



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113720891 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 23

(21) 申请号 202111086648.1

C01B 19/04 (2006.01)

(22) 申请日 2021.09.16

审查员 陈洋

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113720891 A

(43) 申请公布日 2021.11.30

(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 胡海英

(74) 专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

52100

专利代理师 商小川

(51) Int. Cl.

G01N 27/416 (2006.01)

G01R 27/02 (2006.01)

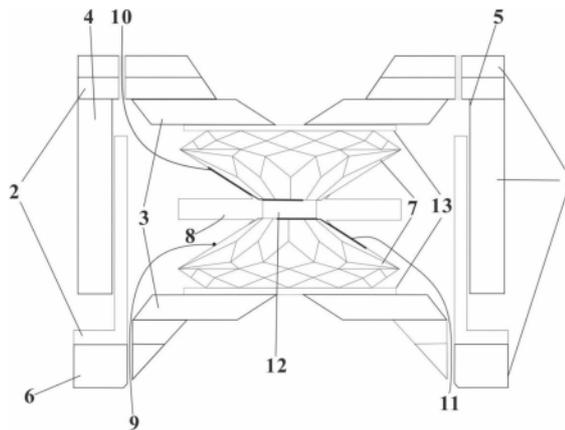
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

## (54) 发明名称

一种非静压条件下金属化的碲化锗制备及标定方法

## (57) 摘要

本发明公开了一种非静压条件下金属化的碲化锗制备及标定方法,分别在四柱型压机上下支撑块的合金钢和铍铜上开对称的圆孔;把金刚石置于安放在工装上的碳化钨底座上;将合金刚石下部与碳化钨底座固定;烘烤完后分别把两组金刚石和底座置于四柱型金刚石压腔高温高压实验设备上;预压T301不锈钢金属垫片;将氮化硼和环氧树脂绝缘粉置入样品腔合上压机进行二次预压,将第二次预压后垫片样品腔用激光打孔机在中心钻出圆孔作为样品腔;将高纯度固体半导体碲化锗粉末作为初始物放入样品腔合上压机;加压至36.5GPa,并恒压3.0小时得到金属化的碲化锗;解决了现有技术制备金属相的碲化锗压力点不明确,标定不准确等技术问题。



1. 一种非静压条件下金属化的碲化锗制备方法,它包括:

步骤1、分别在四柱型压机上下支撑块的合金钢和铍铜上开对称的圆孔;

步骤1所述在四柱型压机上支撑块的合金钢和铍铜上开对称的圆孔直径为1.0mm;圆孔表面磁控溅射氧化铝薄膜绝缘粉;

步骤2、把金刚石和碳化钨底座浸泡于丙酮中超声25分钟全部清洗干净,然后把清洗干净的金剛石置于安放在工装上的碳化钨底座上;

步骤3、将合金刚石下部与碳化钨底座固定,粘好两组金刚石与碳化钨底座后把整个工装置于烘箱中烘烤融为一体;

步骤4、烘烤完后分别把两组金刚石和底座置于四柱型金刚石压腔高温高压实验设备上;

步骤5、预压T301不锈钢金属垫片,预压厚度41 $\mu\text{m}$ ,然后使用激光打孔机在垫片中心钻出直径145 $\mu\text{m}$ 的圆孔作为样品腔;

步骤6、将T301不锈钢金属垫片水平安放在四柱型金刚石压腔高温高压实验设备的两颗金刚石之间,将预先按10:1比例混合而成的氮化硼和环氧树脂绝缘粉置入样品腔;

步骤7、合上压机升压至10GPa进行二次预压,保压5分钟,使绝缘粉完全固结;

步骤8、将第二次预压后的T301不锈钢金属垫片样品腔用激光打孔机在中心钻出直径100 $\mu\text{m}$ 的圆孔作为样品腔;

步骤9、将T301不锈钢金属垫片水平安放在自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备的两颗金刚石之间,将高纯度固体半导体碲化锗粉末作为初始物放入直径100 $\mu\text{m}$ 的圆孔样品腔,合上压机;

步骤10、以15GPa/小时的加压速率升高压力,通过两颗金刚石挤压样品腔产生高压,加压至36.5GPa,并恒压3.0小时;

步骤11、以10GPa/小时的速率卸压至常压后取出实验样品,得到金属化的碲化锗。

2. 根据权利要求1所述的一种非静压条件下金属化的碲化锗制备方法,其特征在于:步骤2所述金刚石置于安放在工装上的碳化钨底座上后,在金相级奥林巴斯显微镜下微调碳化钨底座,使金刚石与碳化钨底座中心重合;同样的步骤安装好另一组金刚石与碳化钨底座。

3. 根据权利要求1所述的一种非静压条件下金属化的碲化锗制备方法,其特征在于:步骤3所述将合金刚石下部与碳化钨底座固定,粘好两组金刚石与碳化钨底座后把整个工装置于烘箱中烘烤融为一体的方法为:取高温工业修补剂在载破片或玻璃碗中用牙签混合均匀成粘稠状,混合好后用牙签粘合金刚石下部与底座使其固定;粘好两组金刚石与碳化钨底座后把整个工装置于烘箱中烘烤,烘烤温度120 $^{\circ}\text{C}$ 和持续时间3小时,使金刚石压砧通过高温修补剂牢固固定在碳化钨底座上并融为一体。

4. 根据权利要求1所述的一种非静压条件下金属化的碲化锗制备方法,其特征在于:步骤4所述烘烤完后分别把两组金刚石和底座置于四柱型金刚石压腔高温高压实验设备上时,四柱型金刚石压腔高温高压实验设备放置底座的平面须保证干净,在数显显微镜下进行金刚石调平对中,使上下两颗金刚石砧面完全重合在一起。

5. 根据权利要求1所述的一种非静压条件下金属化的碲化锗制备方法,其特征在于:直接采用金刚石压砧作为压标,进行压力标定,通过金刚石拉曼光谱结果,进行样品腔内精确

的压力标定。

6. 一种非静压条件下金属化的碲化锗的标定方法,其特征在于:它包括:

步骤1、分别在四柱型压机上下支撑块的合金钢和铍铜上开对称的圆孔;

步骤2、把金刚石和碳化钨底座浸泡于丙酮中超声25分钟全部清洗干净,然后把清洗干净的金剛石置于安放在工装上的碳化钨底座上;

步骤3、将合金刚石下部与碳化钨底座固定,粘好两组金刚石与碳化钨底座后把整个工装置于烘箱中烘烤融为一体;

步骤4、烘烤完后分别把两组金刚石和底座置于四柱型金刚石压腔高温高压实验设备上;

步骤5、预压T301不锈钢金属垫片,预压厚度39 $\mu\text{m}$ ,然后使用激光打孔器在垫片中心钻出直径151 $\mu\text{m}$ 的圆孔,作为样品腔;

步骤6、按10:1比例混合而成的氮化硼和环氧树脂绝缘粉加入到样品腔内;

步骤7、合上压机,升压至10GPa进行二次预压,保压5分钟,使绝缘粉完全固结;

步骤8、将第二次预压后的T301不锈钢金属垫片样品腔,再用激光打孔机在中心钻出直径100 $\mu\text{m}$ 的圆孔;

步骤9、钻完100 $\mu\text{m}$ 孔后的T301不锈钢金属垫片水平安放在四柱型金刚石压腔高温高压实验设备的两颗金刚石之间,将高纯的固体半导体碲化锗粉末作为初始物放入直径100 $\mu\text{m}$ 的圆孔合上压机;

步骤10、以4 $\mu\text{m}$ 厚度的金属铂丝为电极,在金相级奥林巴斯显微镜下精确安放电导率测量所需铂电极到样品的上下部位置;将电极引线从四柱型压机的上支撑块和下支撑块的合金钢和铍铜的圆孔中引出;

步骤11、样品腔的温度用K型热电偶进行标定,热电偶将从自主改进的四柱型压机的下支撑块的合金钢和铍铜的圆孔中引出;圆孔表面磁控溅射氧化铝薄膜绝缘粉;

步骤12、将组装好的实验装置的电极引线与Solartron-1260阻抗、增益相位分析仪连接,设置样品电导率原位测量的激发极化信号电压和信号频率分别为1.0V和 $10^{-1}$ 至 $10^6$ Hz;

步骤13、以10GPa/小时的加压速率,每间隔2.0GPa的压力点测量碲化锗样品的电学交流阻抗谱,用ZView软件拟合出样品的电阻,应用公式:

$$\sigma = \frac{l}{RS}$$

精确计算出每个给定压力点条件下,碲化锗样品的电导率;

步骤14、加压至36.5GPa时,通过电导率从碲化锗在常压下半导体电导率值 $10^{-4}$ S/cm到36.5GPa下样品金属相的10S/cm,判断相变材料碲化锗发生金属化的相态转变。

## 一种非静压条件下金属化的碲化锗制备及标定方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于功能材料合成技术领域,尤其涉及一种非静压条件下金属化的碲化锗制备及标定方法。

### 背景技术

[0002] 通常,相变材料是指在给定的温度条件下,通过物理学性质相态转变,来获取能提供潜热的物质。物理学性质的相态转变过程,即为相变过程,而在此相变过程中材料将会吸收或释放大量的潜热。相变材料是节能环保的最佳绿色环保载体,是众多国际科研院所和研发机构所极为关注的重要功能材料,在人类生产活动和日常生活中具有极为广泛的应用。作为一种最为典型的重要相变材料,碲化锗(化学分子式:GeTe),由元素周期表中碳族元素(第四族)的32号元素阳离子锗和氧族元素(第六族)52号元素阴离子碲组成的。常温常压下,碲化锗是三角晶系面心结构的半导体,且具有相对较低的带隙能( $\sim 0.23\text{eV}$ )。由于碲化锗独特的晶体结构,在可擦写光盘、可擦写数字多功能光盘、数字多功能光盘、随机存取存储器、蓝光光盘等具有极为广泛的应用。

[0003] 半导体的电导率在 $1 \times 10^{-5}\text{S/cm} \sim 0.1\text{S/cm}$ 之间,而金属电导率则大于 $0.1\text{S/cm}$ 。常温常压下碲化锗是一种窄能隙半导体,如何将其转化成为金属具有非常重要的应用价值。金属化的碲化锗会表现出与半导体材料截然不同的性质,比如极高的电子迁移率、极佳的柔韧性和透光度。有望发展成为比传统相变材料更节能的小尺寸低电压柔性电子器件。因此,通过技术手段制备碲化锗并表征其独特的物理化学和光学性质具有重大的科学意义和工业价值。

[0004] 纵观国内外采用高压方法制备及标定金属相的碲化锗主要存在如下三方面的问题:1、样品制备方法:制备金属相的碲化锗压力点不明确,压力过低,可能得到的产品是半导体相和金属相的混合物,而非纯相的碲化锗;而相反,压力过高,其成本明显增加,不利于制备出高纯度和性能稳定的碲化锗相变材料,并很难实现其工业化生产;2、样品标定的高温高压装置:传统的采用活塞圆筒式金刚石对顶砧高温高压设备,由于该装置样品腔体完全密封,不利于电学性质测量线路的引出,很容易导致高压电导率测量过程中发生样品短路问题,不易于作为材料金属性质化行为的有效标定;3、金属化认定:传统采用高压( $< 25\text{GPa}$ )条件下的同步辐射X射线衍射、高压拉曼光谱、第一性原理理论计算等手段,均不能有效预测碲化锗高压下可能会发生金属相转变,目前尚无有效的方法去针对金属相的碲化锗的金属化行为进行系统标定。

### 发明内容:

[0005] 本发明要解决的技术问题是:提供一种非静压条件下金属化的碲化锗制备及标定方法,以解决现有技术制备金属相的碲化锗压力点不明确,压力过低,可能得到的产品是半导体相和金属相的混合物,而非纯相的碲化锗;而相反,压力过高,其成本明显增加,不利于制备出高纯度和性能稳定的碲化锗相变材料,并很难实现其工业化生产;2、样品标定的高

温高压装置传统的采用活塞圆筒式金刚石对顶砧高温高压设备,由于该装置样品腔体完全密封,不利于电学性质测量线路的引出,很容易导致高压电导率测量过程中发生样品短路问题,不易于作为材料金属性质化行为的有效标定;3、金属化认定采用高压(<25GPa)条件下的同步辐射X射线衍射、高压拉曼光谱、第一性原理理论计算等手段,均不能有效预测碲化锗高压下可能会发生金属相转变,目前尚无有效的方法去针对金属相的碲化锗的金属化行为进行系统标定等技术问题。

[0006] 本发明技术方案是:

[0007] 一种非静压条件下金属化的碲化锗制备方法,它包括:

[0008] 步骤1、分别在四柱型压机上下支撑块的合金钢和铍铜上开对称的圆孔;

[0009] 步骤2、把金刚石和碳化钨底座浸泡于丙酮中超声25分钟全部清洗干净,然后把清洗干净的金刚石置于安放在工装上的碳化钨底座上;

[0010] 步骤3、将合金金刚石下部与碳化钨底座固定,粘好两组金刚石与碳化钨底座后把整个工装置于烘箱中烘烤融为一体;

[0011] 步骤4、烘烤完后分别把两组金刚石和底座置于四柱型金刚石压腔高温高压实验设备上;

[0012] 步骤5、预压T301不锈钢金属垫片,预压厚度41 $\mu\text{m}$ ,然后使用激光打孔机在垫片中心钻出直径145 $\mu\text{m}$ 的圆孔作为样品腔;

[0013] 步骤6、将T301不锈钢金属垫片水平安放在四柱型金刚石压腔高温高压实验设备的两颗金刚石之间,将预先按10:1比例混合而成的氮化硼和环氧树脂绝缘粉置入样品腔;

[0014] 步骤7、合上压机升压至10GPa进行二次预压,保压5分钟,使绝缘粉完全固结;

[0015] 步骤8、将第二次预压后的T301不锈钢金属垫片样品腔用激光打孔机在中心钻出直径100 $\mu\text{m}$ 的圆孔作为样品腔;

[0016] 步骤9、将T301不锈钢金属垫片水平安放在自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备的两颗金刚石之间,将高纯度固体半导体碲化锗粉末作为初始物放入直径100 $\mu\text{m}$ 的圆孔样品腔,合上压机;

[0017] 步骤10、以15GPa/小时的加压速率升高压力,通过两颗金刚石挤压样品腔产生高压,加压至36.5GPa,并恒压3.0小时;

[0018] 步骤11、以10GPa/小时的速率卸压至常压后取出实验样品,得到金属化的碲化锗。

[0019] 步骤1所述在四柱型压机上支撑块的合金钢和铍铜上开对称的圆孔直径为1.0mm;圆孔表面磁控溅射氧化铝薄膜绝缘粉。

[0020] 步骤2所述金刚石置于安放在工装上的碳化钨底座上后,在金相级奥林巴斯显微镜下微调碳化钨底座,使金刚石与碳化钨底座中心重合;同样的步骤安装好另一组金刚石与碳化钨底座。

[0021] 步骤3所述将合金金刚石下部与碳化钨底座固定,粘好两组金刚石与碳化钨底座后把整个工装置于烘箱中烘烤融为一体;的方法为:取高温工业修补剂在载破片或玻璃碗中用牙签混合均匀成粘稠状,混合好后用牙签粘合金金刚石下部与底座使其固定;粘好两组金刚石与碳化钨底座后把整个工装置于烘箱中烘烤,烘烤温度120 $^{\circ}\text{C}$ 和持续时间3小时,使金刚石压砧通过高温修补剂牢固固定在碳化钨底座上并融为一体。

[0022] 步骤4所述烘烤完后分别把两组金刚石和底座置于四柱型金刚石压腔高温高压实

验设备上时,四柱型金刚石压腔高温高压实验设备放置底座的平面须保证干净,在数显显微镜下进行金刚石调平对中,使上下两颗金刚石砧面完全重合在一起。

[0023] 直接采用金刚石压砧作为压标,进行压力标定,通过金刚石拉曼光谱结果,进行样品腔内精确的压力标定。

[0024] 一种非静压条件下金属化的碲化锗的标定方法,它包括:

[0025] 步骤1、分别在四柱型压机上下支撑块的合金钢和铍铜上开对称的圆孔;

[0026] 步骤2、把金刚石和碳化钨底座浸泡于丙酮中超声25分钟全部清洗干净,然后把清洗干净的金剛石置于安放在工装上的碳化钨底座上;

[0027] 步骤3、将合金刚石下部与碳化钨底座固定,粘好两组金刚石与碳化钨底座后把整个工装置于烘箱中烘烤融为一体;

[0028] 步骤4、烘烤完后分别把两组金刚石和底座置于四柱型金刚石压腔高温高压实验设备上;

[0029] 步骤5、预压T301不锈钢金属垫片,预压厚度39 $\mu\text{m}$ ,然后使用激光打孔器在垫片中心钻出直径151 $\mu\text{m}$ 的圆孔,作为样品腔;

[0030] 步骤6、按10:1比例混合而成的氮化硼和环氧树脂绝缘粉加入到样品腔内;

[0031] 步骤7、合上压机,升压至10GPa进行二次预压,保压5分钟,使绝缘粉完全固结;

[0032] 步骤8、将第二次预压后的T301不锈钢金属垫片样品腔,再用激光打孔机在中心钻出直径100 $\mu\text{m}$ 的圆孔;

[0033] 步骤9、钻完100 $\mu\text{m}$ 孔后的T301不锈钢金属垫片水平安放在四柱型金刚石压腔高温高压实验设备的两颗金刚石之间,将高纯的固体半导体碲化锗粉末作为初始物放入直径100 $\mu\text{m}$ 的圆孔合上压机;

[0034] 步骤10、以4 $\mu\text{m}$ 厚度的金属铂丝为电极,在金相级奥林巴斯显微镜下精确安放电导率测量所需铂电极到样品的上下部位置;将电极引线从四柱型压机的上支撑块和下支撑块的合金钢和铍铜的圆孔中引出;

[0035] 步骤11、样品腔的温度用K型热电偶进行标定,热电偶将从自主改进的四柱型压机的下支撑块的合金钢和铍铜的圆孔中引出;圆孔表面磁控溅射氧化铝薄膜绝缘粉;

[0036] 步骤12、将组装好的实验装置的电极引线与Solartron-1260阻抗、增益相位分析仪连接,设置样品电导率原位测量的激发极化信号电压和信号频率分别为1.0V和 $10^{-1}$ 至 $10^6\text{Hz}$ ;

[0037] 步骤13、以10GPa/小时的加压速率,每间隔2.0GPa的压力点测量碲化锗样品的电学交流阻抗谱,用ZView软件拟合出样品的电阻,应用公式:

$$[0038] \quad \sigma = \frac{l}{RS}$$

[0039] 精确计算出每个给定压力点条件下,碲化锗样品的电导率;

[0040] 步骤14、加压至36.5GPa时,通过电导率从碲化锗在常压下半导体电导率值 $10^{-4}\text{S/cm}$ 到36.5GPa下样品金属相的10S/cm,判断相变材料碲化锗发生金属化的相态转变。

[0041] 本发明的有益效果:

[0042] 本发明采用自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备上,在非静水压和36.5GPa条件下,合成出高纯度和性能稳定的碲化锗相变材料;通过详细对比高压条件下

(压力范围:0.5-36.5GPa)电导率测量结果,有效检测样品从半导体到金属的转变,制定出一套普遍适应于非静水压条件下针对碲化锗金属相等具有AB结构化合物的最直接、准确、高效的标定新方法。

[0043] 本发明为克服传统金刚石对顶砧高温高压实验设备的弊端,采用自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备,在非静水压、室温和36.5GPa条件下,合成出高纯度和性能稳定的碲化锗相变材料,恢复样品具有极佳的柔韧性和极高的光学透光度,并实现其应用于工业化生产和广泛应用;

[0044] 本发明制备采用自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备,相比传统的活塞圆筒式金刚石压机相比,该压机具有稳定性强、样品腔体空间尺寸大和可实现更高的实验压力等优越特性,样品腔体未完全密封,碲化锗样品的电导率测量线路很容易引出,有效实现半导体材料电学性质测量过程中具有很好的绝缘性,在该自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备上可完全应用于相变材料金属性质化行为的有效标定;

[0045] 本发明采用电导率测量最先进的方法-电化学交流阻抗谱法,通过常温常压下半导体的碲化锗相变材料在高压下电导率值大小,可有效判别压力导致的碲化锗相变材料的金属化行为。将制备出高纯度和性能稳定的金属相的碲化锗相变材料,放在自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备上,采用电化学交流阻抗谱技术,高压原位测量样品电导率,从电迁移性质的电导率值大小,有效评估合成金属化的碲化锗相变材料的性能,并有效指导工业生产。

[0046] 解决了现有技术制备金属相的碲化锗压力点不明确,压力过低,可能得到的产品是半导体相和金属相的混合物,而非纯相的碲化锗;而相反,压力过高,其成本明显增加,不利于制备出高纯度和性能稳定的碲化锗相变材料,并很难实现其工业化生产;2、样品标定的高温高压装置传统的采用活塞圆筒式金刚石对顶砧高温高压设备,由于该装置样品腔体完全密封,不利于电学性质测量线路的引出,很容易导致高压电导率测量过程中发生样品短路问题,不易于作为材料金属性质化行为的有效标定;3、金属化认定采用高压(<25GPa)条件下的同步辐射X射线衍射、高压拉曼光谱、第一性原理理论计算等手段,均不能有效预测碲化锗高压下可能会发生金属相转变,目前尚无有效的方法去针对金属相的碲化锗的金属化行为进行系统标定等技术问题。

#### 附图说明:

[0047] 图1为本发明装置结构示意图;

[0048] 图1中,1为合金钢,2为铍铜,3为摇床,4为压机上模,5为上模圆筒内壁,6为压机下模,7为金刚石压砧,8为T301不锈钢金属垫片,9为K型热电偶,10为上顶砧面的铂电极及引线,11为下顶砧面的铂电极及引线,12为样品,13为碳化钨底座。其中1-6为外部加压装置,目的是通过机械摇动挤压摇床中间的金刚石,使两个金刚石对顶处产生高压。7-13为内部固定与测量装置;引线10和11与Solartron-1260阻抗谱分析仪相连接,目的是测量样品的阻抗。

#### 具体实施方式:

[0049] 本发明一种典型的相变材料非静压条件下金属化的碲化锗制备及标定方法:它包

括：

[0050] 1、高压制备：

[0051] (1) 为满足本发明需求，本发明采用自主改进的四柱型压机进行实验，改进后的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备见图1，具体改进方案是分别在原有压机的上下支撑块的合金钢和铍铜上开对称的四个圆孔(孔直径为1.0mm)，以方便实验过程中电极引线和热电偶引线的引出，并在其表面磁控溅射氧化铝薄膜绝缘粉，以便实验过程中测量线路有更好的绝缘性。同时，比较传统的活塞-圆筒压机，改进后的四柱型压机具有更强的稳定性、样品腔体空间尺寸大和可实现更高的实验压力等优越特性，可完全应用于相变材料金属性质化行为的有效标定；

[0052] (2) 把金刚石(砧面300微米)和碳化钨底座浸泡于丙酮中超声25分钟，将其全部清洗干净，然后把清洗干净的金金刚石置于安放在工装上的碳化钨底座上，在高倍金相级奥林巴斯显微镜下微调碳化钨底座，使金刚石与碳化钨底座中心大致重合。同样的步骤安装好另一组金刚石与碳化钨底座；

[0053] (3) 取适量高温工业修补剂在载破片或玻璃小碗中用牙签混合均匀成粘稠状，混合好后用牙签粘合金金刚石下部与底座使其固定。粘好两组金刚石与碳化钨底座后把整个工装置于烘箱中烘烤，烘烤温度120℃和持续时间3小时，使金刚石压砧通过高温修补剂牢固固定在碳化钨底座上，并融为一体；

[0054] (4) 烘烤完后分别把两组金刚石和底座置于自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备上，自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备放置底座的平面须保证干净，在高倍数显微镜下进行金刚石调平对中，使上下两颗金刚石砧面完全重合在一起；

[0055] (5) 按照图1组装所示，将其置于自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备后，先预压T301不锈钢金属垫片，预压厚度41 $\mu\text{m}$ ，然后使用激光打孔机在垫片中心钻出直径145 $\mu\text{m}$ 的圆孔，作为样品腔；

[0056] (6) 钻完孔后的T301不锈钢金属垫片水平安放在自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备的两颗金刚石之间，将预先按10:1比例混合而成的氮化硼和环氧树脂绝缘粉放入样品腔，该比例的绝缘粉既保证了提供了很好的绝缘性能，又要比较容易固结；最主要的是能够将不锈钢金属垫片的孔壁和固体半导体碲化锗粉末隔开，避免固体半导体碲化锗粉末被二次污染。

[0057] (7) 氮化硼和环氧树脂绝缘粉放入样品腔后，合上压机，升压至10GPa进行二次预压，保压5分钟，使绝缘粉完全固结，提供极佳的绝缘性能；

[0058] (8) 将第二次预压后的T301不锈钢金属垫片样品腔，再用激光打孔机在中心钻出直径100 $\mu\text{m}$ 的圆孔；

[0059] (9) 钻完100 $\mu\text{m}$ 孔后的T301不锈钢金属垫片水平安放在自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备的两颗金刚石之间，将高纯的99.999%固体半导体碲化锗粉末作为初始物，合上压机；

[0060] (10) 为避免标压材料的引入而导致样品污染，本发明直接采用金刚石压砧直接作为压标，进行压力标定；通过高压下的金刚石拉曼光谱结果，进行样品腔内精确的压力标定；

[0061] (11) 为避免加压过程中金刚石破裂而导致没必要的产品成本增加，以15GPa/小时

的加压速率,缓慢升高压力,通过两颗金刚石缓慢挤压样品腔产生高压,加压至36.5GPa,并恒压3.0小时,目的使碲化锗从半导体到金属的相转变彻底完成;

[0062] (12) 为避免加压过程中金刚石破裂而导致不必要的产品成本增加,以10GPa/小时的加压速率,卸压至常压,在高倍数显微镜下,小心取出实验样品;

[0063] (13) 卸压后的实验样品,通过高分辨率的光学显微镜、原子力显微镜和透射电镜观察,表明获得的碲化锌实验样品具有很好的金属光泽,极佳的柔韧性和极高的光学透光度;

[0064] (14) 整个金属相的碲化锗制备过程中,未引入硅油、氯化钠等传压介质,样品腔完全处于一个典型的非静水压环境,通过高压条件下获得的金属相的碲化锗相变材料具有高纯度、性能稳定等优越性能。

[0065] 2、标定方法:

[0066] 本发明采用电导率测量最先进的方法-电化学交流阻抗谱法,通过常温常压下半导体的碲化锌相变材料在高压下电导率值大小,可有效判别压力导致的碲化锌相变材料的金属化行为。

[0067] 高压电导率标定金属化的碲化锗方法如下:

[0068] (1) 为满足本发明需求,采用自主改进的四柱型压机进行实验,改进后的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备见图1,具体改进方案是分别在原有压机的上支撑块的合金钢和铍铜开对称的四个圆孔(孔直径为1.0mm),以方便实验过程中电极引线和热电偶引线的引出,并在其表面磁控溅射氧化铝薄膜绝缘粉,以便实验过程中测量线路有更好的绝缘性。同时,比较传统的活塞-圆筒压机,改进后的四柱型压机具有更强的稳定性、样品腔体空间尺寸大和可实现更高的实验压力等优越特性,可完全应用于相变材料金属性质化行为的有效标定;

[0069] (2) 把金刚石(砧面300微米)和碳化钨底座浸泡于丙酮中超声40分钟,将其全部清洗干净,然后把清洗干净的金钢石置于安放在工装上的碳化钨底座上,在高倍金相级奥林巴斯显微镜下微调碳化钨底座,使金刚石与碳化钨底座中心大致重合。同样的步骤安装好另一组金刚石与碳化钨底座;

[0070] (3) 取适量高温工业修补剂在载破片或玻璃小碗中用牙签混合均匀成粘稠状,混合好后用牙签粘合金钢石下部与底座使其固定。粘好两组金刚石与碳化钨底座后把整个工装置于烘箱中烘烤,烘烤温度120℃和持续时间3小时,使金刚石压砧通过高温修补剂牢固固定在碳化钨底座上,并融为一体;

[0071] (4) 烘烤完后分别把两组金刚石和底座置于自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备上,自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备放置底座的平面须保证干净,在高倍数显微镜下进行金刚石的调平对中,使两颗金刚石完全处于同一水平面上;

[0072] (5) 按照图1组装所示,将其置于自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备后,先预压T301不锈钢金属垫片,预压厚度39 $\mu\text{m}$ ,然后使用激光打孔器在垫片中心钻出直径151 $\mu\text{m}$ 的圆孔,作为样品腔;

[0073] (6) 钻完孔后的T301不锈钢金属垫片水平安放在自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备的两颗金刚石之间,将预先按10:1比例混合而成的氮化硼和环氧树脂绝缘粉,该比例的绝缘粉既保证了提供了很好的绝缘性能,又要比较容易固结;

[0074] (7) 放入样品腔内,合上压机,升压至10GPa进行二次预压,保压5分钟,使绝缘粉完全固结,提供极佳的绝缘性能;

[0075] (8) 将第二次预压后的T301不锈钢金属垫片样品腔,再用激光打孔机在中心钻出直径100 $\mu\text{m}$ 的圆孔;

[0076] (9) 钻完100 $\mu\text{m}$ 孔后的T301不锈钢金属垫片水平安放在自主改进的四柱型金刚石压腔高温高压实验设备的两颗金刚石之间,将高纯的99.999%固体半导体碲化锗粉末作为初始物,合上压机;

[0077] (10) 按图1中10和11所示,以4 $\mu\text{m}$ 厚度的高纯度金属铂丝为电极,在高倍金相级奥林巴斯显微镜下精确安放电导率测量所需铂电极,将从自主改进的四柱型压机的上支撑块和下支撑块的合金钢和铍铜的圆孔(孔直径为1.0mm)中引出,改进后的压机热电偶引线更容易固定,并在其表面磁控溅射氧化铝薄膜绝缘粉,以便电导率测量过程中线路有更好的绝缘性。

[0078] (11) 按图1中9所示,样品腔的温度用K型热电偶进行标定,热电偶将从自主改进的四柱型压机的下支撑块的合金钢和铍铜的圆孔(孔直径为1.0mm)中引出,改进后的压机热电偶引线更容易固定,并在其表面磁控溅射氧化铝薄膜绝缘粉,以便温度标定过程中测量线路有更好的绝缘性。

[0079] (12) 为避免标压材料的引入而导致样品污染,本发明直接采用金刚石压砧直接作为压标,通过高压下的金刚石拉曼光谱结果,进行样品腔内精确的压力标定;

[0080] (13) 按照图1组装所示,将组装好的实验装置的电极引线10和11,将与Solartron-1260阻抗/增益相位分析仪相连接,设置样品电导率原位测量的激发极化信号电压和信号频率分别为1.0V和 $10^{-1}$ - $10^6$ Hz;

[0081] (14) 为避免加压过程中金刚石破裂而导致产品成本增加,同时充分考虑半导体到金属的碲化锗相转变时间和每个压力点下的采集样品阻抗谱需要时间,以10GPa/小时的加压速率,每间隔 $\sim$ 2.0GPa的压力点,测量碲化锗样品的电化学交流阻抗谱,用ZView软件拟合出样品的电阻,应用公式:

$$[0082] \quad \sigma = \frac{l}{RS}$$

[0083] 精确计算出每个给定压力点条件下,碲化锗样品的电导率;

[0084] (15) 缓慢加压至36.5GPa,通过电导率从碲化锗在常压下半导体电导率值 $10^{-4}$ S/cm到36.5GPa下样品金属相的10S/cm,可有效判断相变材料碲化锗发生金属化的相态转变。

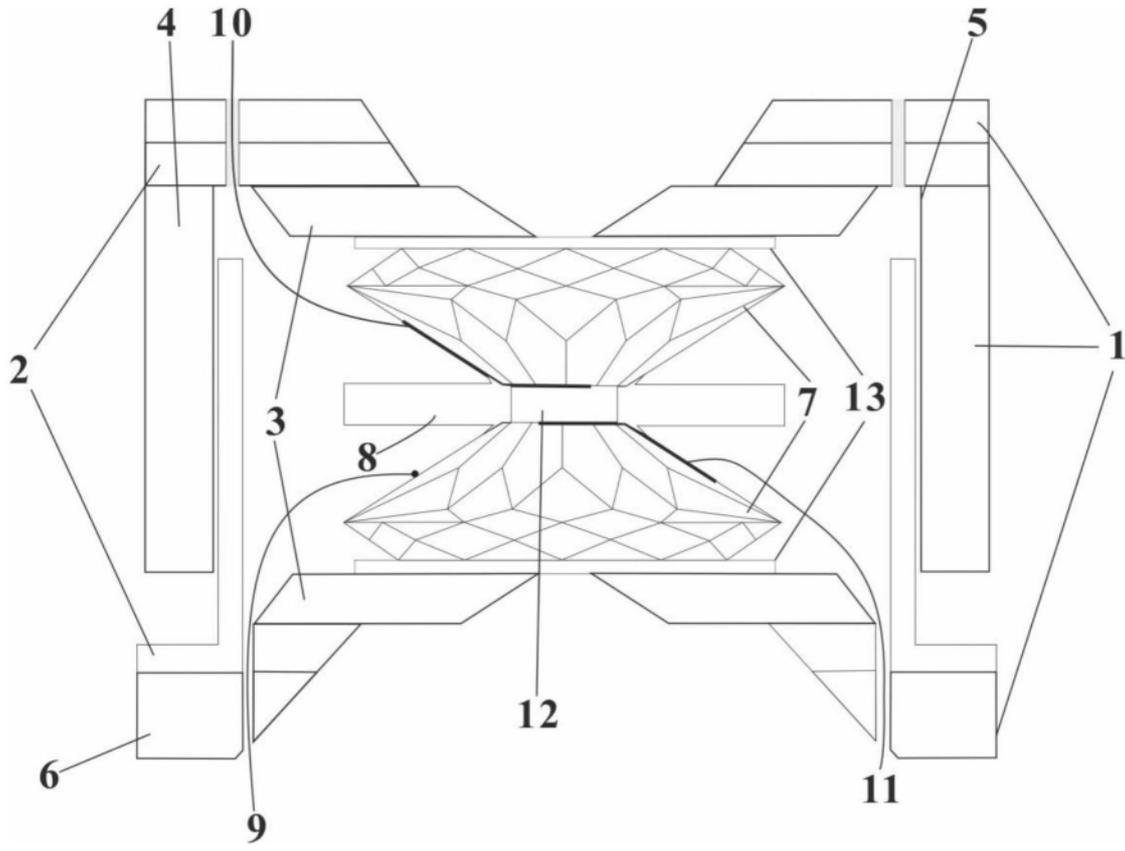


图1