第 48 卷第 5 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 5
2020 年 5 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　May，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.05.20190745

$Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃黏温性能及动力学强弱性

周　鹏[1]，赵　华[1]，祖成奎[1]，郭腾霄[2]，徐建洁[2]，刘永华[1]，陶海征[3]，石凯文[3]，张　瑞[1]，陈　玮[1]

(1. 中国建筑材料科学研究总院有限公司玻璃科学研究院，北京 100024；
2. 国民核生化灾害防护国家重点实验室，北京 102205；3. 硅酸盐建筑材料国家重点实验室，武汉理工大学，武汉 430070)

摘　要：采用纤维伸长法、旋转法测试了 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃的黏度。通过比较不同方程的准确性，确定 Vogel-Fulcher-Tammann 方程为该玻璃黏度拟合的最优模型，推导出玻璃黏度随温度的变化关系，根据 Angell 图计算其强弱性指数 m，与其他 $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ 玻璃的 m 进行比较，采用 X 射线光电子能谱仪对其网络结构进行分析。结果表明：在平均配位数 r 为 2.0~2.6 区间内，$Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ 系统玻璃的动力学强弱性整体的变化趋势符合拓扑约束理论，表现为随着 r 变大，$Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ 系统的 m 整体上呈现降低的趋势，但是当 r 大于 2.2，m 值并不严格随着 r 的变大而减小，r 为 2.6 的 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃存在的 Se 链结构影响了网络结构稳定性，导致其强弱性指数 m 偏高。

关键词：硫系玻璃；黏温特性；强弱特性；网络结构
中图分类号：TQ171　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)05–0718–05
网络出版时间：2020–03–06



Temperature Dependence of Viscosity and Fragility of $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ Chalcogenide Glass

ZHOU Peng[1], *ZHAO Hua*[1], *ZU Chengkui*[1], *GUO Tengxiao*[2], *XU Jianjie*[2], *LIU Yonghua*[1], *TAO Haizheng*[3], *SHI Kaiwen*[3], *ZHANG Rui*[1], *CHEN Wei*[1]

(1. Institute of Glass Science,China Building Material Academy, Beijing 100024, China;
(2. National Key Laboratory of Nuclear and Biochemical Disaster Prevention, Beijing 102205, China;
(3. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The viscosity of $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ chalcogenide glass was investigated by fiber elongation and rotation methods. The Vogel-Fulcher-Tammann equation was proposed as an optimal fitting model after comparing to the accuracy of different equations. $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ glasses were compared according to the fragility, m, derived from the Angell plot. The network structure of $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ chalcogenide glass was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the fragility change of $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ glasses follows the topological constraint theory in the range of the average coordination numbers (*i.e.*, r=2.0–2.6). The m of $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ glasses decreases as r increases. However, the m does not strictly decrease as r increases when r is greater than 2.2. Based on the XPS results,$Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ chalcogenide glass exists Se chain in the network structure, thus affecting the stability and results at a greater m.

Keywords: chalcogenide glass; temperature dependence of viscosity; fragility; network structure

硫系玻璃作为新一代温度自适应红外光学系统的核心材料，应用前景十分广阔[1–3]。黏度是硫系玻璃重要的物理性质，是控制玻璃制备过程和评估玻璃应用情况的重要参数。黏度决定玻璃生产的全过程，是熔化、澄清及成形等诸多玻璃制备工序控制的重要指标。黏性数值随温度变化会相差巨大，工艺温度设计不当直接造成成形偏差大，残余应力超标的质量缺陷。此外，黏度对于理解液体及其相应玻璃的玻璃化转变和弛豫特性也至关重要。硫系玻璃作为红外光电系统核心元件材料应用时，和工序控制相关的玻璃内部质量和机械性能等将直接影响红外系统的稳定性和耐久性[4–5]。而涉及和玻璃质量

收稿日期：2019–11–11。　修订日期：2019–12–04。
基金项目：国家自然基金(60808024)。
第一作者：周　鹏(1990—)，男，硕士研究生。
通信作者：祖成奎(1964—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–11–11.　**Received date:** 2019–12–04.
First Author: ZHOU Peng (1990–), male, Master candidate.
E-mail: 695943489@qq.com
Correspondent author: ZU Chengkui (1964–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: 13716877313@163.com

密切相关的性能指标调控主要依据是生产过程黏温关系的变化规律。正是由于黏度研究对硫系玻璃生产和应用具有重要的指导意义，需要研究人员掌握硫系玻璃全范围黏温关系，对应的黏温关系方程表述一直是该领域研究的热点[6–8]。

要制备高质量大块商用硫系玻璃，精确的热处理制度的建立是关键，而动力学强弱性指数 m 可以为寻找热处理温度和时间提供准确的指导依据[9]，硫系玻璃黏度测试存在很多困难，是玻璃熔体重要的热物理特性，对材料形成过程、获取材料的原子结构和宏观性能具有重要影响，是实现玻璃、晶体等材料形成过程热-动力学量化研究的基础；也是现代众多重要工业过程数值模拟和仿真研究必需的基本热物理性能参数[10]。

玻璃熔体动力学强弱性对于理解玻璃转变温度以及玻璃转变温度附件的流体物理性质是非常重要的，基于玻璃黏温性能变化差异，使用转变温度作为坐标参数，Angell[11]为了辨识和解析玻璃形成过程是否存在“强弱转变”现象，提出相应变量 m，称为强弱性指数。强弱性指数 m 用于表征玻璃转变温度 T_g 处黏度随温度变化的斜率：

$$m = \lim_{T \to T_{12}} \frac{d \lg \eta}{d(T_{12} / T)} \tag{1}$$

强弱性指数 m 用于表征玻璃转变温度 T_g 处，黏温曲线偏离 Arrhenius 关系的程度[12]。Angell 图比“黏度–温度”图更具有典型性，也更常在文献中被提及。据此特征可对玻璃熔体进行分类，偏离 Arrhenius 关系越大的玻璃熔体 m 值越大，称该类玻璃熔体越弱；偏离 Arrhenius 关系越小的玻璃熔体 m 值越小，称该类玻璃熔体越强，意味着对结构变化的强抵抗力。至今，m 指数已经成为表征玻璃熔体黏温动力学特性的重要参数，并获得了广泛应用，该参数在阐明熔体强弱转变现象和机理这一重要科学问题具有重要的作用[12]。

硫系玻璃种类繁多，三元 $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ 系统是最具代表性、市场认可度最高的硫系玻璃材料[13–14]。为了准确了解和掌握硫系玻璃黏温特性，以三元 $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ 系统中的 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃为对象，将测试所得的“黏度-温度”数据用方程拟合，通过比较不同方程的准确性，确定最优的拟合模型，最终明确玻璃在黏滞流动、全温度范围的黏温特性关系，推导出玻璃黏度随温度的变化关系，从而对 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃强弱特性作出准确的判断，根据 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃的强弱指数 m 与平均配位数 r 的关系研究了 $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ 硫系玻璃的动力学强弱性与拓扑约束理论的联系。

1　实验

1.1　样品制备

制备 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃所用的原料纯度均控制在 99.999%以上，以单质形式引入石英安瓿瓶中，并按摩尔剂量精确配制 300 g 混合料。当处理后的混合料真空度优于 6×10^{-3} Pa 时，用氢氧焰真空封接石英安瓿瓶。$Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃样品采用传统的熔融淬冷法制备，熔制温度 800 ℃，保温 24 h 后降温至出料温度淬冷形成 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 玻璃体。

1.2　黏度测试

1.2.1　低温黏度　　选取均匀无缺陷的玻璃样品，制作直径0.65 mm的均匀玻璃丝，按照国际标准ISO 7884-3，依据纤维伸长法，采用 HTV–1600 黏度仪测试了 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃软化点温度以下 483~528 K 之间的材料伸长率，由伸长率与外加载荷之间的关系式(2)得到黏度[15]。同时用 NBS 710 标准玻璃对测量黏度值的实验误差进行了评估，对数刻度上小于 0.2。

$$\eta = \frac{mgl}{3\dfrac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}t}\pi r^2} \tag{2}$$

式中：η 为黏度；m 为载荷重量；g 为重力加速度；l 为玻璃丝长度；$\mathrm{d}l/\mathrm{d}t$ 为伸长率；r 为玻璃丝半径。

采用纤维伸长法测试获得 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃在 10^{10}~10^{13} Pa·s 黏度范围的黏度–温度点。

1.2.2　高温黏度　　采用美国安东帕尔公司(Anton Paar USA)的 MCR 302 型流变仪，利用旋转法测试 623~794 K 高温范围内的玻璃熔体黏度。旋转法测试依赖于转子运动产生剪切运动，通过测量转子上液体的黏性转矩或测量转子的转速得到熔体黏度。依据转子的不同，可将旋转法分为平板旋转法、圆柱旋转法及锥板旋转法等多种[16]。采用了平板旋转法、圆柱旋转法 2 种最为常用的方法。

试样在测试温度下平衡 5 min 后，施加振荡应变，改变角频率在 1~628 rad/s 范围内多次频扫，然后在测试温度下以 10 rad/s 的角速度，振幅从 0.001 到 1.000 进行应变扫描，以识别线性黏弹区域，根据上板的转矩和应力、应变之间的相位角来确定存储模量 $G'(\omega)$和损耗模量 $G''(\omega)$，通过对每个试样进行储能模量 $G'(\omega)$和损耗模量 $G''(\omega)$的测量，获得了时间-温度曲线(TTS)。动态控制应变保持在线性黏弹性区域内，以 10 K 温度区间采集数据。根据计算

公式(3)获得 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃的黏度：

$$\eta(\omega)=\frac{\sqrt{G'(\omega)+G''(\omega)}}{\omega} \quad (3)$$

其中：$G'(\omega)$为储能模量；$G''(\omega)$为损耗模量；ω 为振荡的角频率；$\eta(\omega)$为黏度。

在用流变仪对黏度进行测试时，线性黏弹区的确定对于黏度数据的准确性具有重要的意义[17]。确定了 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 的线性黏弹区的频率范围为 1~100 rad/s，振幅范围为 0.001~0.1，在采用震荡模式进行黏度测试时，需要将测试频率和振幅设置在该范围内。采用两种方法测试了 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃黏度范围为 10^2~10^6 Pa·s 的黏度–温度点。

2 结果和讨论

2.1 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃黏温方程

图 1 为测试的得到 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃从熔体到固体范围的部分黏度-温度点数据。采用 Arrhenius、Vogel-Fulcher-Tammann(VFT)、Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan (MYEGA)3 个常用的黏温方程对图 1 中黏度–温度点进行拟合[18]，结果见表 1。从表 1 可以看出，VFT 方程对于 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃黏温点的拟合最为准确。

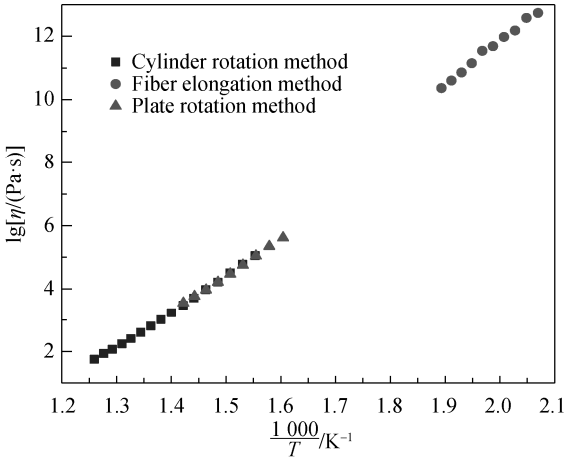


图 1 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃的黏度-温度点

Fig. 1 Viscosity of $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ chalcogenide glass

表 1 黏温模型对黏度-温度点的拟合结果。

Table 1 Fitting results of viscosity temperature models on the viscosity-temperature point

Equation	Formula	Reference value	R^2
Arrhenius equation	$\lg\eta=\lg\eta_0$	$\lg\eta_0$= 16.58 ± 0.32 $\frac{E_\eta}{\ln 10R}$ =14 053.05±202.95	0.993 43
Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)equation	$\lg\eta=A+\frac{B}{T-T_0}$	A= 6.82±0.25 B=4 568.85±183.15 T_0=257.4±4.95	0.999 99
Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan (MYEGA) equation	$\lg\eta=\lg\eta_0+\frac{K}{T}\exp(\frac{C}{T})$	$\lg\eta_0$= 5.71±0.41 K=2 935.35±297 C=549.45±391.05	0.999 42

2.2 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃动力学强弱性指数 m 的表征

强弱性指数 m 是黏度曲线陡度的度量，定义为黏度等于 10^{12} Pa·s，即 T_{12} 对应的曲线斜率，通常等于玻璃化转变温度 T_g。计算 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃的强弱性指数 m 时，首先需要将黏温曲线转化为 Angell 图，即以 T_g/T 为横坐标，如图 2 所示。准确的黏温拟合曲线对于强弱性指数 m 的计算具有关键的作用，利用强弱性指数的计算公式对所得 VFT 方程进行计算，VFT 方程拟合所得的 Angell 曲线、拟合方程、强弱性指数的计算结果见图 2，通过计算，$Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃的强弱性指数为 39，根据强弱性指数的定义和计算公式，目前测试动力学强弱性主要有“黏温法”和“量热法”2 种方法。量热法测试 m 的前提是假定在玻璃转变温度 T_g 附近，熔体的冷却速率 Q 和假想温度 T_f 间符合 Arrhenius 方程[19]，但是在熔融态向玻璃态转变过程中，结构的变化是渐变的，熔体的冷却速率 Q 和假想温度 T_f 间不符合 Arrhenius 关系，所以量热法表征的 m 不准确，目前测试硫系玻璃动力学强弱性通常采用黏温法[18,20–23]，在对 Angell 图进行拟合时通常按照经验采用 VFT 方程进行拟合，但是不同模型对不同体系玻璃的拟合效果不同[18]，而 Angell 曲线拟合的精度将直接影响 m 的准确性，因此采用多种拟合模型对比，以选择最优的拟合模型，保证 Angell 曲线拟合的精确度，获得准确的 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 动力学强弱性指数。

以平均配位数 r 为横坐标，将 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃的强弱性指数与 $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ 硫系玻璃[18,20–23]的 m 值进行对比，见图 3。可以发现硫系玻璃的 m 值均在 30 到 75 之间，m 的低值和高值分别对应“强”

和“弱”玻璃体系。参数 m 的下限为 17，由纯 Arrhenius 行为决定。理论上，极端脆弱系统的上限为 200。“弱”玻璃($60<m<150$)主要由分子液体和聚合物组成。“强”玻璃($17<m<30$)是典型的网状氧化物(如 SiO_2)，它是由高度定向的共价键或遵循严格规则的每个原子的键数 r 形成的。硫系玻璃是由共价键构成，但是其共价键(桥硫键)的强度低于氧化物玻璃(桥氧键)的键强，其强弱性指数 m 通常高于氧化物玻璃，属于“中等强度”的熔体[24]，硫系玻璃表现出中到强的液体行为。

根据图 3 可以发现硫系玻璃的 m 值与 r 在 2~2.6 范围内整体上呈反相关的趋势(图中阴影)，与 Tanaka[25]拓展的硫系玻璃拓扑约束理论相吻合：硫系玻璃的临界组成发生在临界值 r=2.6 处，形成了稳定的层状结构；在平均配位数在 2~2.6 时，其原子团的结构随平均配位数的增加整体上呈现更加稳定的结构，强弱性指数降低，玻璃形成能力增强，表现出更好的抗结晶性，物化性能随温度变化较小，如较低的折射率温度系数，较宽的热成型温度范围等，具有较好的热力学性能。

Xu[26]等对硫系玻璃的拓扑约束理论进行了探究和补充，采用 XPS 对 r=2.2~2.78 为 $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ 硫系玻璃的网络结构进行了研究，根据 XPS 谱，r=2.2 的 $Ge_5As_{10}Se_{85}$ 硫系玻璃主要由 Se 链组成，链之间由 van der Waals 力连接，连接较弱，网络稳定性较差，随着 Ge、As 含量的增加，Ge、As 原子参与到网状结构中，Se 链之间由 Ge、As 形成的共价键连接，形成 $AsSe_{3/2}$ 三角锥体和 $GeSe_{4/2}$ 四面体，网络稳定性增强，r=2.6 的 $Ge_{18}As_{23}Se_{59}$ 全部由 $AsSe_{3/2}$ 三角锥体和 $GeSe_{4/2}$ 四面体组成，网络稳定性最好，随着 Ge、As 含量的继续增加，会产生多余的 Ge=Ge 链状结构，游离于玻璃网状结构之外，降低玻璃的网络稳定性，其研究表明 r=2.6 为 $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ 硫系玻璃结构变化的阈值，对硫系玻璃的拓扑约束理论进行了论证和补充。

从图 3 的阴影的走势可以看出 $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ 硫系玻璃的 m 随着 r 的变大整体上呈现降低的趋势，但是当 r 值大于 2.2 后，m 并不严格随着 r 的变大而减小，$Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃的 r=2.6，m 虽然在阴影之内，但是其 m 大于许多 r 较低的 $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ 硫系玻璃，与硫系玻璃的拓扑约束理论不符，采用 XPS 对其网络结构进行探究，见图 4，玻璃主要是由 $AsSe_{3/2}$ 三角锥体和 $GeSe_{4/2}$ 四面体(光谱能量 55.2 对应的峰值)组成，但仍然存在少量的 Se 链结构(光谱能量 55.6 对应的峰值)。对于 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃，Ge 含量较小，未被 Ge、As 结合的 Se 原子形成 Se 链存在 $AsSe_{3/2}$ 三角锥体和 $GeSe_{4/2}$ 四面体之间，降低了网络结构的稳定性，导致其动力学强弱性较弱，虽然 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃具有较高的 r，但是 m 偏高。

综上所述，$Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ 硫系玻璃的 m 随着 r(r=2~2.6)的变大整体上呈现降低的趋势，与硫系玻璃的拓扑约束理论一致，但 r 大于 2.2 后，m 并不严格随着 r 的变大而减小，对 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃强弱性指数 m 和 XPS 谱的研究表明，其平均配位数为 2.6，但由于网络结构中存在 Se 链结构，影响了网络结构的稳定性，导致强弱性指数 m 偏高，$Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ 硫系玻璃的动力学强弱性的变化规律与硫系玻璃的拓扑约束理论存在偏差。

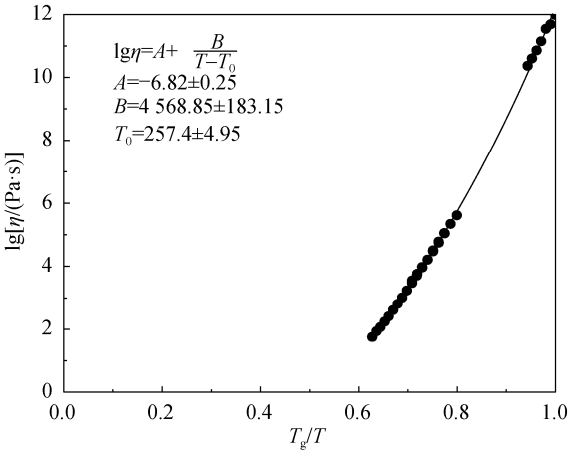


图 2　$Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃的 VFT 方程拟合 Angell 点和曲线

Fig. 2　Angell plot and curves fitting equation obtained by VFT equation of $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ chalcogenide glass

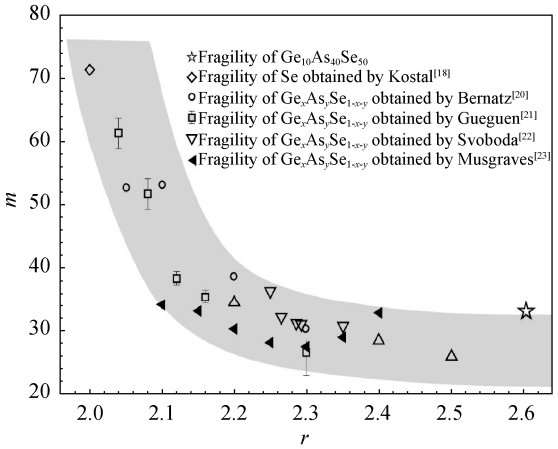


图 3　$Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ (☆)与其他 $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ 硫系玻璃[18,20–23]的强弱性指数 m 随平均配位数 r 的变化

Fig. 3　Variation of fragility m of $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ (☆) and other $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ chalcogenide glasses with average coordination number r

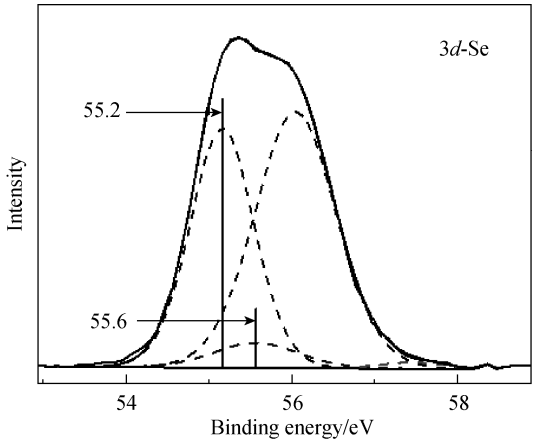


图 4 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ chalcogenide glass

3 结论

1) 采用多种模型对所测得的黏温数据的拟合结果表明 VFT 方程对于其黏温点的拟合效果最好，得出了准确的 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃黏温方程、Angell 曲线和强弱性指数 m。

2) $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ 硫系玻璃的 m 随着 r(r=2.0~2.6)的变大整体上呈现降低的趋势，与硫系玻璃的拓扑约束理论一致，但是当 r 大于 2.2 后，m 并不严格随着 r 的变大而减小，对 $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ 硫系玻璃强弱性指数 m 和 XPS 谱的研究表明，其平均配位数为 2.6，但由于网络结构中存在 Se 链结构，影响了网络结构稳定性，导致强弱性指数 m 偏高，$Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ 硫系玻璃的动力学强弱性整体的变化趋势符合拓扑约束理论，但 r 大于 2.2 后，具体 m 值的变化与拓扑理论存在偏差。

参考文献:

[1] ZHANG X, MA H, LUCAS J. Application of chalcogenide glass bulks and fibers[J]. J Optoelectron Adv Mater, 2003, 5(5): 1327–1333.

[2] SANGHERA J S, AGGARWAL I D. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review[J]. J Non-Cryst Solids, 1999, 256&257: 6–16.

[3] SANGHERA J S, SHAW L B, BUSSE L E, et al. Development and infrared applications of chalcogenide glass optical fibers[J]. Fiber Integrated Opt, 2000, 19(3): 251–274.

[4] KOSTAL P, MALEK J. Viscosity of selenium melt[J]. J Non-Cryst Solids, 2010, 356(50/51): 2803–2806.

[5] KOSTAL P, SHANELOVA J, MALEK J. Viscosity measurement by thermomechanical analyzer[J]. J Non-Cryst Solids, 2018, 480: 118–122.

[6] SHPOTYUK O, GOLOVCHAK R, KOZDRAS A. Physical Ageing of Chalcogenide Glasses[M]. Elsevier Book, 2014: 209–264.

[7] KOSTAL P, MALEK J. Viscosity of Se-Te glass-forming system[J]. Pure Appl Chem, 2015, 87(3): 239–247.

[8] SVOBODA R, MALEK J. Kinetic fragility of Se-based binary chalcogenide glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2015, 419: 39–44.

[9] BILANYCH V S, MAKAUZ I I, MELNICHENKO T D, et al. Relaxation processes in glasses of the Ge-As-S system[J]. Phys Solid State, 2006, 48(11): 2060–2064.

[10] MALEK J, SHANELOVA J. Structural relaxation of As_2Se_3 glass and viscosity of supercooled liquid[J]. J Non-Cryst Solids, 2005, 351: 3458–3467.

[11] ANGELL C A. Perspective on the glass-transition[J]. J Phys Chem Solids, 1988, 49(8): 863–871.

[12] SIDEBOTTOM D L. Fragility of network-forming glasses: A universal dependence on the topological connectivity[J]. Phys Rev E, 2015, 92: 062804.

[13] 骆守俊, 黄富元, 詹道教, 等. 硫系玻璃在红外成像系统应用进展[J]. 激光与红外, 2010, 40(1): 9–13.
LUO Shoujun, HUANG Fuyuan, ZHAN Daojiao, et al. Laser Infr (in Chinese), 2010, 40(1): 9–13.

[14] 宋宝安, 王乔方, 张莹昭, 等. 红外硒基硫系玻璃光学非均匀性及影响因素分析[J]. 红外与激光工程, 2012, 41(8): 1985–1989.
SONG Baoan, WANG Qiaofang, ZHANG Yingzhao, et al. Infr Laser Eng (in Chinese), 2012, 41(8): 1985–1989.

[15] GOTO A, TANIGUCHI H, KITAKAZE A. Viscosity measurements of hydrous rhyolitic melts using the fiber elongation method[J]. B Volcanol, 2005, 67: 590–596.

[16] ZHANG Y L, HUANG M M, KAN Y. Influencing factors of viscosity measurement by rotational method[J]. Polym Test, 2018, 70: 144–150.

[17] ZHU W D, MARK L, BRUCE A, et al. Dynamical rigidity transition in the viscoelastic properties of chalcogenide glass-forming liquids[J]. J Non-Cryst Solids, 2018, 502: 244–248.

[18] KOSTAL P, SHANELOVA J, MALEK J. Viscosity of chalcogenide glass-formers[J]. Int Mater Rev, 2019. DOI: 10.1080/09506608.2018.1564545.

[19] BENNETT T D, YUE YZ, LI P, et al. Melt-quenched glasses of metal-organic frameworks[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(16): 3484–3492.

[20] BERNATZ K M, ECHEVERRLA I, SIMON S L, et al. Characterization of the molecular structure of amorphous selenium using recoverable creep compliance measurements[J]. J Non-Cryst Solids, 2002, 307: 790–801.

[21] GUEGUEN Y, ROUXEL T, GADAUD P, et al. High temperature elasticity and viscosity of $Ge_xSe_{(1-x)}$ glasses in the glass transition range[J]. Phys Rev B, 2011, 84: 064201.

[22] SVOBODA R, MALEK J. Kinetic fragility of Se-based binary chalcogenide glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2015, 419: 39–44.

[23] MUSGRAVES D, WACHTEL P, NOVAK S. Composition dependence of the viscosity and other physical properties in the arsenic selenide glass system[J]. J Appl Phys, 2011, 110(6): 063503.

[24] ZHU W D, BRUCE G, SEN S. Observation of adynamical crossover in the shear relaxation processes in supercooled selenium near the glass transition[J]. J Chem Phys, 2019, 150(9): 094502.

[25] TANAKA K. Layer structures in chalcogenide glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 1988, 103(1): 149–150.

[26] XU S W, WANG R P, DAVIES B L, et al. Chemical order in $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ glasses probed by high resolution X-ray photoelectron spectroscopy[J]. J Appl Phys, 2014, 115: 083518.