



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107765161 A  
(43)申请公布日 2018.03.06

(21)申请号 201710955271.6

(22)申请日 2017.10.13

(71)申请人 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 吴雷 代立东

(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

(51) Int. Cl.  
G01R 31/26(2014.01)  
G01N 25/20(2006.01)

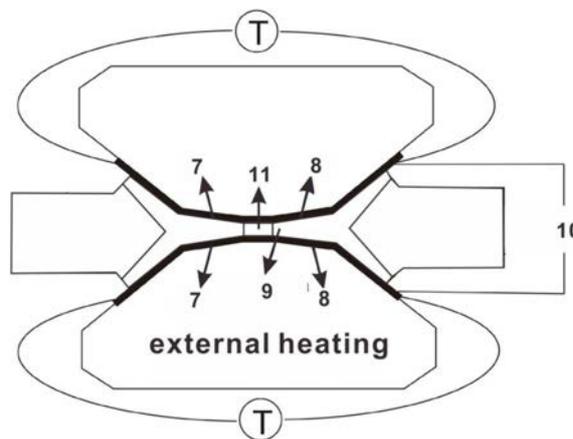
权利要求书2页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种金刚石对顶砧中原位测量材料热电性能的方法

(57)摘要

本发明公开了提供一种金刚石对顶砧中原位测量材料热电性能的方法,它包括:步骤1、绝热绝缘复合垫片的制作;步骤2、在金刚石砧面进行W-Ta薄膜热电偶的沉积;步骤3、在高压下对被测样品进行塞贝克系数测量;步骤4、高压下样品的电导率测量;解决了现有技术中虽然利用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。而绝大多数的半导体材料在高压下都会发生能带的减小和电导率的增大,这就为提高半导体材料的热电性能提供了绝佳的实验手段。然而,在现有的实验技术中,没有一套成熟的在DAC中测量样品热电性质的测量方法,导致不能对材料热电性能进行简单便捷的测试等技术问题。



1. 一种金刚石对顶砧中原位测量材料热电性能的方法,它包括:

步骤1、绝热绝缘复合垫片的制作;

步骤2、在金刚石砧面进行W-Ta薄膜热电偶的沉积;

步骤3、在高压下对被测样品进行塞贝克系数测量;

步骤4、高压下样品的电导率测量。

2. 根据权利要求1所述的一种金刚石对顶砧中原位测量材料热电性能的方法,其特征在于:

步骤1所述绝热绝缘复合垫片的制作方法为:

(a)、选择T301钢片或铌片作垫片材料,用金刚石对顶砧进行预压,在垫片材料上由中心向外压出金刚石压砧砧面压痕、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压砧砧面压痕同圆心处打孔;

(b)、将绝热云母片薄膜固定在垫片材料的同心圆孔中心并施加压力使绝热云母片薄膜固定,并使用激光打孔;

(c) 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,研磨均匀后填入绝热云母片孔中和所有压痕内,再用金刚石对顶砧同圆心加压;

(d) 利用激光在第三步中的DAC砧面压痕同圆心处打洞作为样品腔,样品腔的直径小于绝热云母环的内径。

3. 根据权利要求1所述的一种金刚石对顶砧中原位测量材料热电性能的方法,其特征在于:

步骤2所述的在金刚石砧面进行W-Ta薄膜热电偶的沉积的方法包括:

步骤2.1、在干净的金刚石表面溅射一层氧化铝薄膜,作为绝热层;

步骤2.2、在氧化铝绝热层上面溅射W薄膜,厚度为3000 Å;

步骤2.3、然后在W薄膜上面再溅射氧化铝薄膜,作为光刻W薄膜的掩盖膜;

步骤2.4、将W薄膜上面的氧化铝薄膜光刻图形化,将需要去掉的W薄膜部分裸露出来;

步骤2.5、将整体放入W腐蚀液中进行腐蚀,将W薄膜图形化;

步骤2.6、将砧面中心作为热电偶接点处的W薄膜上面的氧化铝光刻去掉,以保证溅射Ta的过程中只有在此处两种金属薄膜是接触的,以此作为测温探头;

步骤2.7、在步骤2.6加工后的薄膜上溅射Ta薄膜;

步骤2.8、使用与刻蚀W膜相同的方法对Ta进行图形化处理,得到W-Ta薄膜热电偶的沉积。

4. 根据权利要求3所述的一种金刚石对顶砧中原位测量材料热电性能的方法,其特征在于:步骤2.1的溅射氧化铝薄膜的溅射时间为9-10个小时;步骤2.2中的在氧化铝绝热层上面溅射W薄膜的时间为4分钟;步骤2.3中的在W薄膜上面再溅射氧化铝薄膜的时间为4小时;步骤2.5中腐蚀时间为4-6秒;步骤2.7中溅射Ta薄膜的时间为4分钟。

5. 根据权利要求1所述的一种金刚石对顶砧中原位测量材料热电性能的方法,其特征在于:步骤3所述在高压下对被测样品进行塞贝克系数测量的方法包括:

步骤3.1、将半导体样品放入制备好的绝热绝缘复合垫片中;

步骤3.2、将具有半导体样品的绝热绝缘复合垫片放置在金刚石对顶砧面的两个W-Ta薄膜热电偶之间;

步骤3.3、在金刚石对顶砧的下部金刚石周围缠绕电阻丝对进行加热,使上下金刚石砧面具有温度差;

步骤3.4、分别使用上下两个W-Ta薄膜热电偶对样品两端进行温度的标定;

步骤3.5、保持温度差不变,测量样品两端的热电动势;

步骤3.6、然后计算样品在不同压力下的塞贝克系数。

6.根据权利要求1所述的一种金刚石对顶砧中原位测量材料热电性能的方法,其特征在于:步骤4所述高压下样品的电导率测量方法为:使用薄膜范德堡四电极测量样品在不同压力下的电导率。

7.根据权利要求1所述的一种金刚石对顶砧中原位测量材料热电性能的方法,其特征在于:它还包括步骤5、利用热电优值公式 $Z=S^2\sigma/k$ 评估不同压力下样品的热电性能。

## 一种金刚石对顶砧中原位测量材料热电性能的方法

### 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中原位测量材料热电性能的方法。

### 背景技术:

[0002] 随着化石能源的日益枯竭,能源问题成为世界各国关注的焦点。各国科学家都在致力于寻求高效、无污染的新的能量转化利用方式。于是,从上世纪九十年代以来,能源转换材料(热电材料)的研究成为材料科学的一个研究热点。热电材料,又称为温差电材料,是一类具有热效应和电效应相互转换作用的新型功能材料,利用热电材料这种性质,可将热能与电能之间直接进行相互转化。热电材料主要应用于温差发电领域。与传统发电机相比,半导体温差发电器具有结构简单、不需要使用传动部件、工作时无噪音、无排弃物、无环境污染、性能可靠、使用寿命长等优点,是一种具有广泛应用前景的功能材料。

[0003] 热电材料所涉及的最基本效应为塞贝克效应(Seebeck effect):在闭合电路中,若将连线一端置于高温状态 $T_2$ (热端),而另一端处于开路且处于低温状态 $T_1$ (冷端),则在冷端会产生开路电压 $\Delta V$ ,Seebeck电压 $\Delta V$ 与热冷两端的温度差 $\Delta T$ 成正比,即: $\Delta V = S \Delta T = S(T_2 - T_1)$ ,其中 $S$ 为塞贝克系数,由材料自身电子能带结构决定。为衡量半导体材料热电性能的优越指标,阿持克希于1911年提出了热电优值公式: $Z = S^2 \sigma / k$ 。其中 $S$ 、 $\sigma$ 和 $k$ 分别为材料的塞贝克系数、电导率和热导率。而三个参数并不是相互独立的,它们值的大小取决于材料的电子结构以及载流子的输运和散射情况。因此,尽可能提高材料的 $S$ 和 $\sigma$ 值,同时最大程度降低材料的 $k$ 值是提高材料热电性能的关键;在诸多改变材料电学性能的装置中,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。而绝大多数的半导体材料在高压下都会发生能带的减小和电导率的增大,这就为提高半导体材料的热电性能提供了绝佳的实验手段。然而,在现有的实验技术中,没有一套成熟的在DAC中测量样品热电性质的测量方法,导致不能对材料热电性能进行简单便捷的测试。

### 发明内容:

[0004] 本发明要解决的技术问题:提供一种金刚石对顶砧中原位测量材料热电性能的方法,以解决现有技术中虽然利用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。而绝大多数的半导体材料在高压下都会发生能带的减小和电导率的增大,这就为提高半导体材料的热电性能提供了绝佳的实验手段。然而,在现有的实验技术中,没有一套成熟的在DAC中测量样品热电性质的测量方法,导致不能对材料热电性能进行简单便捷的测试等技术问题。

[0005] 本发明技术方案:

[0006] 提供一种金刚石对顶砧中原位测量材料热电性能的方法,它包括:

- [0007] 步骤1、绝热绝缘复合垫片的制作；
- [0008] 步骤2、在金刚石砧面进行W-Ta薄膜热电偶的沉积；
- [0009] 步骤3、在高压下对被测样品进行塞贝克系数测量；
- [0010] 步骤4、高压下样品的电导率测量。
- [0011] 步骤1所述绝热绝缘复合垫片的制作方法为：
- [0012] (a)、选择T301钢片或铍片作垫片材料，用金刚石对顶砧进行预压，在垫片材料上由中心向外压出金刚石压砧砧面压痕、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压砧砧面压痕同圆心处打孔；
- [0013] (b)、将绝热云母片薄膜固定在垫片材料的同心圆孔中心并施加压力使绝热云母片薄膜固定，并使用激光打孔；
- [0014] (c)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，研磨均匀后填入绝热云母片孔中和所有压痕内，再用金刚石对顶砧同圆心加压；
- [0015] (d)利用激光在第三步中的DAC砧面压痕同圆心处打洞作为样品腔，样品腔的直径小于绝热云母环的内径。
- [0016] 步骤2所述的在金刚石砧面进行W-Ta薄膜热电偶的沉积的方法包括：
- [0017] 步骤2.1、在干净的金剛石表面溅射一层氧化铝薄膜，作为绝热层；
- [0018] 步骤2.2、在氧化铝绝热层上面溅射W薄膜，厚度为3000 Å；
- [0019] 步骤2.3、然后在W薄膜上面再溅射氧化铝薄膜，作为光刻W薄膜的掩盖膜；
- [0020] 步骤2.4、将W薄膜上面的氧化铝薄膜光刻图形化，将需要去掉的W薄膜部分裸露出来；
- [0021] 步骤2.5、将整体放入W腐蚀液中进行腐蚀，将W薄膜图形化；
- [0022] 步骤2.6、将砧面中心作为热电偶接点处的W薄膜上面的氧化铝光刻去掉，以保证溅射Ta的过程中只有在此处两种金属薄膜是接触的，以此作为测温探头；
- [0023] 步骤2.7、在步骤2.6加工后的薄膜上溅射Ta薄膜；
- [0024] 步骤2.8、使用与刻蚀W膜相同的方法对Ta进行图形化处理，得到W-Ta薄膜热电偶的沉积。
- [0025] 步骤2.1的溅射氧化铝薄膜的溅射时间为9-10个小时；步骤2.2中的在氧化铝绝热层上面溅射W薄膜的时间为4分钟；步骤2.3中的在W薄膜上面再溅射氧化铝薄膜的时间为4小时；步骤2.5中腐蚀时间为4-6秒；步骤2.7中溅射Ta薄膜的时间为4分钟。步骤3所述在高压下对被测样品进行塞贝克系数测量的方法包括：
- [0026] 步骤3.1、将半导体样品放入制备好的绝热绝缘复合垫片中；
- [0027] 步骤3.2、将具有半导体样品的绝热绝缘复合垫片放置在金刚石对顶砧面的两个W-Ta薄膜热电偶之间；
- [0028] 步骤3.3、在金刚石对顶砧的下部金刚石周围缠绕电阻丝对进行加热，使上下金刚石砧面具有温度差；
- [0029] 步骤3.4、分别使用上下两个W-Ta薄膜热电偶对样品两端进行温度的标定；
- [0030] 步骤3.5、保持温度差不变，测量样品两端的热电动势；
- [0031] 步骤3.6、然后计算样品在不同压力下的塞贝克系数。
- [0032] 步骤4所述高压下样品的电导率测量方法为：使用薄膜范德堡四电极测量样品在

不同压力下的电导率。

[0033] 它还包括步骤5、利用热电优值公式 $Z=S^2\sigma/k$ 评估不同压力下样品的热电性能。

[0034] 本发明有益效果：

[0035] 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，使用金属薄膜热电偶和薄膜范德堡四电极，构建了一种在高压条件下原位测量样品热电性能的实验装置和实验方法；金刚石砧面集成的金属薄膜热电偶不但精确测量样品两端的温度差，同时还可以充当电极对样品进行高压下热电动势的测量。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装置中无法精确测温的空白。本发明简单便携，安全高效，为高温高压下对半导体材料热电性能的改善创造了有利条件；解决了现有技术中虽然利用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。而绝大多数的半导体材料在高压下都会发生能带的减小和电导率的增大，这就为提高半导体材料的热电性能提供了绝佳的实验手段。然而，在现有的实验技术中，没有一套成熟的在DAC中测量样品热电性质的测量方法，导致不能对材料热电性能进行简单便捷的测试等技术问题。

#### 附图说明：

[0036] 图1为绝热绝缘复合垫片制作过程中结构示意图；

[0037] 图2为利用磁控溅射和微加工技术制作的W-Ta热电偶结构示意图；

[0038] 图3为高压下测量样品塞贝克系数的装置结构示意图；

[0039] 图4为利用磁控溅射和微加工技术制作的薄膜范德堡四电极示意图及电导率测量装置示意图；

[0040] 图5为 $\text{CoSb}_3$ 在1.03GPa下测得的热电动势与样品两端温度差的变化关系曲线示意图；

[0041] 图6为 $\text{CoSb}_3$ 在不同压力下的塞贝克系数示意图；

[0042] 图7为 $\text{CoSb}_3$ 在不同压力下电导率值示意图；

[0043] 图8为 $\text{CoSb}_3$ 在不同压力下的热电优值示意图。

#### 具体实施方式：

[0044] 提供一种金刚石对顶砧中原位测量材料热电性能的方法，它包括：

[0045] 步骤1、绝热绝缘复合垫片的制作；

[0046] 步骤2、在金刚石砧面进行W-Ta薄膜热电偶的沉积；

[0047] 步骤3、在高压下对被测样品进行塞贝克系数测量；

[0048] 步骤4、高压下样品的电导率测量。

[0049] 在高压金刚石压砧热学和电学测量过程中，样品绝热和绝缘是不可忽视的问题。传统金刚石压砧所使用的为T301钢、铌片、钨片等金属垫片，垫片、样品和金属电极之间的绝缘以及样品两侧的绝热问题一直是高压电学测量中的难点。

[0050] 因此本发明采用下述方法进行绝热绝缘复合垫片的制作

[0051] 步骤1所述绝热绝缘复合垫片的制作方法为：

[0052] (a)、选择T301钢片或铌片作垫片材料，用金刚石对顶砧进行预压，在垫片材料上由中心向外压出金刚石压砧砧面压痕、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压砧面压痕同圆心处打孔；

[0053] (b)、将绝热云母片薄膜固定在垫片材料的同心圆孔中心并施加压力使绝热云母片薄膜固定,并使用激光打孔；

[0054] (c) 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,研磨均匀后填入绝热云母片孔中和所有压痕内,再用金刚石对顶砧同圆心加压；

[0055] (d) 利用激光在第三步中的DAC砧面压痕同圆心处打洞作为样品腔,样品腔的直径小于绝热云母片的内径。

[0056] 图1中:1为激光烧蚀孔,2为垫片金刚石倒角压痕,3为金刚石侧棱压痕,4为缓冲环,5为绝缘粉,6为在绝缘粉上的激光烧蚀孔。

[0057] 就外加温温度标定而言,国内外通常采用尺寸很小的热电偶丝贴近金刚石对顶砧砧面进行测温。针对该温度测量技术的诸多缺陷(温度梯度较大、标定误差较大、未于样品直接接触等),本发明利用薄膜沉积与微加工技术,在金刚石砧面生长出W-Ta金属薄膜热电偶对样品进行精确标定。

[0058] 步骤2所述的在金刚石砧面进行W-Ta薄膜热电偶的沉积的方法包括:

[0059] 步骤2.1、在干净的金金刚石表面溅射一层氧化铝薄膜,作为绝热层;

[0060] 步骤2.2、在氧化铝绝热层上面溅射W薄膜,厚度为3000 Å;

[0061] 步骤2.3、然后在W薄膜上面再溅射氧化铝薄膜,作为光刻W薄膜的掩盖膜;

[0062] 步骤2.4、将W薄膜上面的氧化铝薄膜光刻图形化,将需要去掉的W薄膜部分裸露出来;

[0063] 步骤2.5、将整体放入W腐蚀液中进行腐蚀,将W薄膜图形化;

[0064] 步骤2.6、将砧面中心作为热电偶接点处的W薄膜上面的氧化铝光刻去掉,以保证溅射Ta的过程中只有在此处两种金属薄膜是接触的,以此作为测温探头;

[0065] 步骤2.7、在步骤2.6加工后的薄膜上溅射Ta薄膜;

[0066] 步骤2.8、使用与刻蚀W膜相同的方法对Ta进行图形化处理,得到W-Ta薄膜热电偶的沉积。

[0067] 步骤2.1的溅射氧化铝薄膜的溅射时间为9-10个小时;步骤2.2中的在氧化铝绝热层上面溅射W薄膜的时间为4分钟;步骤2.3中的在W薄膜上面再溅射氧化铝薄膜的时间为4小时;步骤2.5中腐蚀时间为4-6秒;步骤2.7中溅射Ta薄膜的时间为4分钟。步骤3所述在高压下对被测样品进行塞贝克系数测量的方法包括:

[0068] 步骤3.1、将半导体样品放入制备好的绝热绝缘复合垫片中;

[0069] 步骤3.2、将具有半导体样品的绝热绝缘复合垫片放置在金刚石对顶砧面的两个W-Ta薄膜热电偶之间;

[0070] 步骤3.3、在金刚石对顶砧的下部金刚石周围缠绕电阻丝对进行加热,使上下金刚石砧面具有温度差;

[0071] 步骤3.4、分别使用上下两个W-Ta薄膜热电偶对样品两端进行温度的测量,获得温差 $\Delta T$ 。W-Ta薄膜热电偶在使用前使用K型热电偶进行温度的校准;

[0072] 步骤3.5、保持温度差不变,测量样品两端的热电动势 $\Delta V$ ;

[0073] 步骤3.6、然后计算样品在不同压力下的塞贝克系数,计算公式为 $\Delta V / \Delta T$ 。

[0074] 测量结构如图3所示。其中7为W金属薄膜,8为Ta金属薄膜,9为氧化铝绝缘粉,10为

电压表,11为所测量的样品。 $T$ 表示样品两端所测量的温度,与此同时样品两端产生的温差电动势通过电压表10测量。

[0075] 步骤4所述高压下样品的电导率测量方法为:使用薄膜范德堡四电极测量样品在不同压力下的电导率。电极构型和装样如图4所示。其中12-15为电极引线,16为金属Mo电极,17为氧化铝绝缘粉。通过该装置可以有效地测量样品在不同压力下的电导率数值。

[0076] 它还包括步骤5、利用热电优值公式 $Z=S^2\sigma/k$ 评估不同压力下样品的热电性能; $S$ 、 $\sigma$ 和 $k$ 分别为材料的塞贝克系数、电导率和热导率。

[0077] 结合图5-8说明该实验技术在测量高压下CoSb<sub>3</sub>热电参数中的应用。

[0078] CoSb<sub>3</sub>是一种比较有应用前景的热电材料,其在常压下具有较大的载流子迁移率、较大的电导率和适中的Seebeck系数。本实例通过该发明装置测量了CoSb<sub>3</sub>热电性能随压力的变化趋势。图5为CoSb<sub>3</sub>在1.03GPa下测得的热电动势与样品两端温度差的变化关系。样品的热电动势 $V$ 与温差 $\Delta T$ 之前是一个比较线性的关系。通过线性拟合得到CoSb<sub>3</sub>在1.03GPa下的塞贝克系数为72.1 $\mu$ V/K。图6为CoSb<sub>3</sub>在不同压力下的塞贝克系数,样品的塞贝克系数在~10GPa左右达到最大。图7为CoSb<sub>3</sub>在不同压力下电导率值,样品的电导率随压力呈不断上升趋势。图8为CoSb<sub>3</sub>在不同压力下的热电优值。样品的热电优值在10GPa左右达到15.8 $\mu$ W/cm<sup>2</sup>K<sup>2</sup>,为整个压力区间的最大值。通过图8还可以看出,样品在10GPa时的热电性能相比常压情况提高了8倍左右,是高压改善材料热电性能的有力佐证。

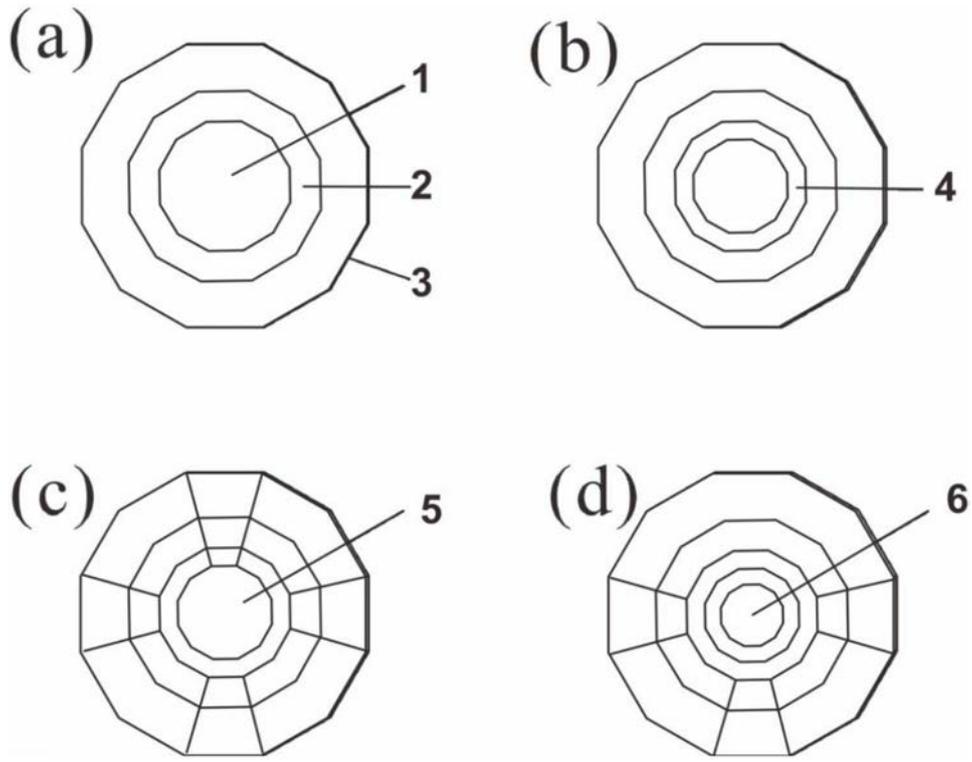


图1

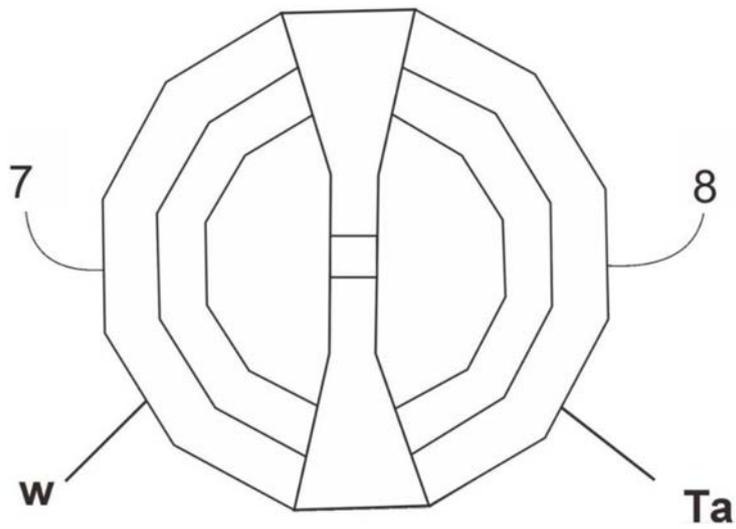


图2

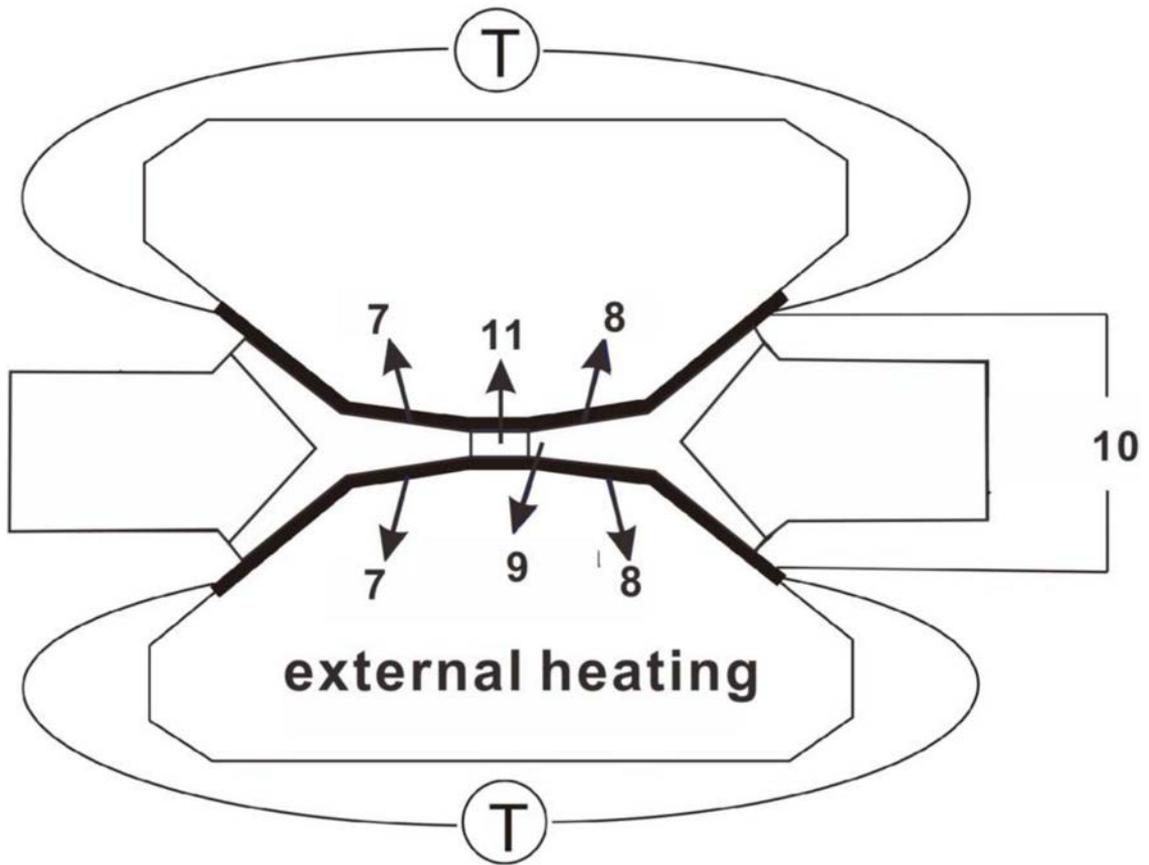


图3

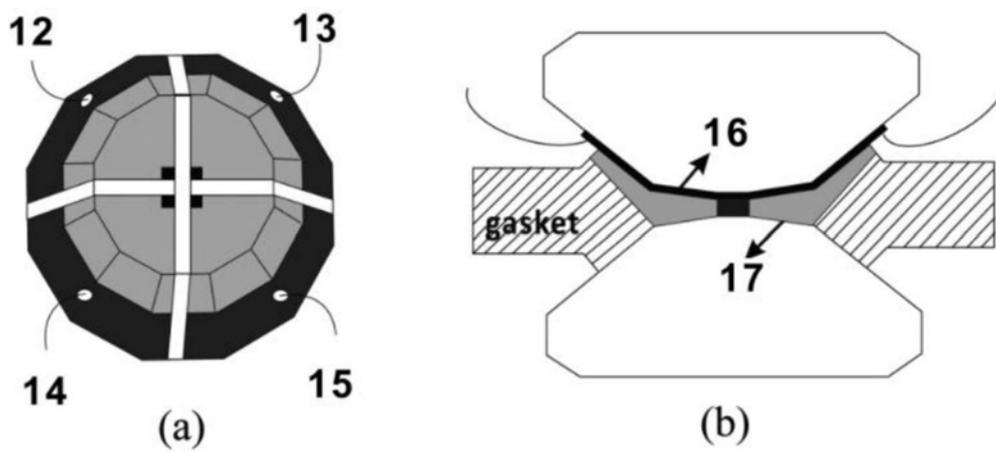


图4

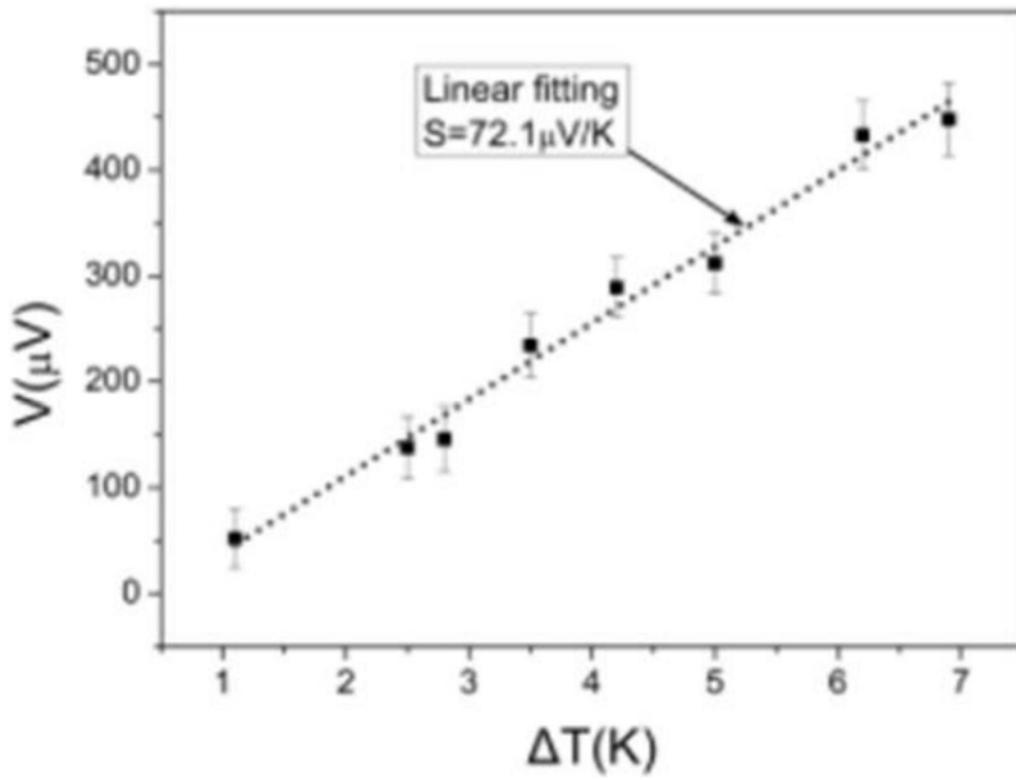


图5

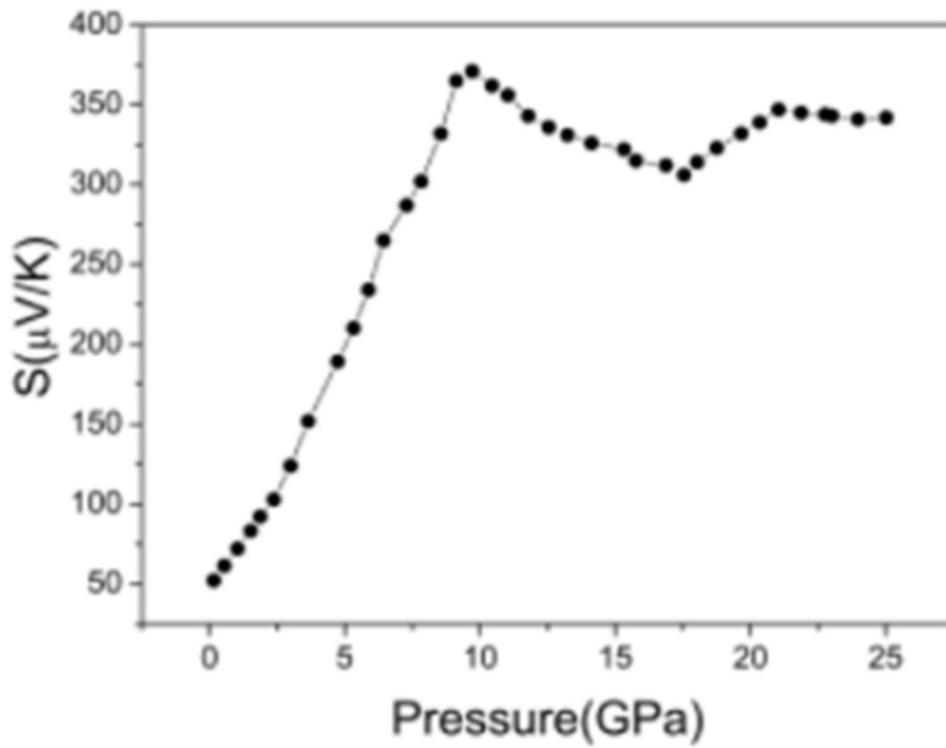


图6

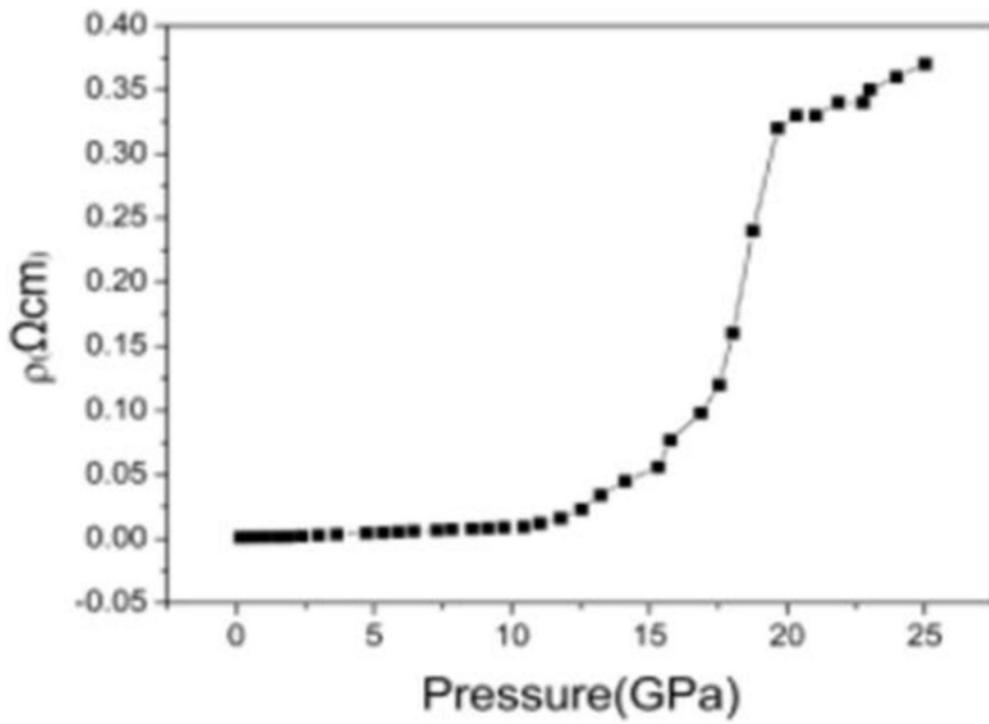


图7

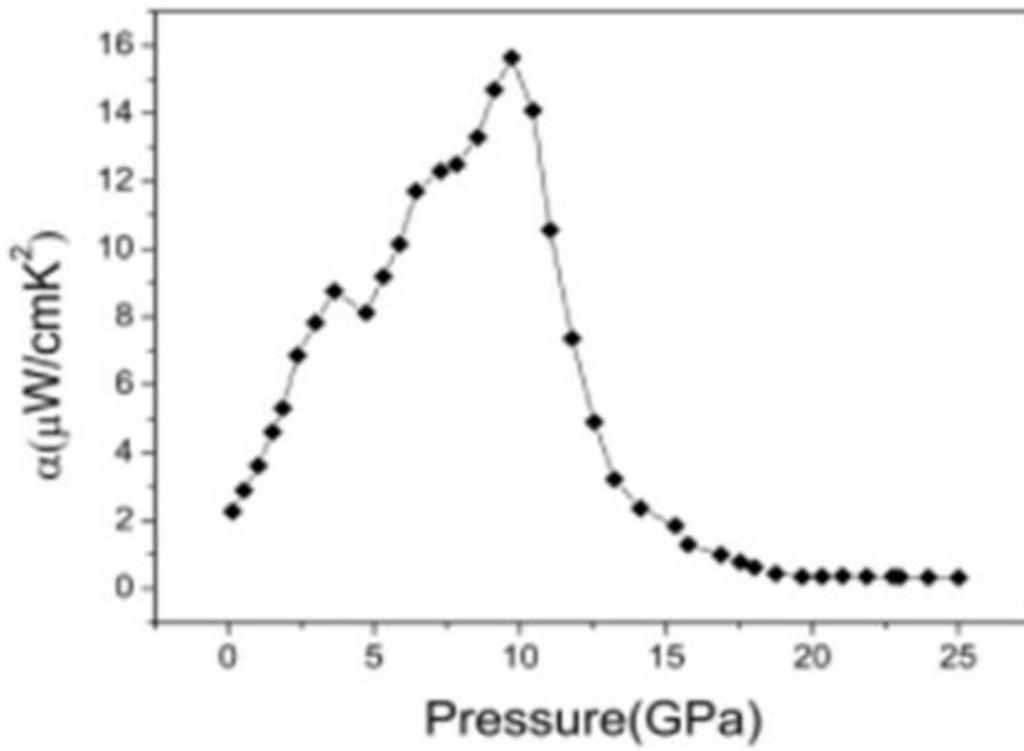


图8