



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107796959 B

(45)授权公告日 2019.10.29

(21)申请号 201710954014.0

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2017.10.13

G01R 1/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 朱刘路

申请公布号 CN 107796959 A

(43)申请公布日 2018.03.13

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 代立东 吴雷 胡海英 李和平

庄毓凯 柳凯祥 孙文清 杨林飞  
蒲畅 洪梅玲 刘长财

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

52100

代理人 商小川

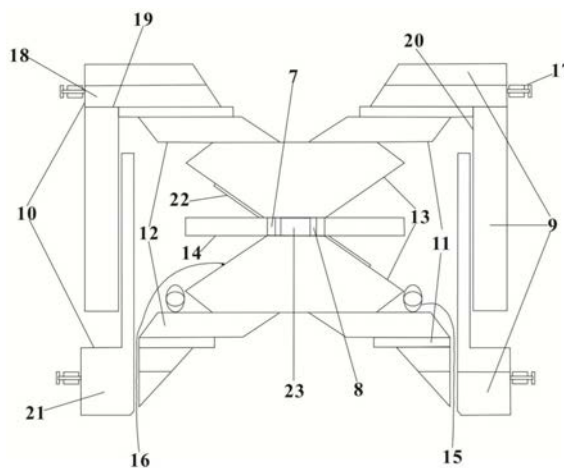
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种金刚石对顶砧电学测量中不同氧逸度原位控制方法

(57)摘要

本发明公开了提供一种金刚石对顶砧电学测量中不同氧逸度原位控制方法,它包括:步骤1、氧逸度缓冲环的制作;步骤2、利用氧逸度缓冲环制作绝缘复合垫片;步骤3、在金刚石砧面进行不同金属-金属氧化物的沉积,并形成电极构型;步骤4、通过绝缘复合垫片和在金刚石砧面不同金属-金属氧化物的沉积形成密闭样品腔;解决了现有技术DAC中进行高温高压电学实验时,由于DAC装置的特殊性,其样品腔只有百微米量级,传统的电学性质测量过程中通常采用的氧逸度控制方法,难以达到理想的效果;如何将固体缓冲剂有效地集成到DAC微小腔体中还没有精确的实现方法等技术问题。



1. 一种金刚石对顶砧电学测量中不同氧逸度原位控制方法,它包括:

步骤1、氧逸度缓冲环的制作;

步骤1所述的氧逸度缓冲环的制作方法包括:

步骤1.1、将金属及其对应金属氧化物粉末按照化学反应缓冲平衡方程式,进行均匀混合;

步骤1.2、将获得粉末混合物,借助于热等静压机高压设备,进行热压烧结成型,形成圆柱体;

步骤1.3、采用电火花放电腐蚀将热压成型的金属-金属氧化物圆柱体切割成厚度为60  $\mu\text{m}$ 的薄片;

步骤1.4、使用砂纸将薄片均匀打磨至厚度为50  $\mu\text{m}$ ;最后,使用激光切割机将薄片切割成环状,作为氧逸度缓冲环,内环半径为80  $\mu\text{m}$ ,外环半径为120  $\mu\text{m}$ ;

步骤2、利用氧逸度缓冲环制作绝缘复合垫片;

步骤2利用氧逸度缓冲环制作绝缘复合垫片的方法包括:

步骤2.1、选择T301不锈钢片或铌片作垫片材料,用金刚石对顶砧预压,在垫片材料上由中心向外压有金刚石砧面压痕、金刚石压砧倒角压痕和金刚石压砧侧棱压痕,利用激光打孔机在金刚石砧面压痕同圆心处打孔,孔的直径与氧逸度缓冲环的外径相同并小于金刚石砧面压痕直径;

步骤2.2、将氧逸度缓冲环固定在同心圆孔中心并施加压力使氧逸度缓冲环固定;

步骤2.3、将金刚石粉、立方氮化硼粉或氧化铝粉与环氧树脂按质量比为4:1的比例混合,研磨均匀后填入氧逸度缓冲环的孔和所有压痕内,再用金刚石对顶砧同圆心加压;

步骤2.4、利用激光在步骤2.3的金刚石砧面压痕同圆心处打洞作为样品腔,样品腔的直径小于氧逸度缓冲环的内径;

步骤3、在金刚石砧面进行不同金属-金属氧化物的沉积,并形成电极构型;

步骤4、通过绝缘复合垫片和在金刚石砧面不同金属-金属氧化物的沉积形成密闭样品腔。

2. 根据权利要求1所述的一种金刚石对顶砧电学测量中不同氧逸度原位控制方法,其特征在于:

步骤3所述在金刚石砧面进行不同金属-金属氧化物的沉积并形成电极构型方法包括:

步骤3.1、在金刚石表面溅射一层金属氧化物薄膜;

步骤3.2、在金属氧化物薄膜上溅射一层金属薄膜;

步骤3.3、利用图形化光刻系统将金属薄膜刻蚀为所需要的电极构型。

## 一种金刚石对顶砧电学测量中不同氧逸度原位控制方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高压条件下物理量原位测量技术领域,尤其涉及一种金刚石对顶砧电学测量中不同氧逸度原位控制方法。

[0002] 背景技术:

[0003] 金刚石对顶砧 (Diamond Anvil Cell,简称DAC) 是目前唯一能够产生百万大气压静态压力的科学装置,是高压科学与技术研究领域中最重要科学仪器。利用DAC,人们能够观察超高压环境下物质的结构和物理性质的变化,特别表现在实验室模拟地球深部的压力和温度环境方面。实验室模拟地球深部的压力和温度环境可以研究地球各层相关物质的静态物理和化学性质,是解释地震波数据、了解地球内部结构和动力学过程的重要途径。随着高压科学技术的快速发展,高压下原位测量手段的每次突破,都会拓展和丰富高压科学研究的可能性。

[0004] 在各种高温高压电学实验中,凡样品中含有变价元素,其中之氧逸度就像温度、压力一样成为影响实验的最基本的外部要素之一。高温高压下氧逸度的就位控制即成为高温高压实验技术中极为重要的基础性课题。在现有高压装置中,氧逸度的控制主要应用在大腔体压机、高压釜等设备中。采用的方法主要有:(1) 气体缓冲剂法,(2) 固体缓冲剂法和 (3) 综合缓冲剂法。这些在大腔体压机中的氧逸度控制技术已十分成熟。然而由于DAC装置的特殊性,其样品腔只有百微米量级,传统的电学性质测量过程中通常采用的氧逸度控制方法,难以达到理想的效果,致使DAC中不同氧逸度控制问题一直没有得到很好的解决。众所周知,氧逸度是温度和压力的单值函数,在各式高温高压实验中,通过改变固态氧缓冲剂中所含的变价金属元素类型,来实现样品腔体内不同氧逸度的任意控制和调节。如何将固体缓冲剂有效地集成到DAC微小腔体中还没有精确的实现方法等。

[0005] 发明内容:

[0006] 本发明要解决的技术问题:提供一种金刚石对顶砧电学测量中不同氧逸度原位控制方法,以解决现有技术在DAC中进行高温高压电学实验时,由于DAC装置的特殊性,其样品腔只有百微米量级,传统的电学性质测量过程中通常采用的氧逸度控制方法,难以达到理想的效果;如何将固体缓冲剂有效地集成到DAC微小腔体中还没有精确的实现方法等技术问题。

[0007] 本发明技术方案:

[0008] 一种金刚石对顶砧电学测量中不同氧逸度原位控制方法,它包括:

[0009] 步骤1、氧逸度缓冲环的制作;

[0010] 步骤2、利用氧逸度缓冲环制作绝缘复合垫片;

[0011] 步骤3、在金刚石砧面进行不同金属-金属氧化物的沉积,并形成电极构型;

[0012] 步骤4、通过绝缘复合垫片和在金刚石砧面不同金属-金属氧化物的沉积形成密闭样品腔。

[0013] 步骤1所述的氧逸度缓冲环的制作方法包括:

[0014] 步骤1.1、将金属及其对应金属氧化物粉末按照化学反应缓冲平衡方程式,进行均

匀混合；

[0015] 步骤1.2、将获得粉末混合物，借助于热等静压机高压设备，进行热压烧结成型形成圆柱体；

[0016] 步骤1.3、采用电火花放电腐蚀将热压成型的金属-金属氧化物圆柱体切割成厚度为60  $\mu\text{m}$ 的薄片；

[0017] 步骤1.4、使用砂纸将薄片均匀打磨至厚度为50  $\mu\text{m}$ ；最后，使用激光切割机将薄片切割成环状，作为氧逸度缓冲环，内环半径为80  $\mu\text{m}$ ，外环半径为120  $\mu\text{m}$ 。

[0018] 步骤2利用氧逸度缓冲环制作绝缘复合垫片的方法包括：

[0019] 步骤2.1、选择T301不锈钢片或铌片作垫片材料，用金刚石对顶砧预压，在垫片材料上由中心向外压有金刚石砧面压痕、金刚石压砧倒角压痕和金刚石压砧侧棱压痕，利用激光打孔机在金刚石砧面压痕同圆心处打孔，孔的直径与氧逸度缓冲环的外径相同并小于金刚石砧面压痕直径；

[0020] 步骤2.2、将氧逸度缓冲环固定在同圆心孔中心并施加压力使氧逸度缓冲环固定；

[0021] 步骤2.3、将金刚石粉、立方氮化硼粉或氧化铝粉与环氧树脂按质量比为4:1的比例混合，研磨均匀后填入氧逸度缓冲环的孔和所有压痕内，再用金刚石对顶砧同圆心加压；

[0022] 步骤2.4、利用激光在第三步中的金刚石砧面压痕同圆心处打洞作为样品腔，样品腔的直径小于氧逸度缓冲环的内径。

[0023] 步骤3所述在金刚石砧面进行不同金属-金属氧化物的沉积并形成电极构型方法包括：

[0024] 步骤3.1、在金刚石表面溅射一层金属氧化物薄膜；

[0025] 步骤3.2、在金属氧化物薄膜上溅射一层金属薄膜；

[0026] 步骤3.3、利用图形化光刻系统将金属薄膜刻蚀为所需要的电极构型。

[0027] 本发明有益效果：

[0028] 本发明将磁控溅射技术、薄膜微加工技术和金刚石对顶砧技术相结合，利用不同金属及其氧化物混合制成的氧逸度缓冲环，形成了可控制氧气氛的密闭样品腔，从而构建了一种在高温高压的极端条件下可广泛应用于样品电学性质测量过程中氧逸度原位控制的实验装置和测量方法；金刚石砧面集成的金属氧化物及其金属薄膜不但可控制样品腔内的氧气氛，同时还可作为电极对样品进行高温高压下电学性质的测量。这一发明完全克服高温高压下的DAC腔体较小的缺点，弥补了DAC装置中无法控制氧逸度的空白。本发明简单便携，安全高效，通过微小改进，上下两个金刚石压砧可以用来进行光学、磁学、热学、力学、声学等多种测试，为高温高压下对物质的多种物理量的测量创造了有利条件；本发明设计出一套可广泛应用于DAC高压电导率测量实验装置的微小腔体内，通过改变实验过程中固态氧缓冲环和缓冲电极中所含的金属和金属氧化物的类型，进而实现样品腔体内氧逸度的有效和精确控制，因此必将极大地提升高压矿物物理学和材料科学原位电学性质的测量精度。。

[0029] 附图说明：

[0030] 图1为金刚石压腔氧逸度控制原理剖面图；

[0031] 图1的a为预压垫片并打孔，图1的b为氧逸度缓冲环的嵌入，图1的c为样品腔绝缘粉的压制过程，图1的d为最终样品腔的制备。其中，1为金刚石压砧侧棱压痕，2为垫片倒角

压痕,3为激光烧蚀孔;4为氧缓冲环,5为立方氮化硼绝缘粉,6为在绝缘粉上的激光烧蚀的样品孔;

[0032] 图2为样品整体组装剖面图;

[0033] 详细结构为:7为氧缓冲环,8为绝缘层,7与8为外层与内层位置关系;9为合金钢,10为铍铜,9与10为相互嵌套位置关系;11为云母片,12为摇床,13为金刚石压砧,11、12和13为层叠式位置关系;14为垫片,15为螺旋电热丝,16为热电偶,17为气动快速接头,18为循环水腔,19为压机上模,20为上模圆筒内壁,21为压机下模,22为金属Ni + NiO电极,23为矿物单晶样品。

[0034] 具体实施方式:

[0035] 一种金刚石对顶砧电学测量中不同氧逸度原位控制方法,它包括:

[0036] 步骤1、氧逸度缓冲环的制作;步骤1所述的氧逸度缓冲环的制作方法包括:

[0037] 步骤1.1、将金属及其对应金属氧化物粉末按照化学反应缓冲平衡方程式,进行均匀混合;为了控制样品腔中的氧气氛条件,需考虑的是如何利用氧逸度缓冲材料形成封闭的腔体空间。缓冲剂材料选用的是多种金属及其对应金属氧化物,比如Fe + FeO、Fe + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Ni + NiO、Cu + CuO、Mo + MoO<sub>2</sub>等。

[0038] 步骤1.2、将获得粉末混合物在热等静压机上,烧结成型形成圆柱体;

[0039] 步骤1.3、采用电火花放电腐蚀将热压成型的金属-金属氧化物圆柱体切割成厚度为60 μm的薄片;

[0040] 步骤1.4、使用砂纸将薄片均匀打磨至厚度为50 μm;最后,使用激光切割机将薄片切割成为氧逸度缓冲环。圆环内外径分别为150 μm和200 μm。图1的a为预压垫片并打孔,图1的b为氧逸度缓冲环的嵌入,图1的c为样品腔绝缘粉的压制过程,图1的d为最终样品腔的制备。

[0041] 步骤2、利用氧逸度缓冲环制作绝缘复合垫片;

[0042] 在超高温高压金刚石压砧电学测量过程中,样品绝缘是不可忽视的问题。传统金刚石压砧所使用的为T301不锈钢片、铌片、钨片等金属垫片,垫片、样品和金属电极之间的绝缘问题一直是高压电学测量过程中的难点。本发明为了解决这些问题,特通过下述方法来实现。

[0043] 步骤2利用氧逸度缓冲环制作绝缘复合垫片的方法包括:

[0044] 步骤2.1、选择T301不锈钢片或铌片作垫片材料,用金刚石对顶砧预压,在垫片材料上由中心向外压有金刚石砧面压痕、金刚石压砧倒角压痕和金刚石压砧侧棱压痕,利用激光打孔机在金刚石砧面压痕同圆心处打孔,孔的直径与氧逸度缓冲环的外径相同并小于金刚石砧面压痕直径;

[0045] 步骤2.2、将氧逸度缓冲环固定在同圆心中心并施加压力使氧逸度缓冲环固定;

[0046] 步骤2.3、将金刚石粉、立方氮化硼粉或氧化铝粉与环氧树脂按质量比为4:1的比例混合,研磨均匀后填入氧逸度缓冲环的孔和所有压痕内,再用金刚石对顶砧同圆心加压;

[0047] 步骤2.4、利用激光在第三步中的金刚石砧面压痕同圆心处打洞作为样品腔,样品腔的直径小于氧逸度缓冲环的内径。

[0048] 金刚石砧面不同金属-金属氧化物的沉积:针对现有国内外金刚石压砧矿物电学测量技术的诸多缺陷(手工布线电极的形变、绝缘性能低下、温度标定误差较大、测试手段

单一等),并形成有效控制氧气氛的密闭腔体,本发明利用薄膜沉积与微加工技术,在金刚石砧面生长出与氧逸度缓冲环相对应的金属-金属氧化物薄膜。

[0049] 步骤3、在金刚石砧面进行不同金属-金属氧化物的沉积,并形成电极构型;

[0050] 步骤4、通过绝缘复合垫片和在金刚石砧面不同金属-金属氧化物的沉积形成密闭样品腔。

[0051] 步骤3所述在金刚石砧面进行不同金属-金属氧化物的沉积并形成电极构型方法包括:

[0052] 步骤3.1、在金刚石表面溅射一层金属氧化物薄膜;

[0053] 步骤3.2、在金属氧化物薄膜上溅射一层金属薄膜;

[0054] 步骤3.3、利用图形化光刻系统将金属薄膜刻蚀为所需要的电极构型。

[0055] 根据测试样品的不同,在实际测量过程中需要不同的电极构型。

[0056] 本发明结合图2对本发明技术方案进行补充说明:

[0057] 本发明的金刚石对顶砧组装结构为复合式结构。主结构为合金钢-铍铜压机,配备碳化钨摇床为基底,采用砧面大小为300 μm的金刚石产生超高压,使用外电阻加热丝作为DAC加热的热源,使用循环水对压力进行外部降温。详细结构为:7为氧缓冲环,8为绝缘层,7与8为外层与内层位置关系。9为合金钢,10为铍铜,9与10为相互嵌套位置关系。11为云母片,12为摇床,13为金刚石压砧,11、12和13为层叠式位置关系。14为垫片,15为螺旋电热丝,16为热电偶,17为气动快速接头,18为循环水腔,19为压机上模,20为上模圆筒内壁,21为压机下模,22为金属Ni + NiO电极,23为矿物单晶样品。

[0058] 通过该测试,可实现样品腔体内氧逸度的原位控制,该技术可广泛应用于金刚石对顶砧中电学性质的测量,完全可行。

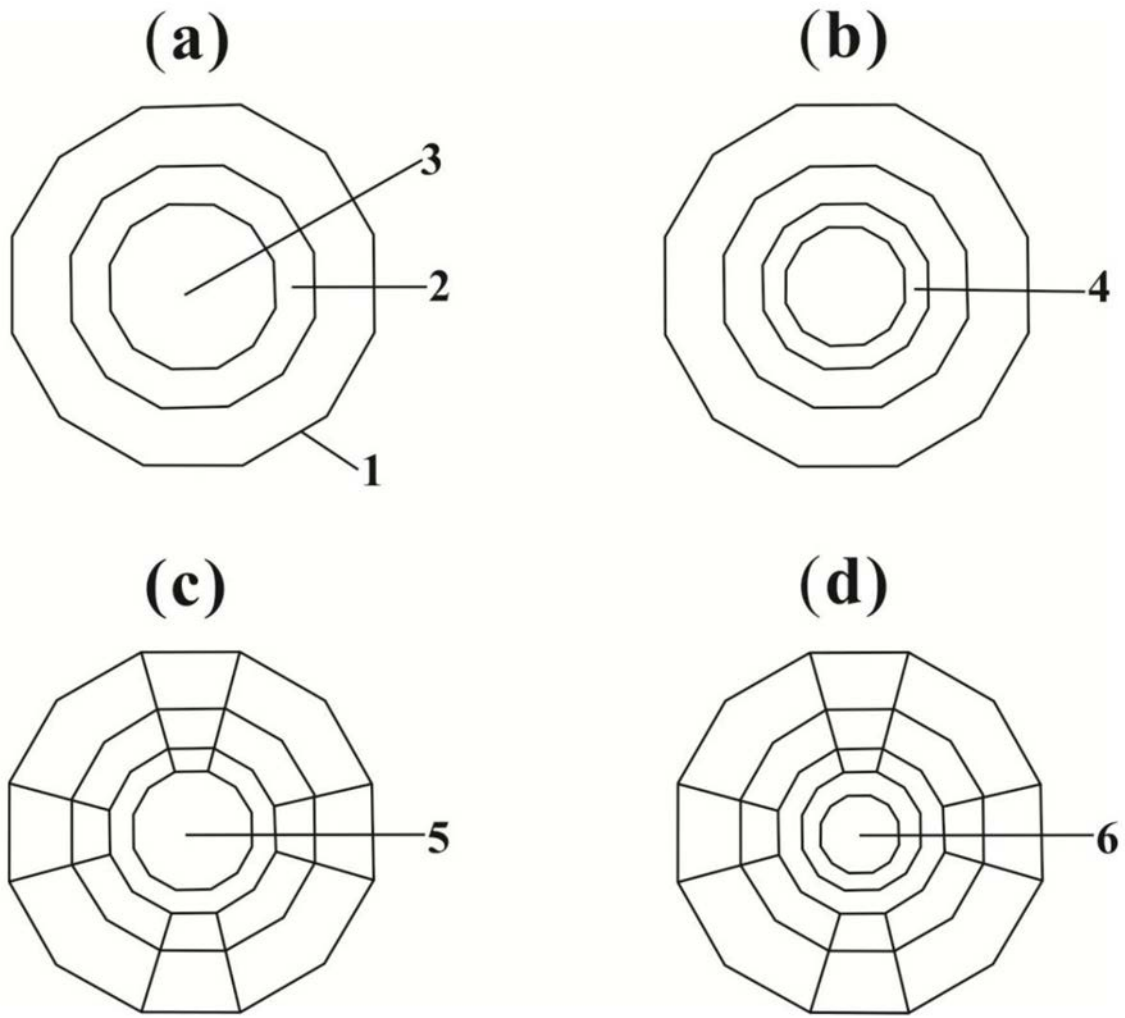


图1

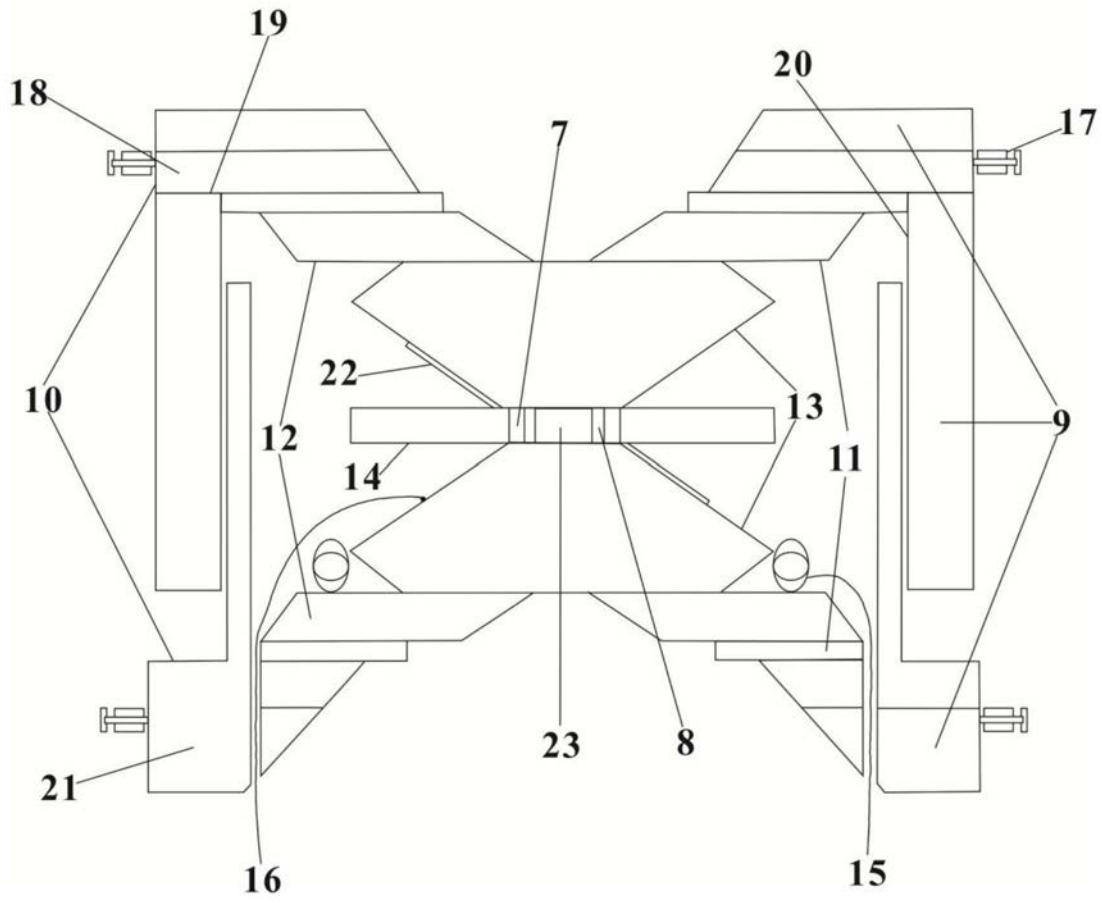


图2