

doi:10.3969/j.issn.0253-9608.2021.01.008

大激活熵是触发非晶合金记忆效应的关键*

宋丽建, 许巍, 霍军涛, 王军强†

中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201

摘要 非晶/玻璃等非平衡态材料在能量驱动下会逐渐“老化”(ageing), 体积和能量状态逐渐降低, 这是非平衡态材料的本征特征之一。不同于“老化”的自然演化规律, 记忆效应是指非晶合金经历先低温再高温两步退火时, 焓或体积会先增加而后降低至平衡态。如果材料或体系达到热平衡态, 初态和历史的记忆将被彻底遗忘。半个世纪以来, 人们对记忆效应的理解局限于诸如Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM) 模型等唯象层面, 对其物理起源仍不清楚。通过研究非晶合金在单步和两步退火中的弛豫规律, 发现非晶合金中存在从 β 弛豫向 α 弛豫的等温转变现象, 并进一步发现大激活熵是触发记忆效应的关键。这些结果对理解玻璃等非平衡态材料的物理本质和精准调控其性能具有重要意义。

关键词 非晶合金; 弛豫模式; 记忆效应

生活中, 人类可以寻找到多种记忆形式, 如结绳记事、文字记载和影像记录等鲜活永恒的形式, 但也有些记忆形式并不容易触动, 如非晶态材料在能量驱动下会发生的自然“老化”过程。然而, 1963年美国威斯康星麦迪逊大学的Kovacs教授^[1]发现: 非晶态材料如果经过先低温再高温两步退火过程, 它的体积或焓不是单调“老化”, 而是先升高再降低。这种反常的焓升高引起的“年轻化”现象被称为Kovacs记忆效应。这种两步退火方式可以实现铁基非晶合金软磁性能的进一步优化^[2]。

唯象理论模型, 如Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM) 模型^[3-5], 认为记忆效应起源于玻璃的不均匀性结构, 通过调节模型中玻璃的两个虚拟温度之比可以定性地拟合玻璃的

记忆效应。实验结果也表明, 记忆效应与玻璃动力学不均匀性具有一定的关联性^[6-7]。然而, TNM模型仅可以描述高分子玻璃和氧化物玻璃等各种热激活体系^[8-9], 并不适用于褶皱纸团、摩擦表面、颗粒材料等非热激活体系^[10-14]。作为一种普适性物理现象, 记忆效应不受化学成分、化学键以及相互作用形式等的影响。寻找可以表征记忆效应的普适性物理量, 对认识记忆效应演化规律和机制, 从而改善合金性能和优化热处理工艺具有重要意义。

1 非晶合金中弛豫动力学

熔体快速降温过程中, 原子运动能力会在某一温度处骤减, 此时熔体的体积或焓发生转变, 熔体被冻结成非晶。虽然非晶保留了液体的结构

*国家重点研发计划项目(2018YFA0703604、2018YFA0703602), 国家自然科学基金项目(51922102、51771216、51701230、51827801、52001319), 浙江省自然科学基金项目(LR18E010002)和宁波市科技创新2025重大专项(2019B10051)

†通信作者, 国家优秀青年科学基金获得者, 研究方向: 非晶合金的非平衡特征调控及其对磁电功能特性的影响。E-mail: jqwang@nimte.ac.cn

特征，却不具备液体的各态遍历特性，而表现出丰富的弛豫模式。按照特征频率由低到高，弛豫模式可以分为 α 弛豫、 β 弛豫、玻色峰弛豫和双能级弛豫等。其中， α 弛豫被认为是多数原子的大尺度协同运动，弛豫频率低； β 弛豫则是局域的原子重排过程，弛豫频率高（图1）^[15-16]。

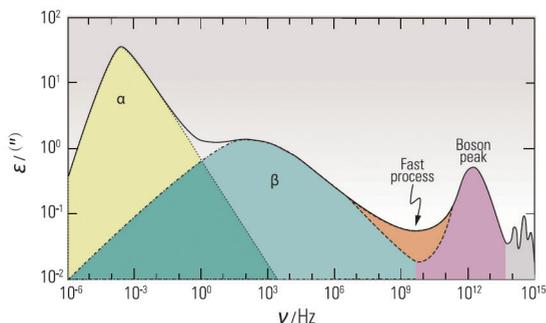


图1 非晶材料的动力学弛豫谱^[15]

非晶态中， α 弛豫已经被冻结， β 弛豫是主要存在模式。 β 弛豫具有过剩尾、肩膀型和显著的峰型等多种表现形式^[15]，这与非晶合金的力学、磁学等性质具有密切联系^[17-19]。在工业应用中，人们发现具有明显 β 弛豫峰的材料，其拉拔温度可以选在 β 弛豫与 α 弛豫温度之间。降低拉拔温度可节约能源和成本^[20]，因此从弛豫动力学角度理解材料性质具有重要意义。

2 非晶合金退火弛豫转变行为

由于能量状态可调，非晶合金在实际应用过程中，一般需要先进行退火弛豫处理以改善性能。退火弛豫主要涉及非晶合金的 β 弛豫和 α 弛豫等不同弛豫模式。为了明确等温退火过程中的弛豫演化规律，我们使用高精度闪

速差示扫描量热仪（Flash DSC 1），以低熔点、抗氧化、玻璃形成能力好的Au基非晶合金 $\text{Au}_{49}\text{Cu}_{26.9}\text{Ag}_{5.5}\text{Pd}_{2.3}\text{Si}_{16.3}$ (原子百分比)为模型，进行系统研究。

单步等温退火过程：非晶合金样品先在液相线温度以上充分熔化，然后以 $R_c=10\ 000\ \text{K/s}$ 的降温速率迅速降温至退火温度（ T_a ）进行不同时间（ t_a ）退火处理；退火完成后仍以 $R_c=10\ 000\ \text{K/s}$ 的降温速率降至183 K或室温，最后以 $R_h=100$ 、200、500、1 000 K/s的升温速率测量退火后样品的热流曲线（图2）^[21]。相比于淬态非晶合金样品，非晶合金在 $T_a=363\ \text{K}$ 退火 $t_a=0.1\ \text{s}$ 后，其在升温过程中会出现一个明显的吸热峰（图2（b））。据此构建的弛豫峰随温度和退火时间演化的二维轮廓图（图2（c））可以看出，弛豫峰峰值温度（ T_p ）随退火时间的演化不是单一的，而是存在两个演化阶段：在短时间退火阶段， T_p 迅速增加；随着退火时间的增加， T_p 进入缓慢增加阶段。

为了明确等温退火中的弛豫动力学过程，我们给出样品弛豫峰随升温速率的变化关系（图3（a））。可以看出， T_p 随着升温速率的增加逐渐向高温方向移动，且这种温度-升温速率依赖性符合Kissinger关系^[22-23]。通过Kissinger方法拟合不同退火时间弛豫峰随升温速率的变化斜率，并获得不同弛豫状态的激活能 E^* （图3（b））。随着退火时间的增加，拟合斜率逐渐增加并最终趋于定值，说明激活能随退火时间的变化存在转变过程。图3（c）给出激活能与退火时间的演化关系。在初始退火阶段，激活能较小且基本

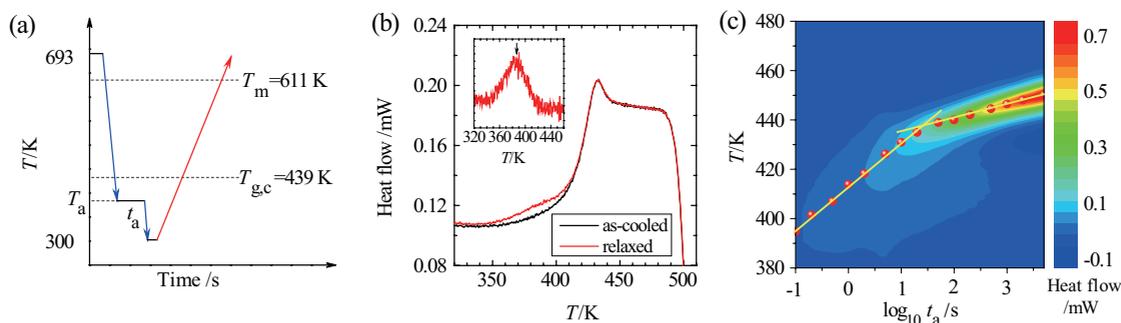


图2 （a）非晶合金退火方案示意图；（b）淬态和弛豫后非晶合金的DSC热流曲线（插图为两条热流曲线相减得到的弛豫峰， $R_h=500\ \text{K/s}$ ， $T_a=363\ \text{K}$ ， $t_a=0.1\ \text{s}$ ）；（c）弛豫峰随温度和时间演化的二维等高线图^[21]

保持一个常数 (75~95 kJ/mol); 当退火时间足够长时, 激活能逐渐增大并最终趋于定值 (160~175 kJ/mol)。激活能的转变时间与弛豫峰峰值温度的转变时间保持一致, 证明退火过程中存在两步弛豫现象。进一步的研究发现, 初始退火阶段的激活能约为 $(25.5 \pm 2) RT_g$ (R 为气体常数, $T_g=401$ K 是在升温速率为 0.33 K/s 时测量得到的玻璃转变起始温度^[24]), 与 β 弛豫激活能 ($E_\beta \approx 26RT_g$) 相当。第二个退火阶段的激活能约为 $(50 \pm 2) RT_g$ 。考虑到弛豫峰峰值温度 $T_p=450$ K ($T_a=363$ K, 保温时间 $t_a=1\ 000$ s, 1 000 K/s 升

温速率测量) 远大于玻璃转变温度 ($T_g=401$ K) 以及 α 弛豫的非 Arrhenius 特征, 第二阶段的激活能近似等于 α 弛豫的激活能。此外, β 弛豫向 α 弛豫的转变时间 ($t_{\beta-\alpha}$) 具有很强的温度依赖性, 随着退火温度的升高而缩短, 说明 β 弛豫向 α 弛豫的转变过程是一个热激活过程。激活能演化的三维轮廓图 (图 3 (d)) 可以更好地揭示激活能随退火时间和温度的演化, 低温短时间退火经历 β 弛豫阶段, 而高温长时间退火触发 α 弛豫阶段^[21]。这一结果为精准调控非晶合金的等温退火过程奠定了理论基础。

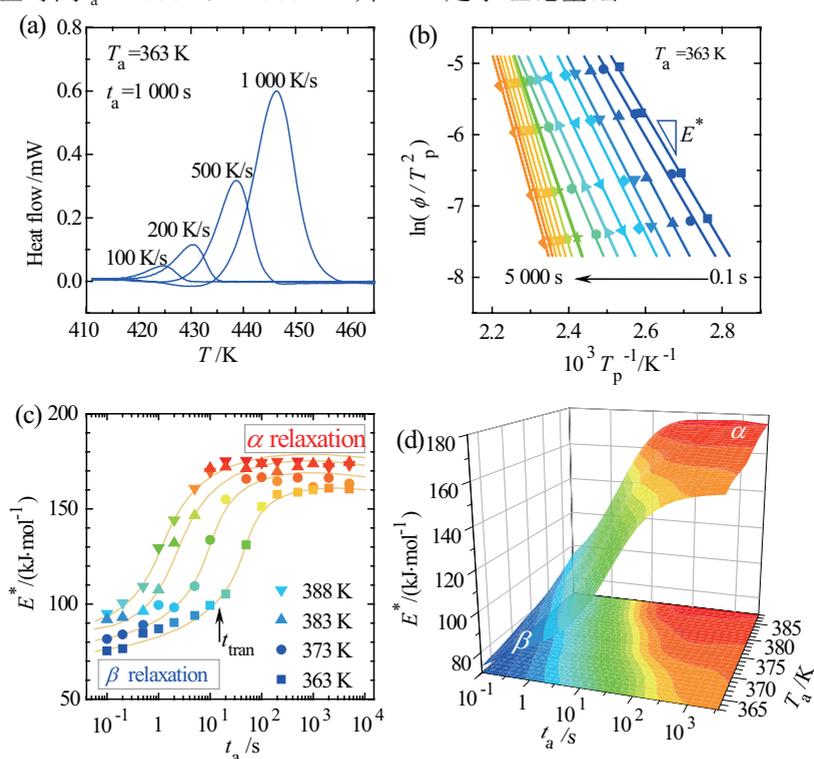


图3 (a) 热流弛豫峰随升温速率的变化关系; (b) 不同退火时间下峰值温度 T_p 的 Kissinger 关系; (c) 激活能对退火时间的依赖关系; (d) 不同退火温度和不同退火时间下激活能演化的三维等高线图^[21]

3 非晶合金的记忆效应

现有研究表明, 记忆效应是一种具有普适性的现象, 与材料的化学键性质没有明显关系。在非晶合金中, 增加第一步低温退火时间, 可以显著提高记忆效应的强度^[6], 甚至如果对非晶材料进行“训练”, 将第二步高温退火过程分解成多个中间温度退火, 记忆效应也会得到显著增加^[25]。目前, 有关非晶合金弛豫状

态的研究主要集中在焓和激活能上, 而对弛豫熵变特征却少有研究。事实上, 熵反映了物质的微观状态数, 对非晶的玻璃形成能力、磁热功能特性等其他重要性质都有重要影响^[26-28]。因此, 熵或许可以为理解记忆效应提供理论依据。

首先, 我们对比分析了单步和双步退火过程中的焓弛豫过程。样品在 $T_a=383$ K 的等温退火过程中, 焓随着退火时间的增加逐渐降低, 并最终进入到亚稳平衡态 (图 4 (a))^[29]。同样地, 弛

豫峰随退火时间单调增加，且弛豫峰峰值温度向高温方向移动（图4(d)）。其次，如果样品先在 $T_1=383\text{ K}$ 退火50 s，然后迅速降温至 $T_2=373\text{ K}$ 进行等温退火处理，焓随时间的演化仍是逐渐降低并最终趋于恒定，而且弛豫峰随时间的演化也是单调的（图4(b、e)）。最后，如果样品先在 $T_1=373\text{ K}$ 退火50 s，然后迅速升温至 $T_2=383\text{ K}$ 进行等温退火处理，焓随时间不再是单调衰减，而

是先随退火时间增加而增加后随时间降低至平衡态。从弛豫峰中也可以看出，弛豫峰强度也存在先降低后增加的趋势（图4(c、f)）。也就是说，预退火处理造成热历史的区别并不一定会激活记忆效应，还依赖于初始退火温度。如果第一步预退火温度高于第二步退火温度，则不会出现记忆效应；如果第一步预退火温度低于第二步退火温度，则出现记忆效应。

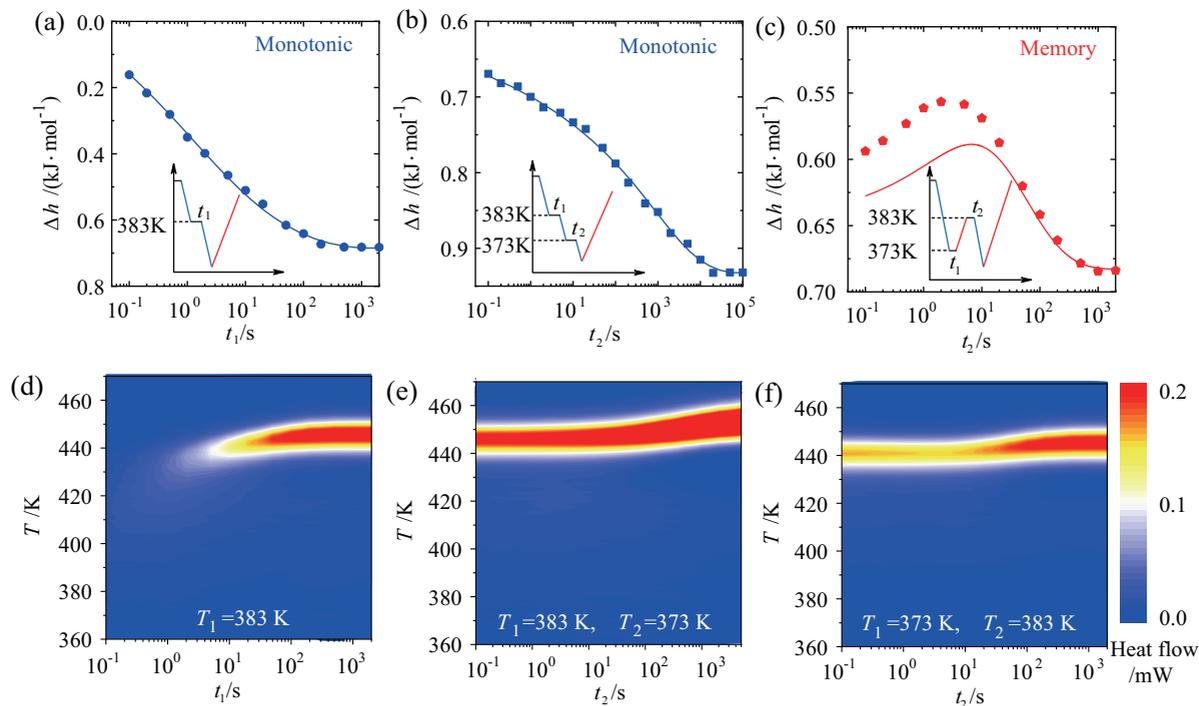


图4 (a) 单步等温退火中焓随退火时间的变化关系 ($T_a=383\text{ K}$, 插图为退火方案); (b) 先高温后低温退火中焓随退火时间的变化关系 ($T_1=383\text{ K}$, $T_2=373\text{ K}$, $t_1=50\text{ s}$, $t_2=0.1\sim 100\ 000\text{ s}$, 插图为退火方案); (c) 先低温后高温退火中焓随退火时间的变化关系 ($T_1=373\text{ K}$, $T_2=383\text{ K}$, $t_1=50\text{ s}$, $t_2=0.1\sim 2\ 000\text{ s}$, 插图为退火方案); (d) 单步等温退火中弛豫峰随时间演化的二维轮廓图; (e) 先高温后低温退火中弛豫峰随时间演化的二维轮廓图; (f) 先低温后高温退火中弛豫峰随时间演化的二维轮廓图^[29]

固定第二步退火温度 ($T_2=383\text{ K}$), 改变第一步预退火温度 ($T_1=348、363、373\text{ K}$), 对比分析预退火条件对记忆效应的影响 (图5(a~c))。在可测量的时间范围内, 预退火时间非常短时, 弛豫焓随时间单调衰减; 而当预退火时间足够长时, 可以激活记忆效应。此外, 对于相同的预退火时间, 比如 $t_1=100\text{ s}$, 焓回复到最大值所需时间随预退火温度的升高而增加。这说明记忆效应不仅依赖于预退火温度, 还依赖预退火时

间。也就是说, 非晶合金先在低温进行预退火, 然后升温至高温退火, 并不一定激活记忆效应, 只有预退火达到一定状态时第二步退火才会出现记忆效应。并且, 记忆效应随着预退火时间的增加而增强, 回复至最大值的时间也会随之增加。

TNM模型可以描述非晶合金等温退火过程中焓和体积随时间演化的非指数特征。在单步退火条件下, 虚拟温度随时间的变化可以表示为^[5]:

$$\frac{h_{\text{tot}}-h(t)}{h_{\text{tot}}} = \frac{T_f-T_a}{T_0-T_a} = 1 - \exp\left[-\left(\int_0^t \frac{dt}{\tau}\right)^\beta\right]. \quad (1)$$

对于双步等温退火情况，虚拟温度表示为^[3]：

$$\begin{aligned} \frac{h_{\text{tot}}-h(t)}{h_{\text{tot}}} &= \frac{T_f-T_2}{T_0-T_2} \\ &= 1 + \frac{T_1-T_0}{T_0-T_2} \cdot \\ &\quad \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\sum_{i=1}^{n_1} \frac{\Delta t}{\tau_i} + \sum_{j=n_1}^n \frac{\Delta t}{\tau_j}\right)^\beta\right] \right\} + \\ &\quad \frac{T_2-T_1}{T_0-T_2} \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\sum_{j=n_1}^n \frac{\Delta t}{\tau_j}\right)^\beta\right] \right\}, \quad (2) \end{aligned}$$

$$\tau_a = \exp\left\{\ln(A) + \frac{xH^*}{RT_a} + \frac{(1-x)H^*}{RT_{f,i-1}}\right\}. \quad (3)$$

其中， T_f 为虚拟温度， β 是非指数参数， A 是一个常数， x 是非线性参数， τ_a 是弛豫时间， H^* 是激活焓。TNM模型给出不同预退火条件下的焓变规律(拟合参数 $H^*=164$ kJ/mol, $A=6 \times 10^{-22}$ s, $x=0.6$, $\beta=0.43$, 图4 (c) 的拟合曲线也由该参数获得的), 该模型虽然可以定性描述记忆效应的出现, 但不能很好地描述记忆效应的演化规律。图5 (d) 给出了记忆效应强度 Δh_{peak} (Δh_{peak} 由峰值焓变减去初始焓变所得)随预退火焓变的影响关系。在预退火焓变 $\Delta h < 0.4$ kJ/mol时, 记忆效应会迅速衰减, 表明当非晶合金焓进入深度弛豫阶段时, 记忆效应才可以探测到。

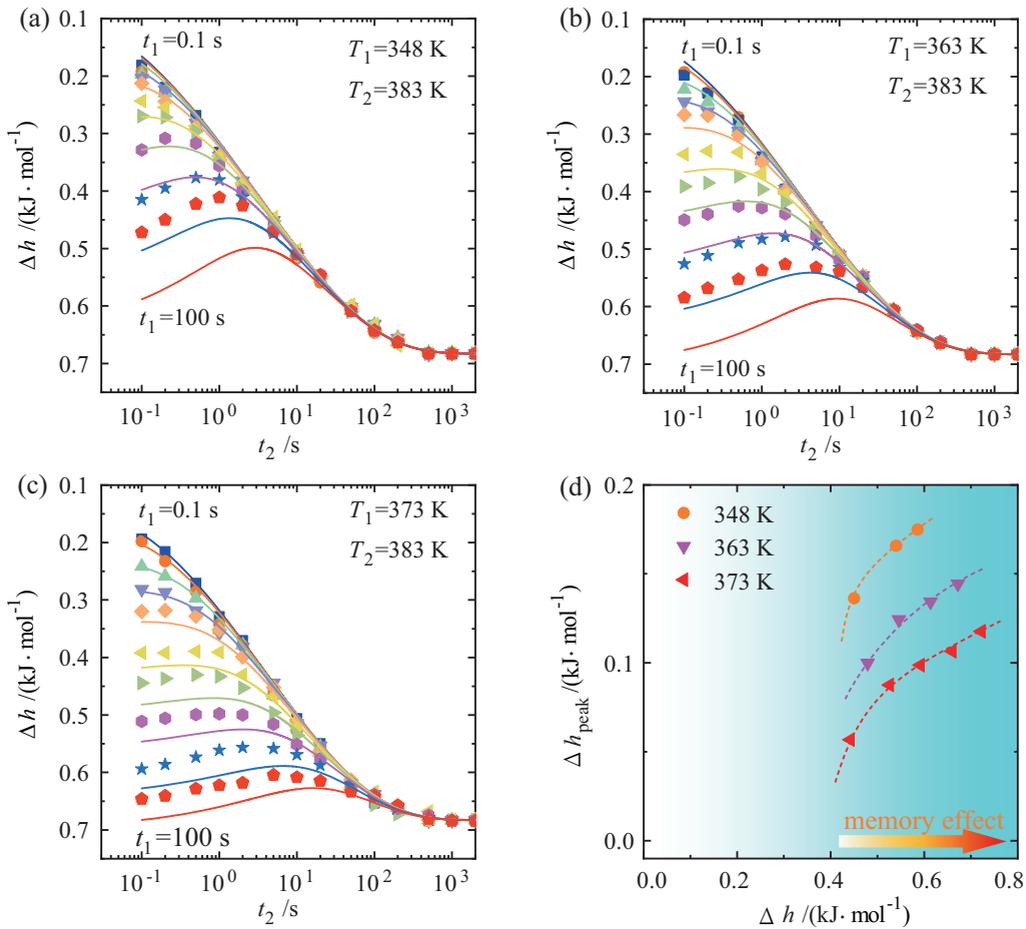


图5 两步退火条件下的焓随时间的演化关系：(a) $T_1=348$ K, $t_1=0.1\sim 100$ s; (b) $T_1=363$ K, $t_1=0.1\sim 100$ s; (c) $T_1=373$ K, $t_1=0.1\sim 100$ s; (d) 记忆效应强度与预退火焓变关系 (虚线为引导线)^[29]

Cagle等人^[30]在1951年引入绝对反应速率理论来理解晶态和非晶态材料的应力退火弛豫过程，进一步获得在差热分析中的应用：

$$\ln \frac{R_h}{T_p^3} = \ln \frac{kR}{h_p} + \ln \frac{1}{H^*} + \frac{S^*}{R} - \frac{H^*}{RT_p}, \quad (4)$$

其中， κ 是玻尔兹曼常数， h_p 是普朗克常数， R 是气体常数， H^* 和 S^* 分别代表激活焓和激活熵。方程(4)可以很好地描述 T_p 对升温速率的依赖关系，并根据拟合的斜率和截距获取不同弛豫状态下的激活焓和激活熵。图6(a)所示，短退火时间阶段的激活焓 H^* 约为90 kJ/mol，随着退火时间的增加逐渐增加到约150 kJ/mol。相比于 H^* ，激活熵 S^* 变化更剧烈，即短时间退火阶段的 S^* 接近于0(约15 J·mol⁻¹·K⁻¹)，随着退火时间的增加， S^* 增加到约150 J·mol⁻¹·K⁻¹(图6(b))。这一结果表明，长时间退火伴随着显著熵变过程，存在更多跳转初始态的路径。

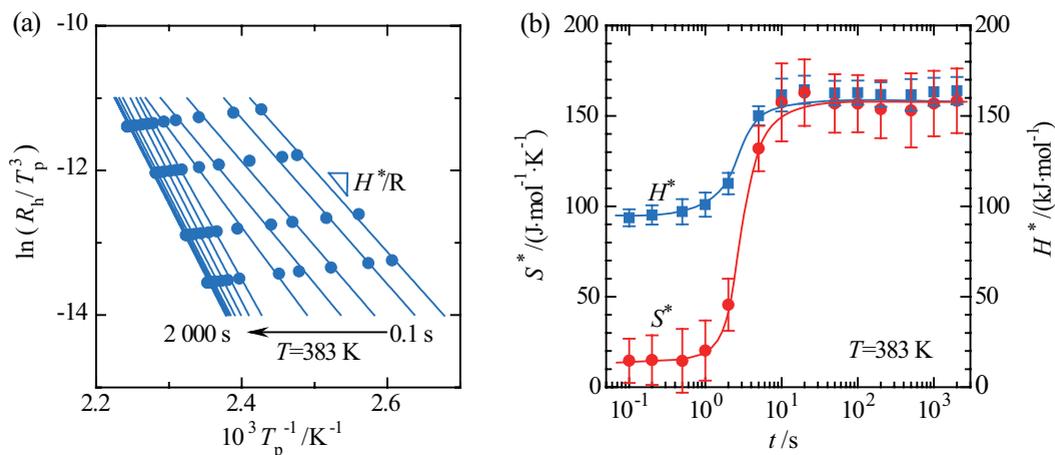


图6 (a) 弛豫峰随升温速率的变化关系; (b) 激活焓和激活熵与时间的演化规律^[29]

我们进一步给出 $T=348$ 、 363 、 373 、 383 K时，等温退火过程中激活熵 S^* 随弛豫焓的变化关系。如图7(a)所示，图中粉色箭头表示引起记忆效应的温度跳变过程，与图5(a)的粉色数据保持一致。这些结果表明，从低温跳向高温时，只有当高温退火阶段的激活熵比较大时，才

会出现记忆效应。激活熵小时，则无法探测到记忆效应。大的激活熵意味着材料在弛豫过程中存在更多的演化路径。在低温退火弛豫阶段，焓随时间逐渐降低。当从低温跳转到高温进行等温退火处理时，如果跃迁至小激活熵的弛豫阶段，则不会出现记忆效应。反之，如果跃迁至大激活熵

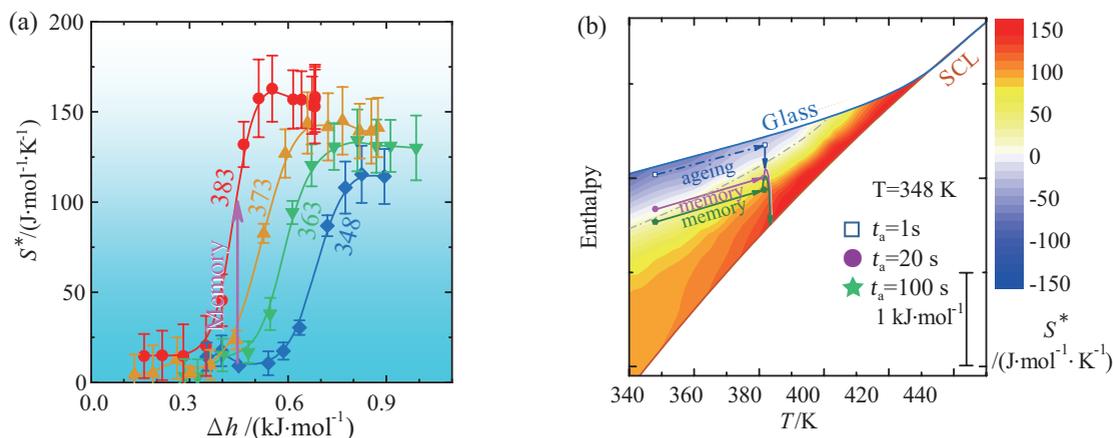


图7 (a) 单步退火中激活熵与焓变的关系; (b) 焓空间中激活记忆效应的示意图^[29]

的弛豫阶段，就会出现记忆效应（图7（b））。虽然这些结果是基于非晶合金这样的热激活无序体系发现的，但由于熵的概念适用于所有无序复杂系统，因此相关结论对理解非热激活体系中的记忆效应也有帮助^[29]。

4 总结

非晶合金因其原子结构无序、能量状态可调，而具有丰富的弛豫动力学过程。对等温退火弛豫规律的研究一直是人们关注的前沿科学问题。以往人们普遍认为等温退火属于单一动力学过程，但我们的研究表明等温退火并不是单一过程，而是存在从 β 弛豫动力学向 α 弛豫动力学转变的现象。而且，我们进一步发现，如果进行先低温再高温两步退火时，当进入深度弛豫状态（弛豫焓变足够大），将会出现记忆效应，这与深度弛豫 α 弛豫阶段的大激活熵密切相关，说明大激活熵是触发记忆效应的关键。相关结论对改善材料性能、优化热处理工艺以及认识非晶态材料的热稳定性和非晶态本质具有指导意义。

(2020年10月27日收稿) ■



参考文献

- [1] KOVACS A J. Transition vitreuse dans les polymères amorphes. Etude phénoménologique [J]. Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, 1963, 3: 394.
- [2] HAN Y B, WANG A D, HE A N, et al. Improvement of magnetic properties, microstructure and magnetic structure of $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ nanocrystalline alloys by two-step annealing process [J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2015, 27(4): 3736.
- [3] TOOL A Q. Relaxation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1946, 29(9): 240.
- [4] NARAYANASWAMY O S. A model of structural relaxation in glass [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1971, 54(10): 491.
- [5] MOYNIHAN C T, MACEDO P B, MONTROSE C J, et al. Structural relaxation in vitreous materials [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1976, 279: 15.
- [6] AJI D P B, WEN P, JOHARI G P. Memory effect in enthalpy relaxation of two metal-alloy glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353(41): 3796-3811.
- [7] GRASSIA L, KOH Y P, ROSA M, et al. Complete set of enthalpy recovery data using Flash DSC: experiment and modeling [J]. Macromolecules, 2018, 51(4): 1549.
- [8] LOPEZ E, SIMON S L. Signatures of structural recovery in polystyrene by nanocalorimetry [J]. Macromolecules, 2016, 49(6): 2365.
- [9] BOESCH L, NAPOLITANO A, MACEDO P B. Spectrum of volume relaxation times in B_2O_3 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1970, 53: 148.
- [10] LAHINI Y, GOTTESMAN O, AMIR A, et al. Nonmonotonic aging and memory retention in disordered mechanical systems [J]. Physical Review Letters, 2017, 118(8): 085501.
- [11] VAN BRUGGEN E, VAN DER LINDEN E, HABIBI M. Tailoring relaxation dynamics and mechanical memory of crumpled materials by friction and ductility [J]. Soft Matter, 2019, 15(7): 1633.
- [12] DILLAVOU S, RUBINSTEIN S M. Nonmonotonic aging and memory in a frictional interface [J]. Physical Review Letters, 2018, 120(22): 224101.
- [13] MURPHY K A, KRUPPE J W, JAEGER H M. Memory in nonmonotonic stress relaxation of a granular system [J]. Physical Review Letters, 2020, 124(16): 168002.
- [14] PRADOS A, TRIZAC E. Kovacs-like memory effect in driven granular gases [J]. Physical Review Letters, 2014, 112(19): 198001.
- [15] YU H B, WANG W H, BAI H Y, et al. The β -relaxation in metallic glasses [J]. National Science Review, 2014, 1(3): 429.
- [16] DEBENEDETTI P G, STILLINGER F H. Supercooled liquids and the glass transition [J]. Nature, 2001, 410: 259.
- [17] YU H B, SHEN X, WANG Z, et al. Tensile plasticity in metallic glasses with pronounced β relaxations [J]. Physical Review Letters, 2012, 108 (1): 015504.
- [18] ZHU F, SONG S X, REDDY K M, et al. Spatial heterogeneity as the structure feature for structure-property relationship of metallic glasses [J]. Nature Communications, 2018, 9 (1): 3965.
- [19] HE N N, SONG L J, XU W, et al. The evolution of relaxation modes during isothermal annealing and its influence on properties of Fe-based metallic glass [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 509: 95.
- [20] 汪卫华. 非晶态物质的本质和特性[J]. 物理学进展, 2013, 33: 177.
- [21] SONG L J, XU W, HUO J T, et al. Two-step relaxations in metallic glasses during isothermal annealing [J]. Intermetallics, 2018, 93: 101.
- [22] CHEN H S. On mechanisms of structural relaxation in a $\text{Pa}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ glass [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1981, 46: 289.
- [23] LEE J C. Calorimetric study of β -relaxation in an amorphous alloy: An experimental technique for measuring the activation energy for shear transformation [J]. Intermetallics, 2014, 44: 116.
- [24] SCHROERS J, LOHWONGWATANA B, JOHNSON W L, et al. Gold based bulk metallic glass [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(6): 061912.
- [25] LI M X, LUO P, SUN Y T, et al. Significantly enhanced memory effect in metallic glass by multistep training [J]. Physical Review B, 2017, 96(17): 174204.
- [26] WANG L-M, TIAN Y, LIU R, et al. A “universal” criterion for metallic glass formation [J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(26): 261913.
- [27] LI P F, GAO P, LIU Y D, et al. Melting entropy and its connection to kinetic fragility in glass forming materials [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 754-759.

- [28] WANG W H. Bulk metallic glasses with functional physical properties [J]. *Advanced Materials* 2009, 21(45): 4524.
- [29] SONG L J, XU W, HUO J T, et al. Activation entropy as a key factor controlling the memory effect in glasses [J]. *Physical Review*

Letters, 2020, 125(13): 135501.

- [30] CAGLE F W, EYRING H. An application of the absolute reaction rate theory to some problems in annealing [J]. *Journal of Applied Physics*, 1951, 22(6): 771.

Large activation entropy is a key factor to trigger the memory effect of amorphous alloys

SONG Lijian, XU Wei, HUO Juntao, WANG Junqiang

Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang Province, China

Abstract The enthalpy and volume of materials in metastable states, such as amorphous materials and glasses, always decay simultaneously through an energy-driven process called “ageing”. This is one of the intrinsic characteristics of non-equilibrium systems. As opposed to the common monotonic relaxation process of ageing, the memory effect describes an isothermal annealing experiment, in which the enthalpy/volume of a pre-annealed glass first increases before finally decreasing towards equilibrium. If the system reaches its equilibrium state, its memory to the past states will vanish thoroughly. For the past half century, phenomenological models such as the Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM) model have been used to describe the memory effect, but its underlying physical mechanisms are still not clear. In this paper, the relaxation kinetics in single and two-temperature annealing processes was studied. According to our research, there was a transition from β relaxation to α relaxation in amorphous alloys during isothermal annealing. We further discovered that a large activation entropy (S^*) is the key factor to trigger on the memory effect. These results open a gate for understanding the physical origin of non-equilibrium systems and precisely modifying their properties.

Key words amorphous alloy, relaxation mode, memory effect

(编辑: 温文)

自然信息

[上接第52页]

但这种方法也有缺点, DNA合成的准确性会随代码获取时间延长而降低, 研究人员不得不将文件拆成多个部分, 分别将其写入200~300个碱基长度的DNA片段内。为了标识在文件中的位置, 再给这些片段加索引, 当测序仪读取时得以重新组装。按该方法, 1兆位信息合成的成本高达3 500美元, 而且存储着信息的DNA还会随时间降解。

一直以来, 研究人员都在寻找更持久、更易于编码的方法。这次, 研究人员将大肠杆菌及其携带的信息添加到正常土壤微生物的混合物中, 通

过对混合物测序, 以获取先前存储的内容。

论文通信作者、哥伦比亚大学系统生物学系的Harris H. Wang早在2017年就 and 课题组成员探索将数据写入生物体DNA的方法, 曾利用基因编辑CRISPR系统识别生物信号, 成功鉴定出果糖的存在。

当果糖被添加到大肠杆菌细胞中时, 基因表达在质粒(一种环状DNA)中增加。接着, CRISPR系统中的成分进化为防御病毒入侵的细菌, 将过表达的质粒切成碎片, 并将其中一些放入细菌DNA的特定部分, 以“记住”先前的病毒入侵者。插入的遗传位代表二进制里的1, 如果没有

果糖信号, 细菌会存储随机的DNA片段以表示二进制中的0。对大肠杆菌DNA测序后, 这些信息即可被读取。

之后, 为了加大数据存储量, 研究团队用电子输入替代了果糖识别系统。他们将一系列基因插入大肠杆菌, 让细胞能响应电压、增加质粒表达。表达增加后, 这些被数字化的表达物就能存进细菌DNA。为了读取存储内容, 研究人员对细菌测序即可。

Wang表示, 将数据存储活的生物体中还为时过早, 因此不会与当前的存储系统产生竞争。未来还需要改进办法, 防止细菌复制时发生突变导致降解。

[吴玉编译]