



快速加压引起的硒熔体结晶行为

王路 王菊 李娜娜 梁策 王文丹 何竹 刘秀茹

Mechanism of rapid compression-induced melt crystallization in selenium

Wang Lu Wang Ju Li Na-Na Liang Ce Wang Wen-Dan He Zhu Liu Xiu-Ru

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 156201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210253

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210253>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚苯硫醚熔体的压致凝固行为

Pressure-induced rapid solidification of polyphenylene sulfide melt

物理学报. 2020, 69(9): 096101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191820>

有限尺寸胶体体系的二维结晶

Two-dimensional crystallization in finite-sized colloidal systems

物理学报. 2019, 68(10): 106401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190304>

电场条件下氧化锌结晶特性及极化产物的拉曼光谱分析

Crystallization characteristics of zinc oxide under electric field and Raman spectrum analysis of polarized products

物理学报. 2019, 68(7): 070701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181961>

预取向半晶态高分子片晶结构形成微观机理及其应力-应变响应特性的分子动力学模拟

Effect of pre-orientation on formation of microstructure of lamella crystal and the stress response of semicrystalline polymers: Molecular dynamics simulations

物理学报. 2020, 69(3): 038101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191191>

高压下准一维纳米结构的研究

Studies of quasi one-dimensional nanostructures at high pressures

物理学报. 2017, 66(3): 039101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.039101>

高压下的铁基超导体:现象与物理

Pressure-induced phenomena and physics in iron-based superconductors

物理学报. 2018, 67(20): 207409 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181651>

快速加压引起的硒熔体结晶行为*

王路¹⁾ 王菊¹⁾ 李娜娜²⁾ 梁策¹⁾ 王文丹¹⁾ 何竹¹⁾ 刘秀茹^{1)†}

1) (西南交通大学物理科学与技术学院, 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

2) (北京高压科学研究中心, 上海 201203)

(2021年2月2日收到; 2021年3月17日收到修改稿)

开展了在 513, 523, 533 K 温度下硒熔体的快速压致凝固实验, 分析了不同保温时间即 0, 30, 60 min 对凝固晶体尺寸及形貌的影响. 发现随着保温时间的延长, 晶粒不断发生聚集生长, 晶粒尺寸变大. 通过与相同温度、压力条件下非晶硒、超细晶体硒粉等温结晶的样品对比, 否定了快压凝固结构为非晶硒、非晶硒晶化为晶体硒的可能性, 认为硒熔体快压凝固的结构为晶体硒, 在保温过程中晶体颗粒在晶界处可以发生聚集生长. 分析发现熔体快速压致凝固法不能得到非晶硒的原因在于实验条件下非晶硒为不稳定相, 非晶硒的晶化温度随压力关系在 2 GPa 前后表现出不同的变化趋势, 推测压力对过冷液态硒的微观结构有影响.

关键词: 高压, 硒, 结晶, 压致凝固**PACS:** 62.50.-p, 87.15.nt, 61.43.-j**DOI:** 10.7498/aps.70.20210253

1 引言

非晶硒具有优异的光电特性, 应用于 X 射线平板探测器^[1]. 文献报道的非晶硒制备方法有气相沉积法、熔体冷却法、机械球磨法^[2-5]. 气相沉积法是通过高温或电子束轰击使硒蒸发, 气态硒原子在温度相对低的基底上进行沉积, 形成非晶硒薄膜或颗粒^[2,4,5]. 熔体冷却法是把熔融态的硒放入室温水、冰水混合物、冰-NH₄Cl 混合物、液氮中急冷, 形成块体非晶硒^[2,6-8]. 机械球磨法是使用不锈钢小球研磨晶体硒, 获得非晶硒颗粒^[3]. 非晶硒在常压下的晶化温度在 348—398 K, 与制备过程有关^[2,3,8]. 当温度高于晶化温度时, 非晶硒发生晶化现象, 转变为六方结构的晶体硒 (*t*-Se)^[8]. 正是由于结晶能量势垒, 使亚稳态的非晶硒在常温常压下可以作为功能材料使用. 然而, 非晶硒的玻璃化转变温度约为 320 K, 略高于室温^[2,8]. 作为光电转换器件, 当

光照作用使非晶硒温度升高时, 有可能引起结构弛豫甚至结晶, 致其光电性能劣化^[9,10]. 为此人们通过掺杂 As 和 Te 等元素提高非晶硒的稳定性, 如 X 射线平板探测器使用掺杂了质量分数为 0.3%—0.5% As 的非晶硒^[10-13]. 非晶态材料的热稳定性与其结构、制备过程中经历的热历史有关, 因此, 有必要探索制备热稳定性更高非晶硒的新方法.

高压作用使物质体积缩小, 原子或分子间距缩短, 可以形成不同于常压的分子结构或更为密堆积的晶体结构, 因此压力能够调控物质的结构与性质, 为制备新材料提供了有效途径^[13]. 研究表明压力作用可以改变硒的分子及晶体结构^[14,15]. 高压科学的开拓者 Bridgman^[16] 最早研究压力对非晶硒的影响, 发现常温下非晶硒的压缩率在 ~2.5 GPa 有不连续变化, 并将它描述为可能的“第三类转变”. 随后围绕非晶硒是否存在压致相变开展了较多的实验研究, 发现常温、~10 GPa 压力下非晶硒发生压致结晶, 转变为 *t*-Se 相^[17,18]. Singh 等^[6]

* 国家自然科学基金 (批准号: 10774123) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 26S2018ZT29) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xrlu@swjtu.edu.cn

采用活塞圆筒测量了非晶硒的压缩性质, 认为常温下 5 GPa 以内压缩率没有不连续变化. He 等^[19] 测量了高压下非晶硒的声速, 发现横波和纵波的走时及声速随压力变化曲线存在相似的拐点, 拐点的压力值在 2.0—2.5 GPa 范围, 推测非晶硒可能存在压致多形态转变. 因此, 在 ~2.5 GPa 非晶硒是否存在非晶多形相变仍有待进一步研究.

熔体快速压致凝固法是一种高压下制备非晶态材料的方法^[20,21]. 通常物质的熔化温度随压力的增加而升高, 对熔体进行等温压缩, 熔体将从常压下的液相区进入高压下的固相区, 发生凝固. 在相图上, 这与常压下熔体降温凝固是不同的路径. 当增压速度很快时, 可以抑制结晶、形成非晶, 快速增压是一种不同于快速降温的非平衡过程. 利用压力对硒分子结构的调控作用, 快速压致凝固有可能是一种制备高热稳定性非晶硒的新方法. 然而, Hu 等^[22] 开展的快速压致凝固实验并没有得到非晶硒. 本文研究了高温高压下保温时间对压致凝固晶体尺寸的影响, 结合非晶硒的高压等温结晶实验, 探讨了未得到非晶硒的可能原因, 并推测在 ~2 GPa 压力可能引起过冷液态非晶硒的微观结构转变.

2 实验过程与方法

微米硒粉纯度为 99.99%, 密度为 4.81 g/cm³, 购置于上海阿拉丁生化科技有限公司. 非晶硒是通过熔体急冷法制备的, 将微米硒粉在 503 K 温度下熔融, 保温 10 min 后快速放入冰水混合物中, 通过 X 射线衍射 (XRD, EMPYREAN, Cu K_α) 分析证实回收样品为非晶硒. 超细硒粉购置于北京高科新材料技术有限公司, 纯度为 99.99%. 高压实验采用活塞圆筒模具, 样品组装见图 1. 将硒样品 (直径 $f = 10$ mm, 高度 $h = 3$ mm) 套上六方氮化硼环 (h -BN 环, $f_{\text{内}} = 10$ mm, $f_{\text{外}} = 18$ mm, $h = 3$ mm), 一起放入铝盒 ($f_{\text{内}} = 18$ mm, $f_{\text{外}} = 20$ mm) 中, 将铝盒放入高压模具. 高压模具放置在两面顶液压机的工作台上, 该装置可以开展增压时间为 ~20 ms 的快速增压实验^[20]. 实验压力为 2.4 GPa, 是由活塞所受的力 7.4×10^5 N 和活塞直径推算得到, 活塞直径为 20 mm, 该压强值忽略了活塞圆筒间相互作用和铝盒形变所耗散的压力. 实验温度为 513, 523, 533 K, 通过缠绕式电阻线圈对圆筒

加热, 使用 K 型热电偶测量温度, 图 1 中热电偶测量点的温度与样品温度的关系在实验前进行了标定.

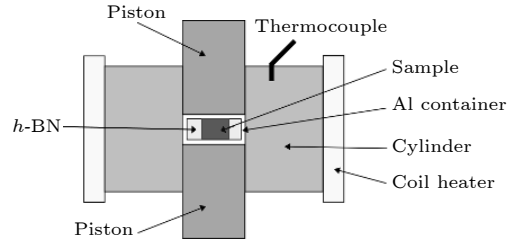


图 1 活塞-圆筒式高压模具及样品组装方式示意图
Fig. 1. Sample assembly in the piston-cylinder mode.

熔体快速压致凝固实验中, 首先将微米硒粉压成直径为 10 mm、厚为 3 mm 的块体, 放入图 1 所示的装置中, 实验过程如图 2(a) 所示. 为了消除样品内部与组装模具之间的空隙, 对样品装置进行 0.1 GPa 预压操作. 对样品进行加热, 选择 3 个实验温度为 513, 523, 533 K, 使样品在实验温度下保持 30 min, 以保证充分熔化. 保温结束后, 在 ~20 ms 内对样品施加 2.4 GPa 的压力, 使熔融硒压致凝固. 保持压力不变, 选择 3 个保温时间为 0, 30, 60 min. 保温结束后, 保持压力不变使样品温度降至室温, 降温速率约为 8 K/min. 卸压回收样品. 在 513 K 温度下快压、保温时间分别为 0, 30, 60 min 回收的样品名称记为 Sample A₁, Sample A₂, Sample A₃, 523 K 温度下快压、保温时间分别为 0, 30, 60 min 回收的样品名称记为 Sample B₁, Sample B₂, Sample B₃, 533 K 温度下快压、保温时间分别为 0, 30, 60 min 回收的样品名称记为 Sample C₁, Sample C₂, Sample C₃.

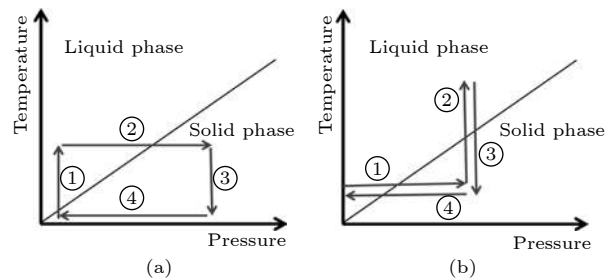


图 2 (a) 快速压致凝固实验的路径示意图; (b) 等温结晶实验的路径示意图; 图中数字表示实验步骤的顺序

Fig. 2. (a) A schematic diagram of rapid compression solidification process; (b) a schematic diagram of isothermal crystallization process. The number represents the order of the experimental steps.

对非晶硒进行高压下等温结晶实验, 将样品放入图 1 所示的装置中, 实验过程如图 2(b) 所示. 预压 0.1 GPa, 在 ~ 20 ms 内将 2.4 GPa 的压力加载到样品上. 保持压力不变, 对样品进行加热, 选择 3 个实验温度为 513, 523, 533 K, 在实验温度下样品保温 30 min. 使样品温度降至室温, 降温速率约 8 K/min. 卸压回收样品. 在 513, 523, 533 K 温度下等温结晶回收的样品分别记为 Sample I, Sample II, Sample III.

对超细硒粉进行高压下等温结晶实验, 将样品放入图 1 所示的装置中, 实验过程如图 2(b) 所示. 预压 0.1 GPa, 在 ~ 20 ms 内将 2.4 GPa 压力加载到样品上. 保持压力不变, 对样品进行加热, 选择 3 个实验温度为 513, 523, 533 K, 在实验温度下样品保温 30 min. 使样品温度降至室温, 降温速率约为 8 K/min. 卸压回收样品. 在 513, 523, 533 K 温度下等温结晶回收的样品分别记为 Sample 1, Sample 2, Sample 3.

对所有回收样品进行 X 射线衍射与扫描电子显微镜 (SEM, 型号 JSM7500F) 分析. 对微米硒粉、样品 Sample B₂、Sample II、Sample 2 进行了拉曼光谱分析 (型号 LabRAM HR).

3 实验结果与分析

图 3 是快速压致凝固实验回收的 9 个样品 XRD 图谱, 图 3(a) 是 513 K 温度下快压、高压下分别保温 0, 30, 60 min 回收的样品 XRD 谱. 图 3(b) 和图 3(c) 分别是在 523 K 和 533 K 温度下快压并保温不同时间回收的样品 XRD 谱. 尖锐的衍射峰表明回收样品均为晶体相, 与标准谱对比发现这 9 个样品均为六方晶硒 (*t*-Se, 空间群为 $P3_121$). 由于实验过程中样品包裹在 *h*-BN 传压介质中, 图中 $2\theta = 26.7^\circ$ 峰是 *h*-BN 的 (002) 晶面衍射峰. 与图中初始微米粉末样品的 XRD 谱相比, 快压回收样品的半峰宽变窄, 说明晶体结晶性好, 晶体颗粒较大. 从图 3(a) 可以看到在相同实验温度下, 随着保温时间的延长, (100), (110), (012), (111), (201) 等晶面的衍射峰相对强度明显增强, 说明多晶粉末样品中的晶体颗粒变大, 上述晶面的数量增加、衍射光强增高. 图 3(b) 和图 3(c) 中, 相比于高压下不保温的样品, 保温后回收的样品的上述晶面的相对强度也有不同程度的增加.

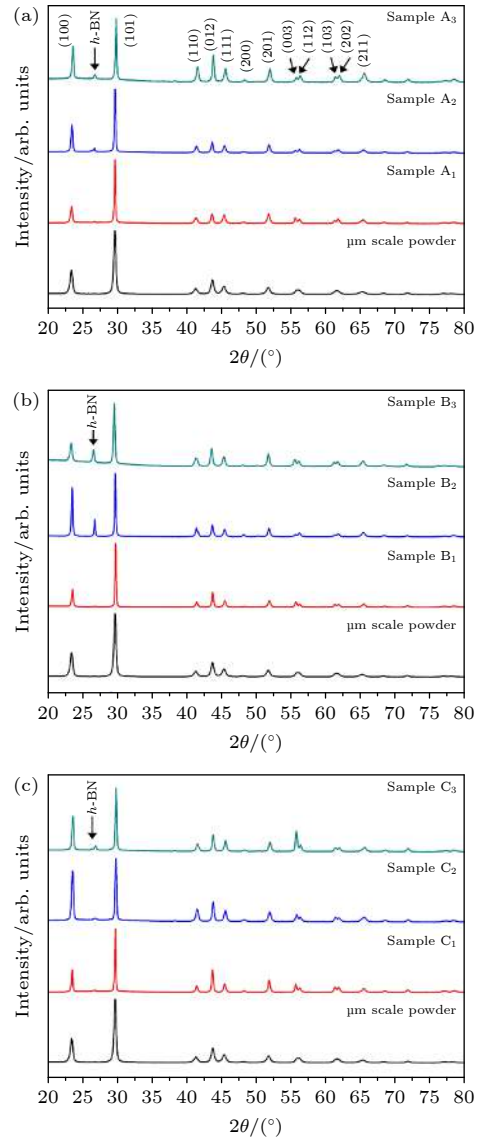


图 3 不同温度下快速压致凝固样品的 XRD 图谱 (给出了初始微米粉末样品的 XRD 图谱作为对比) (a) 513 K; (b) 523 K; (c) 533 K

Fig. 3. XRD patterns of Se samples, which are rapidly solidified from melt at different temperatures of (a) 513 K; (b) 523 K; (c) 533 K. As comparison, the XRD pattern of μm scale Se powder is also displayed.

硒的熔点随压力的升高而升高, 2.4 GPa 压力下熔点约为 827 K^[23], 因此快速增压后熔体进入固相区而凝固了. 本实验中关于晶体硒的形成机理, 有两种可能: 一是熔体快压凝固的结构为非晶硒, 非晶硒结晶形成晶体硒; 二是熔体快压凝固的结构为晶体硒. 为此我们对比了 9 个快压回收样品的微观形貌, 如图 4 所示. 在 513 K 实验温度下, 快压后不保温的 Sample A₁ 为数百纳米的晶体小颗粒; 在快压后保温 30 min 的 Sample A₂ 中可以看到小晶体颗粒聚集生长, 晶粒之间连接生长; 高压下

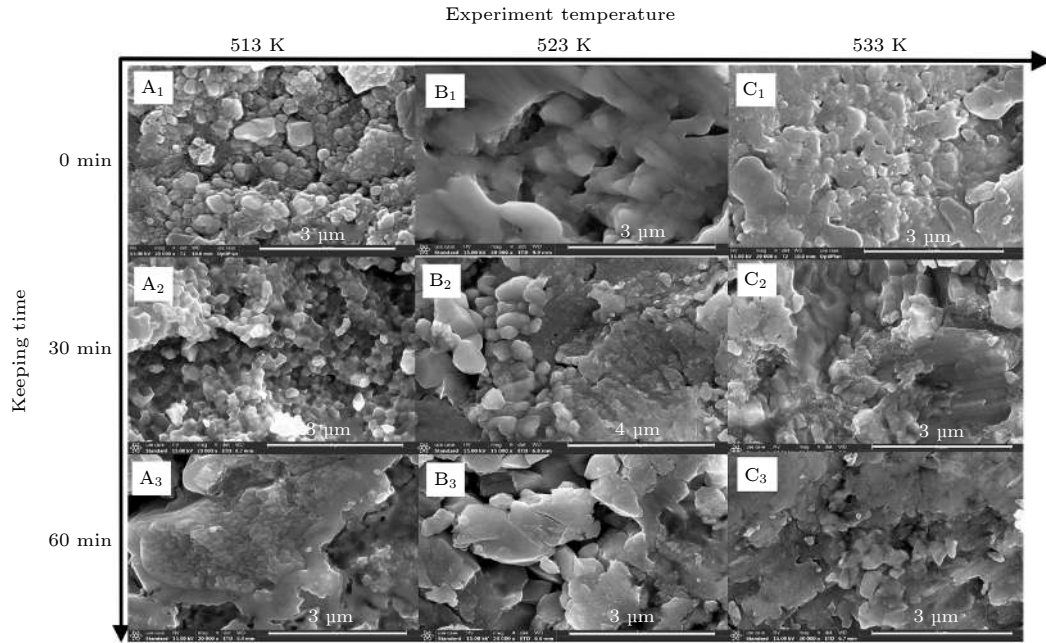


图 4 不同温度下快速压致凝固样品的 SEM 图谱

Fig. 4. SEM pictures of Se samples, which are rapidly solidified from melt at different temperatures.

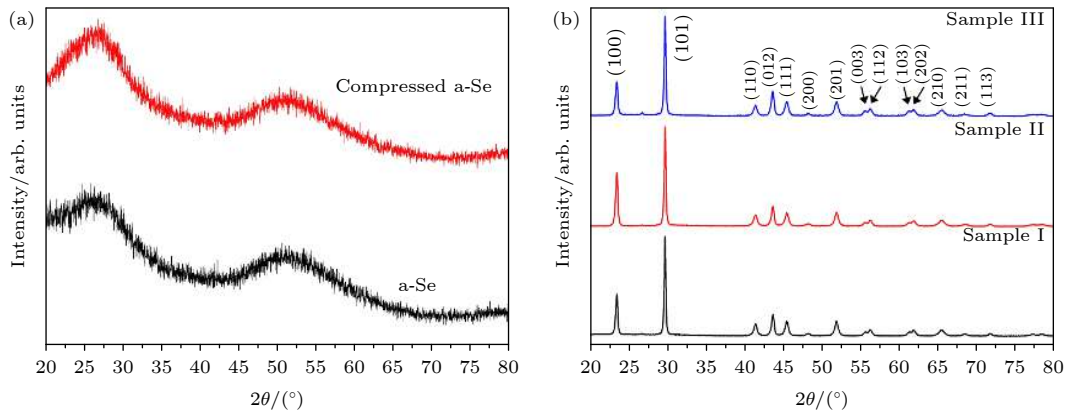


图 5 (a) 非晶硒样品的 XRD 图谱, 包括常压制备的非晶硒 XRD 图谱、非晶硒常温快压后回收样品的 XRD 图谱; (b) 在 513, 523, 533 K 温度下非晶硒等温结晶样品的 XRD 图谱

Fig. 5. (a) XRD patterns of amorphous selenium (a-Se) sample and the compressed a-Se which is recovered after rapidly compressed at room temperature; (b) XRD patterns of Sample I, Sample II, Sample III, which are the isothermal crystallization products of a-Se at 513, 523, and 533 K, respectively.

保温 60 min 的 Sample A₃ 中可看到小的晶体颗粒已聚集生长成大块的晶粒, 然而部分表面还是可以观察到小晶体颗粒的轮廓. 在 523 K 和 533 K 实验温度下, 随着保温时间的延长, 也观察到晶粒聚集生长、变大的现象. 晶粒变大, 相应地衍射晶面的数量增加, 与 XRD 的结果一致. 如果快压凝固的结构为非晶硒, 非晶硒结晶成核后, 非晶硒中的硒原子通过扩散进入晶格, 在相同温度下不同的保温时间使晶粒生长的时间不同, 最终会观察到不同大小的完整晶粒. 然而在本实验中, 延长保温时间明显

观察到晶界处晶体聚集生长, 晶体生长的驱动力是降低总界面能, 因此我们推测硒熔体快压凝固的结构为晶体硒, 保温过程中这些晶体发生聚集生长.

升高结晶温度通常会提高晶核生长速率, 导致晶体粒径增大. 图 4 中对比 Sample A₁, Sample B₁, Sample C₁ 发现提高实验温度, 压致凝固形成的晶体硒颗粒变大. 本文还开展了相同压力过程及温度条件下非晶硒、晶体硒等温结晶的对比实验. 首先对非晶硒初始样品进行了分析, 图 5(a) 中两个 XRD 谱都只包含宽而弥散的非晶峰, 表明硒熔体

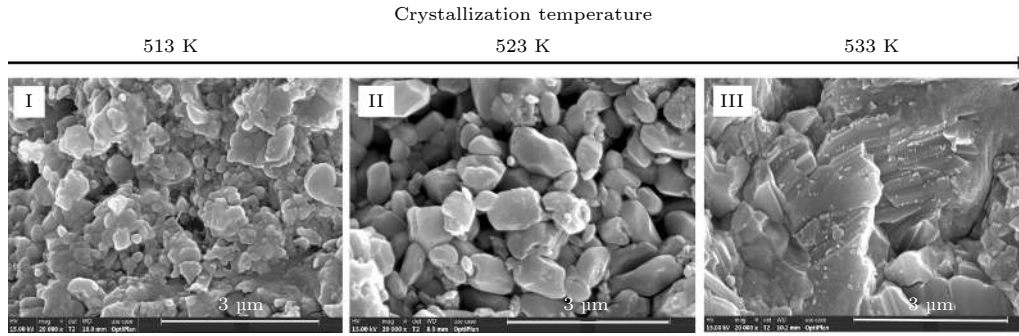


图 6 在 513, 523, 533 K 温度下非晶硒等温结晶样品的 SEM 图谱

Fig. 6. SEM pictures of Sample I, Sample II, Sample III. The temperatures of 513, 523, and 533 K are the isothermal crystallization temperatures of a-Se.

急冷制备的样品为非晶硒, 以及常温快压后回收的样品仍为非晶态结构, 即快压过程不能引起非晶硒结晶. 图 5(b) 和图 6 分别是非晶硒快压后分别在 513, 523, 533 K 保温 30 min 回收的 3 个样品 XRD 谱和 SEM 图, 表明非晶硒发生了结晶, 晶体颗粒的尺寸随着实验温度的升高而增大. 图 7 和图 8 是超细硒粉快压后分别在 513, 523, 533 K 保温 30 min 回收的 3 个样品 XRD 谱和 SEM 图.

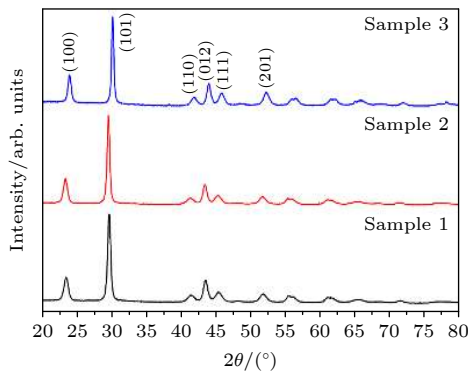


图 7 在 513, 523, 533 K 温度下超细硒粉等温结晶样品的 XRD 图谱

Fig. 7. XRD patterns of Sample 1, Sample 2, Sample 3, which are the isothermal crystallization products of ultrafine Se powder at 513, 523, and 533 K, respectively.

从 SEM 图可以看到小晶体颗粒间发生了聚集生长. 推测快压作用下晶界处发生了塑性变形, 升高温度后硒原子振动加剧, 晶界处不同晶粒的硒原子发生键合. 随着实验温度的提高, 小的晶体颗粒聚集成大块晶粒, 但表面仍可以观察到小晶体颗粒的轮廓. 对比非晶硒结晶及晶体硒结晶的产物形貌, 认为非晶硒结晶的产物为完整晶粒, 晶粒大小与结晶温度及结晶时间有关, 在硒晶体结晶的产物中则明显观察到小晶粒间聚集生长. 这个结论支持了前述硒熔体快压凝固结构为晶体硒、延长保温时间晶体硒发生聚集生长的推测.

图 9 是压致凝固得到的晶体硒、非晶硒等温结晶得到的晶体硒的 XRD 谱及精修结果. 拟合的 Sample A₁, Sample B₁, Sample C₁ 的晶胞参数分别为: $a = 4.3598 \text{ \AA}$, $b = 4.3598 \text{ \AA}$, $c = 4.9518 \text{ \AA}$; $a = 4.3607 \text{ \AA}$, $b = 4.3607 \text{ \AA}$, $c = 4.9537 \text{ \AA}$; $a = 4.3570 \text{ \AA}$, $b = 4.3570 \text{ \AA}$, $c = 4.9517 \text{ \AA}$. 拟合的样品 Sample I, Sample II, Sample III 的晶胞参数分别为: $a = 4.3565 \text{ \AA}$, $b = 4.3565 \text{ \AA}$, $c = 4.9547 \text{ \AA}$; $a = 4.3617 \text{ \AA}$, $b = 4.3617 \text{ \AA}$, $c = 4.9562 \text{ \AA}$; $a = 4.3545 \text{ \AA}$, $b = 4.3545 \text{ \AA}$, $c = 4.9575 \text{ \AA}$. 表 1 列出

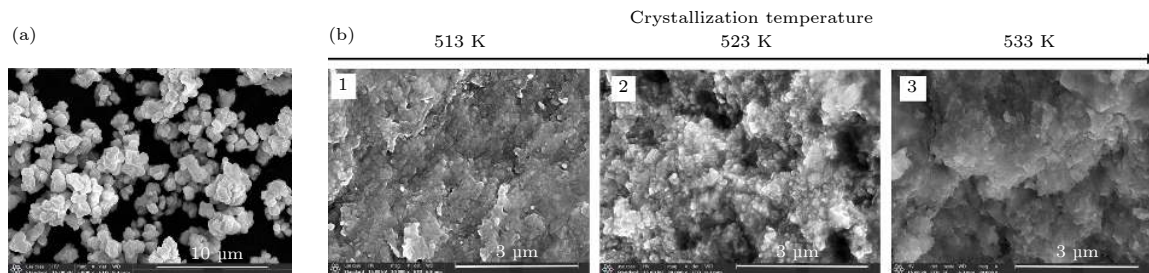


图 8 (a) 超细硒微粉的 SEM 图; (b) 不同温度下超细硒粉等温结晶 Sample 1, Sample 2, Sample 3 的 SEM 图

Fig. 8. (a) SEM picture of ultrafine Se powder; (b) SEM pictures of Sample 1, Sample 2, Sample 3. The temperatures of 513 K, 523 K and 533 K are the isothermal crystallization temperatures of ultrafine Se powder.

了它们主要的衍射峰信息,同时也列出了初始微米粉末样品的峰信息作为对比. 6个高压回收样品的衍射峰半峰宽明显小于微米粉末样品,说明它们结晶良好,晶粒较大. 6个样品的衍射峰位及晶胞参数与初始微米粉末的衍射峰位及 *t*-Se 硒标准谱的晶胞参数符合得很好,说明压致凝固得到的硒晶体、非晶硒结晶得到的硒晶体,与常压制备的硒晶体相比无明显结构不同或残余应力引起的形变.

如引言中所述,硒熔体以低的冷却速率凝固即

可形成非晶硒,例如放入室温下的水中冷却^[8],说明硒非晶形成能力较强.然而本文中,毫秒时间内快速凝固没有得到非晶硒.以 523 K 的实验温度为例,2.4 GPa 下硒的熔点约为 827 K,快压后硒的过冷度约为 304 K,按增压时间 20 ms 推算冷却速率约为 1.52×10^4 K/s.为了探讨未得到非晶硒的可能原因,图 10 中将本文的实验条件与高压下非晶硒晶化温度、硒熔化温度进行比较. Ye 和 Lu 等^[24]测得硒的晶化温度 T_x 随压力的升高而升高,

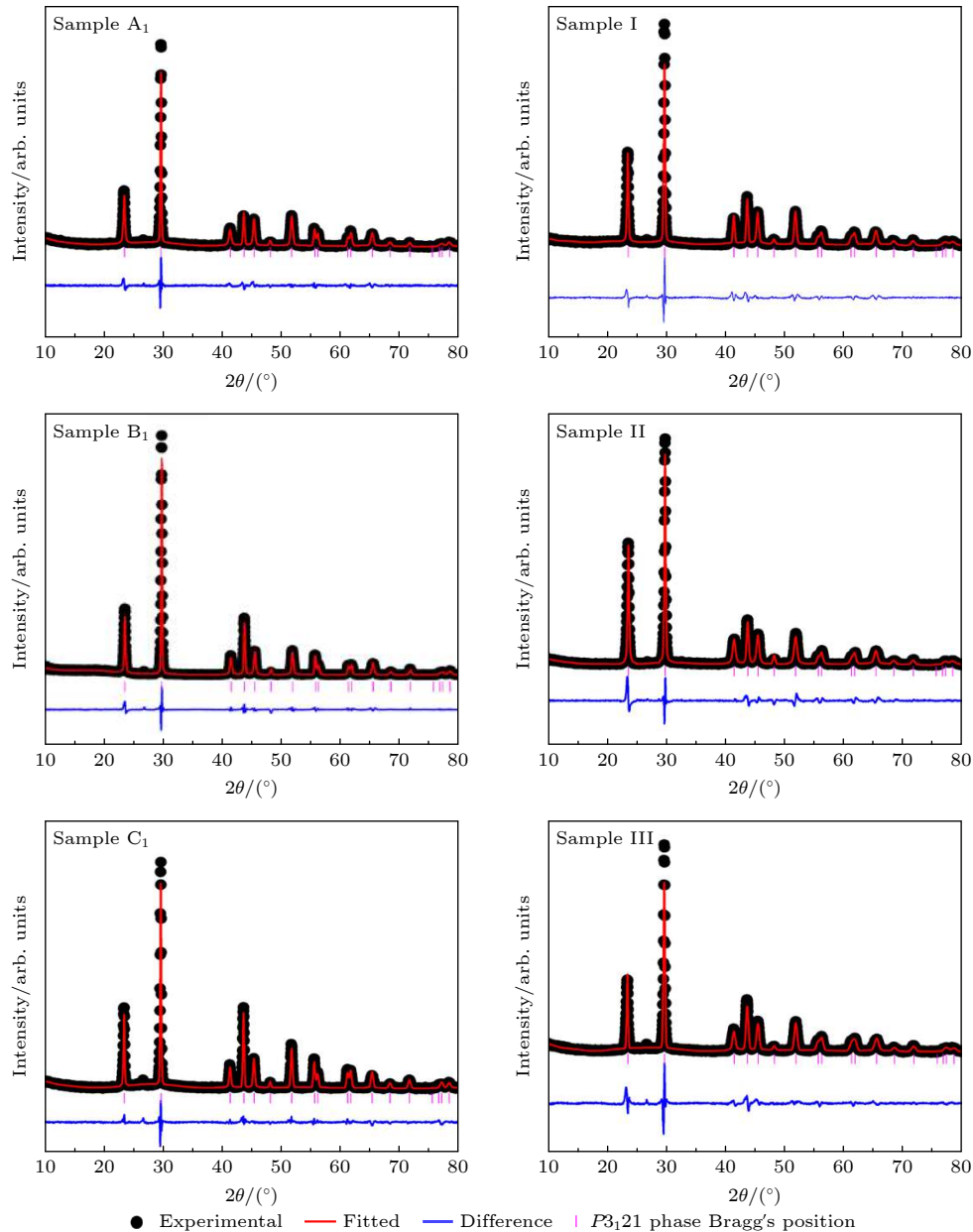


图 9 Sample A₁, Sample B₁, Sample C₁, Sample I, Sample II, Sample III 衍射谱的精修结果,图中黑色点表示衍射实验数据,红色曲线为计算的衍射峰,蓝色曲线为实验数据与计算数据的偏差,紫色的短线表示 *t*-Se 相衍射峰的位置

Fig. 9. XRD patterns of Sample A₁, Sample B₁, Sample C₁, Sample I, Sample II, Sample III. Symbols: experimental data (black dots), calculated diffraction pattern (red line), residuals of the refinement (blue solid line), and peak positions of *t*-Se (purple vertical bar).

表 1 Sample A₁, Sample B₁, Sample C₁, Sample I, Sample II, Sample III 的 XRD 谱中部分衍射晶面的信息, 包括衍射峰的相对强度 *I*、晶面间距 *d*、半峰宽 FWHM

Table 1. Diffraction peaks parameters of Sample A₁, Sample B₁, Sample C₁, Sample I, Sample II, Sample III, including the relative peak intensity (*I*), interplanar distance (*d*) and peak width at half-height (FWHM).

	(100)			(101)			(110)			(012)			(111)		
	<i>I</i> /%	<i>d</i> /nm	FWHM/(°)	<i>I</i> /%	<i>d</i> /nm	FWHM/(°)	<i>I</i> /%	<i>d</i> /nm	FWHM/(°)	<i>I</i> /%	<i>d</i> /nm	FWHM/(°)	<i>I</i> /%	<i>d</i> /nm	FWHM/(°)
μm powder	43.7	3.795	0.446	100	3.013	0.353	13.9	2.187	0.593	30.4	2.074	0.453	19.2	2.002	0.592
Sample A ₁	25.3	3.793	0.316	100	3.010	0.187	8.6	2.186	0.474	15.3	2.077	0.292	13.4	2.001	0.395
Sample B ₁	24.8	3.779	0.251	100	3.004	0.166	7.7	2.182	0.301	24.6	2.072	0.215	9.5	1.997	0.323
Sample C ₁	34.7	3.785	0.231	100	3.010	0.182	10.5	2.184	0.292	38.5	2.075	0.243	13.5	1.999	0.323
Sample I	39.5	3.785	0.290	100	3.010	0.218	11.6	2.185	0.447	20.7	2.077	0.349	14.1	2.000	0.435
Sample II	51.7	3.789	0.324	100	3.007	0.238	10.4	2.185	0.521	19.7	2.077	0.349	12.2	1.999	0.489
Sample III	33.2	3.789	0.326	100	3.007	0.244	10.0	2.183	0.500	24.4	2.078	0.376	13.3	2.000	0.487

在 0—1 GPa 范围内 dT_x/dP 约为 40—50 K/GPa, 晶化激活能 E_x 由常压下的 (69 ± 5) kJ/mol 升高到 (167 ± 5) kJ/mol, 认为高压会抑制晶核的形成^[24]. 如图 10 的内插图所示, 如果压力高于 1 GPa 时非晶硒晶化温度随压力的变化延续 dT_x/dP 约为 40—50 K/GPa 的趋势, 则本文的实验条件将低于高压下非晶硒的晶化温度, 该条件下非晶硒可以作为亚稳相存在. 然而, 如图 10 所示, He 等^[23] 测得非晶硒的晶化温度 T_x 随压力的变化趋势在 2 GPa 前后明显不同, 2 GPa 以后 T_x 几乎不随压力变化. 压力高于 2 GPa 后, 非晶硒的晶化激活能几乎不

变, 当温度升高时非晶硒的能量增加, 在较低温度下 (高于 500 K) 就可以跨越能量势垒发生结晶. 从图 10 可以看到, 本文的实验条件高于非晶硒的晶化温度, 该条件下非晶硒为不稳定相. 非晶硒在晶化发生前处于过冷液体状态, 无论是熔体结晶还是过冷液体结晶, 都包括成核和晶核长大的过程. 本文的实验条件下晶体硒是稳定相, 非晶硒为不稳定相, 硒熔体凝固时极易发生结晶, 因此即使毫秒时间内的快速凝固也无法得到非晶硒. 但是毫秒时间内的快压凝固可以抑制晶体长大, 因此熔体快速压致凝固法可以用于制备纳米硒^[22].

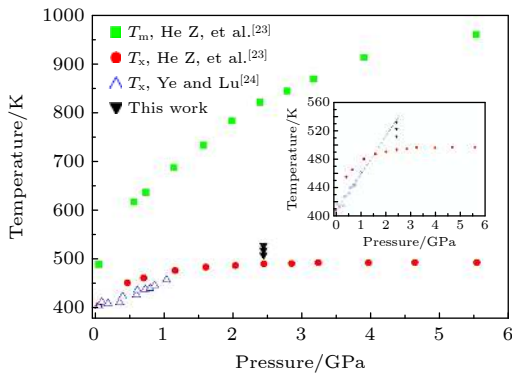


图 10 非晶硒的晶化起始温度 T_x 和晶化产物 t -Se 的熔化温度 T_m 随压力的变化关系, 其中, Ye 和 Lu^[24] 的数据测量实验的升温速率为 8.7 K/min, He 等^[23] 的数据测量实验的升温速率为 8.6 K/min, 内插图清楚地显示了 400—560 K 温度范围内的关系曲线

Fig. 10. Onset crystallization temperature (T_x) of a-Se and the melting temperature (T_m) of a-Se crystallization product i.e. t -Se as a function of the applied pressure. Data from Ye and Lu^[24] was measured under the heating rate of 8.7 K/min. Data from He et al.^[23] was measured under the heating rate of 8.6 K/min. The pressure and temperature conditions in this work are shown. The inset figure displays clearly the data in the range of 400—560 K.

如图 11 所示, 对微米硒粉末、样品 Sample II, Sample B₂, Sample 2 进行了拉曼光谱分析, 它们具有相同特征的拉曼谱. 非晶硒也表现出相同特征的拉曼谱^[19]. 它们在 100—500 cm^{-1} 范围内有 3 个峰: 位于 $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$ 的峰是分子沿轴 (垂直于螺旋轴) 的转动能级跃迁 E' , 位于 $\sim 234 \text{ cm}^{-1}$ 的峰包含两个拉曼峰: 236 cm^{-1} 和 233 cm^{-1} , 分别是垂直于螺旋轴的平面内硒原子的对称伸缩振动模 A' 和反对称伸缩振动模 E'' ^[25]. 表明本文中初始的晶体硒 (t -Se 相)、非晶硒以及高压结晶产物 (t -Se 相) 具有相同的分子结构——三角螺旋链. t -Se 硒晶体的结构稳定, 常温下 $\sim 14 \text{ GPa}$ 才发生结构相变^[26], 这与图 10 中 6 GPa 以内硒的熔化温度随压力变化趋势是连续的、无明显拐点相一致. 本文中只测得始态和终态的硒样品结构, 实验过程中的样品结构还未知, 如熔体压致凝固过程中的过冷液态硒、高压等温结晶过程中的过冷液态非晶硒, 因此还需要进一步对高压下过冷液态硒的微观结构开展实验及理论研究.

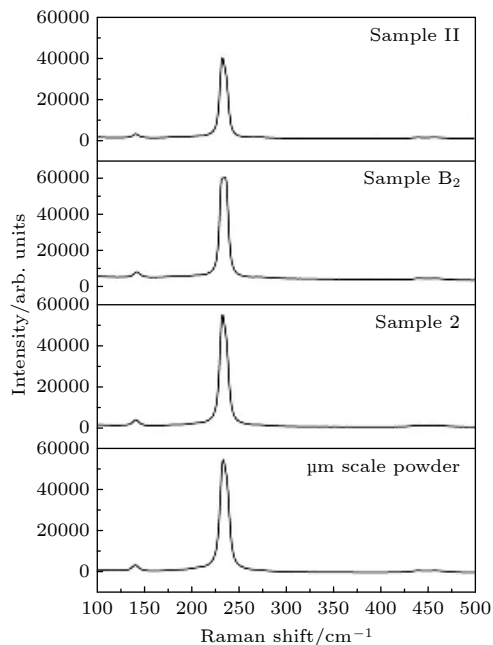


图 11 微米粉末样品、Sample 2、Sample B₂、Sample II 的拉曼光谱图

Fig. 11. Raman spectra of μm scale Se powder, Sample 2, Sample B₂, Sample II.

4 结 论

硒具有较强的非晶形成能力, 急冷法中硒熔体以较低的冷却速率凝固即可形成非晶硒. 然而, 硒熔体在毫秒时间内快压凝固形成晶体硒, 本文针对两种可能的结晶机理进行了实验研究: 一是熔体快压凝固的结构为非晶硒, 非晶硒结晶形成晶体硒; 二是熔体快压凝固的结构为晶体硒. 开展了在 513, 523, 533 K 温度下硒熔体的快速压致凝固实验, 分析了不同保温时间即 0, 30, 60 min 对凝固晶体尺寸及形貌的影响. 发现随着保温时间的延长, 晶粒不断发生聚集生长, 晶粒尺寸变大. 相同温度、压力条件下非晶硒等温结晶的样品形貌为完整晶粒, 超细晶体硒粉等温结晶的样品可以观察到晶粒间聚集生长. 对比分析后认为硒熔体快压凝固的结构为晶体硒, 在保温过程中晶体颗粒在晶界处发生聚集生长. 本文的实验条件高于非晶硒的晶化温度, 晶体硒是稳定相, 非晶硒为不稳定相, 硒熔体凝固时极易发生结晶, 因此在毫秒时间内的快压凝固无法得到非晶硒. 我们推测压力对过冷液态硒的微观

结构有影响, 建议进一步对过冷液态硒的微观结构开展实验及理论研究.

参考文献

- [1] Huang H Y, Abbaszadeh S 2020 *IEEE Sens. J.* **20** 1694
- [2] Matsuura M, Suzuki K 1979 *J. Mater. Sci.* **14** 395
- [3] Fan G J, Guo F Q, Hu Z Q, Quan M X, Lu K 1997 *Phys. Rev. B* **55** 11010
- [4] Shao Z S, Chen Z X 2011 *Electr. Comp. Devic. Appl.* **8** 28 (in Chinese) [邵胜子, 陈泽祥 2011 *电子元器件应用* **8** 28]
- [5] Sun H, Zhu X H, Yang D Y, Wangyang P H, Gao X Y, Tian H B 2016 *Mater. Lett.* **183** 94
- [6] Singh A K, Kennedy G C 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 3861
- [7] Mohan M, Singh A K 1993 *Philos. Mag. B* **67** 705
- [8] Zhang H Y, Hu Z Q, Lu K 1995 *Nanostruct. Mater.* **5** 41
- [9] Tonchev D, Mani H, Belev G, Kostova I, Kasap S 2014 *18th International School on Condensed Matter Physics-Challenges of Nanoscale Science-Theory, Materials, Applications Varna, Bulgaria, September 1–6, 2014* p012007
- [10] Abbaszadeh S, Rom K, Bubon O 2012 *J. Non-Cryst. Solids* **358** 2389
- [11] Yu T Y, Pan F M, Chang C Y, Lin J S, Huang W H 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 044509
- [12] Ohkawa Y J, Miyakawa K, Matsubara T, Kikuchi K, Tanioka K, Kubota M, Egami N, Kobayashi A 2011 *Phys. Status Solidi C* **8** 2818
- [13] Mao H K, Chen B, Chen J, Li K, Lin J F, Yang W, Zheng H 2016 *Matter. Radiat. Extremes* **1** 59
- [14] Degtyareva O, Hernández E R, Serrano J, Somayazulu M, Mao H K, Gregoryanz E, Hemley R J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 084503
- [15] Li X, Huang X L, Wang X, Liu M K, Wu G, Huang Y P, He X, Li F F, Zhou Q, Liu B B, Cui T 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 6116
- [16] Bridgman P W 1941 *Phys. Rev.* **60** 351
- [17] McCann D R, Cartz L 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 2552
- [18] Liu H Z, Wang L H, Xiao X H, Carlo F D, Feng J, Mao H K, Hemley R J 2008 *PNAS* **105** 13229
- [19] He Z, Wang Z G, Zhu H Y, Liu X R, Peng J P, Hong S M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 011901
- [20] Hong S M, Chen L Y, Liu X R, Wu X H, Su L 2005 *Rev. Sci. Instrum.* **76** 053905
- [21] Liu X R, Wang M Y, Zhang D D, Zhang C R, He Z, Chen L Y, Shen R, Hong S M 2014 *Chin. J. High Pressure Phys.* **28** 385 (in Chinese) [刘秀茹, 王明友, 张豆豆, 张晨然, 何竹, 陈丽英, 沈如, 洪时明 2014 *高压物理学报* **28** 385]
- [22] Hu Y, Su L, Liu X R, Sun Z Y, Lv S J, Yuan C S, Jia R, Shen R, Hong S M 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 038101
- [23] He Z, Liu X R, Zhang D D, Zhang L J, Hong S M 2014 *Solid State Commun.* **197** 30
- [24] Ye F, Lu K 1998 *Acta Mater.* **46** 5965
- [25] Dai R C, Luo L B, Zhang Z M, Ding Z J 2011 *Mater. Res. Bull.* **46** 350
- [26] Akahama Y, Kobayashi M, Kawamura M H 1993 *Phys. Rev. B* **47** 20

Mechanism of rapid compression-induced melt crystallization in selenium*

Wang Lu¹⁾ Wang Ju¹⁾ Li Na-Na²⁾ Liang Ce¹⁾
Wang Wen-Dan¹⁾ He Zhu¹⁾ Liu Xiu-Ru^{1)†}

1) (*Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, School of Physical Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China*)

2) (*Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Shanghai 201203, China*)

(Received 2 February 2021; revised manuscript received 17 March 2021)

Abstract

Amorphous selenium (Se) can be easily prepared by quenching the melt, which indicates that the Se possesses the good glass-forming ability. However, crystallization occurs after rapidly compressing the melt within about 20 ms. In this work, we investigate the mechanism of rapid compression-induced crystallization from Se melt. Compressing Se melt experiments are carried out at the following temperatures: 513, 523 and 533 K. The melt is rapidly compressed under 2.4 GPa for about 20 ms. Different holding times, i.e. 0, 30, 60 min after solidification are adopted. The samples are quenched to room temperature and then unloaded to ambient pressure. The X-ray diffraction analysis of the recovered sample indicates that the crystallization product is the *t*-Se. It is found that with the prolongation of holding time, the grain size increases due to the continuous aggregation growth of crystal grains. By comparing with the isothermal crystallization products of amorphous Se and ultrafine Se powder, it is suggested that the rapid compression-induced solidification product should be *t*-Se crystalline. The speculation that the solidification product is amorphous Se and it crystallizes in the cooling process does not hold true. The amorphous Se cannot be prepared through the rapid compression process on a millisecond scale. It is related to the thermal stability of amorphous Se under high pressure. It is reported that the dependence of crystallization temperature T_x on pressure i.e. dT_x/dP for amorphous Se is about 40–50 K/GPa in a range of 0.1 MPa–1 GPa. However, the T_x of amorphous Se is almost constant in a range of 2–6 GPa. It means that the thermal stability of amorphous Se against crystallization does not increase with increasing pressure after 2 GPa. In this work, the temperature of 513–533 K in the experiments is higher than the T_x of amorphous Se. Therefore, the *t*-Se crystal is the stable phase and amorphous Se is unstable. The Se melt tends to crystallize in the supercooled liquid state after rapid compression. It is interesting to investigate the mechanism of dT_x/dP curve discontinuous change at around 2 GPa in the future. Both the Se melt after rapid compression and the amorphous Se before crystallization are in supercooled liquid state. We speculate that high pressure may result in the microstructure transition in supercooled liquid state Se.

Keywords: high pressure, selenium, crystallization, compression-induced solidification

PACS: 62.50.-p, 87.15.nt, 61.43.-j

DOI: 10.7498/aps.70.20210253

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774123) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2682018ZT29).

† Corresponding author. E-mail: xrliu@swjtu.edu.cn