

材料的高通量制备与表征技术

王海舟¹,汪洪²,丁洪³,项晓东^{2,4},向勇⁴,张晓琨⁴

1. 中国钢研科技集团有限公司,北京 100081
2. 中国建筑材料科学研究总院,北京 100024
3. 中国科学院物理研究所,北京 100190
4. 电子科技大学能源科学与工程学院,成都 611731

摘要 经过40年的发展,材料高通量制备与表征技术已取得了较大的进展,并被证明可有效地加速材料研发-应用进程,因此被列为材料基因组计划的三大技术要素之一。本文简要回顾材料高通量实验技术的发展历程,阐述高通量实验在材料基因组技术中的地位与作用,系统介绍一系列有代表性的高通量制备与表征技术,并指出一些高通量实验方法的应用局限。对未来面临的挑战与发展趋势进行了分析展望,重点介绍基于同步辐射、散裂中子源等大科学装置以及基于材料非均匀性本质的原位统计映射表征解析等发展新一代材料原位实时高通量制备、表征与分析技术的新思路,以期为中国材料基因组技术的跨越式发展提供参考。

关键词 高通量实验;高通量表征;材料基因组;同步辐射;中子源;统计映射

中图分类号 R730.58

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.10.003

Progress in high-throughput materials synthesis and characterization

WANG Haizhou¹, WANG Hong², DING Hong³, XIANG Xiaodong^{2,4}, XIANG Yong⁴, ZHANG Xiaokun⁴

1. China Iron and Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China
2. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China
3. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
4. School of Energy Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China

Abstract Over the last 40 years, high throughput experimentation has been demonstrated to be an effective approach to generate huge amount of material data in a short period of time, and it is now considered a key element of Materials Genome Initiative (MGI) to fulfill its promise to deliver materials of emerging importance with much faster paces and lower costs. In this article, the briefly history for high throughput materials synthesis and characterization is recalled. A series of representative techniques are reviewed, their limitations are identified, and the challenges and future trends are analyzed. In perspective, a facility consisting of *in-situ* real time materials processing, characterization and analysis based on synchrotron light sources or spallation neutron sources, as well as the original position statistic reflecting mapping technology for non-uniform materials are likely to play important role in the future generation high throughput material experimentation.

Keywords high throughput experimentation; high throughput characterization; materials genomics; synchrotron; spallation neutron source; statistic reflecting mapping

“材料高通量实验”是在短时间内完成大量样品的制备与表征。其核心思想是将传统材料研究中采用的顺序迭代

方法改为并行处理,以量变引起材料研究效率的质变。作为“材料基因组技术”三大要素之一,它需要与“材料计算模拟”

收稿日期:2015-04-02;修回日期:2015-05-04

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)项目(SS2015AA034204)

作者简介:王海舟,教授,中国工程院院士,研究方向为冶金分析与材料表征,电子邮箱:hzwang@ncschina.com

引用格式:王海舟,汪洪,丁洪,等.材料的高通量制备与表征技术[J].科技导报,2015,33(10):31-49.

和“材料信息学/数据库”有机融合、协同发展、互相补充,方可更充分发挥其加速材料研发与应用的效能,最终使材料科学走向“按需设计”的终极目标。当前,即使在材料计算模拟技术领先的欧美国家,由于受到目前计算能力、理论模型和基础数据的限制,绝大多数材料计算结果的准确性还远不能达到实验结果水平,难以满足实用要求。因此,在由传统经验方法向新型预测方法的过渡中,高通量实验扮演着承上启下的关键角色。首先,高通量实验可为材料模拟计算提供海量的基础数据,使材料数据库得到充实;同时,高通量实验可为材料模拟计算的结果提供实验验证,使计算模型得到优化、

修正;更为重要的是,高通量实验可快速地提供有价值的研究成果,直接加速材料的筛选和优化。随着中国材料科技的快速发展和材料基因组方法在研发中不断被广泛采用,高通量实验的重要性将日益彰显。

本文简要回顾材料高通量实验的发展历程,着重总结有代表性的材料高通量制备与表征技术,并分析高通量实验技术的应用局限、发展趋势和面临的挑战。

1 高通量实验的发展历程

高通量实验的主要发展历程如图1所示。

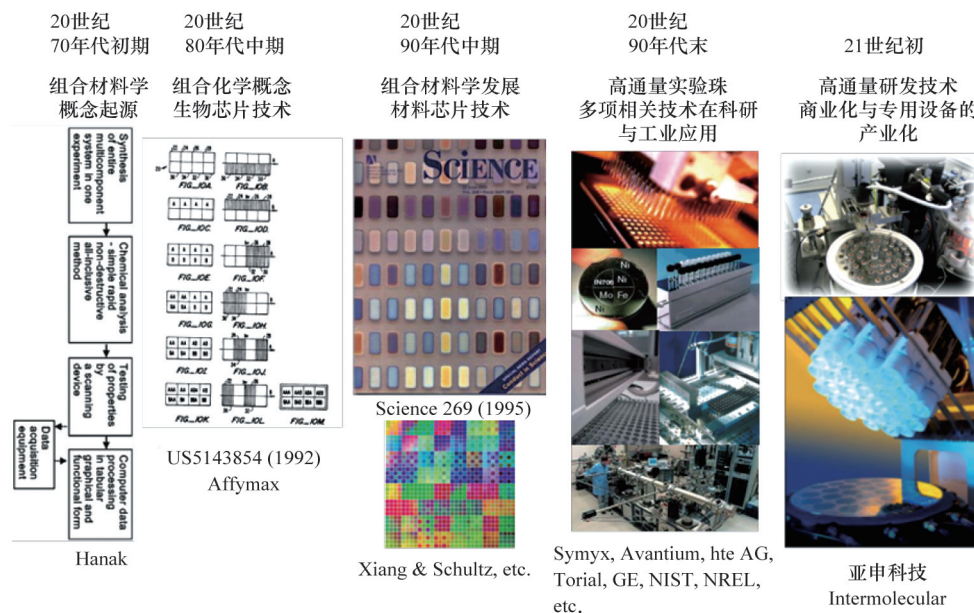


图1 高通量实验的主要发展历程

Fig. 1 History of high throughput experimentation

1970年, Hanak 首先提出了“多样品实验”的概念,并应用于薄膜形态的二元、三元超导材料研究^[1],其基本思想是通过一次实验合成完整覆盖多组分材料体系中成分组合的样品阵列,利用高效的测试分析手段快速获取阵列中各样品的成分、结构以及性能数据,最终通过计算机进行数据处理并以适当的方式呈现。然而,由于当时计算机等相关支撑性技术水平的限制,该方法未能得到快速推广。

20世纪80年代中期兴起了组合化学,并派生到高通量新药筛选、高通量基因测序、高通量平行反应器(用于有机材料和催化剂等的合成)等,显著地提高了生物和化学领域的研发效率。

20世纪90年代中期,美国劳伦斯伯克利国家实验室的项晓东和Schultz发展和完善了现代高通量组合材料实验方法^[2],率先展示了高通量实验的巨大潜力^[3],并随后在多种材料系统上进行了应用与示范推广,取得了一系列新材料成果,并基于此在美国创办了Symyx Corp和Intematix Corp两家上市公司。

20世纪90年代末期,高通量组合材料实验方法已在较大范围被材料科技工业领域接受^[4],应用于金属、陶瓷、无机化合物、高分子等材料的研发与产业化。适用的材料形态从最初的薄膜形态扩展至液体、胶体、块体、粉末等多种形态,并取得了一系列商业上的成功。典型的案例包括:Symyx公司发展出新型化工催化剂^[5,6];Intematix公司开发出突破专利封锁的固体发光器件荧光材料^[7,8];通用电气公司(GE)开发了高性能的特殊合金材料^[9];康宁公司PMN-PT电光陶瓷的发明及光通信元器件产业化^[10];Intermolecular公司开发出新一代低辐射膜材料;Intel公司和三星公司用于相变存储合金和高介电材料研究^[11]。美国国防部(DOD)、能源部(DOE)、国家标准局(NIST)、劳伦斯伯克利国家实验室(LBNL)及可再生能源国家实验室(NREL)等通过先进材料项目(ATP)^[12]、半导体自旋器件(SPINS)^[13]等多个研究项目,大力资助高通量组合材料实验研究,成功发展出许多新型材料,如半导体室温伽玛射线和中子探测材料^[14],储氢材料^[15]、热电材料^[16],纳米管生长催化剂^[17]等。进入21世纪后,还出现了专门提供商业化的高

高通量组合材料实验仪器设备与高通量组合材料实验研发服务的公司,如中国的亚申科技研发中心(上海)有限公司和美国 Intermolecular 公司。

中国自 20 世纪末开始尝试采用高通量组合材料实验方法,如中国科技大学开展了液滴喷射制备技术与同步辐射在组合材料方法中的应用研究^[18-20],中国科学院上海硅酸盐研究所提高了镀锌汽车板表面抗盐液腐蚀能力及力学性能^[21],清华大学原子分子纳米科学教育部重点实验室和中国科学院大连物理化学研究所分别优化了 CO 氧化催化剂和 NO 还原催化剂^[22,23],大连中国石化研究院通过引进美国 Symyx 公司的高通量设备展开石化冶炼催化材料的快速筛选等。但在

普及与应用规模上与发达国家有相当差距。

2 高通量实验流程

2.1 高通量实验流程概述

Hanak^[1]在 1970 年提出的工作流程(图 2)已初步包含了高通量实验最基本的特征:1) 高通量合成制备,即在 1 次实验中完成多组分目标材料体系制备,使制备具有高效性、系统性和一致性;2) 快速分析测试,即采用扫描式、自动化、快速的分析测试技术,原则上 1 天制备的样品 1 天内完成测试分析,避免成为瓶颈;3) 计算机数据处理输出,即充分利用计算机数据处理和分析功能,以表格、图形、函数等多种形式输出^[1]。

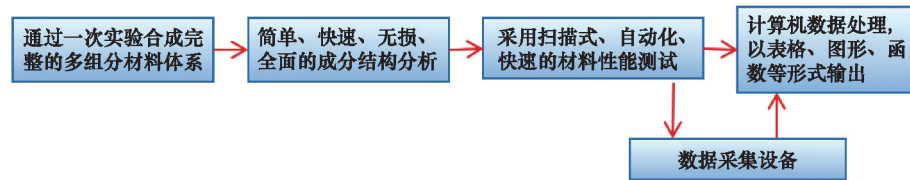


图 2 Hanak 提出的材料高通量实验的初始概念

Fig. 2 Original concept of high throughput materials experimentation proposed by Hanak

在此基础上,经过多年发展与演化,形成了新型高通量组合材料的实验流程(图 3)。它除保持传统特征外,还具有若干重要的新特点,如:1) 强调实验设计的重要性,合理的实验设计减少工作量,提高筛选速度和成功率;2) 明确材料数据库在流程中的轴心位置,材料数据库兼具实验管理、数据处理、信息存储、数据挖掘等多项功能;3) 注重材料计算模拟与实验的互动,相互验证,便于及时优化方向,快速收敛^[24]。

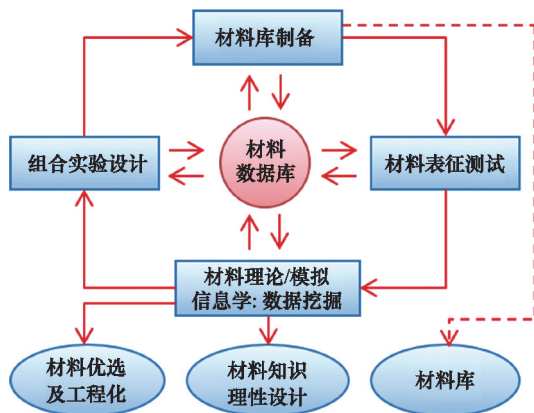


图 3 现代材料高通量实验流程示意

Fig. 3 Modern high throughput experimentation workflow

2.2 高通量实验的设计

目前人类对于材料的认知还处在较为初级的水平。对单元素材料和二元化合物材料了解相对充分,对三元化合物的认知已经是非常有限,对四元及以上的化合物材料则是知

之甚少。图 4^[4]示意几种情况下可能形成的组合数,从中不难看出有待探索的材料组合数量近乎天文数字,即使采用材料高通量实验方法也是无法企及的。另外,不经思考的盲目组合也常常造成“垃圾进、垃圾出”现象。因此,简单的高通量筛选并非出路,必须对高通量实验进行合理的设计,才能有效地进行材料搜索和筛选。

高通量实验设计的原则是首先要将实验的目的、目标、待解决的问题、欲获得的信息等定义清晰,找出关键的科学参数。在设计中充分利用现有经验和知识,积极采用理论计算模型作为指导,尽量缩小筛选范围。现代高通量组合材料实验强调理论和实验的融合与协同,力图通过理论模型对可能的组合进行预先的计算仿真,避免盲目组合,从而提高实验的效率与成功率。

在高通量组合材料实验方案的设计中还需要充分考虑目标材料体系的制备和表征能力,包括样品的制备方法、表征工具的空间分辨率等,从而确定样品的空间密度和组合形式。图 5 给出样品组合方案设计的参考因素。

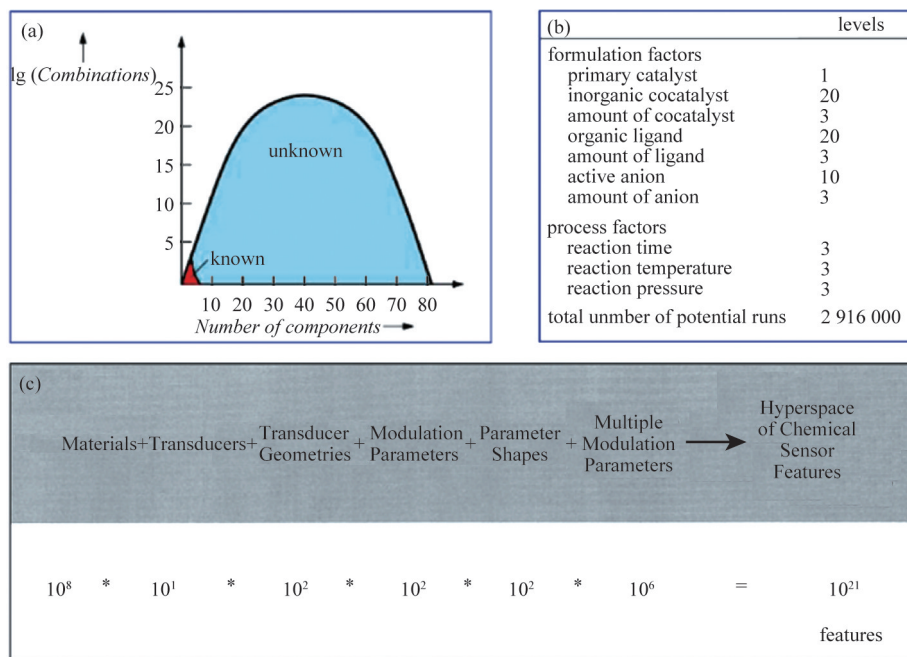
常用的高通量组合材料实验设计方法可归纳为:

1) 搜索法:针对所有可能的材料组合,通过一系列的高通量实验进行筛选,找出感兴趣的点——适合海选。

2) 基于统计学原理的方法:如全阶乘或部分阶乘设计,以有限实验次数获得统计学上可靠的结果——传统实验设计(DOE)。

3) 多参数方法:针对某一个感兴趣的材料体系空间,采用一系列的表征测试方法对一组样品进行全面细致的分析——适合精选。

4) 层级混合法:针对目标材料,综合上述各法逐步聚焦。



(a) 多元体系组合数目与组分数目关系,红色部分为目前已有研究报道的材料体系;(b) 一种催化剂材料的工艺参数任意组合出可能的试验次数;
(c) 一种化学传感器的材料选择、几何形态、工作模式等参数任意组合出可能的特征数目

图4 任意的材料组合数目巨大,超出高通量实验可行范围

Fig. 4 Number of random combinations of materials is too huge to be possibly explored even by high throughput experiment

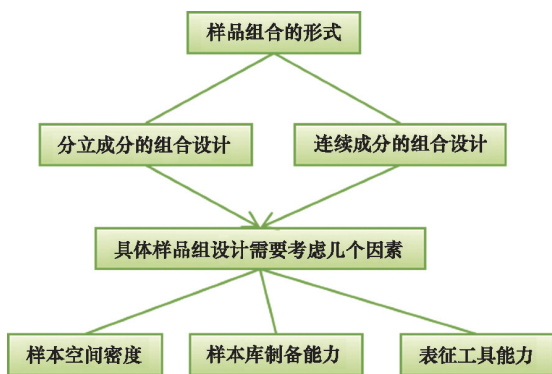
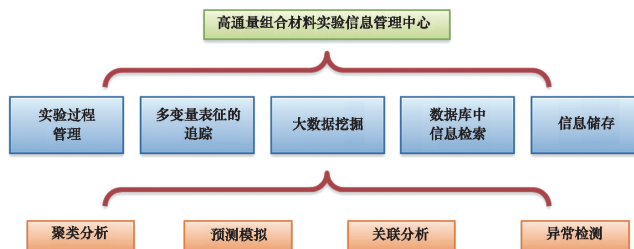


图5 样品组合方案设计的参考因素

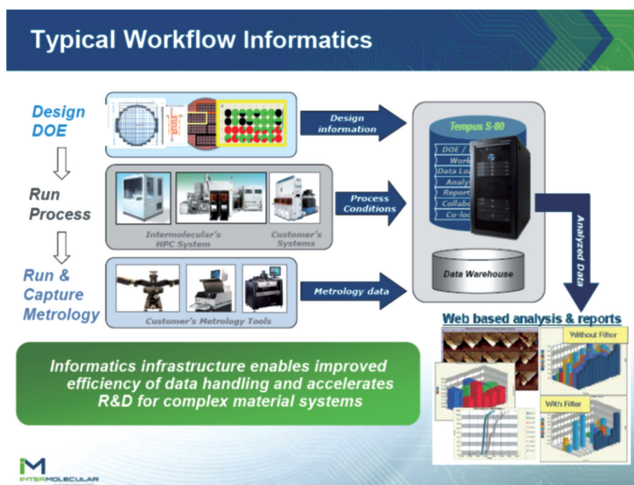
Fig. 5 Design parameters of combinatorial materials libraries

2.3 数据管理在高通量实验中的轴心作用

数据管理是现代高通量实验技术发展中的主要挑战之一。现代材料高通量制备与表征技术能够以较快的速度产生海量的数据。使海量的实验数据真正发挥加速材料研发和应用进程的作用,还需对其进行有效的分析、组织和呈现。现代信息学已经建立了较为先进的大数据理论,并已经开发出一系列的计算机软件工具辅助大数据的管理和分析。材料信息学正是现代信息学技术与材料科学研究相结合的产物。基于材料信息学的实验数据管理是高通量实验流程中的中心环节,它包含了实验过程管理、多变量表征的追踪、信息存储、材料数据库信息检索以及大数据挖掘等5项主要功能,如图6(a)所示,是始于实验设计开始,涉及原始实验数据采集、存储、管理、处理、分析、挖掘等各个步骤的高通量实验全流程管理。



(a) 组合材料实验信息学的内容



(b) 美国 Intermolecular 开发的高通量组合材料实验工作流程信息学软件结构框架(由美国 Intermolecular 公司提供)

图6 基于材料信息学的实验数据管理

Fig. 6 Data management based on materials informatics

其中,大数据挖掘技术包括聚类分析(cluster analysis)、预测模型(predictive modeling)、关联分析(correlation)、异常检测(abnormality test)等方法,对海量材料数据进行挖掘,快速寻找材料“工艺-成分-结构-性能”之间的内在规律,完善材料科学知识和基础数据库。

美国 Intermolecular 公司开发了一套商业化的高通量组合材料实验工作流程信息学专用软件(图6(b)),对实验设计的信息和参数、制备过程的实验条件、表征过程的测量数据进行全过程采集和管理,并进行实时处理、分析、存档、输出。全套软件工具和数据库建立在强大的后台服务器中,可在网络环境下供具有许可的人员共享和调用,还可自动生成用户报告,为模型仿真计算与材料预测提供原始数据与验证,为材料科学研究人员和研发工程师提供了功能强大的数据信息管理服务。

3 材料高通量制备技术

高通量实验中组合材料样品的制备一般分为“组合”与“成相”2个步骤:1) 将多个元素系统性地地进行混合,以获得所需的材料成分“组合”;2) 通过扩散或者热力学过程形成晶相或非晶相材料,即“成相”。组合材料样品的制备方法种类繁多,可根据不同应用领域要求灵活选用。

3.1 基于薄膜沉积工艺的高通量组合制备技术

薄膜沉积工艺经常用于制备高通量组合实验样品,这类方法被统称为“薄膜法”。薄膜法实现所需的材料成分“组合”的方式主要有共沉积法、分立模板镀膜法、连续相图模板镀膜法以及分立模板和连续模板的组合镀膜法。

3.1.1 共沉积薄膜法

利用不同沉积源与基片的相对角度和位置,同时将多种成分沉积在一块基片上,形成组分呈连续渐变式梯度分布的多元样品,图7(a)^[11]和(b)^[25]分别为通过共溅射和共蒸发工艺制备材料成分“组合”的示意图。该方法无需使用任何掩模即可获得连续成分分布,且与薄膜沉积的厚度控制无关,成分分辨率可达0.1%~1.0%,沉积工艺后无需热处理即可获得各元素充分混合的元素组合样品。

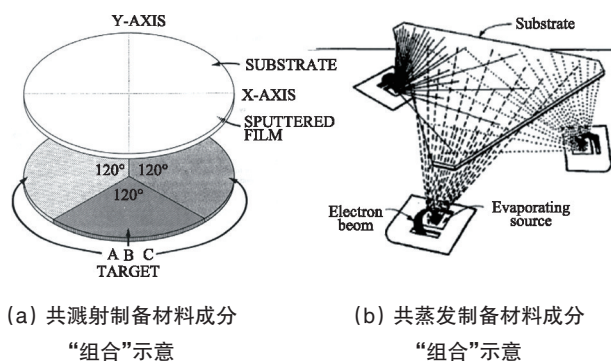


图7 共沉积薄膜法示意
Fig. 7 Schematic illustrations of composition spread from co-deposition

然而,该方法在三元以上的体系中难以实施,且用于多元材料系统研究时不易实现0~X%的成分分布,由于各沉积源的产额不均匀,成分分布可控性较弱。

3.1.2 分立模板镀膜法

利用镀膜及掩模技术经过多次掩模形成多个分立成分样品,图8(a)^[11]和(b)^[12]分别为二元分立模板及四元分立模板的示意图。在镀膜均匀的前提下,该方法可获得任意成分分布,不受组元数目限制,具有成分分布完全可控、成分覆盖跨度大、各分立区域成分均匀等特点。分立模板镀膜法适用于大通量、多元素的新型材料海选。项晓东及其团队曾于20世纪90年代中、末期将此技术应用于多种材料的研究^[3,12,26-28],成功地展示了高通量实验技术的应用效果。Mao等^[14]基于此技术成功制备了多个体系的硫族化合物半导体材料样品库,用于搜索半导体室温伽玛射线和中子探测材料。Jin等^[29,30]将该技术应用于外延ZnO薄膜过渡族金属元素掺杂的研究。

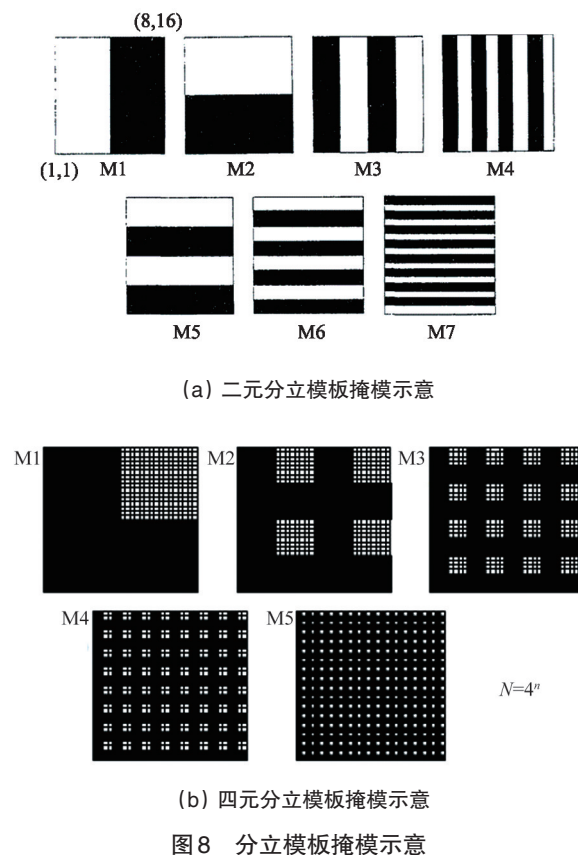


图8 分立模板掩模示意
Fig. 8 Schematic illustrations of discrete masks

3.1.3 连续模板镀膜法

利用随时间移动的掩模与镀膜技术形成组分呈连续渐变式梯度分布的多元化合物样品,图9^[14]为连续相图模板镀膜法制备三元相图样品的工艺过程和样品示意图。在镀膜均匀前提下不必了解沉积分布曲线,无需使用复杂模板,使成分分布完全可控。该方法可获得0~X%的连续线性梯度的成分分布。连续模板镀膜法适用于系统性的材料相图研究,

尤其是高通量三元相图研究,如 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ 介电材料^[31,32], Fe-Co-Ni 合金^[33]等一系列三元相图。在实际中,可将分立模板和连续相图模板组合使用,获得更复杂的材料组分。

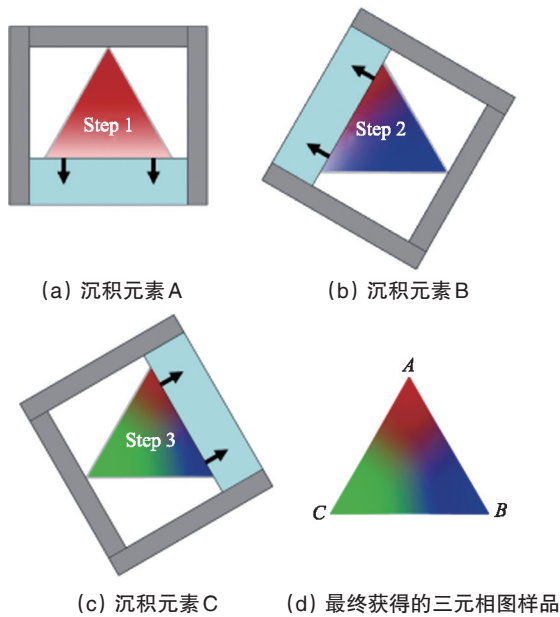


图9 连续相图模板镀膜法制备三元相图样品的工艺过程和A,B,C₂样品示意

Fig. 9 Illustration of the deposition process of A_xB_yC_z ternary thin film library using continuous moving mask

3.2 薄膜样品的高通量成相过程

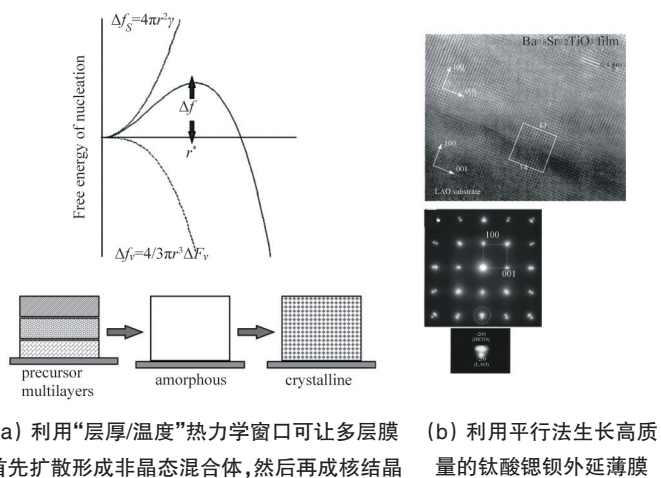
由薄膜法制备的涵盖了所需成分组合的样品,还需先经过原位(*in-situ*)或离位(*ex-situ*)的热力学过程以实现成分扩散均化,才能在特定条件下进行成相,形成晶相或非晶相目标材料体系。

薄膜法制备的复合材料样品往往由多层膜构成,膜层间可能会发生扩散与成核(结晶)两种互相竞争的热力学过程。通常成核需超越一个临界厚度(尺寸)及能量(温度),即热力学窗口,而一旦材料结晶成核便不易进一步扩散。利用窗口特性,当温度低于窗口温度时,扩散占优势,多层膜首先扩散形成非晶态混合物,当温度提高到窗口温度以上后,才能成核结晶,如图10(a)所示。在实际操作中,热过程分为平行法和分立法两种。平行法是指组合材料样品上各点被置于相同的加热过程,而分立法是指组合材料样品上各点被置于不同的加热过程。组合材料芯片扩散一般采用平行法,成晶可根据需要采用分立法或平行法。利用该方法可生长高质量外延晶体薄膜(图10(b))^[34]。

3.3 其他高通量制备技术

除了上述基于薄膜沉积工艺的复合材料制备方法,研究者还根据不同材料形态的需求发展了一系列高通量制备方法,其中最具有代表性的有:

1) “喷印”合成法^[17,18,35,36]。利用液相(如喷墨)或固相(如等离子或激光喷涂)喷射技术制备二维或三维组合材料样



(a) 利用“层厚/温度”热力学窗口可让多层膜首先扩散形成非晶态混合物,然后再成核结晶 (b) 利用平行法生长高质量外延晶体薄膜

图10 薄膜样品的高通量成相

Fig. 10 High throughput phase formation of thin film samples

品,实现多组分快速递送(2000 微滴/s),分子水平混合(液相),具有高精度及可重复性,适用于多种有机、无机结构和功能材料,空间密度可达90000 样品/英寸²(分辨率300 dpi)。图11^[18]为用于发光材料高通量筛选的一种扫描式多喷头喷墨组合合成系统的示意图。陶瓷材料的组合材料样品可通过“喷印”合成法进行组合,再使用阵列燃烧法进行成相(图12)^[19]。

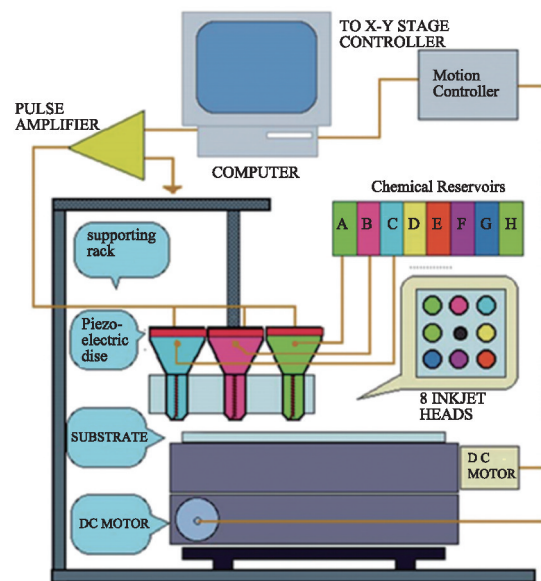


图11 扫描式多喷头喷墨液相合成系统示意

Fig. 11 Scanning combinatorial inkjet printing system

2) 多元体材扩散法^[9]。将多个不同金属块紧密贴合在一起进行高温热处理,促使金属之间相互扩散形成固溶体或金属间化合物。成相在形成所需的材料成分“组合”的过程中同时发生,在界面附近区域切片即可得到大量组分连续渐变的合金。王薪等^[37]以及赵继成^[38]的综述文章都对多元体扩散法作了细致的介绍,此处不再赘述。

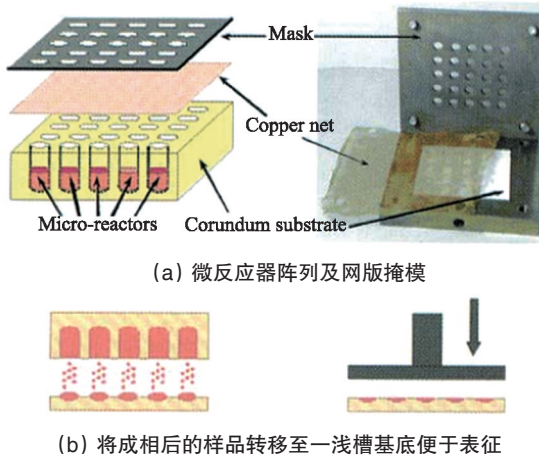


图 12 阵列燃烧成相微反应器示意

Fig. 12 Substrate-net-mask solution combustion micro-reactor array

3) 微机电结构法^[39,40]。微机电结构(MEMS)可在较小面积内制备、并行处理大量微尺度样品或微系统,与材料高通量实验有着本征的相容性。微机电结构可在亚毫米或微米尺度构造加热器、传感器等,因而能够实现丰富的材料样品处理与测试功能。以此为基片,采用薄膜法、喷射打印、超声雾化喷涂等多种方法在微机电结构上制备组合材料样品库,可以方便对材料力学和热力学特性的研究。例如,Vlassak等将微机电结构法和共沉积薄膜法相结合,通过原位热处理和热测量,系统地研究了Fe-Pd合金的力学特性^[41]与Cu-Au-Si玻璃态合金体系的相变焓^[41]。

4) 微流体结构法^[42-44]。微流体结构也是一种近期快速发展的小尺度技术,能够实现纳升量级流体的操控,应激反馈极快,配合适当的表征技术可实现高效率的测试表征。将催化剂材料及反应过程集成于微流体结构阵列中,可研究催化性能和化学反应过程(图13^[43])。

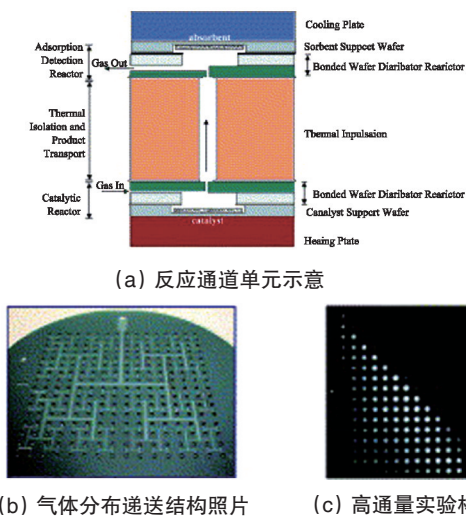


图 13 微流体结构并行筛选反应器示意

Fig. 13 Schematic diagram of the microfluidic parallel screening reactor

5) 激光增材法。激光增材制造技术是近年来快速发展起来的一种先进制造技术,其工艺精度高、适用范围广泛^[45],在材料科学研究领域,已被用于制备合金材料、复合材料和具备微纳米结构的材料样品^[46-48]。欧洲加速冶金学计划就着重强调了通过电脑自动控制激光增材制造技术进行高通量合金材料实验研究的方案,他们通过将不同元素的粉体以可控的速率递送至激光光束处烧结,从而可实现毫米至厘米尺度分立样品库的快速制备。此外,该方法可以灵活选择热平衡或非热平衡的工艺过程^[49]。

4 材料高通量表征技术

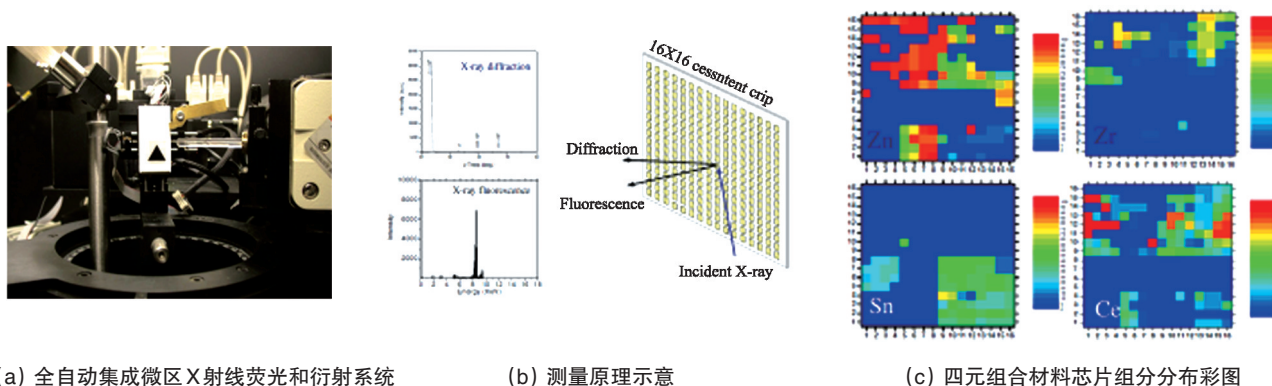
4.1 高通量微区成分、结构表征

对材料成分、结构的表征通常采用X射线、紫外、红外等各个波段的电磁波谱学方法来实现,其表征速率受到样品处光通量密度(单位时间通过样品的光子数)和光束聚焦的空间分辨率影响。同步辐射光源在从红外至硬X射线全光谱范围内均能实现高亮度微聚焦,同时还具有高准直性、全光谱、高偏振、高纯净等优秀特性,从而能够很好地满足高通量组合材料样品所需的亮度和空间分辨率要求,因此是理想的高通量组合材料表征测试手段。特别需要指出的是,在通常进行的材料研究中,由于样品的数量一般较少,同步光源的高通量优势往往得不到充分发挥。从这个意义上说,高通量组合材料表征的需求也为同步辐射光源提供了极好的施展舞台。

然而,同步辐射光源在各国都是国家级的大型科学装置,并非随时随地可以方便地利用。美国劳伦斯伯克利国家实验室开发了全自动集成微区X射线荧光和衍射系统,微束聚焦X射线的亮度比普通X光源提高了20倍,空间分辨率达到10~100 μm,可以同时快速检测、鉴别高通量实验样品的成分和结构。虽然其亮度和空间分辨率与同步辐射光源相比有所不足,但是推广普及更为方便,能够在一定程度上满足普通实验室的高通量表征需求。图14^[14,50]是从一个4种元素(Zn,Zr,Sn,Ce)组成的组合材料芯片快速得到的组分分布彩图。

4.2 高通量微区光学性质表征

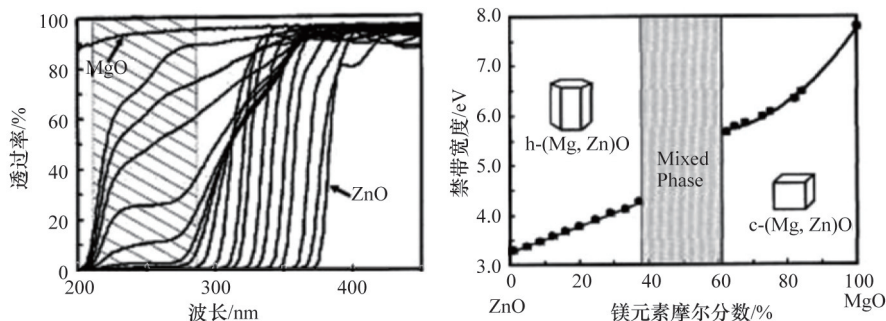
材料的光学性质表征可用于分析半导体材料的禁带宽度。此外,光学性质表征与其他表征手段相结合,还可用于研究复杂材料体系中涉及晶体结构、电子结构和磁畴结构演化的基础物理问题。现有的连续光谱椭圆偏仪商业产品可提供10 μm的空间分辨率和比较广的光谱范围,可用于高通量微区光学性质的表征。图15^[51]为利用光谱椭圆偏仪表征脉冲激光沉积(pulsed Laser deposition, PLD)工艺制备的ZnO-MgO组合材料样品的光学性质,并进一步分析其带隙特性所得结果。除连续光谱椭圆偏仪外,激光椭圆偏仪^[52]、阴极荧光计^[30,53]、光致荧光测试仪^[54]均可实现高通量微区光学性质表征。



(a) 全自动集成微区X射线荧光和衍射系统 (b) 测量原理示意 (c) 四元组合材料芯片组分分布彩图

图 14 全自动集成微区X射线荧光和衍射系统

Fig. 14 Automatic micro-beam X-ray fluorescence and diffraction system



(a) MgO-ZnO 组合材料样品的紫外-可见光谱透过率 (b) MgO-ZnO 组合材料样品禁带宽度及物相的对应数据

图 15 高通量表征 ZnO-MgO 组合材料样品的光学性质

Fig. 15 High throughput characterization of optical properties of ZnO-MgO combinatorial materials library

4.3 高通量微区电磁学性能表征

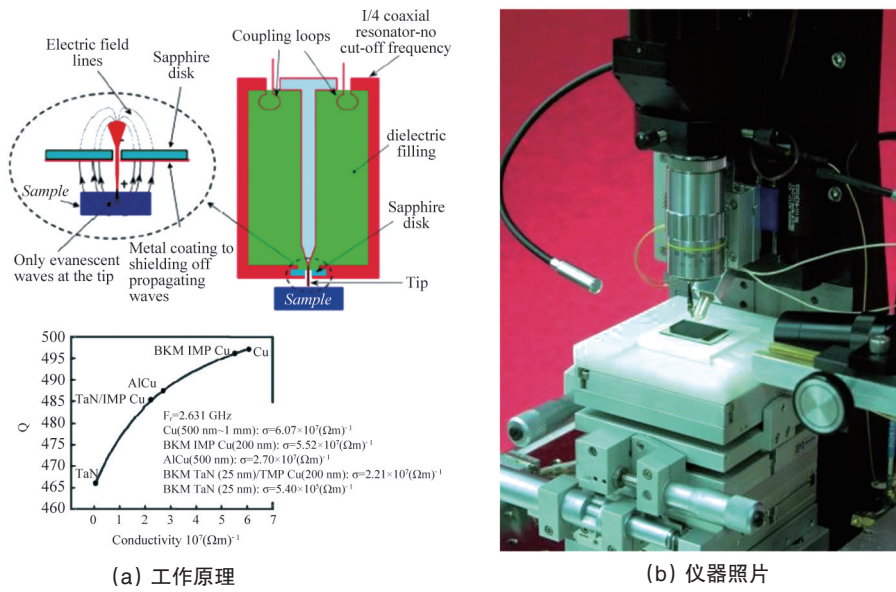
衰减微波探针显微镜是扫描探针显微镜家族的一员,谐振腔内针尖上的微波限制在极小的微区,针尖与样品间的作用使谐振腔的频率和品质因子发生改变,由此获得材料的电磁学性质^[55-57]。利用衰减微波探针显微镜可以测量的电学特性包括超导性质、导电系数、介电常数、铁电常数、磁阻效应、电子迁移率、扩散长度、腐蚀、接触电阻,界面参数、能级对准等,磁学特性包括磁化率、自旋共振等。衰减微波探针显微镜的微区分辨率是普通的电磁仪表难以实现的,配以自动化的样品台控制和数据采集,可以实现组合材料芯片的高通量、全自动电磁学特性测量。图 16 展示了衰减微波探针显微镜的工作原理、仪器实物照片以及在多种单晶体材料商的电磁参数测试校订^[55-57]。

4.4 高通量微区热力学性能表征

Vlassak 等开发了一套并行纳米扫描量热系统(PnSC)^[41,58,59]。该系统利用微机电工艺在硅基底上制备出 25 个微型加热/量热单元,每个单元有独立的、集加热和测温功能于一体的薄膜器件,如图 17^[58]所示。量热单元除两端与衬底接触外,其余部分附着在一层 80 nm 氮化硅薄膜上,大大降低了传

导热损失带来的测试误差。该方法可以并行测量材料的焓变、热容、相变温度等热力学参数,温度范围从室温到 900°C 左右,升温速率可达 10⁴/s,灵敏度可达 10 nJ/K。在该组合传感芯片上,他们采用三靶磁控共溅射结合物理掩模制备了不同成分的 Cu-Au-Si 非晶态合金材料样品库,并进行了高通量并行测试表征,得到了不同组分对应的玻璃化温度和转变焓分布,如图 18^[41]所示。该技术不仅可以与磁控溅射结合获得材料样品库,同样也可以采用喷射打印、超声雾化喷涂等多种方法制备组合材料样品库,具有较好的普适性。

利用飞秒脉冲激光技术进行时间域热反射成相,可以达到 1 μm 的空间分辨率和 10000 点/h 的测试速率,广泛适用于薄膜及体材热力学参数的微区表征,包括导热系数、热膨胀系数、熔点、热力学参数(C_p、H, 等)、热电参数等。图 19^[60]展示了一种微尺度的热传导系数快速测量方法。在样品上镀一层 80~100 nm 的纯铝,把快速激光分成两束,一束激光加热,一束激光探测反射率。如果把激光频率调到 780 nm 左右波长,反射率随着温度变化非常敏感。通过反射率随时间变化导致表面温度随时间变化来求解方程,就可测出热传导系数。



Single Crystal Measurement

Material	Measured ϵ_r	Reported ϵ_r	Measured $\tan \delta$	Reported $\tan \delta$
Y SZ	30.0	29	1.7×10^{-3}	1.75×10^{-3}
LaGaO ₃	23.2	25	1.5×10^{-3}	1.80×10^{-3}
CaNdAlO ₄	18.2	~19.5	1.5×10^{-3}	0.4 - 2.5×10^{-3}
TiO ₂	86.8	85	3.9×10^{-3}	4×10^{-3}
BaTiO ₃	295	300	0.47	0.47
YAlO ₃	16.8	16	-	8.2×10^{-5}
SrLaAlO ₄	18.9	20	-	-
LaAlO ₃	25.7	24	-	2.1×10^{-5}
MgO	9.5	9.8	-	1.6×10^{-5}
LiNbO (X-cut)	32.0	30	-	-

(c) 电磁参数测试校订

图 16 美国劳伦斯伯克利国家实验室开发的衰逝微波探针显微镜

Fig. 16 Evanescent microwave probe microscope developed at LBNL, USA

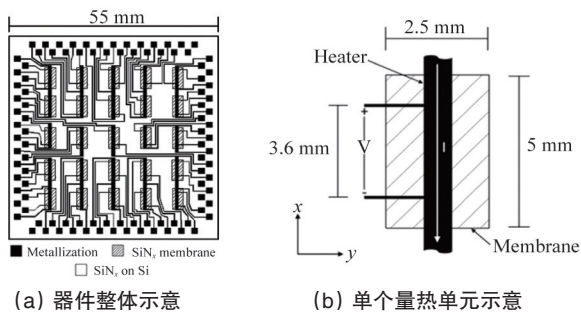


图 17 并行纳米扫描量热系统示意

Fig. 17 Schematic illustrations of PnSC

4.5 高通量微区电化学性能表征

电化学表征对于电极、电解质等电池、电容材料和器件的研究具有重要意义,但传统电化学表征仪器的空间分辨率较差,难以在“材料基因芯片”上实现有效测量。美国 Princeton Applied Research, AMETEK, Inc.开发的 VersaSCAN 微区电化学扫描系统^[61]是以电化学过程和材料电化学特性为基础的高通量微区电化学测试平台,可提供 6 种微区电化学测试技术,包括扫描电化学显微镜、扫描开尔文探针、扫描振

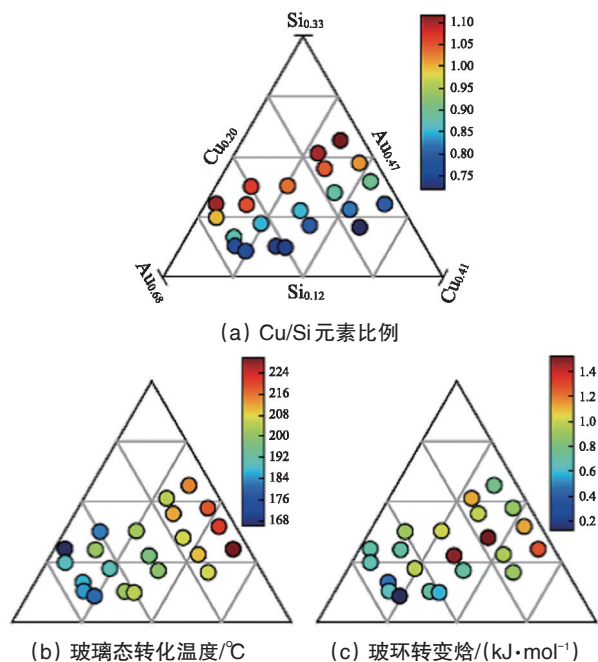


图 18 Cu-Au-Si 三元体系非晶态合金热力学参数分布

Fig. 18 Composition trends over Cu-Au-Si samples library

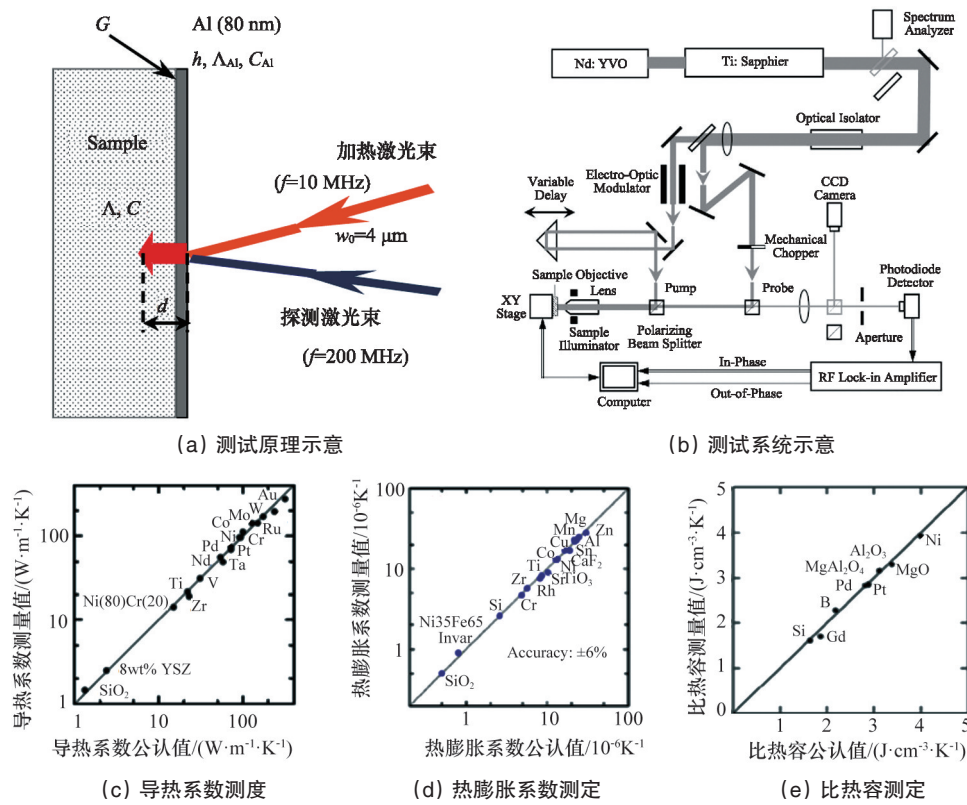


图 19 飞秒激光热力学测量

Fig. 19 Femtosecond pulsed laser system for thermal measurement

动电极测试、微区电化学阻抗测试、扫描电解液微滴测试、非接触式微区形貌测试。该仪器的样品定位精度高,平台空间分辨率 50 nm,样品测试区域 100 mm,满足高密度组合材料样品的全自动编程测试。该仪器可广泛用于锂电池正负极、薄膜电解质、半导体等重要材料的高通量组合电化学表征。

4.6 高通量微区力学性质表征

微观的力学性能测试本身就比较困难,同时因为尺度效

应,微观力学量和宏观体材的力学性能需要进行具体分析才能对应。近年发展了一系列微观力学测试手段,比较有代表性的如图 20 所示^[39,40,62-66]。利用微机电系统技术(micro-electro-mechanical system, MEMS)可以在同一个基片上制备多种不同成分和结构的材料,并进行高通量力学性能测试(图 20(b))。而纳米压痕已经有商业化的仪器设备可以实现高通量、全自动的微区测试。

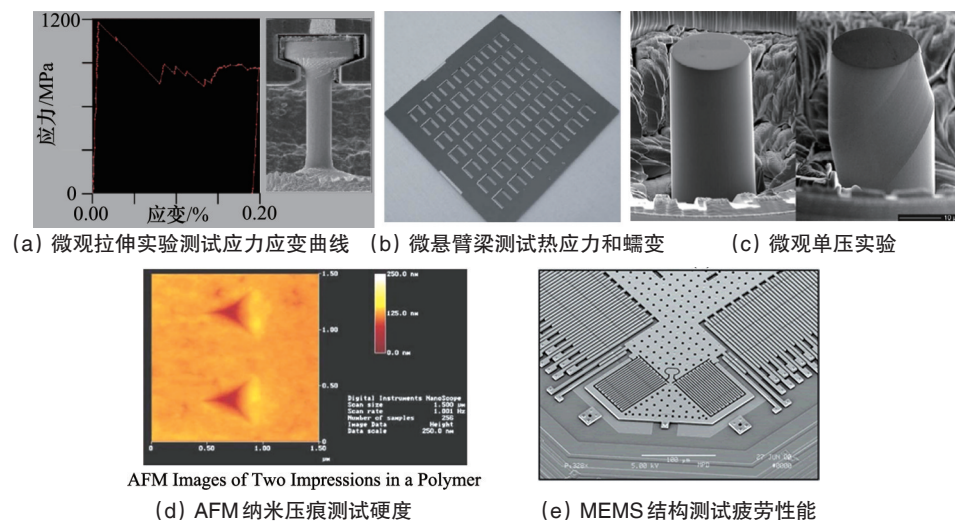


图 20 代表性微观力学测试手段

Fig. 20 Typical micro-scale mechanical measurements

关于微观和纳观力学尺度效应,已有大量工作证明,当材料特征尺寸(晶粒、厚度)远大于决定其力学特性的特征尺寸时(如位错相互作用特征尺寸为0.2~0.5 μm),其力学性能与体材料相当。尽管如此,在采用薄膜法或扩散法制备组合材料芯片研究结构材料力学性能时,应当注意避免直接采用薄膜样品的数据结果。

一般而言,材料的结构与力学性能之间的关系受到多种较为复杂的因素影响,包括材料的微观结构和变形历史,但是薄膜样品的数据对于材料结构性能之间关系的总体趋势是可以提供有价值的参考的。因此,从薄膜样品的成分-结构-性能相图出发,可以预测体材料的性能趋势,并制备相应的体材料进行验证性测试,以确定最终的材料性能参数区间。同时,通过大量的实验,可以逐步建立起薄膜样品与体材料之间的关联特性,从而进一步提升组合材料芯片技术应用于结构材料研究的适用性和准确性。

4.7 高通量微区磁学性能表征

可用于高通量微区磁学性能表征的工具包括:磁力显微镜^[67]、扫描霍尔效应探针^[68]、扫描磁光克尔效应成像系统^[69]、超导量子干涉器件扫描显微镜^[70]等。这些工具各有优缺点,综合利用,形成互补,可提供全面的材料磁学性能高通量微区表征能力。在进行高通量微区磁学性能表征的过程中需注意,需施加一外部磁场,方可获得饱和磁化参数,否则,所得数据仅反应材料样品的残余磁化参数。

图21^[71]所示为采用磁力显微镜(MFM)表征Co-Cr-Mn-Nb-Ni多元扩散节样品富Co区域的磁学特性的案例。图21(b)是Co-Cr-Mo三元结处富Co区域的扫描电子显微背电子散射图片,其中叠加的图片为24°C下的表征结果,铁磁区域和顺磁区域的边界清晰可见。利用衰减微波探针显微镜沿此边界测量其介电常数,可得该边界上居里温度为24°C的成分点分布情况(图21(c)),其中,Co-Cr二元体系中居里温度为24°C的样品成分为 $\text{Cr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}$,与该体系经典数据相符。

4.8 高通量催化性能表征

催化材料的催化性能评价与常见的物性表征不同。催化过程与化学反应过程联系紧密,催化性能受到反应条件如温度、压力的影响较大。要实现高通量的催化特性表征,必须模拟催化反应过程的相应条件。通过微流体结构可以整合反应过程和催化材料,实现部分催化特性的表征研究^[42-44](图13^[43])。对于工业应用的催化材料的研究与开发,还需要更为精密和更加符合实际应用条件的过程模拟,因此需要更为复杂的专用高通量测试平台。图22^[72]展示了亚申科技公司开发的一种高通量催化研发系统,集成整合了并行实验、自动控制、信息处理等技术,创建了材料研发的“生产流水线”,加速研发进程,提高研发效率,提升研发质量,可以大大缩短催化材料实验室研发到工业应用的研发进程。

4.9 高通量原位、跨尺度统计分布分析表征技术

实际应用中的材料是非均匀、多元、复杂的,各位置的成分和结构不尽相同,不同尺度下性能各异。因此,材料的最终性能与各原位位置信息的统计分布表征密切相关。王海舟

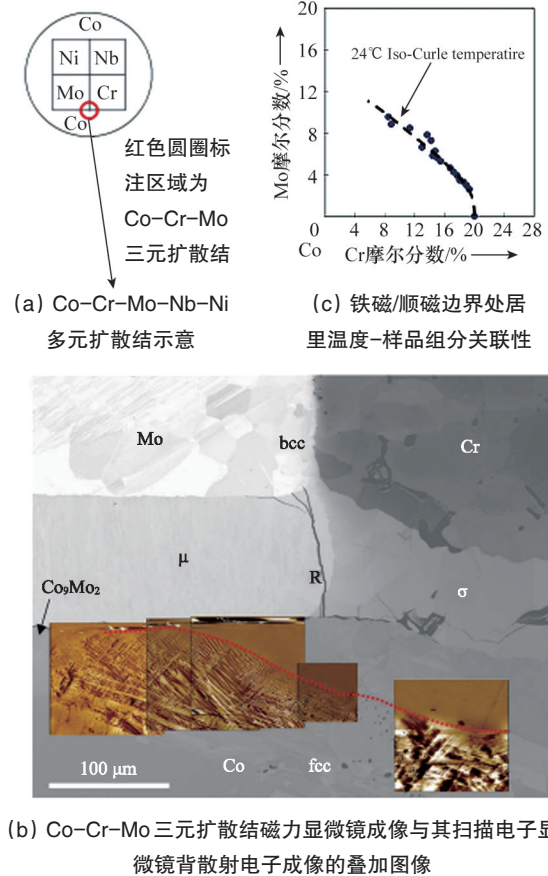


图21 应用磁力显微镜(MFM)研究Co-Cr-Mo三元体系居里温度和组分关系

Fig. 21 Application of MFM to map magnetic domains to obtain Curie temperature-composition relationship for the Co-Cr-Mo ternary system

等^[73]基于这一认知,提出高通量原位统计分布分析表征技术。该技术以新材料研究或相关工艺生产的实际样品为对象,采用多种高通量表征技术,如激光诱导击穿光谱原位统计分布分析技术(LIBS-OPA)^[74]、激光烧蚀电感耦合等离子体质谱原位统计分布分析技术(LA-ICP-MS-OPA)^[75]、X-射线荧光原位统计分布分析技术(XRF-OPA)以及高通量原位统计分布分析映射表征技术(OPA-RM)^[76]、火花原位统计分布分析技术(SPARK-OPA)^[77]等,获取材料中海量原位成分、结构和性能等信息,结合全视场金相技术、显微硬度、电镜等微区分布分析技术,实现材料中点对点各原始信息对应的高通量原位表征(图23^[78])。

通过对材料样品中较大面积范围内原位成分分布及其状态原始信息的统计解析表征^[76,77],实现了微观-介观-宏观跨尺度综合统计定量分布表征,可原位获取材料成分/结构分布、定量分布、状态分布等参数信息,从而反映材料的非均质性、不确定性(图24^[73])。这种综合统计表征方法与宏观平均表征方法以及微观成分/结构表征方法相结合,能够更完整地反映材料不同部位的服役特性,有助于解析工艺和材料出现的现象和问题,可应用于材料计算设计、改性与优化的高通量筛查与验证。

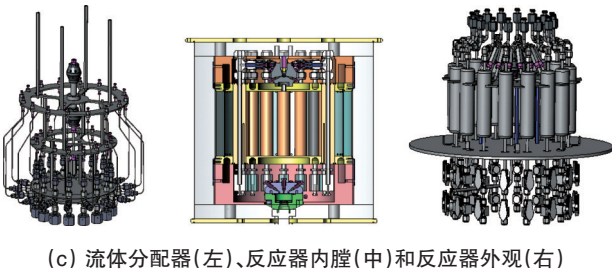
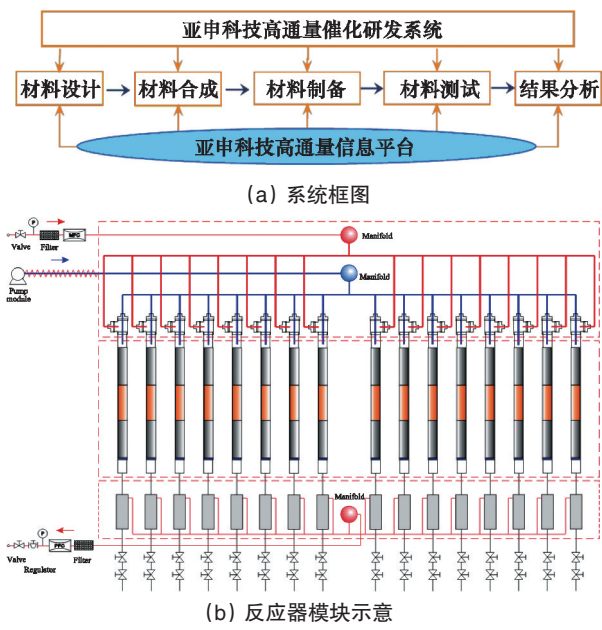


图22 亚申科技PRS-16多通道高通量反应器系统

Fig. 22 PRS-16 multi-channel high throughput reactor for catalysis by Yashentech Corporation

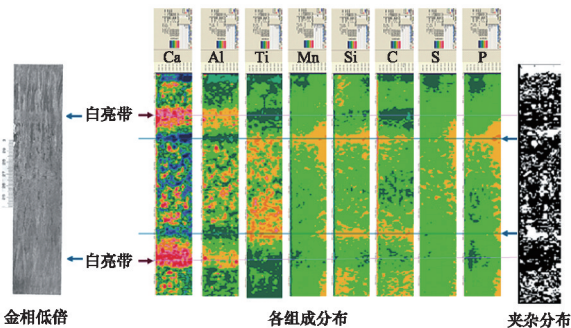


图23 不锈钢板坯组成结构和成分点对点分布

Fig. 23 Point to point distribution of microstructure and composition of stainless steels

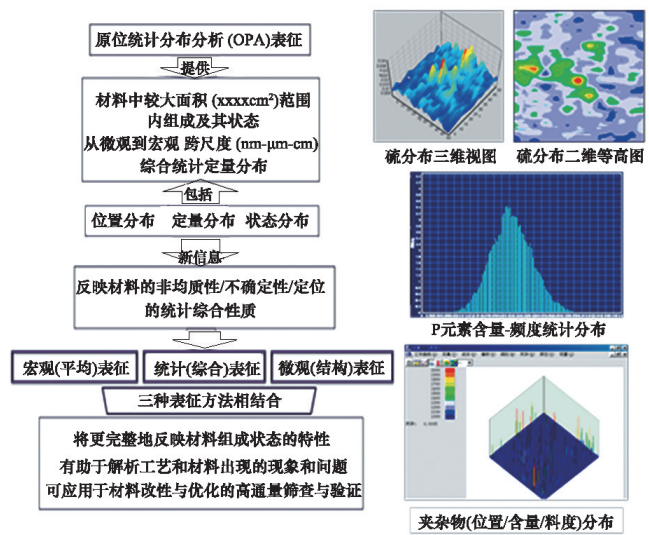


图24 材料的原位统计分布分析表征

Fig. 24 Statistic distribution analysis of *in-situ* materials characterization

王海舟等提出的适用于实际尺寸材料的“微观-介观-宏观”跨尺度新概念统计表征方法,解决了成分、状态、偏析、夹杂、晶粒度等在一维、二维至三维空间的分布表征问题^[77,79],可用于探索介观表征与材料实际尺寸试样跨尺度原位统计分布分析表征间相关性,建立服役性能、性能迁移和演变的数学模型等(图25^[80])。

5 基于大科学装置的高通量表征技术

大科学装置,如同步辐射光源和中子源,与材料高通量实验犹如天合之作。一方面,大科学装置提供的高亮度和高时空分辨率恰好可以满足样品库的微区、快速表征,突破高通量实验中的这一通量瓶颈。另一方面,由于目前被表征和测试的往往是单个或有限个样品,大科学装置的表征能力还远未得到充分发挥;若采用高通量实验样品,则可充分发挥大科学装置高亮度、高时空分辨率等特性,快速表征大量的样品,产生大量的数据,有效发挥其潜力。同步辐射在高通量实验研究中的应用早有记载。Issacs等^[81]基于同步辐射X射线荧光、X射线衍射和近边吸收谱,快速表征了氧化物磷光材料Gd(La,Sr)AlO₃:Eu组合材料样品库的成分、结构以及稀土元素Eu的价态。Yoo等^[83]利用同步辐射X射线衍射在Fe-Co-Ni三元相图中发现了用实验室光源无法找到的2个非晶区域。近期,Gregoire等^[82]报道了使用同步辐射X射线衍射/荧光联用,高通量表征Bi-V-Fe氧化物伪连续相图组合材料新编的结构/成分的工作,每日表征通量达5000个样品。此外,由于大科学装置的亮度和时空分辨率高,不仅可以快速表征静态的高通量样品,还可以实现瞬态和动态的高通量样品表征,从而获得样品制备、测试和服役过程中的成分、结构甚至性能演化等信息,实现原位实时的材料样品高通量表征。

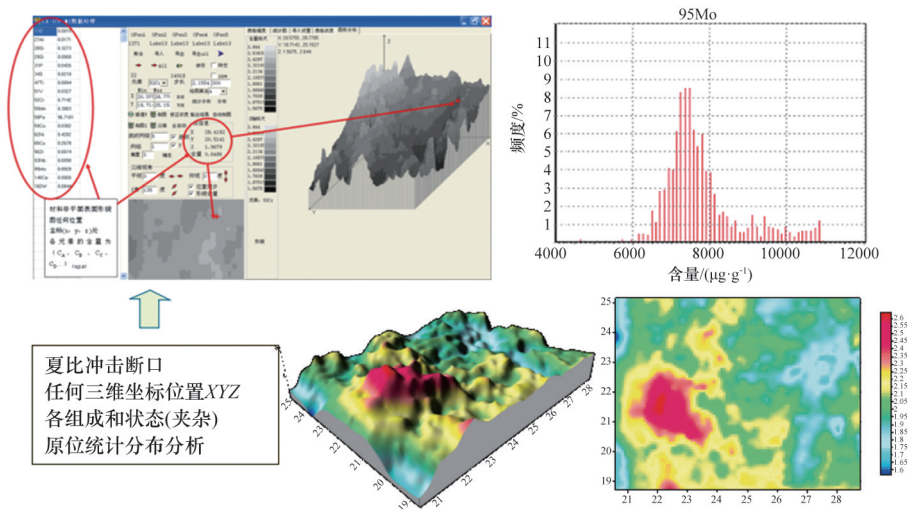


图25 船板钢断口原位统计分布分析表征

Fig. 25 Statistic distribution analysis of *in-situ* mapping of fracture in ship plate steels

利用大科学装置开展材料高通量表征可分为3个层次:

1) 将制备好的材料样品放到同步辐射或中子源中进行成分、结构及各种性能的高通量的表征,可基于现有的实验线站加入可扫描样品夹具,结合自动数据采集软件实现。

2) 对制备好的材料样品进行测试,并原位、实时地观察和表征材料的响应和结构变化情况,如工程结构材料在温度、外力作用下,缺陷结构的产生、演化、以及导致材料性能的改变等。

3) 现场进行材料制备,并在制备过程中进行原位、实时的观察和表征,研究工艺参数对材料成分、组织结构、性能等的影响,从而构建完整的“工艺-成分-组织结构-性能”相图。这需要根据实验要求设计加工特殊的装置,实现材料制备、热处理、温度、环境控制等功能。

“同步辐射光源”和“散裂中子源”是两种典型的大科学装置,在各类材料成分、结构、性能的高通量表征中功能互补、不可或缺,能够以极高的时间和空间分辨率产生涵盖了晶体结构、电子结构、自旋结构、核位置、表/界面特征、动态过程演化信息、大工程试样信息等在内的全面的、海量的材料数据。中国2009年在上海建成了第三代同步辐射光源,还将在“十三五”期间建设性能更高的高能同步辐射光源,并将于2018年在广东东莞建成“散裂中子源”。这将为我国建设新一代材料基础设施,推广开展材料高通量实验奠定重要的硬件基础。

5.1 适用于材料高通量表征的同步辐射技术

第三代同步辐射光源的亮度比普通X光源亮度高了11~12个数量级(图26),比阴极旋转靶X光源也高8个数量级,同步辐射光源可提供从红外到硬X射线的宽能谱,具有很高的准直性,可以获得纳米、微米、毫米等各种尺寸的光斑,可以进行多尺度结构探测;还具有高穿透性、高亮度聚焦、短脉冲等特点,适合于开展高时空分辨率的多种原位实时微区表

征功能,使其能探测包括材料成份、晶体结构、近邻结构、电子结构等在内的一系列的材料信息(图26)。本文列举部分可以在同步辐射光源上进行的高通量表征功能。

5.1.1 高通量X射线衍射技术

X射线衍射实验站除用于常规晶体结构解析外,还被用来探测材料内部应力/应变状况、物相组成、缺陷、原子分布函数等多种结构相关信息。结合各种样品环境系统及先进的探测器技术,X射线衍射还可用于上述材料信息在真实条件下动态演化过程的原位实时观测。因此,X射线衍射实验站是高通量表征平台中不可或缺的长程周期结构探测装置。

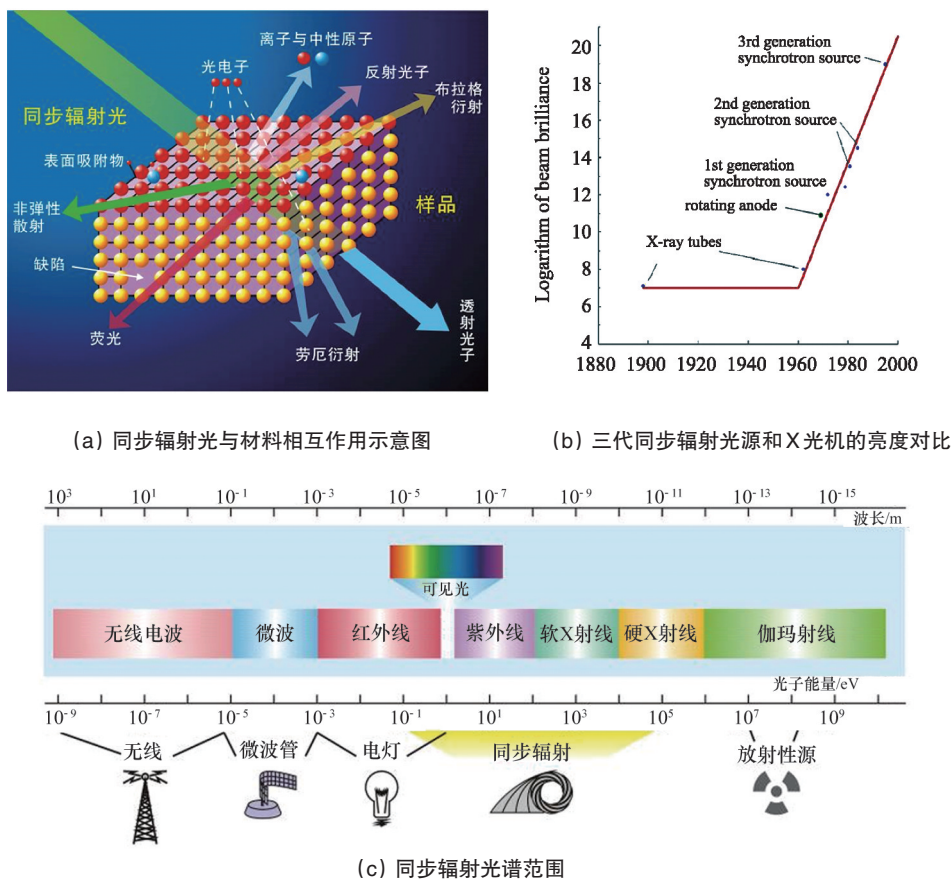
微束白光劳厄衍射具有超高光通量、微米级聚焦光斑、白光劳厄衍射无须转动样品的特点,可以实现超快微区结构分析。特别是对于定位困难、不宜转动的微小晶体,以及需要极端条件、不便旋转样品的情况,它是实现快速高通量结构分析的理想工具。

5.1.2 高通量X射线吸收精细结构分析技术

X射线吸收谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)是研究物质小范围内原子簇结构信息(包括几何结构和电子结构)的一种量化分析有效手段,可以选择性地构建特定元素周围的局部结构,其样品通用性好,可以是晶体、非晶、固体,也可以是液体,甚至是气体;可以用单一的物相,也可以是混合物;在各种pH值、温度和压力等极端条件下也可以应用。XAS被广泛应用于物理、生命科学、环境科学、材料科学、化学化工、地矿等多个学科领域。能量色散X射线吸收谱(ED-XAS)可实现微秒级的吸收谱采集,尤其适用于高通量表征。

5.1.3 高通量硬X射线微聚焦分析技术

同步辐射硬X微聚焦分析技术,通常是采用高亮度的波荡器光源,将单色光聚焦到微米、亚微米、甚至几十纳米,样品处每平方微米光通量达到 10^{11} 光子/s以上,结合荧光、吸收



(a) 同步辐射光与材料相互作用示意图

(b) 三代同步辐射光源和X光机的亮度对比

(c) 同步辐射光谱范围

图26 同步辐射光源及相关表征技术

Fig. 26 Synchrotron light source and related characterization technologies

谱、衍射、成像等方法,可获得材料样品的元素分布、化学态、结构、密度分布等信息,具有高空间分辨和高探测灵敏度,并具有对样品损伤小、可分析厚样品以及可在大气和水环境下测量等优点,十分适合材料的高通量原位在线表征,可与材料的高通量制备相结合,大大提高材料的研发效率。

5.1.4 工程材料硬X射线原位表征技术

同步辐射中的硬X射线具有通量高、穿透力强等优点,因而可以动态地观测工程材料在极限条件下微观尺度的物理、化学和力学性质的改变过程,进而理解它们产生宏观蠕变、开裂和形变以及光学和电学性质的改变的内在机制。同时,硬X射线衍射技术是当前原位表征固体介面和固液介面的唯一有效的手段。

5.1.5 高通量小角散射技术

小角X射线散射(small angle X-ray scattering, SAXS)是探测物质纳米尺度结构(包括微纳颗粒、孔隙结构)的主流实验手段。SAXS对样品的形态无特殊要求,广泛应用于高分子材料、复合材料、铁磁和铁电畴、纳米组合材料等的亚微米尺度结构表征,是高通量表征平台中不可缺少的微观-介观尺度探测装置。

5.1.6 扫描X射线光电子谱技术

扫描光电子显微镜(SPEM)利用电子能量分析器采集X

射线光电子谱(XPS),能够得到100 nm以下的空间分辨率,研究表面定量成分、化学态、形貌、功函数、电子结构、磁畴等信息。鉴于XPS是广泛使用的定量化学分析手段,同步辐射微区XPS可作为高通量表征中标准化的定量成分表征手段,尤其适合于原位材料高通量制备与表征系统。

5.1.7 高通量红外测量技术

红外光谱由于其快捷灵敏以及非破坏性等优点,在材料的光学性质(能带和化学键)、电子能态结构、振动与声子结构以及等离子激元等物理性质的研究中被广泛的应用。将同步辐射红外光源入射光聚焦到微米量级,可对样品进行三维扫描成像(二维空间加上一维频域),从而可用于复合材料的光学、电学和声学特性的扫描式高通量评估。近期出现的一种新型的扫描近场红外显微技术可用于测量材料的局部介电常数,分辨率可达到几十纳米。

5.1.8 同步辐射X射线成像技术

同步辐射X射线(SRX)成像可在纳米-微米-毫米尺度(对应于微观-介观-宏观)上,对材料中电子密度及其梯度和二阶导数的三维分布,多晶中晶粒的三维形状和取向,晶界的种类和三维分布,元素的空间分布和化学价态的空间分布等开展高通量、快速、原位、高精度的表征。SRX成像提供的高精度多尺度结构信息对于材料性能精确预测至关重要。

5.1.9 光电子能谱技术

光电子能谱技术是探测材料电子结构的主流实验技术。同步辐射硬X射线光电子能谱能够提供真正意义上的体相电子结构信息,可作为预测材料导电性、超导性、电磁学、光学、热力学等性质及器件性能的根基。具备高光强、高分辨率、快速的探测器和微聚焦功能以及原位的样品制备/测试功能的高通量光电子能谱表征能力是高通量表征平台中不可或缺的重要组成部分。

5.1.10 时间分辨技术

探测材料合成制备中原子分子结构的动态变化,对寻找材料合成制备的规律,揭示材料性能和结构关系机理至关重要。同步辐射光的连续广谱、飞超短脉冲、高强度X光等特性,使其能够对原子结构、电子结构、声子结构、自旋状态等进行飞秒、皮秒到毫秒尺度的动态探测,已在材料、化学、生物等领域取得了重要应用成果。发展时间分辨表征技术能力,是新一代高通量表征技术的重要发展目标。

5.2 适用于材料高通量表征的散裂中子源技术

利用中子有磁矩、穿透能力强和对轻元素敏感等特点,中子散射被广泛应用于磁性和超导材料,生物材料,富含氢、锂的新能源材料以及工程材料等的研发中。散裂中子源是由加速器提供的高能质子轰击重金属靶而产生中子的大科学装置。对比反应堆中子源,其特点是在较小的体积内可产生较高的脉冲中子通量,能提供更加宽泛的中子能谱,大大扩展了中子科学研究的范围,为材料科学的创新研究提供了强大的平台。散裂中子源中的谱仪能同时测量大范围的动量和能量变化,方便物质整体性能表征,为实现大批量、高效的材料表征提供了基础和保障。

5.2.1 中子全散射技术

中子全散射是研究液体、非晶、准晶以及具有局域有序特征的晶态材料结构的非常强有力的实验技术,能直接求解材料内部原子关联等局域特征。高通量中子全散射表征技术可广泛应用于储氢材料(氢原子的占位聚集等)、锂离子电池(充放电的锂离子导电路径)、分子筛(筛孔与表面的结构与吸附等)和铁电材料(非公度结构调整的解析)。

5.2.2 中子工程材料探测技术

中子工程材料探测技术主要利用中子的超强穿透性,无损测定工程材料与工程部件的内部应力与应变分布、晶体结构、材料动态凝固过程、化学成分分布以及原位动力学反应等相关信息,提供工程部件的强度与寿命的参考信息。在机械制造、核工业、汽车、铁路交通和航空航天等众多领域具有重要的应用。

5.2.3 磁性中子散射技术

中子具有磁矩这一独特性质,使中子散射成为直接探测原子磁结构的唯一工具,可提供磁矩大小、方向、取向以及他们随温度、电磁场等演化的信息。中子散射还能同时测定磁结构和晶体结构,能更直接地反应磁性晶体结构之间的关联,对磁致伸缩、磁铁-铁电耦合等磁性功能材料内禀特性的

深入研究具有重要意义。高通量磁性中子散热表征技术可加速电信通讯、自动控制、大型计算机、家用电器等领域中的关键磁性材料研发。

5.2.4 电子材料全能谱中子测试技术

利用高通量全能谱中子辐射性能的测试和表征,可在电子材料、处理工艺研发以及器件集成过程中,建立电子材料成分-结构-大气中子辐射性能的定量关系,实现材料筛选和工艺评价。这对于高安全需求的集成电路应用(如航空、国防、高铁、核电、汽车、巨型计算机、网络通讯等)中,提高电子器件的可靠性和耐辐射性能具有重要价值。

5.2.5 中子成像技术

中子成像拥有其他无损探测技术所没有的特点和优势:具有丰富的衬度机制、高穿透无损成像、能配备多种样品环境、定量分析等。中子TOF成像技术在测量样品的总截面同时,也测量完整的能谱信息,从而可以计算得出样品的应力与应变的二维分布,揭示样品内部的丰富结构。该方法实现微结构和能谱信息的图像结合,被认为是将来研究材料相变、应力与应变、织构等新问题的新方法,可显著加速新能源、航空航天、安检等众多领域的关键新材料研发。

5.3 基于同步辐射的原位实时高通量制备与表征系统的初步设想

基于同步辐射白光微束X射线衍射,设计了一套原位、实时、高通量制备与表征系统方案(图27)^[83,84]。通过可调脉冲红外激光光束结合真空条件下不同气氛控制,可对组合实验样品施以分立热力学条件的原位、微区热处理,通过同步辐射微束白光X射线劳厄衍射进行微区结构实时、快速表征,并通过表征数据/图形识别的快速反馈控制热处理条件。该思路同样适用于同步辐射其他表征技术及散裂中子源表征技术。

X射线衍射发生的条件是衍射X射线波长 λ 、衍射晶面间距 $d(hkl)$ 、入射光与衍射光夹角的一半 θ 满足布拉格公式:

$$2d(hkl) \cdot \sin\theta = \lambda \quad (1)$$

当入射光为单色X射线,样品为任意取向的多晶粉末时,衍射情况如图28(a)和(c)^[85]所示,不同的晶面族分别在不同方向产生衍射,因此需要转动探测器以收集全面的晶格信息。当具有连续光谱的“白光”X射线入射同一样品,给定入射方向与探测器位置,理论上总可以找到一个适当的波长 $\lambda(hkl)$ 满足布拉格条件(图28(b)和(d)^[86])。也就是说,在X光白光照射下,使用一个能量分辨探测器,配合前级放大器、放大器和多通道分析仪器,可以收集到完整的衍射花样。这就避免了单色X光衍射中必要的角度扫描,使测量速率提高至少2个数量级^[87,88],同时大大简化了实验装置。

当样品是单晶时,发生典型的劳厄衍射,由面探测器收集到的二维分布的衍射斑点可以用来确定晶体的结构、取向。

采用可调脉冲红外激光光束,结合真空条件下各种气氛控制,可对高通量实验样品施以快速、分立热力学条件的微区、原位热处理;通过控制可调脉冲红外激光光束的脉冲频

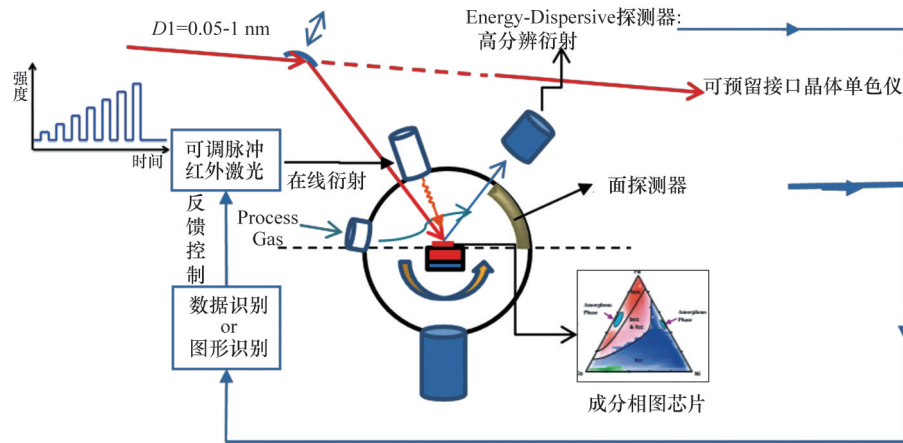
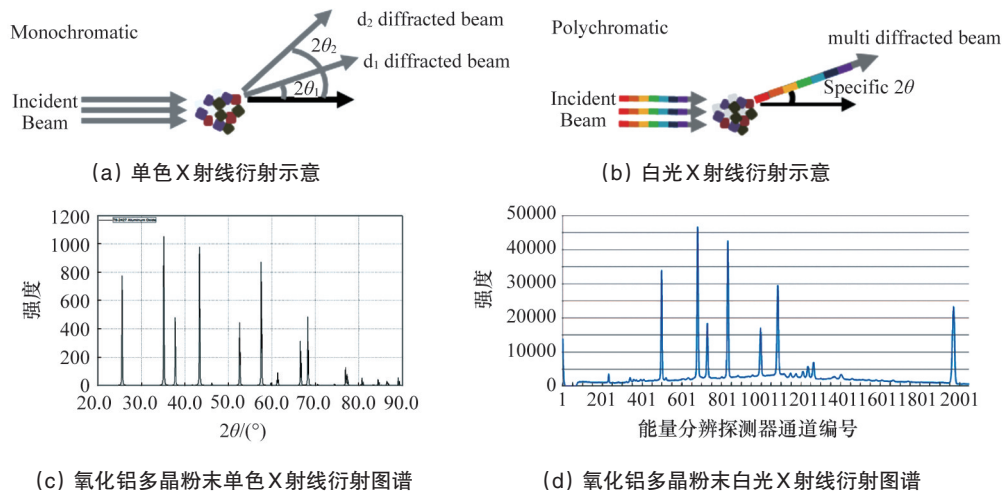


图 27 基于同步辐射白光微束 X 射线衍射的原位、实时、高通量制备与表征技术系统示意

Fig. 27 Schematic diagram of an *in-situ*, real-time, and high-throughput combinatorial materials synthesis and characterization system based on white beam synchrotron X-ray diffraction



(c) 氧化铝多晶粉末单色 X 射线衍射图谱

(d) 氧化铝多晶粉末白光 X 射线衍射图谱

图 28 白光与单色光 X 射线衍射对比

Fig. 28 Comparison of monochromatic/polychromatic X-ray diffraction

率、激光强度、激光光束尺寸、照射时间等,以及控制高真空条件下氮气、氧气等不同气体流量、真空室气压等,对材料芯片不同微区进行分立热力学条件的原位热处理,并可根据高通量成分/结构表征反馈,实时、快速地调控微区原位热力学条件。上述高通量实验样品,既可以是已形成目标物相的复合材料样品,也可以是目标材料样品的预制层。其中,后者可以通过控制温度、压力、气氛等热力学条件使其成相或结晶,研究其动力学或热力学过程。

实现原位、实时、高通量表征需要系统具有高的空间分辨率和时间分辨率。空间分辨率可通过具有亚微米级线性运动分辨率的高精度自动 X-Y 扫描平台实现,时间分辨率可通过毫秒级时间分辨的数据采集系统实现。在表征过程中,通过高度自动化的控制和数据采集,在需要较少人为干预的情况下快速完成大量实验数据的采集工作。

将具备分立热力学条件快速反馈控制的微区、原位热处

理与同步辐射结构表征相结合,可实现实时、快速的高通量表征,用于全面而系统地研究材料“结构-成分-工艺”相关性,可涵盖时间、温度、环境气氛等丰富的材料制备工艺参数。

6 发展趋势与挑战

高通量实验技术在过去 40 年中取得了长足的发展,其有效性在材料科学的不同领域、多个研究案例中得到验证。随着材料基因组方法被广泛接受,高通量实验作为一种要素工具技术进入到一个新的发展阶段。

1) 高通量实验技术与材料模拟计算、数据库的充分融合,将使各自的效果倍增。研究基于理论计算-数据库-实验一体化以及组合(制造)-表征实验一体化的新技术路线,实现与材料特性相关的优化,以介观尺度为基点,探索微观-介观-宏观材料跨尺度组合与表征实验系统。以海量数据为基

础构建材料组成-组织结构-性能统计相关性的模型,引入现代信息学理论中关于大数据处理和挖掘的成果,开展新材料发现、材料改性及工艺优化的新技术与新方法研究,加速材料研究进程。同时,基于先进信息技术建立高通量实验与材料模拟计算、数据库的融合接口,也是材料基因组技术的本征需求。

2) 高通量实验的日益普及呼唤制备与表征仪器装备技术的创新和发展。材料基因组方法是材料研发思维的重大变革,对实验方法与仪器装置也提出了更新的要求。开发一系列普适、精准、快速的制备表征仪器对推广应用高通量实验技术至关重要。高通量实验仪器的开发需集中物理、化学、材料、电子、仪器、机械和计算机软件等多个领域的顶尖人才共同参与才能实现。

3) 结合大科学装置发展的原位、实时、高通量制备与表征技术,将成为未来中国新材料研发体系的重要物质基础。前沿材料研究要求高通量表征技术具有更高的空间分辨率和时域分辨率、服役条件或极端条件原位表征、原子甚至亚原子层面的高精度表征、界面与表面处电子、声子、自旋信息的获取等能力,以建立工艺条件和材料合成、结构、性能演变之间的本征关系。普通实验室光源显然无法满足这些,而以同步辐射光源、散裂中子源等先进光源为代表的大科学装置具有高亮度、全光谱、窄脉冲、高准直、高偏振、高稳定等优点,符合新一代高通量表征技术的发展要求。

致谢:感谢蒯胜、王尤崎、赵继成、江亮、高琛、裴世铀、刘茜、胡均、李爱国、李冬玲、赵雷、王芳卫、姜晓明、吴奇和美国 Intermolecular Inc. 在调研和撰写过程中提供的帮助。

参考文献 (References)

- [1] Hanak J J. The "multiple-sample concept" in materials research: Synthesis, compositional analysis and testing of entire multicomponent systems[J]. *Journal of Materials Science*, 1970, 5(11): 964-971.
- [2] 项晓东, 汪洪, 向勇, 等. 组合材料芯片技术在新材料研发中的应用案例[J]. *科技导报*, 2015, 33(10): 64-78.
Xiang Xiaodong, Wang Hong, Xiang Yong, et al. *Science & Technology Review*, 2015, 33(10): 64-78.
- [3] Xiang X D, Sun X, Briceno G, et al. A combinatorial approach to materials discovery[J]. *Science*, 1995, 268(5218): 1738-1740.
- [4] Potyrailo R, Rajan K, Stoewe K, et al. Combinatorial and high-throughput screening of materials libraries: Reviews of state of the art[J]. *ACS Combinatorial Science*, 2011, 13(6): 579-633.
- [5] Senkan S M. Combinatorial heterogeneous catalysis: A new path in an old field[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(2): 312-329.
- [6] Senkan S M. High-throughput screening of solid-state catalyst libraries [J]. *Nature*, 1998, 394(6691): 350-353.
- [7] Wang J, Yoo Y, Gao C, et al. Identification of a blue photoluminescent composite materials from a combinatorial library[J]. *Science*, 1998, 279 (5357): 1712-1714.
- [8] Sun X D, Wang K A, Yoo Y, et al. Solution-phase synthesis of luminescent materials libraries[J]. *Advanced Materials*, 1997, 9(13): 1046-1049.
- [9] Zhao J C, Jackson M R, Peluso L A, et al. A diffusion multiple approach for the accelerated design of structural materials[J]. *MRS bulletin*, 2002, 27(4): 324-329.
- [10] Li J, Duewer F, Gao C, et al. Electro-optic measurement of the ferroelectric-paraelectric boundary in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ materials chips[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(6): 769-771.
- [11] Kau D, Tang S, Karpov I V, et al. A stackable cross point phase change memory[C]. *Electron Devices Meeting (IEDM)*, 2009 IEEE International, Shanghai, November 20-22, 2009.
- [12] Chang H, Gao C, Takeuchi Y, et al. Combinatorial synthesis and high throughput evaluation of ferroelectric/dielectric thin-film libraries for microwave applications[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(17): 2185-2187.
- [13] Yoo Y K, Duewer F, Fukumura T, et al. Strong correlation between high-temperature electronic and low-temperature magnetic ordering in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ continuous phase diagram[J]. *Physical Review B*, 2001, 63 (22): 224421.
- [14] Mao S S. High throughput growth and characterization of thin film materials[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 379: 123-130.
- [15] Lewis G J, Sachtler J W A, Low J J, et al. High throughput screening of the ternary $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2\text{-LiBH}_4$ phase diagram[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 446: 355-359.
- [16] Otani M, Lowhorn N D, Schenck P K, et al. A high-throughput thermoelectric power-factor screening tool for rapid construction of thermoelectric property diagrams[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91 (13): 132102.
- [17] Noda S, Sugime H, Osawa T, et al. A simple combinatorial method to discover Co-Mo binary catalysts that grow vertically aligned single-walled carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2006, 44(8): 1414-1419.
- [18] Chen L, Bao J, Gao C, et al. Combinatorial synthesis of insoluble oxide library from ultrafine/nano particle suspension using a drop-on-demand inkjet delivery system[J]. *Journal of Combinatorial Chemistry*, 2004, 6(5): 699-702.
- [19] Luo Z L, Geng B, Bao J, et al. Parallel solution combustion synthesis for combinatorial materials studies[J]. *Journal of Combinatorial Chemistry*, 2005, 7(6): 943-946.
- [20] 高琛, 罗震林, 鲍骏, 等. $\text{PbTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ 磁电材料样品库的同步辐射 X 射线衍射结构分析[J]. *中国科学技术大学学报*, 2007, 37(4/5): 575-577.
Gao Chen, Luo Zhenlin, Bao Jun, et al. Structure analysis of $\text{PbTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ multiferroics materials library using synchrotron radiation combinatorial high resolution X-ray diffraction technique[J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2007, 37(4/5): 575-577.
- [21] Liu Q. High throughput screening of inorganic functional materials[R]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, 2012.
- [22] Na N, Zhang S, Wang X, et al. Cataluminescence-based array imaging for high-throughput screening of heterogeneous catalysts[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(6): 2092-2097.
- [23] Gao K, Yuan L, Wang L. High-throughput selection for heterogeneous catalysts[J]. *Journal of Combinatorial Chemistry*, 2006, 8(2): 247-251.
- [24] Potyrailo R A, Mirsky V M. Combinatorial and high-throughput development of sensing materials: The first 10 years[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(2): 770-813.
- [25] Kennedy K, Stefanskey T, Davy G, et al. Rapid method for determining ternary-alloy phase diagrams[J]. *Journal of Applied Physics*, 1965, 36 (12): 3808-3810.

- [26] Sun X D, Gao C, Wang J, et al. Identification and optimization of advanced phosphors using combinatorial libraries[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(25): 3353-3355.
- [27] Sun X D, Xiang X D. New phosphor $(\text{Gd}_{2-x}\text{Zn}_x)\text{O}_{3-\sigma}:\text{Eu}^{3+}$ with high luminescent efficiency and superior chromaticity[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(5): 525-527.
- [28] Briceno G, Chang H, Sun X, et al. A class of cobalt oxide magnetoresistance materials discovered with combinatorial synthesis[J]. *Science*, 1995, 270(5234): 273-275.
- [29] Jin Z, Murakami M, Fukumura T, et al. Combinatorial laser MBE synthesis of 3d ion doped epitaxial ZnO thin films[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 214: 55-58.
- [30] Jin Z, Fukumura T, Kawasaki M, et al. High throughput fabrication of transition-metal doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(24): 3824-3826.
- [31] Chang H, Takeuchi I, Xiang X D. A low-loss composition region identified from a thin-film composition spread of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(8): 1165-1167.
- [32] Yoo Y K, Duerwer F, Yang H, et al. Room-temperature electronic phase transitions in the continuous phase diagram of perovskite manganites[J]. *Nature*, 2000, 406(6797): 704-708.
- [33] Yoo Y, Xue Q, Chu Y S, et al. Identification of amorphous phases in the Fe-Ni-Co ternary alloy system using continuous phase diagram materials chips[J]. *Intermetallics*, 2006, 14(3): 241-247.
- [34] Takeuchi I, Chang K, Sharma R P, et al. Microstructural properties of $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ films fabricated from $\text{BaF}_2/\text{SrF}_2/\text{TiO}_2$ amorphous multilayers using the combinatorial precursor method[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(5): 2474-2478.
- [35] Sun T X. Combinatorial materials synthesis[M]. Xiang X D, Takeuchi I, ed. New York: Dekker, 2003: 141-176.
- [36] Liu X, Shen Y, Yang R, et al. Inkjet printing assisted synthesis of multicomponent mesoporous metal oxides for ultrafast catalyst exploration[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5733-5739.
- [37] 王薪, 朱礼龙, 方蛟, 等. 基于“材料基因组工程”的3种方法在镍基高温合金中的应用[J]. *科技导报*, 2015, 33(10): 79-86.
Wang Xin, Zhu Lilong, Fang Jiao, et al. Applications of "Materials Genome Engineering" based methods in Nickel-based superalloys[J]. *Science & Technology Reviews*, 2015, 33(10): 79-86.
- [38] 赵继成. 材料基因组计划中的高通量实验方法[J]. *科学通报*, 2013, 58(35): 3647-3655.
Zhao Jicheng. High throughput experimental Tools of Materials Genome Initiative[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(35): 3647-3655.
- [39] McCluskey P J, Zhao C, Kfir O, et al. Precipitation and thermal fatigue in Ni-Ti-Zr shape memory alloy thin films by combinatorial nanocalorimetry[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(13): 5116-5124.
- [40] Kim H J, Han J H, Kaiser R, et al. High-throughput analysis of thin-film stresses using arrays of micromachined cantilever beams [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2008, 79(4): 045112.
- [41] Gregoire J M, McCluskey P J, Dale D, et al. Combining combinatorial nanocalorimetry and X-ray diffraction techniques to study the effects of composition and quench rate on Au-Cu-Si metallic glasses[J]. *Scripta Materialia*, 2012, 66(3/4): 178-181.
- [42] Wang N, Zhang X, Chen B, et al. Microfluidic photoelectrocatalytic reactors for water purification with an integrated visible-light source[J]. *Lab on Chip*, 2012, 12(20): 3983-3990.
- [43] Bergh S, Guan S, Hagemeyer A, et al. Gas phase oxidation of ethane to acetic acid using high-throughput screening in a massively parallel microfluidic reactor system[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 254(1): 67-76.
- [44] Guram A, Hagemeyer A, Lugmair C G, et al. Application of high throughput screening to heterogeneous liquid and gas phase oxidation catalysis[J]. *Advance Synthesis & Catalysis*, 2004, 346(2/3): 215-230.
- [45] Baufeld B, Van der Biest O, Gault R. Additive manufacturing of Ti-6Al-4V components by shaped metal deposition: Microstructure and mechanical properties[J]. *Materials & Design*, 2010, 31(Suppl 1): S106-S111.
- [46] Schwendner K I, Banerjee R, Collins P C, et al. Direct laser deposition of alloys from elemental powder blends[J]. *Scripta Materialia*, 2001, 45(10): 1123-1129.
- [47] Arnold C B, Serra P, Pique A. Laser direct-write techniques for printing of complex materials[J]. *MRS Bulletin*, 2007, 32(1): 23-31.
- [48] Nian Q, Wang Y, Yang Y, et al. Direct laser writing of nanodiamond films from graphite under ambient conditions[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6612.
- [49] Methodology of Accelerated Metallurgy[EB/OL]. [2012-01-19]. <http://www.accmet-project.eu/methodology.html>.
- [50] Xiang X D. High throughput synthesis and screening for functional materials[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 223(1-3): 54-61.
- [51] Takeuchi I, Yang W, Chang K S, et al. Monolithic multichannel ultraviolet detector arrays and continuous phase evolution in $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ composition spreads[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94(11): 7336.
- [52] Reeves W H, Skryabin D V, Biancalana F, et al. Transformation and control of ultra-short pulses in dispersion-engineered photonic crystal fibres[J]. *Nature*, 2003, 424(6948): 511-515.
- [53] Chen C M, Liu X Q, Li M Q, et al. Combinatorial materials synthesis [M]. Xiang X D, Takeuchi I, ed. New York: Dekker, 2003: 177.
- [54] Kubota H, Takahashi R, Kim T W, et al. Combinatorial synthesis and luminescent characteristics of $\text{RECa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ epitaxial thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 223(1): 241-244.
- [55] Wei T, Xiang X D, Wallace Freedman W G, et al. Scanning tip microwave near-field microscope[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 68(24): 3506-3508.
- [56] Gao C, Duerwer F, Xiang X D. Quantitative microwave evanescent microscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(19): 3005-3007.
- [57] Wang G, Xiang X D. Combinatorial materials synthesis[M]. Xiang X D, Takeuchi I. New York: Dekker, 2003: 329.
- [58] McCluskey P J, Vlassak J J. Combinatorial nanocalorimetry[J]. *Journal of Materials Research*, 2011, 25(11): 2086-2100.
- [59] Lee D, Sim G, Xiao K, et al. Scanning AC nanocalorimetry study of Zr/B reactive multilayers[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(21): 214902.
- [60] Huxtable S, Cahill D G, Fauconnier V, et al. Thermal conductivity imaging at micrometre-scale resolution for combinatorial studies of materials[J]. *Nature Materials*, 2004, 3(5): 298-301.
- [61] VersaSCAN electrochemical scanning system[EB/OL]. [2015-01-28]. <http://www.princetonappliedresearch.com/Our-Products/Electrochemical-Scanning-System/index.aspx>.
- [62] Frick C P, Lang T W, Spark K, et al. Stress-induced martensitic transformations and shape memory at nanometer scales[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(8): 2223-2234.
- [63] Uchic M D, Dimiduk D M, Florando J N, et al. Sample dimensions influence strength and crystal plasticity[J]. *Science*, 2004, 305(5686): 986-989.

- [64] Pan D, Chen M W, Wright P K, et al. Evolution of a diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings during thermal cycling[J]. Acta Materilia, 2003, 51(8): 2205-2217.
- [65] Haque M A, Saif M T A. A review of MEMS-based microscale and nanoscale tensile and bending testing[J]. Society for Experimental Mechanics, 2003, 43(3): 248-255.
- [66] Vlassak J J, Nix W D. A new bulge test technique for the determination of Young's modulus and Poisson's ratio of thin films[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(12): 3242-3249.
- [67] Martin Y, Wickramasinghe H K. Magnetic imaging by "force microscopy" with 1000 Å resolution[J]. Applied Physics Letters, 1987, 50(20): 1455.
- [68] Oral A, Bending S J, Henini M. Scanning hall probe microscopy of superconductors and magnetic materials[J]. Applied Physics Letters, 1996, 69(9): 1202.
- [69] Silva T J, Schultz S. A scanning near-field optical microscope for the imaging of magnetic domains in reflection[J]. Review of Science Instruments, 1996, 67(3): 715.
- [70] Fleet E F, Chatraphorn S, Wellstood F C, et al. Closed-cycle refrigerator-cooled scanning SQUID microscope for room-temperature samples[J]. Review of Science Instruments, 2001, 72(8): 3281.
- [71] Zhao J C, Xu Y, Hartmann H. Measurement of an iso-curie temperature line of a CoCrMo solid solution by magnetic force microscopy imaging on a diffusion multiple[J]. Advanced Engineering Materials, 2012, 15(5): 321-324.
- [72] Yashen Tech High Throughput R&D Technology & Systems[EB/OL]. [2015-01-28]. <http://www.yashentech.com/en/pages/htrd.htm>.
- [73] Wang H Z. Original position statistic distribution analysis(OPA)-novel statistic characterization method of different chemical compositions and its states of the materials[J]. Materials Science Forum, 2007, 539: 4446-4451.
- [74] 陈吉文, 袁良经, 陈玉红, 等. 激光原位统计分布分析技术[J]. 冶金分析, 2010, 30(增1): 94-98.
Chen Jiwen, Yuan Liangjing, Chen Yuhong, et al. Original position statistic distribution analysis by laser induced breakdown spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(Suppl 1): 94-98.
- [75] 陈玉红, 袁良经, 王海舟. 球扁钢激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱原位统计分布分析研究[J]. 冶金分析, 2009, 29(9): 1-5.
Chen Yuhong, Yuan Liangjing, Wang Haizhou. Investigation on original statistic distribution analysis of flat-bulb steel by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(9): 1-5.
- [76] 王海舟. 原位统计分布分析——材料研究及质量判据的新技术[J]. 中国科学: B辑, 2002, 32(6): 481-485.
Wang Haizhou. Original position statistic distribution analysis: A new technique of research and quality criterion of materials[J]. Science in China: Series B, 2002, 32(6): 481-485.
- [77] Li D, Wang H. Original position statistic distribution analysis for the sulfides in gear steels[J]. ISIJ International, 2014, 54(1): 160-164.
- [78] 罗倩华, 李冬玲, 王海舟, 等. 不锈钢连铸板坯横截面夹杂物的原位统计分布分析[J]. 冶金分析, 2013, 33(12): 1-7.
Luo Qianhua, Li Dongling, Wang Haizhou, et al. Original position statistic distribution analysis for inclusion of cross-section of stainless steel continuous casting slab[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(12): 1-7.
- [79] 李冬玲, 文志旻, 高永, 等. 优质碳素结构钢圆坯的原位统计分布表征与其微观组织及力学性能的相关性研究[J]. 矿冶, 2013, 22(增1): 107-111.
Li Dongling, Wen Zhigmin, Gao Yong, et al. Study on the correlation of original position statistic distribution analysis, micro-structure and mechanical properties of carbon structural steel round billet[J]. Minig and Metallurgy, 2013, 22(Suppl 1): 107-111.
- [80] 袁良经, 于雷, 韩美, 等. 中低合金钢冲击断口表面的激光剥蚀电感耦合等离子体质谱原位统计分布分析[J]. 冶金分析, 2010, 30(6): 1-6.
Yuan Liangjing, Yu Lei, Han Mei, et al. Original position statistic distribution analysis of impact fracture surface of medium and low alloy steel by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(6): 1-6.
- [81] Isaacs E D, Marcus M, Aeppli G, et al. Synchrotron X-ray microbeam diagnostics of combinatorial synthesis[J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(13): 1820-1822.
- [82] Gregoire J M, Van Campen D G, Miller C E, et al. High-throughput synchrotron X-ray diffraction for combinatorial phase mapping[J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2014, 21(6): 1262-1268.
- [83] Xiang X D. High throughput approaches for combinatorial materials science based on synchrotron light source[R]. Beijing: China Building Materials Academy, 2013.
- [84] Xiang X D. The *in-situ*, real time, and high throughput study on combinatorial materials chips[R]. Beijing: China Building Materials Academy, 2014.
- [85] Thompson P, Cox D E, Hatings J B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃[J]. Journal of Applied Crystallography, 1987, 20(2): 79-83.
- [86] Burnley P. Synchrotron X-ray diffraction[EB/OL]. (2013-09-16) [2015-01-28]. http://serc.carleton.edu/NAGTWorkshops/mineralogy/mineral_physics/synchrotron_xrd.html.
- [87] Ferrell R E. Applicability of energy-dispersive X-ray powder diffractometry to determinative mineralogy[J]. The American Mineralogist, 1971, 56(9/10): 1822-1831.
- [88] Giessen B C, Gordon G E. X-ray diffraction: New high-speed technique based on X-ray spectrography[J]. Science, 1968, 159(3818): 973-975.

(责任编辑 王媛媛)

 科技导报
SCIENCE & TECHNOLOGY REVIEW

《科技导报》征集“封面文章”

为快速反映中国最新科技研究成果,《科技导报》拟利用刊物最显著位置——封面将最新科研成果第一时间予以突出报道。来稿要求:研究成果具创新性或新颖性;反映该领域中国乃至世界前沿研究水平;可以图片形式予以反映,图片美观、清晰、分辨率超过300dpi;文章篇幅不限,要说明研究的背景、方法、取得的结果,以及结论。在线投稿:www.kjdb.org。