

# 无定形硒的高压同步辐射研究\*

杨凯锋<sup>1</sup> 崔启良<sup>1</sup> 马艳梅<sup>1</sup> 张剑<sup>1</sup> 李雪飞<sup>1</sup> 沈龙海<sup>1</sup>  
周强<sup>1;1)</sup> 罗崇举<sup>2</sup> 刘景<sup>2</sup> 邹广田<sup>1</sup>

1 (吉林大学超硬材料国家重点实验室 长春 130012)

2 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

**摘要** 采用原位高压同步辐射 X 射线衍射技术, 利用金刚石对顶砧 (DAC) 装置产生高压, 测定了无定形硒在室温下、74.3GPa 的压力范围内的同步辐射 X 射线衍射谱. 在实验压力范围内, 发现无定形硒在 10GPa 到 11GPa 压力范围内发生了压致结晶变化, 其结晶后的产物为六角晶体与一种新的高压金属相<sup>[6]</sup>的混合物. 值得说明的是该高压金属结构一直到 42GPa 时仍稳定存在, 到 42GPa 以后才转变成正交结构. 分别观察到了在 30GPa 和 60GPa 左右发生的从单斜相到正交相和从正交相到菱方相的结构相变, 这分别与 Mao 等人<sup>[1]</sup>和 Akahama 等人<sup>[3]</sup>从六角结构硒晶体出发得到的实验结果相同.

**关键词** 无定形硒 同步辐射 压致结晶 结构相变 高压金属相

## 1 引言

在常温常压下第六主族元素硒具有多种同素异形体, 其中六方结构和无定形结构是最稳定的两种结构形式. 六方结构是由无限长的螺旋形链状硒分子按照空间群  $P3_12_1$  规则排列形成的. 而无定形硒是由有限长短链和少量的八原子硒环无规则排列所形成的. 一直以来硒在高压下行为的研究就引起了人们的广泛关注, 但是对硒在高压下的结构相变的研究也一直存在着广泛的争议. Mao 等人<sup>[1]</sup>最早提出了在 23GPa, 30.5GPa 以及在 42GPa 可能存在的从 Se II 到 Se III, Se IV 和 Se V 的高压结构相变, 但没有给出具体的结构. Parthasarathy 等人<sup>[2]</sup>给出了从六角到单斜、四角以及菱方相的相变序列, 相变压力分别为 14, 28 和 41GPa. 但随后 Akahama 等人<sup>[3]</sup>对硒进行了最高压力达 150GPa 的高压结构相变研究, 认为分别在 14GPa, 23GPa, 28GPa, 60GPa 和 140GPa 压力下发生了从六角 (Se I) 到中间相 (Se II)、单斜 (Se III)、正交 (Se IV)、菱方 (Se V) 和立方 (Se VI) 的结构相变. 最近, 随着高压技术的不断发展, Hejny 等<sup>[4]</sup>对前人的结果提出了质疑, 认为 Se IV 到 Se V 的结构相变不

可能在 42GPa 或者是 60GPa 观测到, 而可能发生在 80GPa, 并认为 Se IV 具有一种扭曲的体心单斜结构. 以上都是从六方结构的晶体硒出发进行的高压研究, 对于无定形硒在加压后是否也和六角晶体硒一样具有相同的相变序列和相变结构, 也引起了人们的广泛兴趣. Bandyopadhyay 等人<sup>[5]</sup>认为无定形硒在 11GPa 时结晶为六角晶体, 然后发生与从六角晶体出发基本相同的相变序列. 但是 Akahama 等人<sup>[6]</sup>认为无定形硒在 12GPa 时结晶, 并且结晶后的产物是六角晶体与新的高压金属相共存的混合物. 总之, 对无定形硒压致结晶后晶体结构的研究以及其在高压下结构变化的研究都具有非常重要的物理意义.

## 2 实验

本次实验采用的为纯度优于 99.999% 的单质硒, 通过 X 光粉末衍射图谱, 确定其具有无定形结构. 原位高压同步辐射实验是在中国科学院高能物理研究所的同步辐射高压站 (BSRF) 上完成的. 实验中使用的为 Mao-Bell 型金刚石对顶砧 (DAC), 其金刚石砧面直径为 300 $\mu\text{m}$ . 高压密封垫片为 250 $\mu\text{m}$  厚的

\* 国家自然科学基金 (10299040, 10304005, 50334030), 国家重点基础研究发展计划项目 (2001CB711201) 和中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KJCX2-SW-N03) 资助

1) E-mail: zhouqiang@jlu.edu.cn

T301 不锈钢片, 预压压力为 20GPa, 高压样品腔直径为 100 $\mu\text{m}$ . 用体积比为 16:3:1 的甲醇、乙醇和水的混合溶液作为传压介质. 采用红宝石荧光  $R_1$  线法标定压力. X 光射束准直孔径为 50 $\mu\text{m}$  × 55 $\mu\text{m}$ . 本实验所采用的衍射角  $\theta$  为 8.4987°. 本次实验最高压力为 74.3GPa. 有关高压同步辐射实验的详细情况见参考文献[7].

### 3 结果和讨论

图 1 给出了无定形硒在不同压力下的能量衍射图谱, 标 G 的为垫片的衍射峰. 我们使用的样品为无定

形硒, 在低压段只能看到硒的  $k\alpha$  和  $k\beta$  荧光峰和一较弱的垫片的峰. 到 10.4GPa 时首次看到了晶体结构硒的衍射峰的出现, 我们认为此时样品已经开始结晶, 出现了压致结晶现象. 到 10.7GPa 时衍又有新的衍射峰出现, 其中强度最强的两个峰可分别被指定为六角结构的 (101) 和 (102) 衍射峰<sup>[8]</sup>, 而其他较弱的峰可能是由新的高压金属相所产生的<sup>[6]</sup>. 通过对实验数据分析, 认为无定形硒在 10.4GPa 时已经开始结晶, 到 10.7GPa 时完全结晶, 其结晶后的产物是六角晶体与新的高压金属相的混合体.

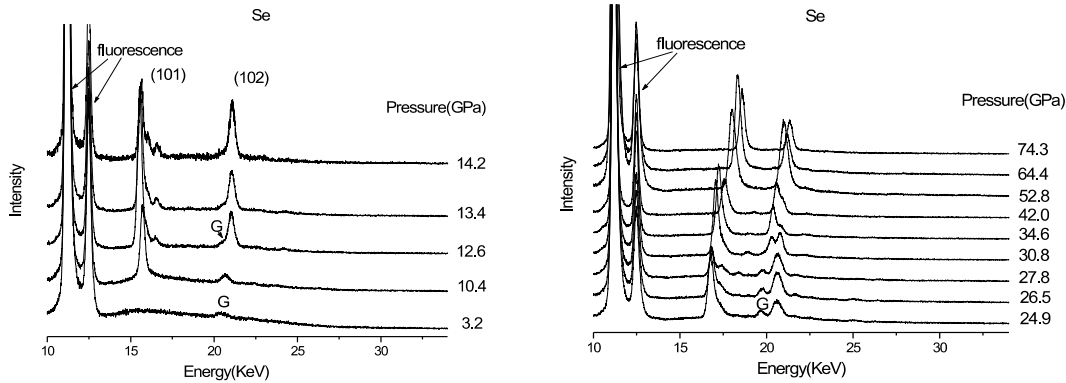


图 1 不同压力下硒的能量散射 X 射线衍射谱

表 1 不同压力下的晶面间距数据: (a) SeIII 在 26.6GPa; (b) SeIV 在 37.2GPa; (c) SeIV 在 52.8GPa; (d) SeV 在 71.0GPa.

(a)		(b)		(c)		(d)	
$d(\text{obs})$	$(hkl)$	$d(\text{obs})$	$(hkl)$	$d(\text{obs})$	$(hkl)$	$d(\text{obs})$	$(hkl)$
2.491	(120)	2.406	(120)	2.327	(120)	2.267	(101)
2.428	(101)	2.199	unknown				
2.284	unknown	2.054	(111)	1.996	(111)	1.970	(110)
2.033	(111)	2.017	(200)				
1.939	unknown	1.869	unknown				

接着研究了硒在 24.9GPa 到 74.3GPa 压力范围内的结构变化. 得到硒的晶面间距随压力的变化关系如图 2 所示. 并把硒在不同压力下的晶面间距数据列在表 1 中. 在 24.9GPa 时看到了 5 条硒的衍射峰, 其中  $d$  值为 2.5, 2.44, 2.03 的 3 条衍射峰可被指认为单斜结构硒的 (120), (011), (111) 衍射峰,  $d$  值为 2.3 和 1.94 的 2 条峰属于高压金属相的衍射峰. 当加压到 30.8GPa 时, 发现对应单斜结构和金属相的衍射峰都发生了显著的变化, 我们认为此时发生了从单斜到正交的结构相变, 这与 Mao 等人<sup>[1]</sup>认为的相变压力相近. 到 42GPa 以后, 只能看到正交结构的 2 条衍射峰, 高压金属结构的衍射峰都消失了, 说明高压金属结构完全转变成了正交结构. 由于实验条件的限制, 一直到本次实验的最高压力 74.3GPa, 只能看到 2 条硒的衍射峰. 但是通过观察  $d$  值随压力变化关系的斜率, 发现在 60GPa 左右斜

率发生了变化, 这与 Akahama 等人<sup>[3]</sup>的实验结果相同, 因此在 60GPa 左右可能存在从正交相到菱方相的结构相变.

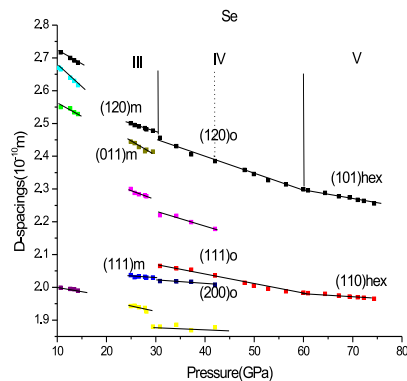


图 2 硒的晶面间距随压力的变化

## 4 结论

通过对无定形硒的高压同步辐射研究, 我们发现无定形硒在 10GPa 到 11GPa 压力范围内发生了压致结晶变化, 其结晶后的产物为六角晶体与一种新的高压金属相的混合物. 值得说明的是该高压金属结构一直到 42GPa 时仍稳定存在, 42GPa 以后高压金属结构才转变成正交结构. 在 30GPa 左右时发生了从单斜相到正交相的结构相变, 这与 Mao 等人<sup>[1]</sup>提到的相变压

力接近. 我们同时观察到了在 60GPa 左右发生的从正交相到菱方相的结构相变, 这与 Akahama 等人<sup>[3]</sup>的实验结果相同. 通过我们的实验数据, 我们认为由于无定形硒结晶后的产物不是单纯的六角晶体, 而是一种混相, 因此在低压阶段与从六角晶体出发得到的晶体结构不同. 但是在 42GPa 以后高压金属结构也转变成了正交结构, 所以随后的相变序列与从六角晶体出发时得到的基本相同. 由于本次实验压力的限制, 不能够验证在 80GPa 左右是否存在相变, 因此需要作进一步的理论及实验研究来加以验证.

## 参考文献(References)

- 1 MAO H K, ZOU G T, Bell P M. Carnegie Inst. Washington Yearb., 1980, **80**: 283
- 2 Parthasarathy G, Holzapfel W B. Phys. Rev., 1988, **B38**, 14105
- 3 Akahama Y, Kobayashi M, Kawamura H. Phys. Rev., 1993, **B47**: 20
- 4 McMahan M I, Hejny C, Loveday J S et al. Phys. Rev., 2004, **B70**: 054101
- 5 Bandyopadhyay A K, Ming L C, Phys. Rev., 1996, **B54**: 12049
- 6 Akahama Y, Kobayashi M, Kawamura H. Phys. Rev., 1997, **B56**: 5027
- 7 LIU Jing, ZHAO Jing, CHE Rong-Zheng et al. Chinese Journal Of High Pressure Physics, 2000, **14**(4): 247—252 (in Chinese)  
(刘景, 赵菁, 车荣钰等. 高压物理学报, 2000, **14**(4): 247—252)
- 8 McCann, Cartz J. Chem. Phys., 1972, **56**: 2552

# Synchrotron Radiation Diffraction of Amorphous Selenium under High Pressure<sup>\*</sup>

YANG Kai-Feng<sup>1</sup> CUI Qi-Liang<sup>1</sup> MA Yan-Mei<sup>1</sup> ZHANG Jian<sup>1</sup> LI Xue-Fei<sup>1</sup> SHEN Long-Hai<sup>1</sup>  
ZHOU Qiang<sup>1;1)</sup> LUO Chong-Ju<sup>2</sup> LIU Jing<sup>2</sup> ZOU Guang-Tian<sup>1</sup>

1 (National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

2 (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** High-pressure in situ energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) experiments on amorphous selenium (a-Se) have been carried out using a synchrotron X-ray source and a diamond anvil cell (DAC) up to 74.3GPa at room temperature. The pressure-induced crystallization of a-Se has been found at the pressures between 10GPa and 11GPa, and the crystal structure is confirmed to be the mixture of hexagonal phase and a new high pressure metallic phase. It is noticeable that the new phase is still stable up to 42GPa, and completely transformed to the orthorhombic phase after 42GPa. Two structure phase transitions at about 30GPa and 60GPa have also been observed, which agree very well with Mao et al and Akahama et al, respectively, whose work were starting from the material of hexagonal selenium.

**Key words** amorphous Se, synchrotron X-ray diffraction, pressure-induced crystallization, phase transition, high pressure metallic phase

<sup>\*</sup>Supported by NSFC(10299040, 10304005, 50334030), National Basic Research Priorities Programme of China (2001CB711201) and Knowledge Innovation Program of CAS (KJCX2-SW-N03)

1) E-mail: zhouqiang@jlu.edu.cn