

---

---

# 气相沉积玻璃热稳定性提升的液体脆度强依赖性——跨玻璃体系的普适规律\*

杨群<sup>1,2)†</sup> 蔡玉林<sup>1)</sup> 黄鸿锐<sup>1)</sup> 彭灿<sup>1)</sup> 许银生<sup>3)</sup> 于海滨<sup>2)</sup> 余鹏<sup>1)†</sup>

1 (重庆师范大学, 物理与光电工程学院, 重庆, 401331)

2 (华中科技大学, 国家脉冲强磁场科学中心, 武汉, 430074)

3 (武汉理工大学, 硅酸盐科学与先进建材全国重点实验室, 武汉, 430070)

## 摘要

提高玻璃的热稳定性对拓展其应用至关重要。物理气相沉积法因能有效提升玻璃热稳定性而备受关注, 已被用于多种玻璃类型的超稳定玻璃制备。然而, “具有何种特征的玻璃在气相沉积中能够实现热稳定性的更大幅度提升”这一问题, 目前仍未得到明确解答。尽管已有研究指出分子玻璃体系中液体脆度与热稳定性提升存在弱关联, 但该关联能否进一步强化、是否具备跨体系普适性, 仍有待验证。本研究以液体脆度极低的  $As_2S_3$  玻璃为对象, 探究热蒸发法制备的  $As_2S_3$  玻璃薄膜的热稳定性特征, 同时通过统计分析, 研究液体脆度在不同玻璃体系中对热稳定性提升的影响规律。结果表明: 气相沉积  $As_2S_3$  玻璃的玻璃转变温度较液冷普通玻璃仅提升 5.5 K, 焓值升高约 4 J/g; 同时发现, 不同玻璃体系中动力学稳定性提升幅度与液体脆度存在强关联, 且该关联对玻璃类型存在显著敏感性差异。该结果不仅为超稳定玻璃的快速表面动力学形成机制提供有力支撑, 也为玻璃材料的定向设计与性能优化提供重要指导。

**关键词** 热稳定性, 超稳定玻璃, 金属玻璃, 液体脆度

**PACS:** 64.70.P-, 65.60.+a, 64.70.pe, 64.70.ph

---

† 通信作者. E-mail: [yangqun@cqnu.edu.cn](mailto:yangqun@cqnu.edu.cn), [pengyu@cqnu.edu.cn](mailto:pengyu@cqnu.edu.cn)

第一作者. E-mail: [yangqun@cqnu.edu.cn](mailto:yangqun@cqnu.edu.cn)

\*基金: 重庆市自然科学基金面上项目(批准号: CSTB2025NSCQ-GPX1026)、重庆市教委科技青年项目(批准号: KJQN202500526)和重庆师范大学博士启动基金(批准号: 24XLB019) 资助的课题。

## 1 引言

玻璃，一般是通过熔体快速冷却并避免结晶而形成的结构无序固体，其在能量上处于热力学非平衡态，总是自发地向更稳定构型演化<sup>[1-3]</sup>。在演化过程中，玻璃的各种性能会发生变化甚至恶化，这严重影响其应用<sup>[4-6]</sup>。因此，玻璃稳定性的研究以及超稳定性的实现，不仅对克服玻璃材料的应用限制至关重要，而且对理解玻璃的非平衡本质也非常有帮助<sup>[7-15]</sup>。

早在 2007 年，美国威斯康星大学的 Ediger 教授及其研究团队，就率先开创性地提出：借助物理气相沉积 (Physical vapor deposition, PVD) 法，能够制备出在热力学稳定性与动力学稳定性上均获得显著提升的超稳定分子玻璃<sup>[16]</sup>。相较于通过液体冷却法制备的同成分普通玻璃，这种经气相沉积法得到的超稳定 TNB 玻璃展现出诸多优异特性：其密度提升约 2%至 4%，玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 升高 15 K，焓值降低 20 J/g；而在进一步优化沉积参数后，其  $T_g$  更是可提升 35 K<sup>[17]</sup>。若要通过对普通玻璃进行退火处理以达到同等热稳定性，往往需要耗费数十年的时间<sup>[16]</sup>。这一开创性研究成果一经问世，便迅速在玻璃材料与非晶态物理领域引发了广泛且强烈的关注，直接掀起了超稳定玻璃材料的研究热潮<sup>[7, 11, 18, 19]</sup>。

在过去的二十年中，受 Ediger 教授等人提出的“物理气相沉积法制备超稳定玻璃”思路启发，科研人员已成功制备出涵盖分子玻璃、金属玻璃、半导体玻璃、聚合物玻璃等在内的几乎所有类型的超稳定玻璃，并明确了沉积速率、衬底温度、基底柔软度等条件对提升玻璃热稳定性的关键作用<sup>[20-27]</sup>。与此同时，相关研究成果也逐步完善并验证了物理气相沉积法制备超稳定玻璃的形成机制：玻璃表面的原子动力学速率远快于内部（扩散系数约高 4~8 个数量级），因此在气相沉积过程中，已抵达衬底的原子/分子在被后续原子/分子层覆盖前，拥有充足时间完成结构重排，形成更稳定的原子/

分子构型，最终实现整个薄膜热稳定性的显著提升<sup>[7, 28]</sup>。

然而，“具有何种特征的玻璃能在气相沉积过程中更高效地提升热稳定性”这一核心问题，至今仍未形成明确结论。尽管此前已有研究揭示了氢键与液体脆度对气相沉积分子玻璃热稳定性的影响<sup>[21, 29-33]</sup>：比如 Capponi 等人发现，多数含强氢键的醇类在气相沉积过程中无法实现热稳定性提升<sup>[29, 30]</sup>；另有多项研究团队指出，气相沉积分子玻璃的热稳定性提升幅度，可能与体系的液体脆度存在关联<sup>[21, 31-33]</sup>。但这些结论能否跨不同玻璃体系具备普适性，以及是否存在更明确的线性强相关关系，仍有待进一步验证。

硫属玻璃是一类具备网状结构特征的无序材料，在光学、半导体及光电等诸多领域拥有极为重要的应用价值。若能大幅提升其热稳定性，对于进一步拓展它的应用场景、延长使用寿命而言，无疑具有关键意义<sup>[34-36]</sup>。然而，截至目前，关于超稳定硫属玻璃制备与研究的报道仍十分有限，这也导致气相沉积法制备的硫属玻璃的热稳定性特征，以及液体脆度在气相沉积过程中对热稳定性变化所起到的作用，均尚不明确。

基于此，本研究以超低液体脆度的硫属玻璃  $\text{As}_2\text{S}_3$  为对象，重点开展两方面工作：其一，采用热蒸镀法在不同衬底温度下制备  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜，探究其相对液冷（Liquid cooling, LC）普通玻璃的热稳定性变化规律，以及该变化对衬底温度的依赖性；其二，以  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜玻璃的热稳定性变化特征为基础，结合已有研究报道，统计分析不同玻璃体系中气相沉积玻璃热稳定性提升与液体脆度之间关联的普适性及有效性。研究结果显示：相较于 LC 普通玻璃，气相沉积  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃薄膜仅表现出  $T_g$  小幅提升、焓值显著增大的特征，且在衬底温度低于  $0.85T_g$  时还会发生结晶。此外，发现气相沉积玻璃热稳定性提升幅度与液体脆度之间存在跨体系的强依赖关联，且不同体系中该关联的敏感性存在显著差异。上述结果不仅明确了  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃薄膜的热稳定性特征，更为气相沉积玻璃的热稳定性设计与性能优化提供了重要参考与指导。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

实验中所用试剂和材料包括块状  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃、酒精、石英片衬底，所用工具和设备包括：研钵、粉末筛、超声清洗仪、高真空热蒸镀仪、热差扫描量热仪（梅特勒 DSC3）、X 射线衍射仪（布鲁克，D2 PHASER）等。

### 2.2 实验过程

（1）热蒸发原料制备：块状的  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃是通过将单质 S 和单质 As 按照 3:2 配比并混合均匀后，通过石英管真空封管并在高温充分反应后快速淬冷得到的。随后，再通过研钵将块体  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃敲碎成颗粒后并使用不同目数的粉末筛网筛选出尺寸均匀的小颗粒（颗粒尺寸为  $\sim 1 \text{ mm}$ ）用于热蒸发原料。

（2）热蒸发前准备工作：将两片石英片衬底放入酒精中超声振动清洗 5 min，再用酒精冲洗表面并烘干，将烘干后的石英片固定在高真空热蒸发仪的衬底基板上。将筛选好的粉末均匀放入热蒸发仪的钨舟内，关上炉门，进行蒸镀前的抽真空，待真空度达到  $10^{-5} \text{ Pa}$  左右开始实验。

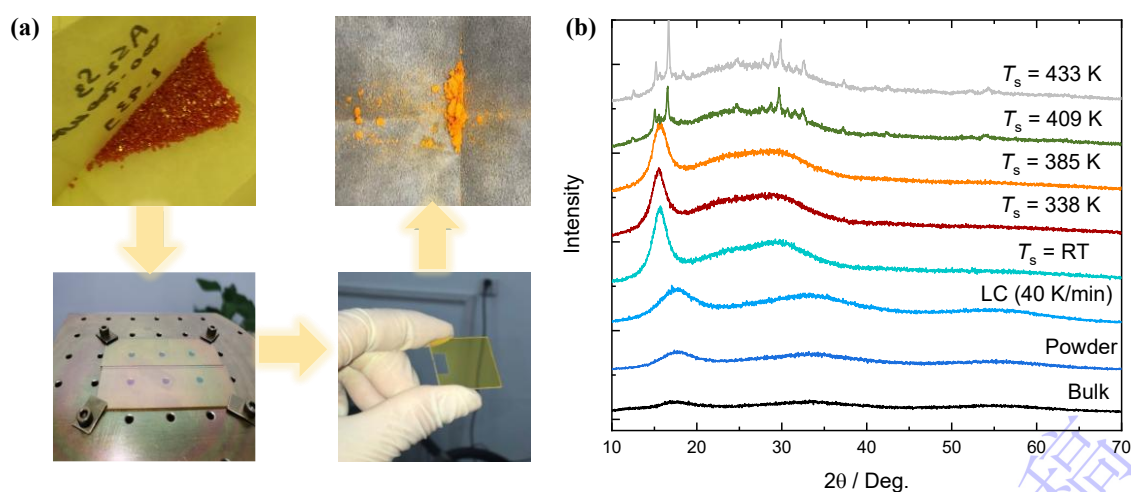
（3）热蒸发过程与镀膜参数控制：衬底温度分别设置在室温、337 K、385 K、409 K 和 433 K，沉积速率通过控制电源功率并结合膜厚监测仪准确控制在大约  $0.6 \text{ nm/s}$ ，每个样品的沉积时间均控制在 1 h。

（4）将  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜从石英片衬底上刮下并收集好粉末以备测试使用，刮下的薄膜粉末如图 1（a）所示；随后，通过 X 射线衍射仪（X-ray diffraction, XRD）测量在不同衬底温度下制备得到的  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜粉末的 XRD 谱；最后，通过差扫描量热仪（Differential Scanning Calorimeter, DSC）在  $40 \text{ K/min}$  升温速率下测量不同衬底温度下制备得到的  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜粉末的 DSC 曲线，对应液冷得到的 LC 普通玻璃是通过将块体  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃加热至其过冷液相区后，再以  $40 \text{ K/min}$  降温速率冷却至室温而得到的。

### 3 实验结果

#### 3.1 不同衬底温度对 $\text{As}_2\text{S}_3$ 玻璃薄膜生长的影响

图 1 (a) 呈现了采用气相沉积法制备  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜粉末的完整流程。具体步骤为：先借助粉末筛网筛选出粒径均一的  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃颗粒，再通过真空热蒸发沉积镀膜技术将其制备成  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜，最后用刀片刮取薄膜，即可获得粉末状样品。值得注意的是，经热蒸发沉积制得的  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜为淡黄色透明态，而刮取所得的粉末则呈砖黄色。



**图 1** (a) 气相沉积的  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃薄膜制备过程及刮下的粉末状样品。(b) 在不同衬底温度 ( $T_s$ ) 下沉积生长得到的气相沉积的  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜的 XRD 谱，对应的 LC 普通玻璃和沉积前的颗粒粉末状与块状样品的 XRD 谱也被测量并一起比较。

**Figure 1** (a) Schematic illustration of the preparation process of  $\text{As}_2\text{S}_3$  glass thin films via vapor deposition and the powdered samples scraped from the films. (b) XRD patterns of vapor-deposited  $\text{As}_2\text{S}_3$  films grown at different substrate temperatures ( $T_s$ ). For comparison, the XRD patterns of liquid-cooled ordinary glass, as well as the granular powder and bulk samples before deposition, are also measured and presented together.

随后，利用 X 射线衍射仪对不同衬底温度 ( $T_s$ ) 下制备的  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜进行 XRD 表征，结果如图 1 (b) 所示。可以看到，当  $T_s$  从室温升至 385 K 时，气相沉积所得薄膜的 XRD 谱呈现典型的馒头峰衍射特征，表明其为非晶态结构；而当  $T_s$  进一步提升至 409 K 时， $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜的 XRD 谱中开始出现微弱的结晶峰，说明该温度下生长的薄

膜已发生晶体析出。为便于对比，图 1 (b) 中同时给出了原始块状样品、研磨块体制备的粉末样品，以及以 40 K/min 速率冷却得到的 LC 玻璃样品的 XRD 谱。值得关注的是，这一结果与分子玻璃、高分子玻璃及金属玻璃体系的已有报道存在明显差异——在上述玻璃体系中，从未出现过  $T_s$  低于  $T_g$  时沉积薄膜发生结晶的现象。

此外，从图 1 (b) 还可观察到，气相沉积制备的  $As_2S_3$  非晶薄膜，其第一、第二衍射峰均向低角度偏移，且第一衍射峰更为尖锐，这表明气相沉积  $As_2S_3$  玻璃的短程-中程结构，与 LC 普通玻璃存在差异。不过，这一结构特征并非本研究的核心关注点，本文的研究重点聚焦于玻璃热稳定性的变化规律。

### 3.2 气相沉积的 $As_2S_3$ 玻璃薄膜的玻璃转变温度变化及衬底温度效应

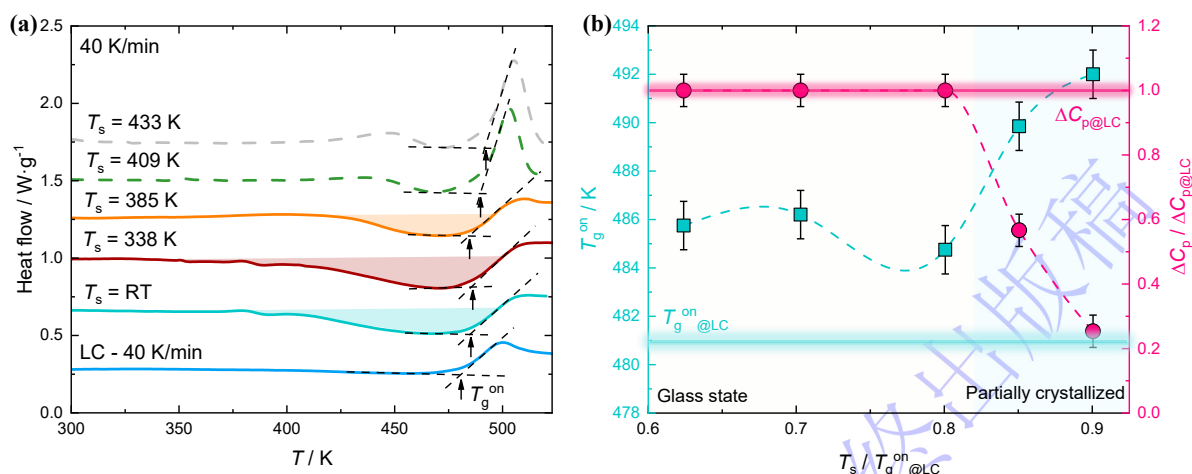


图 2 (a) 在不同衬底温度下生长的  $As_2S_3$  薄膜在 40 K/min 升温速率下的 DSC 热流曲线。(b)  $T_s$  对气相沉积的  $As_2S_3$  玻璃薄膜的玻璃转变开始温度  $T_g$  和玻璃转变比热台阶的影响，这里衬底温度和玻璃转变比热台阶分别被通过 LC 普通玻璃的  $T_g^{on}@LC$  和  $\Delta C_p@LC$  进行了归一化。

**Figure 2** (a) DSC heat flow curves of  $As_2S_3$  films grown at different  $T_s$ , measured at a heating rate of 40 K/min. (b) Effect of  $T_s$  on the glass transition onset temperature ( $T_g^{on}$ ) and glass transition specific heat step ( $\Delta C_p$ ) of vapor-deposited  $As_2S_3$  glass films, where the substrate temperature and glass transition specific heat step are normalized by the  $T_g^{on}@LC$  and  $\Delta C_p@LC$  of LC ordinary glass, respectively.

为评估不同  $T_s$  下生长的  $As_2S_3$  薄膜热稳定性变化，使用差示扫描量热仪 (DSC)，

在 40 K/min 的升温速率下测试了样品的热流曲线，结果如图 2 (a) 所示。同时，为便于对比，图中还呈现了以 40 K/min 速率冷却制备的 LC 普通玻璃，以及在  $T_s = 409$  K ( $0.85T_g^{\text{on}}@LC$ )、 $T_s = 433$  K ( $0.9 T_g^{\text{on}}@LC$ ) 衬底温度下生长的已析晶  $As_2S_3$  薄膜，在相同升温速率下的 DSC 曲线。值得关注的是，所有气相沉积薄膜均在  $T_g$  之前出现了显著的弛豫焓放热峰，这一现象表明，气相沉积制备的  $As_2S_3$  玻璃薄膜热力学稳定性未获提升，反而有所下降。该热力学稳定性特征与已报道的分子玻璃体系存在差异，但与金属玻璃体系的表现相似<sup>[21]</sup>。

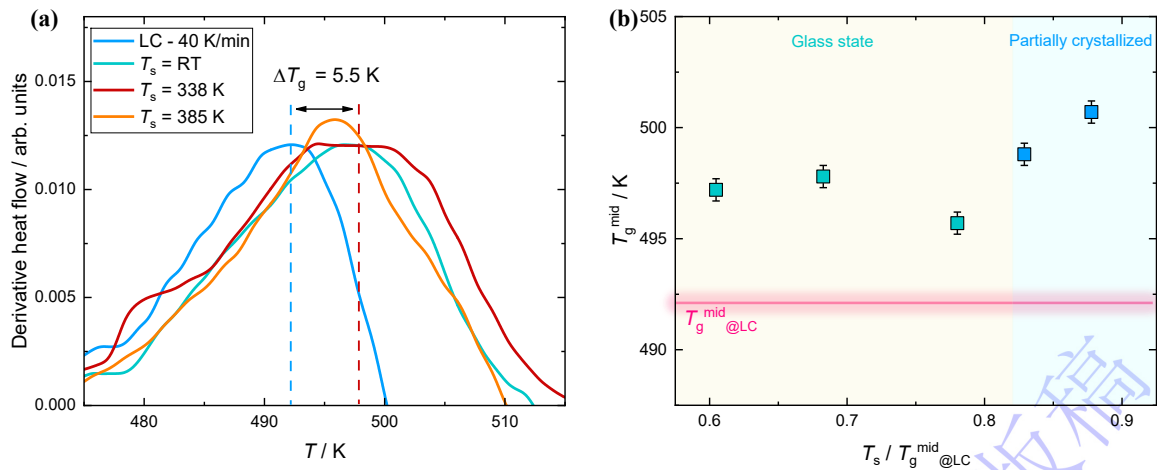


图 3 (a) 在不同  $T_s$  下生长的  $As_2S_3$  薄膜在玻璃转变过程附近的热流曲线对温度的一阶导数随温度的变化。(b) 衬底温度对气相沉积的  $As_2S_3$  玻璃薄膜的  $T_g^{\text{mid}}$  影响，其中衬底温度被通过 LC 普通玻璃的  $T_g^{\text{mid}}@LC$  进行了归一化。

**Figure 3** (a) Temperature dependence of the first derivative of heat flow curves with respect to temperature near the glass transition process of  $As_2S_3$  films grown at different  $T_s$ . (b) Effect of  $T_s$  on the midpoint glass transition temperature ( $T_g^{\text{mid}}$ ) of vapor-deposited  $As_2S_3$  glass films, where the substrate temperature is normalized by the  $T_g^{\text{mid}}@LC$  of LC ordinary glass.

另一方面，发现所有经气相沉积制备的  $As_2S_3$  玻璃薄膜，其  $T_g^{\text{on}}$  均略高于 LC 普通玻璃。为更精准地体现  $T_s$  对  $T_g^{\text{on}}$  提升幅度 ( $\Delta T_g = T_g^{\text{on}} - T_g^{\text{on}}@LC$ ) 的影响，图 2 (b) 绘制了  $T_s$  与  $\Delta T_g$  的关联曲线。可以看到，室温下沉积的  $As_2S_3$  玻璃薄膜，其  $T_g^{\text{on}}$  较 LC 普通玻璃已提升约 5 K；在  $T_s = 0.7 T_g^{\text{on}}@LC$  下生长的薄膜， $T_g^{\text{on}}$  仅进一步提升至 5.5 K；

而当  $T_s$  继续升高时至  $0.8T_g^{\text{on}}@_{\text{LC}}$  时,  $T_g^{\text{on}}$  的提升幅度反而回落至 4 K 左右。值得注意的是, 已发生部分结晶的  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜仍可检测到  $T_g^{\text{on}}$ , 且其  $T_g^{\text{on}}$  提升幅度达到约 10 K, 这一现象可能源于结晶作用对玻璃转变的影响。此外, 图 2 (b) 还呈现了不同  $T_s$  下生长的薄膜其玻璃转变比热台阶 ( $\Delta C_p$ ) 的变化规律, 并且其比热台阶的变化被通过 LC 普通玻璃的比热台阶 ( $\Delta C_p@_{\text{LC}}$ ) 进行归一化。观察可见, 当  $T_s$  高于  $0.84T_g^{\text{on}}@_{\text{LC}}$  时, 已部分结晶的薄膜其  $\Delta C_p$  出现明显下降。

为排除焓弛豫放热峰对玻璃转变起始温度 ( $T_g^{\text{on}}$ ) 取值的干扰, 对玻璃转变温区内的 DSC 热流曲线进行了求导处理, 以一阶导数曲线的最大值对应点作为玻璃转变中点温度 ( $T_g^{\text{mid}}$ )。图 3 (a) 展示了不同  $T_s$  下制备的  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜, 在 40 K/min 升温速率下的  $T_g^{\text{mid}}$  数据的取值。观察可见, 气相沉积制备的  $\text{As}_2\text{S}_3$  薄膜, 其  $T_g^{\text{mid}}$  相较于 LC 普通玻璃均存在小幅提升, 具体变化趋势如图 3 (b) 所示, 这与  $T_g^{\text{on}}$  随  $T_s$  的变化规律几乎完全一致, 这里横坐标也被通过 LC 普通玻璃的  $T_g^{\text{mid}}@_{\text{LC}}$  进行归一化处理。

### 3.3 气相沉积的 $\text{As}_2\text{S}_3$ 玻璃薄膜的焓特征及其随衬底温度的变化

为定量表征不同  $T_s$  下生长的  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃薄膜的焓变规律, 图 4 展示了对应样品的焓曲线。从图中可见, 气相沉积制备的  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃薄膜, 其焓值均显著高于 LC 普通玻璃, 这一结果与图 2 中观察到的焓弛豫放热峰现象完全吻合。其中, 在  $T_s = 0.68T_g^{\text{mid}}$  下生长的薄膜, 焓值较 LC 普通玻璃提升尤为明显, 增幅约达 10 J/g。此外, 研究还发现一个有趣的趋势: 随着  $T_s$  升高, 气相沉积玻璃的焓值先呈上升趋势, 在  $0.68T_g^{\text{mid}}$  时达到峰值, 随后逐渐回落, 但最终仍高于 LC 普通玻璃 (差值约为 4 J/g)。值得关注的是,  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃薄膜呈现出的这一热稳定性特征, 与 Priestley 等人采用激光脉冲沉积法制备的高分子薄膜、Samwer 等人通过磁控溅射法制备的金属玻璃薄膜具有一致性——即气相沉积薄膜的  $T_g$  更高, 但其焓值也同时高于 LC 普通玻璃<sup>[20, 21]</sup>。

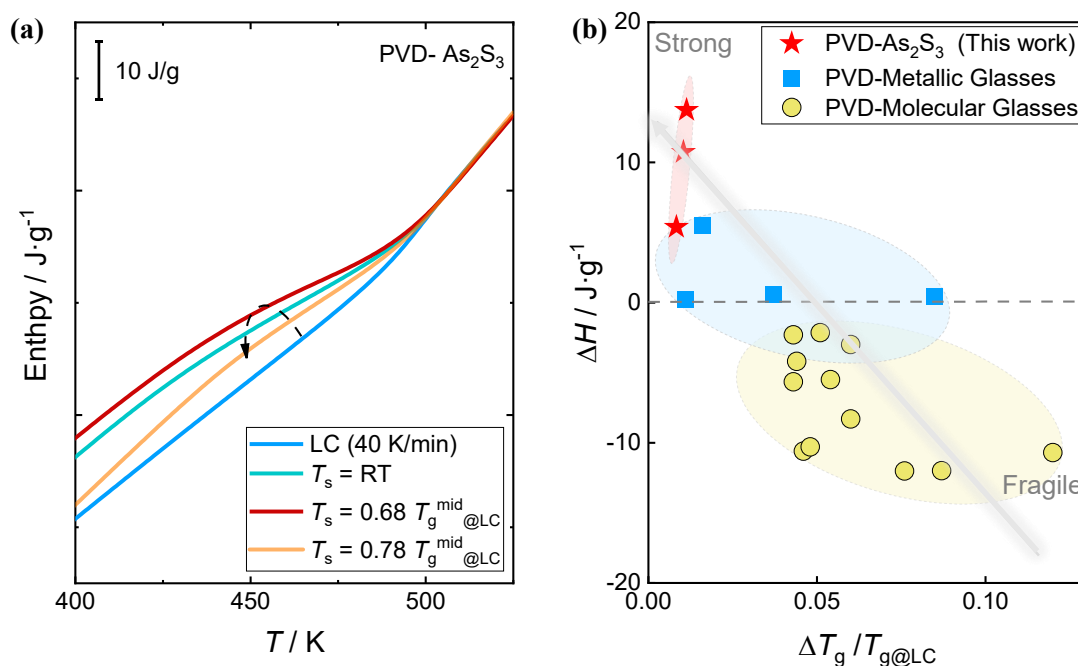


图 4 (a) 在不同  $T_s$  下生长的  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃薄膜的焓曲线；(b) 气相沉积的  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃薄膜的热稳定性变化与在文献中报道的金属玻璃体系和分子玻璃体系的对比<sup>[23]</sup>，这里  $T_{g@LC}$  为 LC 普通玻璃的

$T_{g@LC}^{\text{on}}$  或  $T_{g@LC}^{\text{mid}}$ 。

**Figure 4** (a) Enthalpy curves of  $\text{As}_2\text{S}_3$  glass films grown at different  $T_s$ . (b) Comparison of the thermal stability variation of vapor-deposited  $\text{As}_2\text{S}_3$  glass films with those of metallic glass systems and molecular glass systems reported in the literature<sup>[23]</sup>, where  $T_{g@LC}$  refers to the  $T_{g@LC}^{\text{on}}$  or  $T_{g@LC}^{\text{mid}}$  of LC ordinary glass.

图 4 (b) 汇总对比了  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃薄膜、气相沉积金属玻璃薄膜及分子玻璃薄膜，与各自对应 LC 玻璃的热稳定性差异，涵盖表征热力学稳定性的焓变 ( $\Delta H = H_{\text{PVD}} - H_{\text{LC}}$ ) 和动力学稳定性的  $T_g$  相对提升值 ( $\Delta T_g / T_{g@LC}$ )，其中  $H_{\text{PVD}}$  为气相沉积薄膜的焓， $H_{\text{LC}}$  为 LC 普通玻璃的焓， $T_{g@LC}$  为 LC 普通玻璃的  $T_{g@LC}^{\text{on}}$  或  $T_{g@LC}^{\text{mid}}$ 。可以看到，相较于金属玻璃和分子玻璃体系， $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃薄膜的动力学稳定性提升幅度不足 2%，且热力学稳定性未获改善，反而出现大幅下降，其下降程度甚至超过金属玻璃体系。

值得关注的是，不同玻璃体系气相沉积薄膜相对 LC 普通玻璃的热稳定性变化，与各自的液体脆度值 ( $m$ ) 范围密切相关。具体而言，玻璃体系的  $m$  越低，其动力学

稳定性提升越不显著，甚至热力学稳定性会进一步降低，这一趋势如图 4 (b) 中箭头所示。从各体系的脆度特征来看，本研究中的  $\text{As}_2\text{S}_3$  属于硫属玻璃体系，其  $m$  值为 28.3<sup>[37]</sup>，因此动力学稳定性提升微乎其微，且热力学稳定性较 LC 普通玻璃更差；分子玻璃体系的  $m$  普遍处于较高区间<sup>[32, 38]</sup>，因此其动力学与热力学稳定性均获得显著提升；而金属玻璃体系的  $m$  介于两者之间<sup>[39]</sup>，因此其热稳定性的变化幅度也处于硫属玻璃与分子玻璃体系之间。

### 3.4 不同玻璃体系中动力学稳定性的提高与液体脆度之间关联的普适性

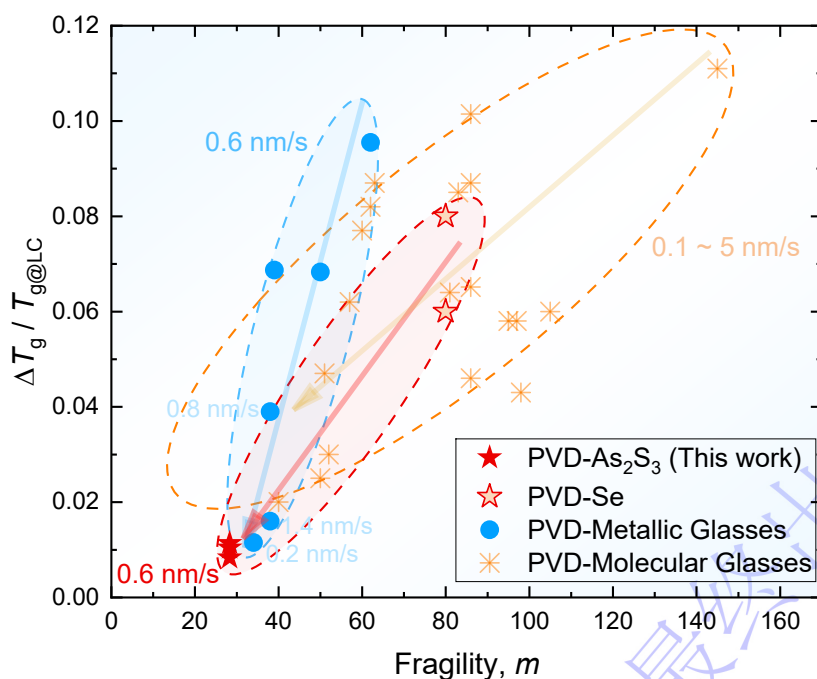


图 5 气相沉积的不同玻璃体系的动力学稳定性的提高与其液体脆度  $m$  之间的强关联，数据点收集来自文献报道<sup>[21, 25, 27, 32, 40-47]</sup>，这里  $T_{g@LC}$  为 LC 普通玻璃的  $T_{g@LC}^{on}$  或  $T_{g@LC}^{mid}$ 。

**Figure 5** Strong correlation between the enhanced kinetic stability and liquid fragility ( $m$ ) of different vapor-deposited glass systems, where the data points are collected from reported literature<sup>[21, 25, 27, 32, 40-47]</sup>, where  $T_{g@LC}$  refers to the  $T_{g@LC}^{on}$  or  $T_{g@LC}^{mid}$  of LC ordinary glass.

尽管在前期研究中，不同团队已发现分子玻璃体系的液体脆度与动力学稳定性提升之间存在定性弱关联：即液体性质越“强”的玻璃组分，其气相沉积薄膜的  $T_g$  相对提

升幅度 ( $\Delta T_g/T_{g@LC}$ ) 越小<sup>[21, 32]</sup>。其中,  $\Delta T_g$  为气相沉积玻璃薄膜的  $T_g$  与对应相同成分 LC 普通玻璃的  $T_{g@LC}$  之差, 这里  $T_{g@LC}$  代表 LC 普通玻璃的  $T_g$ , 图中大部分组分的  $T_g$  取值为  $T_g^{on}$ , 极少数组分因缺失  $T_g^{on}$  数据而取其  $T_g^{mid}$  作为替代。不过, 这一弱关联至今尚未在硫属玻璃和金属玻璃体系中得到验证, 且通过统一沉积条件能否强化该关联的显著性, 目前仍不明确。有意思的是, 本工作研究的  $As_2S_3$  玻璃属于典型的“强”液体, 据报道其液体脆度  $m$  值低于 30<sup>[37]</sup>。这一特性不仅有助于揭示超低脆度玻璃体系的热稳定性特征, 也为检验上述关联在硫属玻璃体系中的适用性提供了理想样本。

图 5 汇总了不同液体脆度  $m$  值的玻璃体系在相同或相近气相沉积条件下的  $\Delta T_g/T_{g@LC}$  数据, 涵盖分子玻璃、金属玻璃及硫属玻璃三大体系<sup>[21, 25, 27, 32, 40-47]</sup>。其中, 统计的硫属玻璃与金属玻璃沉积速率均为或接近 0.6 nm/s; 分子玻璃的沉积速率范围为 0.1~5 nm/s, 差异小于一个数量级——这主要是由于目前相同沉积速率下的相关研究报道较为有限。

从图 5 中可观察到以下三个关键现象: (1) 与单一分子玻璃体系中的发现一致, 在涵盖不同玻璃体系多组分的样本集合中,  $\Delta T_g/T_{g@LC}$  与液体脆度  $m$  之间同样存在弱关联趋势: 体系的  $m$  值越高, 对应的  $\Delta T_g/T_{g@LC}$  越大; 其中液体脆度最小的  $As_2S_3$  玻璃, 其  $\Delta T_g/T_{g@LC}$  也几乎为所有样本中的最小值。(2) 不同玻璃体系内,  $\Delta T_g/T_{g@LC}$  与  $m$  的线性关联程度存在显著差异: 硫属玻璃和金属玻璃体系的线性关系更为规整, 而分子玻璃体系的数据点则相对分散。这一差异可能源于统计范围内不同分子玻璃组分的沉积速率波动较大。(3) 不同体系中  $\Delta T_g/T_{g@LC}$  随  $m$  的变化敏感性不同: 金属玻璃体系的变化最为敏感 (表现为关联曲线斜率更大), 而分子玻璃与硫属玻璃体系的变化敏感性则相对较弱。

## 4 讨论

关于超稳定玻璃的形成机理，目前已得到研究者的广泛验证与认可：在薄膜沉积过程中，快速表面动力学效应会加速原子或分子的运动及结构弛豫，刚到达衬底表面的原子或分子在被下一层原子或分子覆盖之前会弛豫到更稳定构型，最终促成超稳定玻璃的形成。值得关注的是，图 5 中  $\Delta T_g/T_{g@LC}$  与液体脆度  $m$  的关联规律适用于多种玻璃体系，这暗示不同体系的超稳定玻璃可能遵循相同的形成机制。由此可以推断，这种基于快速表面动力学的形成机理或许具有普适性，至少适用于分子玻璃、金属玻璃及硫属玻璃等主要玻璃体系。

此外， $\Delta T_g/T_{g@LC}$  随液体脆度  $m$  增大而上升的现象，或许可以从 Li 等人近期的研究发现中得到解释。他们证实， $m$  值越大的体系，其表面扩散系数与体相扩散系数的差异越显著，且这一关联规律适用于多种类型的玻璃体系<sup>[48]</sup>。结合这一结论来看，图 5 中的观察便显得十分合理：对于  $m$  值较小的体系，其表面动力学过程相对迟缓，气相沉积时原子或分子的运动速率较慢，往往还未弛豫至最稳定构型就被后续沉积的原子或分子覆盖，因此热稳定性难以得到进一步提升；反之， $m$  值较大的体系，气相沉积过程中原子或分子的运动速率更快，能够迅速弛豫至稳定构型，最终使得薄膜的热稳定性获得大幅提升。

然而，为何不同玻璃体系中，不同组分的  $\Delta T_g/T_{g@LC}$  随  $m$  值变化的敏感程度存在显著差异？我们认为，这主要源于不同体系内原子或分子的键合方式及结构特征的本质区别。具体来看，分子玻璃的相互作用以氢键、范德华力等弱键为主：氢键网络具有动态可逆性，在温度扰动下可通过键的断裂与重组高效耗散能量，形成类似“自修复”的缓冲机制，从而抑制自由体积的累积性改变；而以范德华力主导的体系，因本征结构无序度高，玻璃转变温度对动力学变化的响应更为迟缓。因此，即使  $m$  值增加提升了表面动力学速率，其对整体结构稳定性的增益也会被这些缓冲机制部分抵消，导致  $\Delta T_g/T_{g@LC}$  的提升幅度变化平缓，敏感性较弱。

对于硫属玻璃体系而言，其结构由具有方向性的共价键构筑成三维网络，形成拓扑约束极强的刚性结构。这类体系的结构弛豫能垒较高，玻璃转变过程主要由网络拓扑结构而非局域动力学行为主导，因此会表现出典型的“刚性网络钝化”效应，即外部动力学扰动（如气相沉积过程中的表面弛豫）难以有效传递并改变整个网络的稳定构型。这使得其热稳定性对  $m$  值变化的响应不敏感， $\Delta T_g/T_{g@LC}$  随  $m$  的增长趋势平缓。

相比之下，金属玻璃的结构以无方向性的金属键为主导，形成了高配位数、兼具非均匀短程有序特征的原子排布（如二十面体原子簇）。金属键的强相互作用，叠加原子堆积状态的临界不稳定性，使得这类体系对动力学扰动格外敏感：当  $m$  值增大时，气相沉积过程中的结构弛豫会显著加速，局部原子簇发生快速重构，引发自由体积分布的剧烈变化，进而导致  $T_g$  出现更明显的偏移。事实上，已有大量研究证实，微小的成分调整即可使金属玻璃的  $T_g$  发生数十摄氏度的波动，充分体现了其结构与动力学之间的强耦合效应<sup>[49-52]</sup>。而金属玻璃的这一高敏感性特征，也为设计和制备热稳定性大幅提升的金属玻璃薄膜，提供了新的思路与方向。

## 5 结 论

采用热蒸镀法制备了超低液体脆度的  $As_2S_3$  玻璃薄膜，观测到其热稳定性特征及衬底温度效应与其他玻璃体系存在显著差异：动力学稳定性仅出现小幅提升，热力学稳定性反而下降，且在低于  $T_g$  的衬底温度下，薄膜便会发生晶体析出。通过汇总不同液体脆度范围的玻璃体系在气相沉积过程中的热稳定性变化规律，发现热稳定性提升幅度与液体脆度之间存在跨体系的强关联，揭示了不同体系中动力学稳定性提升对液体脆度变化的敏感性差异及其根源。这些研究结果不仅印证了超稳定玻璃的快速表面动力学形成机理具有跨玻璃类型的普适性，更为设计和制备热稳定性大幅提升的玻璃薄膜提供了全新思路。

## 参考文献

- [1] Berthier L, Ediger M D 2016 *Phys. Today* **69** 40
- [2] Wang W H, Zhao R, Han R, Shang Y H, Yang Y, Liu S L, Zhang S Y, Hu Y C, Sun Y T, Li M X, Shi L X, Yao K F, Ma J, Ke H B, Zhao Y, Zhang B, Tong X, Bai H Y, Liu S N, Wu Z D, Lan S, Cheng Q, Zhou J, Kang H, Guan P F, Wu Z W, Zhang H P, Luo P, Shen L Q, Yu H B, Meng S K, Wang Z, Peng H L, Ren S, Tong Y, Song L J, Huo J T, Wang J Q, Ren J L, Wang P, Li M Z, Fan B B, Huang B, Yi J, Bian X L, Wang Q, Wang G, Jiang M Q, Wang Y X, Zhu Z W, Zhang H F, Zhou C K, Liu M, Zhao S F, Zhou J, Li X S, Sun B A, Lu Z, Pang S J, Li H Y, Lin H J, Wang J, Wang X Y, Shen Y H, Cao C R, Tang B Z, Yu P 2025 *Mater. Futures* **4** 033001
- [3] Zhou Z Y, Yang Q, Yu H B 2024 *Prog. Mater. Sci.* **145** 101311
- [4] Wang J Q, Song L J, Huo J T, Gao M, Zhang Y 2024 *Adv. Mater.* **36** 2311406
- [5] Shi L, Chai T, Du X, Jia J, Yao K, Zhang Z, Chen N 2026 *Mater. Sci. Eng. R* **167** 101078
- [6] Qiao J C, Wang Q, Pelletier J M, Kato H, Casalini R, Crespo D, Pineda E, Yao Y, Yang Y 2019 *Prog. Mater. Sci.* **104** 250
- [7] Ediger M D 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 210901
- [8] Herrero C, Scalliet C, Ediger M D, Berthier L 2023 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **120** e2220824120
- [9] Perez-Castaneda T, Jimenez-Rioboo R J, Ramos M A 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 165901
- [10] Perez-Castaneda T, Rodriguez-Tinoco C, Rodriguez-Viejo J, Ramos M A 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 11275
- [11] Royall C P, Turci F, Tatsumi S, Russo J, Robinson J 2018 *J. Phys.-Condens. Mat.* **30** 363001
- [12] Yu H B, Tylinski M, Guiseppi-Elie A, Ediger M D, Richert R 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 185501
- [13] Zhao J, Simon S L, McKenna G B 2013 *Nat. Commun.* **4** 1783
- [14] Luo P, Zhao R, Shen L, Sun Y, Cao C, Lu Z, Sun B, Bai H, Wang W 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 166104 (in Chinese) [罗鹏, 赵睿, 沈来权, 孙永昊, 曹乘榕, 鲁振, 孙保安, 白海洋, 汪卫华 2025 物理学报 **74** 166104]
- [15] Ding H, Liu L, Shao L, Zhou J, Zuo D, Ke H, Wang W 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 136101 (in Chinese) [丁华平, 刘李晨, 邵里良, 周靖, 左定荣, 柯海波, 汪卫华 2025 物理学报 **74** 136101]
- [16] Stephen F. Swallen K L K, Marie K. Mapes, Yong Seol Kim, Robert J. McMahon, M. D. Ediger,\* Tian Wu, Lian Yu, Sushil Satija 2007 *Science* **315** 353
- [17] Dawson K, Zhu L, Kopff L A, McMahon R J, Yu L, Ediger M D 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 2683
- [18] Rodriguez-Tinoco C, Gonzalez-Silveira M, Ramos M A, Rodriguez-Viejo J 2022 *Riv. Nuovo Cimento* **45** 325
- [19] Yu H B, Yang Q 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176108 (in Chinese) [于海滨, 杨群 2017 物理学报 **66** 176108]
- [20] Guo Y, Morozov A, Schneider D, Chung J W, Zhang C, Waldmann M, Yao N, Fytas G, Arnold C B, Priestley R D 2012 *Nat. Mater.* **11** 337
- [21] Yu H B, Luo Y, Samwer K 2013 *Adv. Mater.* **25** 5904
- [22] Zhang K, Li Y, Huang Q, Wang B, Zheng X, Ren Y, Yang W 2017 *J. Phys. Chem. B* **121** 8188
- [23] Yang Q, Wang B Y, Zhao Z H, Zhao H F, Bu Q Z, Li J, Yu P, Yu H B 2025 *J. Phys. Chem. B* **129** 456
- [24] Yoon H, Koh Y P, Simon S L, McKenna G B 2017 *Macromolecules* **50** 4562
- [25] Luo P, Cao C R, Zhu F, Lv Y M, Liu Y H, Wen P, Bai H Y, Vaughan G, di Michiel M, Ruta B, Wang W H 2018 *Nat. Commun.* **9** 1389
- [26] Luo P, Wolf S E, Govind S, Stephens R B, Kim D H, Chen C Y, Nguyen T, Wasik P, Zhernenkov M,

- McClimon B, Fakhraai Z 2024 *Nat. Mater.* **23** 688
- [27] Dalal S S, Walters D M, Lyubimov I, de Pablo J J, Ediger M D 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **112** 4227
- [28] Luo P, Fakhraai Z 2023 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **74** 361
- [29] Chen Y, Zhang W, Yu L 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 8007
- [30] Chen Y, Zhu M, Laventure A, Lebel O, Ediger M D, Yu L 2017 *J. Phys. Chem. B* **121** 7221
- [31] Ishii K, Nakayama H 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 12073
- [32] Tylinski M, Chua Y Z, Beasley M S, Schick C, Ediger M D 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 174506
- [33] Sepúlveda A, Tylinski M, Guiseppi-Elie A, Richert R, Ediger M D 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 045901
- [34] Kovalskiy A, Allen J A, Golovchak R, Oelgoetz J, Shpotyuk O, Vlcek M, Palka K 2021 *Thin Solid Films* **726** 138659
- [35] Ren K, Zhu M, Song W, Lv S, Xia M, Wang Y, Lu Y, Ji Z, Song Z 2019 *Nanoscale* **11** 1595
- [36] Amini N, Pries J, Cheng Y, Persch C, Wuttig M, Stolpe M, Wei S 2021 *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **135** 106094
- [37] Zhang F, Chen Y, Wang R, Shen X, Wang J, Xu T 2019 *Chin. Phys. B* **28** 047802
- [38] Yang Q, Huang J, Qin X H, Ge F X, Yu H B 2019 *Sci. China Mater.* **63** 157
- [39] Johnson W L, Na J H, Demetriou M D 2016 *Nat. Commun.* **7** 10313
- [40] Sun Q, Miskovic D M, Ferry M 2022 *J. Mater. Sci. Technol.* **104** 214
- [41] Muley S V, Cao C, Chatterjee D, Francis C, Lu F P, Ediger M D, Perepezko J H, Voyles P M 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 033602
- [42] Zhang A, Jin Y, Liu T, Stephens R B, Fakhraai Z 2020 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **117** 24076
- [43] Kearns K L, Krzyskowski P, Devereaux Z 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 203328
- [44] Ahrenberg M, Chua Y Z, Whitaker K R, Huth H, Ediger M D, Schick C 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 024501
- [45] Whitaker K R, Tylinski M, Ahrenberg M, Schick C, Ediger M D 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 084511
- [46] Walters D M, Richert R, Ediger M D 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 134504
- [47] Tylinski M, Sepúlveda A, Walters D M, Chua Y Z, Schick C, Ediger M D 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 244509
- [48] Li Y, Annamareddy A, Morgan D, Yu Z, Wang B, Cao C, Perepezko J H, Ediger M D, Voyles P M, Yu L 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 075501
- [49] Wang W H 2019 *Prog. Mater. Sci.* **106** 100561
- [50] Yu H B, Wang Z, Wang W H, Bai H Y 2012 *J. Non-Cryst. Solids* **358** 869
- [51] Zhang H R, Gao L, Ye Y H, Zhang J X, Zhang T, Bu Q Z, Yang Q, Zhu Z W, Wei S, Yu H B 2024 *Mater. Futures* **3** 025002
- [52] Kube S A, Sohn S, Ojeda-Mota R, Evers T, Polsky W, Liu N, Ryan K, Rinehart S, Sun Y, Schroers J 2022 *Nat. Commun.* **13** 3708

# Strong Dependence of Thermal Stability Enhancement in Vapor-Deposited Glasses on Liquid Fragility Across Various Glass Types\*

YANG Qun<sup>1) 2) †</sup> CAI Yulin<sup>1)</sup> HUANG Hongrui<sup>1)</sup> PENG Can<sup>1)</sup> XU Yinsheng<sup>3</sup> YU Haibin<sup>2)</sup> YU Peng<sup>1) †</sup>

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

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

3) (State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

## Abstract

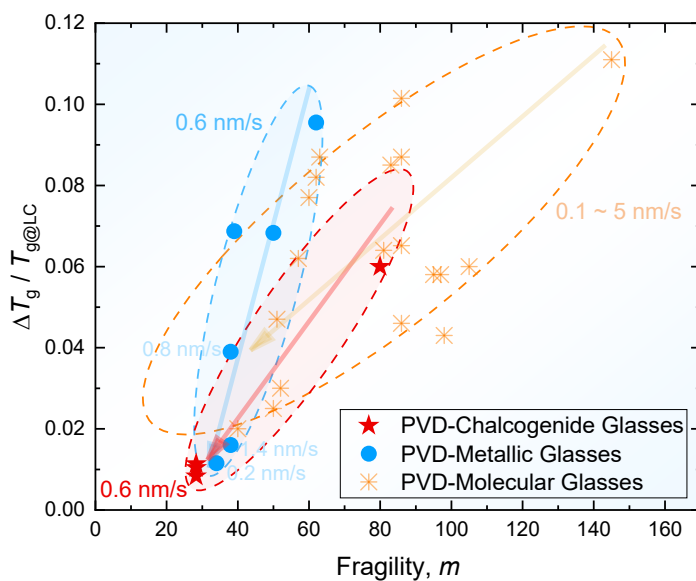
Glass is a structurally disordered solid in a thermodynamic non-equilibrium state, and thermal stability is one of the most critical properties ensuring its long-term serviceability. Therefore, improving the thermal stability of glass is essential for expanding its applications. Physical vapor deposition has attracted extensive attention due to its ability to effectively enhance the thermal stability of glass, and has been employed to prepare ultrastable glasses of various types. However, a key question remains unsolved: what glass characteristics enable greater thermal stability improvement during vapor deposition? While prior studies noted a weak correlation between liquid fragility and thermal stability enhancement in molecular glasses, whether this correlation can be strengthened and if it applies universally across all glass types remains unconfirmed. Here, we select  $\text{As}_2\text{S}_3$  glass with low liquid fragility as the model system. The thermal stability characteristics of  $\text{As}_2\text{S}_3$  glass films prepared by thermal evaporation were investigated using differential scanning calorimetry and X-ray diffraction. Meanwhile, through statistical analysis, the influence of liquid fragility on the enhancement of thermal stability in different glass systems was also studied. Our results show that, compared with liquid-cooled ordinary glass, vapor-deposited  $\text{As}_2\text{S}_3$  only exhibits a 5.5 K increase in glass transition temperature and a  $\sim 4$  J/g rise in enthalpy. Furthermore, after unifying the deposition conditions, a distinct cross-system correlation and a strong intra-system correlation were identified between the improvement in kinetic stability of vapor-deposited glasses and liquid fragility. Notably, this correlation also exhibits significant sensitivity differences to the valence bond types of glasses. These results not only support the rapid surface dynamic mechanism of ultrastable glass formation, but also offer a reference for understanding the relationship between glass structure and dynamics, and importantly, provide crucial

guidance for the targeted design and performance optimization of glass materials.

**Keywords:** Thermal Stability, Ultrastable Glass, Metallic Glass, Liquid Fragility

**PACS:** 64.70.P-, 65.60.+a, 64.70.pe, 64.70.ph

### Graphic abstract



†Corresponding author. E-mail: [yangqun@cqu.edu.cn](mailto:yangqun@cqu.edu.cn), [pengyu@cqu.edu.cn](mailto:pengyu@cqu.edu.cn)

The first author. E-mail: [yangqun@cqu.edu.cn](mailto:yangqun@cqu.edu.cn)

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Chongqing (CSTB2025NSCQGPX1026), the Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission of China (KJQN202500526), and the Foundation of Chongqing Normal University (No. 24XLB019).