## Связь фрагильности металлических стекол с энтропией смешения и избыточной энтропией по отношению к материнскому кристаллу

Р. А. Кончаков<sup>(D+1)</sup>, А. С. Макаров<sup>(D+</sup>, Г. В. Афонин<sup>(D+</sup>, Ц. Ч. Цзиао<sup>\* 2)</sup>, Н. П. Кобелев<sup>×</sup>, В. А. Хоник<sup>(D+</sup>

+Воронежский государственный педагогический университет, 394043 Воронеж, Россия

\*Northwestern Polytechnical University, 710072 Xi'an, China

×Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 8 февраля 2024 г. После переработки 17 февраля 2024 г. Принята к публикации 18 февраля 2024 г.

Определена избыточная энтропия  $\Delta S$  по отношению к материнскому кристаллу для 18-ти металлических стекол, отличающихся по энтропии смешения  $\Delta S_{\text{mix}}$ . На этой основе в рамках модели Адама–Гиббса определена термодинамическая фрагильность  $m_{\Delta S}$ . Показано, что  $m_{\Delta S}$  растет с  $\Delta S_{\text{mix}}$ , но снижается с ростом  $\Delta S$ , отражающей степень структурной неупорядоченности стекла. Сделан вывод о том, что так называемые "высокоэнтропийные стекла" (т.е. имеющие высокие  $\Delta S_{\text{mix}}$ ) на самом деле являются наиболее упорядоченными и наименее склонными к релаксации свойств.

DOI: 10.31857/S1234567824060077, EDN: RBLAHM

Введение. Одной из важнейших характеристик переохлажденных жидкостей и стекол является фрагильность (англ. fragility), которая определяется как скорость изменения логарифма сдвиговой вязкости по отношению к нормированной обратной температуре, рассчитанная при температуре стеклования  $T_q$ (см. формулу (4) ниже) [1–3]. Фрагильность коррелирует со многими параметрами стекол. Для металлических стекол (МС) установлены корреляции фрагильности со стеклообразующей способностью [4, 5], коэффициентом Пуассона [6], твердостью [7, 8], пластичностью [9], модулем сдвига и бозонным пиком теплоемкости [10], калориметрической температурой стеклования [11] и др. Недавно было показано, что фрагильность МС может быть рассчитана исходя из релаксации высокочастотного модуля сдвига в состоянии переохлажденной жидкости [12, 13].

Особый интерес представляет корреляция фрагильности с избыточной энтропией [14, 15], под которой обычно понимается разность энтропии переохлажденной жидкости и кристалла того же химического состава. Энтропийный подход в настоящее время активно развивается, что связано с открытием относительно новых материалов – высокоэнтропийных сплавов [16], в том числе высокоэнтропийных MC, имеющих по определению высокую энтропию смешения [17–20]. Несмотря на понимание прямой связи фрагильности со свойствами переохлажденной жидкости на атомном уровне [21–23], однозначное количественное описание этой взаимосвязи до сих пор не получено. Немиловым была показано, что взаимосвязь структурных характеристик стекол с фрагильностью может быть интерпретирована лишь для ограниченного числа семейств простейших стекол [2].

Различают кинетическую (определяемую из сдвиговой вязкости) и термодинамическую (определяемую из калориметрических измерений) фрагильности, значения которых согласуются [22]. При этом термодинамическая фрагильность определяется обычно при немного более высоких температурах и оказывается по величине несколько больше кинетической [22]. В работе [24] для ряда органических стекол были проведены расчеты термодинамической фрагильности. Для металлических стекол проводились исследования взаимосвязи химического состава с фрагильностью [25], но связь фрагильности с энтропией не анализировалась.

Структурная взаимосвязь между фрагильностью и термодинамическими характеристиками стекол может быть определена исходя из широко распространенного представления о структуре стекол как об аморфной матрице, содержащей дефекты [26]. В работе [27] на примере 10-ти МС было показано, что избыточная энтропия и избыточная энергия стекол по отношению к материнскому кристаллическому

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup>e-mail: konchakov.roman@gmail.com

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup>J.C.Qiao.

состоянию<sup>3)</sup> практически полностью определяется подсистемой дефектов. При этом избыточная энтропия может быть легко вычислена путем интегрирования теплового потока, измеренного методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [12].

Таким образом, представляется актуальным определение связи фрагильности МС, в том числе высокоэнтропийных, с их избыточной энтропией, рассчитанной из калориметрических измерений. На величину избыточной энтропии может влиять энтропия смешения, определяемая как  $\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^{n} c_i lnc_i$ , где R – универсальная газовая постоянная,  $c_i$  – атомная концентрация компонентов стекла. Поэтому оценка соотношения фрагильности и энтропии смешения также представляет интерес.

Расчет фрагильности. Известная модель Адама–Гиббса связывает кинетическое поведение переохлажденной жидкости с ее термодинамическим параметром – конфигурационной энтропией  $S_{\rm conf}$  [28]. Согласно этой модели, время релаксации  $\tau$  связано с  $S_{\rm conf}$  соотношением

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{A}{TS_{\rm conf}(T)}\right],$$
(1)

где A – энергетический барьер для релаксационных атомных перестроек, и константа  $\tau_0$  имеет порядок обратной дебаевской частоты [29]. Применение формулы (1), однако, ограничено, поскольку количественно определить энтропию  $S_{\rm conf}$  весьма трудно. Тем не менее, модель Адама–Гиббса упоминается практически во всех обзорах по физике стекол для качественной интерпретации структурного замораживания переохлажденных расплавов (см., например, подробную работу [29]).

Известно, что вблизи температуры стеклования  $T_g$  избыточная энтропия МС является в основном конфигурационной [30, 31], поэтому можно принять  $S_{\rm conf} \approx \gamma \Delta S$ , где  $\Delta S$  – молярная избыточная энтропия стекла по отношению к материнскому кристаллу и  $\gamma = 0.90 \div 0.95$ . В качестве оценки энергетического барьера разумно выбрать молярную упругую энергию дефектов в стекле  $A = \alpha \Omega G(Tg) N_A$  [27], где  $\Omega$  – объем в расчете на атом, G(Tg) – модуль сдвига при  $T = T_g$ ,  $N_A$  – число Авогадро и безразмерный параметр  $\alpha = 0.90 \div 0.95$  [27, 12]. Тогда, принимая  $\alpha/\gamma \approx 1$ , время релаксации можно переписать в виде

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{\Omega G(T_g)N_A}{T\Delta S(T)}\right].$$
 (2)

Предполагая известную связь сдвиговой вязкости  $\eta$  с модулем сдвига,  $\eta = \tau \ G(Tg)$ , для десятичного логарифма вязкости вблизи  $T_q$  получаем

$$\log \left[\eta(T)\right] = \log G(T_g) + \log(\tau_0) + \frac{\Omega G(T_g) N_A \log(e)}{T \Delta S(T)},$$
(3)

где первое слагаемое справа очень слабо зависит от температуры. Фрагильность при этом окончательно принимает вид

$$m \equiv \left. \frac{d \left[ \log(\eta) \right]}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g} \approx \frac{\Omega G(T_g) N_A \log(e)}{T_g \Delta S(T_g)}.$$
(4)

Методика экспериментов. Образцы исходных MC приготовлялись в виде пластин  $2 \times 10 \times$  $\times (30 \div 50) \,\mathrm{Mm}^3$  методом вакуумного всасывания расплава в медную изложницу, а их некристалличность контролировалась рентгеновским методом. Измерения методом ДСК выполнялись на приборе Hitachi DSC 7020 в атмосфере азота особой чистоты (99.999%) с использованием образцов массой около 70 мг. Измерения проводились при скорости нагрева ЗК/мин до температуры полной кристаллизации *T<sub>cr</sub>*. После измерения теплового потока от МС в исходном состоянии  $W_q$  и охлаждения до комнатной температуры измерялся тепловой поток  $W_c$ , исходящий от того же образца в кристаллическом состоянии, и далее вычислялся дифференциальный тепловой поток  $\Delta W = W_q - W_c$ . Некоторые другие детали измерений ДСК представлены в [20]. Избыточная энтропия стекла по отношению к материнскому кристаллу вычислялась далее как<sup>4)</sup> [12]

$$\Delta S(T) = \frac{1}{\dot{T}} \int_{T}^{T_{cr}} \frac{\Delta W(T)}{T} dT.$$
 (5)

где  $\dot{T}$  – скорость нагрева.

Измерения модуля сдвига G были выполнены методом электромагнитного акустического преобразования [13] на частотах 500–700 кГц на образцах размером  $5 \times 5 \times 2$  мм<sup>3</sup> в вакууме  $\approx 0.01$  Па. Абсолютная ошибка измерений G оценивалась в 1–2%, точность

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup>Под материнским кристаллом понимается поликристаллическая структура, возникшая в результате полной кристаллизации стекла и не претерпевшая каких-либо последующих фазовых превращений [26].

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup>Подчеркнем, что в литературе, как правило, вычисляется избыточная энтропия переохлажденной жидкости при ее охлаждении по отношению к материнскому кристаллу (см., например, [32]), которая принципиально отличается от избыточной энтропии (5) твердого стекла относительно этого кристалла, измеряемой при нагреве до температуры кристаллизации  $T_{cr}$ .

измерения изменений модуля сдвига составляла 10–100 ppm в зависимости от температуры.

Сдвиговая вязкость  $\eta(T)$  определялась на основе измерений ползучести в условиях изохронного нагрева со скоростью 3 К/мин в вакууме  $\approx 0.01 \, \Pi$ а, частота оцифровки данных составляла 0.1 Гц, более детальное описание дано в работе [12].

Результаты и обсуждение. Всего нами было исследовано 18 металлических стекол, отличающихся энтропией смешения  $\Delta S_{\text{mix}}$  (см. вышеприведенное определение этой величины). На рисунке 1 в качестве типичного примера показана температурная зависимость теплового потока  $\Delta W$  для высокоэнтропийнного MC Zr<sub>35</sub>Hf<sub>13</sub>Al<sub>11</sub>Ag<sub>8</sub>Ni<sub>8</sub>Cu<sub>25</sub> (левая шкала). На вставке в увеличенном масштабе пунктирными линиями показано определение температуры стеклования  $T_g$ , которая соответствует началу эндотермической реакции. На том же рисунке приведена температурная зависимость модуля сдвига G стекла (правая шкала), также являющаяся типичной.



Рис. 1. (Цветной онлайн) Дифференциальный тепловой поток  $\Delta W$  (левая шкала) и модуль сдвига G (правая шкала) в зависимости от температуры для высокоэнтропийного MC Zr<sub>35</sub>Hf<sub>13</sub>Al<sub>11</sub>Ag<sub>8</sub>Ni<sub>8</sub>Cu<sub>25</sub>. На вставке проиллюстрирован способ определения калориметрической температуры стеклования  $T_g$ . Показана также температура полной кристаллизации  $T_{cr}$ 

На рисунке 2 изображены характерные температурные зависимости избыточной энтропии  $\Delta S$  трех-, пяти- и шестикомпонентных MC с последовательно увеличивающимися значениями нормированной энтропии смешения  $\Delta S_{\rm mix}/R$ , от 0.93 до 1.79. Как видно,  $\Delta S$  при всех температурах уменьшается с ростом  $\Delta S_{\rm mix}$ .

На рисунке 3 приведены температурные зависимости логарифма сдвиговой вязкости тех же трех



Рис. 2. (Цветной онлайн) Избыточная энтропия  $\Delta S$  в зависимости от температуры для указанных МС, рассчитанная по данным ДСК по формуле (5). Стрелками показаны температуры стеклования  $T_g$ 

стекол, выбранных в качестве примера. Скорость снижения  $\log \eta$  быстро растет вблизи  $T_g$  и, в целом, рис.3 демонстрирует типичное для МС поведение.



Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурная зависимость логарифма сдвиговой вязкости для указанных МС. Стрелками отмечены калориметрические температуры стеклования  $T_g$ 

Для всех исследованных MC была выполнена проверка выполнения соотношения (3), т.е. соблюдения линейной зависимости  $\log \eta$  от величины  $(T\Delta S)^{-1}$  вблизи температуры стеклования, как этого требует модель Адама–Гиббса. Соответствующий пример для тех же трех стекол показан на рис. 4. Видно, что в области сдвиговой вязкости, соответствующей  $T_g$  (показано стрелками),  $\log \eta$  практически линейно связан с  $(T\Delta S)^{-1}$ . Угловой коэффициент этих зависимостей по своему физическому смыслу представляет собой характерный энергетический барьер атомных перестроек (постоянная A в формуле (1)). Например, для стекла  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$  коэффициент A = 310 кДж/моль, что довольно близко к характерной энергии активации процесса  $\alpha$ релаксации  $E_{\alpha} = 366 \text{ кДж/моль}$  для того же MC [33].



Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимости  $\log\eta$ от переменной  $(T\Delta S)^{-1}$ для указанных МС. Стрелками отмечены вязкости, соответствующие температурам стеклования

В таблице 1 для всех исследованных стекол приведены температуры стеклования T<sub>g</sub>, объемы в расчете на атом  $\Omega$ , а также модули сдвига  $G(T_g)$  и избыточные энтропии  $\Delta S(T_q)$  при  $T = T_q$ . Используя формулу (4), для всех МС были рассчитаны термодинамические фрагильности  $m_{\Delta S}$ , приведенные в табл. 2. Там же указаны известные из литературы значения кинетической фрагильности  $m_n$ , фрагильности *m<sub>G</sub>*, рассчитанной из релаксации модуля сдвига в состоянии переохлажденной жидкости по данным [12, 13], а также литературные значения кинетической фрагильности m<sub>lit</sub>. Как видно из табл. 2, расчетные значения  $m_{\Delta S}$  в целом согласуются с литературными данными (которые характеризуются большим разбросом фрагильностей даже для МС одинакового состава [12]), хотя и несколько превышают кинетическую фрагильность  $m_{\eta}$ , что, как упоминалось выше, вполне обычно. Таким образом, в расчетах времени релаксации и фрагильности в рамках модели Адама-Гиббса по формулам (1) и (4) можно использовать избыточную энтропию стекла по отно-

**Таблица 1.** Модуль сдвига  $G(T_g)$ , атомный объем  $\Omega$ , температура стеклования  $T_g$  и избыточная энтропия  $\Delta S(T_g)$  для указанных MC (ат. %) (стекла 7 и 15 являются эквиатомными)

| #  | Состав   | $G(T_g$ | $\Omega \times 10^{29}$ | $T_g$ | $\Delta S(T_g)$  |
|----|--|---------|-------------------------|-------|--|
|    |  | (ГПа    | $(M^3)$                 | (K)   | $\left(\frac{\mathbf{Д}\mathbf{ж}}{\mathbf{K}\cdot\mathbf{молb}}\right)$ |
| 1  | $\mathrm{Zr}_{65}\mathrm{Al}_{10}\mathrm{Ni}_{10}\mathrm{Cu}_{15}$                           | 29.2    | 2.1                     | 618   | 9.0  |
| 2  | $\mathrm{Pd}_{40}\mathrm{Ni}_{40}\mathrm{P}_{20}$  | 36.0    | 1.3                     | 564   | 7.5  |
| 3  | $Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}$   | 29.3    | 1.3                     | 543   | 4.0  |
| 4  | ${\rm Pd}_{40}{\rm Cu}_{30}{\rm Ni}_{10}{\rm P}_{20}$  | 30.0    | 1.3                     | 560   | 4.6  |
| 5  | $Cu_{49}Hf_{42}Al_9$   | 39.0    | 1.7                     | 766   | 5.7  |
| 6  | $\rm Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$   | 31.6    | 1.7                     | 683   | 4.4  |
| 7  | TiZrHfCuNiBe   | 36.4    | 1.6                     | 664   | 2.9  |
| 8  | $Pt_{42.5}Cu_{27}Ni_{9.5}P_{21}$   | 30.6    | 1.4                     | 512   | 5.9  |
| 9  | $\rm Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  | 31.7    | 1.8                     | 726   | 7.3  |
| 10 | $\mathrm{Zr}_{55}\mathrm{Co}_{25}\mathrm{Al}_{20}$   | 33.9    | 1.9                     | 737   | 6.0  |
| 11 | $La_{55}Al_{25}Co_{20}$  | 14.7    | 2.7                     | 455   | 8.5  |
| 12 | $La_{55}Ni_{10}Al_{35}$  | 14.4    | 2.8                     | 517   | 7.8  |
| 13 | $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$   | 30.2    | 1.7                     | 681   | 5.3  |
| 14 | $Zr_{48}Cu_{48}Al_4$   | 30.2    | 1.7                     | 681   | 6.8  |
| 15 | TiZrHfNiBe   | 41.2    | 1.8                     | 625   | 4.6  |
| 16 | $\mathrm{Zr}_{31}\mathrm{Ti}_{27}\mathrm{Be}_{26}\mathrm{Cu}_{10}\mathrm{Ni}_{6}$            | 35.8    | 1.8                     | 595   | 3.7  |
| 17 | Ti <sub>32.8</sub> Zr <sub>30.2</sub> Cu <sub>9</sub> Ni <sub>6.3</sub> Be <sub>22.7</sub>   | 34.4    | 1.7                     | 581   | 4.9  |
| 18 | $\mathrm{Zr}_{35}\mathrm{Hf}_{13}\mathrm{Al}_{11}\mathrm{Ag}_8\mathrm{Ni}_8\mathrm{Cu}_{25}$ | 32.8    | 1.9                     | 710   | 3.8  |

**Таблица 2.** Термодинамическая фрагильность  $m_{\Delta S}$ , рассчитанная по формуле (4), кинетическая фрагильность  $m_{\eta}$  и фрагильность  $m_{G}$ , рассчитанная из модуля сдвига (данные работ [12, 13]), а также литературные значения кинетической фрагильности  $m_{\text{lit}}$ . Указаны также энтропии смешения  $\Delta S_{\text{mix}}/R$  для исследованных MC

| #  | $m_{\Delta S}$ | $m_G$ | $m_\eta$ | $m_{ m lit}$ | $\Delta S_{\rm mix}/R$ |
|----|----------------|-------|----------|--------------|------------------------|
| 1  | 29             | 28    | 28       | 30 [34]      | 1.03                   |
| 2  | 29             | -     | -        | 46 [34]      | 1.05                   |
| 3  | 46             | 35    | 35       | —            | 1.04                   |
| 4  | 40             | 37    | 38       | 54 [35]      | 1.28                   |
| 5  | 44             | 35    | 32       | _            | 0.93                   |
| 6  | 47             | 32    | 33       | _            | 0.98                   |
| 7  | 79             | 29    | _        | 38 [36]      | 1.79                   |
| 8  | 37             | —     | _        | —            | 1.26                   |
| 9  | 28             | _     | _        | _            | 0.97                   |
| 10 | 38             | _     | _        | 65 [36]      | 0.99                   |
| 11 | 27             | _     | _        | 26 [37]      | 0.99                   |
| 12 | 26             | -     | -        | -            | 0.93                   |
| 13 | 37             | _     | _        | _            | 0.86                   |
| 14 | 29             | _     | _        | _            | 0.83                   |
| 15 | 67             | _     | _        | _            | 1.61                   |
| 16 | 76             | _     | _        | _            | 1.46                   |
| 17 | 54             | _     | _        | _            | 1.45                   |
| 18 | 60             | -     | -        | -            | 1.63                   |

шению к материнскому кристаллу, определяемую соотношением (5). Важно выяснить зависимость термодинамической фрагильности  $m_{\Delta S}$  от энтропии смешения  $\Delta S_{\text{mix}}$  и избыточной энтропии  $\Delta S$  по отношению к материнскому кристаллу. Соответствующая информация представлена на рис. 5, панель (а) которого



Рис. 5. (Цветной онлайн) Термодинамическая фрагильность  $m_{\Delta S}$  (а) и избыточная энтропия  $\Delta S(T_g)$  (b) в зависимости от энтропии смешения  $\Delta S_{\text{mix}}$ . Цифрами указаны составы MC в соответствии с табл. 1. Линиями показаны среднеквадратичные аппроксимации

показывает, что  $m_{\Delta S}$  весьма существенно растет с увеличением  $\Delta S_{\rm mix}$ . С другой стороны, рост энтропии смешения вызывает значительное снижение избыточной энтропии  $\Delta S(T_q)$  (это видно и на рис. 2). Отсюда следует важный вывод о том, что так называемые "высокоэнтропийные МС" (т.е. МС с высокими значениями  $\Delta S_{\rm mix}$ ) на самом деле являются стеклами с низкой избыточной энтропией  $\Delta S$ . Поскольку последняя величина прямо отражает степень неупорядоченности МС [20] и, соответственно, их релаксационную способность, можно заключить, что "высокоэнтропийные МС" являются наиболее упорядоченными и наименее склонными к релаксации физических свойств при термообработке. При этом фрагильность снижается с ростом избыточной энтропии и соответствующем увеличением степени структурной неупорядоченности стекла. Эти выводы могут быть полезными при отборе MC для практических применений.

Заключение. Для 18-ти металлических стекол, энтропия смешения которых меняется в интервале  $\Delta S_{\rm mix}/R = 0.83 \div 1.63$ , были измерены тепловые потоки и модули сдвига в зависимости от температуры. С этой помощью рассчитаны температурные зависимости избыточной энтропии  $\Delta S$  по отношению к материнскому кристаллу и определены термодинамические фрагильности  $m_{\Delta S}$  в рамках модели Адама–Гиббса. Показано, что расчет  $m_{\Lambda S}$  в целом согласуется с литературными данными. Установлено, что фрагильность  $m_{\Delta S}$  растет с энтропией смешения S<sub>mix</sub>, но снижается с избыточной энтропией  $\Delta S$ . Поскольку последняя величина прямо отражает степень неупорядоченности стекла, так называемые "высокоэнтропийные МС" (т.е. стекла с высокой  $\Delta S_{\rm mix}$ ) являются на самом деле наиболее упорядоченными и наименее склонными к релаксации свойств.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств гранта Российского научного фонда # 23-12-00162. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Авторы Р. А. Кончаков, А. С. Макаров, Г. В. Афонин, В. А. Хоник получили поддержку своего исследования от Российского научного фонда, проект #23-12-00162. Авторы Ц. Ч. Цзиао, Н. П. Кобелев не получают вознаграждения, так как не являются сотрудниками Воронежского государственного педагогического университета, получившего поддержку Российского научного фонда, проект #23-12-00162.

- 1. C. A. Angell, Science 267, 1924 (1995).
- 2. S. V. Nemilov, J. Non-Cryst. Solids 353, 4613 (2007).
- 3. C.A. Angell, MRS Bulletin 33, 544 (2008).
- K. Kawakami, T. Harada, Y. Yoshihashi, E. Yonemochi, K. Terada, and H. Moriyama, JPC B **119**(14), 4873 (2015).
- 5. H. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids, **351**, 678 (2005).
- V. N. Novikov and A. P. Sokolov, Nature 431, 961 (2004).
- T. Watanabe, Y. Benino, and T. Komatsu, J. Non-Cryst, Solids 286, 141 (2001).
- H. Kato, T. Wada, M. Hasegawa, J. Saida, A. Inoue, and H.S. Chen, Scr. Mater. 54, 2023 (2006).
- E. S. Park, J. H. Na, and D. H. Kim, Appl. Phys. Lett. 91, 031907 (2007).
- 10. V.N. Novikov, Phys. Rev. E 106, 024611 (2022).

- S. Wei, Z. Evenson, I. Gallino, and R. Busch, Intermetallics 55, 138 (2014).
- A. S. Makarov, J. C. Qiao, N. P. Kobelev, A. S. Aronin, and V. A. Khonik, J. Phys.: Condens. Matter 33, 275701 (2021).
- А.С. Макаров, Е.В. Гончарова, Ц.Ч. Цзиао, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник, Письма в ЖЭТФ 113 751 (2021).
- L.-M. Martinez and C.A. Angell, Nature 410, 663 (2001).
- 15. S. Sastry, Nature 409, 164 (2001).
- Y. Zhang, *High-Entropy materials. A Brief Introduction*, Springer Nature Singapore Pte Ltd. (2019).
- Y. Chen, Z.-W. Dai, and J.-Z. Jiang, J. Alloys Compd. 866, 158852 (2021).
- H. Ding, H. Luan, H. Bu, H. Xu, and K. Yao, Materials 15, 1669 (2022).
- H. Luan, K. Li, L. Shi, W. Zhao, H. Bu, P. Gong, and K.-F. Yao, J. Mater. Sci. Technol. 161, 50 (2023).
- A.S. Makarov, G.V. Afonin, R.A. Konchakov, V.A. Khonik, J.C. Qiao, A.N. Vasiliev, and N.P. Kobelev, Scr. Mater. 239, 15783 (2024).
- Y.Q. Cheng and E. Ma, Prog. Mater. Sci. 56, 379 (2011).
- 22. W.H. Wang, Prog. Mater. Sci. 57, 487 (2012).
- N. A. Mauro, M. Blodgett, M. L. Johnson, A. J. Vogt, and K. F. Kelton, Nat. Commun. 5, 4616 (2014).
- L.-M. Wang, V. Velikov, and C. A. Angell, J. Chem. Phys. 117, 10184 (2002).

- S. A. Kube, S. Sohn, R. Ojeda-Mota, T. Evers, W. Polsky, N. Liu, K. Ryan, S. Rinehart, Y. Sun, and J. Schroers, Nat. Commun. 13, 3708 (2022).
- 26. Н.П. Кобелев, В.А. Хоник, УФН **193**, 717 (2023).
- А. С. Макаров, М. А. Кретова, Г. В. Афонин, Ц. Ч. Цзиао, А. М. Глезер, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, Письма в ЖЭТФ 115, 110 (2022).
- G. Adam and J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. 43, 139 (1965).
- 29. J.C. Dyre, Rev. Mod. Phys. 78, 953 (2006).
- 30. H.L. Smith, C.W. Li, A. Hoff, G.R. Garrett, D.S. Kim, F.C. Yang, M.S. Lucas, T. Swan-Wood, J.Y.Y. Lin, M.B. Stone, D.L. Abernathy, M.D. Demetriou, and B. Fultz, Nat. Phys. 13, 900 (2017).
- R. Alvarez-Donado and A. Antonelli, Phys. Rev. Research 2, 013202 (2020).
- N. Neuber, O. Gross, M. Frey, B. Bochtler, A. Kuball, S. Hechler, I. Gallino, and R. Busch, Acta Mater. 220, 117300 (2021).
- 33. Y. Kawamura, T. Nakamura, H. Kato, H. Mano, and A. Inoue, Mater. Sci. Eng. A **304–306**, 674 (2001).
- 34. T. Wang, L. Hu, Y. Liu, and X. Hui, Mater. Sci. Eng. A 744, 316 (2019).
- T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura, and A. Inoue, Mater. Trans. 46, 2746 (2005).
- Y. Tong, J. C. Qiao, J. M. Pelletier, and Y. Yao, J. Alloys Compd. 820, 153119 (2020).
- 37. S. Li, R. J. Wang, M.X. Pan, D.Q. Zhao, and W.H. Wang, J. Non-Cryst. Solids **354**, 1080 (2008).