DOI: 10.11858/gywlxb.20240770

微秒到秒时间尺度的高压相变动力学和物性研究：回顾、进展及展望

王 毫，赵婷婷，李 梅，李俊龙，彭 赏，刘旭强，赵博浩，陈彦龙，林传龙

（北京高压科学研究中心，北京 100193）

摘要：近年来，基于金刚石对顶砧的快速加载技术（如动态金刚石对顶砧）和时间分辨探测技术的快速发展为高压科学研究开辟了新的研究方向和思路。这些技术使得科学家能够探索微秒到秒级时间尺度的高压非平衡物理过程，填补了静高压与动态冲击波实验之间的空白。本文回顾并总结了近年来在快速加载和时间分辨探测技术上的进展，详细探讨了依赖于加载速率的结构相变动力学、相变途径、亚稳相的形成、微结构、力致发光等现象。希望通过深入思考和系统归纳微秒至秒级时间尺度的高压科学问题和技术挑战，为高压科学领域的研究者提供新的启示和参考。

关键词：高压；动态金刚石对顶砧；快速压缩；加载速率；相变动力学；亚稳相

中图分类号：O521.3; O521.2 **文献标志码：**A

温度和压强作为热力学的 2 个基本物理参量，分别反映了原子热振动的剧烈程度和相互作用强度，是驱动材料发生物理变化甚至化学反应的重要物理量，决定了材料的结构以及力、光、电、磁等物理性质。温度对材料结构和物性的影响非常广泛，对此人们已经研究了相当长的时间，总结了相应的热力学规律。相比于温度，压强（即通常所说的压力）对物质世界影响的研究甚少。近几十年来，随着实验技术的发展，压力在物理、材料科学、化学、地学等学科领域的应用越来越广泛，形成了一门渗透各领域的交叉学科——高压科学。目前，高压实验科学主要集中在静高压和动态冲击压缩。静高压实验的发展得益于金刚石对顶砧（diamond anvil cell, DAC）压机、大腔体压机（large-volume press, LVP）以及一系列原位表征技术的迭代发展，在实验室中能方便、稳定地产生从几个大气压到数百万大气压（数百吉帕）的压力[1−4]。随着压力的升高，一般材料都会发生相变，可在几分钟或更长时间内转变成具有新结构和新物性的新材料，如绝缘体与超导体、无定形与结晶固体、离子与共价化合物、强反应性与惰性化学物质之间的转换[5]。这些发现不仅使人们面临一个材料数量比常压环境下多几个数量级的新世界，也带来了令人惊讶的新物理和新化学现象。相较于静高压，动态冲击波的研究主要基于轻气炮和激光冲击加载，可将冲击压力在微秒至纳秒（甚至更短）内提高到几（百）万个大气压（吉帕量级），使得物质在短时间内从一种热力学平衡态转变为另一种热力学平衡态。在这一过程中，可能产生各种中间亚稳态和经历多条转变路径，从而导致实验结果与静高压实验结果不同[6−8]。另一方面，近年来动态冲击波实验发展迅速，这得益于第三代和第四代同步辐射和自由电子激光 X 射线原位表征技术的发展，X 射线的高通量、高能量以及高穿透性为快速探测纳秒甚至更短时间尺度内的瞬间冲击过程提供了极

* **收稿日期：**2024-03-28；**修回日期：**2024-04-16

基金项目：国家自然科学基金（11974033）

作者简介：王 毫（1997—），男，博士研究生，主要从事动态压力下的物性表征研究.
E-mail: hao.wang@hpstar.ac.cn

通信作者：林传龙（1984—），男，博士，研究员，主要从事高压相变动力学研究.
E-mail: chuanlong.lin@hpstar.ac.cn

大的便利，为探究和理解这一领域的物理现象提供了可靠的实验数据[6–13]。

目前，高压实验中具有新物性的材料层出不穷，然而背后涉及的从一种平衡态到另一种平衡态演变的高压相变机理和物理规律仍不清楚，等待人们深入探索。从时间尺度上看：静高压的加载过程较慢，为秒或更长时间尺度，加载速率或应变率$\dot{\varepsilon}$较小，通常$\dot{\varepsilon}<10\ \mathrm{s}^{-1}$；相比之下，冲击压缩过程较快，为纳秒或更短的时间尺度，应变率$\dot{\varepsilon}>10^5\ \mathrm{s}^{-1}$ [6–8]。虽然静高压和动态冲击实验的快速发展为人们带来了新材料和新物理现象，但是却少有人关注时间尺度介于静高压与动态冲击之间（微秒到秒）的物理过程。另外，受实验技术的限制，很少关注静高压与动态冲击实验结果的差异性以及物理规律的不一致。材料对外界加载响应的快慢、方式和机理不仅与加载速率及温度相关，也与材料自身的尺寸、相变势垒、原子间相互作用势、应力分布等因素有关[14]。同样，不同作用时间和材料尺寸下，所用的物理模型亦有差异。对于单个原子键的形成或断裂这一物理过程，所需的时间为皮秒量级甚至更短，可通过最基础的量子力学解释；对于大尺寸的冲击实验，可用分子动力学模型模拟，然而，分子动力学模拟的相变时间尺度为纳秒量级甚至更短，远远小于实验过程中的真实时间尺度；对于具有摩尔数量级原子数的热力学统计系统，每个原子键的形成或断裂因传播时间不同而无法同步，系统从一种平衡态向另一种平衡态演化所需的时间比单个原子键形成或断裂所需时间长几个到十几个数量级。依赖于压力、加载速率、温度、应力、尺寸和材料内在因素等热力学因素，非平衡演化过程所需的时间可从微秒到秒，甚至按小时、天或年计算。其中，决定演化过程的近似物理模型在不同时间和空间尺度上亦有所差异。因此，在高压科学研究中，有必要考虑介于静高压和动态冲击实验的微秒到秒的时间尺度以及介观尺寸的高压非平衡物理过程。

高压下从一种平衡态到另一种平衡态的演变路径往往受多种热力学参量（如压强、温度、加载速率、偏应力、晶粒尺寸、旧化学键的断裂和新键的形成造成的相变势垒等）的影响[15–18]，在静高压和动态冲击实验中，其研究内容的侧重点有所不同。在静高压科学中，新材料的结构及随之而来的新物理性质往往是研究的重点，如奇异超导电性、光学、磁学和力学性能[5]。在合成新材料过程中，更关注合成或相变的温压条件及经验规律，往往忽视决定反应或相变动力学过程的热力学参量、相变路径及内在机理，至于多种物理因素如何耦合并影响非平衡演化过程也不太关注。在针对静高压实验结果的第一性原理计算中，只需优化出研究体系的能量为极小值或最低值时的晶体结构以及计算电子态密度、晶格振动等平衡态的物理性质，很难预测从旧相到新相的形核速率、晶体生长速率、界面能和原子跃迁速率等决定非平衡态过程的物理参数。有些模拟或第一性原理计算方法可计算出不同演化路径的相变势垒，预测材料在高温高压下可能出现的相变路径和亚稳态，但是这些研究中仅个别例子被证实，且计算方法是否具有普适性还有待实验验证。此外，在静高压实验中很难测量相变势垒，这是因为在高压相变过程中新相与旧相存在界面能，无法在固定的温压条件下相变完全，相变发生在一定的压力范围内，所以很难通过测量固定压力和温度条件下的相变特征时间来计算相变势垒。另一方面，相变势垒是随压力变化的，如何从实验和计算上得到势垒随压力的变化关系也是高压科学研究的难题之一，然而这是决定相变路径、相变速率以及合成具有特定结构的材料和物性的决定性参量之一。在动态冲击实验中，人们比较关注动态加载条件下材料的宏观力学性能、微观结构演化规律以及相变动力学过程[19–20]。由于动态冲击实验的加载速度非常快，应变率很高，可使旧晶体结构在极短时间内达到极高的过压状态[21–23]，在纳秒时间内材料从一种平衡态向另一种平衡态演化，材料的微结构、晶体/电子结构和宏观力学性能发生急剧变化，而且由于该过程为绝热过程，致使非平衡演化过程的温度上升至几千甚至上万开尔文，因此，相变势垒对相变动力学过程的影响可以忽略，通常使用分子动力学方法模拟非平衡态物理过程中的结构演化。可以说，对于动态冲击过程，不仅实验结果与静高压不同，而且所用的计算和模拟方法也与静高压存在差异。总之，静高压和动态冲击的研究内容以及对高压科学问题的处理方式存在较大的差异，在时间、空间尺度及加载速率上存在一定的空白区间[14, 24–26]，有必要研究中间时间尺度的高压科学问题。这也让我们不禁发问：(1) 不同时间尺度的高压实验有不同的物理现象，那么时间尺度和加载速率介于静高压与动态冲击实验之间的高压科学小分支的研究方向以及需要解

决的科学问题是什么，能否为高压科学带来新的研究内容和新的物理现象；(2) 作为桥梁，得到的实验结果和物理规律能否填补静高压与动态冲击之间的空白，能否解释静高压与动态冲击实验结果和实验规律的差异性；(3) 其计算和模拟方法是什么；(4) 限制这一小分支发展的技术瓶颈是什么。

从加载技术角度看，可称时间尺度介于静高压与动态冲击之间的实验过程为快速加载过程，与之对应的实验技术为快速加载技术。目前，已经报道的压强在百吉帕以上的快速加载技术有油压驱动的活塞-圆筒快速增压装置[27−28]、压电陶瓷驱动的动态金刚石对顶砧（dynamic diamond anvil cell, dDAC）[29−33]压机和气膜控压的金刚石对顶砧（membrane controlled dynamic diamond anvil cell, mDAC）[34−35]压机。近十几年来，这些快速加载技术不断发展，与时间分辨表征技术和温度环境设备相结合，在高压科学研究中取得了一系列成果[18, 36−38]。然而，快速加载技术仍存在瓶颈，如已报道的最高加载速率为 160 TPa/s，相应的应变率不到 $10^2\ s^{-1}$，与动态冲击实验仍存在较大距离。另一方面，研究不同时间尺度下高压非平衡物理过程最有效的手段是快速加载技术结合快速探测装置。目前，应用于中间时间尺度的时间分辨探测技术有原位同步辐射高压 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）[39]、快速拉曼[40]、荧光[41−42]和电阻测量等，可分别探测快速加载过程中材料的结构、晶格振动、荧光和电阻等物理性质随时间的变化，为从不同角度观察材料的结构和物性演化提供了可靠的表征手段。其中，时间分辨 XRD 方法为最常用且最直观的表征手段，是研究结构相变动力学和相变路径的最基本方法，也可为解释其他表征方法所得实验数据提供有力支撑。然而，目前的 XRD 快速探测技术在连续采谱过程中的时间分辨能力大部分还停留在毫秒或几百微秒量级，有些同步辐射光源或自由电子激光的线站上可以实现微秒、纳秒甚至皮秒量级的 XRD 探测能力，但与快速加载装置相结合的研究甚少。因此，应用于快速加载领域的时间分辨 XRD 探测技术还有很长一段路要走。总的来说，快速加载和快速探测技术的发展使人们在不同时间尺度和加载速率上获得了一系列新发现，促进了快速压缩科学的快速兴起，但其技术局限性也限制了这一领域的进一步发展，因而有必要通过回顾和总结之前的快速加载和探测技术，明确未来面临的技术挑战和发展方向。

近十几年来，随着快速加载和探测技术的发展，人们在时间尺度和加载速率介于静高压与动态冲击之间的高压科学研究取得了一系列成果[29−42]，为人们从不同时间尺度研究材料相变动力学过程、新材料合成和物性随时间演化等开辟了新的途径和视角。例如：2009 年，研究人员观察到常温快速加载下液态水在微秒时间内形成高密度非晶冰，与静态加压实验中液态水转变成晶体冰（ice Ⅵ）和冲击波实验中发生均匀形核生成晶体结构（ice Ⅷ）的相变动力学过程不同，在 140～170 K 温度范围内冰的晶体低压相在静态加载过程中会发生晶体到晶体相变，但在毫秒级快速压缩过程中会先转变成高密度非晶相，之后亚稳非晶冰会晶化为晶体相[21−23, 43−44]；在研究 KCl 的相变动力学过程时发现，KCl 的 B1 相到 B2 相的相变时间的对数与加载速率的对数成线性关系[38]，有趣的是，静高压和动态冲击实验结果显示，相变时间均在此线性关系上[21−23, 43]；利用 dDAC 实现了在宽压力范围内对 Grüneisen 参数的直接测定[45]。虽然国内外研究人员通过快速加载实验已在 H_2O[16−18, 20−23, 39]、S[27]、Fe[19, 24]、Si[15, 37]、H_2[46−47]、Kr[48]、KCl[38]、SiO_2[49]、NaCl[45]和有机分子化合物[50]等材料中取得了一系列成果，然而，到目前为止，这些研究主要集中在简单化合物，大多数聚焦于结构演化和晶格压缩等方面，较少关注快速加载条件下非平衡物理过程中材料的力、光、电、磁等物理性质在微秒至秒时间尺度内的表现行为，以及结构与物性在非平衡状态下的关联性。与此同时，在这些研究中，没有形成一个系统的理论或半经验公式，无法解释或预测其他材料在不同时间尺度上的表现行为，即使在单种材料中，所得的经验公式或规律是否在其他体系中适用仍需进一步确认和系统研究。

本综述将通过回顾和总结近十几年来发展的快速加载和探测技术及其科学研究成果，从依赖于加载速率的高压非平衡相变动力学、相变路径、亚稳相的形成和力致发光等方面出发，尝试思考和提出时间尺度和加载速率介于静高压与动态冲击加载之间的高压科学研究方向，指出需要解决的科学问题和技术挑战，希望借此吸引更多的研究者加入该方向的研究工作，同时为该方向的科研人员提供启发和参考。

1　快速加载装置

目前，已经报道的压强在吉帕以上的快速加载技术有油压驱动的活塞-圆筒快速增压装置[27−28]、压电陶瓷驱动的 dDAC[31−33] 和气膜控制的 mDAC[34−35]。后两者与高压 DAC 结合，加载压力范围较宽，加载速率较高，同时可以兼容多种时间分辨表征技术，可原位快速探测材料结构、形貌和物性随时间的演化过程，是高压科学研究中应用较多的快速加载技术。

2005 年，西南交通大学的洪时明教授课题组[51] 报道了基于活塞-圆筒的快速增压装置。当打开连通阀时，主油缸压力在 20 ms 内从 1 MPa 升高到 30 MPa，油压迅速推动活塞而作用于硬质对顶压砧，使样品腔中的压力以高达 500 GPa/s 的加载速率上升到 10 GPa。该种装置的样品腔体积比 DAC 大，样品腔中的样品为毫米到厘米级，卸压回收后的样品可进行力学、光学等一系列物性测试和应用。之后，该课题组基于该装置对 S 等材料以不同的加载速率和时间尺度合成亚稳相，探讨了其相变过程，取得了一系列科研成果[27, 52−54]。但是，该快速增压装置的应用存在诸多限制，例如：最大压力范围有限，无法加载到几百甚至几十吉帕的压力；加载速率有限，目前报道的加载速率小于 1 TPa/s，与冲击波加载速率存在较大差距；受实验装置体积大和实验装置使用材料等因素的影响，尚没有合适的紫外-可见光或 X 射线透明的光学窗口，导致难以兼容各种原位光学表征系统，无法原位观察快速加载过程中材料结构和物性的变化，也不能保证卸压回收样品过程中样品腔中材料的结构和物性不发生改变。

2006 年，美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室（Lawrence Livermore National Laboratory, LLNL）的高压研究小组结合 DAC 静高压技术和压电陶瓷驱动器设计出快速加载装置[31]。他们将压电陶瓷管和 DAC 组装在一个固定空间中，对压电陶瓷管施加 0～1 kV 的电压后，压电陶瓷管会因极化而伸长，伸长过程中通过挤压方式对 DAC 实施加载。通过控制电压变化快慢和输出波形，可以控制加载速率和加载方式。为了得到高推力，压电陶瓷管一般采用数片陶瓷片堆叠方式，然而这会降低最大加载速率。加载的最大作用力由压电陶瓷管的材料、粗细和长短等因素决定，可高达几千牛到几万牛。目前，压电陶瓷管的最小反应时间在几百微秒至几毫秒，由电压控制器的最大输出电压、最快输出速率等因素决定，也与压电陶瓷管本身的响应速率有关。最近十几年来，dDAC 技术发展迅速，美国先进光子源的高压合作组织（High Pressure Collaborative Access Team, HPCAT）、德国第三代同步辐射光源 PETRA Ⅲ、中国科学院高能物理研究所、中国科学院化学研究所和北京高压科学研究中心等研究单位均发展了类似的快速加载装置[31−32, 45, 55−59]。dDAC 可分为单、双和三压电陶瓷管驱动装置，如图 1 所示。三压电陶瓷驱动装置是最早使用的 dDAC，在加载过程中需要控制好 3 根陶瓷管的同步性，由于有 3 根陶瓷管，因此，其驱动力较大，或在相同驱动力条件下对每根陶瓷管的驱动力要求较小。单压电陶瓷管驱动装置的结构相对简单，易与多种表征技术结合。双压电陶瓷管驱动装置是将 2 根压电陶瓷管对称安装于 DAC 的两边，其驱动力比单压电陶瓷管驱动装置大，在同步辐射 XRD 中可转动大角度。目前，主要使用设计结构简单的单压电陶瓷驱动的 dDAC。

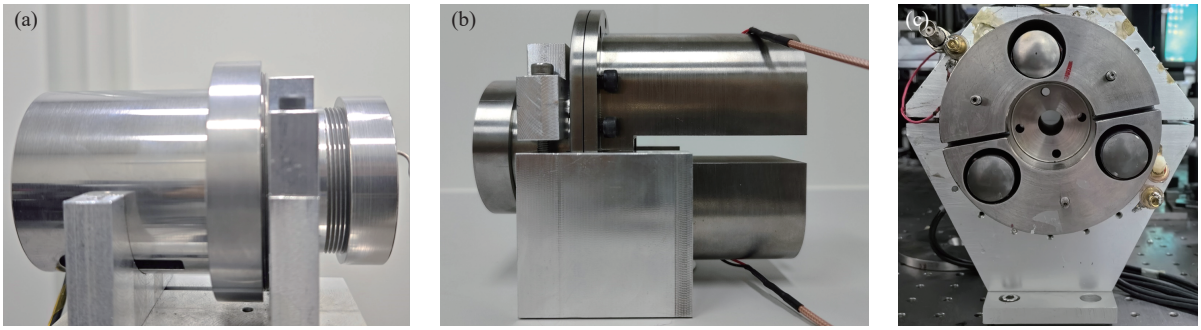


图 1　压电陶瓷驱动 dDAC：(a) 单压电陶瓷型，(b) 双压电陶瓷型，(c) 三压电陶瓷型

Fig. 1　dDAC driven by (a) single piezoelectric activator, (b) double piezoelectric activators and (c) three piezoelectric activators

dDAC 装置的优点在于加载速率快，可在 DAC 的任何起始压力下以 0～160 TPa/s 的可控加载速率对样品快速加载，是研究微秒至秒时间尺度内高压非平衡物理过程的主要装置。与此同时，压电陶瓷控制器可输出任意波形的电压，使得加载压力随时间变化的函数可根据实验需求选择，而且能够重复高频次加载。由于 DAC 中的金刚石对于紫外、可见光和 X 射线而言是透明光学窗口，容易与各种原位表征系统兼容，能原位观察快速加载过程中材料结构和光学性质随时间的变化，可在卸压回收样品过程中监测样品腔中材料的结构和物性是否发生改变。然而，dDAC 装置的缺点也很明显。在使用过程中，由于 DAC 与压电陶瓷连接，陶瓷电压达几百甚至上千伏，实验人员需要特别注意安全，并防止漏电和短路烧坏压电设备。dDAC 的加载压力范围受陶瓷驱动器的限制，虽然目前的加载速率已达 160 TPa/s，但是对于大多数材料而言，相应的应变速率可能不到 10^2 s^{-1}。同时，动态高压下材料的相转变、亚稳相的形成通常在微秒、毫秒甚至更短的时间尺度，较低的加载速率以及毫秒级时间分辨不足以研究相变动力学过程。此外，dDAC 与高、低温环境设备结合时，需要在 DAC 与压电陶瓷之间设置隔热或冷却水，防止温度过高或过低造成压电陶瓷驱动器去极化而造成损坏，致使整个系统极其复杂，实验难度很高。

mDAC 的出现是为了解决远程加载问题，其原理是通过向焊接在一起的 2 个薄钢片组成的气膜通气，使气膜膨胀进而挤压 DAC，从而实现压力加载。mDAC 的加载速率一般在零至几十吉帕/秒之间，可以通过控制通气速率和气流量来控制加载速率，是研究分钟到秒时间尺度的高压相变过程的理想装置。与 dDAC 一样，mDAC 能够兼容各种原位表征系统，可在快速加压的同时，观测材料结构和光学性质随时间的变化。与 dDAC 形成互补，mDAC 易与高、低温环境系统结合，实现高、低温下的原位加载，通常与 dDAC 结合使用。然而，mDAC 的加载速率有限，尤其在较低的压力范围（0～10 GPa）时，其加载速率不到 5 GPa/s，若想进一步提高加压速率，一般采取提高气膜的气压和通气速率、缩短气膜控制器与气膜之间的线管距离等措施实现。通常而言，气膜的外直径为 51 mm，内直径为 24 mm，有效施力面积有限，对于直径为 300 μm 的倒角或非倒角台面 DAC，难以提供足够高的推力使压强达到百吉帕以上。为了获得百吉帕以上的压强，可以通过增大气膜面积实现，如本课题组最近设计的外直径为 80 mm、内直径为 24 mm 的气膜，如图 2 所示，大大提高了气膜的有效使用面积和最高推力，提高了 mDAC 的加压速率。



(a) Gas membranes with different size　　(b) Membrane-controlled DAC

图 2　单气膜控制 DAC 装置

Fig. 2　Membrane-controlled DAC devices

近年来，快速加载技术与高、低温环境系统相结合拓展了材料的温度-压强相图范围，为研究不同时间尺度和加载速率下的动力学过程以及亚稳相合成提供了新维度。2015 年，Smith 等[34–35] 利用外电阻加温 DAC 结合压电陶瓷技术，在同步辐射光源 APS 上开展了高温高压 XRD 实验，通过对整个 DAC 进行加温，在压电陶瓷驱动器与 DAC 之间用循环水冷却，使温度达到 0～600 K，然而该温度范围仍然十分有限。2020 年，Méndez 等[33] 在 PETRA Ⅲ光源的 P02.2 高压线站上采用 dDAC 结合石墨外加

温方式开展了快速加载实验，最高温度为 1 400 K，几乎达到外电阻加热的极限。要想实现更高温度下的快速加载，需要将快速加载技术与激光加温技术相结合。然而，到目前为此，由于种种困难，还没有实现 2 000 K 以上的快速加载，这也是今后亟待解决的实验技术问题之一。另一方面，早在 2015 年，科研人员就采用液氮冷却方式，在 APS 光源的 HPCAT 线站上发展了低温 dDAC 装置[35]。2022 年，Yan 等[60] 也发展了低温快速加载设备，最低温度可达 10 K。这些高、低温快速加载装置为研究温度、压力和加载速率如何耦合在一起影响非平衡物理过程的相变、化学反应和物理性质提供了必不可少的技术条件和支撑。

2　时间分辨探测技术

在快速加载实验中，有 2 类时间分辨表征方法：一类是基于实验室的常规表征技术建立的快速探测手段，包括拉曼散射、光学成像、荧光光谱、电输运测量等[39−42]；另一类是基于大科学装置（如同步辐射光源、自由电子激光）的 X 射线诊断技术，包括 XRD、X 射线成像、X 射线吸收谱等[31−32, 55−57]。实验过程中，一般是 2 种或多种表征方法联合使用，从不同角度监测材料结构和物性在不同加载速率下的响应行为。

2007 年，Li 等[16]、Evans 等[31] 在实验室建立了原位快速拉曼光谱、荧光光谱、光学成像等表征系统，由此测量了不同加载速率和加载波形条件下的晶体尺寸、形貌和结构演化。随后，这些表征方法得到进一步发展和改进[40−41, 45]。拉曼散射反映了材料晶格或分子振动信息，一般而言，不同晶体相的拉曼振动模不同，具有本征结构特性的拉曼光谱是实验室中分辨不同高压相的有力表征手段，在研究 H_2O、H_2、甲烷水合物、S、吡啶等一系列化合物的结构相变动力学、高压亚稳相合成和化学反应中发挥着重要作用。然而，材料的拉曼信号较弱（比荧光弱数个数量级），采谱时间一般要数秒到数十秒，最短也有数十毫秒，时间分辨率有限。对于某些体系，即使是秒量级的时间分辨探测，拉曼光谱也是强有力的表征手段，如 Chen 等[40] 最近发展了时间分辨拉曼表征系统，由此探测到石膏、方解石等化合物在秒时间尺度上依赖于加载速率的结构演化和相变路径。拉曼表征方法除了具有信号弱、采集时间长的问题以外，还无法探测金属或无拉曼信号的样品。时间分辨荧光探测技术早期主要用于测量快速加载过程中用于标定压力的红宝石的荧光信号，获取压力和加载速率随时间变化等信息，可与拉曼光谱联合使用。最近，科研人员采用快速荧光表征方法测量了不同加载速率和压力条件下的荧光光谱，研究了电子能级跃迁过程中的中间亚稳态及其对时间的依赖性，如力致发光、长余辉材料的荧光衰减等[38]。目前，荧光光谱可达到微秒级时间分辨率[42]，如本课题组最近发展的由高速相机和光栅组成的快速荧光系统，帧频可达 2.6×10^4 帧/秒，若配备更高频率的高速相机，还可获得更高的时间分辨率。当前，商用高速相机的帧频为 2.0×10^5 帧/秒，除了用于荧光测量外，可与显微物镜结合，用于观察微米级高压 DAC 样品的形貌和晶体生长随时间的演化等[16−17, 59]。从 2007 年开始，光学显微成像便与 dDAC 结合，实验结果显示，该方法是观察晶体生长的有力表征手段。

高压科学的发展在很大程度上得益于同步辐射 X 射线表征技术的发展。XRD 是最基本、最常用也是最重要的结构表征方法。2015 年，美国 APS 的 HPCAT 线站报道了应用于快速加载实验的毫秒级时间分辨 X 射线衍射（time-resolved X-ray diffraction, TRXRD）表征方法，之后结合快速加载技术和高、低温环境系统，运用帧频为 500 帧/秒的 Pilatus 或 1 000 帧/秒的 Eiger 探测器，研究了 H_2O、Si、Bi、Ge 等材料的结构相变动力学、状态方程、亚稳中间态、相图等，取得了一系列研究成果[15, 36−39]。德国 PETRA Ⅲ同步辐射光源的 P02.2 高压线站也发展了应用于 dDAC 的 TRXRD，其探测器为帧频达 4 000 帧/秒的 GaAs LAMBDA 面探测器。最近，欧洲自由电子激光（European X-ray Free-Electron Laser, EXFEL）大科学平台发展了可应用于 dDAC 的 TRXRD 探测技术[13]，但是由于数据储存能力问题，每次连续采谱数有限。我国上海同步辐射光源也发展了毫秒级 TRXRD，并配备 Pilatus 探测器（帧频可达 750 帧/秒），可在快速加载实验中探测结构相变动力学和冲击超高压实验。为了获得更高的时间分辨能力，可用闪烁体将 X 射线转换为可见光，再用 10^5 帧/秒以上的高速相机收集 XRD 数据。目前，快速加载实验中 TRXRD

的时间分辨能力主要受两方面因素限制：一是面探测器的最高帧频，二是单色 X 射线的强度。第四代同步辐射光源以及各类探测技术的快速发展有望为微秒以及更高时间分辨能力的 XRD 提供足够高的光强和时间分辨探测能力。基于同步辐射光源的 X 射线成像是探测相变过程中样品形貌和晶粒尺寸的有力手段，特别适用于高压实验中大部分对可见光不透明的样品。最近在 PETRA Ⅲ发展的 TRXRD 与 X 射线成像联合技术为快速加载实验提供了新的探测能力[58]。

3　快速加载技术在高压科学研究中的应用

3.1　高压相变动力学模型分析

结构相变普遍存在于自然界中，几乎所有材料都随着压力或温度的改变而发生结构相变，在凝聚态物理、地学、材料科学、化学等各个领域，结构相变均是重要的研究对象。在高压实验中，因加载方式不同，压力随时间的变化速率不同，导致压强引起的相变时间从冲击波实验的纳秒量级跨越到快速加载实验的微秒至秒量级，甚至达到 DAC 实验的分钟量级乃至更长。在不同时间尺度的非平衡相变过程中，材料从一种平衡态向另一种平衡态转变的结构演化路径及其机制可能发生改变，从而形成不同的亚稳态。此时，处于非平衡态的材料可能展现出截然不同的物理现象，可据此挖掘其潜在的应用价值。虽然不同材料的高压相变过程往往不同，但是它们仍具有共性问题值得深入研究，如决定相变动力学过程和相变路径的内在和外在物理因素、相变动力学参量的变化规律及其关系等。

在快速加载过程中，压强（p）随时间（t）连续变化，假设瞬时加载速率为 $k(t)$，则压强与时间的关系为 $p=\int_{t_0}^{t}k(t)\mathrm{d}t$，如果加载速率为常量，则压力随时间线性变化，即

$$p=kt+p_{\mathrm{tr}} \tag{1}$$

式中：p_{tr} 为常量，可取为两相边界的平衡压力点。瞬时加载速率可以写成

$$k(t)=\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}=V\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\frac{\mathrm{d}V}{V\mathrm{d}t}=B(p)v(p) \tag{2}$$

式中：V 为晶胞体积，$B(p)$ 为体模量，$v(p)$ 为体积应变率。当以恒定加载速率 k 对材料加载时，$v(p)=k/B(p)$。以已报道的最快加载速率 160 TPa/s 为例，对体模量为 100 GPa 的材料进行快速压缩时，体积应变率为 $1.6\times10^{3}\ \mathrm{s}^{-1}$，比冲击波实验中较低的应变速率（$10^{5}\ \mathrm{s}^{-1}$）小 2 个数量级，即使换算成一维应变率亦如此。DAC 样品尺寸为数微米到百微米，在加载过程中样品长度的压缩速度（长度乘以应变速率，小于 1 m/s）远小于一般固体材料的声速，因此，快速加载过程在多数情况下可近似为非绝热过程。快速加载过程相对材料声速来说是非常缓慢的过程，那么如此慢的加载过程如何影响相变？

热力学中的相变有体积突变的一级相变，也有体积连续但其微分不连续的二级相变。相变也可以分为重构型相变和位移型相变。这里以符合经典形核和晶体生长模型的重构型相变为例进行讨论。对于形核相变，一般包含形核、晶体生长、晶体粗化及兼并过程。假设某材料的相图如图 3 所示，以研究相 A 到相 B 或相 C 的相变过程为例，当以恒定加载速率 k 对材料加载时，压强变化 $kt+p_{\mathrm{tr}}$，这里 p_{tr} 为相 A 与相 B 的相边界点，在 p_{tr} 处两相的 Gibbs 自由能相等。在实验过程中，初始相 A 一般会被过压压缩到相 B 区域。在相 B 区域，相 A 作为亚稳态是否形核转化成相 B 取决于两相的自由能差 ΔG_{AB}、温度 T 以及形核时的自由能势垒 Q_{N}。均匀形核时的势垒 Q_{N} 与两相界面能的立方（γ^{3}）成正比，与 ΔG_{AB} 的平方成反比，即 $Q_{\mathrm{N}}\propto\gamma^{3}/\Delta G_{\mathrm{AB}}^{2}$。形核速率 I_{N} 近似遵循 Arrhenius 方程[61−63]，即 $I_{\mathrm{N}}=C_{0}\exp(-Q_{\mathrm{N}}/k_{\mathrm{B}}T)$，其中 C_{0} 与原子在两相界面处的跳跃频率有关，k_{B} 为玻尔兹曼常数。在固定温度和压力条件下，相 B 是否在母相 A 中形核及其形核速率取决于驱动力 ΔG_{AB} 的大小，而两相自由能差 ΔG_{AB} 随着压力升高而增大，因此，相变发生的压力点 p_{0} 或过压（$\Delta p=p_{0}-p_{\mathrm{tr}}=kt$）取决于加载速率与初始均匀形核速率的竞争关系。当过压 Δp 较小（如在 A' 点）时，ΔG_{AB} 较小，导致形核势垒较大，从而使 A' 点的形核速率较小、相变时间较长。此时，只有较低的加载速率及足够长的加载时间才能使形核相变发生在较小的压力点；而加载速率较高时，相 A 会因没有足够长的时间形核成相 B 而越过 A' 点，并在更高的压力点（如 A'' 点）发生相

变。因此，加载速率与均匀形核速率之间的竞争关系将导致相变压力点 p_0（或过压 Δp）与加载速率存在一定的函数关系，由此可进一步讨论形核势垒随压力的变化关系。Lin 等[38] 利用 TRXRD 对 KCl 的相变动力学研究证实了相变压力点与加载速率的关系。

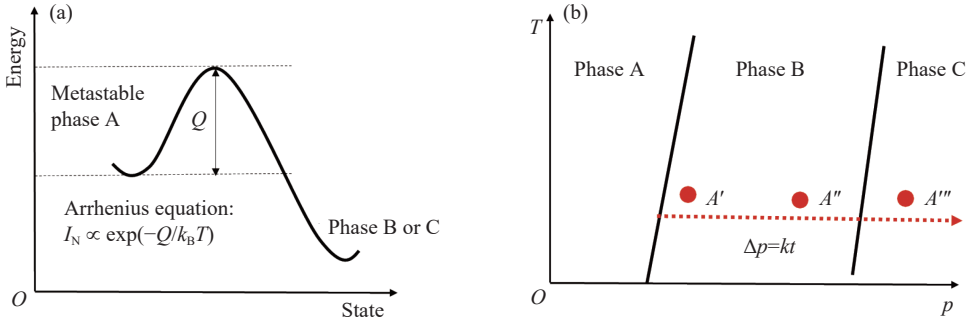


图 3　相变势垒和相变示意图[39]

Fig. 3　Energy barrier of the transformation kinetics and phase diagram[39]

当加载速率足够高，以至在相 B 区间中相 A 来不及因热涨落而发生形核相变，相 A 将会被带到相 C 区间，如 A''' 点，此时可能发生 3 种情况：一是相 A 直接转化成相 C；二是相 A 转化成相 B，然后转化成相 C；三是相 A 转化成另一个中间相，之后转化成相 C。需要注意的是，在相 C 区域，相 A 和相 B 都是亚稳态，相 A 与相 B 的结构和体积差异非常大，导致相 A 与相 C 之间的界面能非常大，相 A 不易形核成相 C。实验中往往发现相 A 会转化成非晶或液态的亚稳相，如 Si 和 H_2O[18, 36–37]。经推测，晶体与非晶或者晶体与液体之间的界面能比晶体与晶体之间的界面能小，导致相变过程中相 A 先转化为非晶态或液态，之后再转化为相 C。在超过压状态下，即 A''' 点，关于相 A 如何转化为相 C 这个问题，目前在实验和理论上很难回答，当前的实验显示，相 A 一般先转化成一个中间态，之后转化为稳态结构，该过程符合“Ostwald’s step rule”。需要注意的是，如果在相 B 区间相 A 与相 B 之间的结构差异也非常大，不能排除相 A 会先转变为界面能较小的中间态，之后再转变为相 B。总之，相变过程不仅与驱动力相关，也与母相与子相之间的界面能有关，而这些都与所处的压力条件相关。当以恒定加载速率快速加载时，在某压力点或压力区间是否发生结构相变，取决于热涨落驱动的形核相变速率与加载速率的竞争关系。

当相 B 在母相中形核并超过临界尺寸时，将以消耗相 A 为代价发生晶体生长。晶体生长的快慢与势垒、温度、驱动力相关。由于相 A 到相 B 的相变是一级相变，相 A 与相 B 的结构差异较大，两相边界处不仅存在旧化学键的断裂和新化学键的形成，还存在一定分布的应力、各种缺陷（如位错）等，致使系统的 Gibbs 自由能发生改变并产生相关势垒，此时晶体生长势垒相比形核时更复杂，可能随着晶粒尺寸的变化而改变，这也是高压相变时两相会在一定压力范围内共存的原因。当以一定的加载速率改变压力时，Gibbs 自由能差会进一步变大，从而为晶体生长提供驱动力。需要注意的是，两相界面处原子的重组速度、应力和缺陷的弛豫或修复快慢不仅与驱动力有关，也与温度相关，温度为弛豫过程提供热动能，尤其是扩散型控制的晶体生长，最终导致晶体生长过程中晶粒生长速度、形貌等描述晶体状态的宏观量也依赖加载速率、温度和势垒的竞争关系。当相 A 消耗完，相 B 的晶粒生长到一定阶段时，会与同相的晶粒相遇，此时将发生晶粒停止生长或两晶粒合并现象。晶粒的平均尺寸与加载速率息息相关，这是因为在形核期，加载速率越高，相变压力越高，相 B 的形核速率越高，在相 A 中会有越多的核形成，最终导致相 B 的晶粒越多。

在相变过程中，形核和晶体生长往往同时发生，实验过程中很难将两者区分开来。在固定压力和温度条件下，可通过 Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov（JMAK）方程[64–67] 描述相变过程，此时的相变势垒 Q 是形核和晶体生长过程的势垒平均值，相变速率与相变本征时间的倒数成正比，遵循 Arrhenius 方程。当以一定的加载速率加载时，一般压力诱导的结构相变会发生在一定压力范围内，在该压力范围

内每个压力点的自由能差和势垒都对相变时间和相变速率有贡献。这时很难描述相变的动力学过程，因为现有的 JMAK 方程不适用。Lin 等[38] 在研究 KCl 的 B1 相到 B2 相的结构相变动力学过程中定义了一个描述整个相变过程的有效相变势垒，即对每个压力点的相变势垒取加权平均值，该有效相变势垒与相变时间、相变压力、加载速率成一定的函数关系，然而，该函数关系是否适用于其他材料体系还需要进一步实验验证。另一方面，有效相变势垒随相变压力的变化无疑反映了每个压力点的相变势垒随压力的变化趋势。倘若在不同的温度和加载速率条件下，通过实验获得相变发生的速率、相变持续时间、相变压力范围与加载速率及温度的函数关系，那么或许可推算得到相变势垒随压力变化的函数关系。

3.2　相变动力学研究

自 2000 年以来，快速加载技术经过不断设计和发展，已经取得了重要突破，为高压科学研究提供了新的实验方法和研究思路，极大地拓展了高压科学研究范围，并成功用于研究各种高压非平衡相变过程和物性。快速加载与时间分辨探测技术的结合为原位实时研究微秒到秒时间尺度的相变动力学过程提供了必要的加载方式和诊断手段，可用于原位观测依赖于加载速率的固-固相变、晶化、熔化及化学反应等相变过程，探究相变压力点、相变时间、相变产物的晶体结构、形貌、晶粒尺寸分布与加载速率、温度、压强等实验条件的关系。

相变动力学过程一般分为形核、生长和兼并 3 个阶段。在固-固相变中，一般很难区分这 3 个过程，实验探测结果往往是这 3 个过程的综合结果。起初，主要通过光学成像和拉曼表征方法实时观察结构相变，尤其在研究晶体生长过程中，光学成像是最直接的方法。Lee 等[16–17] 利用高速相机结合 dDAC 技术，在毫秒时间尺度内捕获了冰Ⅵ相晶体的成核以及生长过程。通过控制压力，冰Ⅵ相单晶由模糊晶面生长成轮廓分明的八面体晶面。然而，随着压缩速率的升高，表面的不稳定性使得晶体表面经历从模糊到有轮廓、从凸面到凹面的急剧变化，并且生长速率突然增加 1 个数量级。根据压缩速率的不同，晶体生长速率的不连续跳跃或“冲击式晶体生长”会产生二维不规则形貌。这种生长机制对压缩速率的依赖关系表明，需要一种新的理论模型来理解晶体生长动力学。然而，他们的研究没有改变温度条件，否则可以估算动力学参数，如晶体生长势垒。

快速光学成像和快速加载技术对于研究透明材料的相变过程无疑是非常有用的诊断方法。例如，本课题组据此研究了 3 种加载速率下水的晶化过程，如图 4 所示。可以明显地看到，不同加载速率下水在相变过程中的微结构和形貌存在很大差异，Chen 等[40] 利用拉曼表征方法证实了相变产物和路径的不同。最近，Cheng 等[55] 基于同步辐射光源 PETRA Ⅲ，利用 X 射线成像方法研究了不透明金属的熔化和晶化过程，进一步扩大了用成像方法研究晶体生长和熔化的材料体系。

2016 年，Lin 等[38] 利用快速加载技术和 TDXRD 技术研究了 KCl 在不同加载速率下 B1 相到 B2 相的固-固相变动力学过程，得到了 B2 相的体积分数随时间（或压力）变化的实验数据，基于经典形核和生长理论[63, 65–67]，提出了描述快速加载下 B1 相到 B2 相的相变动力学模型。该模型很好地拟合了新相随时间变化的体积分数，得到了 B1-B2 相变的有效激活能以及激活体积与相变时间的关系，合理解释了实验中观测到的相变压力及相变时间与加载速率的关系。该工作只在常温条件下进行，如果在不同温度条件下研究相变时间、相变压力与加载速率的关系，可进一步拟合有效相变势垒与压力的关系，从而为深入理解相变动力学过程中的内在动力学参数提供实验依据。同时，该工作提出的新模型是否能拓展至其他材料的一级相变需要进一步研究。

3.3　相变路径和亚稳相合成

亚稳材料的合成是快速加载实验研究的重要课题之一。理解相变机制和亚稳态形成条件对于材料科学、凝聚态物理以及化学反应研究都非常重要。类似升温/降温速率可以改变材料的相变路径，加/卸压速率也可以影响相变路径和亚稳态的形成。这是因为相变过程不仅取决于驱动力——两相的自由能差，也与相变势垒、温度、加载速率及其他热力学因素相关，亚稳态能否形成以及在多长时间内

稳定存在是这些因素共同作用的结果。目前，结构预测理论和第一性原理计算都基本针对能量处于极低值或最小值的稳定或亚稳定结构，无法预测亚稳态的形成路径及形成条件。与时间分辨探测技术相结合的快速加载方法是研究不同温度、压力和加载速率条件下材料结构演化和相变路径的有效且直接的方法，已在 H_2O、Si、S、SiO_2 以及有机物等取得一系列成果[15–24, 27, 36–38, 46–49]，这里仅选取冰和 Si 的相变 2 个例子。

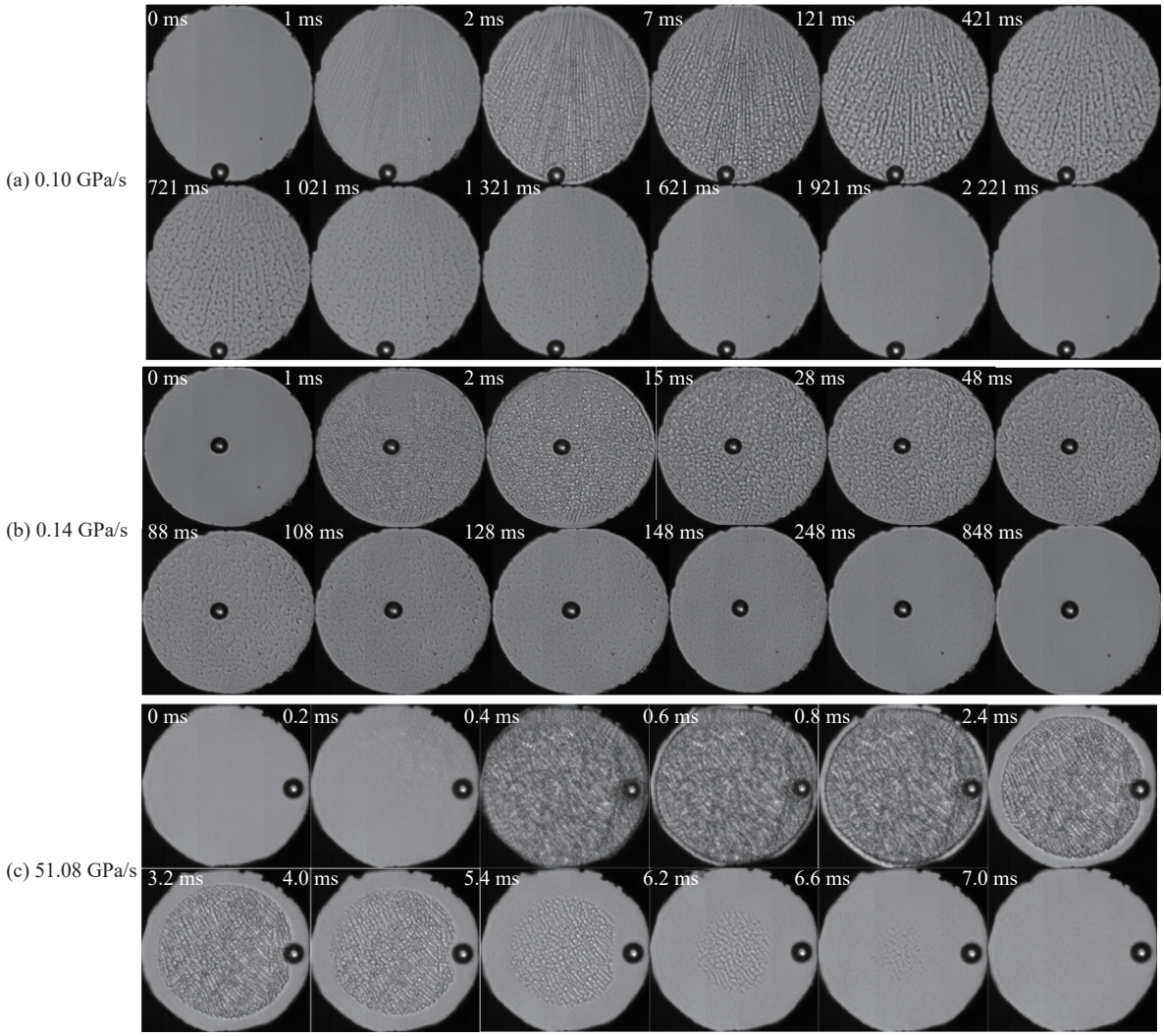


图 4　不同压缩率下水结构演化的高速光学显微镜图像

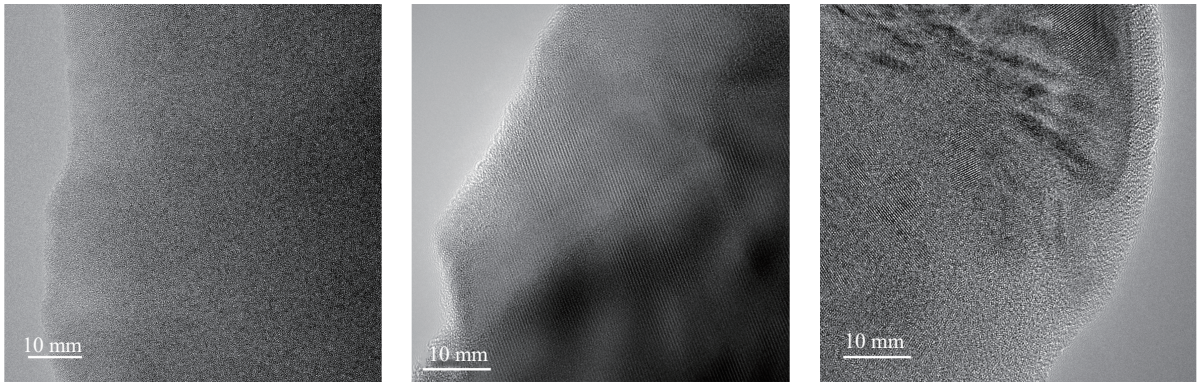
Fig. 4　High-speed optical microscope images of water's microstructural evolution at different compression rates

水是最常见也是研究最多的液体，然而，到目前为止，仍然有许多问题尚未解决，以至于水是最难以理解的液体。在不同温度和压力条件下，水有超过 70 种已知的异常性质[68–76]，如固态水的密度比液态水的密度小，这也是冰漂浮在水上的原因。为了解释水的异常行为，理论研究者提出了多种模型[77–80]，其中“两种液态模型”(two-liquid model)在理论模拟中受到广泛支持。该模型提出，在过冷区域的某个临界点以下存在高密度水和低密度水，该临界点称为水的第二临界点。然而，理论计算预测的低密度水和高密度水一直没有得到实验证实，这是因为高密度水和低密度水存在于水的“无人区”(150 K<T<232 K)[69]。在此区域中，无序相(包括液态水和玻璃态非晶冰)很快晶化，因此，很难被实验观测到。本课题组利用快速加载技术在此区间观察到了非晶态冰的存在[36]。160 K 下，当缓慢加压时，通常会看到冰 Ⅰ 相直接转化成冰 Ⅱ 相(ice Ⅱ)，在更高压力下会转化为晶体相冰 Ⅵ 相和冰 Ⅷ 相。然而，在快速加压过程中，冰 Ⅰ 相先转化成高密度非晶(high-density amorphous, HDA)冰；进一步压缩后会相

变成晶体相冰Ⅷ相；在快速卸载过程中，高密度非晶冰的晶化行为受到抑制，直接转化为低密度非晶（low-density amorphous, LDA）冰。同样，在 160 K 的温度下，如果初始相是晶体冰Ⅷ相，在正常缓慢卸压过程中，其相变路径为冰Ⅷ→冰Ⅵ→冰Ⅱ→冰Ⅰ；而在快速卸压过程中，其相变路径为冰Ⅷ→HDA→LDA→冰Ⅰ。以上实验结果表明，加/卸压速率和温度是控制亚稳非晶态的必要条件，快速加/卸载技术在合成高、低密度非晶冰中起着至关重要的作用，而时间分辨快速探测技术是观察这些中间相的眼睛。

单质硅作为现代半导体工业的基石，是芯片的核心材料。另外，硅的多种亚稳态也是潜在的重要微电子材料，其每种形态都具有独特的电学、光学等性质，在不同领域都将具有重要的应用前景。亚稳态硅可以通过硅的高压金属相——具有 β-Sn 结构的 Si-Ⅱ在卸压过程中相变而获得，其转变机理和相变路径受温度、压强、加载速率、剪切应力、样品尺寸等多种因素影响[15, 81–83]。然而，目前仍不清楚这些热力学因素是如何耦合在一起影响亚稳态硅的合成。本课题组利用 TRXRD 技术揭示了 Si-Ⅱ的 2 种不同的相变动力学过程和转变机理[37]：一种是在缓慢卸压过程中由热激发引起的晶体到晶体的相变，另一种是在快速卸载过程中由晶格机械坍塌引起的高压金属硅的非晶化。在缓慢卸载过程中，Si-Ⅱ会直接转化为具有体心立方结构或菱形结构（bc8 或 r8）的亚稳态晶体硅，相变压力和体积应变随着卸载速率的增大而增大。在一定温度下，当卸载速率达到某临界值时，相变压力会达到一个固定值，不再随卸载速率的增大而变化。此时，Si-Ⅱ的晶胞体积膨胀至临界值，其四方结构发生机械坍塌而非晶化。实验数据证实，临界卸载速率随温度和相变势垒呈 Arrhenius 关系，当卸载速率小于临界值时，Si-Ⅱ向亚稳态硅的转变由热激发引起，其体积应变与相变压力几乎呈线性关系，直至达到应变的临界值而非晶化。研究结果表明，卸压速率、温度、相变势垒等因素互相作用，影响高压金属硅在高压非平衡态结构演化过程中的相变路径、转化机理和时间尺度，理解这些因素的耦合关系有助于合成特定的亚稳态非晶硅。

与此同时，相变产物的微结构和形貌也表现出对加载速率的依赖性。如图 5 所示，本课题组利用高分辨透射电子显微镜（high resolution transmission electron microscope, HRTEM）观测了具有 β-Sn 结构的金属相 Ge 以不同卸压速率快速卸压时得到的亚稳相非晶 Ge、st12 Ge 和 bc8/r8 Ge，其微观结构表现出一定的差异性。



(a) a-Ge, 4 TPa/s　　(b) st12 Ge, 1 MPa/s　　(c) bc8/r8 Ge, 40 GPa/s

图 5　不同卸压速率下由 β-Sn 相 Ge 得到的亚稳相的 HRTEM 图像

Fig. 5　HRTEM images of the metastable product phases transformed from β-Sn Ge at different decompression rates

以上研究表明，亚稳态的形成及其产物的微结构和形貌对加载速率具有一定的依赖性，那么什么样的材料会在不同时间尺度的加/卸载过程中形成不同的亚稳态？对于此问题，快速加载领域的研究甚少，还没有形成系统研究，并且上面的动力学分析能否普遍适用，或者总结出系统性规律还需要更多的深入研究。不过，可以猜想与 Si 和 H_2O 类似的材料应该具有依赖于加载速率的相变动力学规律，在这些体系中相变的时间尺度与加载时间相近。

3.4　依赖于压力和加载速率的机械发光行为

在快速加载实验中，不仅结构相变动力学可能依赖于加载速率和压力，当材料的晶体结构和电子能级存在亚稳态而可能经历中间态和弛豫过程时，材料的力、光、电、磁等各种物性也有可能存在弛豫现象，从而在不同时间尺度和加载速率上表现出不同的响应行为。到目前为止，大部分快速加载实验都集中在探测结构相变动力学过程和亚稳结构上，很少关注不同时间尺度下物理性质的变化，如力致发光（mechanoluminescence, ML）、压电现象等。这里以力致发光现象为例，探究加载速率对发光行为的影响[41–42]。

力致发光是指固体材料因机械刺激而诱导的发光行为。依据机械刺激方式，力致发光大体可以分为 2 类：一是形变发光，二是摩擦发光[84–87]。形变发光是指应力作用于材料时材料发生弹性形变、塑性形变或断裂而产生的发光现象。因此，根据形变的本质特点，形变力致发光可以分为弹性力致发光、塑性力致发光、断裂力致发光[88–89]。摩擦发光可以分为电诱导摩擦发光、化学诱导摩擦发光、热诱导摩擦发光[90]。电诱导摩擦发光是由于 2 种不同材料摩擦时在界面处产生摩擦电场而引起，化学诱导摩擦发光是由于 2 种不同材料摩擦时产生化学反应，热诱导摩擦发光是由于 2 种不同材料摩擦生热[91]。目前，普遍关注的是具有可重复性、高效率和自恢复性的弹性力致发光材料，已实现较广泛的商业应用。弹性力致发光材料的发光机制仍存在较大争议，研究人员提出这是陷阱诱导或压电诱导而产生发光行为[92]。陷阱诱导的力致发光材料经历如下过程：首先，陷阱能级捕获载流电子；然后，机械刺激诱导载流电子脱陷并跃迁到材料的导带；接着，载流子通过隧穿效应或弛豫转移到发光离子的激发态；最后，电子跃迁到基态并产生光子发射[93]。陷阱诱导力致发光模型的代表材料是 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ [92–94]。然而，陷阱诱导力致发光材料需要紫外光或 X 射线光源预辐照，预先激发发光离子的基态电子并被陷阱捕获，多次机械刺激消耗完陷阱中的电子后，力致发光特性将消失，这不能有效解释可自恢复的弹性力致发光现象。Chandra 等[95–97] 通过比较 40 种不同材料的晶体结构与力致发光性能的关系，提出了压电诱导发光。他们发现，已报道的众多力致发光材料均属于非中心对称压电晶体，即使是非压电材料，也因其内部缺陷或掺杂离子形成的局域压电效应而产生力致发光，因此，提出了压电诱导发光的可能性。压电诱导发光的大致过程如下：在机械刺激下具有非对称性中心的材料内部会产生压电场而激发发光离子的基态电子，电子可能通过压电效应、陷阱俘获、隧穿效应等一系列中间过程最终跃迁到发光离子的激发态，电子跃迁回基态时发射光子，机械能转换成光能。然而，压电激发的具体过程和物理机制尚不清楚。可以确定的是，压电激发过程与机械刺激相关，力致发光的时间尺度、发光强度与力致压缩的速率和压强大小息息相关。目前，对力致发光新材料、性能及机理研究[98–103] 大多集中在兆帕范围以内，在该压力范围探究各种离子掺杂、掺杂浓度及母体材料对发光波长和发光强度的影响时，很少考虑压力对晶体结构及电子结构的影响。

在吉帕压力范围内的 DAC 实验中，压力对原子间距离、电子能级、发光波长等有很大的调控作用[104–105]，同时也可能存在压力诱导的结构相变，从而导致力致发光增强或减弱，因此，有必要在 DAC 中研究力致发光现象。快速加载技术和时间分辨探测手段为研究这一发光性质提供了必不可少的技术支撑。最近，Zhang 等[41] 和 Wang 等[42] 利用 dDAC 和时间分辨荧光探测技术研究了掺杂 Mn 的 ZnS 的力致发光现象，探索了加载速率、压力和结构相变对发光效率和发射颜色的影响。如图 6 所示，力致发光的发光强度和颜色不仅与压力大小有关，而且强烈依赖于加载速率。在给定的压缩速率下，力致发光效率随着压力的升高而近似线性增大，并在某压力下达到最佳发光效率，随后随着压力的降低而减小；在给定压力下，发光效率随着压缩速率的增加而增大。本课题组之前的研究[42] 表明，力致发光效率随着压缩速率的增加先增大后减小，在某加载速率下达到最佳发光效率。最优力致发光性能反映出材料本身对压力和加载速率的响应极限，其背后更深层的物理机制需要进一步探究。总之，到目前为止，在吉帕压力范围内对力致发光现象的研究很少，Zhang 等[41] 和 Wang 等[42] 的工作为探索快速加载领域打开了一扇大门。

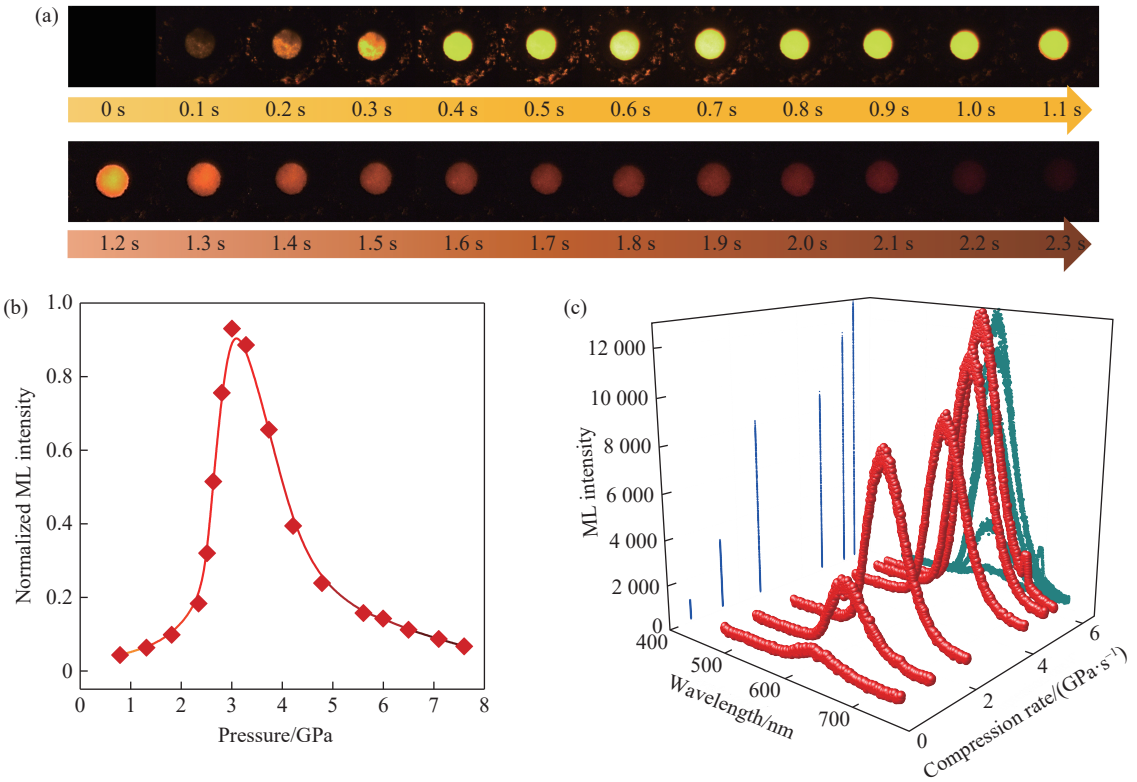


图 6　基于 dDAC 的动态压缩下掺杂 Mn 的 ZnS 的力致发光: (a) 随时间变化的光学成像, (b) 压力依赖的力致发光, (c) 加载速率依赖的力致发光

Fig. 6　Mechanoluminescence of Mn-doped ZnS based on dDAC compression: (a) imaging with time, and (b) pressure- and (c) compression rate-dependent mechanoluminescence

4　总结与展望

总而言之, 加载速率和时间尺度介于静高压与动态冲击波的高压非平衡态相变动力学和物性是高压科学的新兴研究领域, 为高压科学提供了一个全新的研究视角和技术方法。虽然应用快速加/卸载技术已经取得了一些实验成果, 但是相关研究仍处于初步阶段, 相信有更多的“无人区”等待研究者去探索, 与此同时, 在相应的研究方法和技术上也亟待进一步的突破。

虽然研究人员对于快速加载领域的发展及应用潜力抱以厚望, 但是相较于静高压和动态冲击波领域, 相关的研究体系仍较少, 相变动力学过程的物理机理十分复杂。由于实验的局限性, 目前还没有统一的原理将冲击加载到静态压缩的相变动力学演变联系起来, 在理解微秒时间尺度的相变动力学过程还存在很多问题, 如时间相关的相变途径、重构相变性、结构弛豫、位移型相变、亚稳态形成、晶体形态和瞬态物理/电子特性和非平衡态物理等。

快速加载和探测技术仍存在瓶颈, 例如: mDAC 的加载速率有限, 不能做到快速加/卸压; dDAC 的压电陶瓷片很难在高、低温条件下循环应用, 在与高、低温环境结合时需解决 DAC 与压电陶瓷之间的隔热问题。除此之外, 目前与快速加载联合的探测技术的时间分辨能力仍停留在数毫秒或数百微秒, 要达到接近冲击波相当的微秒/亚微秒甚至更快的分辨能力还需要很长的路。尽管动态压缩装置和时间分辨表征方法的发展得到不断更新和进步, 然而, 对于更高加载速率及微秒相变动力学过程, 以及结合高、低温实验条件的相关研究, 仍然受到诸多限制。因此, 开发出更高加载速率、更快探测能力以及与高、低温装置相结合的快速加载和探测装置是今后亟待发展和攻克的技术难题。

感谢 High Pressure Collaborative Access Team 的沈国寅教授，加拿大萨斯喀彻温大学的 John S. Tse 教授，北京高压科学研究中心的毛河光院士、杨文革教授和苏磊研究员，中国科学院高能物理研究所的刘景研究员、李晓东研究员、李延春副研究员和杨栋亮副研究员，上海光源的蒋升研究员，中国工程物理研究院流体物理研究所的李俊研究员、李守瑞副研究员和陈小辉副研究员，以及所有在快速压缩领域的合作者的帮助和指导。

参考文献：

[1] MAO H K, BELL P M. High-pressure physics: the 1-megabar mark on the ruby R_1 static pressure scale [J]. Science, 1976, 191(4229): 851–852.

[2] MAO H K. High-pressure physics: sustained static generation of 1.36 to 1.72 megabars [J]. Science, 1978, 200(4346): 1145–1147.

[3] DUBROVINSKY L, DUBROVINSKAIA N, BYKOVA E, et al. The most incompressible metal osmium at static pressures above 750 gigapascals [J]. Nature, 2015, 525(7568): 226–229.

[4] DUBROVINSKY L, DUBROVINSKAIA N, PRAKAPENKA V B, et al. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar [J]. Nature Communications, 2012, 3: 1163.

[5] MAO H K, CHEN X J, DING Y, et al. Solids, liquids, and gases under high pressure [J]. Reviews of Modern Physics, 2018, 90(1): 015007.

[6] WEHRENBERG C E, MCGONEGLE D, BOLME C, et al. *In situ* X-ray diffraction measurement of shock-wave-driven twinning and lattice dynamics [J]. Nature, 2017, 550(7677): 496–499.

[7] TURNEAURE S J, SINCLAIR N, GUPTA Y M. Real-time examination of atomistic mechanisms during shock-induced structural transformation in silicon [J]. Physical Review Letters, 2016, 117(4): 045502.

[8] PANDOLFI S, BROWN S B, STUBLEY P G, et al. Atomistic deformation mechanism of silicon under laser-driven shock compression [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 5535.

[9] MCMAHON M I. Synchrotron and FEL studies of matter at high pressures [M]//JAESCHKE E J, KHAN S, SCHNEIDER J R, et al. Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers: Accelerator Physics, Instrumentation and Science Applications. 2nd ed. Cham: Springer, 2020: 1857−1896.

[10] HEMLEY R J, MAO H K, STRUZHKIN V V. Synchrotron radiation and high pressure: new light on materials under extreme conditions [J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2005, 12(2): 135–154.

[11] HIRAO N, KAWAGUCHI S I, HIROSE K, et al. New developments in high-pressure X-ray diffraction beamline for diamond anvil cell at SPring-8 [J]. Matter and Radiation at Extremes, 2020, 5(1): 018403.

[12] LIERMANN H P, KONÔPKOVÁ Z, MORGENROTH W, et al. The extreme conditions beamline P02.2 and the extreme conditions science infrastructure at PETRA Ⅲ [J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2015, 22(4): 908–924.

[13] LIERMANN H P, KONÔPKOVÁ Z, APPEL K, et al. Novel experimental setup for megahertz X-ray diffraction in a diamond anvil cell at the High Energy Density (HED) instrument of the European X-ray Free-Electron Laser (EuXFEL) [J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2021, 28(3): 688–706.

[14] CHANDRA SHEKAR N V, RAJAN K G. Kinetics of pressure induced structural phase transitions: a review [J]. Bulletin of Materials Science, 2001, 24(1): 1–21.

[15] HABERL B, GUTHRIE M, SINOGEIKIN S V, et al. Thermal evolution of the metastable r8 and bc8 polymorphs of silicon [J]. High Pressure Research, 2015, 35(2): 99–116.

[16] LEE G W, EVANS W J, YOO C S. Dynamic pressure-induced dendritic and shock crystal growth of ice Ⅵ [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, 104(22): 9178–9181.

[17] KIM Y J, LEE Y H, LEE S, et al. Shock growth of ice crystal near equilibrium melting pressure under dynamic compression [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, 116(18): 8679–8684.

[18] LIN C L, LIU X Q, YONG X, et al. Temperature-dependent kinetic pathways featuring distinctive thermal-activation mechanisms in structural evolution of ice Ⅶ [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of

America, 2020, 117(27): 15437–15442.

[19] BASTEA M, BASTEA S, BECKER R. High pressure phase transformation in iron under fast compression [J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(24): 241911.

[20] BASTEA M, BASTEA S, REAUGH J E, et al. Freezing kinetics in overcompressed water [J]. Physical Review B, 2007, 75(17): 172104.

[21] DOLAN D H, GUPTA Y M. Nanosecond freezing of water under multiple shock wave compression: optical transmission and imaging measurements [J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 121(18): 9050–9057.

[22] DOLAN D H, JOHNSON J N, GUPTA Y M. Nanosecond freezing of water under multiple shock wave compression: continuum modeling and wave profile measurements [J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 123(6): 064702.

[23] DOLAN D H, KNUDSON M D, HALL C A, et al. A metastable limit for compressed liquid water [J]. Nature Physics, 2007, 3(5): 339–342.

[24] BOETTGER J C, WALLACE D C. Metastability and dynamics of the shock-induced phase transition in iron [J]. Physical Review B, 1997, 55(5): 2840–2849.

[25] KNUDSON M D, GUPTA Y M. Transformation kinetics for the shock wave induced phase transition in cadmium sulfide crystals [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(12): 9561–9571.

[26] KNUDSON M D, DESJARLAIS M P, BECKER A, et al. Direct observation of an abrupt insulator-to-metal transition in dense liquid deuterium [J]. Science, 2015, 348(6242): 1455–1460.

[27] YU P, WANG W H, WANG R J, et al. Understanding exceptional thermodynamic and kinetic stability of amorphous sulfur obtained by rapid compression [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(1): 011910.

[28] HU Y, SU L, LIU X R, et al. Preparation of high-density nanocrystalline bulk selenium by rapid compressing of melt [J]. Chinese Physics Letters, 2010, 27(3): 038101.

[29] BIWER C M, QUAN A, HUSTON L Q, et al. Cinema: snap: real-time tools for analysis of dynamic diamond anvil cell experiment data [J]. Review of Scientific Instruments, 2021, 92(10): 103901.

[30] DOU X M, DING K, SUN B Q. Development and application of piezoelectric driving diamond anvil cell device [J]. Review of Scientific Instruments, 2017, 88(12): 123105.

[31] EVANS W J, YOO C S, LEE G W, et al. Dynamic diamond anvil cell (dDAC): a novel device for studying the dynamic-pressure properties of materials [J]. Review of Scientific Instruments, 2007, 78(7): 073904.

[32] JENEI Z, LIERMANN H P, HUSBAND R, et al. New dynamic diamond anvil cells for tera-pascal per second fast compression X-ray diffraction experiments [J]. Review of Scientific Instruments, 2019, 90(6): 065114.

[33] MÉNDEZ A S J, MARQUARDT H, HUSBAND R J, et al. A resistively-heated dynamic diamond anvil cell (RHdDAC) for fast compression X-ray diffraction experiments at high temperatures [J]. Review of Scientific Instruments, 2020, 91(7): 073906.

[34] SMITH J S, SINOGEIKIN S V, LIN C L, et al. Developments in time-resolved high pressure X-ray diffraction using rapid compression and decompression [J]. Review of Scientific Instruments, 2015, 86(7): 072208.

[35] SINOGEIKIN S V, SMITH J S, ROD E, et al. Online remote control systems for static and dynamic compression and decompression using diamond anvil cells [J]. Review of Scientific Instruments, 2015, 86(7): 072209.

[36] LIN C L, SMITH J S, LIU X Q, et al. Venture into water's no man's land: structural transformations of solid H_2O under rapid compression and decompression [J]. Physical Review Letters, 2018, 121(22): 225703.

[37] LIN C L, LIU X Q, YANG D L, et al. Temperature- and rate-dependent pathways in formation of metastable silicon phases under rapid decompression [J]. Physical Review Letters, 2020, 125(15): 155702.

[38] LIN C L, SMITH J S, SINOGEIKIN S V, et al. Kinetics of the B1-B2 phase transition in KCl under rapid compression [J]. Journal of Applied Physics, 2016, 119(4): 045902.

[39] LIN C L, TSE J S. High-pressure nonequilibrium dynamics on second-to-microsecond time scales: application of time-resolved X-ray diffraction and dynamic compression in ice [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(33): 8024–8038.

[40] CHEN X H, ZHANG Y, YE S J, et al. Time-resolved Raman spectroscopy for monitoring the structural evolution of materials

during rapid compression [J]. Review of Scientific Instruments, 2023, 94(12): 123901.

[41] ZHANG L, SHI K Y, WANG Y L, et al. Unraveling the anomalous mechanoluminescence intensity change and pressure-induced red-shift for manganese-doped zinc sulfide [J]. Nano Energy, 2021, 85: 106005.

[42] WANG H, CHEN X H, LI J L, et al. Pressure- and rate-dependent mechanoluminescence with maximized efficiency and tunable wavelength in ZnS: Mn^{2+}, Eu^{3+} [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(23): 28204–28214.

[43] DOLAN D H, GUPTA Y M. Time-dependent freezing of water under dynamic compression [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 374(5/6): 608–612.

[44] CHEN J Y, YOO C S. High density amorphous ice at room temperature [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(19): 7685–7688.

[45] KONG J, SHI K Y, DONG X B, et al. Expanding the pressure frontier in Grüneisen parameter measurement: study of sodium chloride [J]. Physical Review Letters, 2023, 131(26): 266101.

[46] TOMASINO D A, YOO C S. Solidification and crystal growth of highly compressed hydrogen and deuterium: time-resolved study under ramp compression in dynamic-diamond anvil cell [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(6): 061905.

[47] TOMASINO D A, YOO C S. Probing dynamic crystal growth of compressed hydrogen using dynamic-DAC, time-resolved spectroscopy and highspeed micro-photography [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2014, 500(3): 032019.

[48] CHEN J Y, YOO C S, EVANS W J, et al. Solidification and fcc to metastable hcp phase transition in krypton under variable compression rates [J]. Physical Review B, 2014, 90(14): 144104.

[49] OTZEN C, LIERMANN H P, LANGENHORST F. Evidence for a rosiaite-structured high-pressure silica phase and its relation to lamellar amorphization in quartz [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 606.

[50] CHEN J Y, YOO C S. Formation and phase transitions of methane hydrates under dynamic loadings: compression rate dependent kinetics [J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 136(11): 114513.

[51] HONG S M, CHEN L Y, LIU X R, et al. High pressure jump apparatus for measuring Grüneisen parameter of NaCl and studying metastable amorphous phase of poly (ethylene terephthalate) [J]. Review of Scientific Instruments, 2005, 76(5): 053905.

[52] JIA R, SHAO C G, SU L, et al. Rapid compression induced solidification of bulk amorphous sulfur [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40(12): 3763–3766.

[53] ZHANG D D, LIU X R, HE Z, et al. Pressure and time dependences of the supercooled liquid-to-liquid transition in sulfur [J]. Chinese Physics Letters, 2016, 33(2): 026301.

[54] LIU X R, ZHANG L J, YUAN C S, et al. A study of the pressure-induced solidification of polymers [J]. Polymers, 2018, 10(8): 847.

[55] CHENG H, ZHANG J R, LI Y C, et al. A convenient dynamic loading device for studying kinetics of phase transitions and metastable phases using symmetric diamond anvil cells [J]. High Pressure Research, 2018, 38(1): 32–40.

[56] HUSBAND R J, HAGEMANN J, O'BANNON E F, et al. Simultaneous imaging and diffraction in the dynamic diamond anvil cell [J]. Review of Scientific Instruments, 2022, 93(5): 053903.

[57] 王碧涵, 李冰, 刘旭强, 等. 毫秒时间分辨同步辐射 X 射线衍射和高压快速加载装置及应用 [J]. 物理学报, 2022, 71(10): 100702.

WANG B H, LI B, LIU X Q, et al. Millisecond time-resolved synchrotron radiation X-ray diffraction and high-pressure rapid compression device and its application [J]. Acta Physica Sinica, 2022, 71(10): 100702.

[58] SU L, SHI K Y, ZHANG L, et al. Static and dynamic diamond anvil cell (s-dDAC): a bidirectional remote controlled device for static and dynamic compression/decompression [J]. Matter and Radiation at Extremes, 2022, 7(1): 018401.

[59] ZHANG L, SHI K Y, WANG Y L, et al. Compression rate-dependent crystallization of pyridine [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(12): 6983–6989.

[60] YAN J W, LIU X D, GORELLI F A, et al. Compression rate of dynamic diamond anvil cells from room temperature to 10 K [J]. Review of Scientific Instruments, 2022, 93(6): 063901.

[61] SINGH A K. The kinetics of some pressure-induced transformations [J]. Materials Science Forum, 1985, 3: 291–306.

[62] GLASSTONE S, LAIDLER K J, EYRING H. The theory of rate processes: the kinetics of chemical reactions, viscosity,

diffusion and electrochemical phenomena [M]. New York: McGraw-Hill, 1941.

[63] CHRISTIAN J W. The theory of transformations in metals and alloys [M]. Oxford: Pergamon, 2002.

[64] FANFONI M, TOMELLINI M. The Johnson-Mehl-Avrami-Kohnogorov model: a brief review [J]. Nuovo Cimento D, 1998, 20(7/8): 1171–1182.

[65] AVRAMI M. Kinetics of phase change. Ⅰ general theory [J]. The Journal of Chemical Physics, 1939, 7(12): 1103–1112.

[66] AVRAMI M. Kinetics of phase change. Ⅱ transformation-time relations for random distribution of nuclei [J]. The Journal of Chemical Physics, 1940, 8(2): 212–224.

[67] AVRAMI M. Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. Ⅲ [J]. The Journal of Chemical Physics, 1941, 9(2): 177–184.

[68] TSE J S, KLUG D D. Pressure amorphized ices: an atomistic perspective [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(23): 8255–8263.

[69] MISHIMA O. Relationship between melting and amorphization of ice [J]. Nature, 1996, 384(6609): 546–549.

[70] MISHIMA O, STANLEY H E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water [J]. Nature, 1998, 396(6709): 329–335.

[71] MISHIMA O. Volume of supercooled water under pressure and the liquid-liquid critical point [J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 133(14): 144503.

[72] MISHIMA O, CALVERT L D, WHALLEY E. ‘Melting ice’ Ⅰ at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids [J]. Nature, 1984, 310(5976): 393–395.

[73] MISHIMA O, CALVERT L D, WHALLEY E. An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure [J]. Nature, 1985, 314(6006): 76–78.

[74] LOERTING T, SALZMANN C, KOHL I, et al. A second distinct structural “state” of high-density amorphous ice at 77 K and 1 bar [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001, 3(24): 5355–5357.

[75] TULK C A, BENMORE C J, URQUIDI J, et al. Structural studies of several distinct metastable forms of amorphous ice [J]. Science, 2002, 297(5585): 1320–1323.

[76] NELMES R J, LOVEDAY J S, STRÄSSLE T, et al. Annealed high-density amorphous ice under pressure [J]. Nature Physics, 2006, 2(6): 414–418.

[77] GALLO P, AMANN-WINKEL K, ANGELL C A, et al. Water: a tale of two liquids [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(13): 7463–7500.

[78] AMANN-WINKEL K, BÖHMER R, FUJARA F, et al. Colloquium: water’s controversial glass transitions [J]. Reviews of Modern Physics, 2016, 88(1): 011002.

[79] FISHER M, DEVLIN J P. Defect activity in amorphous ice from isotopic exchange data: insight into the glass transition [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(29): 11584–11590.

[80] SHEPHARD J J, SALZMANN C G. Molecular reorientation dynamics govern the glass transitions of the amorphous ices [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(12): 2281–2285.

[81] HABERL B, STROBEL T A, BRADBY J E. Pathways to exotic metastable silicon allotropes [J]. Applied Physics Reviews, 2016, 3(4): 040808.

[82] ZHANG H D, LIU H Y, WEI K Y, et al. BC8 silicon (Si-Ⅲ) is a narrow-gap semiconductor [J]. Physical Review Letters, 2017, 118(14): 146601.

[83] WONG S, HABERL B, JOHNSON B C, et al. Formation of an r8-dominant Si material [J]. Physical Review Letters, 2019, 122(10): 105701.

[84] BRAZHKIN V V, LYAPIN A G, POPOVA S V, et al. Nonequilibrium phase transitions and amorphization in Si, Si/GaAs, Ge, and Ge/GaSb at the decompression of high-pressure phases [J]. Physical Review B, 1995, 51(12): 7549–7554.

[85] FENG A, SMET P F. A review of mechanoluminescence in inorganic solids: compounds, mechanisms, models and applications [J]. Materials, 2018, 11(4): 484.

[86] ZHANG J C, WANG X S, MARRIOTT G, et al. Trap-controlled mechanoluminescent materials [J]. Progress in Materials Science, 2019, 103: 678–742.

［87］ JHA P, CHANDRA B P. Survey of the literature on mechanoluminescence from 1605 to 2013 [J]. Luminescence, 2014, 29(8): 977–993.

［88］ TIWARI G, BRAHME N, SHARMA R, et al. Fracto-mechanoluminescence and thermoluminescence properties of UV and γ-irradiated $Ca_2Al_2SiO_7$: Ce^{3+} phosphor [J]. Luminescence, 2016, 31(3): 793–801.

［89］ CHANDRA V K, CHANDRA B P, JHA P. Models for intrinsic and extrinsic elastico and plastico-mechanoluminescence of solids [J]. Journal of Luminescence, 2013, 138: 267–280.

［90］ XIE Y J, LI Z. Triboluminescence: recalling interest and new aspects [J]. Chem, 2018, 4(5): 943–971.

［91］ CHANDRA B P, CHANDRA V K, JHA P. Elastico-mechanoluminescence of thermoluminescent crystals [J]. Defect and Diffusion Forum, 2013, 347: 139–177.

［92］ XU C N, ZHENG X G, AKIYAMA M, et al. Dynamic visualization of stress distribution by mechanoluminescence image [J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(2): 179–181.

［93］ XU C N, WATANABE T, AKIYAMA M, et al. Direct view of stress distribution in solid by mechanoluminescence [J]. Applied Physics Letters, 1999, 74(17): 2414–2416.

［94］ MOON JEONG S, SONG S, LEE S K, et al. Mechanically driven light-generator with high durability [J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(5): 051110.

［95］ CHANDRA B P, CHANDRA V K, JHA P. Microscopic theory of elastic-mechanoluminescent smart materials [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(3): 031102.

［96］ CHANDRA B P, CHANDRA V K, JHA P. Piezoelectrically-induced trap-depth reduction model of elastico-mechanoluminescent materials [J]. Physica B: Condensed Matter, 2015, 461: 38–48.

［97］ CHANDRA V K, CHANDRA B P, JHA P. Self-recovery of mechanoluminescence in ZnS: Cu and ZnS: Mn phosphors by trapping of drifting charge carriers [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(16): 161113.

［98］ ZHAO Y J, PENG D F, BAI G X, et al. Multiresponsive emissions in luminescent ions doped quaternary piezophotonic materials for mechanical-to-optical energy conversion and sensing applications [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(22): 2010265.

［99］ SANG J K, ZHOU J Y, ZHANG J C, et al. Multilevel static-dynamic anticounterfeiting based on stimuli-responsive luminescence in a niobate structure [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(22): 20150–20156.

［100］ ZHANG J C, GAO N, LI L, et al. Discovering and dissecting mechanically excited luminescence of Mn^{2+} activators via matrix microstructure evolution [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(19): 2100221.

［101］ ZHOU S, CHENG Y, XU J, et al. Design of ratiometric dual-emitting mechanoluminescence: lanthanide/transition-metal combination strategy [J]. Laser & Photonics Reviews, 2022, 16(5): 2100666.

［102］ ZHANG J C, ZHAO L Z, LONG Y Z, et al. Color manipulation of intense multiluminescence from CaZnOS: Mn^{2+} by Mn^{2+} concentration effect [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(21): 7481–7489.

［103］ YANG Y L, YANG X C, YUAN J Y, et al. Time-resolved bright red to cyan color tunable mechanoluminescence from CaZnOS: Bi^{3+}, Mn^{2+} for anti-counterfeiting device and stress sensor [J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(16): 2100668.

［104］ ZHANG L, LIU Z T, SUN X N, et al. Retainable bandgap narrowing and enhanced photoluminescence in Mn-doped and undoped $Cs_2NaBiCl_6$ double perovskites by pressure engineering [J]. Advanced Optical Materials, 2022, 10(2): 2101892.

［105］ CAO Y, QI G Y, SUI L, et al. Pressure-induced emission enhancements of Mn^{2+}-doped cesium lead chloride perovskite nanocrystals [J]. ACS Materials Letters, 2020, 2(4): 381–388.

High-Pressure Phase Transitions Kinetics and Physical Properties on Second-to-Microsecond Time Scales: Review, Progress and Prospects

WANG Hao, ZHAO Tingting, LI Mei, LI Junlong, PENG Shang, LIU Xuqiang,
ZHAO Bohao, CHEN Yanlong, LIN Chuanlong

（*Center for High Pressure Science & Technology Advanced Research*, *Beijing* 100193, *China*）

Abstract: In recent years, the development of rapid loading techniques (such as dynamic diamond anvil cell, dDAC) and time-resolved detection technologies based on diamond anvil presses has opened up new research directions in high-pressure science. This involves exploring the evolution of material structures and physical properties under pressure (or over time) in high-pressure non-equilibrium physical processes that lie between static high-pressure and shock-wave experiments in terms of time scale and loading rate. By reviewing and summarizing the rapid loading and time-resolved probe techniques that have emerged in recent years, this paper attempts to think about and generalize high-pressure science issues and technical challenges on the microsecond to second time scale. It starts from aspects such as structure phase transition dynamics that depend on loading rate, phase transition pathways, the formation of metastable phases, microstructures, and mechanoluminescence, aiming to provide some inspiration and reference for researchers in this field.

Keywords: high pressure; dynamic diamond anvil cell; rapid compression; loading rate; phase transition kinetics; metastable phase