出青年科学基金. 主要从事新型亚稳材料理论设计和性能调控. 建立了共价晶体硬度理论模型, 合成出超细纳米孪晶结构立方氮化硼和金刚石, 显著提高了两种超硬材料的硬度、韧性和热稳定性. 以第一完成人获国家自然科学基金二等奖 (2011)、陈嘉庚科学奖 (2018) 和教育部自然科学一等奖 (2000, 2008), 2018 年当选为发展中国家科学院院士.

两个结构相似的非晶形成物质在高于  $T_g$  的整个液相区间内有极为接近的动力学行为, 黏度或弛豫时间的温度关系基本一致, 但非晶形成能力却相差很大 [13,14]. 进一步分析发现二者在热力学参量上差别明显. 对于非晶形成热力学, 尽管多年的研究已揭示了各种材料非晶转变热力学基本特征与基本规律 [15–17], 但相比动力学上有较为明确的代表性参量, 即熔体黏度 (或者与之有定量关联的弛豫时间或者扩散系数 [18]), 热力学参量存在多、散、片面等不足 [19–21]. 非晶形成热力学参量, 除了经典形核理论

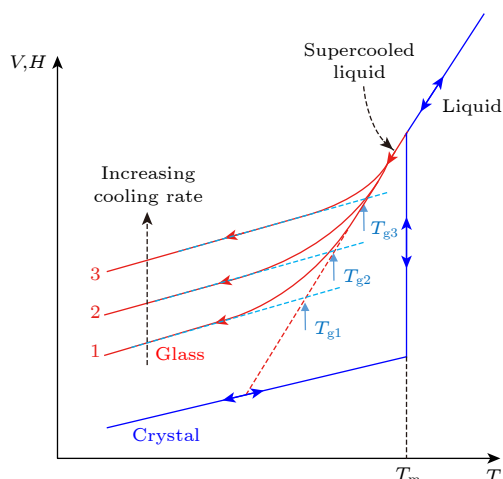


图 1 基于体系焓  $H$  或者体积  $V$  变化表达的非晶转变示意图. 1—3 代表不同的冷速得到的非晶态

Fig. 1. Schematic of glass transition behaviors addressed by enthalpy or volume. Numbers of 1—3 define glassy states obtained at different quenching rates.

所涉及的  $\Delta G$  [22] 和界面能 [23,24] 外, 还包括键能 [25,26]、形成焓 [27]、混合焓 [28]、错配熵 [29]、熔化焓 [30,31] 和构型熵 [32] 等一系列参量. 这些参量均与非晶形成在一定范围或一定程度上存在着关联. 然而, 过多热力学参量的引入, 虽然有助于全面理解热力学在非晶形成中的作用, 但也容易导致研究的分散性, 且不利于对非晶成分设计的指导. 因此, 有必要对各热力学参量及其相互关联进行全面系统的研究, 凝练影响非晶形成的最基本热力学参量, 进而借助该参量更有针对性地指导非晶成分设计. 然而, 截至目前, 尽管非晶形成热力学的研究已取得众多成果 [33–38], 但一个能够有效评估非晶形成、指导非晶成分设计的标志性热力学参量仍未确定.

在非晶形成热力学研究中, 液固 Gibbs 自由能差  $\Delta G^{ls}$  是应用最广、最直观的物理量 [39], 可通过实验上测定相变热和热容曲线后计算获得, 该参量也称为过冷液体晶化的热力学驱动力. 根据热力学基本关系:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

可知, 决定  $\Delta G$  的独立变量是液固之间的焓差  $\Delta H$  与熵差  $\Delta S$ . 对于有序晶体材料, 基于焓的计算能够预测具有不同能量状态的多层次晶体结构, 而相比之下, 熵贡献由于  $T\Delta S$  的数值远未达到焓的数量级, 因此在晶体结构计算中常处于次要地位, 其影响主要体现在热力学性能参量计算精度的提高方面, 如相变温度的精确确定 [40–42]. 然而,

对于非晶与高熵合金等材料, 情况变得不同, 体系的熵 (主要指振动熵和构型熵, 而电子熵贡献可忽略<sup>[43]</sup>) 在数值上大幅度增加, 使其在相变行为中的作用大大提升<sup>[40]</sup>. 这也导致高熵材料具有与简单有序 (拓扑和化学) 晶体完全不同的热力学特征. 因此, 焓与熵相关量也一直是材料热力学上探讨非晶形成的两个关键要素. 同时, 在描述液态与非晶态的能量图景中, 焓与熵也是基本要素<sup>[44-47]</sup>, 如图 2 所示.

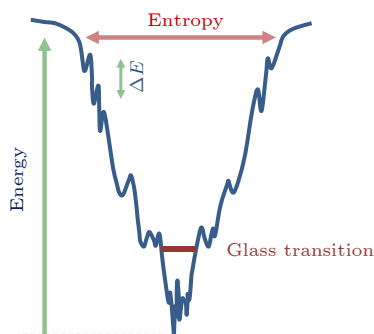


图 2 非晶与液态的部分能量图景示意图

Fig. 2. Schematic diagram of partial energy landscape of a glass and liquid.

既然在非晶体系中熵与焓是影响非晶形成的两个关键热力学参量, 且重要性相当, 那么, 二者在决定非晶形成上如何协同与平衡? 在评估非晶形成能力、指导非晶成分设计中, 如何有效综合考虑这两个因素? 曾有研究将焓和熵相关参量相结合构成组合判据来指导非晶成分设计、评估非晶形成能力<sup>[48,49]</sup>, 但优势并不明显. 需要指出, 在缺乏一个普适性判据的背景下, 人们对材料非晶形成判据的探索和追寻已持续了一个多世纪<sup>[50-52]</sup>. 这意味着, 一个应用方便且能有效评估材料非晶形成、指导非晶成分设计的独立参量仍未明确. 仅从热力学角度讲, 有必要重新审视非晶形成的已有成果, 梳理各参量的关系、以及热力学与动力学参量间的关系. 为此, 本文就几个关键问题进行了分析和探讨: 1) 焓与熵在决定非晶形成中协同性和独立性; 2) 焓和熵与非晶形成动力学之间的相关性; 3) 焓和熵与非晶形成结构因素之间的相关性. 通过全面分析探讨, 确定一个实验可测、且能有效评估非晶形成能力、指导非晶成分设计的代表性热力学特征参量, 并基于该参量指导非晶设计; 同时, 澄清对非晶形成中焓与熵的作用的认识, 发展非晶形成热力学.

## 2 焓参量、熵参量与非晶形成的相关性

### 2.1 非晶形成相关的焓参量

非晶在热力学上最显著的特征是远离平衡态. 液体在冷却过程中发生弛豫, 有可能经历多个亚稳态, 在达到最低能态前被冻结为非晶. 由此可推测, 原子重排所受阻碍越强, 原子在亚稳态上被捕获的几率就越高, 这必然涉及原子间的相互作用, 表现在体系的焓相关参量上.

1) 键能: 键能表征原子间相互作用的强弱. 早期对无机非晶材料的研究中, 曾使用单键键能来衡量非晶形成能力<sup>[25,26,53]</sup>. 提出了键能越高, 非晶形成能力越强. 也有研究使用组元间电负性差表征键能, 提出电负性差别越大, 非晶形成能力越强<sup>[54]</sup>.

2) 沸点  $T_b$  与汽化焓  $\Delta H_v$ . 熔体达到沸点时理想情况下所有分子间作用都遭破坏, 材料沸点  $T_b$  与液态内聚能密切相关, 沸点因此也被作为衡量体系内作用力强弱的一个重要指标<sup>[55-58]</sup>. 基于此, 研究提出用沸点和熔点的比值  $T_b/T_m$  来表征材料的非晶形成能力, 将  $T_b/T_m > 2$  作为材料非晶形成判据<sup>[59]</sup>. 也有研究用  $T_b$  温度下的汽化焓来理解非晶形成, 提出  $\Delta H_v/k_B T_m$  越大越有利于非晶形成, 其中  $k_B$  是玻尔兹曼常数<sup>[5,60]</sup>. 该参量只是在小范围内有效, 普适性受到很大限制<sup>[61]</sup>.

3) 混合焓: Inoue<sup>[62]</sup> 提出了指导非晶形成和非晶成分设计的三个定性原则, 强调体系组元间的负混合热是形成非晶合金的必要条件. 组元间相互作用越强, 则形成非晶的可能性越高. 最近, 有报道了液态短程序团簇的稳定性对非晶形成能力的影响, 认为团簇结构越稳定, 非晶形成能力强<sup>[63]</sup>. 而影响短程序结构稳定性的关键参量就包括团簇内部结合力 (原子相互吸引力) 与团簇受到的外部作用力. 其中, 不同原子间的结合力是形成团簇的主要原因, 对应宏观的混合热.

4) 形成焓: 利用 Miedema 模型可计算多元混合体系中金属间化合物、非晶和固溶体的形成焓<sup>[64]</sup>. 基于这些计算参量, 研究给出了非晶形成的参考条件: 非晶形成焓要低于固溶体形成焓<sup>[65-68]</sup> 以及金属间化合物形成焓<sup>[27]</sup>. 此外, 研究也发现空位形成焓  $\Delta H_b$  决定过冷熔体的晶化温度<sup>[69]</sup>, 并把空位形成焓与混合热和位形熵相结合形成一个衡量非晶形成组合判据<sup>[70]</sup>.



5) 应变能: 研究发现提高材料内部应变能, 能够限制原子重排, 进而有利于非晶形成<sup>[71]</sup>. Egami 和 Waseda<sup>[72]</sup> 曾在 1984 年提出描述晶相失稳的参量, 即在纯相中通过添加溶质原子, 引起晶格畸变, 随畸变程度增加, 稳定晶相难以维持而形成非晶. 他们也研究将该参量与电负性相结合提出评判非晶形成的新参量<sup>[73]</sup>.

以上焓参量均在不同程度上表现出与非晶形成间的关联, 但适用范围受到较大限制. 例如, 从小分子, 到金属、再到氧化物, 键能越来越大, 沸点越来越高, 但非晶形成能力却并没有表现出相应的变化趋势. 相比之下, 对于多组元体系, 混合焓与非晶形成关联性得到了更广泛应用, 但最近也有研究对以往的焓参量与非晶形成间的关联提出不同解释, 认为混合体系中决定非晶形成的是纯组元间内聚能差与不同组元之间内聚能的平衡<sup>[74]</sup>. 需要指出, 上述多个焓参量均只能依靠计算来获得, 缺乏实验验证.

## 2.2 非晶形成相关的焓参量

1) 混合熵: Greer<sup>[75]</sup> 曾提出非晶形成的混乱原则, 认为体系混乱度越高, 非晶形成趋势越强. 借理想混合熵定义, 组元越多必然对应高的混乱度, 按照混乱原则有可能提升非晶形成能力. 然而, 对于多组元体系, 尽管混合熵真实值难以精确确定, 但可以肯定的是并不是组元越多越好, 典型例子如高熵合金<sup>[76]</sup> 和多组元超级钢<sup>[77]</sup>.

我们最近对比分析了  $Zr_{76}Ni_{24}$ ,  $Au_{81.4}Si_{18.6}$ ,  $Pb_{82.5}Sb_{17.5}$  和  $Ag_{60}Cu_{40}$  四种二元共晶合金的热力学基本特征以及非晶形成能力. 实验测定共晶温度下合金的熔化熵  $\Delta S_{m-ec}(=S_{ec}^l - S_{ec}^s)$ , 再通过计算得到同成分合金在  $T_0$  温度 (固溶体与液相的 Gibbs 自由能相等时的温度) 下过饱和固溶体的液固转变熔化熵  $\Delta S_{m-ss}(=S_{ss}^l - S_{ss}^s)$ . 如果  $T_0$  温度和共晶温度差别不大, 这两个熔化熵之差可近似表示合金形成过饱和固溶体中的混合熵. 结果发现这些计算得到的混合熵都接近理想混合熵, 如图 3 所示, 其中虚线代表二元体系的理想混合熵,

$$S_{mix}^{ideal} = -R[x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)], \quad (2)$$

其中  $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 为普适气体常数. 具体分析发现, 四个合金中混合熵最大的体系是  $Ag_{60}Cu_{40}$ , 而这个体系具有最低的非晶形成能力. 相反,  $Zr_{76}Ni_{24}$

具有最低的混合熵, 其非晶形成能力在这四组合金中最强<sup>[78]</sup>, 显然, 金属合金的非晶形成能力没有显示出随混合熵增加而提高的正相关趋势.

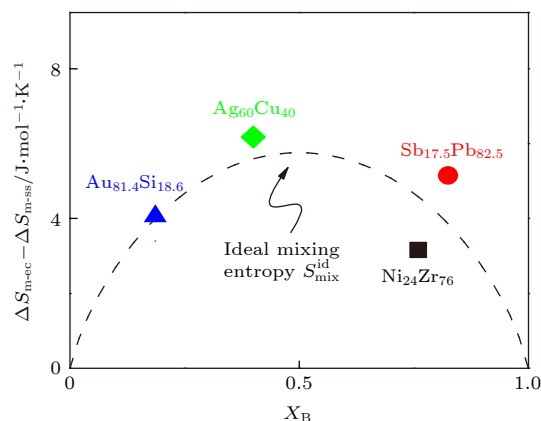


图 3 四种二元金属合金体系在共晶成分上的混合熵<sup>[78]</sup>

Fig. 3. Entropies of mixing in four types of binary metallic alloys at their eutectic compositions<sup>[78]</sup>.

2) 构型 (或位形) 熵: 熔体动力学构型熵理论认为, 动力学黏度或者结构弛豫时间随构型熵降低而升高<sup>[32,79]</sup>. 而动力学大幅度变缓是形成非晶的基本要求, 因此具有低构型熵的材料体系预计有高的非晶形成能力.

多组元体系中, 构型熵的一个重要组成是错配熵<sup>[29]</sup>, 表示原子尺寸差异性引起的熵变. Mansoori 等<sup>[80]</sup> 在 1970 年提出一个定量表征错配熵的方法, 之后 Takeuchi 等<sup>[81]</sup> 将错配熵应用于非晶合金领域, 认为高错配熵 (即高原子尺寸差) 有利于非晶形成. 这可解释为, 大的原子尺寸差会增大晶体相的弹性, 从而抑制晶体的形成. 进一步研究发现, 错配熵和混合热有很强的关联性, 高错配熵体系往往有更负的混合热<sup>[29,81]</sup>. Guo 等<sup>[82]</sup> 则提出高错配熵体系对应于动力学上的强液体, 即在  $T_g$  附近黏度对温度变化具有低的敏感性. Li 等<sup>[83]</sup> 在错配熵与非晶形成关系基础上, 提出评价非晶形成的错配熵判据:  $S_\sigma/k_B > 0.17$  (其中  $S_\sigma$  为错配熵). 也有研究将混合焓和错配熵的乘积作为非晶形成组合判据<sup>[84]</sup>, 但考虑到两个参量之间的相关性, 需要重新评估组合的优势所在.

需要指出的是, 构型熵在实验上难以获得<sup>[85]</sup>, 实际应用上通常将构型熵与理想混合熵等价处理. 由于在深过冷熔体或非晶中原子之间形成不同形式的短程序, 而构型熵数值上与短程序形成密切相关, 因此难以达到理想混合的模式, 这种处理必然

会引入明显的误差.

3) 振动熵: 该参量是材料力学特征的表现, 与材料刚度直接相关<sup>[40]</sup>. 化学键越弱, 低频振动软模越多, 则振动熵越高. 中科院物理所汪卫华课题组<sup>[86]</sup>对材料力学特征与非晶形成的关系有过深入讨论, 建立了诸如弹性模量和玻璃转变温度的系列关联. 这意味着材料的振动熵与非晶形成也是相关的. 到目前为止, 关于二者间直接关联的报道相对较少, 但有研究表明与材料振动性能相关的热膨胀系数确实与非晶形成存在相关性<sup>[87]</sup>, 例如实验发现高温下 ( $T \gg T_g$ ) 熔体高的热膨胀系数有利于形成非晶<sup>[88,89]</sup>.

4) 熔化熵: 熔化熵  $\Delta S_m$  与非晶形成的关系一直存在争议. 熔化熵在经典形核理论和晶体生长理论中均有体现<sup>[6,90]</sup>. 经典形核理论认为, 高的形核势垒  $\Delta G^* = \gamma^3 / (T_m \Delta S_m)^2$  ( $\gamma$  为表面张力) 可有效阻碍熔体中的形核. 表现上看, 低熔化熵有助于提升  $\Delta G^*$ , 但如果带入表面张力表达式  $\gamma = \frac{\alpha T_m \Delta S_m}{(N_A V_{mol})^{1/3}}$  ( $\alpha$  与结构相关, 近似为常数,  $N_A$  阿伏伽德罗常数,  $V_{mol}$  摩尔体积), 所得结果则表明高熔化熵对应于高的形核势垒  $\Delta G^*$  的结论. 在解释形核速率时,

$$I \propto \exp[-\alpha^3 \Delta S_m / RT_r (\Delta T_r)^2] / \eta, \quad (3)$$

也同样强调高熔化熵对应低形核速率, 其中  $T_r = T/T_m$ ,  $\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$ .

材料熔化熵也普遍体现在描述晶体生长速率各种模型中<sup>[91]</sup>. 对于液固界面为平面的生长模式, 晶体生长速率为<sup>[92]</sup>

$$u \sim \eta^{-(1.1-0.005m)} \exp[-\Delta S_m / R] \times \{1 - \exp[-\Delta S_m \Delta T / (RT)]\}. \quad (4)$$

尽管  $\exp[-\Delta S_m / R]$  因子表示高熔化熵对应着低的生长速率, 但  $\{1 - \exp[-\Delta S_m \Delta T / (RT)]\}$  却又强调低熔化熵对应着降低生长速率. 这样, 熔化熵与晶体生长速率的关系变得具有复杂性. 此外, 早期也曾有其他理论提出高的熔化熵对应低的临界冷却速率<sup>[93]</sup>, 然而, 实验结果给出了完全相反的结论<sup>[94]</sup>.

单纯从熔体晶化热力学上讲, 如果晶相到液相的转变属于同成分熔化, 围绕液固  $\Delta G^{l-s}$  的各种近似均表明熔化熵为主要控制参量<sup>[5,95]</sup>,

$$\Delta G^{l-s} = \Delta S_m \Delta T + f(\Delta T), \quad (5)$$

其中  $\Delta T = T_m - T$  为过冷度,  $f(\Delta T)$  是一个高阶项. 金属合金体系的实验研究表明<sup>[30,96]</sup>, 非晶形成

能力高的合金在其过冷液区内普遍具有相对更低的  $\Delta G^{l-s}$  值, 例如具有高非晶形成能力的  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  (Vit 1) 的  $\Delta G^{l-s}$  相比其他合金更低, 如图 4 所示<sup>[30,94]</sup>. 如果凝固过程是析出晶体的成分不断偏析调整的情况, 晶体析出驱动力则变得复杂, Turnbull<sup>[97]</sup> 提出的简单近似  $\Delta G^{l-s} = \Delta S_m \Delta T$  不再适用, 但对以共晶转变为主的非晶形成合金体系, 液固转变热力学驱动力与熔化熵关联显著. 另外, 对于枝晶生长模式, 无论是碰撞控制还是扩散控制的过程<sup>[97]</sup>, 生长速率均证明与熔化熵成正比<sup>[98,99]</sup>, 这意味着低熔化熵能够有效降低晶体生长速率.

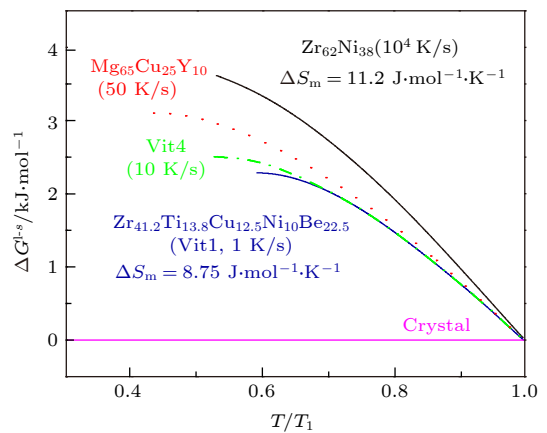


图 4 金属合金液固 Gibbs 自由能差在过冷区内温度关系<sup>[30,94]</sup>,  $T_l$  为液相线温度

Fig. 4. Temperature dependence of the difference of liquid-crystal Gibbs free energies in supercooled liquid regions of metallic alloys.  $T_l$  is the liquidus temperature<sup>[30,94]</sup>.

Hoffmann<sup>[100]</sup> 在理论上定义了熔体过冷最小温度  $T_{min}$ , 即在此温度下晶化放热刚好可以将过冷熔体加热到  $T_m$ . 进而定义一个最小温度间隔,  $\frac{\Delta T_{min}}{T_m} = \frac{T_m - T_{min}}{T_m} = \frac{\Delta S_m}{2C_{pl} - C_{ps}}$ , 其中  $C_{pl}$  和  $C_{ps}$  为液态和晶体热容, 发现最小温度间隔越小越有利于非晶形成. 根据最小温度间隔表达式容易判断, 材料如果具有低的熔化熵, 则容易获得最小温度间隔, 对非晶形成有利<sup>[100]</sup>.

### 3 非晶态材料行为中的焓-熵关系

#### 3.1 焓与熵的相关性

在热力学上, 焓与熵之间的相关性可反映在焓变和熵变的表达式上,

$$dH = C_p dT; dS = \frac{C_p}{T} dT, \quad (6)$$

对于热力学一级相变有  $\Delta S_t = \Delta H_t/T_t$ , 二者的关系更是一目了然. 不仅如此, 针对各种非晶材料形成体系的研究也发现了焓参量与熵参量之间的诸多关联.

### 1) 混合体系中混合热与混合熵的关联

针对具有正、负混合热的金属二元共晶体系共晶组分下的熔化行为进行了分析. 采用共晶组分的熔化熵减去两个纯组元熔化熵的线性平均值定义过剩熔化熵,

$$\Delta S_m^{\text{ex}} = \Delta S_m - \sum x_i \Delta S_{mi} \quad (7)$$

其中  $\Delta S_{mi}$  表示第  $i$  组元的熔化熵,  $x$  摩尔分数. 一个有趣现象是, 发现对于正混合热体系 ( $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ ), 共晶合金的过剩混合熵完全等于理想混合熵, 即满足,

$$\Delta S_m = \sum x_i \Delta S_{mi} + R \sum -x_i \ln x_i. \quad (8)$$

相比之下, 对于负混合热体系 ( $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ ), 共晶成分过剩熔化熵则远低于理想混合熵. 图 5 给出了数值结果<sup>[101]</sup>. 注意到, 这里的过剩熔化熵显然很大程度上表达了体系混合引起的熵变, 本质上属于混合熵, 在一定程度上表达了混合热的属性. 负混合热体系由于不同类原子间具有强相互作用而出现局域结构, 体系偏离理想混合. 图 5 结果表明, 金属二元共晶体系的混合熵对混合热表现出明显的依赖性.

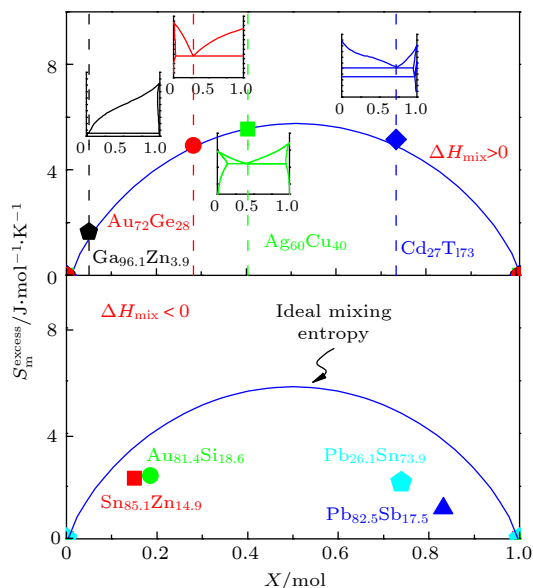


图 5 具有正、负混合热金属二元共晶体系中的过剩熔化熵<sup>[101]</sup>

Fig. 5. Excess entropies of fusion in binary eutectic alloys showing positive and negative enthalpies of mixing<sup>[101]</sup>.

同样, 也对小分子二元共晶体系进行了分析, 我们选择使用 Benzil (BZL)-*m*-dihydroxybenzene (MDHB) 和 BZL-*m*-nitroaniline(MNA) 两个混合体系为研究对象<sup>[101]</sup>. 通过量热仪测量了混合热  $\Delta H_{\text{mix}}$ , 如图 6 左图所示, 二者分别具有正和负的  $\Delta H_{\text{mix}}$ . 进一步的研究发现, 具有负  $\Delta H_{\text{mix}}$  的 BZL-MDHB 体系更容易形成非晶, 并且其共晶成分的熔化熵低于纯组元熔化熵的线性平均值, 如图 6 右图所示, 即混合熵出现了负偏离. 相反, 具有正  $\Delta H_{\text{mix}}$

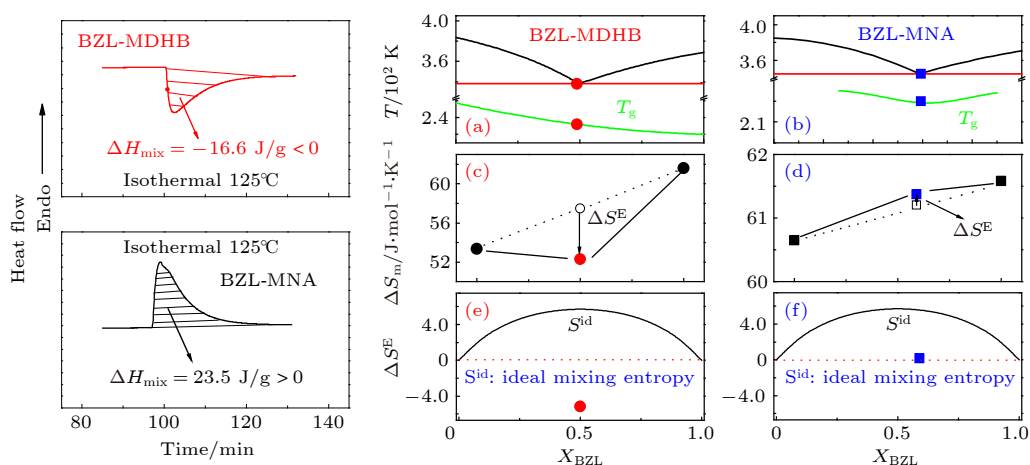


图 6 具有正、负混合热二元小分子共晶体系的过剩熔化熵. 左图为混合热测量曲线, 右图为共晶相图 (a), (b)、共晶点以及纯组元熔化熵 (c), (d) 和共晶成分过剩熔化熵 (e), (f)<sup>[101]</sup>

Fig. 6. Excess entropies of fusion in binary molecular eutectics of positive and negative enthalpies of mixing. Experimental measurements of the enthalpy of mixing is shown in left panel. (a) and (b) in the right panels are the phase diagrams; (c) and (d) show the entropies of fusion of eutectics and pure components; (e) and (f) give the excess entropies of fusion of eutectics<sup>[101]</sup>.



的 BZL-MNA 体系易晶化, 其混合熵具有正偏离的特征.

以上结果表明, 多元混合体系中混合焓与混合熵之间存在很强的关联性, 混合熵的变化能够很好反映体系的混合热特征. 因此, 混合焓对非晶形成的重要影响可以通过混合熵的数值改变来体现和表达.

基于准化学模型的理论研究也同样发现混合热与混合熵之间的关联<sup>[102]</sup>. 假设 AB 二元熔体中存在三种键, 分别为 A—A, B—B 和 A—B:

$A-A + B-B = 2 A-B \quad \Delta g_{A-B}$  (A—B 对的形成能).

当熔体混合焓为负 ( $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ ) 时, 亦即 A—B 键能更大, 反应向右进行, A—B 成键概率大于 A—A 和 B—B, 熔体中出现短程有序, 构型熵降低, 实际混合熵负偏离理想混合熵. 显然, 在晶体熵不变情况下, 熔体中短程序的形成降低了体系的熔化熵. 如图 7 所示, 当负混合焓绝对值增加, 混合熵显著降低, 当最大混合焓降低到  $\sim -20$  kJ/mol 时, 混合熵呈现 M 形状. 如果考虑温度效应, 则一般而言, 温度越低 (过冷度越大), 混合焓越负, 混合熵越低<sup>[102,103]</sup>.

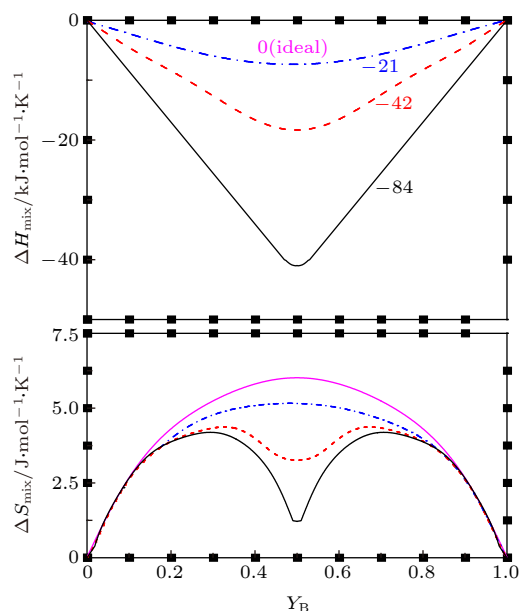


图 7 基于准化学模型在 1000 °C 下计算的 AB 二元体系的摩尔混合热与混合熵. 假设 A 与 B 配位数为 2, 短程序  $\Delta g_{A-B}$  分别为定值 0, -21, -42 和 -84 kJ/mol 四种情况<sup>[102]</sup>

Fig. 7. Calculated enthalpies and entropies of mixing in a A-B binary system in terms of quasi-chemical model with the fixed coordination number of two but varied short-range ordering  $\Delta g_{A-B}$  of 0, -21, -42 and 84 kJ/mol<sup>[102]</sup>.

## 2) 动力学中的焓-熵补偿效应

焓-熵补偿现象早期多见于对溶液或者生物等体系反应或平衡过程的研究中, 指的是这些动力学过程中, 焓变 ( $\Delta H$ ) 和熵变 ( $\Delta S$ ) 呈现线性关系<sup>[104]</sup>,

$$\Delta H = T_{\text{MN}} \Delta S + \delta, \quad (9)$$

其中  $T_{\text{MN}}$  和  $\delta$  均为常数,  $T_{\text{MN}}$  为补偿温度, 具有温度量纲,  $\delta$  为截距. 由于焓变和熵变同步增加和降低, 因而综合表现在 Gibbs 自由能差上 ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ), 致使  $\Delta G$  变化很小, 这一现象也称 Meyer-Neldel 法则<sup>[105]</sup>. 补偿效应自 1925 年经 Constable<sup>[106]</sup> 提出, 即存在争议<sup>[107,108]</sup>, 其物理基础<sup>[109]</sup> 和普适性受到质疑<sup>[110]</sup>. 但必须承认, 围绕焓-熵补偿的研究一直被广泛关注, 并基于此提出了多种理论解释<sup>[111-114]</sup>. 甚至有研究者认为焓-熵补偿是具有软模涨落复杂体系的一个本征行为<sup>[104,115]</sup>.

需要指出, 焓-熵补偿中的焓变与熵变数值上均是基于过渡态理论<sup>[116]</sup> 对热激活过程的分析来获得的.  $\Delta G$  可通过实验或模拟数据独立获得,  $\Delta H$  则可基于 Gibbs-Helmholtz 关系式  $d(\Delta G/T)/dT = -\Delta H/T^2$  确定, 进而计算得到  $\Delta S$ <sup>[117,118]</sup>.

同样, 在材料动力学行为的研究中也常观察到焓-熵补偿效应. 例如固态扩散过程<sup>[119]</sup> 以及多晶与纳米晶金属蠕变行为的研究<sup>[120,121]</sup> 均报道了激活焓与激活熵的线性关联. 最近, 戴兰宏课题组对  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  非晶合金在温度场和应力场下的弛豫动力学进行了模拟分析. 在较宽的温度与应力范围内观察到焓-熵补偿效应<sup>[122]</sup>. 计算获得的激活焓与激活熵如图 8 所示. 进而发现, 在玻璃态中 (区间 I) 补偿温度接近  $T_g$ , 而在过冷液区 (区间 II) 内, 补偿温度为  $\sim 1.4T_g$ . 研究也提出这一焓熵补偿效应对 Vit1 合金同样适用<sup>[123]</sup>.

## 3.2 焓与熵的独立性

除了上述焓与熵之间的相关性, 二者在决定液态或者非晶态的某些性能上也会表现出独立性. 一个简单的例子是焓与熵对材料玻璃转变温度  $T_g$  的影响. 我们研究了单羟基醇  $T_g$  与沸点  $T_b$  的关系, 发现总体上  $T_g$  随  $T_b$  增加. 然而, 在同分异构体系内 (即  $n$  值不变而改变官能团属性和位置),  $T_g$  却表现出随  $T_b$  升高而降低的趋势<sup>[58]</sup>, 结果如图 8 所示. 深入分析表明, 整体上的  $T_g$  随  $T_b$  增加源于体系中焓的作用, 不同体系分子间作用力差别较大,



$T_g$  与  $T_b$  正相关反映分子间相互作用力大小对  $T_g$  的影响. 相比之下, 同分异构体系内,  $T_g$  随  $T_b$  升高而降低的行为则来自于熵的贡献. 发现在同分异构体系中, 分子间相互作用差别并不显著,  $T_b$  高的分子, 例如直链型分子 (图 9 中红色实心符号对应的分子), 其液体中构型熵相对更高 [58]. 按照熔体动力学位形熵理论 [32], 高的位形熵引起动力学变快, 而非晶转变通常发生在弛豫时间为 100 s 所对应的温度下 [124], 因此, 并不奇怪增加的位形熵对应低的  $T_g$  值. 实验测量的确发现, 同分异构体系中,  $T_b$  高的分子也具有高的熔化熵  $\Delta S_m$ .

另外, 在对材料的熔化熵和汽化熵研究中, 常使用两个规则, 一个是 Richard 规则 [125], 即金属熔

化熵普遍接近于  $1.1R$  ( $R$  为普适气体常数); 另一个是 Trouton 规则, 认为分子体系的汽化熵也接近一恒定值,  $\Delta S_{\text{vap}} \sim 88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [126]. 材料的这两类特征熵在数值上的集中性相对于数值上变化较大的焓参量显然具有一定的独立性.

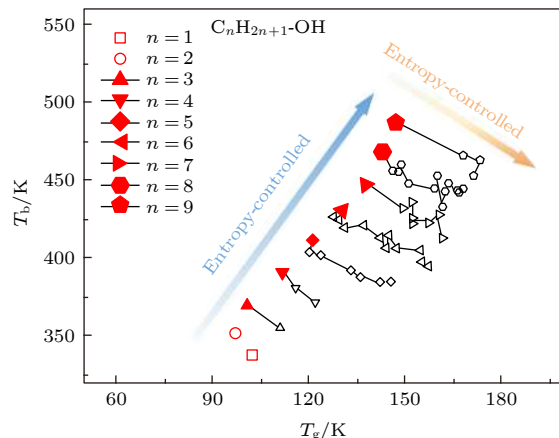


图 9 单羟基醇分子体系中非晶转变温度  $T_g$  与沸点  $T_b$  之间的关系 [58]

Fig. 9. Relationship between the glass transition temperature  $T_g$  and boiling temperature  $T_b$  of glass forming monoalcohols [58].

#### 4 非晶形成代表性热力学参量? 焓与熵的比较

上述研究结果表明, 热力学的焓与熵在决定材料非晶形成过程中表现出很强的相关性. 这意味着如果能选择一个恰当的焓或者熵参量, 能等效于综合考虑焓熵因素, 更有效地理解材料的非晶形成. 这有助于聚焦非晶形成热力学, 提升研究的针对性且更便于指导非晶成分设计. 为此, 首先需要论证在大量相关的焓与熵参量中, 哪一个更适合作为非晶形成代表性热力学关键参量. 我们提出, 要作为决定材料非晶形成代表性热力学参量, 除了表现出明确的焓-熵强关联, 还要与传统上的系列非晶形成重要判据密切相关, 至少应满足以下三个条件:

- 1) 与非晶形成动力学关键参量密切相关;
- 2) 与非晶形成结构关键参量密切相关;
- 3) 参量数据可测量, 具有准确性和可靠性.

综合以往人非晶热力学研究成果与本课题组长期的研究积累, 我们发现材料非晶形成相关的熵参量满足以上条件:

1) 材料的熵与动力学参量之间存在众多关联, 动力学上熵理论是当前理解非晶行为的重要参考 [127].

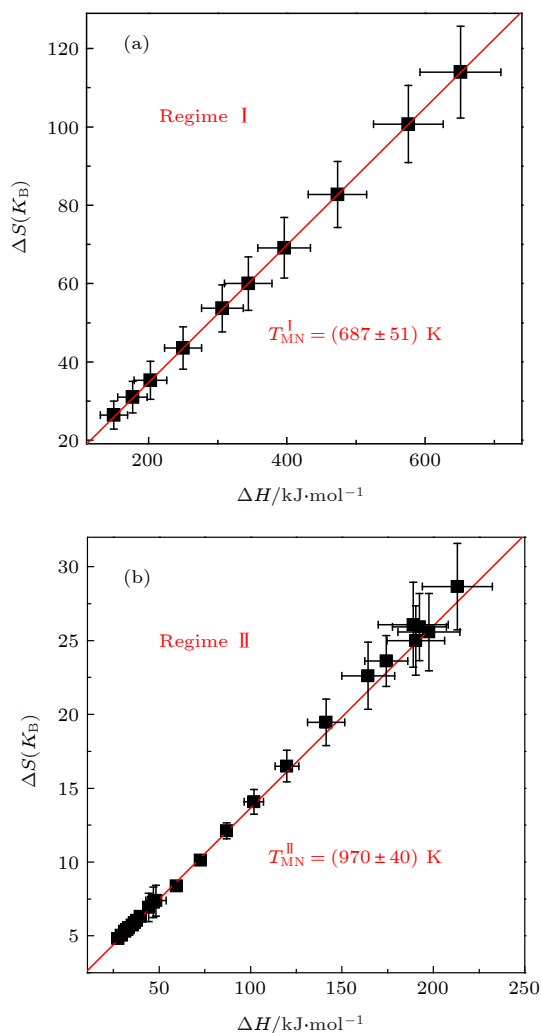


图 8 中间化合物  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  在 (a) 玻璃态 (I) 和过 (b) 冷液态 (II) 弛豫激活动力学中的焓-熵补偿效应 [122]

Fig. 8. Enthalpy-entropy compensation behaviors for the activation behaviors of the relaxation dynamics in the glassy (I) (a) and supercooled liquid (II) (b) states of intermetallic  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  [122].

Adam 和 Gibbs<sup>[32]</sup> 构建了构型熵与熔体粘度间的定量关联, Greet 和 Magill<sup>[128]</sup> 也尝试使用熔化熵为主要参量解释熔体的粘度温度关系. 就非晶形成而言, 动力学上曾定义了 Deborah 数<sup>[129]</sup>, 提出形成非晶基本条件是要满足,

$$D = \tau_{\text{relax}}/\tau_{\text{obs}} \sim 1, \quad (10)$$

其中,  $\tau_{\text{relax}}$  和  $\tau_{\text{obs}}$  分别是熔体结构弛豫时间和观察时间. 基于 Maxwell 关系式:  $\eta = \tau G_{\infty}$  ( $G_{\infty}$  为液态高频剪切模量), 即非晶形成要求熔体要有高的黏度<sup>[18,130]</sup>, 而构型熵正是决定这些动力学参量的关键因素. 另外, 材料熔体在动力学上有强弱之分, Angell<sup>[2,16]</sup> 提出一个重要的参量来表达, 即动力学强弱性 (也称熔体脆性, fragility, 反映黏度或者弛豫时间在深过冷区间对温度变化敏感性的物理量. Wang 和 Richert<sup>[85]</sup> 对该参量的热力学起源进行了深入分析, 发现其本质上源于熔体中构型熵与振动熵的竞争, 当构型熵数值上占据优势, 则熔体表现出动力学强的特征.

2) 材料结构与熵密切相关. 对于多组元合金体系的非晶形成, Inoue<sup>[62]</sup> 和 Senkov 和 Miracle<sup>[131]</sup> 均提出结构上的一个关键考虑是组分原子的尺寸差. 理论上, 原子尺寸的差异性可以通过定义错配熵得以定量描述<sup>[80,132]</sup>. 模拟计算方面, 液态结构信息常通过定义构型熵来表达. 基本做法是借鉴信息熵概念,

$$S = -\sum_i P_i \ln P_i, \quad (11)$$

其中  $P_i$  为事件  $i$  发生概率. 对液态原子排列方式进行构型多样性表征, 如短程序构型熵 (voronoi 熵) 和短程序对称性熵<sup>[133,134]</sup>, 这两类熵也称为局域熵. 与之类似, 也有研究基于对分布函数定义对分布熵, 进而探讨液态结构有序特征<sup>[135,136]</sup>. 同样, 在胶体玻璃体系中, 也使用两体过剩熵描述无序体系的结构<sup>[132]</sup>. 不仅如此, 也有大量实例直接反映材料熵与结构的相关性, 如面心立方结构纯金属的熔化熵普遍高于体心结构的熔化熵, 差值在 2—3 J/mol·K<sup>[137,138]</sup>. 此外, Jackson<sup>[139]</sup> 曾提出了熔化熵与熔体中晶体生长界面形貌的关系, 认为熔化熵较小的物质 (如  $\text{GeO}_2$  和  $\text{SiO}_2$ ,  $\Delta S_{\text{m}} < 2R$ ), 其晶体生长呈非平面形貌, 且生长速率慢, 各项异性不明显; 相比之下, 熔化熵大的物质, 例如大多数氧化物 (一般  $\Delta S_{\text{m}} > 4R$ ), 晶体生长呈现平面生长形貌, 生长速度快. Li 等<sup>[140]</sup> 对 Zr-Cu 合金体系在较

宽组成范围进行了研究, 发现非晶形成能力与晶化体积相对变化量相关, 而根据 Maxwell 关系式,  $(\partial S/\partial V)_T = \alpha_T K_T$ , 等温条件下体积的变化直接与熵变相关<sup>[141,142]</sup>.

3) 材料中多个熵参量可以基于实验上晶态和液态的比热和相变热的测定来确定, 数值上具有可靠性和准确性.

4) 也需要注意的是, 到目前围绕熵的非晶形成判据还难以做到与传统上的各种经典非晶形成判据之间建立一一对应的关联, 例如基于材料电子特征所而提出的非晶形成判据<sup>[143,144]</sup>. 然而, 熵参量与非晶形成两个关键参量即粘度和结构之间的密切关联足以表明其可作为非晶形成代表性的热力学量. 而相比之下, 焓参量与非晶形成动力学以及结构等关键因素之间的关联性, 很少有直接明确的研究结果<sup>[145]</sup>.

## 5 熔化熵、熔化焓与非晶形成

既然围绕熵来理解材料的非晶形成并指导非晶成分设计更具广泛性, 接下来需要找到一个特征熵参量, 基于该参量理解并指导非晶形成. 前面已经提到, 材料的熔化熵与非晶形成关联紧密, 在非晶形成定量判据的研究中熔化熵已经体现出了关键性和重要性<sup>[146]</sup>, 且可基于实验测量的熔化热计算得到. 我们从相图理论和相变理论出发, 针对不同类型的材料体系 (包括金属、分子、无机、离子等) 开展了一系列非晶形成热力学研究, 证实材料熔化熵  $\Delta S_{\text{m}}$  的确是一个与非晶形成密切相关的特征参量, 且低的熔化熵普遍有利于非晶形成. 下面逐一详细说明.

### 5.1 熔化熵与非晶形成

#### 1) 相图中组元熔化熵与液相线斜率、深共晶的关联

对于最简单混合模式, 即理想混合并且固溶度可忽略的情况, 相图中液相线可表示为, 即  $T_1 = T_{\text{mA}} (\Delta S_{\text{mA}}) / (\Delta S_{\text{mA}} - R \ln x_A)$ , 进一步微分处理可得液相线斜率,

$$-\frac{dT/T_{\text{m}}}{dx} = \frac{RT/T_{\text{m}}}{x_A (\Delta S_{\text{m}} - R \ln x_A)}. \quad (12)$$

对于组元 A, 斜率为负值. 组元 A 熔化熵越小, 其负数绝对值越大, 液相线越陡<sup>[147]</sup>, 如图 10

所示. 即使对于非理想混合情况 ( $\Delta H_{\text{mix}} \neq 0$ ), 同样也容易鉴别出熔化熵是决定液相线斜率的主要参量. 可以预计, 如果能够避免中间化合物出现, 低熔化熵所决定的高斜率液相线必然导致低的共晶温度, 即实现深共晶. 这正是传统上基于相图进行非晶成分设计所期望的.

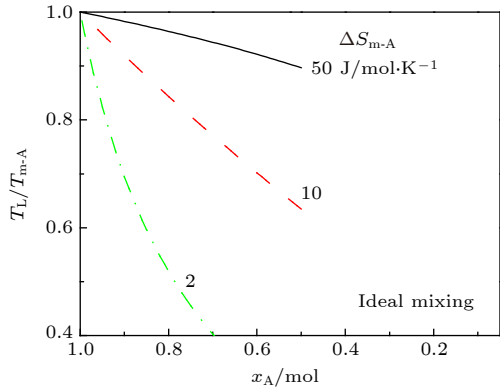


图 10 简单二元相图 (理想混合且固溶度为零) 中液相线与熔化熵关系

Fig. 10. Dependence of the liquidus on entropy of fusion in hypothetical binary phase diagrams featured by the ideal mixing and negligible solid solubility.

## 2) 相图中组元熔化熵与固相线斜率、非晶形成的关联

我们对 SnTe 与  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  四组二元碲基窄带隙合金的非晶化特征进行了研究<sup>[148]</sup>. 通过熔体甩带法获得快冷样品. 研究发现非晶形成能力与两组元之间的固溶度有关, 结果如图 11 所示. 具体来讲, 随着 SnTe 与第二相之间的固溶度越来越低, 合金体系的非晶形成能力逐步提升, X 射线衍射图中表现为原来的尖锐衍射峰随着固溶度的降低而逐渐变弱, 直至最后消失. 对于完全没有固溶度的 SnTe- $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  体系, 通过熔体淬火成功制备出了 60%SnTe-40% $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  非晶带材, 实现窄带隙碲基合金的非晶化. 分析表明, 相图中固溶度可以由固相线的斜率来表达, 斜率越高, 对应的固溶度越小, 为此对固相线进行了热力学分析, 得到固相线表达式,

$$\frac{\Delta S_{\text{m,A}} \Delta T}{RT} + \frac{\Omega_{\text{AB}}^{\text{L}}}{RT} x_{\text{B}}^{\text{L}2} - \frac{\Omega_{\text{AB}}^{\alpha}}{RT} x_{\text{B}}^{\alpha 2} + \ln \left( \frac{1 - x_{\text{B}}^{\text{L}}}{1 - x_{\text{B}}^{\alpha}} \right) = 0, \quad (13)$$

其中  $\Omega_{\text{AB}}^{\text{L}}$  和  $\Omega_{\text{AB}}^{\alpha}$  分别为液相和固相中组元间的相互

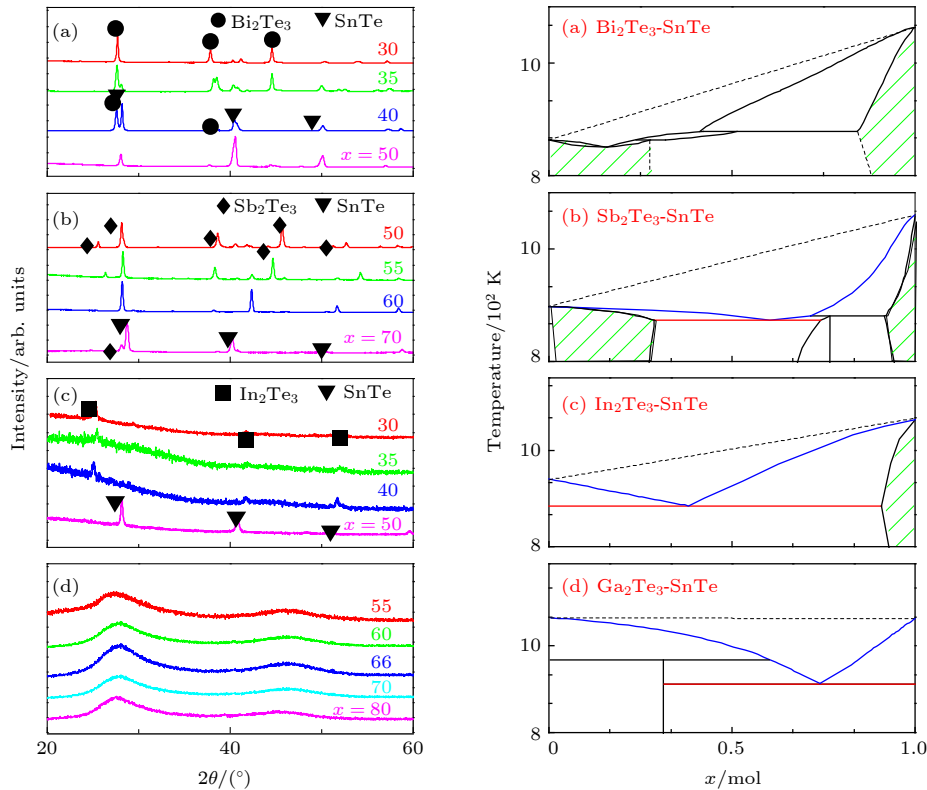


图 11 四个二元碲基窄带隙合金的非晶形成能力图和相图. 左图为 SnTe 分别与  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (a),  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (b),  $\text{In}_2\text{Te}_3$  (c) 和  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  (d) 构成的二元体系不同组分熔体淬火样品的 XRD 图, 右图为相对应的二元相图, 显示固溶度的变化趋势<sup>[148]</sup>

Fig. 11. Phase diagrams and glass forming ability in four binary Tellurium-based alloys. Left panel shows the XRD patterns of the samples obtained by water-quenching in the SnTe alloys with  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (a),  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (b),  $\text{In}_2\text{Te}_3$  (c) and  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  (d). Binary phase diagrams are presented in the right panel showing the variation of solid solubility<sup>[148]</sup>.

作用. 参量的对比分析发现, 组元熔化熵同样是决定固相线斜率的主要参量<sup>[149]</sup>.

### 3) 材料熔化熵与熔体黏度关联

我们最近针对小分子药物体系的非晶形成问题开展了研究<sup>[150]</sup>. 13 个药物分子按照非晶形成能力强弱分为强、中与弱三类. 通过对弛豫动力学和热力学的分析, 观察到药物分子非晶形成能力与其熔点黏度密切相关, 这与金属合金非晶形成的研究结果是一致的<sup>[18]</sup>. 更进一步研究发现一个有意思的规律: 当对熔化熵进行归一化处理消除不同分子之间由于结构上的差异 (如原子数差异) 而产生的影响, 得到的归一化熔化熵与熔点黏度之间表现出明显的关联性, 如图 12 所示. 图 12 中不仅包含了小分子, 也有金属合金等其他非晶形成材料. 归一化参量 Beads 定义为一个分子内的自由度, 通常指分子内能做独立运动的原子或者原子团数<sup>[151]</sup>, 显然对于金属合金, 该参量恒等于 1. Beads 参数与分子可激活状态数具有等同物理涵义<sup>[152,153]</sup>, 曾被用来作为玻璃转变热容差的归一化参量, 以实现不同材料之间该热力学参量的比较<sup>[154]</sup>.

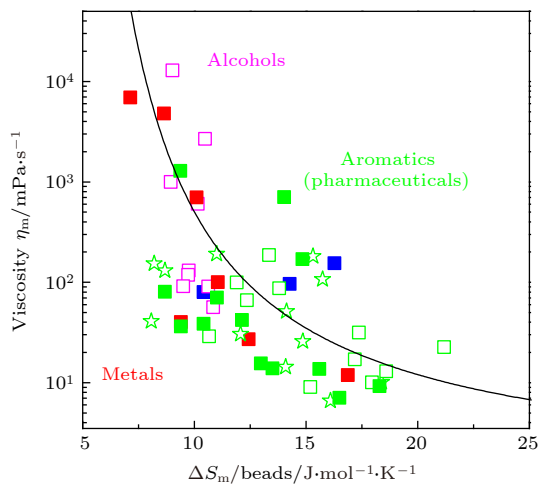


图 12 金属合金与小分子非晶形成体系归一化熔化熵与熔点黏度关系<sup>[150]</sup>, 实线表示数据趋势

Fig. 12. Dependence of the melting viscosity on entropy of fusion in metallic and molecular glass-formers. Solid line guides the eye<sup>[150]</sup>.

熔体黏度是非晶形成动力学上最核心的参量, 也是决定非晶形成的最直接参量, Mukherjee 等<sup>[18]</sup>在对比三个锆基合金的非晶形成热力学与动力学作用时, 认为熔体黏度在非晶形成上的作用要远大于热力学的作用. 而本研究中所揭示的材料熔化熵与熔体黏度之间的关系, 清楚地表明: 如果说熔体

动力学参量 (黏度或相关参量) 是决定非晶形成的最直接与最表观的因素, 那么热力学上的熔化熵则是背后控制熔体黏度的关键因素. 尽管早在半个世纪前, 材料熔化熵对熔体黏度的影响就已经受到关注<sup>[128,155]</sup>, 然而, 能够进一步明确材料热力学因素同样可以通过控制熔体的黏度来影响和决定非晶形成, 这显然发展了对非晶形成热力学的认识. 在过去, 材料非晶形成热力学与动力学参量间已经建立了多个关联, 例如发现结构弛豫 fragility 与热力学参量熔化焓和玻璃转变热容差的 Wang-Angell 关联等<sup>[156]</sup>, 显然图 12 所展示的结果是热力学和动力学二者关系的又一个有益补充.

分析发现, 熔体黏度温度关系可以简化为由  $T_{rg}(T_g/T_m)$  和 fragility  $\left(m \text{ 因子}, m = \frac{d \log \eta}{dT_g/T} \bigg|_{T=T_g}\right)$  共同确定<sup>[145]</sup>. 因此, 熔体黏度对非晶形成的影响也在一定程度上表现为  $T_{rg}$  和非晶形成的关联, 后者也的确一直作为非晶形成的经典判据, 如经典形核理论所展示. 图 13 给出了不同非晶形成体系的约化熔化熵与  $T_{rg}$  的关系. 在一个宽的数值范围内, 二者表现出显著的关联. 这也再次表明熔化熵对材料非晶形成的作用可通过对动力学关键参量的控制得以实现.

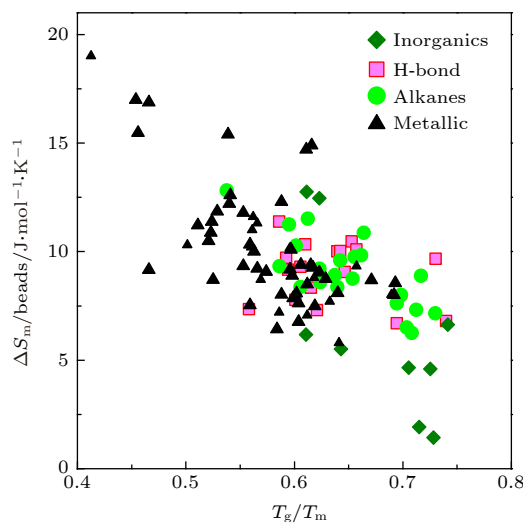


图 13 不同非晶形成体系的约化熔化熵与经典非晶形成参量  $T_g/T_m$  关系

Fig. 13. Dependence of the reduced glass transition  $T_g/T_m$  on entropy of fusion in various glass forming systems.

### 4) 熔化熵与熔体动力学强弱性之间的关联

本课题组最近重点研究了金属和分子体系的非晶动力学和熔化热力学之间的关联<sup>[157]</sup>. 通过将



熔化熵分解为过剩振动熵  $\Delta S_{\text{vib-ex}}$  和位形熵  $S_{\text{conf}}$ <sup>[16,158]</sup>,

$$\Delta S_{\text{m}} = \Delta S_{\text{vib-ex}} + S_{\text{conf}}, \quad (14)$$

振动熵可表示为<sup>[159]</sup>

$$\Delta S_{\text{vib-ex}} = \alpha_{\text{T}} K_{\text{T}} \Delta V_{\text{m}}, \quad (15)$$

其中  $\alpha_{\text{T}}$ ,  $K_{\text{T}}$  和  $\Delta V_{\text{m}}$  分别为体积热膨胀系数、等温体积弹性模量和熔化体积. 使用熔点下晶体的上述参量的数据, 我们发现过剩振动熵在熔化熵中所占的比重  $\Delta S_{\text{vib-ex}}/\Delta S_{\text{m}}$  与熔体强弱性  $m$  因子之间关系密切:  $\Delta S_{\text{vib-ex}}/\Delta S_{\text{m}}$  比值越大,  $m$  值越大. 更早的研究中, Martinez 和 Angell<sup>[160]</sup> 同样建立了过冷液区内非晶形成体系的过剩熵与粘度这两个物理量在  $T_{\text{g}}$  下的温度导数之间关联. 而其中的过剩熵在熔点温度下对应为熔化熵.

## 5.2 熔化熵与非晶形成

上面讨论了熔化熵与非晶形成的关系. 熔化熵与熔化焓  $\Delta H_{\text{m}}$  直接相关, 数值上通过实验测量后者来获得

$$\Delta H_{\text{m}} = \Delta S_{\text{m}} T_{\text{m}}. \quad (16)$$

于是, 有必要探讨熔化焓与非晶形成之间的相关性. 熔化焓包含熔化熵  $\Delta S_{\text{m}}$  与熔点  $T_{\text{m}}$  两个独立变量, 因此, 这里只需明确材料熔点  $T_{\text{m}}$  对非晶形成的影响. 当单独考察各类材料的熔点和非晶形成之间的关系时, 难以得到一个明确的关联. 在以往的研究中,  $T_{\text{m}}$  (或者共晶温度  $T_{\text{c}}$  与液相线温度  $T_{\text{l}}$ ) 均是与其他参量相结合形成非晶形成组合判据, 例如与  $T_{\text{g}}$ ,  $T_{\text{b}}$  或其他材料特征温度以及单键键能结合形成复合参量, 如  $T_{\text{g}}/T_{\text{m}}$  和  $T_{\text{b}}/T_{\text{m}}$  等判据<sup>[95,161]</sup>. 最近, 在针对氧化物玻璃的研究中, 把熔点黏度  $\eta_{\text{m}}$  和  $T_{\text{m}}$  (或者液相线  $T_{\text{l}}$ ) 相结合, 建立了非晶形成判据,  $\eta_{\text{m}}/T_{\text{m}}^2$ <sup>[52]</sup>, 并提出  $\eta_{\text{m}}/T_{\text{m}}^2$  越高越有利于非晶形成. 以上这些组合判据均意味着降低熔点对非晶形成有利. 然而, 物质的熔点自身和其非晶形成能力之间不显示任何关联. 一个简单例子是, 小分子 Fenofibrate 与 Phenylbutazone 的熔点 (352 与 379 K) 差别不大, 且熔点粘度都接近 40 mPa·s, 但前者非晶形成能力远高于后者<sup>[150]</sup>. 另外, 对于金属单质, 其熔点粘度基本为同一个数量级, 非晶形成能力也并没有表现出本质的差别<sup>[162]</sup>, 但熔点却可在 2 个数量级范围内大幅度变化. 即使对于多组元合金体系, 也同样难以发现液相线温度

和非晶形成能力间的直接关联<sup>[95]</sup>. 基于以上对比分析, 可以肯定, 作为熔化焓变量之一的熔化熵显然更适合独立表达与材料非晶形成的关联. 为此, 材料熔化熵可作为有效体现非晶形成的代表性热力学参量.

通过对各类材料的熔化熵进行对比分析<sup>[163]</sup>, 发现熔点低于一定范围时 (例如 ~1500 K),  $\Delta S_{\text{m}}$  数值在较宽范围内分布, 具有很大的分散性. 而对于高熔点材料, 如强共价键化合物与金属碳化物、硼化物和氮化物等超硬材料<sup>[164,165]</sup>, 其熔化熵则趋近一恒值,  $\sim 1.2nR$ , 其中  $n$  为原子数, 如图 14 所示.

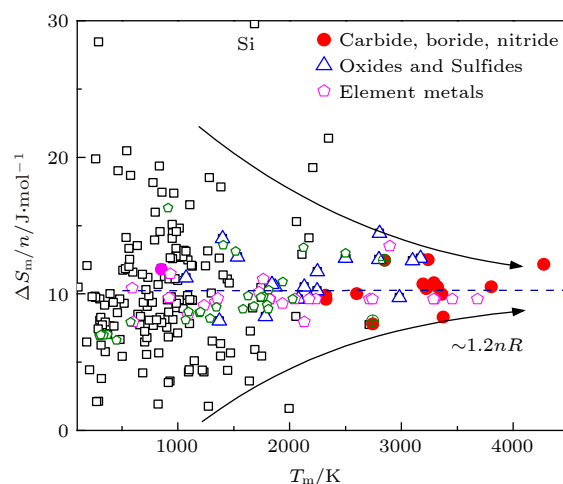


图 14 金属与无机材料的归一化熔化熵.  $n$  为一个分子中的原子数

Fig. 14. Normalized entropies of fusion in various metallic and inorganic materials. The parameter of  $n$  defines the atomic number of a molecule.

## 5.3 传统熔化熵和非晶形成关系的再思考

以往对于非晶形成存在一个共识, 即一旦熔体中的晶体形核与生长被抑制, 则熔体必然转向形成非晶. 为此, 晶体形核与生长理论一直是非晶形成主要指导和参考理论, 并由此得出材料高的熔化熵有利于非晶形成的论断, 且被广泛使用. 然而, 也必须看到, 不断有新的实验研究从多个角度证实材料低的熔化熵才真正有利于非晶形成, 这显然与传统的经典理论预测不符, 甚至相左. 对于经典形核理论, 有些体系凝固时由于成分不断偏析调整, 析出驱动力比较复杂, 导致与熔化熵之间的关系不明显, 但这并不能解释非晶形成能力高的体系普遍具有低熔化熵特征的实验结果. 就材料熔化熵与非晶形成之间的关系而言, 理论预测与实际发现之间出

现的矛盾促使我们重新思考非晶形成与晶体形核生长之间的关系. 也有学者曾指出: 尽管晶体形核被广泛研究, 但由于界面能无法直接测量, 检验经典形核理论缺乏关键的实验支撑<sup>[166,167]</sup>.

从熔体晶化的角度反推非晶形成, 这种作法有可能忽略了大量中间过程. 而该过程中涉及的中间态(亚稳态)正是熔体在深过冷区间动力学热激活的关键特征<sup>[45]</sup>. 熔体自身的本征动力学行为是弛豫, 贯穿于熔体整个温区以至非晶态中, 并在接近非晶转变的深过冷区内表现出众多特有行为<sup>[17,168]</sup>. 因此, 从弛豫角度认识和理解非晶的形成能够最直接体现熔体的固有属性. 相比之下, 晶化是熔体失稳的最终结果, 而是否决定晶化过程的物理量一定是控制非晶形成的关键参量也值得我们思考, 反之亦然. 未来研究中, 因此需要全面理解弛豫与晶化之间的关系, 这其中借助探讨熔体与非晶中的多级弛豫动力学, 来搭建非晶形成与晶化之间的桥梁<sup>[169-171]</sup>, 显然是一个重要课题.

## 6 基于熔化熵的非晶合金形成判据

既然已经证明, 材料熔化熵与非晶形成关联显著, 基于该参量如何评估材料的非晶形成? 构建熔化熵与非晶形成临界冷却速率  $R_c$  的关系显然最关键. 我们前期对多组元金属合金的非晶形成进行了系统分析, 发现  $R_c$  可以通过  $T_{rg}$ ,  $m$  和  $\Delta S_m$  三个参量定量描述<sup>[95]</sup>, 计算得到的  $R_c$  和基于实验数据的  $R_c$  值表现出很高的相关性. 之后, Johnson 课题组<sup>[51]</sup>又发现  $R_c$  可以通过  $T_{rg}$  和  $m$  组合定量表达. 由此推断, 熔化熵  $\Delta S_m$  的作用存在两种可能性, 一是熔化熵在决定材料非晶形成中并不重要, 二是  $\Delta S_m$  与两个动力学参量  $T_{rg}$  和  $m$  并不独立, 存在内在关联,  $\Delta S_m$  的作用可以通过后两个参量来表达. 既然前面已经从多个角度论证了熔化熵对非晶形成的重要作用, 因此得出结论: 熔化熵对非晶形成的作用可以通过  $T_{rg}$  和  $m$  表达.

进一步分析可知,  $T_{rg}$  和  $m$  是决定熔体的黏度-温度关系的关键参量<sup>[172]</sup>. 这一关系常由 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 公式描述,  $\log \eta = A + B/(T - C)$ , 其中  $A$ ,  $B$  和  $C$  均为常数<sup>[173]</sup>. 在高温极限下, 熔体粘度通常取值  $10^{-5}$  Pa·s, 即  $A = -5$ , 如 Angell<sup>[16]</sup> 创建的 Fragility 图所示. 如果材料的  $T_{rg}$  和  $m$  两个参量已知, 则可由 VFT 公式确定熔

体的黏度<sup>[95,150]</sup>. 为此,  $T_{rg}$  和  $m$  对非晶形成的影响可在一定程度上归结为黏度的影响, 这和以往非晶形成动力学上强调黏度的重要性是一致的<sup>[18]</sup>. 有研究表明, 黏度对非晶形成的影响可由熔点粘度  $\eta_m$  和非晶形成临界冷速  $R_c$  的关联定量表达, 并发现对于无机氧化物和金属合金,  $\eta_m$  与  $R_c$  呈线性关系<sup>[174,175]</sup>. 基于对金属合金和小分子非晶体系的实验分析, 我们在一个更宽的熔体黏度(或者非晶形成临界冷速)范围内得到了一个  $\eta_m$ - $R_c$  数学关系式<sup>[176]</sup>:

$$\log \eta_m = 4.94 - 0.896 \log R_c. \quad (17)$$

该关联与基于非晶合金形成体系而建立的线性关系<sup>[175]</sup>基本保持平行.

图 12 已经展示了金属合金和分子体系的熔化熵与其熔体的熔点黏度的关联<sup>[142]</sup>. 简单来看, 二者是典型的反比关系, 于是应用相关的数学关系对数据进行拟合处理, 建立经验关系式, 如图 12 中实线所示:

$$\log \eta_m = 18/(\Delta S_m - 3.2). \quad (18)$$

结合 (17) 和 (18) 式, 理论上得到材料熔化熵  $\Delta S_m$  与非晶形成临界冷却速率  $R_c$  之间的关系:

$$\log R_c = 5.51 - 20.1/(\Delta S_m - 3.2). \quad (19)$$

图 15 使用多组元金属合金熔化熵与非晶形成临界冷却速率的数据作图<sup>[95]</sup>. 可以看到, 二者在很

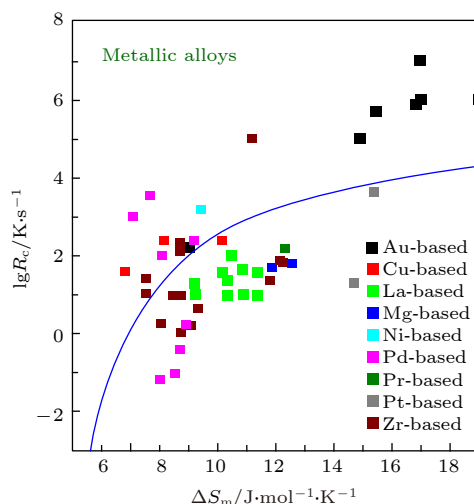


图 15 金属合金的熔化熵与非晶形成临界冷却速率的关系. 实验数据基于文献<sup>[95]</sup>, 曲线由 (19) 式计算确定

Fig. 15. Dependence of the critical cooling rate of glass formation on entropy of fusion in metallic alloys. The data are obtained from Ref. 95 and, the solid curve is calculated in terms of equation (19).

大程度上存在正关联, 其中数据的分散性在一定程度上源自临界冷却速率数值的不确定性, 因为实验上精确测定的  $R_c$  数值非常有限. 图 15 中实线是 (19) 式计算得到的关系曲线. 可以看到, 通过 (19) 式的理论计算结果与实验结果具有很好的相容性, 也进而证实了  $\Delta S_m$ - $R_c$  关系在理论上的可靠性.

需要指出, 我们建立的黏度和熔化熵的关系是建立在用 beads 数对金属和小分子体系的熔化熵进行归一化处理基础之上的<sup>[150]</sup>, 对于更多的非晶形成体系而言, 通过应用结构参数对熔化熵进行归一化处理以便实现不同材料之间的比较仍是一个难题. 因此, 针对不同材料体系, 基于熔化熵而建立的非晶形成普适理论和定量判据仍需深入研究. 可以肯定的是, 同一种材料体系中均可容易的观察到熔化熵与非晶形成之间的显著关联. 例如, 对于简单非晶体系  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$  和  $As_2Te_3$ <sup>[177,178]</sup>, 熔化熵与临界冷却速率展示很好的关联性, 如图 16 所示. 实线是参照 (19) 式进行的拟合.

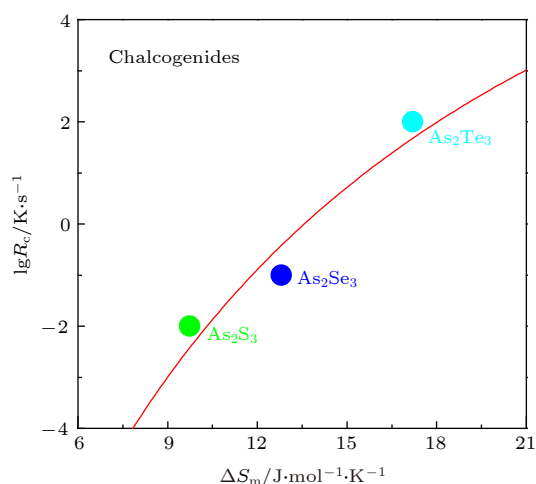


图 16 硫族化合物熔化熵与非晶形成临界冷却速率的关系. 实线是参考 (19) 式的拟合曲线

Fig. 16. Dependence of the critical cooling rate of glass formation on entropy of fusion in glass forming chalcogenides. The solid line is the fitting curve using equation (19).

上述结果表明, 基于材料的熔化熵能够定量评估其非晶形成能力. 毫无疑问, 这是认识材料非晶形成的一个热力学新思路. Zanutto 和 Cassar<sup>[179]</sup>最近从液态和晶态结构的角解释了  $B_2O_3$  和 Albite ( $NaAlSi_3O_8$ ) 两个物质极其优异的非晶形成能力. 我们对这两个物质的热力学进行了分析, 发现与其他氧化物相比, 两个物质具有明显更低的熔化熵 ( $\Delta S_m$ /beads 分别为 6.6 和 3.28  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ).

与传统上基于动力学和结构等信息来理解材料的非晶形成相比, 这进一步证实基于材料熔化熵的思路具有同样的可靠性和可行性.

## 7 结束语与展望

非晶材料在热力学上的典型特征是处于非平衡态, 而非平衡热力学研究的关键是熵, 且基于熵相关的基本原理可将热力学状态进行划分<sup>[180]</sup>, 如平衡态的最大熵原理; 近平衡态的最小熵增原理, 以及具有非线性特征的远离平衡态. 那么, 反过来, 能否基于熵来解决材料研究中的一个关键问题, 即非晶形成? 并指导非晶材料的成分设计? 本文从熵与焓关系入手对这一问题进行了探讨. 全面分析了与非晶形成相关的焓参量和熵参量之间的关联性与独立性. 二者之间强的关联性意味着用一个变量来表达非晶形成热力学具有可行性. 通过对比焓、熵与非晶形成的关系, 发现熵更适合作为非晶形成的代表性热力学参量. 进而, 从多个角度展示了熔化熵与非晶形成的密切关系, 证实了低熔化熵有利于材料的非晶形成. 本文也纠正了以往基于经典形核理论的高熔化熵有利于非晶形成的论断. 更关键的是, 发现熔化熵与熔体黏度以及混合体系中的混合焓之间存在内在关联, 这样, 与非晶形成相关的动力学黏度和焓参量均可通过熔化熵得到表达. 这进一步证实材料熔化熵作为非晶形成的代表性热力学参量的可靠性和可行性.

我们还注意到, 不同于动力学参量如熔体黏度或者弛豫时间, 热力学上的焓或者熵在数值上与分子结构相关, 反映在单位上有摩尔质量这一项. 这就导致不同材料、不同体系之间这些热力学参量在数值上的直接比较不能客观反映其非晶形成能力. 为此, 需要用一个结构参量对焓或者熵进行归一化处理. 使用反映分子转动或者取向自由度的 beads 数作为归一化参量, 其有效性已得到证实, 但其是否为表达分子结构的最佳参量, 相关研究还有待深入.

材料熔化熵与非晶形成关联的建立, 为开辟了一个从热力学角度理解材料非晶形成的新思路. 接下来的问题是, 如何利用该材料熔化熵预测非晶形成并指导非晶成分设计? 本课题组对此已进行了初步探索. 首先, 借助熔化熵数据, 在药物分子中预测了非晶形成能力强的体系并制备了非晶药物<sup>[150]</sup>.



其次,从具有低熔化熵的金属间化合物出发,成功制备了多组元金属非晶合金<sup>[181]</sup>和碲基窄带隙非晶合金<sup>[178]</sup>.这一做法突破了传统思路与认识,因为以往在寻找非晶形成体系中,通常有意避免金属间化合物的出现.而对于金属间化合物是否一定不利于非晶形成,我们认为,这取决于金属间化合物的熔化熵,具有低熔化熵的金属间化合物同样可能表现出高的非晶形成能力.令人鼓舞的是,近期李毅课题组<sup>[182]</sup>的研究也发现,Cu-Zr合金体系中某些金属间化合物的确能够形成非晶,并提出“金属间玻璃”概念.以上这些突破传统认识的“发现”并不是偶然,这意味着非晶形成需要新的物理解释.本课题组将为此持续开展深入系统的研究.

作者感谢新加坡科技研究局性能计算研究院王坤研究员在准化学模型部分的建议.

## 参考文献

- [1] Anderson P W 1995 *Science* **267** 1615
- [2] Angell C A, Ngai K L, McKenna G B, McMillan P F, Martin S 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3113
- [3] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
- [4] Turnbull D 1969 *Contemp. Phys.* **10** 473
- [5] Turnbull D, Cohen M H 1960 *Modern Aspects of the Vitreous State* (London: Butterworth)
- [6] Uhlmann D R 1977 *J. Non-Cryst. Solids* **25** 42
- [7] Schmentzer J 2005 *Nucleation Theory and Applications* (New York: Wiley-VCH)
- [8] Kalikmanov V I 2013 *Nucleation Theory* (Netherlands: Springer)
- [9] Klement W, Willens R H, Duwez P O L 1960 *Nature* **187** 869
- [10] Jiang Z, Hu X, Zhao X 1982 *J. Non-Cryst. Solids* **52** 235
- [11] Peker A, Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
- [12] Highmore R J, Greer A L 1989 *Nature* **339** 363
- [13] Ottou Abe M T, Viciosa M T, Correia N T, Affouard F 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 29528
- [14] Atawa B, Correia N T, Couvrat N, Affouard F, Coquerel G, Dargent E, Saiter A 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 702
- [15] Kauzmann W 1949 *Chem. Rev.* **43** 219
- [16] Angell C A 1995 *Science* **267** 1924
- [17] Ediger M D, Angell C A, Nagel S R 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 13200
- [18] Mukherjee S, Schroers J, Johnson W L, Rhim W K, 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 245501
- [19] Lu Z P, Ma D, Liu C T, Chang Y A 2007 *Intermetallics* **15** 253
- [20] Yang B, Du Y, Liu Y 2009 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **19** 78
- [21] Chattopadhyay C, Satish Idury K S N, Bhatt J, Mondal K, Murty B S 2016 *Mater. Sci. Technol.* **32** 380
- [22] Mondal K, Chatterjee U K, Murty B S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 671
- [23] Chen H S 1980 *Rep. Prog. Phys.* **43** 353
- [24] Kim D, Lee B J, Kim N J 2004 *Intermetallics* **12** 1103
- [25] Sun K H 1947 *J. Am. Ceram. Soc.* **30** 277
- [26] Rawson H 1956 *Proc. IV Intern. Congress on Glass* (Paris: Impremenic Chaix) p62
- [27] Xia L, Li W H, Fang S S, Wei B C, Dong Y D 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 026103
- [28] Takeuchi A, Inoue A 2005 *Mater. Trans.* **46** 2817
- [29] Takeuchi A, Inoue A 2000 *Mater. Trans., JIM* **41** 1372
- [30] Busch R, Liu W, Johnson W L 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 4134
- [31] Singh P K, Dubey K S 2010 *J. Therm. Anal. Calorim.* **100** 347
- [32] Adam G, Gibbs J H 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 139
- [33] Perepezko J H 2004 *Prog. Mater. Sci.* **49** 263
- [34] Fecht H J, Johnson W L 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **375** 2
- [35] Battezzati L 1994 *Mater. Sci. Eng. A* **178** 43
- [36] Battezzati L, Castellero A, Rizzi P 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 3318
- [37] Gallington L C, Bongiorno A 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 174707
- [38] Gutzow I, Schmelzer J W P, Petroff B 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 311
- [39] Ji X, Pan Y 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 2443
- [40] Fultz B 2010 *Prog. Mater. Sci.* **55** 247
- [41] van de Walle A, Ceder G 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 11
- [42] Manzoor A, Pandey S, Chakraborty D, Phillpot S R, Aidhy D S 2018 *NPJ Comput. Mater.* **4** 47
- [43] Ohsaka K, Trinh E H 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 3123
- [44] Goldstein M, 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 3728
- [45] Stillinger F H 1995 *Science* **267** 1935
- [46] Angell C A 2005 *Phil. Trans. R. Soc. A* **363** 415
- [47] Sastry S, Debenedetti P G, Stillinger F H 1998 *Nature* **393** 554
- [48] Bhatt J, Wu J, Xia J H, Wang Q, Dong C, Murty B S 2007 *Intermetallics* **15** 716
- [49] Ramakrishna Rao B, Gandhi A S, Vincent S, Bhatt J, Murty B S 2012 *Trans. Indian Inst. Met.* **65** 559
- [50] Zachariasen W H 1932 *J. Am. Chem. Soc.* **54** 3841
- [51] Johnson W L, Na J H, Demetriou M D 2016 *Nat. Commun.* **7** 1
- [52] Jiusti J, Zanolto E D, Cassar D R, Andreeta M R B 2020 *J. Am. Ceram. Soc.* **103** 921
- [53] Minaev V S 1978 *Amorphous Semiconductors-78* (Prague: AS ChSSR) p71
- [54] de Oliveira M F, Pereira F S, Bolfarini C, Kiminami C S, Botta W J 2009 *Intermetallics* **17** 183
- [55] Benson S W 1947 *J. Chem. Phys.* **15** 367
- [56] Myers R T 1979 *J. Phys. Chem.* **83** 294
- [57] Wessel M D, Jurs P C 1995 *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **35** 841
- [58] Wang L M, Richert R 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 3201
- [59] Turnbull D, Cohen M H 1958 *J. Chem. Phys.* **29** 1049
- [60] Zheng Z B 1979 *Acta Metall. Sin.* **15** 155 (in Chinese) [郑兆勃 1979 金属学报 **15** 155]
- [61] Hrubý A 1972 *J. Phys. B* **22** 1187
- [62] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [63] Song W X, Zhao S J 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 144504
- [64] Miedema A R, de Châtel P F, de Boer F R 1980 *Phys. B+C* **100** 1
- [65] Basu J, Murty B S, Ranganathan S 2008 *J. Alloys Compd.* **465** 163
- [66] Das N, Kulkarni U D, Pabi S K, Murty B S, Dey G K 2008



- Defect Diffus. Forum* **279** 147
- [67] Bhatt J, Dey G K, Murty B S 2008 *Metall. Mater. Trans. A* **39** 1543
- [68] Ray P K, Akinc M, Kramer M J 2008 *22 nd Annu. Conf. Foss. Energy Mater* (Pittsburgh) 2008 p474
- [69] Weeber A W 1987 *J. Phys. F: Met. Phys.* **17** 809
- [70] Pan Y, Zeng Y, Jing L, Zhang L, Pi J 2014 *Mater. Des.* **55** 773
- [71] Miracle D B 2006 *Acta Mater.* **54** 4317
- [72] Egami T, Waseda Y 1984 *J. Non-Cryst. Solids* **64** 113
- [73] Gargarella P, de Oliveira M F, Kiminami S, Pauly S, Kühn U, Bolfarini C, Botta W J, Eckert J 2011 *J. Alloys Compd.* **50** 9
- [74] Hu Y C, Schroers J, Shattuck M D, O'Hern C S 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 085602
- [75] Greer A L 1993 *Nature* **366** 30
- [76] Zhang W, Liaw P K, Zhang Y 2018 *Sci. China Mater.* **61** 2
- [77] Lei Z, Liu X, Wu Y, Wang H, Jiang S, Wang S, Hui X, Wu Y, Gault B, Kontis P, Raabe D, Gu L, Zhang Q, Chen H, Wang H, Liu J, An K, Zeng Q, Nieh T G, Lu Z 2018 *Nature* **563** 546
- [78] Zhao L R, Li Z J, Gao Y Q, Bo H, Liu Y D, Wang L M 2016 *Intermetallics* **71** 18
- [79] Gibbs J H, DiMarzio E A 1958 *J. Chem. Phys.* **28** 373
- [80] Mansoori G A, Carnahan N F, Starling K E, Leland Jr T W 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 1523
- [81] Takeuchi A, Amiya K, Wada T, Yubuta K, Zhang W, Makino A 2013 *Entropy* **15** 3810
- [82] Guo J, Bian X, Li X, Zhang C 2010 *Intermetallics* **18** 933
- [83] Li X, Song K, Wu Y, Ji H, Wang L 2013 *Mater. Lett.* **107** 17
- [84] Vincent S, Peshwe D R, Murty B S, Bhatt J 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 3495
- [85] Wang L M, Richert R 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 185701
- [86] Wang W H 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 487
- [87] Stillinger F H, Debenedetti P G 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 4052
- [88] Bendert J C, Gangopadhyay A K, Mauro N A, Kelton K F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 185901
- [89] Louzguine-Luzgin D V, Inoue A 2007 *J. Mater. Res.* **22** 1378
- [90] Uhlmann D R 1983 *J. Am. Ceram. Soc.* **66** 95
- [91] Jackson K A 2002 *Interface Sci.* **10** 159
- [92] Ediger M D, Harrowell P, Yu L 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 034709
- [93] Gutzow I, Schmelzer J 1995 *The Vitreous State* (Berlin-New York: Springer)
- [94] Busch R, Schroers J, Wang W H 2007 *MRS Bull.* **32** 620
- [95] Wang L M, Tian Y, Liu R, Wang W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 261913
- [96] Senkov O N, Miracle D B, Mullens H M 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 103502
- [97] Turnbull D 1981 *Metall. Trans. B* **12** 217
- [98] Li D, Herlach D M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1801
- [99] Wang Q, Wang L M, Ma M Z, Binder S, Volkmann T, Herlach D M, Wang J S, Xue Q G, Tian Y J, Liu R P 2011 *Phys. Rev. B* **83** 014202
- [100] Hoffmann H J 2005 *Phys. Chem. Glasses* **46** 570
- [101] Gao P, Tu W, Li P, Wang L M 2018 *J. Alloys Compd.* **736** 12
- [102] Pelton A D, Degterov S A, Eriksson G, Robelin C, Dessureault Y 2000 *Metall. Mater. Trans. B* **31** 651
- [103] Hillert M 2008 *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis* (London: Cambridge University Press)
- [104] Qian H 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 10015
- [105] Meyer W V, Neldel H 1937 *Z. Tech. Phys.* **18** 588
- [106] Constable F H 1925 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **108** 355
- [107] Exner O 1964 *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **29** 1094
- [108] Cornish-Bowden A 2002 *J. Biosci.* **27** 121
- [109] Barrie P J 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 327
- [110] Graziano G 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 4467
- [111] Lai G H, Zhou R X, Han X X, Zheng X M 2005 *Chem. Bull.* **12** 928 (in Chinese) [赖国华, 周仁贤, 韩晓祥, 郑小明 2005 化学通报 **12** 928]
- [112] Galwey A K 1977 *Adv. Catal.* **26** 247
- [113] Starikov E B, Nordén B 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 14431
- [114] Ryu S, Kang K, Cai W 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108** 5174
- [115] Sharp K 2001 *Protein Sci.* **10** 661
- [116] Eyring H 1935 *J. Chem. Phys.* **3** 107
- [117] Liu L, Guo Q X 2001 *Chem. Rev.* **101** 673
- [118] Pan A, Biswas T, Rakshit A K, Moulik S P 2015 *J. Phys. Chem. B* **119** 15876
- [119] Shimakawa K, Abdel-Wahab F 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 652
- [120] Song H W, Guo S R, Lu D Z, Xu Y, Wang Y L, Lin D L, Hu Z Q 2000 *Scr. Mater.* **42** 917
- [121] Wang Y J, Ishii A, Ogata S 2013 *Acta Mater.* **61** 3866
- [122] Wang Y J, Zhang M, Liu L, Ogata S, Dai L H 2015 *Phys. Rev. B* **92** 174118
- [123] Lu J, Ravichandran G, Johnson W L 2003 *Acta Mater.* **51** 3429
- [124] Wang L M, Tian Y J, Liu R P, Richert R 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 084503
- [125] Kubaschewski O, Evans A L, Alcock C B 1967 *Metallurgical thermochemistry* (New York: Pergamon Press) p427
- [126] Swalin R A, Arents J 1962 *J. Electrochem. Soc.* **109** 308C
- [127] Angell C A 1997 *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **102** 171
- [128] Greet R J, Magill J H 1967 *J. Phys. Chem.* **71** 1746
- [129] Reiner M 1964 *Phys. Today* **17** 62
- [130] Blackburn F R, Wang C Y, Ediger M D 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 18249
- [131] Senkov O N, Miracle D B 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **317** 34
- [132] Yang X, Liu R, Yang M, Wang W H, Chen K 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 238003
- [133] Wei D, Yang J, Jiang M Q, Dai L H, Wang Y J, Dyre J C, Douglass I, Harrowell P 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 114502
- [134] Han D, Wei D, Yang J, Li H L, Jiang M Q, Wang Y J, Dai L H, Zaccane A 2020 *Phys. Rev. B* **101** 014113
- [135] Nettleton R E, Green M S 1958 *J. Chem. Phys.* **29** 1365
- [136] Mittal J, Errington J R, Truskett T M 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 076102
- [137] Tiwari G P, Juneja J M, Iijima Y 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 1535
- [138] Tiwari G P 1978 *Met. Sci. Heat Treat.* **12** 317
- [139] Jackson K A 1969 *Crystal Growth Kinetics and Morphology. In Kinetics of Reactions in Ionic Systems* (Boston: Springer) p229
- [140] Li Y, Guo Q, Kalb J A, Thompson C V 2008 *Science* **322** 1816
- [141] Tallon J L 1980 *Phys. Lett. A* **76** 139
- [142] Tallon J L 1989 *Nature* **342** 658
- [143] Chen W, Wang Y, Qiang J, Dong C 2003 *Acta Mater.* **51** 1899
- [144] Yuan C C, Yang F, Xi X K, Shi C L, Holland-Moritz D, Li

- M Z, Hu F, Shen B L, Wang X L, Meyer A, Wang W H 2020 *Mater. Today* **32** 26
- [145] Saini M K, Jin X, Wu T, Liu Y, Wang L M 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 124504
- [146] Lu K 1992 *Acta Metall. Sin.* **2** 8 (in Chinese) [卢柯 1992 金属学报 **2** 8]
- [147] Wang L, Li Z, Chen Z, Zhao Y, Liu R, Tian Y 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 12080
- [148] Zhang Y, Li P, Gao P, Tu W, Wang L M 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 2924
- [149] Kang H, Wang L M unpublished
- [150] Tu W, Li X, Chen Z, Liu Y D, Labardi M, Capaccioli S, Paluch M, Wang L M 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 174502
- [151] Wunderlich B 1960 *J. Phys. Chem.* **64** 1052
- [152] Moynihan C T, Angell C A 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **274** 131
- [153] Takeda K, Yamamuro O, Tsukushi I, Matsuo T, Suga H 1999 *J. Mol. Struct.* **479** 227
- [154] Mishra R K, Dubey K S 1997 *J. Therm. Anal.* **50** 843
- [155] Chang S S, Bestul A B 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 503
- [156] Wang L M, Angell C A, Richert R 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 074505
- [157] Li P, Gao P, Liu Y, Wang L M 2017 *J. Alloys Compd.* **696** 754
- [158] Ubbelohde A R 1978 *The Molten State of Matter: Melting and Crystal Structure* (Chichester: John Wiley & Sons)
- [159] Oriani R A 1951 *J. Chem. Phys.* **19** 93
- [160] Martinez L M, Angell C A 2001 *Nature* **410** 663
- [161] Lu Z P, Bei H, Liu C T 2007 *Intermetallics* **15** 618
- [162] Battezzati L, Greer A L 1989 *Acta Metall.* **37** 1791
- [163] Lide D R 2004 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Cleveland: CRC Press)
- [164] Gao F, He J, Wu E, Liu S, Yu D, Li D, Zhang S, Tian Y 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 015502
- [165] Carter C B, Norton M G 2013 *Ceramic Materials: Science and Engineering* (New York: Springer-Verlag)
- [166] Kelton K F 1991 *Solid State Phys.* **45** 75
- [167] Kelton K F, Greer A L 1988 *Phys. Rev. B* **38** 10089
- [168] Wang L M, Velikov V, Angell C A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10184
- [169] Ichitsubo T, Matsubara E, Yamamoto T, Chen H S, Nishiyama N, Saida J, Anazawa K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 245501
- [170] Ngai K L 2011 *Relaxation and Diffusion in Complex Systems* (New York: Springer)
- [171] Kolodziejczyk K, Paluch M, Grzybowska K, Grzybowski A, Wojnarowska Z, Hawelek L, Ziolo J D 2013 *Mol. Pharmacol.* **10** 2270
- [172] Mauro J C, Yue Y Z, Ellison A J, Gupta P K, Allan D C 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **106** 19780
- [173] Wu T, Jin X, Saini M K, Liu Y D, Ngai K L, Wang L M 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 134501
- [174] Sarjeant P T, Roy R 1968 *Mater. Res. Bull.* **3** 265
- [175] Mukherjee S, Schroers J, Zhou Z, Johnson W L, Rhim W K 2004 *Acta Mater.* **52** 3689
- [176] Li P F, Wang L M unpublished.
- [177] Bureau B, Boussard-Pledel C, Lucas P, Zhang X, Lucas J 2009 *Molecules* **14** 4337
- [178] Zhang Y, Gong H, Li P, Tian Y, Wang L M 2017 *Mater. Lett.* **194** 149
- [179] Zanutto E D, Cassar D R 2017 *Sci. Rep.* **7** 1
- [180] Zhai Y C, 2017 *Non-Equilibrium Thermodynamics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [翟玉春 2017 非平衡态热力学 (北京: 科学出版社)]
- [181] Li Z, Pan S, Zhang S, Feng S, Li M, Liu R, Tian Y, Wang L M 2019 *Intermetallics* **109** 97
- [182] Wang Y, Yao J, Li Y 2018 *J. Mater. Sci. Technol.* **34** 605

INVITED REVIEW

# On glass formation thermodynamics: Enthalpy vs. Entropy<sup>\*</sup>

Wang Li-Min<sup>†</sup>   Liu Ri-Ping<sup>‡</sup>   Tian Yong-Jun<sup>††</sup>

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

( Received 12 May 2020; revised manuscript received 16 June 2020 )

## Abstract

Glass formation thermodynamics usually concerns the liquid-crystal Gibbs free energy difference. But, in practice, its efficiency in predicting the occurrence of the glass transition of materials and guiding the composition design is quite quantitative. In particular, it remains to be clarified to understand the relationship between and the contributions to the two fundamental quantities of enthalpy and entropy involved herein. In this paper, we study the relation between the enthalpy and the entropy involved in glass formation of various materials, and find that they are strongly correlated with each other. Theoretical and experimental analyses indicate the intrinsic correlation of the entropy of fusion with other key parameters associated with glass formation like melting viscosity and enthalpy of mixing, which confirms the close relation between the entropy of fusion and glass formation. Close inspection finds that the low entropy of fusion benefits the glass formation. Owing to the fact that the two glass-formation key variables of viscosity and enthalpy can be addressed by the entropy of fusion, we propose that the entropy of fusion be able to serve as a representative thermodynamic quantity to understand the glass formation in materials. The reliability in understanding the glass formation in terms of entropy of fusion is further verified. The studies provide a new reference for developing the glass formation thermodynamics.

**Keywords:** glass formation, phase transformation, thermodynamics

**PACS:** 64.70.P-, 82.60.Fa, 89.70.Cf, 61.43Er

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200707

<sup>\*</sup> Project supported by the Science Fund for Creative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51421091), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFA0703602), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51801174), and the High-level Talents Funded Projects of Hebei Province, China (Grant No. BJ2018021).

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

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [riping@ysu.edu.cn](mailto:riping@ysu.edu.cn)

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