

通过传统量热和超快速量热相结合研究 As₂S₃ 玻璃形成液体的动力学行为^{*}

余 鹏¹, 于海滨², 杨 群^{1,2}

(1. 重庆师范大学 物理与电子工程学院, 重庆 401331; 2. 华中科技大学 物理学院 国家脉冲强磁场科学中心, 武汉 430074)

摘要:玻璃形成液体动力学行为的研究对理解玻璃形成、玻璃转变和玻璃性能至关重要。通过整合传统量热、超快速量热与温度调制方法的不同时间尺度特征和测量优势,系统地研究了 As₂S₃ 玻璃在相对宽的深过冷温度区内的等效粘度-温度依赖关系,验证了该等效粘度-温度数据与真实粘度-温度数据的一致性,并通过相同参数的 MYEGA 方程对全温区粘度-温度关系和等效粘度-温度关系进行拟合。结果得到 As₂S₃ 玻璃的液体动力学脆度为 39,该数值略大于在玻璃转变温度附近相对窄温区的脆度拟合值。上述研究不仅证明了量热方法测量玻璃形成液体等效粘度的可行性,而且为测量玻璃形成液体在更宽深过冷区域的液体动力学行为提供新的方法和参考,更为研究异常的脆-强转变行为提供新思路。

关键词:玻璃形成液体;玻璃转变;液体脆度;超快速量热;粘度

中图分类号:O4

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2024)04-0025-10

玻璃是当今世界最关键的基础材料之一,影响着人们生活的方方面面^[1]。随着科学技术的飞速发展,已有多种玻璃材料体系被开发出来,如氧化物玻璃、有机分子玻璃、金属玻璃、杂化玻璃、半导体玻璃等^[1]。玻璃一般是高温熔体在冷却过程中避免结晶而形成的具有转变特征的非晶态固体。一种高温熔体在降温到熔点以下温度时要么在短暂过冷后结晶成晶体,要么在过冷后于玻璃转变温度(T_g)处冻结成玻璃固体^[2]。因此,玻璃也被称为冻结的液体,它在结构上具有长程无序,在能量上具有亚稳态特征,它的形成过程与液体的性质密切相关^[2-3]。

在玻璃形成液体中,液体动力学性质如扩散常数(D)、粘度(η)、弛豫时间(τ_a)等随温度的变化与具体材料密切相关,即这些液体性质直接决定了玻璃的形成,并且影响到所形成的玻璃固体的性能^[4-5]。为了表征玻璃形成液体的粘度或弛豫时间随温度变化的关系,Angell^[6]引入了液体脆度(fragility)的概念以归类不同玻璃形成液体的动力学行为,即:

$$m = d(\log_{10}(x))/d(T_g/T) \big|_{T=T_g},$$

其中: m 为液体脆度, x 为弛豫时间或粘度, T 为体系温度。液体脆度越小,则玻璃形成液体中粘度随温度倒数的变化关系越接近 Arrhenius 关系,即:

$$\eta = \eta_0 \exp(E/RT),$$

其中: E 为热激活能; η_0 为与材料性质相关的常数; R 为理想气体常数。在整个玻璃形成液体温度范围内,热激活能接近一个恒定值。液体脆度越大,则玻璃形成液体的粘度随温度倒数的变化关系越偏离 Arrhenius 关系,而是更加符合 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 方程,即:

$$\eta = \eta_0 \exp(b/(T - T_0)),$$

其中: b 为拟合常数, T_0 为理想化的玻璃化转变温度^[4-5]。

近些年来,液体脆度的概念已在玻璃物理中被广泛使用。许多研究表明,液体脆度与许多非晶态材料的性质密切相关,如玻璃形成能力、泊松比、弛豫过程、表面动力学行为、低温比热异常等^[7-15]。在许多体系中,研究者都已证实了液体脆度与玻璃形成能力之间有明确的定性关联^[8,12]。在一些金属体系中,液体脆度的大小也被证明与弛豫过程密切相关^[7,13]。在金属和分子体系中,液体脆度越大,体系的表面扩散常数与块体扩散常数之间的

* 收稿日期:2024-06-11 网络出版时间:2024-10-11T09:04

资助项目:中国博士后科学基金(No. 2023T160241, No. 2023M731176);重庆师范大学博士启动基金(No. 24XLB019)

第一作者简介:余鹏,男,教授,博士,研究方向为非晶态物理,E-mail: pengyu@cqnu.edu.cn;通信作者:杨群,男,讲师,博士,E-mail: yangqun2017@163.com

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/50.1165.N.20241010.1959.015>

差异则越明显,这也是控制超稳定玻璃形成的基本因素之一^[9]。因此,研究玻璃体系的液体动力学脆性对人们理解玻璃的形成、转变、本质和性质至关重要。此外,近些年来人们在部分玻璃形成液体如一些金属体系、非晶相变体系、分子体系中也发现了高温阶段与低温阶段的动力学不匹配现象,即脆-强转变现象^[16-22]。在这些体系中,脆-强转变的出现对玻璃形成过程、关键玻璃态性能等有着直接的影响^[19,21,23-24]。

粘度测量是表征液体动力学脆度最直接的方法,然而这种方法更适合测量稳定的高温液体,对于倾向于结晶的低温段过冷液体则非常具有挑战性^[25-27]。另一方面,粘度测量方法相对比较复杂且易受到氧化甚至是结晶的干扰。因此,低温段(即玻璃转变温度附近)液体的动力学常常通过量热方法并在升温过程中进行测量^[14,28-29]。然而,传统量热方法所能够使用的升温速率(Q_h)非常有限,一般只能达到 $100\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 左右,这就严重限制了人们对玻璃形成液体在深过冷液体区域的动力学行为的研究,尤其是对脆-强转变过程的探测^[14]。最近一种基于芯片测量技术的具有快速升降温能力的超快速量热仪被开发出来,最高升温速率、降温速率(Q_c)分别可达到 $50\,000$ 、 $40\,000\text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[30]。这种高升、降温速率可大幅缩短测量时间,一定程度上可避免深过冷区域的过冷液体的结晶,从而将过冷液相区的动力学行为研究拓展至更宽的温度范围^[12,30-32]。

基于上述研究背景,本研究以一种具有网状结构并在光电领域具有重要应用价值的硫属玻璃即 As_2S_3 为研究对象,以传统量热和超快速量热相结合的技术手段,在超宽升温速率范围和时间尺度(可达 6 个数量级)内对它的玻璃转变的动力学行为进行系统性研究,并成功将这种通过热力学手段得到的液体动力学数据转化为等效粘度数据,从而实现通过量热手段测量超宽温区深过冷区内的 As_2S_3 玻璃形成液体的动力学行为的创新。本研究不仅证实了量热方法与粘度动力学方法测量液体动力学行为具有一致性,也为测量玻璃形成液体在超宽深过冷温区的液体动力学行为提供了新的研究手段和参考资料。

1 实验方法

1.1 样品制备

原始的 As_2S_3 块体玻璃是通过将单质 S 和单质 As 以 3 : 2 原子比例混合均匀后封入石英管中长时间高温烧结后冷却得到的,装有配好原料的石英管在封管前先进进行抽真空后再充入惰性气体 Ar。块体 As_2S_3 玻璃样品随后被通过研钵研磨成粉末后再进行 X 射线衍射、热差扫描量热仪(DSC)和超快速量热仪(Flash DSC)测试。样品的非晶本质采用配备 Cu 靶、 $\lambda=0.154\,2\text{ nm}$ 的 Bruker D2 Phaser 台式 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司生产)在室温下进行测量,采用 θ - 2θ 模式,扫描速率为 $5\text{ (}^\circ\text{)} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2 传统量热速率的 DSC 测量

本实验所使用的 DSC 为瑞士 Mettler-Toledo 公司生产,型号为 DSC 3+。该型 DSC 经过改进,配备了机械制冷机,具有 $-150\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 的较宽温度测量范围和 $0.02\sim 300\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的超宽升温速率。在 DSC 测量实验中,使用的测量升温速率范围为 $2\sim 80\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$,整个实验都是在流速为 $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 N_2 气流下进行,使用的测试坩埚为带有定位针的标准 $40\text{ }\mu\text{L}$ 的铝坩埚,每次测量实验的样品质量大约在 15 mg 左右。为了保证实验中使用的 DSC 的温度精度和热流准确性,测试前需要对 DSC 进行温度和热流校准,所用校准样品为纯 In 和纯 Zn 标准样品。此外,为了保证测量数据的可靠性,还需要在测量完每次玻璃态样品后以相同测量条件对结晶状态的晶体基线进行再次重复测量。在每个不同升温速率测量前,均以 $Q_h=40\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件加热样品至过冷液相区以消除热历史,随后再以与下一步升温测量速率相同的速率冷却获得待测的玻璃态样品。

1.3 超快速量热速率的 Flash DSC 测量

本实验所使用的 Flash DSC 为瑞士 Mettler-Toledo 公司生产,型号为 Flash DSC 2+。该型 Flash DSC 可以同时配备 2 种温度范围和升、降温速率的传感器芯片即 UFS1 和 UFH1,在本研究中使用的是低温 UFS1 芯片。UFS1 芯片在使用前先按照设备供应商的要求进行芯片校准。在本研究中,升温速率范围在 $10\sim 40\,000\text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 以内,测量过程中所使用的保护气体为流速达 $80\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 Ar 气流,待测样品都是通过静电毛发转移笔转移至芯片测量槽的中心放样区。同样地,在每次不同升温速率测量前,样品均先以相同速率从过冷液体冷却至室温,其一是为了消除原始样品的热历史,其二则是保证测量实验满足升温速率与降温速率相同的条件。

1.4 温度调制 DSC(TMDSC)测量

本实验所用设备仍为 Mettler-Toledo DSC 3+ 型 DSC,测试的调制周期(t_M)被设定为从 0.4 min 增加至 3 min ,每次测试的连续升温速率均为 $3\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$,温度振幅均为 1 K 。每次 TMDSC 测量实验所使用的 As_2S_3

玻璃样品质量大约为 20 mg 左右。不同调制周期下测量得到的时间依赖的正弦热流(或比热)曲线被通过操作软件分解为总热流(或比热)、可逆热流(或比热)和非可逆热流(或比热)。

2 结果与讨论

图 1 展示了通过传统 DSC 测量的 As_2S_3 玻璃在范围为 $2\sim 80\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的不同升温速率下得到的热流曲线。需要注意的是,这里被测量的 As_2S_3 玻璃在测试前均被加热至过冷液相区后再冷却下来以消除热历史,冷却得到玻璃态的冷却速率与随后进行升温测量的升温速率保持一致。这样做的目的是保证实验得到的玻璃转变温度就是热力学玻璃化温度^[14,28]。由图 1a 可见, As_2S_3 玻璃的玻璃转变的比热台阶随着升温速率的增加典型地向更高温度缓慢移动,这是由玻璃转变的动力学本质所决定的。为了量化 As_2S_3 玻璃转变动力学液体脆度,进一步绘制了不同升温速率与所对应玻璃转变温度的 Arrhenius 关系图,如图 1b 所示。可以非常明显地看到, As_2S_3 玻璃的玻璃转变温度在不同升温速率下展现出 Arrhenius 行为,这暗示了它相对较强的液体动力学行为。通过上述 Arrhenius 方程拟合可得 As_2S_3 玻璃转变的激活能(E_g),随后代入液体脆度公式

$$m = E_g / (RT_g \ln 10)$$

便可计算出 As_2S_3 玻璃的液体脆度为 35,这是典型的相对较强的液体动力学行为^[33]。然而,这一结果与先前王军强研究团队报道的 As_2S_3 玻璃的液体脆度为 28.3^[34] 存在一定差异。在进一步分析他们的研究方法后,本研究推测上述差异应与该研究团队在测量时并未对待测样品进行消除玻璃热历史操作有关。

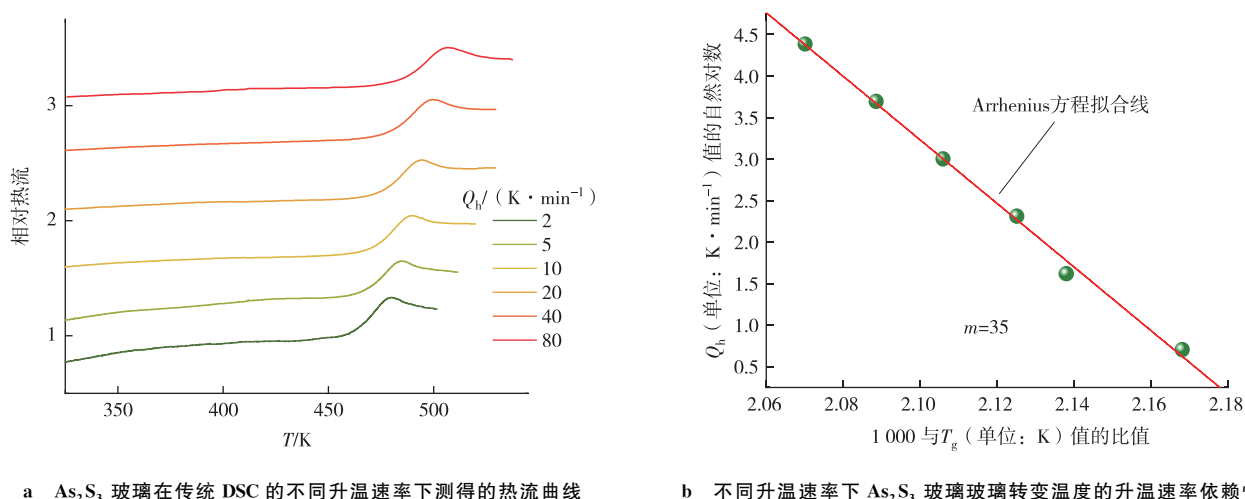


图 1 As_2S_3 玻璃在传统 DSC 的升温速率测量下玻璃转变过程的动力学行为

Fig. 1 The kinetic behavior of the glass transition of As_2S_3 glass was measured using traditional DSC under various heating rates

为了研究 As_2S_3 玻璃在更宽时间尺度下的玻璃转变动力学行为,本研究使用具有更高升温速率的 Flash DSC 进行了高温升温速率的测量实验,在测量中使用的升温速率与消除热历史后的降温速率保持一致,实验程序如图 2a 所示。图 2b 展示了 As_2S_3 玻璃在升温速率从 $30\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 至 $10\,000\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 下测得的热流曲线。随着升温速率的增加,玻璃转变的比热台阶和转变温度向更高温度移动。图 2c 为统计了升温速率从 $30\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 至 $10\,000\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 下测量得到的玻璃转变温度随升温速率变化的 VFT 图,它以不同升温速率的玻璃转变温度为 X 轴,以升温速率值的自然对数为 Y 轴。从图 2c 可见靛青色虚线为 VFT 方程的拟合结果,而测量所得数据点均完美地落在拟合线上。将 VFT 方程拟合线外推至 $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率,可以得到这一升温速率下的玻璃转变温度,记为 $T_{g(20)}$ 。将拟合参数代入以下脆度公式:

$$m = (DT_0 T_{g(20)}) / ((T_{g(20)} - T_0)^2 \ln 10),$$

其中: D 为扩散常数。最后计算出 As_2S_3 玻璃液体脆度为 35。值得注意的是,该结果与传统 DSC 测量数据的拟合结果是完全一致的,尽管两者使用的拟合方程不同。

然而有趣的是,通过 Flash DSC 测量数据外推的 $T_{g(20)}$ 为 462 K,它小于通过传统 DSC 在 $Q_h=20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 下测量得到的玻璃转变温度(474 K)。为了分析 Flash DSC 测量和传统 DSC 测量之间数据的差异性,本研究也将传统升温速率下测得的玻璃转变温度数据绘制在图 2c 中的 VFT 图中。由该图可以发现,传统 DSC 测量数据

与 Flash DSC 测量数据之间仅仅有 1 个系统性的大约为 12 K 的温度偏差,但最终拟合结果得到的脆度值在考虑误差的情况下却是相同的。这 2 种测量方法之间的系统性温度偏差可能与测量原理的不同和被测样品尺寸效应的存在有关,尤其是 Flash DSC 测量样品质量在微克或纳克量级,而传统 DSC 测量的样品质量则为 10 mg 左右。

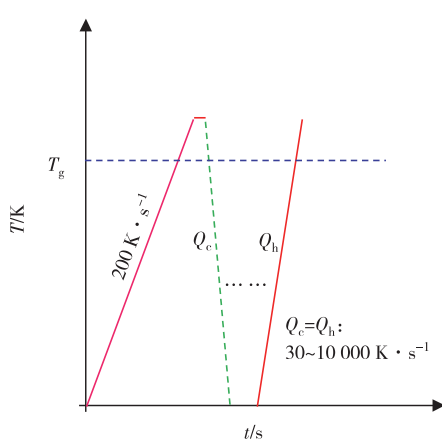
此外,图 2c 显示出传统 DSC 测量数据和 Flash DSC 测量数据之间有 1 个明显的升温速率空白区域,即升温速率在 $2\sim 30\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间存在速率间隙。这是由于本研究并未将 Flash DSC 的升温速率降至 $30\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下,而对于芯片基的 Flash DSC 而言它所需的测量样品质量较小,在低升温速率下的背景热信号变得尤为明显,这直接影响了热流曲线并导致在这种升温速率下保证玻璃转变温度取值的准确性变得非常具有挑战性。因此,这也造成了传统升温速率范围和超快升温速率范围没有完全衔接的问题。为解决该问题,本研究用基于传统 DSC 的温度调制热分析方法即 TMDSC 测量对上述空白的时间尺度区间进行填补,具体内容将在后文进行阐述。

图 2d 绘制了 $\log_{10} Q_h$ 或 $\log_{10} Q_c$ 与通过 $T_{g(20)}$ 归一化后的玻璃转变温度即 T_g/T 之间的依赖关系,该依赖关系遵循方程

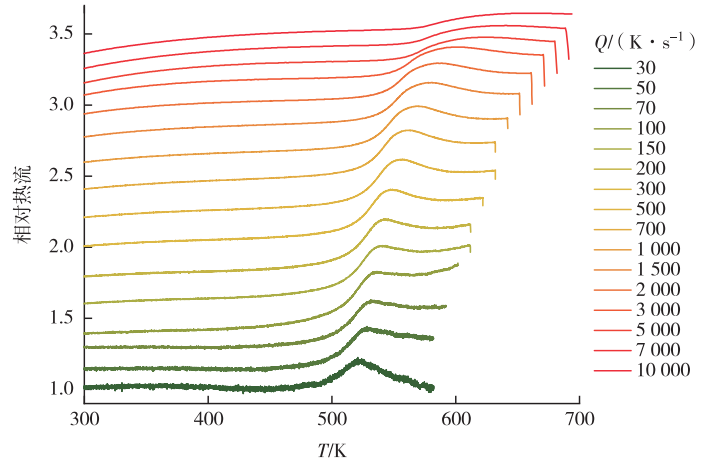
$$\log_{10} |Q_h| = \log_{10} |Q_h|_{\infty} - (B/T_f) \exp(C/T_f)$$

或者

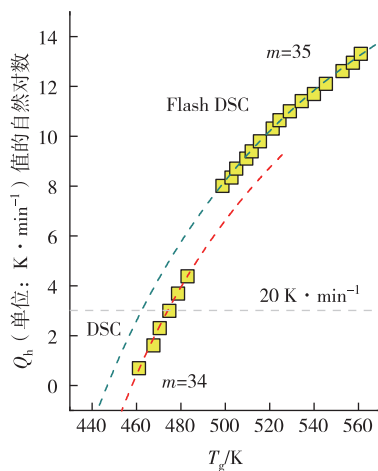
$$\log_{10} |Q_c| = \log_{10} |Q_c|_{\infty} - (B/T_f) \exp(C/T_f),$$



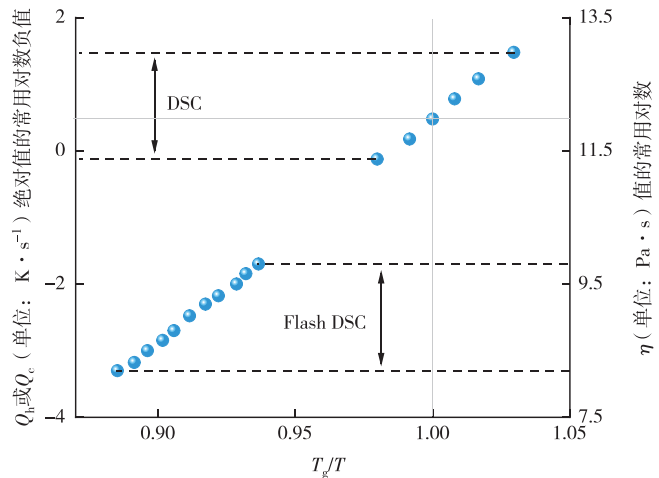
a 超高速率的 Flash DSC 的温度-时间程序



b 升温速率从 $30\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 至 $10\,000\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 下测得的 As_2S_3 玻璃的热流曲线



c 通过 VFT 方程拟合不同升温速率下 As_2S_3 玻璃的玻璃转变温度数据(包括传统 DSC 和 Flash DSC 的测量数据)



d 不同升温速率下玻璃转变温度的 MYEGA 模型图及速率与等效粘度之间的转化关系

图 2 As_2S_3 玻璃在 Flash DSC 的不同升温速率测量下玻璃转变过程的动力学行为及 Flash DSC 与 DSC 测量所得数据的对比
Fig. 2 The kinetics of the glass transition of As_2S_3 glass were measured at different heating rates using Flash DSC, and the data were compared with those obtained from DSC measurements

其中: B 、 C 是依赖于液体刚性的常数, T_f 为热力学温度; 当 $Q_c = Q_h$ 时, 这里 $T_f = T_g$ [16]。该方程是描述液体粘度的温度依赖性的量热方法的 MYEGA 模型的变形形式, 原始的 MYEGA 方程为:

$$\log_{10} \eta = \log_{10} \eta_{\infty} + (B/T) \exp(C/T),$$

根据 Scherer [35] 和 Yue 等人 [36] 的工作, 量热速率可以转化成等效粘度, $\log_{10} \eta$ 与 $\log_{10} |Q_h|$ 或 $\log_{10} |Q_c|$ 之间存在 1 个所谓的转化平移因子 (K), 即:

$$K = \log_{10} \eta + \log_{10} \eta |Q_h|$$

或者

$$K = \log_{10} \eta + \log_{10} \eta |Q_c|。$$

因此, 基于 K 即可将热力学方法测得的玻璃转变温度数据转化为动力学粘度数据。在一般情况下, $Q_h = 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 下处于玻璃转变温度时的液体粘度被认为等于 $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。基于此, 将 $\log_{10} \eta$ 和 $-\log_{10} \eta |Q_h|$ (或 $-\log_{10} |Q_c|$) 进行转化, 可以得到 As₂S₃ 玻璃的 K 值为 11.5。

从图 2d 中可以看到, 通过 Flash DSC 测量所得数据的等效粘度和温度范围 (以 T_g/T 的值表示) 可以分别延申至 $10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 和 0.9 以下, 这是传统量热手段所远不能达到的深过冷区域。因此, Flash DSC 的出现为研究玻璃形成液体的动力学行为带来了新的机遇。然而, 前文中已提到在传统 DSC 和 Flash DSC 测量数据之间存在 1 个升温速率的空白区间, 所以导致图 2d 中的温度-等效粘度数据也出现 1 段空白区域。为了填补这个粘度范围, 本研究又通过传统 DSC 对 As₂S₃ 玻璃进行了 TMDSC 测量实验, 调制周期从 0.4 min 增加至 3 min, 温度振幅均设置为 1 K, 连续升温速率均为 $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

图 3a 展示了 As₂S₃ 玻璃在升温速率为 $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、温度振幅为 1 K 和调制周期为 1 min 条件下的温度调制正弦热流-时间曲线及分解出的总热流、可逆热流和非可逆热流随温度的变化曲线。图 3b 展示了由时间依赖的温度调制正弦热流曲线分解出的总比热、可逆比热和非可逆比热随温度的变化曲线。从图 3a、b 可以观察到, 无论是热流曲线还是比热曲线, 它们在可逆曲线上的玻璃转变过程均表现为标准的热信号台阶, 而在非可逆曲线上的玻璃转变过程则均表现为热信号峰 [14]。

图 4a 展示了调制周期分别为 0.4、0.6、0.8、1、1.2、1.8、2.4 和 3 min 时得到的可逆比热和非可逆比热随温度的变化曲线。从该图中可以观察到一个明显的动力学特征, 即随着调制周期的增加, 玻璃转变台阶和峰向更低温度移动。图 4b 展示了在不同的调制频率 (f) 即调制周期的倒数 ($1/t_M$) 下玻璃转变的中点温度变化, 该变化符合典型的 Arrhenius 关系, 即:

$$f = f_0 \exp(E/RT)。$$

通过 Arrhenius 方程拟合得到激活能, 并代入

$$m = E_g / (RT_g \ln 10)$$

即可计算出 $m = 28.5$, 该值略小于前述通过热力学方法得到的热力学脆度。这一差异现象已有报道, 研究者通过统计大量的玻璃材料的热力学脆度 (m_c) 与动力学脆度 (m_d) 数据, 发现它们之间的关系为:

$$m_c = 1.25 m_d,$$

即热力学脆度总是略大于动力学脆度 [14]。

随后, 本研究尝试将 TMDSC 测量实验得到的不同调制周期的玻璃转变温度数据点也转化为等效粘度数据。由文献 [37] 可知, 在液体中粘度与扩散常数之间遵循 Stokes-Einstein 关系, 即:

$$D = k_B T / (3d\eta),$$

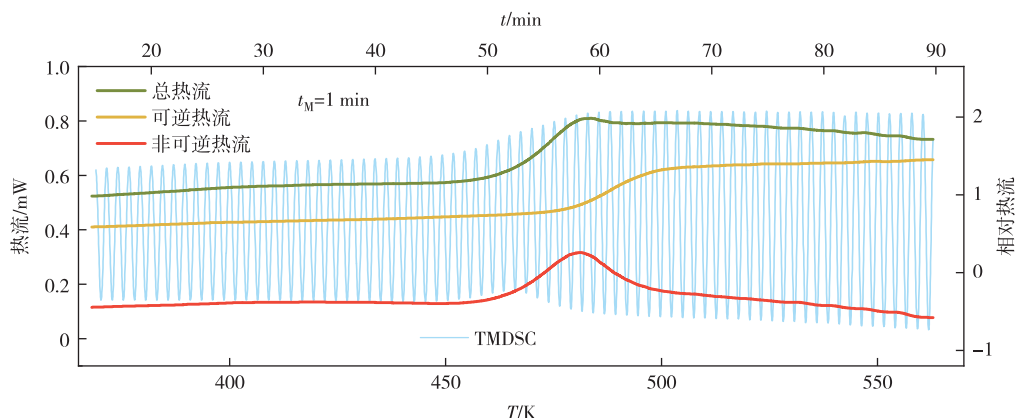
其中: k_B 为玻尔兹曼常数, d 为有效粒子半径。然而, 粘度和弛豫时间之间又符合 Maxwell 关系, 即:

$$\eta = G_{\infty} \tau_{\alpha},$$

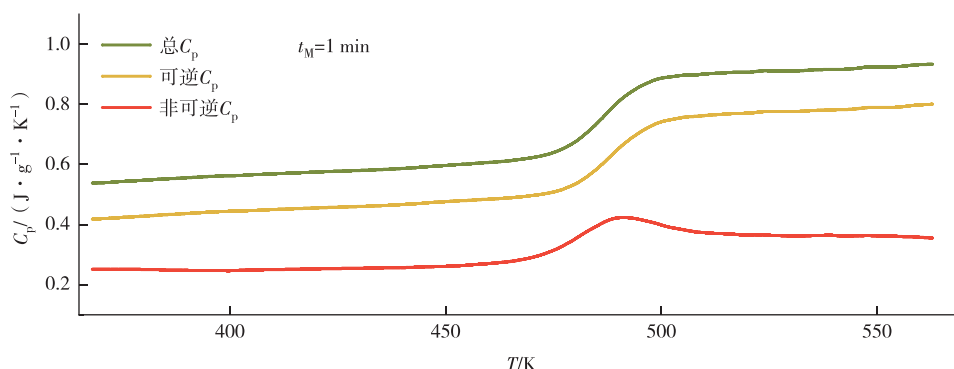
其中: G_{∞} 为“无限频率”下的剪切模量, 它的数值范围一般为 $10^9 \sim 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ [37]。在本研究的 TMDSC 测量实验中, 调制周期就是该玻璃转变温度下的弛豫时间, 因此根据上式, $\log_{10} t$ 与 $\log_{10} \eta$ 之间也仅仅只是相差 1 个常数, 该常数大小数值为 $\log_{10} G_{\infty}$, 数值范围为 9~10 之间。

为了比较 TMDSC、传统 DSC 和 Flash DSC 测量所得的粘度数据及对应温度区间, 将 TMDSC 测量所得数据点向上平移, 并与由传统 DSC 和 Flash DSC 测量得到的粘度数据点匹配位置, 这时产生了一个数值为 9.3 的转化平移因子, 从而也成功地将时间转化为等效粘度数据 (图 5)。有趣的是, 该转化平移因子数值也恰巧落于

9~10 之间,再次证明了上述公式推导和分析是完全合理的。另一方面,TMDSC 测量所得数据点转化后的等效粘度数据点也恰巧落于由传统 DSC 和 Flash DSC 测量得到的粘度数据之间,且有关粘度数值和温度范围基本填充了后 2 种方法所得粘度数值和对应温度范围之间存在的空白区间(图 5)。由此可见,将上述 3 种方法进行配合使用,可以将等效粘度数据由 T_g/T 的值从 1.05 左右连续拓展至 0.9 以下。



a As_2S_3 玻璃在连续升温速率为 $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、温度振幅为 1 K 以及调制周期为 1 min 的测量条件下测得的温度调制正弦热流-时间曲线及通过温度调制分解出的总热流、可逆和非可逆热流



b 通过温度调制分解出的总比热、可逆比热和非可逆比热

图 3 As_2S_3 玻璃在调制周期为 1 min 、升温速率为 $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 下测量得到的热流曲线和比热曲线

Fig. 3 Heat flow curves and specific heat curves of As_2S_3 glass were measured using a modulation period of 1 minute and a heating rate of 3 K per minute

为了验证上述 3 种方法转化得到的 As_2S_3 玻璃在深过冷区域的温度依赖的等效粘度数据的准确性,本研究收集了 Tverjanovich 等人^[38]测得的真实温度依赖的粘度数据,如图 5 中黄色圆点所示。结果发现,通过升温速率和调制周期转化得到的等效粘度数据与真实的实验测得的粘度数据是完全重合的。因此,该结果不仅表明量热方法与粘度测量方法结果具有一致性,而且还证明了量热方法在深过冷的相对宽的温度区间内可以完全替代粘度测量方法。不仅如此,由于粘度测量需要在待测量温度上有较长且稳定的测量时间,因此需要玻璃形成液体非常稳定或不易结晶;但实际上很多玻璃形成液体(如金属玻璃等)在深过冷区间是非常不稳定的,因而不能通过粘度测量获得准确的粘度数据。相较而言,具有超快升温速率的 Flash DSC 由于测量时间极短,因此可以一定程度上避免深过冷区域的结晶对测量的影响。

此外,图 5 中的黄色线为通过 MYEGA 方程

$$\log_{10} \eta = \log_{10} \eta_{\infty} + (B/T) \exp(C/T)$$

对本研究得到的等效粘度和 Tverjanovich 等人^[38]测得真实粘度进行拟合后得到的曲线。将拟合得到的参数 B 、 C 和 T_g 代入液体脆度公式

$$m = (B/T_g) ((1 + C/T_g) \exp(C/T_g))$$

即可计算出 As_2S_3 玻璃液体脆度值为 39,略微比玻璃化转变附近温区拟合所得结果更大一些。然而,考虑到拟合公式模型和温度区间范围存在的差异,上述液体脆度结果偏差实际上是合理的,因为在更宽的温度区间中拟

合得到的液体脆度值一定会更加接近真实的准确值。

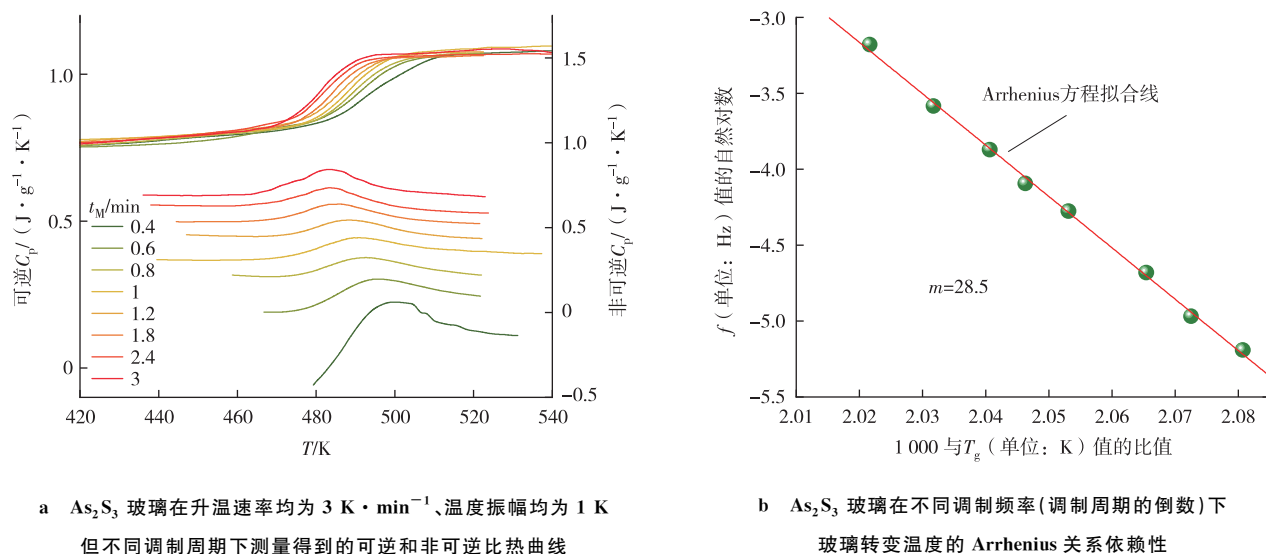


图 4 As_2S_3 玻璃在不同调制周期下的玻璃转变过程的动力学行为
Fig. 4 The kinetics of the glass transition of As_2S_3 glass were studied under various modulation periods using temperature-modulated DSC

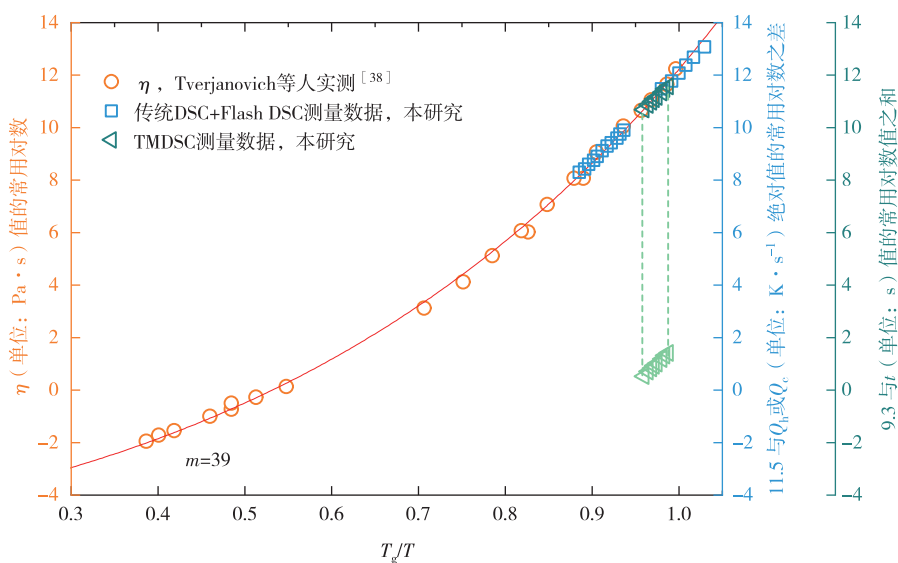


图 5 As_2S_3 玻璃通过传统 DSC、Flash DSC 和 TMDSC 测得的玻璃转变范围的有效粘度及它与真实粘度的对比
Fig. 5 The effective viscosity of the glass transition range of As_2S_3 glass was determined using DSC, Flash DSC, and temperature-modulated DSC, and compared to the true viscosity

3 结束语

本研究通过结合传统 DSC 测量、Flash DSC 测量和 TMDSC 测量手段系统地研究了 As_2S_3 玻璃在超宽时间尺度下的玻璃转变的动力学行为,并成功利用升温速率和弛豫时间与玻璃形成液体粘度之间的关联成功将它转化为超宽深过冷温度区间的等效粘度,从而发现该等效粘度的数值及它对温度的依赖性完全与真实粘度相同,并且发现它们分享相同的液体脆度值即 $m=39$ 。需要强调的是,尽管上述综合量热法测得的 As_2S_3 玻璃液体脆度与通过传统量热法在玻璃转变温度附近温区测得的结果基本一致,但该综合量热法已经创新性地将以 T_g/T 值表示的温度区间从 1.05 附近连续推低至 0.9 以下。因此,本研究不仅将多种量热手段所具有的时间尺度特征和优势进行整合并成功统一至粘度动力学,而且为研究玻璃形成液体在超宽深过冷温区的动力学行为提供了

新的方法和参考,更为研究玻璃形成液体中异常动力学行为提供了新思路。

参考文献:

- [1] 汪卫华. 非晶态物质的本质和特性[J]. 物理学进展, 2013, 33(5): 177-351.
WANG W H. The nature and properties of amorphous matter[J]. Progress in Physics, 2013, 33(5): 177-351.
- [2] BERTHIER L, EDIGER M D. Facets of glass physics[J]. Physics Today, 2016, 69(1): 40-46.
- [3] ZHOU Z Y, YANG Q, YU H B. Toward atomic-scale understanding of structure-dynamics-properties relations for metallic glasses[J]. Progress in Materials Science, 2024, 145: 101311.
- [4] MAURO J C, YUE Y Z, ELLISON A J, et al. Viscosity of glass-forming liquids[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, 106(47): 19780-19784.
- [5] KELTON K F. A perspective on metallic liquids and glasses[J]. Journal of Applied Physics, 2023, 134(1): 010902.
- [6] ANGELL C A. Formation of glasses from liquids and biopolymers[J]. Science, 1995, 267(5206): 1924-1935.
- [7] GAO M, PEREPEZKO J H. Separating β relaxation from α relaxation in fragile metallic glasses based on ultrafast flash differential scanning calorimetry[J]. Physical Review Materials, 2020, 4(2): 025620.
- [8] JOHNSON W L, NA J H, DEMETRIOU M D. Quantifying the origin of metallic glass formation[J]. Nature Communications, 2016, 7: 10313.
- [9] LI Y H, ANNAMAREDDY A, MORGAN D, et al. Surface diffusion is controlled by bulk fragility across all glass types[J]. Physical Review Letters, 2022, 128(7): 075501.
- [10] SALČINOVIĆ FETIĆ A, REMENYI G, STAREŠINIĆ D, et al. Analysis of the fragility of the $Zr_{77}Ni_{23}$ metallic glass based on low-temperature heat capacity measurements[J]. Physical Review B, 2017, 96(6): 064201.
- [11] WANG W H. Dynamic relaxations and relaxation-property relationships in metallic glasses[J]. Progress in Materials Science, 2019, 106: 100561.
- [12] YANG Q, HUANG J, QIN X H, et al. Revealing hidden supercooled liquid states in Al-based metallic glasses by ultrafast scanning calorimetry: approaching theoretical ceiling of liquid fragility[J]. Science China Materials, 2019, 63(1): 157-164.
- [13] YU H B, WANG Z, WANG W H, et al. Relation between β relaxation and fragility in LaCe-based metallic glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, 358(4): 869-871.
- [14] ZHENG Q J, ZHANG Y F, MONTAZERIAN M, et al. Understanding glass through differential scanning calorimetry[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(13): 7848-7939.
- [15] LUNKENHEIMER P, LOIDL A, RIECHERS B, et al. Thermal expansion and the glass transition[J]. Nature Physics, 2023, 19(5): 694-699.
- [16] AL-MUKADAM R, GÖTZ I K, STOLPE M, et al. Viscosity of metallic glass-forming liquids based on Zr by fast-scanning calorimetry[J]. Acta Materialia, 2021, 221: 117370.
- [17] CHEN Y M, GU J R, ZHANG Q, et al. Fragile-to-strong crossover in optimized In-Sb-Te phase-change supercooled liquids[J]. Physical Review Materials, 2020, 4(3): 033403.
- [18] PRIES J, WEBER H, BENKE-JACOB J, et al. Fragile-to-strong transition in phase-change material $Ge_3Sb_6Te_5$ [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(31): 2202714.
- [19] ZHAI X, LI X, WANG Z, et al. The connection between the fragile-to-strong transition and the liquid-liquid transition in a binary alloy system[J]. Acta Materialia, 2022, 239: 118246.
- [20] AMINI N, PRIES J, CHENG Y D, et al. Thermodynamics and kinetics of glassy and liquid phase-change materials [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 135: 106094.
- [21] KONG F S, HAN N, CHEN Q Q, et al. Understanding the link between fragile-to-strong kinetics and β -relaxation in chalcogenide glasses[J]. Ceramics International, 2024, 50(5): 8352-8359.
- [22] WEI S. Anomalous liquids on a new landscape: from water to phase-change materials[J]. Journal of Non-Crystalline Solids: X, 2022, 14: 100094.
- [23] WEI S, LUCAS P, ANGELL C A. Phase-change materials: the view from the liquid phase and the metallicity parameter[J]. MRS Bulletin, 2019, 44(9): 691-698.
- [24] YANG X N, ZHOU C, SUN Q J, et al. Anomalous crystallization as a signature of the fragile-to-strong transition in metallic glass-forming liquids[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2014, 118(34): 10258-10265.
- [25] EVENSON Z, SCHMITT T, NICOLA M, et al. High temperature melt viscosity and fragile to strong transition in Zr-Cu-Ni-

- Al-Nb(Ti) and $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$ bulk metallic glasses[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(12): 4712-4719.
- [26] RUSCHEL L M, KUBALL A, ADAM B, et al. Viscosity and surface tension of the $\text{Zr}_{56.5}\text{Ti}_{13.3}\text{Ni}_{13.6}\text{Cu}_{9.6}\text{S}_7$ bulk metallic glass-forming liquid[J]. *AIP Advances*, 2024, 14(3): 035208.
- [27] WEBER H, ORAVA J, KABAN I, et al. Correlating ultrafast calorimetry, viscosity, and structural measurements in liquid GeTe and $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ [J]. *Physical Review Materials*, 2018, 2(9): 093405.
- [28] EVENSON Z, GALLINO I, BUSCH R. The effect of cooling rates on the apparent fragility of Zr-based bulk metallic glasses [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(12): 123529.
- [29] XIA Y Q, YUAN B, GULBITEN O, et al. Kinetic and calorimetric fragility of chalcogenide glass-forming liquids: role of shear vs enthalpy relaxation[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2021, 125(10): 2754-2760.
- [30] GAO Y L, ZHAO B G, VLASSAK J J, et al. Nanocalorimetry: door opened for in situ material characterization under extreme non-equilibrium conditions[J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 104: 53-137.
- [31] YANG Q, PENG S X, WANG Z, et al. Shadow glass transition as a thermodynamic signature of beta relaxation in hyperquenched metallic glasses[J]. *National Science Review*, 2020, 7(12): 1896-1905.
- [32] ZHANG H R, GAO L, YE Y H, et al. Fragility crossover mediated by covalent-like electronic interactions in metallic liquids [J]. *Materials Futures*, 2024, 3(2): 025002.
- [33] WANG L M, VELIKOV V, ANGELL C A. Direct determination of kinetic fragility indices of glass forming liquids by differential scanning calorimetry; Kinetic versus thermodynamic fragilities[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(22): 10184-10192.
- [34] ZHANG F, CHEN Y M, WANG R P, et al. Study of glass transition kinetics of As_2S_3 and As_2Se_3 by ultrafast differential scanning calorimetry[J]. *Chinese Physics B*, 2019, 28(4): 047802.
- [35] SCHERER G W. Use of the Adam-Gibbs equation in the analysis of structural relaxation[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1984, 67(7): 504-511.
- [36] YUE Y Z, von der OHE R, JENSEN S L. Fictive temperature, cooling rate, and viscosity of glasses[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120(17): 8053-8059.
- [37] WEI S, PERSCH C, STOLPE M, et al. Violation of the Stokes-Einstein relation in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeTe , $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$, and $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$, and its connection to fast crystallization[J]. *Acta Materialia*, 2020, 195: 491-500.
- [38] TVERJANOVICH A S. Temperature dependence of the viscosity of chalcogenide glass-forming melts[J]. *Glass Physics and Chemistry*, 2003, 29(6): 532-536.

The Dynamic Behavior of As_2S_3 Glass-Forming Liquid Jointly Determined by Conventional and Ultrafast Calorimetry

YU Peng¹, YU Haibin², YANG Qun^{1,2}

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331;

2. Wuhan National High Magnetic Field Center, School of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The investigation of dynamic behaviors in glass-forming liquids is essential for comprehending glass formation, glass transition, and glass properties. In this work, the temperature dependence of equivalent viscosity in As_2S_3 glass across a broad range of deep undercooling temperatures was systematically investigated by integrating the distinct timescales and measurement advantages of conventional calorimetry and ultrafast calorimetry with temperature modulation techniques. The alignment between the equivalent viscosity-temperature data and the actual viscosity-temperature data was verified, and the relationships between viscosity or equivalent viscosity and temperature across the entire temperature range were accurately modeled using the MYEGA equation with consistent parameters. The liquid dynamic fragility of As_2S_3 glass was determined to be 39, slightly exceeding the fitted fragility value within the relatively narrow temperature band close to the glass transition temperature. This research not only illustrates the viability of using calorimetry to gauge equivalent viscosity in glass-forming liquids but also presents a fresh approach and benchmark for evaluating the liquid dynamic behaviors of such liquids across wider and deeper supercooled zones, offering novel perspectives on exploring anomalous fragility-strong transition phenomena.

Keywords: glass forming liquid; glass transition; liquid fragility; ultrafast calorimetry; viscosity

特约稿作者介绍



余鹏,二级教授,博士生导师,物理与电子工程学院院长,重庆市英才计划·创新领军人才,重庆市杰出青年基金获得者,巴渝学者特聘教授,重庆市学术技术带头人,重庆市特支计划·青年拔尖人才;国家一流专业(物理学)负责人,重庆市光电功能材料与激光技术重点实验室主任,重庆市高校新型能源转换材料与器件创新团队负责人;重庆物理学会副理事长,重庆市数理学科教指委委员,重庆市青联常委,重庆市功能材料学会副秘书长,国家科技奖评审人。先后获得 2024 年重庆市“最美科技工作者”;2023 年中国发明协会发明创新奖二等奖;2020 年中国产学研合作创新奖;2019 重庆市创新争先奖;2018 年重庆市自然科学二等奖;非晶态合金的性能设计与应用研究,第一完成人;2018 年度重庆市十佳科技青年奖;2013 年度重庆市自然科学二等奖;通过外部条件对金属玻璃力学性能的改性研究,第一完成人;2012 年度重庆市青年科技奖。主要从事非晶态物理和金属玻璃、先进金属材料的设计制备与力学、磁性、电催化性能的研究工作。主持各类科研项目 20 多项,其中国家级项目 5 项,含国家自然科学基金 4 项,重庆市重点项目 4 项。发表学术论文 130 余篇,授权专利 20 多项。



杨群,博士,讲师,从事非晶态物理领域的研究,聚焦非晶态材料的弛豫动力学、玻璃转变、相变和机械性能,研究对象包括非晶态合金、非晶相变存储器芯片材料、高熵合金和新型非晶态材料等。主持国家自然科学基金、中国博士后特别资助和中国博士后面项目等。近年来发表 SCI 论文 17 篇,其中包括以第一作者或共同第一作者在 *Natl. Sci. Rev.*, *Nat. Comm.*, *Prog. Mater. Sci.*, *Acta Mater.*, *Nano Lett.* 等期刊发表论文 10 篇。



1954-2024

重庆师范大学 70 周年校庆
弦歌七秩 桃李芬芳
70th ANNIVERSARY OF CHONGQING NORMAL UNIVERSITY

(责任编辑 方 兴)