

高熵材料新领域：高熵氧化物玻璃

New Field of High-Entropy Materials: High-Entropy Oxide Glasses

供稿|马志彪, 李建强 / MA Zhibiao, LI Jianqiang

内容导读

氧化物玻璃在我们的日常生活、工业生产和国防军事等诸多领域扮演着至关重要的角色。传统氧化物玻璃的成分通常以 1 种或 2 种组元为主, 用于构建三维无规则网络结构, 其它组元含量相对较少, 导致氧化物玻璃的设计和性能调控空间有限。近年来, 以多主元为成分特征的高熵材料的快速发展为玻璃的研究与开发提供了全新的思路。2021 年, 具有优异力学、光学等综合性能的高熵氧化物玻璃首次被报道, 迅速引起了学术和产业界的广泛关注, 成为高熵材料和玻璃材料研究的崭新领域。本文以成分设计、制备及性能为主线, 介绍目前高熵氧化物玻璃的研究现状及未来展望。

玻璃是一种非晶态物质, 是典型的非晶材料, 相对于晶体材料有序的原子排布和长程有序性, 玻璃在结构上具有原子混乱排布, 呈现出短程有序、长程无序的结构特点^[1]。玻璃的发展与人类的生产生活息息相关, 早在 4000 年前, 美索不达米亚和埃及就曾使用玻璃的记载, 早期玻璃主要用于人或建筑物的装饰, 如琉璃簪、琉璃摆件、琉璃瓦以及琉璃窗等。玻璃对科学的推动开始于光学镜片的诞生, 通过几个小小玻璃片的相互叠加, 便可以直观地观察到物质的微观结构, 这间接地开启了科学研究向微观领域进军的大门^[2]。图 1 所示为玻璃的发展历史^[2-5]。时至今日, 玻璃更是渗透到了生活的方方面面——清晨的第一杯水, 无处不在的电子屏幕, 光伏发电等等——已成为日用、建筑、化学、医疗、电子、能源等领域的关键材料。

玻璃的应用领域多种多样, 玻璃的产品千变万化, 目前种类繁多的玻璃制品成分上绝大多数以

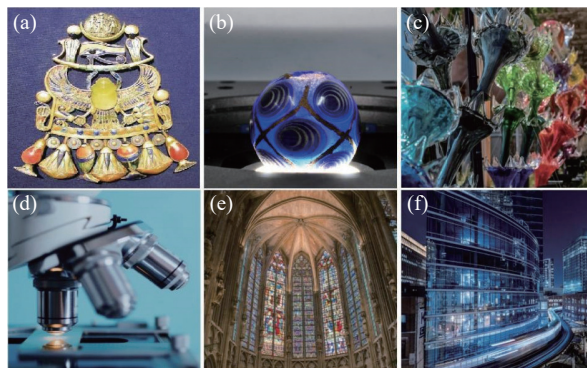


图 1 玻璃的发展历史^[2-5]: (a) 埃及法老的玻璃圣甲虫配饰; (b) 激光照射下战国时期的铅钡蜻蜓眼玻璃珠; (c) 15 世纪意大利玻璃岛; (d) 17 世纪望远镜和显微镜面试; (e) 19 世纪教堂玻璃窗户; (f) 20 世纪美国旧金山首次建成采用玻璃幕墙的建筑

SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 等网络形成体为主, 网络形成体能够极大地提升玻璃的非晶形成能力, 进而降低熔体的玻璃化难度。通过添加不同的网络形成体, 大部分氧化物材料均能制备得到玻璃, 满足各种条件下对不同玻璃产品应用的多样化需求^[6]。通过对玻璃

的组分和结构进行调控, 现有含网络形成体玻璃的性能能够得到改善, 但受到 SiO_2 组元本征特性以及 Si-O 多面体网络结构的制约, 其他组元的可掺杂浓度较低, 结构上如配位数、堆积密度等的可调控空间有限, 使得性能上难以进一步提高^[7-8], 无法满足快速发展的新兴产业对玻璃材料的苛刻要求, 如虚拟现实产业迫切需要的超高折射率玻璃, 移动终端用超高强度盖板玻璃等。

高熵材料是近年来备受瞩目的一种全新的材料体系, 通常由 5 种或 5 种以上的组元组成, 且每一种组元的摩尔分数在 5%~35%^[9-11]。高熵材料的出现突破了传统材料设计中以单一组元为主的理念, 组元数的增多极大地丰富了材料成分设计和结构-性能调控的空间, 在金属、陶瓷及金属间化合物等领域受到了广泛的关注。由于组元数众多, 高熵材料具有独特的效应^[12-14], 热力学上的高熵效应、结构上的晶格畸变效应、动力学上的迟滞扩散效应和性能上的鸡尾酒效应。2011 年, 中国科学院物理研究所 Zhao 等^[15]首次将高熵材料的研究扩展到了金属玻璃, 创新性地提出了高熵非晶合金的概念。氧化物玻璃与金属玻璃都呈现出原子排列长程无序、短程有序的特征, 高熵合金尤其是高熵金属玻璃所表现出的独特性能, 对开发具有优异性能的新型氧化物玻璃具有十分重要的借鉴意义。开展高熵氧化物玻璃的研究, 是高熵非晶材料领域崭新的课题。

2021 年, 李建强团队首次报道了力学、光学等综合性能优异的高熵氧化物玻璃^[16-18], 迅速引起科研工作者的广泛关注。该玻璃具有破纪录的硬度 (12.58 GPa) 和模量 (177.9 GPa), 以及优异的断裂韧性 (1.52 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$) 和良好的可见光-近中红外波段透过性 (最大 86.8%, 厚度 1 mm)。相关成果被国际玻璃协会顾问委员会主席彭寿院士在 2021 年全国玻璃科学技术年会上誉为“全新认识玻璃组成-结构-本构关系”的代表性成果, 先后被 *Springer Handbook of Glass*, *Springer Handbooks* (Spring Nature 出版社)、《非晶物质》(汪卫华院士著) 等多部学术专著大幅引用。东北大学 Zhang 等^[19-22]、中国科学院上海硅酸盐研究所 Ma 等^[23]和 Shi 等^[24]、中国科学院半导体研究所 Zhang 等^[25]、吉林大学 Tang 等^[26]、伊朗冈巴德卡沃斯大学 Asri 等

^[27]、俄罗斯南乌拉尔国立大学 Moghaddam 等^[28]也相继展开大量研究。本文以高熵氧化物玻璃的成分设计、制备及性能为切入点, 综述目前高熵氧化物玻璃的研究现状及简单展望, 为高熵氧化物玻璃的科学研究和发展提供参考。

高熵氧化物玻璃成分设计

“高熵”的概念最初由高熵合金而来, 主要通过理想固溶体的构型熵 (混合熵) S 来定义, 表达式为:

$$S = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (1)$$

式中, R 为摩尔气体常数, x_i 为第 i 元素的摩尔分数, N 为组成元素的总数。2015 年, Rost 等^[29]将高熵合金的“高熵”概念扩展到氧化物陶瓷。与金属的简单晶体结构不同, 氧化物陶瓷具有更为复杂的晶体结构, 其混乱度主要受阳离子浓度与阴离子浓度的影响, 故混合熵计算公式可表示如下:

$$S = -R(\sum_{i=1}^N x_i^c \ln x_i^c + \sum_{i=1}^N x_i^a \ln x_i^a) \quad (2)$$

式中, x_i^c 和 x_i^a 分别表示 i 元素存在于阳离子和阴离子位点的离子摩尔分数。尽管氧化物玻璃和氧化物陶瓷在结构上差异巨大, 但是考虑到它们相似的阴阳离子组成以及熵值计算主要由成分主导, 高熵氧化物玻璃的混合熵计算可采用高熵氧化物陶瓷的计算方法。

严格意义上, 高熵材料要求混合熵 S 不小于 $1.61R$, 即各阳离子组元遵循等比例原则。实际上, 随着高熵材料研究的不断深入、体系的不断增多, 高熵材料体系中各组元逐渐偏离等比例原则。目前, 高熵材料更为广泛的定义为由 5 种或 5 种以上的组元组成, 且每一种组元的摩尔分数在 5%~35% 的材料^[11]。相较于合金或者陶瓷, 玻璃的成分设计难度较大, 由于长程无序的结构特点, 成分-结构-性能的关联规律不够清晰, 成分设计很难做到“有章可循”。和金属玻璃相比, 无机玻璃的高熵设计还要考虑阴离子对混合熵的贡献。此外, 成分设计时必须兼顾玻璃的非晶形成能力、成形行为等重要因素, 同体系玻璃仅仅只替换一个同周期或同主族的邻近元素, 往往就难以制备得到玻璃样品。因此, 高熵氧化物玻璃的设计和开发面临较大的挑战。

表 1 为目前报道的典型高熵氧化物玻璃的组

表 1 目前报道的典型高熵氧化物玻璃的组分、混合熵和相关性能^[16-24]

组分	混合熵	力学性能			光学性能			参考文献
		硬度/ GPa	杨氏模量/ GPa	断裂韧性/ (MPa·m ^{0.5})	透过率@ 780 nm/%	折射率@ 587.6 nm	阿贝数	
18.77M ₂ O ₃ -4.83Y ₂ O ₃ -28.22TiO ₂ - 8.75ZrO ₂ -39.43Al ₂ O ₃ (M=La/Sm/Gd)	1.32R	11.65~12.58	162.0~177.9	1.21~1.52	84.0~86.8			[16]
31.6MO-4.1Y ₂ O ₃ -23.7TiO ₂ -7.4ZrO ₂ - 33.2Al ₂ O ₃ (M=Ba/Sr/Ca)	1.32R	8.96~11.06	113.7~147.6	0.835~1.334	82~90	1.835~1.844	29.3~34.8	[17]
20La ₂ O ₃ -20TiO ₂ -20Nb ₂ O ₅ - 20(Al ₂ O ₃ /ZrO ₂)-20(ZrO ₂ /Ta ₂ O ₅)	1.56~1.58R	10.05~10.74	155.4~157.5	1.057~1.233	80	2.14~2.25		[18]
10La ₂ O ₃ -20TiO ₂ -10Nb ₂ O ₅ -20WO ₃ - 20ZrO ₂	1.61R				62	2.22	61	[19]
25LaO _{3/2} -25TiO ₂ -25NbO _{5/2} - (25-x)WO ₃ -xZrO ₂	1.39R~1.55R				70~84	2.18~2.53	21.86~23.6	[20]
(25-x)LaO _{3/2} -25TiO ₂ -25NbO _{5/2} - 25WO ₃ -xZrO ₂	1.39R~1.55R				70~75	2.18~2.28	11.18~23.6	[21]
20LaO _{3/2} -20TiO ₂ -20NbO _{5/2} -20WO ₃ - 20MO _{3/2} (M=B/Ga/In)	1.61R	5.81~6.45			60~78	2.14~2.46	17.5~47.63	[22]
10RE ₂ O ₃ -10Gd ₂ O ₃ -32Al ₂ O ₃ -36Ta ₂ O ₅ - 12ZrO ₂ (RE=La/Tm/Lu)	1.39R	9.09~9.18	182.0~186.2		79.3~79.6	2.02~2.028		[23]
25La ₂ O ₃ -35TiO ₂ -25Nb ₂ O ₅ -(15-x) ZrO ₂ -xGd ₂ O ₃	1.39R~1.42R	6.86~7.07			69~74	2.241~2.255	20.91~22.86	[24]

分、混合熵和相关性能。从中可以看出，相较于以单组元或二组元为主的传统氧化物玻璃，高熵氧化物玻璃的主组元基本上不少于4种，在成分设计上保留了“高熵”的核心思想。此外，目前报道的高熵氧化物玻璃的混合熵均大于1.3R (≈10 J/(mol·K))，高于绝大多数的传统氧化物玻璃，从另一方面反映出高熵玻璃与传统玻璃在成分上存在区别。高熵材料的研究从早期的合金、金属玻璃，扩展到如今的陶瓷、金属间化合物以及氧化物玻璃，人们对“高熵”的理解随研究的深入和材料体系的变化而逐渐加深，将高熵的概念进行扩展时应充分考虑材料体系自身的特性并与之相结合，在氧化物玻璃领域，当玻璃中的主组元不少于4种且绝大部分组分均为主要组元，并且具有较高的混合熵 (>10 J/(mol·K)) 时，可归于高熵氧化物玻璃的范畴。

高熵氧化物玻璃制备方法

在组成上，高熵氧化物玻璃与传统氧化物玻璃存在较大区别。传统玻璃一般以 SiO₂、B₂O₃ 和 P₂O₅ 等氧化物为主要组元，尽管存在 MgO、CaO、Al₂O₃、ZrO₂ 等熔点较高的组分，但是它们的含量少，因此玻璃熔点较低。高熵玻璃目前常用的组分，如 La₂O₃、TiO₂、Gd₂O₃、ZrO₂、Nb₂O₅、Al₂O₃

等均为高熔点氧化物且均为玻璃的主要组元，它们在熔化过程一般要求不低于 2000℃ 的加热温度。常规的玻璃熔制方法难以获得如此高的加热温度，同时也很难找到能制成坩埚的容器材料。此外，高熵氧化物玻璃中网络形成体含量较少，玻璃形成能力较弱，容易导致析晶。综合以上几点原因，通过传统的玻璃熔制方法制备高熵氧化物玻璃存在较大困难。

目前，高熵氧化物玻璃的制备主要采用无容器凝固（悬浮技术结合激光加热）方法。该方法具有升降温速率快和能够有效避免异相成核等优点，广泛应用于低玻璃形成能力等新型亚稳态材料的开发与制备，最高加热温度可达 3000℃，能够满足目前绝大多数氧化物的熔化要求。悬浮方式包括气动悬浮、静电悬浮、磁悬浮和声悬浮。其中，静电悬浮和声悬浮悬浮力较小且实验设备复杂，磁悬浮悬浮力较大但是要求样品具有良好的导电性。气动悬浮是一种以气体为悬浮动力的无容器方法，该方法样品不受自身物理化学性质的约束，材料可选范围广泛。图 2 和图 3 所示分别为气动悬浮-激光加热无容器凝固过程的示意图和设备实物图。基于无容器凝固方法，研究者们制得了一系列具有优异力学和光学性能的新型氧化物玻璃，如表 1 所示。

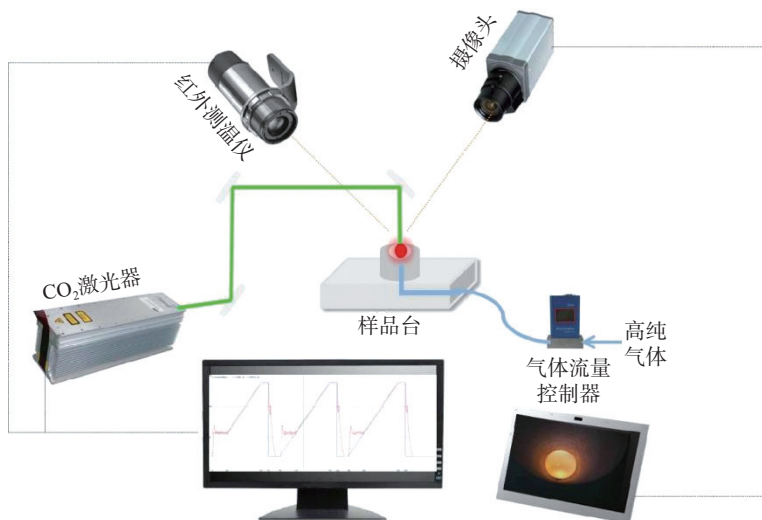


图2 气动悬浮-激光加热无容器凝固过程示意图

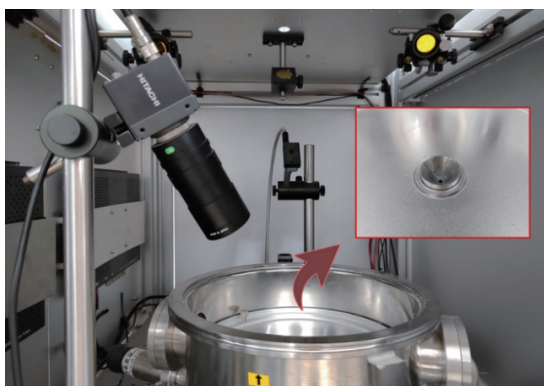


图3 无容器凝固装置图(插图为悬浮喷嘴示意图)

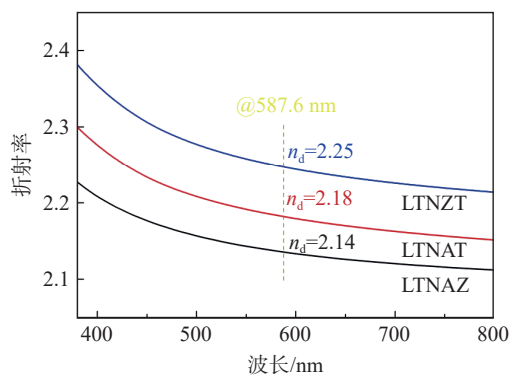


图4 高熵氧化物玻璃的折射率^[18]

高熵氧化物玻璃性能

光学性能

具有高折射率的光学玻璃在现代工业中具有重要应用。如图4所示,本团队制备的高熵 $20\text{La}_2\text{O}_3-20\text{TiO}_2-20\text{Nb}_2\text{O}_5-20(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2)-20(\text{ZrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5)$ (LTNAZ, LTNAT, LTNZT) 玻璃在 587.6 nm 处的折射率为 2.14~2.25^[18]。本研究从玻璃密度、氧摩尔体积 V_O 和氧离子极化率 $\alpha_{O^{2-}}$ 3 个方面对高熵玻璃的高折射率性能进行了分析,发现折射率的大小与玻璃密度和氧离子极化率 $\alpha_{O^{2-}}$ 均呈正比关系,这是由于随着玻璃密度的增加,光的传播速度减慢,折射率增加,而较高的氧离子极化率能够使光波在透过玻璃的过程中传播速度降低进而影响折射率。Zhang 等^[19] 制备的高熵 $10\text{La}_2\text{O}_3-20\text{TiO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5-$

$20\text{WO}_3-20\text{ZrO}_2$ (LTNWZO) 玻璃,样品在 587.6 nm 处的折射率为 2.22,他们认为玻璃的高折射率是由于较高的密度 (5.766 g/cm^3) 和氧离子极化率 $\alpha_{O^{2-}}$ ($2.42 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$)。在此基础上,该团队研究了 WO_3/ZrO_2 含量与 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 含量对玻璃折射率性能的影响^[20-21],发现当玻璃的成分为 $25\text{LaO}_{3/2}-25\text{TiO}_2-25\text{NbO}_{5/2}-20\text{WO}_3-5\text{ZrO}_2$ 时,玻璃具有最高的折射率,在 587.6 nm 处的折射率达到 2.53。而随着 La_2O_3 含量的减少和 ZrO_2 含量的增多,玻璃的折射率从 2.18 升高至 2.28,折射率的变化趋势与玻璃密度、氧摩尔体积 V_O 和氧离子极化率 $\alpha_{O^{2-}}$ 的变化趋势一致。进一步的,该团体通过 $\text{MO}_{3/2}$ ($M=\text{B}/\text{Ga}/\text{In}$) 取代 ZrO_2 ^[22],制备得到了 587.6 nm 处的折射率高达 2.46 的高熵 $20\text{LaO}_{3/2}-20\text{TiO}_2-20\text{NbO}_{5/2}-20\text{WO}_3-20\text{InO}_{3/2}$ 玻璃,该玻璃的密度和氧离子极化率 $\alpha_{O^{2-}}$ 分

别为 5.83 g/cm^3 和 $2.82 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ 。高熵氧化物玻璃相关的折射率 n_d 、密度、氧摩尔体积 V_O 和氧离子极化率 $\alpha_{O^{2-}}$ 数据归纳于表 2。

阿贝数是用来表征透明材料对光色散强弱的物理量,阿贝数越大,色散越小。一般情况下,氧化物玻璃折射率的增大通常伴随着阿贝数的减小,如图 5 所示,商业光学玻璃的折射率和阿贝数表现出明显负相关^[17,19-22,30]。在阿贝数相等的情况下,高熵氧化物玻璃表现出更高的折射率,甚至有突破折射率-阿贝数局限的可能性。此外,对比高熵 $10\text{La}_2\text{O}_3-20\text{TiO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3-20\text{ZrO}_2$ (LTNWZO) 玻璃^[19] 与 $25\text{LaO}_{3/2}-25\text{TiO}_2-25\text{NbO}_{5/2}-(25-x)\text{WO}_3-x\text{ZrO}_2$

($x=0/5/10$) 玻璃^[20] 的折射率和阿贝数发现,遵循组元等比例原则的高熵氧化物玻璃或许更有可能同时具备高的折射率和高的阿贝数。LTNWZO 玻璃严格遵循组元等比例原则,它的折射率和阿贝数分别为 2.22 和 61, $25\text{LaO}_{3/2}-25\text{TiO}_2-25\text{NbO}_{5/2}-(25-x)\text{WO}_3-x\text{ZrO}_2$ ($x=0/5/10$) 玻璃由于 WO_3/ZrO_2 含量的变化使得各组元偏离等比例,它们的折射率略微上升 (2.18~2.53) 但阿贝数发生了明显的下降,仅为 21~24。同时具有高折射率和低色散的玻璃材料在高分辨率透镜上具有关键应用,高混合熵的氧化物玻璃能否打破现有折射率-阿贝数局限,仍有待更进一步的研究。

表 2 高熵氧化物玻璃折射率 n_d 、密度 ρ 、氧摩尔体积 V_O 及氧离子极化率 $\alpha_{O^{2-}}$ ^[18-22]

玻璃组成	n_d	$\rho/(\text{g/cm}^3)$	V_O/cm^3	$\alpha_{O^{2-}}/(10^{-3} \text{ nm}^3)$
$10\text{La}_2\text{O}_3-20\text{TiO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3-20\text{ZrO}_2$	2.22	5.766		2.42
$25\text{LaO}_{3/2}-25\text{TiO}_2-25\text{NbO}_{5/2}-25\text{WO}_3$	2.18	5.97	11.31	2.314
$25\text{LaO}_{3/2}-25\text{TiO}_2-25\text{NbO}_{5/2}-20\text{WO}_3-5\text{ZrO}_2$	2.53	5.93	11.23	2.655
$25\text{LaO}_{3/2}-25\text{TiO}_2-25\text{NbO}_{5/2}-15\text{WO}_3-10\text{ZrO}_2$	2.46	5.83	11.25	2.571
$20\text{LaO}_{3/2}-25\text{TiO}_2-25\text{NbO}_{5/2}-25\text{WO}_3-5\text{ZrO}_2$	2.23	5.86	11.24	2.379
$15\text{LaO}_{3/2}-25\text{TiO}_2-25\text{NbO}_{5/2}-25\text{WO}_3-10\text{ZrO}_2$	2.28	5.78	11.12	2.429
$20\text{LaO}_{3/2}-20\text{TiO}_2-20\text{NbO}_{5/2}-20\text{WO}_3-20\text{BO}_{3/2}$	2.14	5.59		2.21
$20\text{LaO}_{3/2}-20\text{TiO}_2-20\text{NbO}_{5/2}-20\text{WO}_3-20\text{GaO}_{3/2}$	2.19	5.68		2.43
$20\text{LaO}_{3/2}-20\text{TiO}_2-20\text{NbO}_{5/2}-20\text{WO}_3-20\text{InO}_{3/2}$	2.46	5.83		2.82
$20\text{La}_2\text{O}_3-20\text{TiO}_2-20\text{Nb}_2\text{O}_5-20\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{ZrO}_2$	2.14	5.368	10.53	2.276
$20\text{La}_2\text{O}_3-20\text{TiO}_2-20\text{Nb}_2\text{O}_5-20\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{Ta}_2\text{O}_5$	2.18	5.932	10.85	2.412
$20\text{La}_2\text{O}_3-20\text{TiO}_2-20\text{Nb}_2\text{O}_5-20\text{ZrO}_2-20\text{Ta}_2\text{O}_5$	2.25	6.349	10.89	2.494

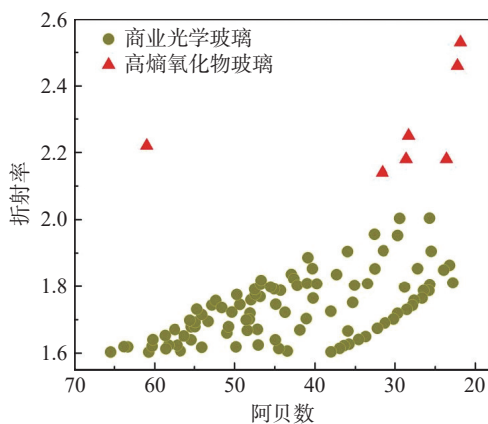


图 5 商业光学玻璃和高熵氧化物玻璃的折射率与阿贝数^[17,19-22,30]

在发光性能上, Zhang 等^[25] 通过低熔点熔盐策略制备得到了高熵 $32.97\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-22.2\text{P}_2\text{O}_5-11.55\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4-19.32\text{K}_2\text{SO}_4-x\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-2.66\text{LiO}$

$\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}-1.23\text{CaCl}_2$ 玻璃, 并利用该高熵氧化物玻璃展宽声子和吸收模式的协同作用实现了空间相干频率变换辐射过程的可设计性。通过 520 nm 绿光泵浦样品, 会发出红光、黄光、蓝光等一系列频率的具有空间相干性的出射光, 未来在光通讯、超连续光谱、激光放大等方面有重要的潜在应用。

力学性能

具有优异硬度、杨氏模量和断裂韧性的高力学性能玻璃是各种电子显示器屏幕迫切需要的重要材料。本课题组将高熵材料的成分设计理念与传统高力学性能玻璃的组元选取和结构调控相结合, 采用无容器凝固的方法成功制备得到具有超高硬度、模量以及优异断裂韧性的高熵 $18.77\text{M}_2\text{O}_3-4.83\text{Y}_2\text{O}_3-28.22\text{TiO}_2-8.75\text{ZrO}_2-39.43\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{La}/\text{Sm}/\text{Gd}$) 玻

璃^[16], 其力学性能测试结果如图 6 所示。基于 Makishima & Mackenzie 方程, 氧化物玻璃的硬度和杨氏模量取决于各组元的解离能 (G) 和原子堆积密度, 解离能和原子堆积密度越大, 玻璃的硬度和杨氏模量越高^[31]。目前玻璃制备中常见的金属氧化物解离能数据如表 3 所示, 氧化铝在金属氧化物中具有最高的解离能, 因而高力学性能玻璃中往往含有大量的氧化铝, 如 $54\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}46\text{Ta}_2\text{O}_5$ 玻璃和 $68\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}32\text{Er}_2\text{O}_3$ 玻璃^[32-33]。玻璃的原子堆积密度与玻璃网络中阳离子的配位数密切相关, 一般情况下, 配位数越高, 原子堆积密度越大。传统玻璃以 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 等网络形成体组成玻璃的基本网络结构, 其中 Si 原子有四种配位形式, B 原子有两种配位形式, P 原子有三种配位形式, 它们的平均配位数通常情况下都小于 4, 因此传统玻璃的硬度绝大部分在 8 GPa 以内^[34]。氧化铝在玻璃中以网络中间体的形式存在, Al 原子存在 3 种配位形式, 包括低配位的 4 配位 Al ($[\text{AlO}_4]$) 以及高配位的 5 配位 Al ($[\text{AlO}_5]$) 和 6 配位 Al ($[\text{AlO}_6]$), 结合较高的解离能, 氧化铝是高力学性能玻璃成分的首选组元。

为了进一步推动玻璃中 Al 原子向高配位方向移动, 还需要选取合适的其他组元。研究表明, 通过引入高场强阳离子, 可以提高玻璃中 Al 原子的配位数^[34-35]。因此, 基于上述高解离能和高原子堆积密度的组元选取指导并结合高熵材料高混合熵的成分设计原则, 最终选取同时具有较高解离能和高离子场强的 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 和 M_2O_3 ($\text{M}=\text{La}/\text{Sm}/\text{Gd}$) 作为高熵氧化物玻璃的基本组成。结果表明, 当 M 为 Gd 时, 高熵氧化物玻璃的力学性能最为优异, 它的硬度、杨氏模量和断裂韧性分别为 12.58 GPa、177.9 GPa 和 $1.52 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, 其中硬度和杨氏模量超过了 2018 年 $68\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}32\text{Er}_2\text{O}_3$ 玻璃所达到的最大值 (硬度 11.1 GPa, 杨氏模量 162.9 GPa)^[32-33]。通过核磁共振对 Al 原子的配位数进行分析, 如图 7 所示, $[\text{AlO}_5]$ 和 $[\text{AlO}_6]$ 的原子分数之和达到 44.7%, 由此计算得到的平均配位数达到 4.584, 远高于传统网络形成体玻璃。通过进一步组元调整和成分设计, Ma 等^[23] 制备出杨氏模量高达 182.6 GPa 的高熵 $10\text{M}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}32\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}36\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}12\text{ZrO}_2$ ($\text{M}=\text{La}/\text{Tm}/\text{Lu}$) 玻璃。

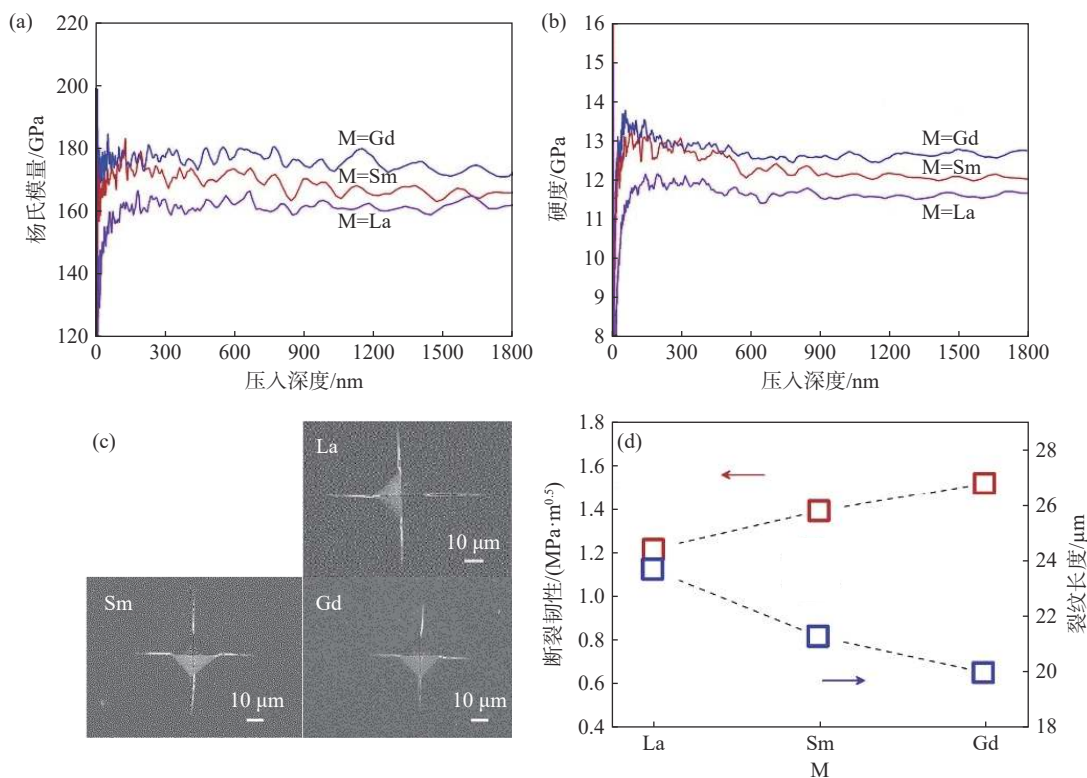
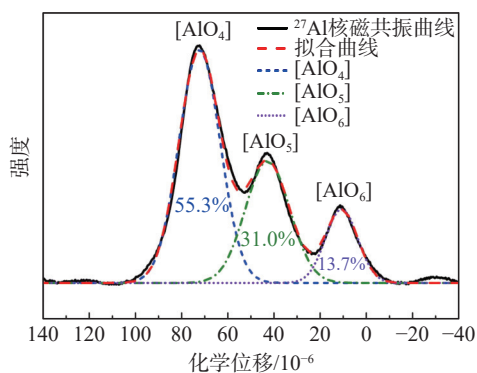


图 6 高熵氧化物玻璃的力学性能^[16]: (a) 杨氏模量; (b) 硬度; (c) 断裂韧性测试压痕的 SEM 图及结果

表 3 常见金属氧化物单位体积解离能^[31]

氧化物	$G/(kJ/cm^3)$	氧化物	$G/(kJ/cm^3)$	氧化物	$G/(kJ/cm^3)$
Al_2O_3	133.8	B_2O_3	77.8	SrO	48.5
BeO	125.4	Y_2O_3	74.0	ZnO	41.4
ZrO_2	97.0	La_2O_3	67.7	BaO	40.6
TiO_2	86.6	CaO	64.8	PbO_2	38.0
MgO	83.6	SiO_2	64.4	Na_2O	37.2
Li_2O	80.3	P_2O_5	62.7	K_2O	23.4

图 7 高熵氧化物玻璃²⁷Al 核磁共振谱图^[16]

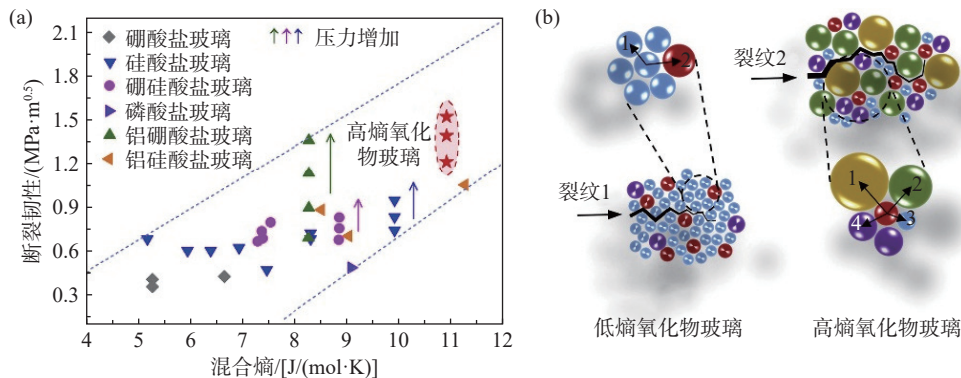
熵与性能的关联

通过对比高熵 $18.77M_2O_3-4.83Y_2O_3-28.22TiO_2-8.75ZrO_2-39.43Al_2O_3$ ($M=La/Sm/Gd$) 玻璃与传统玻璃的断裂韧性和混合熵,发现二者存在正相关。如图 8(a) 所示,从虚线中可以看出,随着混合熵的增大,玻璃的断裂韧性总体呈现出上升的趋势。高熵材料与传统材料最大的区别在于体系主组元数的增多以及混合熵的增大,玻璃断裂韧性随混合熵增大而提高的原因可能是高熵玻璃原子间复杂相互作用而导致的裂纹弯曲生长。如图 8(b) 所示,对于传统

氧化物玻璃,通常由一至两种组元为主导,同时添加少量的其他氧化物。因此,配位原子的类型比较单一,在外力作用下初始裂纹一旦形成,由于结构上的相似性,裂纹尖端更容易沿接近直线方向快速延伸扩展。对于高熵氧化物玻璃,它通常由不少于四种的主组元组成且体系中绝大部分组元均为主要组元,这增加了配位原子的多样性,使得原子间的相互作用更加复杂。高熵玻璃复杂的原子间相互作用可能会增加裂纹尖端类直线扩展的阻力,导致裂纹的弯曲生长。在恒定的外力作用下,裂纹的弯曲扩展可以减缓应力的线性释放,从而使玻璃的断裂韧性得到提高。

结论与展望

高熵氧化物玻璃通常含有 4 种或 4 种以上的主组元,其混合熵一般在 $10 J/(mol \cdot K)$ 以上。目前高熵氧化物玻璃主要采用无容器凝固的方法进行制备。高熵氧化物玻璃具有优异的光学和力学性能,现有高熵氧化物玻璃的报导中,在 $587.6 nm$ 处的最高折射率可达 2.53,硬度、杨氏模量和断裂韧性最高分别可达 12.58 GPa、182.6 GPa 和 $1.52 MPa \cdot m^{0.5}$ 。折射率和阿贝数的研究发现,高的混合熵可能有利于获得同时具有高折射率和高阿贝数的玻璃样品。此外,通过对比不同玻璃的断裂韧性和混合熵,发现高熵氧化物玻璃中多种组元间复杂的相互作用可能会增大裂纹尖端直线扩展的阻力,导致裂纹弯曲生长,进而提高断裂韧性。作为高熵材料的一个全新分支,尽管目前高熵氧化物玻璃在光学和力学等性能上已有部分研究,但仍然处于起始阶段,冰山之

图 8 (a) 混合熵对氧化物玻璃断裂韧性的影响; (b) 不同混合熵下裂纹扩展示意图 (数字 1~4 代表不同的配位原子) ^[16]

下更多的谜题有待揭晓。针对当前高熵氧化物玻璃研究的不足,提出以下4点展望:

(1) 丰富高熵氧化物玻璃的材料体系。通过科学的成分设计,将目前的研究进一步拓展到传统网络形成体玻璃上,使高熵氧化物玻璃的概念更具有普适性。性能方面的研究目前主要集中在光学和力学上,同样具有很大的拓展空间。

(2) 高熵氧化物玻璃的大尺寸化制备。目前的制备方法主要集中在无容器凝固,玻璃样品的尺寸偏小。为了进一步扩大玻璃的应用范围和应用极限,高熵氧化物玻璃大尺寸化制备方法的研究具有重要意义。

(3) 高熵氧化物玻璃的熵调控机制研究。开展同体系内不同混合熵玻璃性能的直接对比研究,分析熵与玻璃性能的关联,并基于分子动力学模拟等方法搭建玻璃结构模型,深入探索高熵氧化物玻璃的熵调控机制。

(4) 高熵氧化物玻璃作前驱体制备微晶玻璃与陶瓷。目前,吉林大学Tang和俄罗斯南乌拉尔国立大学Moghaddam等团队已开展相关研究。以高熵氧化物玻璃作为前驱体,通过非晶晶化等方法制备微晶玻璃与陶瓷是一个充满潜力的研究领域,有望带来新的突破与应用。

参考文献

- [1] 汪卫华. 非晶态物质的本质和特性. 物理学进展, 2013, 33(5): 177
- [2] 干福熹. 丝绸之路上的古代玻璃研究. 上海: 复旦大学出版社, 2007
- [3] 田英良, 孙诗兵. 新编玻璃工艺学. 北京: 中国轻工业出版社, 2009
- [4] 汪卫华. 金属玻璃的过去, 现在和未来. 自然杂志, 2022, 44(3): 173
- [5] 佚名. “镜”见未来, 玻璃发展史. 产城, 2021(3): 86
- [6] Han J J, Wang Z, Li J Q, et al. Large-sized La_2O_3 - TiO_2 high refractive glasses with low SiO_2 fraction by hot-press sintering. *Int J Appl Glass Sci*, 2019, 10(3): 371
- [7] Johnson J, Weber R, Grimsditch M. Thermal and mechanical properties of rare earth aluminate and low-silica aluminosilicate optical glasses. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351(8/9): 650
- [8] Hehlen M P, Cockroft N J, Gosnell T R, et al. Uniform upconversion in high-concentration Er^{3+} -doped soda lime silicate and aluminosilicate glasses. *Opt Lett*, 1997, 22(11): 772
- [9] 李冬月, 吴承双, 张勇, 等. 高熵领域新维度: 高熵合金纤维. 金属世界, 2024(2): 1
- [10] 张勇. 《高熵合金》开栏语. 金属世界, 2023(6): 1
- [11] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv Eng Mater*, 2004, 6(5): 299
- [12] Yeh J W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. *JOM*, 2013, 65: 1759
- [13] Tsai K Y, Tsai M H, Yeh J W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys. *Acta Mater*, 2013, 61(13): 4887
- [14] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog Mater Sci*, 2014, 61: 1
- [15] Zhao K, Xia X X, Bai H Y, et al. Room temperature homogeneous flow in a bulk metallic glass with low glass transition temperature. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(14): Art No. 141913
- [16] Guo Y C, Li J Q, Zhang Y, et al. High-entropy R_2O_3 - Y_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 glasses with ultrahigh hardness, Young's modulus, and indentation fracture toughness. *iScience*, 2021, 24(7): Art No. 102735
- [17] Guo Y C, Feng S W, Fu J, et al. Multi-component oxide lens glass with ultra-high mechanical properties inspired by the high-entropy concept. *Ceram Int*, 2023, 49(6): 9298
- [18] Ma Z B, Guo Y C, Fu J, et al. Multi-component $20\text{La}_2\text{O}_3$ - 20TiO_2 - $20\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $20(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2)$ - $20(\text{ZrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5)$ glasses with ultra-high refractive index and mechanical properties inspired by high-entropy design. *Ceram Int*, 2024, 50(15): 26810
- [19] Zhang J R, Zhang X Y, Li Y, et al. High-entropy oxides $10\text{La}_2\text{O}_3$ - 20TiO_2 - $10\text{Nb}_2\text{O}_5$ - 20WO_3 - 20ZrO_2 amorphous spheres prepared by containerless solidification. *Mater Lett*, 2019, 244: 167
- [20] Zhang J R, Zhang X Y, Wang Y, et al. Preparation and properties of a high-entropy amorphous oxide with high refractive index by containerless solidification. *Ceram Int*, 2022, 48(12): 16492
- [21] Zhang J R, Zhang X Y, Liu H W, et al. Thermal and optical properties of $(25-x)\text{LaO}_{3/2}$ - 25TiO_2 - $25\text{NbO}_{5/2}$ - 25WO_3 - $x\text{ZrO}_2$ glasses with high refractive indices prepared by aerodynamic levitation method. *Opt Mater*, 2022, 125: Art No. 111811
- [22] Zhang X Y, Zhang J R, Zhou C H, et al. Optical properties and irradiation resistance of novel high-entropy oxide glasses La_2O_3 - TiO_2 - Nb_2O_5 - WO_3 - M_2O_3 ($\text{M}=\text{B}/\text{Ga}/\text{In}$). *J Rare Earths*, 2023, 41(4): 507
- [23] Ma K C, Yu J D, Li Q, et al. High-refraction index glasses with ultra-high Young's modulus and high hardness fabricated by containerless processing. *J Am Ceram Soc*, 2024, 107(2): 871
- [24] Shi W L, Lu J Q, Chen M X, et al. Preparation of new multi-composition oxide glasses with high refractive index by containerless solidification. *MRS Commun*, 2023, 13: 129
- [25] Zhang L D, Zhang Z Y, Wang X, et al. Design of coherent wideband radiation process in a Nd^{3+} -doped high entropy glass system. *Light Sci Appl*, 2022, 11: Art No. 181
- [26] Tang H, Cheng Y, Yuan X H, et al. Toughening oxide glasses through

- paracrystallization. *Nat Mater*, 2023, 22: 1189
- [27] Asri M. Investigation of optical properties of high-entropy oxide glasses $\text{La}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{WO}_3+\text{X}_2\text{O}_3$ ($\text{X}=\text{B}, \text{Ga}, \text{and In}$). *J Opt*, 2024. <https://doi.org/10.1007/s12596-024-01878-y>
- [28] Moghaddam A O, Fereidonnejad R, Shaburova N, et al. Embracing entropy in glass-ceramics. *Ceram Int*, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.213>
- [29] Rost C M, Sachet E, Borman T, et al. Entropy-stabilized oxides. *Nat Commun*, 2015, 6: 8485
- [30] Yoshimoto K, Masuno A, Ueda M, et al. Low phonon energies and wideband optical windows of $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ glasses prepared using an aerodynamic levitation technique. *Sci Rep*, 2017, 7: Art No. 45600
- [31] Makishima A, Makishima J D. Direct calculation of Young's modulus of glass. *J Non-Cryst Solids*, 1973, 12(1): 35
- [32] Rosales-Sosa G A, Masuno A, Higo Y, et al. High elastic moduli of a $54\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}46\text{Ta}_2\text{O}_5$ glass fabricated via containerless processing. *Sci Rep*, 2015, 5: Art No. 15233
- [33] Rosales-Sosa G A, Masuno A, Higo Y, et al. Effect of rareearth ion size on elasticity and crack initiation in rare-earth aluminate glasses. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(11): 5030
- [34] Segawa H, Segawa T, Sakamoto T, et al. Exploration of high-hardness/low-melting borate glasses. *Int J Appl Glass Sci*, 2010, 1(4): 378
- [35] Du J C. Molecular dynamics simulations of the structure and properties of low silica yttrium aluminosilicate glasses. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(1): 87

基金项目：北京市科学技术委员会、中关村科技园区管理委员会资助项目（Z221100006722022）；国家自然科学基金资助项目（51972304）；空间站工程空间应用系统第二批科学实验资助项目；高校基本科研业务费资助项目。

作者简介：马志彪（1997—），男，2022年硕士毕业于山东建筑大学，现为北京科技大学材料科学与工程学院博士研究生，主要从事高熵氧化物玻璃与陶瓷方面研究。通信地址：北京市学院路30号北京科技大学；E-mail: d202210283@xs.ustb.edu.cn。

通信作者：李建强（1975—），博士，北京科技大学教授、博士生导师。2004年清华大学博士毕业，2004—2006年东京大学JSPS特别研究员，2006—2021年中科院过程工程所副研究员、研究员、博士生导师，2021年北京科技大学工作至今。主要研究方向为高熵玻璃/陶瓷、透明陶瓷、储热材料、空间无机熔体凝固和热物性等，在 *Nature* 和 *Cell* 子刊、*JACS* 等期刊共发表论文150余篇，授权发明专利30余项，曾担任中国空间站运营期规划“高熵材料”项目群负责人、中国化工学会储能工程专业委员会副秘书长、*Journal of Advanced Ceramics* 编委等。通信地址：北京市学院路30号北京科技大学；E-mail: jianqiangli@ustb.edu.cn。