Ноябрь 2026 г. *Том 196, № 11*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Использование энтропийных представлений для анализа структурной упорядоченности, склонности к релаксации, стеклообразующей способности металлических стёкол и их расплавов

Н.П. Кобелев, А.С. Макаров, В.А. Хоник

Представлен обзор нового подхода к анализу структурной упорядоченности, склонности к структурной релаксации и стеклообразующей способности (СОС) металлических стёкол (МС) и их расплавов на основе энтропийных представлений. Ключевой идеей этого подхода является определение избыточной энтропии ΔS стекла относительно материнского кристалла. Величина ΔS очень чувствительна к изменению структуры МС при термообработке в пределах некристаллического состояния. Показано, что чем выше ΔS, тем ниже энтропия смешения ΔS_{mix}. Введена безразмерная степень упорядоченности, эффективная для описания эволюции структуры МС и коррелирующая с СОС расплава. Рассмотрена связь ΔS с фрагильностью, проанализирована избыточная энтропия в расчёте на атом и энтропия "дефектов" структуры МС. Кратко обсуждается проблематика применения рассматриваемого подхода к стёклам других классов.

Ключевые слова: металлические стёкла, избыточная энтропия, параметр порядка, фрагильность, стеклообразующая способность, дефекты

PACS numbers: **61.43.–j,** 65.40.gd, 81.05.Kf DOI: https://doi.org/10.3367/UFNr.2026.10.040210

Содержание

1. **Введение (1140).**
2. **Краткая история развития энтропийных представлений (1141).**
3. **Эволюция избыточной энтропии стекла (1142).**
4. **Энтропийный анализ структурной упорядоченности металлических стёкол при термообработке (1142).**
5. **Избыточная энтропия и энтропия смешения. Склонность к релаксации (1144).**
6. **Избыточная энтропия и стеклообразующая способность переохлаждённых расплавов (1146).**
7. **Фрагильность и её связь с энтропией (1147).**
8. **Энтропия дефектной подсистемы (1148).**
9. **Энтропийный подход для стёкол других классов. Ограничения и перспективы (1150).**
10. **Заключение (1151).**

Список литературы (1151).

Н.П. Кобелев [1, a], **А.С. Макаров** [2, b], **В.А. Хоник** [2, c]
[1] Институт физики твёрдого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, ул. Академика Осипьяна 2, 142432 Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация
[2] Воронежский государственный педагогический университет, ул. Ленина 86, 394043 Воронеж, Российская Федерация
E-mail: [a] kobelev@issp.ac.ru, [b] a.s.makarov.vrn@gmail.com, [c] v.a.khonik@yandex.ru

Статья поступила 19 мая 2026 г., после доработки 30 сентября 2026 г.

1. Введение

Интенсивные исследования металлических стёкол (МС) были начаты в 1990-х годах и интерес к этим материалам не ослабевает и в настоящее время, что отражается в стабильно высоком числе публикаций и значительном росте их качества. Этот интерес обусловлен, с одной стороны, довольно широким кругом фундаментальных физических вопросов, остающихся в значительной степени нерешенными, а с другой стороны — расширяющимися областями практического использования МС. Убедительным свидетельством этому является недавний коллективный 190-страничный обзор в журнале *Materials Futures* нескольких десятков авторов, работающих в различных областях физики, материаловедения и технологии МС [1]. Авторы показывают, что актуальная проблематика исследований МС связана, в том числе, с изучением структуры, стеклования и атомной динамики, релаксационных явлений и их связи с физическими свойствами, высокоэнтропийным и ультрастабильным состояниями, высокопроизводительными технологиями получения и новыми областями применения МС. Даже этот краткий перечень изучаемых проблем говорит о значительных перспективах развития этой научно-технологической области знаний.

Основной интерес в исследованиях МС в последние годы сместился к так называемым объёмным и высокоэнтропийным стеклам, которые, в отличие от "обыч-

© Н.П. Кобелев, А.С. Макаров, В.А. Хоник 2026

ных" стёкол, требующих скоростей закалки порядка $10^5 - 10^6$ К $с^{-1}$, могут быть получены при весьма умеренных скоростях (вплоть до 100 К $с^{-1}$ и даже менее). Соответственно, если "обычные" МС приготовляются как правило в виде лент толщиной до 20 – 50 мкм, то объёмные стекла характеризуются толщиной отливок до нескольких миллиметров и даже единиц сантиметров. Кроме того, для этих стёкол характерно наличие весьма широкого интервала между температурами кристаллизации и стеклования, в котором материал оказывается в состоянии переохлаждённой жидкости. Основной особенностью высокоэнтропийных МС (приготовляемых как в ленточном, так и объёмном состояниях) является большая энтропия смешения, что подробно рассмотрено ниже. Указанные свойства объёмных и высокоэнтропийных МС не только открывают новые важные возможности для изучения и понимания особенностей природы некристаллического металлического состояния, но весьма интересны с точки зрения практических приложений.

В нашем недавнем обзоре [2] была подробно рассмотрена оригинальная концепция формирования МС и их дефектной подсистемы, которая ответственна за эволюцию свойств при термообработке. В этой работе были проанализированы многочисленные экспериментальные данные, указывающие на тесную связь упругих и тепловых явлений в МС, причём эта связь может быть описана в рамках межузельной теории. Было также установлено, что в рамках этого подхода удаётся адекватно определить избыточные термодинамические функции МС и, в том числе, одну из важнейших — энтропию.

Настоящая работа посвящена последовательному развитию энтропийных представлений для анализа структурного состояния МС, его эволюции при термообработке, влиянии на кинетику релаксации и другие физические явления. Представлен анализ недавних результатов, полученных как для МС различных химических составов (в основном, объёмных и высокоэнтропийных), так и для двух ковалентно-связанных теллуритных стёкол. При этом поведение теллуритных стёкол при термообработке, несмотря на кардинальное различие в химической связи, качественно аналогично поведению МС. Показано, что энтропийные представления позволяют получить новую важную информацию о целом ряде физических свойств стёкол и их расплавов и составляют, по существу, новый весьма эффективный метод исследования некристаллических материалов. В заключении сформулированы общие перспективы и ограничения применения энтропийного подхода для изучения стёкол как широкого класса материалов.

2. Краткая история развития энтропийных представлений

Понимание роли энтропии и её составляющих является фундаментальным вопросом физики переохлаждённых расплавов и стёкол. Концептуальное развитие этого вопроса началось в середине прошлого века [3, 4]. Гиббс и ДиМарцио в пионерской работе [4] сформулировали описание стеклования как явления, в котором стекло ниже температуры стеклования T_g заморожено в единственной конфигурации, тогда как для переохлаждённого расплава выше T_g доступны многие структурные состояния. Число таких конфигураций определяет конфигурационную энтропию, играющую центральную роль в этом подходе. Эта идея вызвала к жизни концепцию стеклования на основе представления о ландшафте потенциальной энергии некристаллической структуры, впервые предложенном Гольдштейном [5] и впоследствии использованном во многих работах [6, 7]. Число минимумов этого ландшафта определяет конфигурационную энтропию системы.

Работа Гиббса и ДиМарцио [4] послужила фундаментальной основой для теории Адама и Гиббса [8], устанавливающей связь между временем релаксации (и, соответственно, сдвиговой вязкостью) и конфигурационной энтропией. Снижение конфигурационной энтропии при охлаждении расплава вызывает рост времени релаксации по мере приближения к T_g и формирование стекла как замороженного расплава [9]. Этот подход весьма часто используется и в настоящее время [1, 10 – 13].

С другой стороны, Гольдштейн отметил, что энтропия жидкости может быть также связана с атомными колебаниями [14]. Общая причина этой связи может быть понята исходя из свойств простейшей энергетической модели атомных колебаний — квантового осциллятора с эквидистантными энергетическими уровнями, отстоящими на $\hbar\omega$. В этом случае снижение частоты колебаний ω при заданной тепловой активации $k_B T$ вызывает уменьшение расстояния между уровнями и соответствующий рост числа доступных квантовых состояний, что приводит к увеличению колебательной энтропии. Поэтому многие исследования после работы Гольдштейна [14] принимали во внимание как конфигурационную, так и колебательную составляющие энтропии [11, 12, 15 – 18].

Упомянутые работы в общем смысле были направлены на развитие представлений о процессе стеклования стеклообразующих систем различных классов. Применение энтропийных представлений применительно к металлическим стеклам было начато в середине 1990-х годов. Эти исследования были в значительной степени мотивированы изучением процессов зарождения и кинетики роста кристаллов в переохлаждённых металлических расплавах [19]. При этом вычислялись избыточные термодинамические функции (в том числе, энтропия) переохлаждённого расплава относительно материнского кристалла [20, 21]. Большой объём таких исследований был выполнен и в последние годы [22 – 25]. Полученные результаты использовались главным образом для оценки стеклообразующей способности и кинетики кристаллизации переохлаждённых металлических расплавов. Однако, свойства собственно твёрдого некристаллического состояния (т.е. стекла при температурах $T < T_g$) при этом выпадали из рассмотрения.

Пожалуй, единственным исключением были работы С.В. Немилова по оксидным системам, в которых на основе данных по теплоёмкости и энтропии плавления вычислялась избыточная энтропия стекла во всём температурном интервале его существования [26, 27]. Однако, применение этого метода для МС весьма затруднительно вследствие отсутствия точных данных о теплоёмкости стекла и материнского кристалла начиная от самых низких температур и вплоть до равновесной температуры ликвидус. Эта трудность, однако, была недавно в значительной степени обойдена путём использования специального метода реализации дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и расчёта на этой основе избыточной энтропии стекла относительно материнско-

го кристалла в интервале от комнатной температуры до температуры полной кристаллизации МС [28, 29]. Последующий анализ проблематики, обсуждаемой в настоящей работе, основан на результатах применения этого метода.

3. Эволюция избыточной энтропии стекла

Для анализа эволюции физических свойств МС при термообработке значение имеет не столько сама величина энтропии, сколько её увеличение по сравнению с кристаллическим состоянием, так называемая избыточная энтропия. Как упоминалось выше, в работах [28, 29] нами был предложен способ определения избыточной энтропии ΔS твёрдого стекла при нагревании до температуры стеклования T_g и выше, включая интервал переохлаждённой жидкости вплоть до температуры полной кристаллизации T_{cr}. Расчёт производится на основе калориметрических данных относительно материнского кристаллического состояния, полученного путём нагрева МС до T_{cr}. При этом осуществляется классическое суммирование слагаемых вида $\delta Q/T$ при специфическом выборе пределов интегрирования, т.е.

$$\Delta S(T) = \frac{1}{\dot{T}} \int_{T}^{T_{cr}} \frac{\Delta W(T)}{T}\, \mathrm{d}T, \qquad (1)$$

где $\dot{T}$ — скорость нагрева и ΔW — дифференциальный тепловой поток, равный разности $W_{gl} - W_{cr}$, где W_{gl} и W_{cr} — тепловые потоки от стекла и кристалла, соответственно. Величина ΔW определяется следующим образом: сначала в измерительную ячейку дифференциального сканирующего калориметра помещается исходный образец и при пустой эталонной ячейке производится нагрев до T_{cr}. Затем этот кристаллизованный образец переставляется в эталонную ячейку, а в измерительную ячейку помещается новый исходный образец примерно такой же массы. Тогда в процессе последующего нагрева прибор записывает величину $\Delta W(T)$. Из формулы (1) видно, что при достижении температуры T_{cr} интеграл обращается в ноль и, таким образом, рассчитываемая по этому соотношению величина ΔS отражает температурные изменения энтропии, причиной которых является исключительно некристаллическое состояние.

На рисунке 1 в качестве примера показаны рассчитанные с помощью формулы (1) типичные температурные зависимости избыточной энтропии ΔS в исходном состоянии и после релаксации МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ путём нагрева в состояние переохлаждённой жидкости (т.е. до температуры $T_g < T < T_x$, где T_x — температура начала кристаллизации). Видно, что ΔS исходного МС почти не меняется до ≈ 500 К, но довольно быстро снижается (т.е. структура становится более упорядоченной) в интервале $500\ \text{К} < T < T_g$, которому отвечает интенсивная экзотермическая структурная релаксация. Выше температуры стеклования T_g начинается быстрый рост избыточной энтропии (т.е. интенсивное структурное разупорядочение), отражающее эндотермическую реакцию при переходе в состояние переохлаждённой жидкости. Начало экзотермической кристаллизации приводит к быстрому падению избыточной энтропии, так что $\Delta S \to 0$ при $T \to T_{cr}$.

Предварительная релаксация образца вызывает полное исчезновение экзотермического упорядочения структуры ниже T_g. Выше этой температуры зависимости

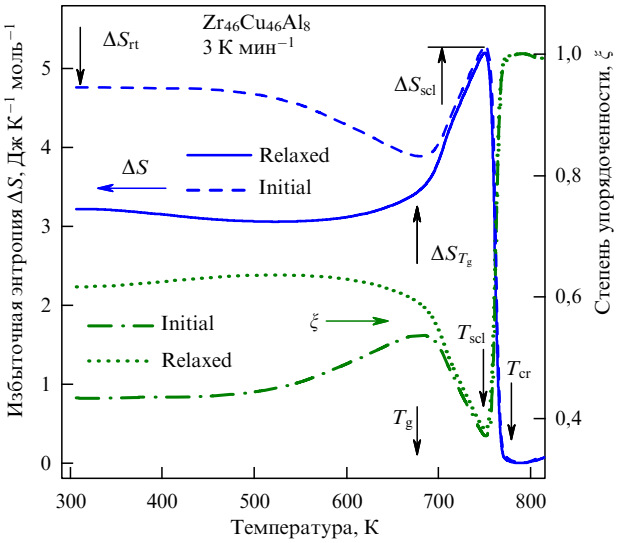


Рис. 1. Температурные зависимости избыточной энтропии ΔS МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ в исходном состоянии и после релаксации путём нагрева в состояние переохлаждённой жидкости. Отмечены калориметрическая температура стеклования T_g, а также характеристические значения избыточной энтропии при комнатной температуре (ΔS_{rt}), при температуре стеклования (ΔS_{T_g}) и в конце интервала переохлаждённой жидкости (ΔS_{scl}) (перед началом кристаллизации). Показаны также соответствующие температурные зависимости параметра структурного упорядочения ξ в указанных состояниях. Как видно, в результате кристаллизации при $T = T_{cr}$ избыточная энтропия $\Delta S \to 0$, а степень структурной упорядоченности $\xi \to 1$. По данным работы [30].

$\Delta S(T)$ почти полностью совпадают. Это говорит о том, что нагрев в состояние переохлаждённой жидкости полностью устраняет "память" тепловой предыстории.

Подчеркнём, что температурные зависимости избыточной энтропии ΔS весьма чувствительны к структурному упорядочению. Например, нагрев вышуказанного МС от 500 К до T_g вызывает снижение ΔS на 19 %, а предварительная релаксация приводит к почти вдвое большему уменьшению ΔS (на 32 %).

Эволюция избыточной энтропии при термообработке, весьма похожая на описанную выше, наблюдается для практически всех МС. В этой связи важно отметить, что оценка эволюции структурной упорядоченности посредством определения избыточной энтропии гораздо более чувствительна (при условии качественно выполненной калориметрии), чем прямые дифракционные измерения. Например, точная оценка структурных изменений МС даже после глубокой релаксации требует применения весьма продвинутых дифракционных исследований [31].

4. Энтропийный анализ структурной упорядоченности металлических стёкол при термообработке

Для оценки структурной упорядоченности стекла С.В. Немилов предложил использовать безразмерную "степень структурной неравновесности системы" [26, 27]. Он аргументировал утверждение о том, что степень структурной неравновесности стекла в общем смысле определяется отношением $\gamma = \Delta S_0/\Delta S_{melt}$, где ΔS_0 есть избыточная энтропия стекла при температуре $T \to 0$ К и ΔS_{melt} — энтропия плавления материнского кристалла.

Соответственно, степень структурного упорядочения может быть определена как $\xi = 1 - \gamma$. С использованием этого подхода он рассчитал степень упорядоченности ξ для ряда неорганических, молекулярных органических и полимерных стёкол [27, 32], а также определил связь этого термодинамического подхода со структурными особенностями оксидных стёкол [33, 34]. Какие-либо последующие применения этого подхода со времени последней работы Немилова по этой тематике [32] нам неизвестны.

С другой стороны, использование этой методологии для МС, как отмечено выше, весьма затруднительно в силу отсутствия необходимых входных данных. Поэтому описанный подход был нами модифицирован и приведён к виду, более пригодному для практического использования. С этой целью вместо энтропии ΔS_0, вычисляемой при $T \to 0$ К, была использована избыточная энтропия стекла по отношению к материнскому кристаллу ΔS, вычисляемая по формуле (1). Безразмерная степень упорядоченности принимает тогда вид [30]

$$\xi(T) = 1 - \frac{\Delta S(T)}{\Delta S_{\text{melt}}}, \qquad (2)$$

где ΔS_{melt} — рост энтропии при нагревании от температуры солидус T_{S} до температуры ликвидус T_{L}. Степень упорядоченности изменяется в интервале $0 < \xi < 1$ при варьировании структуры от полностью разупорядоченной (жидкоподобной), когда $\Delta S \to \Delta S_{\text{melt}}$ и $\xi \to 0$, до полностью упорядоченного (кристаллоподобного) состояния, характеризуемого $\Delta S \to 0$ и $\xi \to 1$.

Температурные изменения определенной таким образом степени упорядоченности можно проиллюстрировать данными рис. 1, на котором, наряду с температурными изменениями избыточной энтропии ΔS, показана температурная зависимость $\xi(T)$. Как видно, исходное состояние МС характеризуется значением $\xi \approx 0{,}4$, которое остаётся неизменными до температуры начала экзотермической структурной релаксации (≈ 500 К), после чего увеличивается до $\xi \approx 0{,}55$ при температуре стеклования T_{g} и в результате перехода в состояние переохлаждённой жидкости ($T > T_{\text{g}}$) быстро падает до $\xi \approx 0{,}37$. При этом избыточная энтропия стекла возрастает до относительно большой величины — 63 % от энтропии плавления. Кристаллизация в результате дальнейшего нагрева приводит к почти скачкообразному росту ξ до единицы. Такая зависимость $\xi(T)$ в целом характерна для МС. Важно подчеркнуть, что степень упорядоченности весьма чувствительна к изменениям структуры и удобна для их оценки.

Рисунок 2 показывает степень упорядоченности ξ_{rt} в зависимости от избыточной энтропии при комнатной температуре для 15 стёкол (13 МС и 2 теллуритных стекла) в исходном и релаксированном состояниях. Видно, что рост ΔS_{rt} вызывает в обоих случаях сильное снижение упорядоченности ξ_{rt}, что вполне ожидаемо. При этом производная $\mathrm{d}\xi_{\text{rt}}/\mathrm{d}\Delta S_{\text{rt}}$ для обоих состояний примерно одинакова. Интересно отметить, что энтропия ΔS_{rt} теллуритных стёкол *14* и *15* в несколько раз больше таковой для МС, но значения степени упорядоченности вполне сопоставимы. Интересно также подчеркнуть, что величины ΔS_{rt} для теллуритных стёкол в разы больше таковых для МС и значительно превышают универсальную газовую постоянную R (верхняя ось на рис. 2).

В целом, особенности графика на рис. 2 можно сформулировать следующим образом: а) некоторые МС (составы *11* и *12*) даже при комнатной температуре демонстрируют структурный порядок, сопоставимый с таковым для жидкости вблизи температуры солидус, поскольку их избыточная энтропия превышает R; б) структурная релаксация МС, осуществлявшаяся путём нагрева в состояние переохлаждённой жидкости, приводит в значительному росту степени упорядоченности, как и можно было ожидать; в) МС близких химических составов (например стёкла *1* и *2*) могут иметь существенно различающийся структурный порядок; г) наоборот, существенно различные по составу МС (составы *4* и *10*) могут иметь близкие значения ξ; д) энтропия ΔS_{rt} МС в исходном и релаксированном состояниях изменяется в большом диапазоне $0{,}2 \leqslant \Delta S_{\text{rt}}/R \leqslant 1{,}2$. Можно также отметить, что значения ΔS_{rt} достигают 50 – 70 % от энтропии плавления.

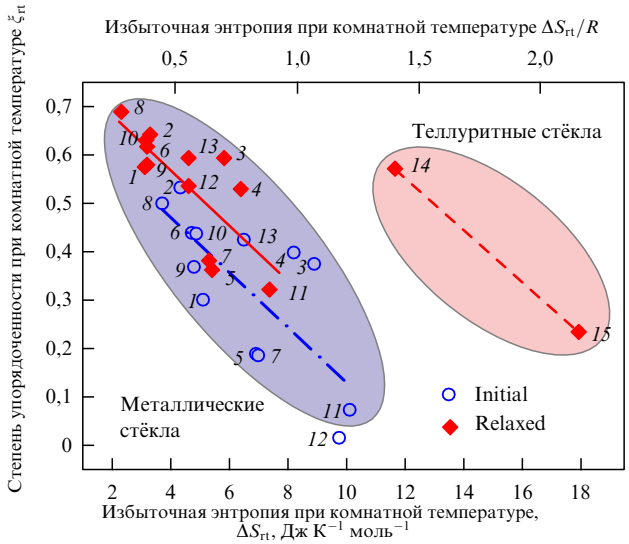


Рис. 2. Степень упорядоченности ξ_{rt} (рассчитанная по формуле (2)) для 15 МС (отмечены цифрами) на основе Pd, Zr, La и Pt в зависимости от избыточной энтропии ΔS_{rt} (определённой по соотношению (1)) для исходного и релаксированного состояний. Показаны также данные для двух теллуритных стёкол, $(TeO_2)_{45}(V_2O_5)_{55}$ и $(TeO_2)_{70}(CuO)_{30}$. Все расчёты выполнены для комнатной температуры (rt). По данным работы [30].

Интересно рассчитать степень упорядоченности для конца интервала переохлаждённой жидкости (т.е. для температуры T_{scl} (см. рис. 1). Соответствующие результаты показаны на рис. 3. Видно, во-первых, что значения ξ_{scl} для исходного и релаксированного состояний весьма близки, что указывает на независимость структурного порядка в состоянии переохлаждённой жидкости от тепловой предыстории стекла, в соответствии с другими данными (см. например [35]). При этом производная $\mathrm{d}\xi_{\text{scl}}/\mathrm{d}\Delta S_{\text{rt}}$, с учётом разброса, примерно одинакова для исходного и релаксированного состояний. Особо следует отметить, что данные по теллуритным стеклам вполне укладываются в общие закономерности.

Таким образом, можно констатировать, что избыточная энтропия и степень упорядоченности весьма чувствительны к структурному состоянию стекла и позволяют получить новую весьма значимую информацию. Важным является также тот факт, что степень упорядоченности позволяет сравнивать структурные состояния МС различных химических составов и, более того, позволяет сравнивать упорядочение стёкол различных классов, что затруднено или совсем невозможно при использовании других методов.



Рис. 3. То же, что и на рис. 2, но степень упорядоченности ξ_{scl} рассчитана для конца интервала переохлаждённой жидкости. По данным работы [30].

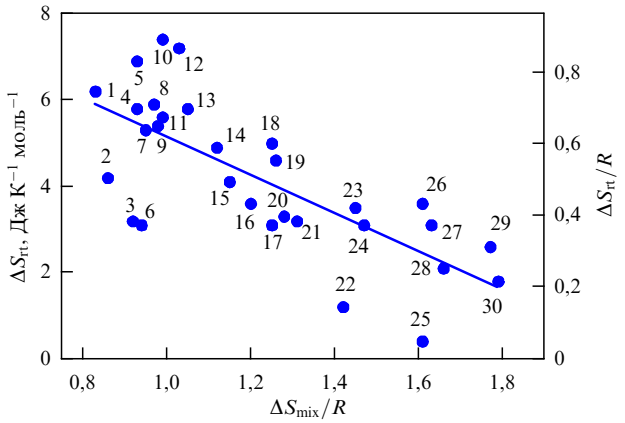


Рис. 4. Избыточная энтропия ΔS_{rt} при комнатной температуре для 30 МС в зависимости от их энтропии смешения ΔS_{mix}. Прямая линий даёт среднеквадратичную аппроксимацию. Видно, что ΔS_{rt} снижается с ростом ΔS_{mix}. По данным работы [51].

5. Избыточная энтропия и энтропия смешения. Склонность к релаксации

Избыточная энтропия ΔS непосредственно отражает структурный беспорядок в стекле и в силу этого понятно, что стекла с большей ΔS будут демонстрировать бóльшие изменения свойств в результате структурной релаксации. Под структурной релаксацией следует понимать, вообще говоря, как экзотермическую релаксацию ниже температуры стеклования T_g, так и эндотермическую релаксацию в состоянии переохлаждённой жидкости (т.е. в интервале температур $T_g < T < T_x$).

Между тем в литературе для энтропийной оценки как структурного состояния, так и релаксационной способности МС наиболее часто используется так называемая энтропия смешения, которая отражает изменение энтропии при изготовлении сплава и определяется как

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^{n} c_i \ln c_i , \qquad (3)$$

где c_i — молярная доля i-го элемента в сплаве и n — число элементов в сплаве [36, 37]. Металлические стекла, для которых $S_{mix} \geqslant 1{,}5\,R$ принято называть высокоэнтропийными (ВЭМС) [1] [38, 39]. В последние годы было показано, что ВЭМС проявляют относительно высокую стеклообразующую способность [40], повышенную термическую стабильность [41], пониженную атомную подвижность [42], замедленную динамику гомогенного течения [43], уменьшенную пространственную гетерогенность [44] и целый ряд физических свойств, привлекательных для практических применений [39, 45–49]. Иногда даже утверждается, что ВЭМС совмещают особенности объёмных металлических стёкол и высокоэнтропийных кристаллических сплавов [46].

В силу изложенного представляет интерес установить соответствие между избыточной энтропией относительно материнского кристалла, определяемой соотношением (1), и энтропией смешения, вычисляемой по формуле (3). Ответ на этот вопрос ясен из рис. 4, который показывает зависимость избыточной энтропии при комнатной температуре ΔS_{rt} от энтропии смешения ΔS_{mix} для 30 МС на основе Cu, Zr, La, Pd, Pt, а также для 5–7-компонентных стёкол сложных составов. Составы МС на рис. 4 охватывают почти весь диапазон возможных значений энтропии смешения, $0{,}83 \leqslant \Delta S_{mix}/R \leqslant 1{,}79$ [51]. Как видно, несмотря на существенный разброс данных, избыточная энтропия ΔS_{rt} значительно снижается с ростом ΔS_{mix}. Почти такие же зависимости имеют место при температуре стеклования T_g и в конце интервала переохлаждённой жидкости (т.е. при $T = T_{scl}$) [51] и, таким образом, обсуждаемая зависимость между ΔS и ΔS_{mix} носит общий характер: стекла с большей избыточной энтропией характеризуются меньшей энтропией смешения.

В целом, эта зависимость достаточно понятна. Большая энтропия смешения многокомпонентных МС предполагает, что переохлаждённый расплав сильно релаксирован (стабилизирован [38]) вследствие аккомодационных смещений атомов в многочисленные потенциальные ямы в структуре. Затем этот релаксированный расплав закаливается и получается твёрдое стекло, которое в определённой степени наследует релаксированное состояние расплава. Поэтому, чем больше энтропия смешения, тем в большей степени релаксировано стекло. Важно также подчеркнуть, что энтропия смешения не зависит от состояния стекла, не меняется при структурной релаксации и, более того, имеет одно и то же значение для аморфного и кристаллического состояний [2]. По существу, энтропия смешения может служить удобной метрикой для оценки химической сложности сплава, как отмечено в работе [52]. Соответственно, варьирование ΔS_{mix} позволяет изменять избыточную энтропию и влиять на физические свойства МС.

[1] Высокоэнтропийные сплавы содержат пять или более металлических компонентов с атомной долей каждого между 5 % и 35 %.

[2] В литературе для интерпретации физических свойств МС используется также энтропия несоответствия S_{mis} (mismatch entropy), отражающая вклад несоответствия размеров атомов в стабилизацию сплава и рассчитываемая с помощью формул Мансури (Mansoori) [50], $S_{mis} = S_{mis}(d, c, x)$, где d — диаметр атомов, c — доли элемента в сплаве, x — коэффициент упаковки атомной структуры. Полный набор уравнений, используемых для расчёта S_{mis}, весьма громоздок. Степень полезности этой величины пока не выяснена.

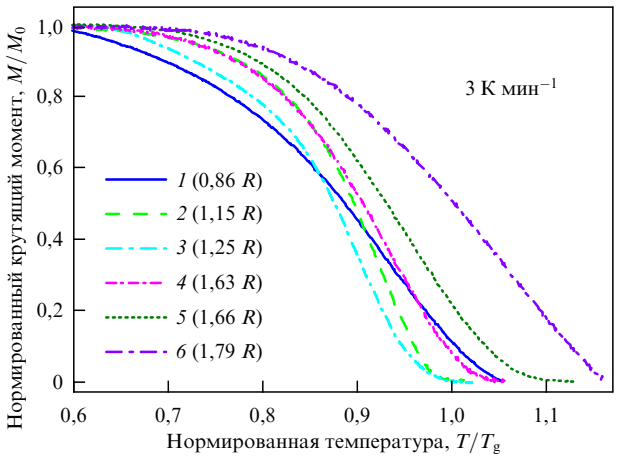


Рис. 5. Изменение нормированного крутящего момента M/M_0 в зависимости от нормированной температуры T/T_g при нагревании МС $Cu_{50}Zr_{45}Al_5$ (*1*), $Zr_{46}Cu_{36,8}Ag_{9,2}Al_8$ (*2*), $Pd_{43,2}Cu_{28}Ni_{8,8}P_{20}$ (*3*), $Zr_{35}Hf_{13}Al_{11}Ag_8Ni_8Cu_{25}$ (*4*), $Zr_{40}Hf_{10}Ti_4Y_1Al_{10}Cu_{25}Ni_7Co_2Fe_1$ (*5*) и ZrHfAlCoNiCu (эквиатомный состав) (*6*). В скобках указаны значения энтропии смешения ΔS_{mix}. Видно, что последнее МС с наибольшей ΔS_{mix} является наиболее релаксационно-стойким. По данным работы [53].

В качестве примера на рис. 5 показаны результаты измерений релаксации крутящего момента в процессе линейного нагрева для шести МС, энтропии смешения которых варьируются в широком диапазоне, $0{,}86 \leqslant \Delta S_{mix}/R \leqslant 1{,}79$. Как видно, построение результатов в нормированных координатах $M/M_0 = f(T/T_g)$ (M_0 — исходно приложенный крутящий момент) ясно показывает, что релаксация напряжений для МС с энтропией смешения $\Delta S_{mix}/R = 0{,}86$ начинается гораздо раньше релаксации в высокоэнтропийном стекле, для которого $\Delta S_{mix}/R = 1{,}79$.

С другой стороны, поскольку высокая ΔS_{mix}, как отмечено выше, соответствует низкой избыточной энтропии ΔS и поскольку основная релаксация имеет место вблизи температуры стеклования, можно ожидать, что степень релаксации напряжений будет расти с увеличением избыточной энтропии (степени структурного беспорядка) в состоянии переохлаждённой жидкости. Последнюю величину удобно выразить в безразмерных единицах, $\Delta_S = (\Delta S_{scl} - \Delta S_{T_g})/R$ (см. рис. 1 для пояснения величин ΔS_{T_g} и ΔS_{scl}), что позволяет сравнить результаты для различных МС.

Рисунок 6 показывает глубину релаксации $\Delta_M = 1 - M/M_0$, рассчитанную по данным рис. 5 для четырёх температур в диапазоне $0{,}80\,T_g \leqslant T \leqslant 0{,}95\,T_g$, в зависимости от указанного безразмерного энтропийного параметра Δ_S. Результат для всех 4-х температур вполне аналогичен: глубина релаксации Δ_M растёт с энтропийным параметром Δ_S, причём скорость роста увеличивается в несколько раз по мере приближения к T_g.

Ещё один пример влияния избыточной энтропии на кинетику релаксационных явлений в МС представлен на рис. 7, который показывает зависимость сдвиговой вязкости при температуре стеклования $\eta(T_g)$ от избыточной энтропии ΔS_{T_g} при этой же температуре. Как видно, $\eta(T_g)$ значительно снижается с ростом ΔS_{T_g}, что и можно было ожидать.

Таким образом, действительно, степень структурного беспорядка вблизи T_g и в состоянии переохлаждённой жидкости (интервал $T_g < T < T_x$) непосредственно влия-

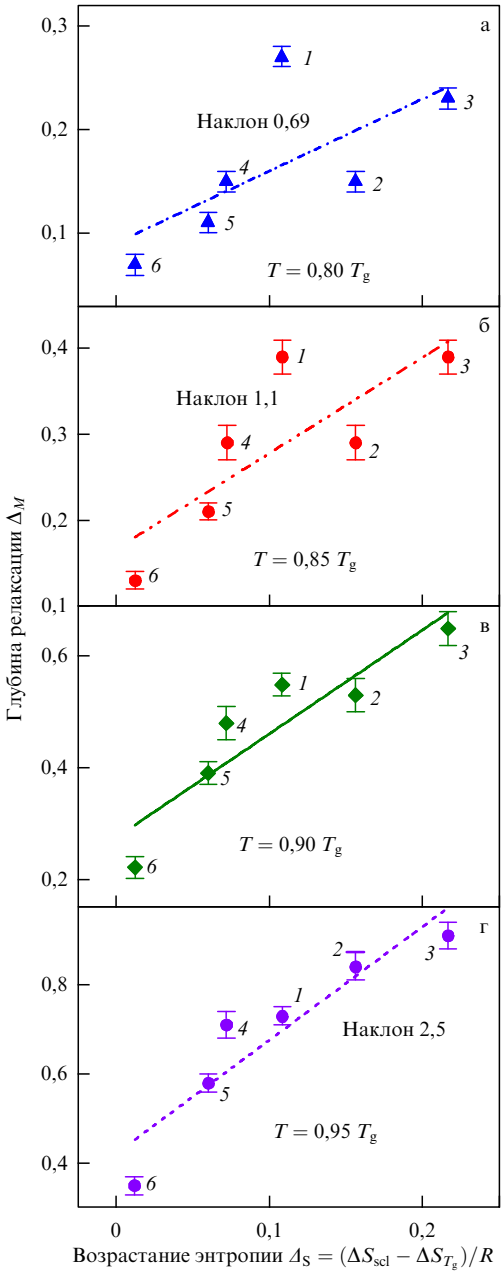


Рис. 6. Глубина релаксации крутящего момента $\Delta_M = 1 - M/M_0$ для тех же МС, что на рис. 5, в зависимости от степени роста избыточной энтропии при нагревании в состоянии переохлаждённой жидкости, оцениваемой безразмерным параметром $\Delta_S = (\Delta S_{scl} - \Delta S_{T_g})/R$ при температурах $0{,}80\,T_g$ (а), $0{,}85\,T_g$ (б), $0{,}90\,T_g$ (в) и $0{,}95\,T_g$ (г). Видно, что рост избыточной энтропии в состоянии переохлаждённой жидкости вызывает значительный рост релаксации напряжений, причём тем в большей степени, чем ближе температура к T_g. По данным работы [53].

ет на скорость релаксационных процессов. С другой стороны, можно вполне обоснованно предположить, что структурное состояние переохлаждённой жидкости при нагревании в значительной степени близко к состоянию переохлаждённого расплава выше и вблизи T_g при его закалке от температуры солидус.

Это предположение подтверждается следующим анализом. На рисунке 8 показаны температурные зависимости степени упорядоченности ξ для переохлаждённого расплава $Pt_{42,5}Cu_{27}Ni_{9,5}P_{21}$ (сплошная кривая) и стекла (кружки) того же состава. Степень упорядоченности

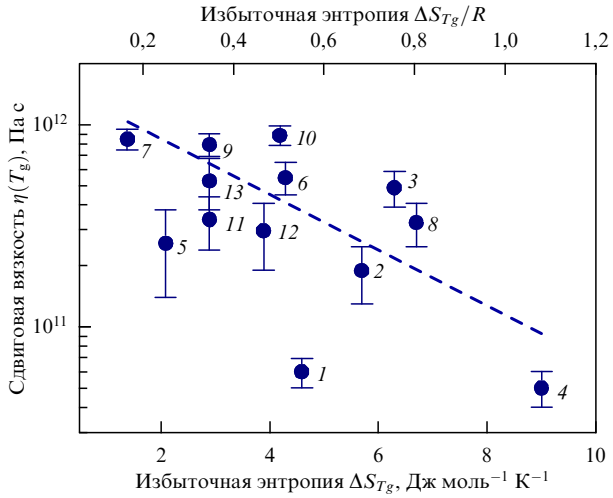


Рис. 7. Зависимость сдвиговой вязкости $\eta(T_g)$ при температуре стеклования T_g для десяти МС (отмечены цифрами) с энтропиями смешения $0{,}85 \leqslant \Delta S_{mix}/R \leqslant 1{,}8$ от избыточной энтропии ΔS_{T_g} при этой же температуре. По данным работы [54].

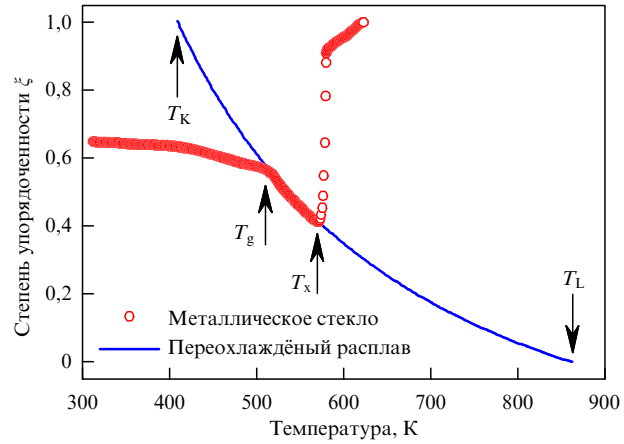


Рис. 8. Температурные зависимости степени упорядоченности ξ для переохлаждённого расплава (сплошная кривая) и стекла $Pt_{42,5}Cu_{27}Ni_{9,5}P_{21}$ (кружки). На графике отмечены характеристические температуры: Каузмана T_K, стеклования T_g, начала кристаллизации T_x и ликвидус T_L. По данным работы [55].

была определена по формуле (2) с использованием данных по избыточной энтропии расплава и стекла относительно материнского кристалла (данные для расплава взяты из работы [25]). При температуре ликвидус T_L степень упорядоченности равна нулю; последующее охлаждение приводит к росту степени упорядоченности. В области переохлаждённой жидкости (общей для расплава и МС в интервале $T_g < T < T_x$) значения степени упорядоченности для расплава и стекла совпадают, прямо указывая на схожесть структуры нагретого стекла и переохлаждённого расплава, как и предполагалось.

Интересно отметить следующее. Избыточная энтропия переохлаждённого расплава в работе [25] была получена на основе полиномиальных аппроксимаций температурных зависимостей изобарной теплоёмкости кристалла и расплава. Экстраполяция избыточной энтропии расплава в область низких температур ($T \ll T_g$) приводит к кажущемуся парадоксу: энтропия расплава становится ниже энтропии кристалла, что соответствует значению параметра структурной упорядоченности больше единицы. Это противоречие известно как парадокс Каузмана [3]. Температура Каузмана T_K представляет собой точку пересечения экстраполированных зависимостей энтропии расплава и кристалла (указана на рис. 8). Между тем, поведение структурной упорядоченности ξ для стекла (кружки на рис. 8) показывает, что при температуре стеклования T_g характер его температурной зависимости резко изменяется, так что при $T < T_g$ этот параметр зависит от температуры гораздо слабее. Это есть прямой результат конфигурационного замораживания, что предотвращает состояние расплава с энтропией ниже энтропии кристалла и парадокс Каузмана поэтому не реализуется. Именно такой вывод был сделан ранее в работе [56] на основе других соображений.

Таким образом, состояние переохлаждённой жидкости (интервал $T_g < T < T_x$), достигаемое при нагревании стекла, может определять стеклообразующую способность расплава. Соответственно, можно ожидать зависимость стеклообразующей способности расплава от энтропийных характеристик стекла при T_g и/или в диапазоне $T_g < T < T_x$, определяемых при его нагреве. Проведённые исследования подтвердили это предположение.

6. Избыточная энтропия и стеклообразующая способность переохлаждённых расплавов

На рисунке 9 показана зависимость критической скорости закалки расплава R_c (минимальная скорость закалки, необходимая для формирования стекла) от относительного роста энтропии в состоянии переохлаждённой жидкости $\sigma_{scl} = 1 - \Delta S_{T_g}/\Delta S_{scl}$, рассчитанной из калориметрических данных при нагревании 20 МС в объёмном (скорость закалки $\sim 10^2 - 10^3$ К с$^{-1}$) и ленточном (скорость закалки $\sim 10^5 - 10^6$ К с$^{-1}$) состояниях. Как видно, эта зависимость очень существенна: примерно 40-процентное увеличение избыточной энтропии в состоянии переохлаждённой жидкости относительно её значения при температуре стеклования (т.е. когда $\sigma_{scl} \approx 0{,}4$) вызывает снижение критической скорости закалки на три порядка, от 10^2 К с$^{-1}$ до 10^{-1} К с$^{-1}$. Отметим также, что похожая зависимость R_c имеет место, если в качестве независимой переменной выбрать степень упорядоченности ξ, определяемую соотношением (2) [30].

Другой пример влияния структурного беспорядка на стеклообразующую способность представлен на рис. 10, который показывает зависимость критической толщины H_{max} (т.е. максимальной толщины некристаллической отливки) в зависимости от того же самого энтропийного параметра $\sigma_{scl} = 1 - \Delta S_{T_g}/\Delta S_{scl}$. Рисунок вновь демонстрирует сильную зависимость стеклообразующей способности от структурного беспорядка в состоянии переохлаждённой жидкости: 35-процентное увеличение избыточной энтропии приводит к росту критической толщины от ≈ 2 мм до ≈ 80 мм.

Стеклообразующую способность переохлаждённых расплавов можно оценивать не только с помощью прямых характеристик R_c и H_{max} (рис. 9 и 10), но с помощью ряда косвенных параметров, включающих различные комбинации характеристических температур (T_g, T_{cr}, температуры солидус и ликвидус и др.). В этом случае также всегда прослеживается рост стеклообразующей способности с энтропийными характеристиками структурного беспорядка в состоянии переохлаждённой жидкости [30, 58].

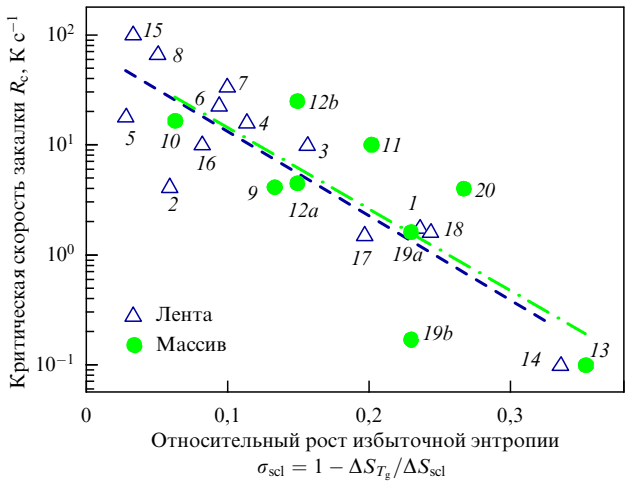


Рис. 9. Зависимость критической скорости закалки расплава R_c от относительного роста избыточной энтропии в состоянии переохлаждённой жидкости $\sigma_{scl} = 1 - \Delta S_{T_g}/\Delta S_{scl}$ для 20 МС на основе Zr, Ti и Pd в объёмной и ленточной формах. Объёмные образцы (толщина ≈ 2 мм) приготовлялись методом всасывания расплава в медную изложницу, ленточные образцы (толщина 25–35 мкм) были получены спиннингованием расплава. По данным работы [57].

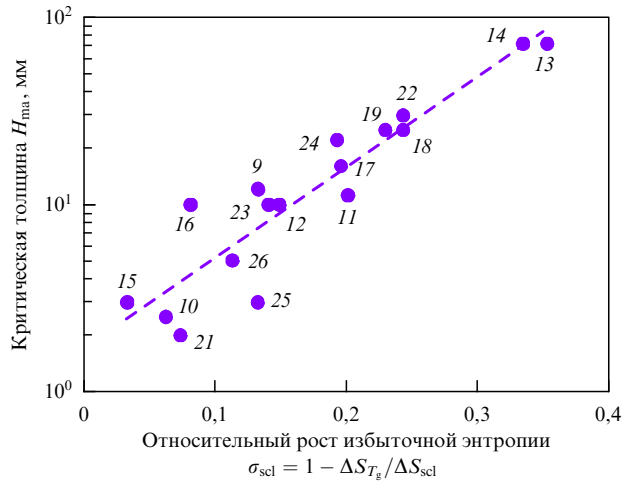


Рис. 10. Зависимость критической толщины H_{max} от относительного роста избыточной энтропии в состоянии переохлаждённой жидкости $\sigma_{scl} = 1 - \Delta S_{T_g}/\Delta S_{scl}$ для 17 МС на основе Zr, Ti и Pd. По данным работы [57].

Из изложенного следует вполне определённый вывод о том, что стеклообразующая способность переохлаждённых металлических расплавов значительно возрастает с увеличением структурного беспорядка в состоянии переохлаждённой жидкости, отражаемого энтропийными характеристиками.

7. Фрагильность и её связь с энтропией

Фрагильность (англ. fragility) является одной из важнейших характеристик переохлаждённых расплавов и стёкол [59–61]. Фрагильность определяется как скорость изменения логарифма сдвиговой вязкости η (или времени релаксации [3]) по отношению к нормированной обратной температуре, рассчитанная при температуре стеклования T_g, т.е. [4]

$$m \equiv \left.\frac{\mathrm{d}\log(\eta)}{\mathrm{d}(T_g/T)}\right|_{T=T_g}. \qquad (4)$$

Фрагильность, видимо, была впервые введена в рассмотрение Олдекопом в 1957 г. [62]. Впоследствии концепция фрагильности активно развивалась Энджелом [60, 63, 64]. Исходя из определения фрагильности (4), переохлаждённые жидкости делятся на два класса: а) "прочные" (strong) жидкости демонстрируют почти аррениусовское поведение, т.е. линейную зависимость $\ln\eta = f(1/T)$ (характерный пример — SiO_2) с низкими значениями $16 \leqslant m < 40$) и б) "хрупкие" (fragile) жидкости, показывающие сильное отклонение от закона Аррениуса, их вязкость растёт "сверхэкспоненциально" быстро при приближении к T_g (характерным примером являются органические полимеры с высокими значениями m (до 150–170) [5].

Весьма важно, что фрагильность коррелирует со многими свойствами и характеристиками стёкол, включая МС: скачком теплоёмкости при стекловании $\Delta C_p|_{T=T_g}$ (обычно растёт с m [28, 60]), крутизной потенциала межатомного взаимодействия [66], модулем сдвига [67], коэффициентом Пуассона [68], стеклообразующей способностью [69], бозонным пиком теплоёмкости и колебательными спектрами [70], пределом текучести, пластичностью и твёрдостью МС [71] и др. [28, 60]. Ясно, что простая скалярная величина m отражает довольно большой класс явлений.

Несмотря на широкое использование понятия фрагильности, его микроскопическое обоснование сложно и многофакторно. Исследования указывают на несколько ключевых физических механизмов. Во-первых, как впервые отметили Адам и Гиббс [8], "сверхаррениусовское" поведение стеклообразователей может быть интерпретировано как результат возрастающей степени кооперативности атомных перестроек (росту размеров "кооперативно перестраивающихся областей" [8]) при охлаждении по мере приближения к T_g. Эта гипотеза имеет некоторые экспериментальные подтверждения [73]. Для разрушения кооперативно перестраивающихся областей требуется дополнительная энергия, так что соответствующая энергия активации увеличивается. Фрагильное поведение переохлаждённых жидкостей является

[3] Поскольку, по соотношению Максвелла, вязкость и время релаксации связаны линейно.

[4] Точнее, это так называемая кинетическая фрагильность. В литературе используется также термодинамическая фрагильность, показывающая насколько быстро уменьшается энтропия жидкости при охлаждении к температуре стеклования. Чем быстрее уменьшается энтропия, тем более "хрупкой" (fragile) считается жидкость с точки зрения динамики её вязкости. Считается, что термодинамическая фрагильность коррелирует с кинетической фрагильностью [65].

[5] С.В. Немиловым было отмечено [59], что термин "fragility" имеет глубокие исторические корни, происходящие из технологического опыта производства стёкол в начале XX века. Этот термин первоначально соответствовал "длине" стекла. Под этом термином понималась величина температурного интервала между температурой обработки и технологически благоприятным температурным интервалом низкой вязкости расплава, который мог быть большим ("длинным") или малым ("коротким"). По более поздней классификации Энджела [60] "длинные" стекла являются "прочными" ("strong") и им соответствует низкая фрагильность m, тогда как "короткие" стекла являются "хрупкими" ("fragile") с большой величиной m.

важным элементом теорий стеклования [6, 72]. Более того, высказываются весомые аргументы о том, что фрагильность, являющаяся характеристикой переохлаждённых расплавов, оказывает влияние на равновесную температуру плавления [73, 74]. При этом известное правило плавления Линдемана (произведение коэффициента теплового расширения α_T на температуру плавления T_m приблизительно одинаково) более правильно заменить на соотношение $\alpha_T \times T_m/m \approx \text{const}$, где m — фрагильность [73]. Соотношение для стёкол, аналогичное правилу плавления Линдемана, необходимо также записывать с учётом фрагильности в виде $\alpha_T \times T_g/m \approx \text{const}$, где T_g — температура стеклования [75].

Рост степени кооперативности атомных перестроек по мере приближения к T_g приводит к снижению числа доступных структурных состояний и к соответствующему снижению конфигурационной энтропии S_c. Согласно теории Адама и Гиббса [8], это вызывает увеличение времени релаксации τ в соответствии с уравнением

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{A}{TS_c(T)}\right], \qquad (5)$$

где A — энергетический барьер для кооперативной атомной перестройки и τ_0 — высокотемпературный предел времени релаксации (порядка обратной дебаевской частоты). Применение формулы (5), однако, ограничено, поскольку количественно определить энтропию S_c весьма трудно. Теория Адама и Гиббса, кроме того, подвергается определённой критике [76]. Тем не менее, эта теория упоминается практически во всех обзорах по физике стёкол для качественной интерпретации структурного замораживания переохлаждённых расплавов [77] и считается одной из наиболее правдоподобных даже в настоящее время.

В качестве энтропии в соотношении (5) можно принять полную избыточную энтропию ΔS при температуре T_g. Для оценки энергетического барьера A в этой формуле можно выбрать величину, пропорциональную модулю сдвига G при T_g[6], т.е. $A = \Omega G(T_g) N_A$ [13], где N_A — число Авогадро. Тогда, используя (5) вместе с известной формулой Максвелла для вязкости $\eta = \tau G$ и определением (4), получаем связь фрагильности m с избыточной энтропией ΔS [13],

$$m_{\Delta S} \approx \frac{\Omega G|_{T=T_g} N_A \log e}{T_g \Delta S|_{T=T_g}}. \qquad (6)$$

Отсюда следует, что фрагильность $m_{\Delta S}$ убывает с ростом избыточной энтропии ΔS при T_g. Рассчитанная по этой формуле фрагильность для разных МС в целом приблизительно равна фрагильности m_η, определённой непосредственно по формуле (4) из данных по вязкости, а также близка к фрагильности m_G, рассчитанной по релаксации модуля сдвига (рис. 11) [28]. Обратная пропорциональность m и ΔS представляется вполне понятной. Рост фрагильности отражает увеличение степени кооперативности атомных перестроек, что вызывает снижение числа доступных структурных состояний и, соответственно, снижение избыточной энтропии.

[6] В физике стёкол это предположение является стандартным [77]. Впервые оно появилось в 1960-х годах в работах С.В. Немилова [78].

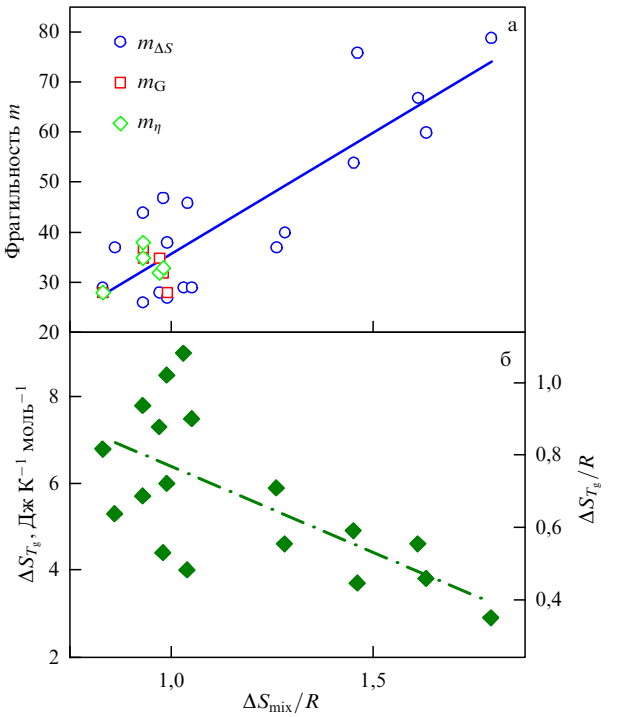


Рис. 11. Зависимости фрагильностей $m_{\Delta S}$, m_G и m_η (рассчитанных по формуле (6), по данным релаксации модуля сдвига и по результатам измерения вязкости, соответственно) (а) и избыточной энтропии ΔS при T_g от энтропии смешения ΔS_{mix}, выраженной в единицах R (б). По данным работы [13].

Представляет также интерес сопоставление фрагильности m с энтропией смешения ΔS_{mix}, рассчитываемой по формуле (3) и, как упоминалось выше, часто используемой для интерпретации свойств МС [1]. Соответствующие данные показаны на рис. 11. Как видно, фрагильность растёт с энтропией смешения ΔS_{mix}, но последняя снижается с ростом избыточной энтропии, как и отмечалось ранее (см. выше раздел 5).

Вышеизложенное наводит на мысль о том, что адекватную роль фрагильности в физике стёкол и кристаллов ещё только предстоит установить.

8. Энтропия дефектной подсистемы

Принято считать, что физические свойства МС в значительной степени определяются так называемыми "дефектами", под которыми понимаются локальные атомные области, ответственные за релаксацию структуры при воздействии температуры, механического напряжения и др. В литературе имеется значительное количество концепций и моделей дефектов МС, среди которых можно упомянуть свободный объём [79, 80], зоны сдвиговых превращений [81], единицы течения [82, 83], квази-точечные дефекты [84] и др. Мы не будем анализировать эти представления, остановимся на применении межузельной теории (МТ), которая представляется нам наиболее адекватной и описывающей значительный набор релаксационных явлений в МС. Подробное рассмотрение МТ было ранее нами дано в вышеупомянутой статье [2].

Для целей настоящей работы лишь коротко отметим, что в основе МТ лежит предположение о том, что плавление металлов связано с быстрой генерацией межузель-

ных атомов в гантельной конфигурации (упругих диполей), дестабилизирующих кристаллическую решётку. Эти дефекты остаются идентифицируемыми структурными единицами в жидком состоянии, а последующая закалка "замораживает" их в твёрдом стекле. Релаксационные явления при термообработке МС обусловлены изменением их концентрации. Приложенное сдвиговое напряжение вызывает неупругое движение двух десятков атомов вокруг ядра дефекта, что приводит к снижению нерелаксированного (мгновенного) макроскопического модуля сдвига, называемому диаэластическим эффектом. Соответственно, величина этого эффекта позволяет оценить концентрацию дефектов. Ключевая особенность дефектов состоит в наличии низкочастотных колебательных мод, частоты которых в разы меньше дебаевской частоты. Эти низкочастотные моды вызывают рост колебательной энтропии, связанной с дефектами. Высокая колебательная энтропия дефектов является ключевой особенностью МТ.

Необходимо также отметить принципиальное обстоятельство, что с энергетической точки зрения МТ трактует стекло как кристалл, содержащий дефекты. Это положение фундаментально встроено в МТ и имеет прямые экспериментальные подтверждения. Действительно, можно оценить упругую энергию дефектов межузельного типа (которые по-существу являются упругими диполями). Эти дефекты определяют диаэластический эффект (пониженный модуль сдвига стекла) и исчезают при кристаллизации, а их упругая энергия выделяется в виде тепла. Именно это и наблюдается в эксперименте: рассчитанная упругая энергия дефектов в пределах погрешности совпадает с энтальпией кристаллизации [85, 86]. Более того, рассчитанная температурная зависимость упругой энергии дефектной подсистемы с хорошей точностью воспроизводит температурную зависимость внутренней энергии МС [29]. Это в свою очередь предполагает, что избыточная энтропия стекла определяется энтропией дефектной подсистемы [29]. Соответственно, задача определения энтропии дефектной подсистемы сводится к расчёту избыточной энтропии МС, что может быть реализовано вышеописанным методом [28, 29].

Зависимость модуля сдвига G от концентрации дефектов c в рамках МТ имеет вид [2]

$$G = \mu \exp(-\alpha\beta c), \qquad (7)$$

где μ — модуль сдвига материнского кристалла, α — безразмерный второй инвариант упругого поля дефекта, β — безразмерная сдвиговая восприимчивость, представляющая собой универсальный интегральный параметр, связывающий диаэластический эффект, тепловые явления, ангармонизм потенциала межатомного взаимодействия и дефектную подсистему МС [87]. Величина β может быть определена экспериментально и меняется в довольно узких пределах, от 15 до 25 [87, 88]. Ситуация с величиной α является более сложной. Для отдельного дефекта её значение, как показывают расчёты, близко к единице [89]. Однако при наличии взаимодействия между дефектами (например, при их кластеризации) её величина значительно понижается [90]. Косвенные оценки для МС дают значение $\alpha = 0{,}6$, что довольно близко к значениям этой величины $0{,}5 \leqslant \alpha \leqslant 0{,}78$ для кристаллических металлов Al, Ag, Cu, Ni [91].

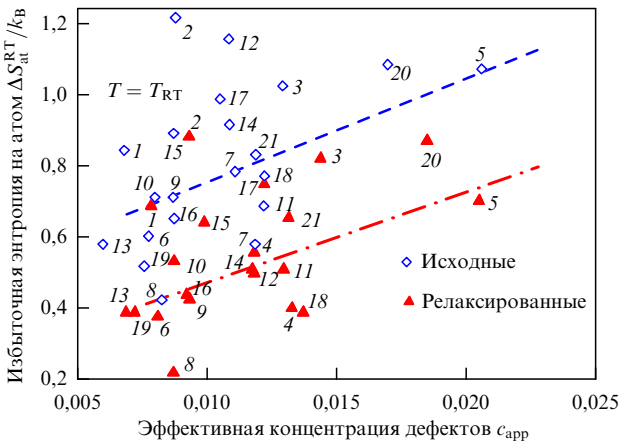


Рис. 12. Избыточная энтропия в расчёте на атом $\Delta S_{at}/k_B$ в зависимости от эффективной концентрации дефектов c_{app} (рассчитана с помощью формулы (7)) для 20 МС (помечены цифрами) при комнатной температуре в исходном и релаксированном состояниях исходя из соответствующих модулей сдвига. Сдвиговая восприимчивость β принималась равной либо соответствующим экспериментальным значениям, либо, в случае отсутствия этой информации, её среднему значению $\overline{\beta} = 20$. Линии дают линейные среднеквадратичные аппроксимации. Видно, что $\Delta S_{at}/k_B$ растёт с увеличением c_{app}, как и следует ожидать.

Однако, прямые методы определения α из экспериментальных данных в настоящее время отсутствуют. Одним из способов выйти из этой ситуации и воспользоваться уравнением (7) может быть введение эффективной концентрации дефектов $c_{app} = \alpha \times c$, которая, как следует из упомянутых оценок, не очень далека от истинной (в рамках МТ) концентрации дефектов c. Значение c_{app} прямо вычисляется из формулы (7) непосредственно исходя из данных по сдвиговой восприимчивости, модулям сдвига стекла и кристалла.

На рисунке 12 приведены зависимости избыточной энтропии в расчёте на атом $\Delta S_{at}^{RT}/k_B$ от эффективной концентрации дефектов c_{app} для 20 МС в исходном и релаксированном состояниях. Как и следовало ожидать, $\Delta S_{at}^{RT}/k_B$ увеличивается с ростом c_{app}, поскольку увеличение концентрации дефектов ведёт к росту степени неупорядоченности стекла. Можно также отметить, что аппроксимирующая прямая для релаксированного состояния лежит ниже таковой для исходного состояния, указывая на снижение энтропии ΔS_{at} в результате структурной релаксации. Особо подчеркнем, что избыточная энтропия в расчёте на атом $\Delta S_{at}/k_B$ весьма велика, изменяясь от $\approx 0{,}4$ до $\approx 1{,}2$. Похожие величины $\Delta S_{at}/k_B$ имеют место как для температуры стеклования T_g, так и для температуры конца интервала переохлаждённой жидкости T_{scl} (см. рис. 1)[7]. Указанные значения довольно близки к энтропии плавления простых металлов, составляющей примерно $1{,}2\,k_B$ на атом (так называемое правило Ричардса [92]). Этот факт подчёркивает важнейшую роль энтропийного фактора в формировании структурного состояния МС.

Рисунок 13 даёт зависимость энтропии дефекта $s_{def}/k_B = \Delta S_{at}/(k_B \times c_{app})$ (где ΔS_{at} — избыточная энтропия стекла в расчёте на атом) в зависимости от эффективной концентрации дефектов c_{app} для исходного и релаксированного состояний. Видно, во-первых, что энтропия

[7] По существу, тот же самый вывод следует из рис. 2–4, 7 и 10б.

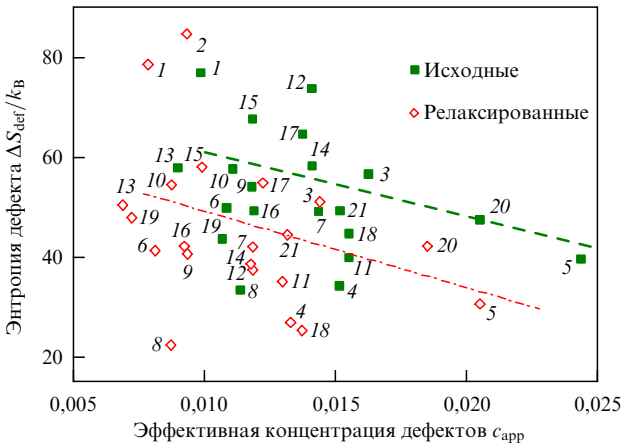


Рис. 13. Энтропия дефекта $s_{def}/k_B = \Delta S_{at}/(k_B \times c_{app})$ в единицах k_B в зависимости от эффективной концентрации дефектов c_{app} в исходном и релаксированном состояниях. Цифры соответствуют разным МС. Линии дают среднеквадратичные аппроксимации. Видно, что s_{def}/k_B уменьшается как с ростом c_{app}, так и в результате релаксации.

дефекта очень велика, изменяясь для исходного состояния примерно в диапазоне $70 \leqslant s_{def}/k_B \leqslant 40$, что в принципе соответствует более ранним оценкам [28]. Во-вторых, величина s_{def}/k_B уменьшается с ростом c_{app}, что на первый взгляд может вызвать недоумение. Этот факт, однако, полностью соответствует исходной формулировке МТ, которая интерпретирует его как следствие возрастающих взаимодействий между межузельными дефектами гантельного типа при увеличении их концентрации [93]. Эти взаимодействия снижают амплитуды колебаний и увеличивают резонансные частоты атомов, образующих эти дефекты, что вызывает уменьшение их энтропии. Наконец, рисунок 13 показывает, что энтропия дефекта заметно снижается в результате релаксации. Это естественно связать с усилением кластерообразования в силу наличия соответствующего термодинамического стимула [90]. В этом случае, аналогично вышеупомянутому сценарию, кластеризация вызывает увеличение резонансных частот колебаний и соответствующее снижение энтропии дефекта.

Наши расчёты показывают, что энтропия дефекта на 70–80 % является колебательной, тогда как конфигурационная составляющая энтропии дефекта невелика (соответствующий анализ будет представлен в отдельной статье). С учётом этого обстоятельства интересно оценить смягчение резонансных мод колебаний атомов, составляющих дефект, в приближении простейшей модели атомных колебаний — квантового осциллятора с эквидистантными уровнями, упомянутого выше во Введении. С этой целью примем колебательную энтропию дефекта $s_{def}^{vib}/k_B \approx 40$ в качестве исходного параметра. Предположим, далее, что дефект включает $N = 20$ атомов[8], что совпадает с оценками МТ [93], и что эти атомы колеблются с единственной резонансной частотой ω_E[9]. Тогда колебательная энтропия в расчёте на атом дефекта может быть выражена как $s_{at}^{def}/k_B = \overline{s_{vib}}/Nk_B = 40/20 = 2$. Если атомы в бездефектных областях колеблются с единственной частотой Эйнштейна ω_E, то формула для энтропии квантового осциллятора (см. Введение) даёт $s_{at}^{def}/k_B = \ln \omega_E/\omega_R = 2$, откуда следует, что $\omega_E/\omega_R \approx e^2 \approx 7$.

Таким образом, частота колебаний ω_R атомов дефекта примерно в 7 раз меньше частоты колебаний атомов ω_E в бездефектных областях. Этот результат отлично согласуется с оценками Гранато, которые дали $5 \leqslant \omega_E/\omega_R \leqslant 7$ [93, 94]. Таким образом, даже простая модель атомных колебаний корректно воспроизводит значительное снижение частоты колебаний атомов, образующих дефекты.

Наконец, следует отметить, что высокие значения колебательной энтропии дефектов s_{def}^{vib}/k_B коррелируют с относительно высокой энтропией их переориентации при знакопеременном нагружении (4–15 в единицах k_B), как было недавно показано [95]. Хотя колебательная энтропия дефектов и энтропия их переориентации не являются тождественными, значительная величина обеих величин заслуживает упоминания. Кроме того, большие величины s_{def}^{vib}/k_B согласуются с высокими значениями энтропии формирования дефектов в МС (несколько единиц или десятков k_B), как показано ранее [28].

9. Энтропийный подход для стёкол других классов. Ограничения и перспективы

Как следует из изложенного, энтропийный подход, основанный на калориметрической оценке прироста энтропии стекла по сравнению с кристаллическим состоянием, является довольно удобным и эффективным инструментом анализа свойств и характеристик металлических стёкол. Поэтому возникает естественный вопрос о возможности распространения его на другие типы стёкол. Во многих случаях такая возможность очевидна. Например, это уже было показано в случае нескольких теллуритных стёкол [30], которые демонстрируют калориметрическое поведение, вполне аналогичное таковому для МС. Соответственно, температурные зависимости избыточной энтропии оказываются качественно вполне сходными. Можно заведомо однозначно утверждать, что подобный анализ вполне доступен и для ряда оксидных стёкол, так как для них успешно применяется похожая по процедуре оценка энтальпии, основанная на калориметрических данных [96].

Рассмотрим необходимые условия для реализации рассматриваемого энтропийного подхода. Его применение основано на использовании соотношения (1) для обработки калориметрических данных. Это предполагает наличие, в том числе, кристаллизованных образцов исследуемого стекла. При этом, что принципиально важно, необходимо иметь возможность измерений тепловых характеристик при лабораторных скоростях нагрева вплоть до температуры полной кристаллизации стекла. При этом фазовый состав кристаллической структуры должен оставаться стабильным до этой температуры.

Ярким примером ситуации, когда выполнение этих условий проблематично, является кварцевое стекло SiO_2. Кристаллизация плавленого кварца начинается при достаточно высоких температурах (выше 1100 °C), при этом скорость и температура этого процесса сильно зависят от

[8] Параметр N представляет эффективное число атомов, чьи резонансные частоты уменьшены из-за принадлежности этих атомов дефекту. Хотя ядро межузельной гантели включает лишь два атома, их сильное влияние передаётся на соседей. Поэтому $N = 20$ следует относить к кластеру, включающему ядро дефекта и близлежащих соседей, что согласуется с континуальным объёмом дефекта.
[9] Именно такая модель используется для расчёта теплоёмкости по Эйнштейну.

технологических условий. Кроме того, при температурах выше комнатной в кристаллическом состоянии наблюдается целый ряд фазовых переходов, так что результаты формального использования формулы (1) становятся сомнительными. Это не означает, что энтропийный подход для кварцевого стекла в принципе невозможен, однако он требует более продвинутых методов проведения калориметрии и последующего анализа данных по сравнению с рассмотренной выше процедурой. Отметим при этом, что ряд стёкол на основе SiO_2 демонстрируют гораздо более простое поведение при термообработке.

С другой стороны, с точки зрения удобства применения рассматриваемого энтропийного подхода, необходимо, чтобы исследуемое стекло кристаллизовалось при нагревании с лабораторными скоростями. Это, однако, не реализуется в случае многих стёкол, в особенности оксидных (например, SiO_2 и B_2O_3) и некоторых халькогенидных (например, As_2S_3). Соответственно, применение энтропийного подхода в рассмотренной простой реализации для них невозможно.

В то же время, если результаты калориметрических измерений допускают применение формулы (1), то появляются следующие возможности: 1) анализировать температурное поведение избыточной энтропии, в том числе её изменение при различных термообработках; 2) использовать энтропийный анализ структурной упорядоченности стёкол, в том числе стёкол кардинально различных химических составов, а также исследовать влияние состава и/или примесей на структурную упорядоченность стекла; 3) оценивать склонность стекла к релаксации; 4) оценивать стеклообразующую способность расплавов; 5) получать предварительную оценку фрагильности; 6) используя наряду с оценками энтропии данные об избыточной энтальпии стекла, а также его упругие характеристики, получать оценки параметров "дефектной" структуры стекла, а также оценки термодинамических параметров "дефектов". Как видно, даже этот краткий перечень возможностей энтропийного подхода является весьма впечатляющим.

10. Заключение

В работе изложен новый подход к анализу свойств металлических стёкол, основанный на изучении их энтропийных характеристик. В основе этого подхода лежит определение избыточной (по сравнению с кристаллическим состоянием) энтропии, основанное на калориметрических данных. Показано, что характер изменения избыточной энтропии при термообработке имеет качественно одинаковый характер в металлических стеклах разного состава. На основе определения прироста энтропии в характерных температурных диапазонах предложена безразмерная энтропийная оценка, позволяющая количественно оценивать степень упорядоченности структуры. Показано, что это позволяет эффективно оценивать изменение структурного порядка стекла при термообработке, а также сравнивать структурную упорядоченность стёкол, кардинально различающихся по химическому составу. Величина избыточной энтропии фактически определяет склонность стекла к релаксации, а также в существенной мере определяет фрагильность стекла. Показано, что используя данные об избыточной энтропии, можно оценить термодинамические параметры "дефектов" стекла.

Кратко рассмотрены условия, при которых рассматриваемый энтропийный подход может быть использован для исследования стёкол других типов.

Благодарности. Авторы благодарны коллегам Р.А. Кончакову, Г.В. Афонину, Е.В. Гончаровой, J.C. Qiao за многолетнее плодотворное сотрудничество.

Список литературы

1. Wang W-H et al. *Mater. Futures* **4** 033001 (2025)
2. Кобелев Н П, Хоник В А *УФН* **193** 717 (2023); Kobelev N P, Khonik V A *Phys. Usp.* **66** 673 (2023)
3. Kauzmann W *Chem. Rev.* **43** 219 (1948)
4. Gibbs J H, DiMarzio E A *J. Chem. Phys.* **28** 373 (1958)
5. Goldstein M *J. Chem. Phys.* **51** 3728 (1969)
6. Debenedetti P G, Stillinger F H *Nature* **410** 259 (2001)
7. Fan Y, Iwashita T, Egami T *Nature Commun.* **8** 15417 (2017)
8. Adam G, Gibbs J H *J. Chem. Phys.* **43** 139 (1965)
9. Sciortino F, Kob W, Tartaglia P *Phys. Rev. Lett.* **83** 3214 (1999)
10. Angell C A *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **102** 171 (1997)
11. Cao L-L, Wang Y-J *J. Phys. Chem. Lett.* **15** 811 (2024)
12. Sastry S *Nature* **409** 164 (2001)
13. Кончаков Р А, Макаров А С, Афонин Г В, Цзиао Ц Ч, Кобелев Н П, Хоник В А *Письма в ЖЭТФ* **119** 446 (2024); Konchakov R A, Makarov A S, Afonin G V, Qiao J C, Kobelev N P, Khonik V A *JETP Lett.* **119** 458 (2024)
14. Goldstein M *J. Chem. Phys.* **64** 4767 (1976)
15. Gujrati P D, Goldstein M *J. Phys. Chem.* **84** 859 (1980)
16. Johari G P *J. Chem. Phys.* **112** 7518 (2000)
17. Ozawa M, Parisi G, Berthier L *J. Chem. Phys.* **149** 154501 (2018)
18. Yang M et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 7889 (2022)
19. Karthika S, Radhakrishnan T K, Kalaichelvi P *Cryst. Growth Design* **16** 6663 (2016)
20. Wilde G et al. *Appl. Phys. Lett.* **65** 397 (1994)
21. Lu I-R et al. *J. Non-Cryst. Solids* **250–252** 577 (1999)
22. Glade S C et al. *J. Appl. Phys.* **87** 7242 (2000)
23. Fecht H-J, Johnson W L *Mater. Sci. Eng. A* **375–377** 2 (2004)
24. Busch R, Schroers J, Wan W H *MRS Bull.* **32** 620 (2007)
25. Neuber N et al. *Acta Mater.* **220** 117300 (2021)
26. Немилов С В *Физика и химия стекла* **7** 575 (1981); Nemilov S V *Sov. J. Glass Phys. Chem.* **7** 575 (1981)
27. Немилов С В *Физика и химия стекла* **8** 385 (1982); Nemilov S V *Sov. J. Glass Phys. Chem.* **8** 385 (1982)
28. Makarov A S, Afonin G V, Qiao J C, Glezer A M, Kobelev N P, Khonik V A *J. Phys. Condens. Matter* **33** 435701 (2021)
29. Макаров А С, Кретова М А, Афонин Г В, Цзиао Ц Ч, Глезер А М, Кобелев Н П, Хоник В А *Письма в ЖЭТФ* **115** 110 (2022); Makarov A S, Kretova M A, Afonin G V, Qiao J C, Glezer A M, Kobelev N P, Khonik V A *JETP Lett.* **115** 102 (2022)
30. Makarov A S, Afonin G V, Konchakov R A, Khonik V A, Qiao J C, Vasiliev A N, Kobelev N P *Scr. Mater.* **239** 115783 (2024)
31. Giordano V M, Ruta B *Nature Commun.* **7** 10344 (2016)
32. Nemilov S V *J. Non-Cryst. Solids* **355** 607 (2009)
33. Немилов С В *Физика и химия стекла* **26** 737 (2000); Nemilov S V *Glass Phys. Chem.* **26** 511 (2000)
34. Немилов С В, Муратов А В *Физика и химия стекла* **9** 589 (1983); Nemilov S V, Muratov A V *Sov. J. Glass Phys. Chem.* **9** 589 (1983)
35. Makarov A, Kretova M, Afonin G, Kobelev N, Khonik V *Metals* **12** 1964 (2022)
36. Yeh J-W et al. *Adv. Eng. Mater.* **6** 299 (2004)
37. Cantor B et al. *Mater. Sci. Eng. A* **375–377** 213 (2004)
38. George E P, Raabe D, Ritchie R O *Nature Rev. Mater.* **4** 515 (2019)
39. Luan H et al. *J. Mater. Sci. Technol.* **161** 50 (2023)
40. Wada T et al. *Materialia* **7** 100372 (2019)
41. Luan H et al. *Nature Commun.* **13** 2183 (2022)
42. Chen C J et al. *Intermetallics* **157** 107887 (2023)
43. Zhang L T et al. *Scr. Mater.* **214** 114673 (2022)
44. Jiang J et al. *Nature Commun.* **12** 3843 (2021)
45. Huo J et al. *Chinese Phys. Lett.* **39** 046401 (2022)
46. Chen Y, Dai Z-W, Jiang J-Z *J. Alloys Compd.* **866** 158852 (2021)

47. Dehkordi Z K, Malekan M, Nili-Ahmadabadi M *J. Non-Cryst. Solids* **576** 121265 (2022)
48. Zhang L T et al. *Int. J. Plasticity* **157** 103402 (2022)
49. Wang Y et al. *J. Nucl. Mater.* **527** 151785 (2019)
50. Mansoori G A et al. *J. Chem. Phys.* **54** 1523 (1971)
51. Afonin G V, Qiao J C, Makarov A S, Konchakov R A, Goncharova E V, Kobelev N P, Khonik V A *Appl. Phys. Lett.* **124** 151905 (2024)
52. He Q F et al. *JOM* **69** 2092 (2017)
53. Afonin G V, Scherbakov S L, Konchakov R A, Kobelev N P, Cui J B, Qiao J C, Khonik V A *J. Alloys Compd.* **1048** 185200 (2025)
54. Makarov A S, Cui J B, Qiao J C, Afonin G V, Kobelev N P, Khonik V A *Intermetallics* **175** 108478 (2024)
55. Makarov A S, Konchakov R A, Kobelev N P, Khonik V A *Materialia* **42** 102471 (2025)
56. Mitrofanov Yu P, Kobelev N P, Khonik V A *J. Non-Cryst. Solids* **497** 48 (2018)
57. Cui J B, Konchakov R A, Afonin G V, Makarov A S, Lyu G J, Qiao J C, Kobelev N P, Khonik V A *Intermetallics* **185** 108858 (2025)
58. Макаров А С, Кончаков Р А, Афонин Г В, Цзиао Ц Ч, Кобелев Н П, Хоник В А *Письма в ЖЭТФ* **120** 794 (2024); Makarov A S, Konchakov R A, Afonin G V, Qiao J C, Kobelev N P, Khonik V A *JETP Lett.* **120** 759 (2024)
59. Nemilov S V *J. Non-Cryst. Solids* **353** 4613 (2007)
60. Angell C A *Science* **267** 1924 (1995)
61. Angell C A *MRS Bull.* **33** 544 (2008)
62. Oldekop W *Glastechnische Berichte* **30** 8 (1957)
63. Angell C A "Strong and fragile liquids", in *Relaxations in Complex Systems* (Eds K L Ngai, G B Wright) (Springfield, VA: Natl. Technical Inform. Service, U.S. Department of Commerce, 1985) pp. 3–12
64. Angell C A *J. Non-Cryst. Solids* **131–133** 13 (1991)
65. Martinez L-M, Angell C A *Nature* **410** 663 (2001)
66. Krausser J et al. *Phys. Rev. B* **95** 104203 (2017)
67. Lind M L, Duan G, Johnson W L *Phys. Rev. Lett.* **97** 015501 (2006)
68. Novikov V N, Sokolov A P *Nature* **431** 961 (2004)
69. Yang M et al. *Mater. Res. Lett.* **6** 495 (2018)
70. Scopigno T et al. *Science* **302** 849 (2003)
71. Zong H et al. *Results Phys.* **8** 253 (2018)
72. Ediger M D, Angell C A, Nagel S R *J. Phys. Chem.* **100** 13200 (1996)
73. Lunkenheimer P, Samwer K, Loidl A *Phys. Rev. B* **110** 134110 (2024)
74. Lunkenheimer P, Samwer K, Loidl A *Phys. Rev. B* **113** 054108 (2026)
75. Lunkenheimer P et al. *Nature Phys.* **19** 694 (2023)
76. Dyre J C, Hechsher T, Niss K *J. Non-Cryst. Solids* **355** 624 (2009)
77. Dyre J C *Rev. Mod. Phys.* **78** 953 (2006)
78. Немилов С В *Журн. физической химии* **42** 1391 (1968); Nemilov S V *Russ. J. Phys. Chem.* **42** 726 (1968)
79. Spaepen F *Acta Metall.* **25** 407 (1977)
80. Argon A S *Acta Metall.* **27** 47 (1979)
81. Falk M L, Langer J S *Phys. Rev. E* **57** 7192 (1998)
82. Wu Y C et al. *Scr. Mater.* **134** 75 (2017)
83. Wang Z, Wang W-H *National Sci. Rev.* **6** 304 (2019) DOI:10.1093/nsr/nwy084
84. Qiao J C et al. *Prog. Mater. Sci.* **104** 250 (2019)
85. Kobelev N P, Khonik V A, Afonin G V, Kolyvanov E L *J. Non-Cryst. Solids* **411** 1 (2015)
86. Afonin G V, Mitrofanov Yu P, Makarov A S, Kobelev N P, Wang W H, Khonik V A *Acta Mater.* **115** 204 (2016)
87. Makarov A S, Mitrofanov Yu P, Afonin G V, Kobelev N P, Khonik V A *Intermetallics* **87** 1 (2017)
88. Mitrofanov Yu P, Wang D P, Wang W H, Khonik V A *J. Alloys Compd.* **677** 80 (2016)
89. Кончаков Р А, Макаров А С, Афонин Г В, Кретова М А, Кобелев Н П, Хоник В А *Письма в ЖЭТФ* **109** 473 (2019); Konchakov R A, Makarov A S, Afonin G V, Kretova M A, Kobelev N P, Khonik V A *JETP Lett.* **109** 460 (2019)
90. Konchakov R A, Makarov A S, Kobelev N P, Glezer A M, Wilde G, Khonik V A *J. Phys. Condens. Matter* **31** 385703 (2019)
91. Makarov A S, Afonin G V, Konchakov R A, Qiao J C, Aronin A S, Kobelev N P, Khonik V A *J. Non-Cryst. Solids* **558** 120672 (2021)
92. Spaepen F *Philos. Mag.* **85** 2979 (2005)
93. Granato A V *Eur. Phys. J. B* **87** 18 (2014)
94. Granato A V *J. Non-Cryst. Solids* **352** 4821 (2006)
95. Afonin G V, Qiao J C, Makarov A S, Kobelev N P, Khonik V A *J. Alloys Compd.* **996** 174783 (2024)
96. Afonin G V, Kobelev N P, Khonik V A, Nemilov S V *Phys. Status Solidi RRL* **12** 1800167 (2018)

Using entropy concepts to analyze structural ordering, relaxation propensity, and glass-forming ability of metallic glasses and their melts

N.P. Kobelev [1, a], **A.S. Makarov** [2, b], **V.A. Khonik** [2, c]

[3] *Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Akademika Osipyana 2, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation*

[2] *Voronezh State Pedagogical University, ul. Lenina 86, 394043 Voronezh, Russian Federation*

E-mail: [a] *kobelev@issp.ac.ru,* [b] *a.s.makarov.vrn@gmail.com,* [c] *v.a.khonik@yandex.ru*

We present an overview of a novel entropy-based framework for analyzing structural ordering, relaxation propensity, and glass-forming ability (GFA) of metallic glasses (MGs) and their melts. The key idea of this approach consists in determining the excess entropy ΔS of the glass relative to the crystal. The quantity ΔS is highly sensitive to structural changes in MGs upon heat treatment within the non-crystalline state. ΔS is found to be inversely correlated with the mixing entropy ΔS_{mix}. A dimensionless structural order parameter is introduced, which is effective for describing the structural evolution of MGs and correlates with the GFA of the melt. The relationship between ΔS and fragility is discussed; the excess entropy per atom and the entropy of structural 'defects' in MGs are analyzed. The applicability of the approach to non-metallic glasses is briefly considered.

Keywords: metallic glasses, excess entropy, order parameter, fragility, glass forming ability, defects

PACS numbers: **61.43. – j,** 65.40.gd, 81.05.Kf

Bibliography — 96 references

Received 19 May 2026, revised 30 September 2026

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **196** (11) 1140 – 1152 (2026)

Physics – Uspekhi **69** (11) (2026)

DOI: https://doi.org/10.3367/UFNr.2026.10.040210

DOI: https://doi.org/10.3367/UFNe.2026.10.040210