

高压下非晶硒玻璃化转变温度的实验研究

梁 策¹, 阚前华², 梁文嘉³, 马国龙³, 彭 放³, 洪时明¹, 刘秀茹¹

1. 西南交通大学物理科学与技术学院, 四川 成都 610031;
2. 西南交通大学力学与航天工程学院应用力学与结构安全四川省重点实验室, 四川 成都 610031;
3. 四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065)

摘要: 针对熔体急冷法制备的非晶硒样品, 开展了压力对非晶硒玻璃化转变温度和过冷液相区影响的实验研究。在活塞圆筒高压模具上开展差热分析, 测得了 0.1~1 700 MPa 压力范围内非晶硒的玻璃化转变温度 T_g 和晶化温度 T_x , 拟合出玻璃化转变中点温度 $T_{1/2,g}$ 与外推起始晶化温度 $T_{el,x}$ 随压力 p 的变化关系: $T_{1/2,g}(p) = 322 + 0.0462p$, $T_{el,x}(p) = 398 + 0.0302p$, 其中, $T_{1/2,g}$ 和 $T_{el,x}$ 的单位均为 K, p 的单位为 MPa。 $T_{1/2,g}$ 和 $T_{el,x}$ 均随压力的增加而升高。由于 $T_{el,x}(p)$ 的斜率小于 $T_{1/2,g}(p)$ 的斜率, 导致过冷液相区的温度范围随着压力的增加而变窄。在六面顶压机上开展差热分析, 测得了 2 000~4 500 MPa 压力范围内非晶硒的晶化温度。结合活塞圆筒实验结果, 发现了非晶硒的晶化温度随压力的变化规律: 在 0.1~1 700 MPa 范围内, 晶化温度随压力的增加而升高; 在 2 000 MPa 以上, 晶化温度的上升速率随压力的增加明显降低。当压力引起非晶硒的微观结构变化时, $T_g(p)$ 与 $T_x(p)$ 曲线的斜率变化发生在相近的压力下, 结合实验结果—— $T_x(p)$ 的斜率变化出现在 2 GPa 左右, 因此, 推测 $T_g(p)$ 的斜率变化可能出现在 2 GPa 左右。大腔体高压装置实验获得的转变点压力与以往报道的金刚石压砧实验结果不一致, 可能与这两类实验中玻璃化转变温度、晶化温度的测量方法不同及压力测量误差有关。

关键词: 玻璃化转变; 非晶硒; 高压; 差热分析

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

玻璃化转变是大多数非晶态材料制造中不可避免的过程, 然而, 玻璃化转变的机理至今仍是物理学的基础科学问题之一, 相关研究引起了广泛的关注^[1-2]。研究人员提出了多种理论模型, 但尚不能完全解释玻璃化转变过程中的动力学问题^[3]。研究压力对玻璃化转变温度的影响有助于揭示玻璃化转变机理^[4-11]。有学者认为, 玻璃化转变温度随压力的变化趋势与熔化温度随压力的变化趋势一致, 两者都有一个最大值^[12]。根据自由体积理论预测, 随着压力的增加, 玻璃化转变温度先升高, 然后趋于平稳^[13]。同时, 实验研究也证实, 对于一些非晶半导体 (如: As_2S_3 和 $Te_{15}Ge_2As_3$), 其玻璃化转变温度随着压力的增加先升高, 当压力达到一定数值后, 玻璃化转变温度几乎不变^[14]。对于大多数物质, 施加压力会使玻璃化转变温度升高^[12]。但大部分的测量实验是在远低于 1 GPa 的低压环境下进行的, 验证不同理论模型还需更多、更高压力下玻璃化转变温度的实验数据^[12, 15-18]。高压下玻璃化转变温度的测量难点为在玻璃化转变过程中, 熵和密度的微弱不连续变化在高压下变得更加微弱。

非晶硒(a-Se)是一种非晶态单质, 人们对其开展了较多的高压相关研究^[19-28]。其中, 非晶硒在高压

* 收稿日期: 2023-04-28; 修回日期: 2023-05-14

基金项目: 国家自然科学基金(11004163, 10774123, 12074273); 中央高校基础科研业务费(2682014ZT31, 2682018ZT29)

作者简介: 梁 策(1998—), 男, 硕士研究生, 主要从事高压下亚稳材料物性研究. E-mail: 1092833492@qq.com

通信作者: 刘秀茹(1981—), 女, 副教授, 主要从事高压下亚稳材料制备及相变研究. E-mail: xrlu@swjtu.edu.cn

下的晶化研究较多。例如: 在室温、约 12 GPa 压力下, 非晶硒发生压力诱导结晶, 转变为稳定晶相 t-Se^[23-25]; 研究人员还测量了高压下温度诱导的 a-Se→t-Se 相变过程中的晶化温度, 最高压力达 5.5 GPa^[19-20]; 此外, 人们还发现, 在室温、2.0~2.5 GPa 压力范围内, 非晶硒可能存在压致非晶多形相变^[21-22]。相比之下, 针对高压下非晶硒的玻璃化转变, 相关实验研究较少。早期人们采用膨胀计, 在低于 200 MPa 的压力范围内, 观察到非晶硒的玻璃化转变温度随着压力的增加而升高^[18,26]; Ford 等^[27]通过测量高压下非晶硒中的超声横波和纵波声速, 得到 0~150 MPa 压力范围内玻璃化转变温度随压力的增加而升高的结论; Tanaka 等^[28]基于金刚石压砧, 通过测量非晶硒薄膜样品的光学透过率, 发现在 0~3.55 GPa 压力范围内, 玻璃化转变温度先随着压力的增加而升高, 在超过 1 GPa 时, 几乎不随压力的增加而变化。然而, Caprion 等^[4]的分子动力学模拟结果显示, 非晶硒的玻璃化转变温度在 1 GPa 前后随压力单调递增, 不存在拐点。He 等^[20]的实验研究表明, 在 2 GPa 以下, 非晶硒的晶化温度随压力的增加而升高, 在 2 GPa 以上, 晶化温度随压力的增加缓慢变化, 即非晶硒的晶化温度曲线在约 2 GPa 出现拐点。当非晶硒的微观结构在压力作用下发生改变时, 玻璃化转变温度曲线和晶化温度曲线的拐点在相近的压力下出现^[24,28]。综上所述, 对于非晶硒玻璃化转变温度随压力的变化关系, 理论计算和实验结论并不一致。为此, 本研究将采用活塞圆筒装置和六面顶压机, 通过差热分析方法测量 2 GPa 前后非晶硒的玻璃化转变温度和晶化温度, 探讨压力对玻璃化转变和过冷液相区范围的影响。

1 实验过程及方法

采用熔体急冷法制备非晶硒样品: 首先, 将硒粉(纯度为 99.999%, 阿拉丁生化科技有限公司)在 523 K 温度下保温 20 min 熔融; 然后, 将熔体迅速放入冰水中; 最后, 将回收的样品在室温下干燥。在常压下, 对制备的样品进行 X 射线衍射(X ray diffraction, XRD)分析(仪器为 EMPYREAN, Cu K_α)和差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)分析(仪器为 TA instrument 2500)以确定样品的非晶态结构。DSC 实验中, 升温速率为 13 K/min, 使用氮气作为保护气体, 氮气流速为 50 mL/min。

活塞圆筒装置内样品差热分析(differential thermal analysis, DTA)的实验布局与装置实物见图 1。采用液压力驱动活塞产生高压, 活塞直径为 10 mm, 长度为 20 mm, 活塞内孔直径为 1.5 mm。将直径为 1 mm 的 K 型铠装热电偶从活塞内孔穿入圆筒内部对样品进行测温。直径为 8 mm、高度为 4 mm 的非晶硒样品置于叶蜡石传压介质中。叶蜡石传压介质采用原矿, 内径、外径和整体高度分别为 8、10 和 14 mm。采用由温控仪控制的电阻线圈对圆筒加热, 产生高温。非晶硒样品的升温速率约为 13 K/min。使用 2 个 K 型热电偶分别测量样品温度和叶蜡石参考温度。使用温度记录仪(Fluke Hydra-2635A)记录热电偶信号。为了验证实验方法的可行性, 在常压下将活塞圆筒中样品的差热分析获得的玻璃化转变温度和晶化温度与差示扫描量热分析的结果进行对比。在 0.1~1 700 MPa 压力范围内, 选

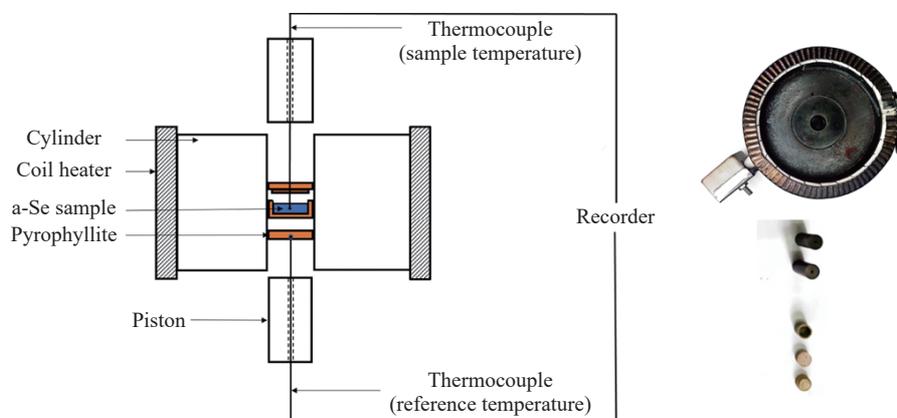


图 1 活塞圆筒装置内样品的差热分析实验布局图(左)和装置实物(右)

Fig. 1 Layout of differential thermal analysis of samples (left) and piston-cylinder device (right)

取 8 个压力点进行差热分析。压力通过活塞直径和加载力估算,分别为 200、400、600、800、1000、1200、1500 和 1700 MPa。考虑到活塞、圆筒和叶蜡石变形带来的误差,采用有限元模拟方法对压力值进行了修正。高压下活塞圆筒装置内的差热分析实验流程为:(1) 将非晶硒样品加载到设定的压力;(2) 打开加热系统,加热非晶硒样品至高温(该温度需高于结晶温度,但低于晶化产物 t-Se 的熔化温度);(3) 在每个压力点下进行 3 次差热分析测量。由于非晶硒样品体积小,叶蜡石传压介质的热膨胀率低,加热过程中油压没有明显升高,因而,可以近似认为差热分析是在等压加热过程中进行的。当非晶硒发生晶化时,由于结晶过程伴随样品体积的收缩,因此观察到油压明显下降。此外,回收 1000 MPa 下差热分析后的样品进行 XRD 分析,以获取晶化产物的晶体结构。

六面顶压机内样品的差热分析实验组装图如图 2 所示。内层叶蜡石采用原矿。外层叶蜡石为粉压块,在 393 K 下经过 10~12 h 热处理。将直径为 10 mm、高度为 4 mm 的非晶硒样品置于内层叶蜡石(外径为 14.3 mm,整体高度为 9.6 mm)传压介质中。使用石墨管进行内加热,根据标定的腔体温度和加热电功率的关系,设定升温速率为 13 K/min。采用 2 个 K 型热电偶分别测量样品温度和内层叶蜡石的参考温度。2 个热电偶垂直放置。直径为 0.3 mm 的 K 型热电偶丝穿入氧化铝陶瓷管中,以使热电偶与石墨加热管绝缘。在 2000~4500 MPa 范围内选取 2000、2500 和 4500 MPa 3 个压力点开展差热分析,根据标定的腔体压力和油压的关系推算压力^[29]。高压下,六面顶压机内差热分析实验流程为:(1) 在室温下将样品加压至目标压力;(2) 保压并打开加热系统,对样品等压升温;(3) 记录样品温度和参考温度,根据样品温度曲线,推断晶化过程;(4) 晶化结束,关闭加热系统,差热分析结束。

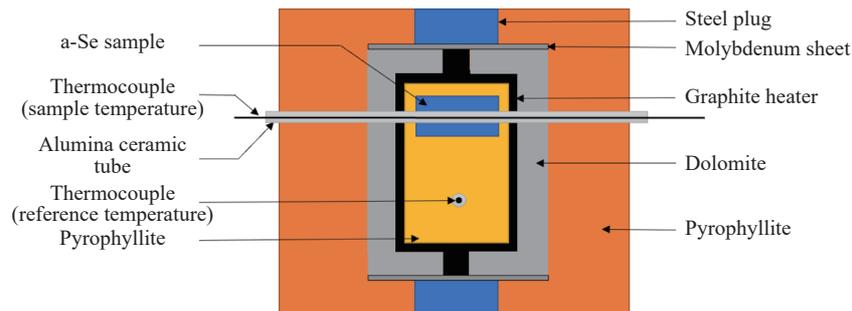


图 2 六面顶压机中的样品组装示意图
Fig. 2 Sample assembly diagram in cubic press

2 实验结果与分析

图 3 给出了常压下非晶硒在升温速率为 13 K/min 的情况下的 DSC 和 DTA 曲线。图 3 中的插图是急冷法制备的样品在常温常压下的 XRD 谱,可以看到,在 27°和 52°处有 2 个宽而弥散的衍射峰,没有观察到明显而尖锐的衍射峰,推测样品具有非晶态结构^[19-20]。由图 3 可知,非晶硒的常压 DSC 曲线出现了 2 种热效应,即玻璃化转变吸热效应和晶化放热效应。在 DSC 曲线上,玻璃化转变一般表现为吸热台阶。图 3 中的玻璃化转变因为伴随着焓松弛,所以在曲线上表现为吸热峰。由 DSC 曲线得到非晶硒的玻璃化转变中点温度 $T_{1/2,g}$ 、外推起始晶化温度 $T_{el,x}$ 和晶化峰值温度 $T_{p,x}$ 分别为 320、400 和 415 K。作为对比,在活塞圆筒装置上测得的常压 DTA 曲线也绘制

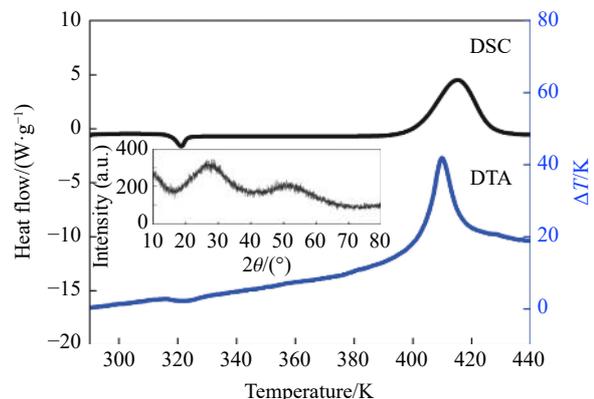


图 3 常压下 a-Se 在升温速率为 13 K/min 情况下的 DSC 和 DTA 曲线(内插图为初始样品的 XRD 谱)
Fig. 3 DSC and DTA curves of a-Se with heating rate of 13 K/min under ambient pressure (Inset figure is the XRD pattern of the initial a-Se sample.)

在图 3 中。DTA 曲线的纵坐标设置为样品温度与参考温度之差 ΔT ，以利于显示由玻璃化转变引起的温度的微弱不连续变化，横坐标为非晶硒样品的环境温度 T 。由于叶蜡石与导热性较好的活塞接触，叶蜡石参考点的温度不能反映样品的环境温度，因此，当样品没有发生热效应时，环境温度用样品温度表示；否则，环境温度用样品温度曲线的基线表示。DTA 曲线测定的 $T_{1/2,g}$ 、 $T_{el,x}$ 和 $T_{p,x}$ 分别为 319、398 和 410 K，与 DSC 测量的结果基本一致。

图 4(a) 和图 4(b) 分别为有限元模拟采用的计算模型和数值模拟获得的等效应力云图。活塞、叶蜡石和非晶硒样品的弹性模量分别为 200.0、6.1 和 6.1 GPa，其泊松比分别为 0.30、0.38 和 0.30。非晶硒的接触压力 p_f 可表示为

$$p_f = kp_o S_1 / S_2 \tag{1}$$

式中： p_o 为油压； S_1 为油缸活塞的截面积； S_2 为活塞的面积； k 为校正系数，取 0.98。根据有限元模拟结果，8 个压力值 200、400、600、800、1000、1200、1500 和 1700 MPa 分别修正为 190、390、580、780、980、1180、1470 和 1670 MPa。

图 5 给出了 190、390、580、780、980、1180、1470、1670 MPa 压力下非晶硒样品的 DTA 曲线。与常压下的 DTA 曲线相似，图 5(a) 中的吸热台阶对应玻璃化转变过程，图 5(b) 中的放热峰对应晶化过程。根据 DTA 曲线，可以得到玻璃化转变的中点温度 $T_{1/2,g}$ 、外推起始晶化温度 $T_{el,x}$ 和晶化峰值温度 $T_{p,x}$ (见图 5 中的插图)。需要说明的是，在 190 MPa 压力下，玻璃化转变过程(对应的温度为 320 K 左右)

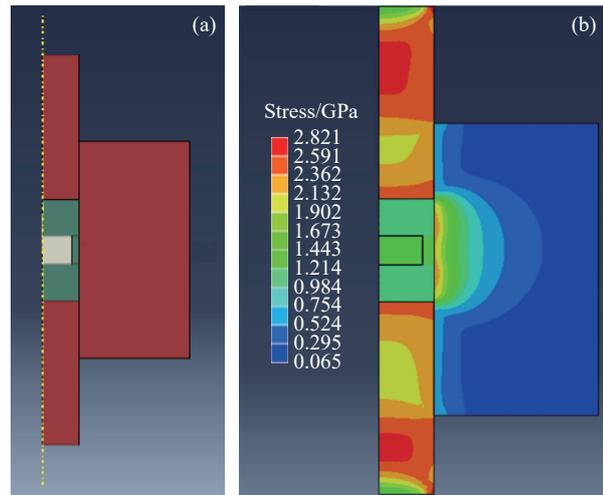


图 4 有限元模拟方法的计算模型 (a) 和等效应力云图 (b)
Fig. 4 Calculation model used in finite element simulation (a) and equivalent stress nephogram (b)

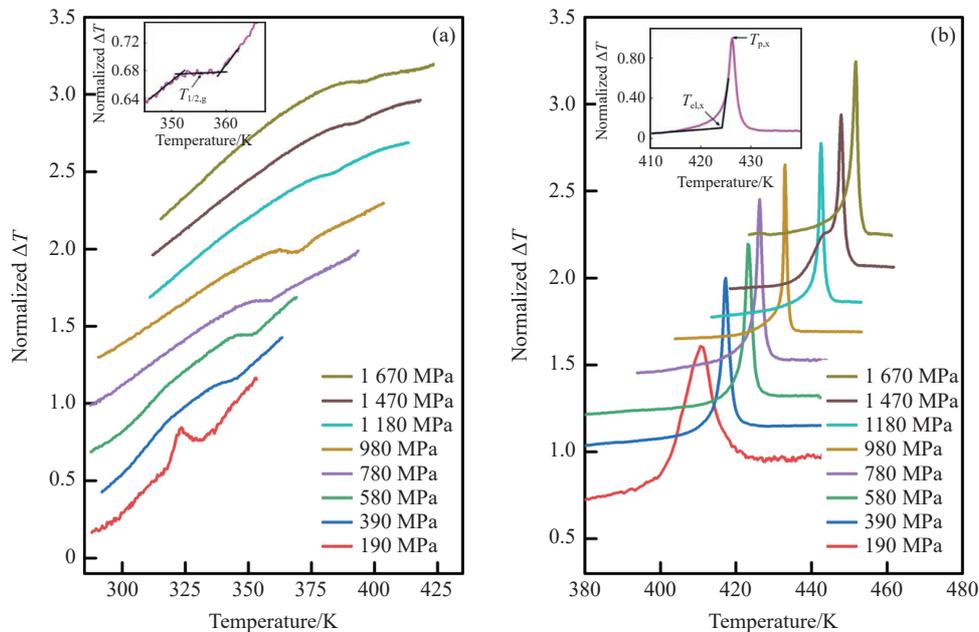


图 5 活塞圆筒装置上测得的非晶硒在不同压力下 (a) 玻璃化转变过程中的 DTA 曲线和 (b) 晶化过程中的 DTA 曲线 (内插图给出了 $T_{1/2,g}$ 、 $T_{el,x}$ 和 $T_{p,x}$ 的选取方法示意图)

Fig. 5 Typical DTA curves of a-Se during glass transition process (a) and crystallization process (b) under different pressures measured by using piston-cylinder apparatus (Inset figure is the determination method diagram of $T_{1/2,g}$, $T_{el,x}$ and $T_{p,x}$)

在 DTA 曲线上的表现不是吸热台阶,而是峰,这是基线向上漂移引起的。峰是基线向上漂移与玻璃化转变吸热台阶的综合效果,若除去基线漂移的影响,则玻璃化转变在 DTA 曲线上的表现仍然为吸热台阶。由图 5(a)可知,在 390 和 580 MPa 压力下,在加热的起始阶段(320 K 左右),基线也向上漂移。由图 5(b)可知,在 1470 MPa 压力下,原本的一个放热峰变为一个平台和一个尖峰的组合。平台可能是存储或实验过程中非晶硒样品的微观结构变化引起的;尖峰通常反映未发生变化的非晶硒样品的晶化过程,可用于分析晶化的特征温度。随着压力的增加,玻璃化转变引起的吸热台阶和结晶引起的放热峰对应的温度都升高,表明施加压力会抑制非晶硒的玻璃化转变和结晶,即高压下非晶硒的热稳定性提升。

980 MPa 压力下差热分析后回收的样品的 XRD 谱如图 6 中的插图所示,结果显示晶化产物为 t-Se 相。利用实验中每个压力点下测得的 3 次 DTA 曲线,分别计算 $T_{1/2,g}$ 、 $T_{el,x}$ 和 $T_{p,x}$, 3 次结果的平均值作为最终的 $T_{1/2,g}$ 、 $T_{el,x}$ 和 $T_{p,x}$ 。图 6 给出了最终的 $T_{1/2,g}$ 、 $T_{el,x}$ 和 $T_{p,x}$ 随压力的变化关系。对 $T_{1/2,g}(p)$ 、 $T_{el,x}(p)$ 和 $T_{p,x}(p)$ 进行线性拟合(如图 6 中虚线所示),获得

$$T_{1/2,g}(p) = 322 + 0.0462p \tag{2}$$

$$T_{el,x}(p) = 398 + 0.0302p \tag{3}$$

$$T_{p,x}(p) = 407 + 0.0270p \tag{4}$$

式中:温度单位为 K,压力单位为 MPa。由式(2)可知,玻璃化转变中点温度曲线的斜率 $dT_{1/2,g}/dp$ 为 46.2 K/GPa。由式(3)可知,外推起始晶化温度曲线的斜率 $dT_{el,x}/dp$ 为 30.2 K/GPa。由于 $dT_{el,x}/dp$ 小于 $dT_{1/2,g}/dp$,导致过冷液相区的温度范围 $T_{el,x}-T_{1/2,g}$ 随着压力的增加而变窄。例如,当压力从常压变为 1 GPa 时, $T_{el,x}-T_{1/2,g}$ 从 76 K 减少到 60 K。热分析曲线上,玻璃化转变和晶化发生在一定的温度范围内,不同的相变温度选取方法(例如:选取起始温度($T_{l,g}$, $T_{l,x}$)、外推起始温度($T_{el,g}$, $T_{el,x}$)、中点温度($T_{1/2,g}$)、峰值温度($T_{p,x}$)、外推终止温度($T_{ef,g}$, $T_{ef,x}$)、终止温度($T_{f,g}$, $T_{f,x}$),其中,下标 g 表示玻璃化转变,下标 x 表示晶化)会得到不同的玻璃化转变温度 T_g 和晶化温度 T_x 。考虑到测量方法或取值方法不同,对比本研究结果与文献报道的 T_g 和 T_x 时,主要分析它们随压力的变化关系。早期有报道称 dT_g/dp 约为 130 K/GPa,按照此斜率外推,过冷液相区在 1 GPa 时降至数开尔文^[19]。另一种关于过冷液相区的推测是 dT_g/dp 近似等于 dT_x/dp ,粗略地认为玻璃化转变温度随压力的变化曲线 $T_g(p)$ 与晶化温度随压力的变化曲线 $T_x(p)$ 平行。本研究的实验结果表明,1 GPa 压力下,过冷液相区仍有约 60 K 的温度区间,在此区间,随着压力的增加,玻璃化转变温度的上升趋势比晶化温度的上升趋势更快。 dT_g/dp 和 dT_x/dp 的不同与玻璃化转变和晶化相变机理有关。高压下,随着压力的增加,玻璃化转变温度升高,主要是因为压力使非晶硒的自由体积减小,分子间的范德瓦尔斯作用力增强^[28]。非晶硒结晶过程中不存在原子的长程扩散,压力对原子迁移率的抑制不是结晶活化能提高的主要因素^[19]。根据晶体/非晶界面模型理论,在成核初始阶段,晶体/非晶界面的形成导致体积膨胀,在压力作用下晶核形成能提高,所以,高压下晶化温度升高^[19]。

图 7(a) 是 2000、2500 和 4500 MPa 压力下非晶硒样品的 DTA 曲线,没有观察到玻璃化转变对应的

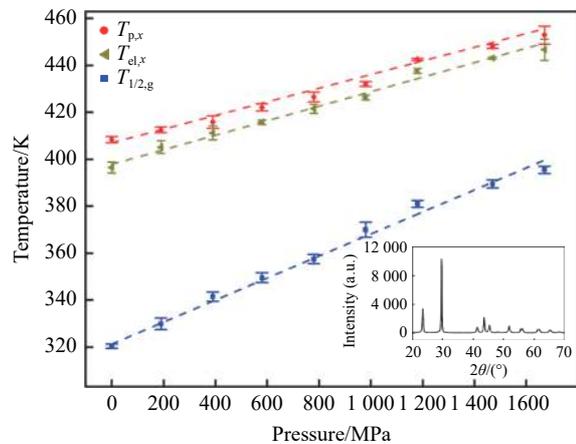


图 6 非晶硒的玻璃化转变中点温度 $T_{1/2,g}$ 、外推起始晶化温度 $T_{el,x}$ 和晶化峰值温度 $T_{p,x}$ 随压力的变化关系

Fig. 6 Pressure dependence of glass transition middle point temperature $T_{1/2,g}$, the extrapolated crystallization onset temperature $T_{el,x}$ and crystallization peak temperature $T_{p,x}$ of a-Se

吸热信号。如图 5(a) 所示, 由活塞圆筒装置上测得的 DTA 曲线可知, 玻璃化转变引起的吸热信号的相对强度随着压力的升高而逐渐减弱。图 7(a) 中没有观察到明显的吸热台阶可能是由于样品距离石墨加热管近、温度信号噪声大导致的。由于高压下样品和传压介质的气孔率降低、导热能力增强, 玻璃化转变过程中吸收的热量被热电偶测温点周围的热流迅速弥补, 所以无法探测到微弱的温度变化信号。图 7(a) 中放热峰对应非晶硒的晶化过程, 可以看出, 在 2000、2500 和 4500 MPa 压力下, 非晶硒的晶化峰值温度分别为 465、469 和 475 K。图 7(b) 是基于活塞圆筒和六面顶压机测量的非晶硒的晶化峰值温度随压力的变化曲线。由图 7(b) 可知, 晶化温度-压力曲线存在拐点: 在低压下, 晶化温度随压力的增加迅速升高, 压力作用下晶化激活能提高; 在约 2 GPa 以上, 晶化温度的上升速率随压力的增加明显降低。本研究获得的晶化温度随压力的变化趋势与文献 [20] 报道的结果一致。鉴于室温下 12 GPa 左右的压力会诱导非晶硒晶化为 t-Se 相^[23-25] 的现象, 在约 2 GPa 下 dT_x/dp 的突变可能是压力对晶化的抑制作用与促进作用相博弈的结果, 非晶硒的微观结构发生变化。该推测需要理论计算和更多的原位分析进一步验证。

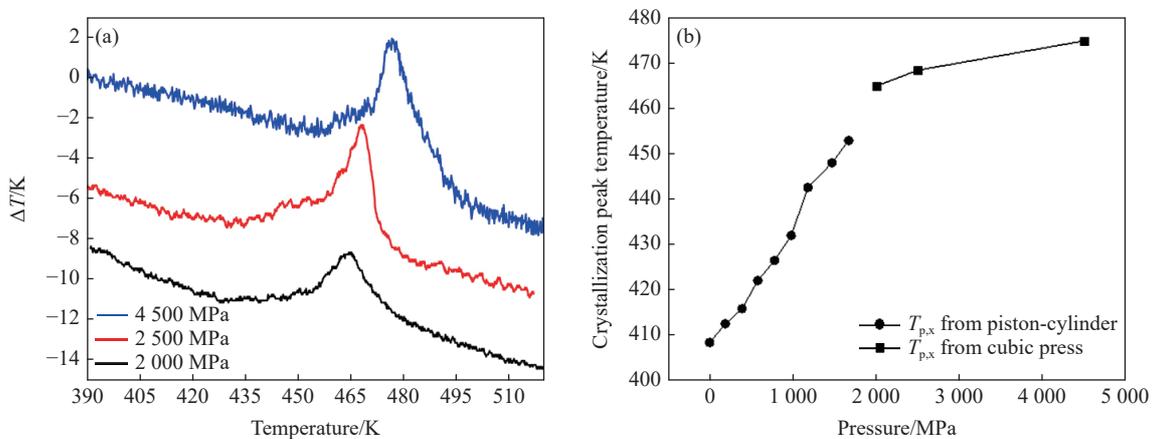


图 7 (a) 六面顶压机上测量的 2000、2500 和 4500 MPa 压力下非晶硒样品的 DTA 曲线和 (b) 晶化峰值温度随压力的变化关系

Fig. 7 (a) DTA curves of a-Se under the pressures of 2000 MPa, 2500 MPa and 4500 MPa generated by a cubic press and (b) pressure dependence of $T_{p,x}$

非晶固体的亚稳性、非遍历性以及结构的不可逆弛豫使其性质变得复杂, 制备、储存和实验测量过程中的热历史会影响其玻璃化转变温度 T_g 和晶化温度 T_x 。本研究测得的 T_g 和 T_x 与文献 [18-20, 24, 26-28] 结果的比较见图 8。

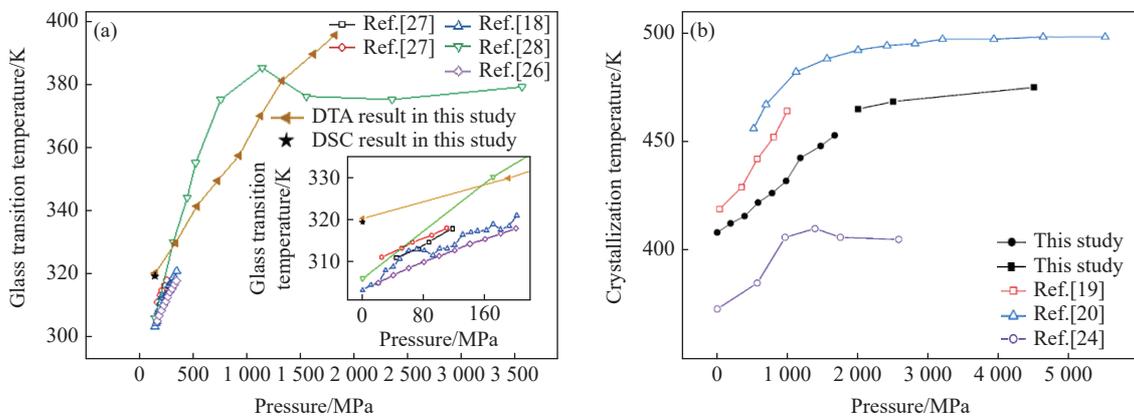


图 8 玻璃化转变温度 (a) 和晶化温度 (b) 随压力的变化关系 (插图为 0.1~200 MPa 范围内的展开图)

Fig. 8 Glass transition temperature evolution (a) and crystallization temperature evolution (b) with pressure for a-Se reported (The inset is the expanded figure for the 0.1–200 MPa region)

由图 8(a) 可知, 本研究在常压下通过 DSC 和 DTA 测量获得的非晶硒的玻璃化转变温度比文献值高, 推测可能是由较高的升温速率导致的。从图 8(a) 还可以知道, 在 200 MPa 以内, 文献 [18, 26–27] 报道的 T_g 均随着压力的增加而升高。线性拟合文献给出的 $T_g(p)$, 得到斜率 dT_g/dp 为 70~95 K/GPa, 因此可推出施加 200 MPa 压力后, T_g 升高 14~19 K; 根据本研究得到的 $dT_{1/2,g}/dp$, 施加 200 MPa 压力后, T_g 升高约 10 K。 T_g 改变量的差异可能与实验方法不同及压力测量误差有关。文献 [18, 26–27] 中, 采用液体传压介质, 在一定温度下等步长加压, 通过测量非晶硒的体积或超声横波、纵波声速的突变来确定 T_g 。文献 [4] 中, 采用分子动力学模拟推测出在 0~6 GPa 范围内, 每施加 1 GPa 的压力, 非晶硒的 T_g 升高 37 K。根据分子动力学模拟结果, 假设 $T_g(p)$ 曲线在 0~1 GPa 范围内为线性函数, 则施加 200 MPa 压力会导致 T_g 升高约 8 K。文献 [28] 中, 在 80~350 K 的衬底上采用真空喷镀法制备非晶硒, 并在金刚石压砧上通过观测非晶硒薄膜样品的光学透过率, 实现了 3.55 GPa 以内玻璃化转变温度的测量, 结果显示: T_g 先随着压力的增加而升高, 随后, 在 1 GPa 以上, T_g 随压力的增加几乎不变。本研究发现, 在 1 GPa 左右, 玻璃化转变温度随压力的增加单调升高, 未观察到 1 GPa 以上玻璃化转变温度几乎不变的现象。

由图 8(b) 可知, 金刚石压砧上测量的非晶硒的晶化温度表现出与玻璃化转变温度相似的规律, 即 T_x 先随着压力的增加而升高, 在约 1 GPa 以上, T_x 随压力的增加几乎不变^[24]。文献 [24] 中, 在室温衬底上采用真空喷镀法制备非晶硒样品, 并在液体传压介质环境中通过观察高压下非晶硒的组织结构(结晶时组织结构的改变会使光滑平坦的表面转变成粗糙的晶粒面)实现 T_x 的测定。文献 [20] 中, 采用滑块式六面顶压机, 通过差热分析, 实现了 5.5 GPa 压力以内 T_x 的测量, 结果显示: T_x 先随压力的增加而升高, 随后, 在 2 GPa 以上, T_x 的上升速率随压力的增加明显变慢, 趋于平稳。本课题组前期开展的快速加压引起的硒熔体结晶行为研究^[30] 也支持这一结论。单质硒具有良好的非晶形成能力, 但是在 513~533 K 温度区间, 无法通过毫秒量级的熔体快速压致凝固方法制备非晶硒, 推测原因为: 513~533 K 的实验温度区间高于 2 GPa 实验压力下非晶硒的晶化温度, 此时, 非晶硒为不稳定相, t-Se 晶体为稳定相^[30]。本研究中, 基于活塞圆筒的测量数据显示, 1.7 GPa 以内, T_x 随着压力的增加而单调升高; 六面顶压机上测量的数据显示, 2 GPa 以上, $T_x(p)$ 的上升速率随压力的增加明显降低。非晶硒的晶化温度曲线的上升速率变化原因可能是压力对晶化的抑制作用和促进作用博弈的结果, 随着压力的上升, 抑制作用逐渐减弱, 促进作用逐渐占主导。随着压力进一步增加, 晶化温度有可能降低。在 12 GPa 左右, 不需要加热, 室温下即可晶化^[23–25]。由于非晶硒的微观结构在压力作用下发生变化时, $T_g(p)$ 与 $T_x(p)$ 的斜率变化在相近的压力下发生^[24, 28], 因而, $T_g(p)$ 曲线的拐点可能出现在约 2 GPa, 而不是 1 GPa。非晶硒玻璃化转变温度随压力变化的趋势可能是先升高, 在 2 GPa 以上, 玻璃化转变温度的上升速率随压力的增加而降低。

在两类高压装置(即金刚石压腔和大腔体高压装置)开展的实验得到的结论不一致, 可能与玻璃化转变温度、晶化温度的测量方法不同以及压力测量误差有关。

3 结 论

在活塞圆筒和六面顶高压装置上, 采用差热分析方法, 测量了高压下非晶硒的玻璃化转变温度和晶化温度, 讨论了两者的随压力的变化规律。实验结果表明: 在 0.1~1 700 MPa 压力范围内, 玻璃化转变温度和晶化温度均随压力的增加而升高, 由于 $T_x(p)$ 的斜率小于 $T_g(p)$ 的斜率, 导致过冷液相区的温度范围随着压力的增加而变窄, 两者斜率不同与玻璃化转变及晶化的相变机理有关。非晶硒的晶化温度随压力变化的曲线存在斜率变化的现象, 在 2 GPa 以上, 晶化温度的上升速率随压力的增加明显降低, 可能是压力对晶化的促进作用与抑制作用之间博弈的结果。由于非晶硒的微观结构在压力作用下发生变化时, $T_g(p)$ 与 $T_x(p)$ 的斜率变化发生在相近的压力下, 结合本研究的结果—— $T_x(p)$ 的斜率变化出现在约 2 GPa, 推测 $T_g(p)$ 的斜率变化可能出现在 2 GPa 左右。非晶硒玻璃化转变温度随压力变化的趋势可能是先升高, 在 2 GPa 以上, 上升速率随压力的增加可能降低。

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] 毛自力, 陈红, 王文魁. 高压下 $Zr_{60}Ni_{20}Al_{20}$ 金属玻璃形成过程的研究 [J]. *高压物理学报*, 1992, 6(3): 212–216.
MAO Z L, CHEN H, WANG W K. Formation of bulk metallic glass $Zr_{60}Ni_{20}Al_{20}$ by high pressure quenching [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1992, 6(3): 212–216.
- [3] HUANG Y N, WANG C J, RIANDE E. Superdipole liquid scenario for the dielectric primary relaxation in supercooled polar liquids [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(14): 144502.
- [4] CAPRION D, SCHOBER H R. Influence of the quench rate and the pressure on the glass transition temperature in selenium [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(6): 2814–2818.
- [5] DROZD-RZOSKA A. Pressure dependence of the glass temperature in supercooled liquids [J]. *Physical Review E*, 2005, 72(4): 041505.
- [6] DONG Z, FRIED J R. Statistical thermodynamics of the glass transition: 1. effect of pressure and diluent concentration [J]. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1997, 7(1): 53–64.
- [7] VLEESHOUWERS S, NIES E. Stochastic theory for the glassy state [J]. *Colloid and Polymer Science*, 1996, 274(2): 105–111.
- [8] LI G, KING JR H E, OLIVER W F, et al. Pressure and temperature dependence of glass-transition dynamics in a “Fragile” glass former [J]. *Physical Review Letters*, 1995, 74(12): 2280–2283.
- [9] KUTCHEROV V, BÄCKSTRÖM G, ANISIMOV M, et al. Glass transition in crude oil under pressure detected by the transient hot-wire method [J]. *International Journal of Thermophysics*, 1993, 14(1): 91–100.
- [10] KUTCHEROV V, LUNDIN A, ROSS R G, et al. Glass transition in viscous crude oils under pressure [J]. *International Journal of Thermophysics*, 1994, 15(1): 165–176.
- [11] WILLIAMS E, ANGELL C A. Pressure dependence of the glass transition temperature in ionic liquids and solutions. evidence against free volume theories [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1977, 81(3): 232–237.
- [12] RZOSKA S J. New challenges for the pressure evolution of the glass temperature [J]. *Frontiers in Materials*, 2017, 4: 33.
- [13] SANCHEZ I C. Towards a theory of viscosity for glass-forming liquids [J]. *Journal of Applied Physics*, 1974, 45(10): 4204–4215.
- [14] JOINER B A, THOMPSON J C. Glass transition temperature shift under pressure for some semiconducting glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1976, 21(2): 215–224.
- [15] MI Y L, ZHENG S X. A new study of glass transition of polymers by high pressure DSC [J]. *Polymer*, 1998, 39(16): 3709–3712.
- [16] SCHNEIDER H A, RUDOLF B, KARLOU K, et al. Pressure influence on the glass transition of polymers and polymer blends [J]. *Polymer Bulletin*, 1994, 32(5): 645–652.
- [17] TORATANI H, TAKAMIZAWA K. Effect of pressure on the relation between glass transition temperature and molecular weight for monodispersed polystyrenes [J]. *Polymer Journal*, 1994, 26(7): 797–803.
- [18] EISENBERG A. The multi-dimensional glass transition [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1963, 67(6): 1333–1336.
- [19] YE F, LU K. Pressure effect on polymorphous crystallization kinetics in amorphous selenium [J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(16): 5965–5971.
- [20] HE Z, LIU X R, ZHANG D D, et al. Pressure effect on thermal-induced crystallization of amorphous selenium up to 5.5 GPa [J]. *Solid State Communications*, 2014, 197: 30–33.
- [21] BRIDGMAN P W. Compressions and polymorphic transitions of seventeen elements to 100 000 kg/cm² [J]. *Physical Review*, 1941, 60(4): 351–354.
- [22] HE Z, WANG Z G, ZHU H Y, et al. High-pressure behavior of amorphous selenium from ultrasonic measurements and Raman spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(1): 011901.
- [23] LIU H Z, WANG L H, XIAO X H, et al. Anomalous high-pressure behavior of amorphous selenium from synchrotron X-ray diffraction and microtomography [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(36): 13229–13234.
- [24] TANAKA K. Structural studies of amorphous Se under pressure [J]. *Physical Review B*, 1990, 42(17): 11245–11251.

- [25] GUPTA M C, RUOFF A L. Transition in amorphous selenium under high pressure [J]. *Journal of Applied Physics*, 1978, 49(12): 5880–5884.
- [26] BERG J I, SIMHA R. Pressure-volume-temperature relations in liquid and glassy selenium [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1976, 22(1): 1–22.
- [27] FORD P J, SAUNDERS G A, LAMBSON E F, et al. Investigation of the pressure dependence of the elastic constants of amorphous selenium in the vicinity of the glass-transition [J]. *Philosophical Magazine Letters*, 1988, 57(3): 201–206.
- [28] TANAKA K. Configurational and structural models for photodarkening in glassy chalcogenides [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1986, 25(6R): 779–786.
- [29] YAN X Z, REN X T, HE D W. Pressure calibration in solid pressure transmitting medium in large volume press [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(12): 125006.
- [30] 王路, 王菊, 李娜娜, 等. 快速加压引起的硒熔体结晶行为 [J]. *物理学报*, 2021, 70(15): 156201.
WANG L, WANG J, LI N N, et al. Mechanism of rapid compression-induced melt crystallization in selenium [J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(15): 156201.

Experimental Investigation of the Glass Transition Temperature in Amorphous Selenium under High Pressures

LIANG Ce¹, KAN Qianhua², LIANG Wenjia³, MA Guolong³, PENG Fang³, HONG Shiming¹, LIU Xiuru¹

(1. School of Physical Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, Sichuan, China;

2. Applied Mechanics and Structure Safety Key Laboratory of Sichuan Province, School of Mechanics and Aerospace Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, Sichuan, China;

3. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

Abstract: The effect of pressure on the glass transition temperature and the supercooled liquid region of amorphous selenium (a-Se), which was prepared through melting quenching, was investigated. The glass transition temperature T_g and crystallization temperature T_x were determined through the differential thermal analysis (DTA) during isobaric heating. The experimental results from piston-cylinder apparatus showed that both T_g and T_x increase with the increasing pressure in the pressure range of 0.1–1 700 MPa. The glass transition middle temperatures $T_{1/2,g}$ and extrapolated crystallization onset temperatures $T_{el,x}$ were linearly fitted to pressure. The fitting results are $T_{1/2,g}(p) = 322 + 0.0462p$ and $T_{el,x}(p) = 398 + 0.0302p$, where the unit of temperature is K, and the unit of pressure is MPa. The smaller slope of $T_{el,x}(p)$, compared with that of $T_{1/2,g}(p)$, induces the temperature range ($T_{el,x} - T_{1/2,g}$) in the supercooled liquid region to be narrower with the increase of pressure. DTA data in the pressure range of 2 000–4 500 MPa was performed by using a cubic press. A slope change in $T_x(p)$ curve is found. T_x increases with the increasing pressure within 0.1–1 700 MPa, and the rate slows down when the pressure is above 2 000 MPa. In the previous diamond anvil reports, a similar pressure dependence of T_x and T_g was observed, i.e., T_x and T_g both increase initially with the increasing pressure, and then become nearly constant above 1 000 MPa. Since the slope changes in $T_g(p)$ and $T_x(p)$ curves occur nearly at the same pressure when the microstructure of a-Se changes, in view of the pressure of 2 000 MPa corresponding to the inflection point of $T_x(p)$ curve obtained in this study, it is speculated that the pressure of the inflection point of $T_g(p)$ curve may be around 2 000 MPa. The different pressures corresponding to the slope change obtained by the diamond anvil cell and the large-volume press may be related to the measurement method of T_g and T_x , as well as the pressure measurement error.

Keywords: glass transition; amorphous selenium; high pressure; differential thermal analysis