

组合材料芯片技术在新材料研发中的应用

项晓东^{1,2}, 汪洪¹, 向勇², 闫宗楷²

1. 中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024
2. 电子科技大学能源科学与工程学院, 成都 611731

摘要 组合材料芯片是高通量材料实验技术的重要组成部分,可实现在一块较小的基底上,通过精妙设计,以任意元素为基本单元,组合集成多达 $10^7\sim 10^8$ 种不同成分、结构、物相等材料样品库,并利用高通量表征方法快速获得材料的成分、结构、性能等信息,以实验通量的大幅度提高带来研究效率的根本转变,实现材料搜索的“多、快、好、省”。组合材料芯片技术经历了20年的发展,已形成一系列较为成熟的材料制备技术与表征方法。本文列举多年来涉及微电子材料、磁性材料、光电材料、能源材料、介电材料、催化材料、合金材料等15个领域中较为成功的应用案例,以展示组合材料芯片技术在加速新材料发现、材料和器件性能优化、以及基础物理研究中的突出作用及效果。

关键词 组合材料;高通量;材料基因工程;快速材料表征

中图分类号 R730.58

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.10.006

Applications of combinatorial material chip technology in research and development of new materials

XIANG Xiaodong^{1,2}, WANG Hong¹, XIANG Yong², YAN Zongkai²

1. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China
2. School of Energy Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China

Abstract Combinatorial material chip technology is a key element of the high-throughput materials experimentation which enables fulfillment of the Materials Genome Initiative. A typical combinatorial materials library contains 10^7 to 10^8 samples on a single substrate, and their compositions, structures, and properties are rapidly characterized. Over the past two decades, much progress has been made in combinatorial materials synthesis and characterization techniques. Combinatorial materials screening has been widely applied in almost all fields of materials research. In this article, examples were chosen from 15 categories of materials, such as electronic materials, magnetic materials, photonic materials, optical materials, energy materials, dielectric materials, catalysts, and alloys, to demonstrate the effectiveness and efficiency of the combinatorial methodology in new materials discovery, materials and devices optimization, as well as fundamental physics research.

Keywords combinatorial materials; high throughput; materials genome engineering; fast materials characterization

材料科学是一门实验科学。以试错为特征的传统材料研究方法耗时费力,制约了材料创新的速度,材料科学领域因而不断在寻找更高效的实验方法。

早在20世纪70年代初期,Hanak在研究超导材料时首先提出了旨在提高实验通量的组合材料实验概念^[1]。他采用共

溅射方法一次性合成完整的二元、三元组分,并对样品进行快速、无损、全面的成分结构分析,以及自动化扫描式快速性能测试,最后通过计算机数据处理,以表格、图形、函数等形式输出材料数据。二元体系实验效率提高30倍,三元体系实验效率提高750倍,实现了材料基础数据和知识的快速积累。

收稿日期:2015-04-02;修回日期:2015-04-28

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:项晓东,教授,研究方向为高通量组合材料实验方法、新材料、新能源,电子信箱:xdxiang@e-cubetech.com

引用格式: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[J].科技导报,2015,33(10):64-78.

20世纪90年代中期,受到集成电路芯片和生物基因芯片技术的启发,Xiang和Schultz及其团队成员在美国劳伦斯伯克利国家实验室发展出一套较为成熟的组合材料芯片制备方法^[2]。他们在一块基片上同时集成生长和表征上千种不同组分的新材料,并专门开发了自动化的微区表征平台,实现高通量的材料筛选及“材料相图”的系统绘制工作。该技术的核心特征包括:1)通过精妙的材料芯片设计,在同一基片上、在相同或不同的热力学参数下一次性地合成覆盖大范围组分或整个二元/三元“相图”组分的样品,降低由多次实验所带来的数据离散性;2)利用自动化、高速度、综合性微区表征平台的强大分析测试能力,对样品进行多参数微区分析表征,建立完整周密的数据库;3)采用科学的数据统计分析方法,找出大量数据中隐含的趋势与规律。1995年,他们在*Science*上发表的“A combinatorial approach to materials discovery”^[2],展示出组合材料芯片技术在材料筛选中的巨大潜力,被普遍认为是组合材料领域的开创性、奠基性工作。

实践证明,该方法大大缩短了新材料的研发周期,使采用传统方法需要花费数年时间的工作得以在极短的时间内完成,从实验方法上突破了传统材料研发的瓶颈。因此,“组合材料芯片”技术于1996年荣获了美国Discovery技术创新大奖的“计算机硬件奖”。在其后20年时间,组合材料实验方法得到了大量的研究和广泛的应用^[3-5],在电子材料、磁性材料、光学材料、能源材料、介电材料、催化材料以及结构材料等领域取得了一系列成功案例,对于新材料发现、现有材料与器件优化、生产工艺开发以及物理机理的深入探究提供了加速途径,并出现了多种仪器化、商业化、流程化、集成化的高通量材料实验工具与服务^[6]。

高通量材料制备和快速表征是“材料基因组计划”的三大要素平台之一,而“组合材料芯片”技术在高通量材料制备和快速表征平台中占有独特地位,因此它在“材料基因组计划”中的重要意义与作用是不言而喻的。王海舟等^[7]介绍了具体制备与表征技术。本文按照组合材料芯片技术在发现新材料、优化现有材料与器件、深入探究物理机理3个方面的应用为线索,从众多应用中选出15个具有一定代表性的成功案例,以综述该技术的特点、能力与优势。

1 发现新材料

组合材料芯片技术首先被广泛应用于新材料的发现和筛选,如新型超导材料、巨磁阻材料、非晶态金属合金、荧光材料、相变存储材料等。其组合高通量特性可以极大地加速新材料的合成与表征,使得采用传统方法需要花费数年时间的工作在较短的时间内即可完成,实现了许多材料研发上革命性的突破。

1.1 超导材料

超导材料是一种在特定温度下电阻为零的导体,零电阻和抗磁性是超导体的2个重要特性。超导材料在信息通信、强稳恒磁场、无损耗输电、核磁共振、磁悬浮运输和航空航天

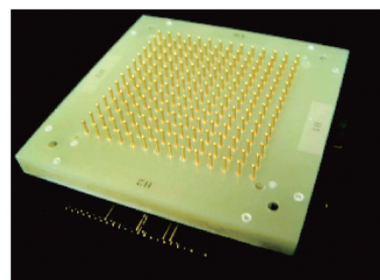
等多个领域有广泛应用需求,因此,多年来超导材料是材料研发领域经久不衰的课题^[8-11]。然而高温超导材料往往是多元复杂氧化物材料,其复杂性使得其研发成为一个非常耗时费力的工作。Xiang等^[2]在美国劳伦斯伯克利国家实验室开发了一种并行合成超导材料的方法,利用磁控溅射配合分立式掩模,用BaCO₃、Bi₂O₃、CaO、CuO、PbO、SrCO₃、YO₃靶材在单一基底上沉积得到128个不同组分的固态薄膜样品,每个样品尺寸为1 mm×2 mm;样品颜色为其在白光照射下反射出的自然颜色,如图1^[2]所示,并通过快速表征,在一次实验中找到前人经过多年研究发现的BaSiCaCuO₄和YBa₂Cu₃O₇两种超导材料,实现了复杂材料体系的快速筛选。



图1 烧结前的128个样品阵列

Fig. 1 A 128-member library prior to sintering

在上述工作的启发下,多个研究小组展开了超导材料的高通量实验研究^[12-17]。为满足超导材料组合材料芯片高通量并行测试需求,美国布鲁克海文国家实验室的Bozovi以及加拿大戴尔豪斯大学的Hewitt等分别开发了并行四探针电阻-温度测试方法并应用于新型超导材料的筛选工作^[18,19]。图2^[19]为Hewitt等开发的并行四探针电阻-温度测试方法使用的196个探针阵列照片,利用这种并行探针可以同步测量49个样品的电阻-温度曲线,实现组合材料芯片的高通量并行测试。该方法还可以应用于合金材料、半导体材料的变温电阻率测试以及霍尔效应测试。



探针之间最短距离为4.64 mm

图2 Hewitt等用于49样品四探针电阻平行测试的196探针阵列

Fig. 2 196 pin probes used by Hewitt et al for simultaneous four-point probe measurements on a 49-sample thin film library

1.2 巨磁阻材料

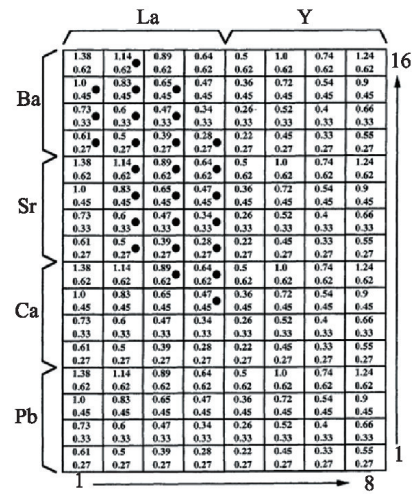
物质在一定外磁场作用下电阻改变的现象称为“磁阻效应”。通常情况下,大多数物质的磁阻变化较小,但对于 $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.70}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$ 等锰基磁性材料^[20-22],其磁阻在外磁场作用下会有数量级的巨大变化,这一类材料因而被称为巨磁阻材料。巨磁阻材料在高密度磁性存储器等领域有广泛应用。为了寻找更好的巨磁阻材料,材料科学家付出了大量理论和实验努力。但与超导材料类似,巨磁阻材料往往是多元复杂化合物,采用传统方法研究效率低下。

Briceno等^[23]采用射频磁控溅射和物理掩模的方法在 LaAlO_3 基底上制备了含有128个样品单元的Co基氧化物巨磁阻材料样品库。研究以 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaO 、 Co 靶材为溅射源,使用分立掩模的方法完成元素种类和化学配比不同的薄膜前驱体的沉积,然后经过不同的热处理工艺制得 $\text{La}_x\text{M}_y\text{CoO}_2$ 材料样品库(其中 $\text{Ln}=\text{Y}$ 或 La , $\text{M}=\text{Pb}$ 、 Ca 、 Sr 或 Ba),如图3(a)所示^[23]。通过测量样品在不同温度和不同磁场强度下的磁阻率(图3(b)和(c))^[23],研究在 $\text{La}_x(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})_y\text{-CoO}_2$ 样品中发现了明显的巨磁阻效应,而在 $\text{Y}_x(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})_y\text{-CoO}_2$ 样品中磁阻效应相对较小。该工作成功发现了钴基巨磁阻材料,同时发现Co基材料的磁阻效应随着材料成分中碱土金属离子尺寸的增加而增加。这与Mn基材料磁阻效应随着碱土金属离子尺寸的增加而减小截然不同。

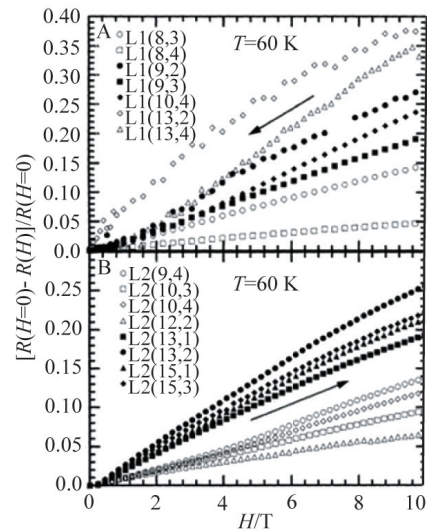
1.3 荧光材料

荧光材料能够吸收一定波长的光并立刻向外发出不同波长的光,在半导体照明、光谱转换、图像显示等领域有着广泛而重要的应用。其中,无机荧光材料又以其发光纯度高和热学化学性能稳定等优点,受到广泛关注^[24-27]。但是,无机荧光材料组成复杂、发光机理繁多、对掺杂浓度敏感,研发难度较高。此外,许多性能优良的荧光材料多被国外公司专利垄断。为了解决上述困难,Sun等^[28]及Wang等^[29]采用组合材料芯片技术建立了包含上千种不同组分、固相或液相的无机荧光材料库,并探寻荧光效率与元素组分之间的关联性。其中代表性工作是Sun等^[30]利用组合材料芯片技术寻找到的一种具有高荧光效率和高纯色度的红色荧光粉 $(\text{Gd}_{1.54}\text{Zn}_{0.46})\text{O}_{3-z}:\text{Eu}_{0.06}$,其发光性能如图4^[30]所示。

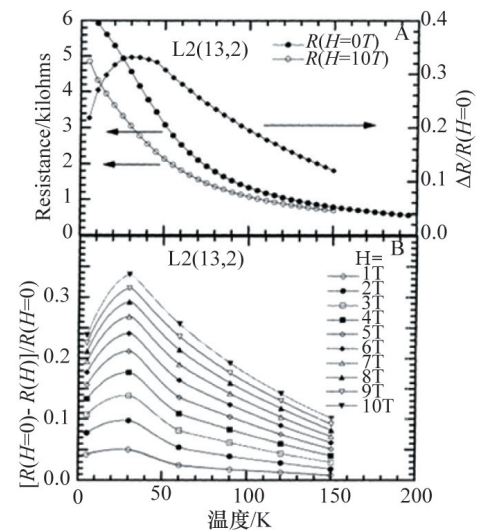
Sun和Xiang在 6.45 cm^2 的 $\text{LaAlO}_3(100)$ 单晶基底上组合溅射了128种不同组分的薄膜化合物样品库,然后用X射线衍射方法(XRD)测定样品成分和结构,用分光光度计测定样品的荧光吸收和荧光发射光谱,并与 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的吸收和发射光谱进行对比。同时,采用光电倍增管探测器测定荧光的纯度,并用该探测器测试了不同波长的激发光(580~720 nm)和所对应荧光的强度(图5^[30]),计算得到各组分的量子效率(quantum efficiencies, QE)。最后分析了光谱结果和量子效率,找到了量子效率与商业化产品 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉相当,但发光纯度优于 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 $(\text{Gd}_{1.54}\text{Zn}_{0.46})\text{O}_{3-z}:\text{Eu}_{0.06}$ 荧光粉。这是自 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 出现数十年后,首次发现性能更好的荧光材料。



(a) $\text{La}_x\text{M}_y\text{CoO}_2$ 材料样品库



(b) L1(A)和L2(B)磁阻率与磁场关系



(c) L2(13,2)在不同外磁场条件下磁阻率与温度关系

图3 $\text{La}_x\text{M}_y\text{CoO}_2$ 材料样品库中的典型样品在不同外磁场和温度条件下的磁阻率

Fig. 3 MR ratios of representative samples from the $\text{La}_x\text{M}_y\text{CoO}_2$ library as a function of magnetic field and temperature

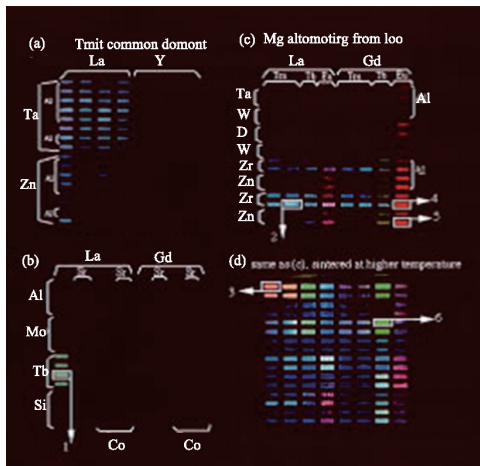


图4 荧光材料在不同组分下的发光情况
Fig. 4 Photoluminescence images of a series of phosphor libraries

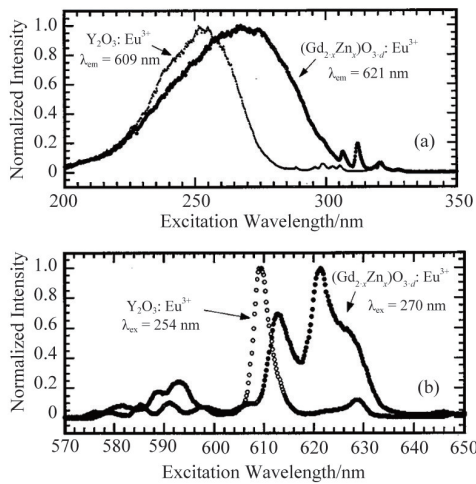


图5 $(Gd_{1.54}Zn_{0.46})O_{3-d}:Eu_{0.06}$ 与 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 吸收和发射谱对比
Fig. 5 Photoluminescence excitation and emission spectra of powder samples of $(Gd_{1.54}Zn_{0.46})O_{3-d}:Eu_{0.06}$, and $Y_2O_3:Eu^{3+}$

1.4 非晶态金属合金材料

非晶态合金通常是指合金从液态(或气态)急速冷却时,因来不及结晶而在室温或低温条件下保留液态(或气态)原子无序排列的凝聚状态,也被称为“金属玻璃”或“玻璃态合金”。非晶态合金凭借其长程无序、短程有序的结构,优异的磁学性能、耐腐蚀性、耐磨性,高的强度、硬度和韧性,高的电阻率,易加工等特性,成为电力、电子、计算机、通信等高新技术领域的关键材料^[31-34]。在非晶态合金制备过程中,对冷却速率的掌控极其重要,较快的临界速率更有利于非晶态的形成。由于传热速率的限制,金属合金非晶态的形成能力受制于临界冷却速率(决定了其临界尺寸),因此大尺寸非晶态合金的制备工艺条件比较苛刻。

Yoo等^[35,36]将组合材料芯片技术应用于非晶态合金材料研究,以考察该技术在合金材料研究中的精确性、可靠性以及可移植性。为此,Yoo等选择了传统上研究较为充分、拥有丰富材料数据的Fe-Ni-Co三元合金。Yoo等采用离子束溅

射制备了Fe-Ni-Co三元合金连续组分芯片,利用扫描微束X射线衍射仪、扫描磁光克尔效应测量仪和扫描纳米压痕显微镜,对该合金材料芯片进行了高通量的结构分析、磁性研究以及硬度测量,并绘制了三元连续相图(图6^[35]),发现其结构和物理性质均与文献和数据库中的材料数据相吻合。更值得一提的是,Yoo等在研究Fe-Ni-Co三元合金连续相图的过程中,采用同步辐射XRD微区表征技术进行了更为精细的表征,并发现了两个非晶相区域(图6)。这一成功案例为组合材料芯片技术进一步应用在合金材料研究中的可行性提供可靠的参考。

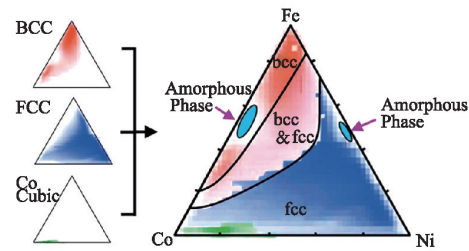


图6 由同步辐射XRD高通量表征得到的铁-镍-钴三元合金相图
Fig. 6 Fe-Ni-Co ternary phase diagrams constructed by high throughput XRD characterization using synchrotron light source

Vlassak等^[37,38]利用微机电工艺在较小面积的基底上构造了包含22个微型加热/量热单元的并行纳米扫描量热系统,并通过Cu、Au、Si三靶磁控共溅射的方法,在其上制备了包含22种不同成分的Cu-Au-Si玻璃态合金材料样品库。研究将并行纳米扫描量热测试和同步辐射微区X射线衍射相结合,快速表征了上述样品在 $2 \times 10^4 K \cdot s^{-1}$ 淬火速率条件下玻璃态相变过程中的热力学参数,并绘制了Cu-Au-Si玻璃合金材料体系的玻璃态转变温度和相变焓的分布图(图7^[37])。

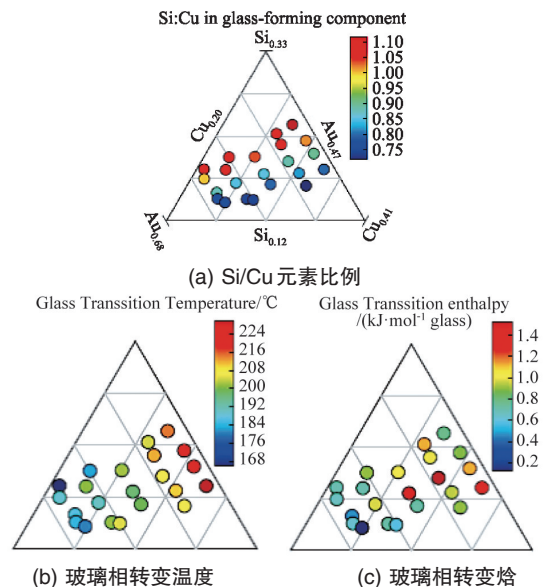


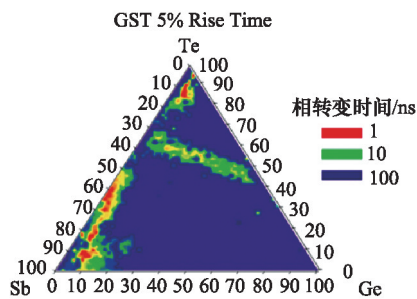
图7 Cu-Au-Si三元金属玻璃材料体系样品库(22个样品)的热力学参数分布

Fig. 7 Thermodynamic property maps of 22-sample Cu-Au-Si ternary metal glass materials library

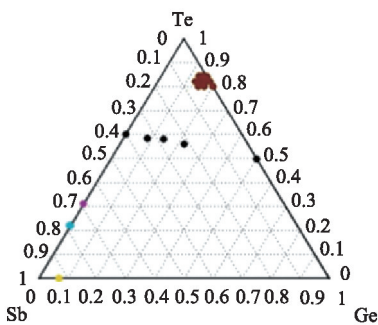
1.5 固体相变二进制存储器材料

相变存储器通过相变材料晶相和非晶相之间电阻的不同以及相互之间的转变来实现数据记忆和存储,可实现高密度、低成本的三维存储器件^[39,40],一直以来受到 IBM、Intel、Samsung 等公司的高度重视。为了提高相变记忆存储器件的读写速率和数据安全性,要求相变材料晶相和非晶相之间转变速度足够快,且循环稳定性足够好。

2005年,项晓东研究组为了寻找性能比传统 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 合金更优的相变存储器材料,采用组合材料芯片技术研究了 Ge-Sb-Te 相转变时间与元素成分之间的关联性^[41]。通过连续掩模镀膜技术,他们实现 Ge、Sb、Te 三种元素任意比例的混合;然后通过脉冲激光逐点加热元素混合制备 Ge-Sb-Te 合金材料,并用红外成像实时监测温度变化;与此同时,另外一束激光对样品表面反射率进行实时监测,判断相变是否发生,并反馈控制加热激光的脉冲次数。通过上述方法,实现了原位实时的高通量的 Ge-Sb-Te 薄膜材料制备和表征,并绘制了所示的在激光加热下相转变时间(100、10、1 ns)与元素成分关联的连续相图(图 8(a))^[41]。值得一提的是,完成这些实验只花费 2 周左右的时间。与此对比,图 8(b)是根据过去 50 年文献搜集的数据绘制的经典相图^[42-45],而其信息量与采用组合材料芯片所绘制的连续相图相去甚远。



(a) 组合材料芯片技术绘制的连续分布图



(b) 过去 50 年发表的分立数据点

图 8 Ge-Sb-Te 三元合金材料相变开关时间随成分分布
Fig. 8 Maps of phase change switching time of Ge-Sb-Te ternary alloys

从上述三元连续相图中,可以很方便地选出一些具有较低开关时间的 Ge-Sb-Te 材料组分区域,其中包括发现了 IBM 在两年后(2007年)才宣布发现的 Sb/Te 相变存储器材料^[46]。

1.6 金属栅电极

在集成电路中,传统的栅层叠、 SiO_2 栅极电介质和单晶硅栅电极材料存在高漏电流密度、单晶硅耗尽和掺杂扩散效应等问题,逐渐被新型金属栅电极材料和高 k 介电材料所取代。在研发新型金属栅电极的过程中,高通量组合材料芯片技术发挥了重要作用。

2006年,美国马里兰大学的 Chang 等采用三靶磁控共溅射在镀有 HfO_2 的 Si 基底上制备了 Ni-Ti-Pt 三元连续组分材料样品库(Ni: 0~90%, Ti: 0~90%, Pt: 0~75%)^[47]。通过波谱仪、微束 X 射线衍射、C-V 和 I-V 等分析方法系统地研究了 Ni-Ti-Pt 三元样品库的电学性能,发现平带电压与 Ti 含量成反比,且最小平带电压 -0.8 V 为含 Ti 最多的样品;富 Ti 区域的漏电流密度最大($\log J_L \sim -5.8 \text{ A/cm}^2$),富 Ni 和富 Pt 区域的漏电流密度最小($\log J_L \sim -7.4 \text{ A/cm}^2$),如图 9^[47]所示。这是因为富 Ti 区域功函数更小,而富 Ni 和富 Pt 区域功函数更大。

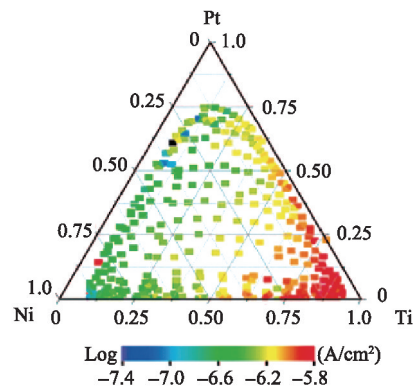


图 9 漏电流密度 J_L 分布图(基片上加 1 V DC 偏压)

Fig. 9 Leakage current density (J_L) map measured at an applied DC substrate bias of 1 V

2004 年以来,日本国家材料科学研究所 Ahmet 等发展了一套栅电极组合材料芯片制备系统^[48,49](图 10),在 $5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 条件下采用离子束溅射和连续移动掩模方法在 $\text{SiO}_2(3\text{nm})/\text{Si}(100)$ 基底上制备了 Pt-Ru-Nb 三元材料样品库。

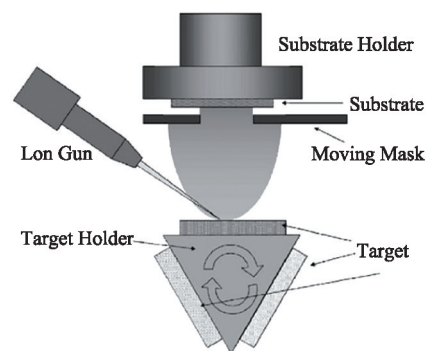
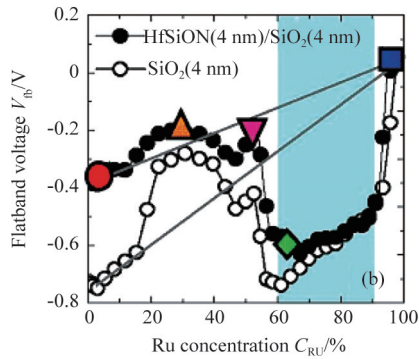


图 10 组合材料芯片栅电极制备系统示意

Fig. 10 Schematic configurations of the deposition system for the gate electrode material library

2007年,日本早稻田大学的Ohmori等采用离子束溅射和连续移动掩模的方法在MOCVD制得的HfSiON基底上制备了Ru-Mo材料样品库^[50]。如图11^[50]显示,在钌电极上加入10%~30%的钼可以显著调整材料的平带电压至0.6~0.8 V,这是由于Mo在金属和高k材料HfSiON界面的析出造成的。



由于Mo的析出,在 $C_{Ru}=60\% \sim 90\%$ (阴影区),平带电压有明显降低

图11 平带电压 V_{fb} 随Ru含量的变化

Fig. 11 V_{fb} as a function of C_{Ru}

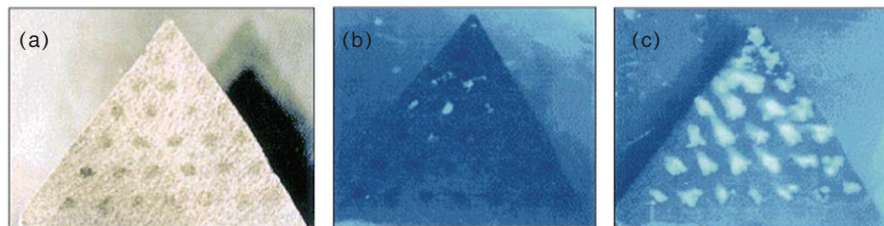
上述工作虽然没有直接找到最佳的金属栅电极,但对后来Intel公司发现并应用的钨基金属栅/高k电介质具有重要

的启示作用^[51]。

1.7 燃料电池催化材料

燃料电池将燃料与氧化剂的化学能直接转化为电能,如甲醇氧化生成 CO_2 和 H^+ 释放电子,该反应一般需要催化剂参与。阳极催化材料决定燃料电池性能,同时也是燃料电池研究的难点和热点^[52-55]。

1998年,Reddington等^[56]提出一种催化活性快速并行测试方法,利用了奎宁或PTP等对 H^+ 敏感的荧光指示剂来测试催化电极活性。该方法首先被用来并行测试Pt-Os-Rh三元体系催化活性,如图12^[56]所示。接着,他们以 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $RuCl_3 \cdot xH_2O$, $OsCl_3$, K_2IrCl_6 , 和 $RhCl_3 \cdot 2.4H_2O$ 为原料,通过组合打印制备645个含有5种不同元素(铂、钌、铑、铱、钽)组分的样品阵列,然后利用上述高通量表征方法筛选出催化活性强的电极材料进行电压-电流测试,再定量表征这几种材料的催化活性,最终获得催化性能最好的组分—Pt(44)/Ru(41)/Os(10)/Ir(5)(括号中数字代表元素百分比)。与当时最好的商用阳极催化材料Pt(50)/Ru(50)相比,催化性能明显提升,见图13^[56]。值得注意的是,Pt(50)/Ru(50)是经过长期工艺优化的阳极催化材料,其比表面积为 $65 \text{ m}^2/\text{g}$,而Pt(44)/Ru(41)/Os(10)/Ir(5)的比表面积仅有 $31 \text{ m}^2/\text{g}$,意味着后者的本征催化活性超过前者1倍多。



(a) 白光下的照片;(b) 低电势下的荧光照片,可看出其中催化最活跃区域的分布;(c) 高电势下的荧光照片,可看出在阵列中每一位置都发生了甲醇氧化

图12 Pt-Rh-Os三元阵列催化材料在不同电位下浸泡在含有荧光指示剂的6 mol/L甲醇水溶液(pH 6)中的发光照片

Fig. 12 Pt-Rh-Os ternary array in 6 mol/L aqueous methanol (pH 6) containing quinine indicator

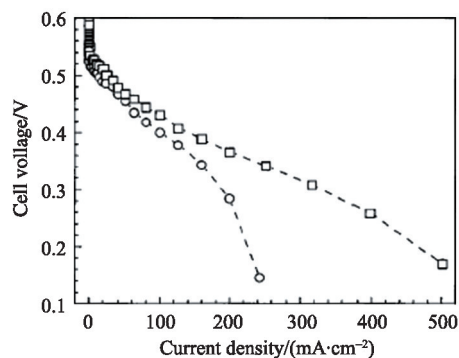


图13 Pt(44)/Ru(41)/Os(10)/Ir(5)(□)与铂Pt(50)/Ru(50)(○)两种催化材料在甲醇燃料电池中的电流-电压测试曲线比较

Fig. 13 Comparison of steady-state current-voltage data for direct methanol fuel cells made from Pt(44)/Ru(41)/Os(10)/Ir(5) (□) and Johnson-Matthey Pt(50)/Ru(50) (○) anode electrocatalysts

荧光指示剂高通量表征方法不仅可以用于燃料电池催化材料的筛选,还可以用于光解水催化材料、光化学合成催化材料等诸多材料体系的高通量筛选。此外,溅射方法也被用来制备燃料电池阳极催化材料连续成分分布的样品库,从而提高筛选的通量^[56-59]。

1.8 合金材料

合金材料被广泛用于交通、桥梁、建筑、微电子、环保、能源等领域^[60-64],是当今社会最用途最广的材料。随着科技和工业的发展,不断需要开发具备更高性能的合金材料以满足不同的应用需求。由于合金材料组成复杂、缺陷多样,采用传统实验方法通常需要花费5~6年时间才能发现适合的合金配方,严重滞后于工业发展需求。组合材料芯片技术在快速筛选合金材料方面拥有巨大优势。

斯坦福大学的Han等采用四靶磁控共溅射法(图14^[65])在镀有氮化物阻挡层的Si(100)基底上制备了成分呈线性梯度

分布的Ti-Al合金(Al原子百分比含量0~35%)组合材料样品库。他们利用能谱分析和透射电子衍射分别表征了组合材料样品的成分和物相分布;通过纳米压痕仪和原子力显微镜快速表征了样品的刚度、表面形变等力学特性,研究了合金薄膜硬度与其成分的关系^[65],并绘制了成分-硬度的关系图(图15^[65]),从图中可以看出,合金在 α -Ti相时处于低硬度状态,在Ti₃Al与 α -Ti共存相时,硬度随着Al含量的增加而线性提高,最终在Ti₃Al相时处于高硬度状态。从上述实验所得薄膜样品成分-硬度关系可以看出,薄膜样品的硬度变化趋势与块体样品中的硬度变化趋势基本相同^[65],验证了该方法的有效性。

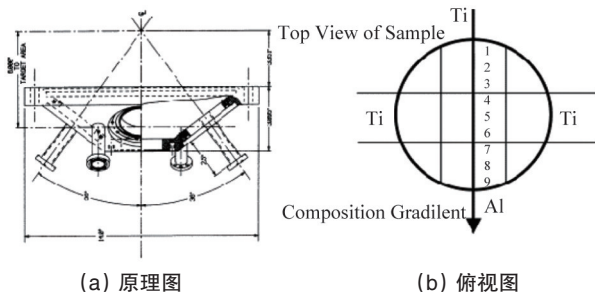


图14 磁控溅射装置

Fig. 14 Schematic diagram of the magnetron sputtering chamber and the top view of the deposited sample

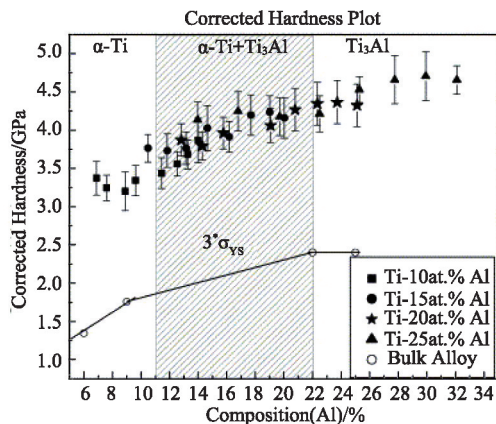


图15 薄膜样品硬度与块状样品的相关趋势

Fig. 15 Corrected hardness as a function of composition for Ti-Al alloys showing a trend similar to the strength of bulk Ti-Al alloys

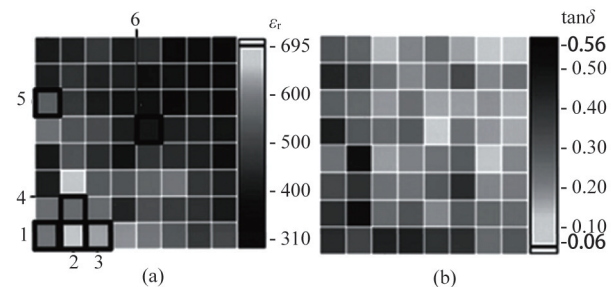
2 优化现有材料与器件

组合材料芯片技术除了被广泛用于发现和筛选新材料外,也被用于优化现有材料与器件,如介电材料、热致变色材料、光电功能材料及器件等。本节简要介绍几个典型案例,展示组合材料芯片技术对材料和器件优化的高通量加速作用。

2.1 低损耗、高介电常数的介电材料

介电材料被广泛应用于电容器、变频滤波器、移相器、微波开关、电控衰减器、压控振荡器以及可调高Q谐振器等器件,在国防、探测、通信等领域中极为重要^[66-69]。集成化、高性能的微波电子器件要求更高介电常数、更低介电损耗以及更低漏电流的介电材料。钛酸锶钡((Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃,BST)材料因介电调谐率高、介电常数高、介电损耗低等优点受到广泛关注^[70-72],如采用掺杂、热处理以及增加缓冲层可进一步降低其漏电流和介电损耗。

Chang等^[73]采用组合材料芯片技术全面系统地研究了BST材料中元素掺杂与介电材料性能之间的关联性。他们选取LaAlO₃为衬底,以TiO₂、BaF₂、SrF₂、Fe₂O₃、W、CaF₂、Cr、Mn₂O₄、CeO₂、MgO、Y₂O₃、La₂O₃为原材料靶材,通过射频磁控溅射沉积结合分立掩模镀膜技术,制备了包含256个前驱体薄膜样品的组合材料芯片,每个薄膜样品的尺寸为650 μm×650 μm,并分别掺杂了不同元素(W、Ce、Y、Fe、Mg、Cr、Ca、Mn、La)和组分。上述前驱体被置于氧气氛围下进行低温(400℃)扩散和高温(900℃)烧结,完成含不同掺杂的BST薄膜组合材料芯片的高通量制备。样品的介电常数和介电损耗采用扫描微波近场显微镜(scanning microwave near-field microscope)测量,构建介电性能-成分相图(图16^[73])。结果显示,W元素的掺杂虽然会使BST的介电常数降低(样品1:593,样品6:406,@1 GHz),但同时大幅优化了BST薄膜的介电损耗(样品1:0.42,样品6:0.01,@1 GHz),在微波电子器件中极具应用价值。



样品1—BaTiO₃;样品2—BaTiO₃/La₂O₃;样品3—BaTiO₃/CeO₂;样品4—BaTiO₃/Y₂O₃;样品5—BaTiO₃/Fe₂O₄,MgO;样品6—BaTiO₃/W

图16 LaAlO₃衬底上掺杂不同元素的BaTiO₃薄膜的介电常数(a)和介电损耗(b)

Fig. 16 Dielectric constant (ϵ_r) (a) and loss tangent ($\tan\delta$) (b) of doped BaTiO₃ films on LaAlO₃

在一系列介电材料连续相图研究的基础上,他们注意到连续相图的相边界区域的介电常数往往较高。随后进一步在LaAlO₃衬底上,以CaCO₃、SrCO₃和BaCO₃为前驱体,采用脉冲激光连续掩模镀膜技术制备(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)TiO₃薄膜组合材料芯片^[74]。图17^[74]所示的介电性能-成分相图显示,位于相边界的Ba_{0.12-0.25}Sr_{0.35-0.47}Ca_{0.32-0.53}TiO₃介电薄膜材料介电损耗最低(<0.02),且介电常数较高(130~160)。

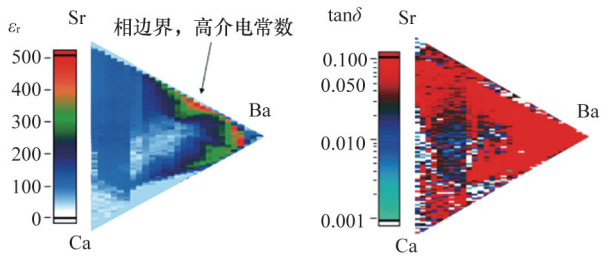


图 17 $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)TiO_3$ 介电材料的介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 的连续相图

Fig. 17 ϵ_r and $\tan\delta$ maps of the $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)TiO_3$ composition spread

2.2 光电功能材料

光伏材料能通过量子效应将太阳辐射直接转换成电能, 硫化化合物半导体铜钢镓硒(Cu(In,Ga)Se₂, CIGS)具有吸收系数高、带隙可调等优点, 是优质的薄膜太阳能电池吸收层材料^[75-79]。基于CIGS的薄膜太阳能电池效率已突破21%^[80], 但其规模化生产应用受到CIGS成分、结构复杂, 制备工艺严苛等限制。采用传统研究方法优化CIGS太阳能电池耗时费力, 进一步限制了该技术的发展。

2013年, 美国Intermolecular公司与阿卜杜拉国王科技大学合作采用组合材料方法筛选CIGS太阳能电池取得良好效果^[81]。他们选取叠层溅射然后硒化的方法制备组合材料样品库, 实现Na掺杂量和In/Ga比例的控制, 并通过高通量表征快速得到光电转化效率、开路电压、短路电流、填充因子、载流子浓度、带隙等参数随组分分布的数据。图18^[81]总结了该方法制备的CIGS电池效率与 $E_g/q-V_{oc}$ 关系, 显示出电池效率与材料质量呈现明显相关性。

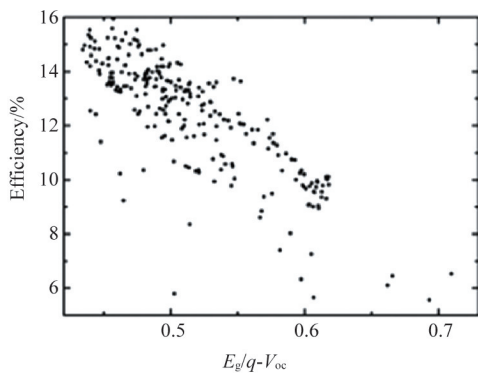


图 18 CIGS 电池效率与 $E_g/q-V_{oc}$ 关系

Fig. 18 Relation between efficiency and $E_g/q-V_{oc}$ of CIGS batteries

值得注意的是, Intermolecular公司采用组合材料方法用了仅仅10个月的时间就将CIGS太阳能电池效率从1%左右提升到17.7%, 如图19^[81]所示。该工作充分显示了高通量组合材料芯片技术在加速材料优化中的巨大优势。

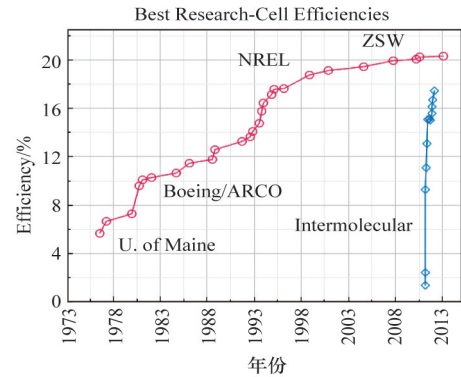


图 19 全球CIGS 电池效率提升历程与 Intermolecular 公司 CIGS 电池效率提升历程比较

Fig. 19 Comparison of CIGS solar cell efficiency improvement of Intermolecular and that of others

Cd-Zn-Se-Te 是一类宽禁带半导体材料, 其禁带宽度可以通过调节材料组分来调节, 广泛应用于 X 射线和 γ 射线探测。与高通量组合材料芯片技术相比, 传统实验方法对这种四元复杂化合物半导体的优化和筛选显然不具有优势。美国劳伦斯伯克利国家实验室的 Mao 等采用脉冲激光沉积结合四进制分立模板的方法在一块基底上制备了256个不同元素比例的Cd-Zn-Se-Te样品库, 并用高通量扫描分光光度计对样品库的禁带宽度进行了快速表征^[82], 如图20^[82]所示。

(a)

16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
1.89	1.89	1.80	1.80	2.51	2.47	2.49	2.58	2.21	2.25	2.27	2.30	2.55	2.62	2.70	2.72
1.87	1.86	1.81	1.76	2.51	2.47	2.47	2.55	2.2	ZnSe	.30	2.4	ZnSe	.66	2	
1.76	1.85	1.78	1.77	2.52	2.47	2.39	2.35	2.3	high Cd	.24	2.4	no Cd	.55	3	
1.74	1.72	1.78	1.77	2.51	2.46	2.38	2.34	2.00	2.14	2.17	2.14	2.51	2.46	2.55	4
1.94	1.87	2.05	2.05	2.04	2.05	2.13	2.09	2.34	2.37	2.30	2.31	2.32	2.32	2.52	5
1.87	1.86	2.05	2.04	1.98	2.03	2.14	2.08	2.3	ZnSe	.37	2.4	ZnSe	.50	6	
1.93	2.07	1.84	1.79	2.03	2.06	2.02	2.07	2.3	medium Cd	.35	2.4	low Cd	.38	7	
1.96	2.07	1.85	1.80	2.04	2.02	2.05	2.07	2.39	2.35	2.33	2.32	2.29	2.45	2.41	8
1.72	1.72	1.73	1.75	1.92	1.86	2.10	2.06	2.05	2.08	2.13	2.11	2.52	2.52	2.61	9
1.89	1.88	1.89	1.88	1.84	1.83	1.88	1.90	2.03	2.03	2.12	2.10	2.50	2.51	2.61	10
1.89	1.88	1.88	1.88	1.80	1.87	1.77	1.83	2.06	2.07	2.07	2.06	2.49	2.52	2.56	11
1.91	1.89	1.88	1.84	1.83	1.83	1.88	1.85	2.06	2.08	2.08	2.06	2.53	2.53	2.58	12
1.89	1.88	1.85	1.83	1.86	1.82	1.90	1.90	2.27	2.30	2.37	2.40	2.42	2.44	2.56	13
1.85	1.88	1.83	1.85	1.83	1.82	1.90	1.91	2.28	2.30	2.37	2.40	2.42	2.46	2.57	14
1.85	1.80	1.81	1.76	1.80	1.86	1.86	1.88	2.29	2.34	2.34	2.32	2.39	2.47	2.54	15
1.86	1.86	1.83	1.83	1.82	1.84	1.85	1.85	2.30	2.29	2.33	2.34	2.46	2.45	2.54	16

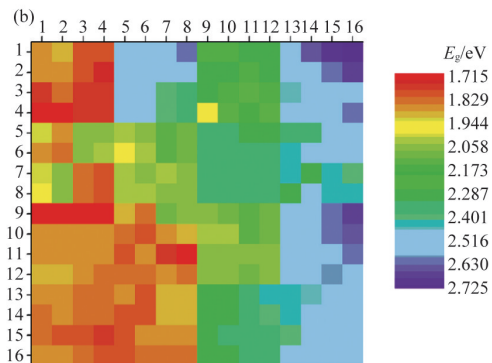


图 20 Cd-Zn-Se-Te 四元材料 16×16 样品库阵列中各样品禁带宽度值 (a) 及样品库中对应的各样品禁带宽度颜色编码示意 (b)

Fig. 20 Table matrix of band gap values of a Cd-Zn-Se-Te based semiconductor library (a) and color-coded band gap map of the same semiconductor library (b)

2.3 热致变色材料

热致变色材料的光学性质随温度发生可逆变化,在航空航天、石油化工、机械检测、化学防伪、能源利用以及建筑节能等领域应用广泛^[83-86]。过渡族金属氧化物通常具有相变特性,即外界温度超过一定临界值时,它们会经历半导体态和金属态之间的转变,从而导致材料的光电特性发生显著变化。 VO_2 的低温半导体态和高温金属态之间的相转变温度较低(68°C),有望在传感器、转换器等电子器件中得到应用^[87-90]。 V 的价态结构复杂,易形成多相混杂,且各相的稳定条件比较接近。因此,制备稳定的 VO_2 热致变色薄膜要求精确的化学配比,条件比较苛刻。组合材料芯片制备技术对于热致变色材料制备工艺的筛选具有显著的加速作用。

Bassim等采用组合材料芯片技术筛选 VO_2 热致变色薄膜的制备工艺。他们选取直径为76.2 mm的硅为衬底,以 V_2O_5 或 V_2O_3 为靶材,采用脉冲激光分立掩模镀膜技术制备 VO_2 热致变色薄膜组合材料芯片,如图21^[91]所示。通过逐渐降低工作气压,他们实现了对上述 VO_2 热致变色薄膜组合材料芯片氧分压的控制,研究了氧分压对热致变色薄膜生长的影响,进而建立热致变色薄膜性能与制备工艺参数的关联性。该装置还被用来实现 TiO_2 的高通量制备,以研究 TiO_2 的工艺参数优化。

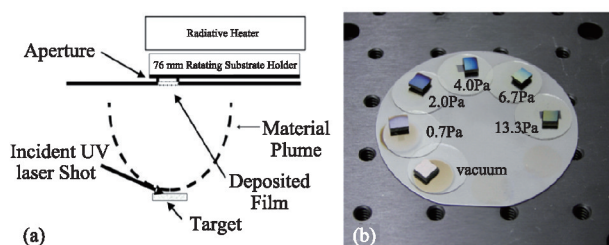


图21 组合脉冲激光沉积系统孔径布置的工程示意(a)及不同氧偏压下沉积的 V_2O_x 热致变色材料的组合材料芯片样品库(b)
Fig. 21 Schematic diagram of aperture configuration of a combinatorial PLD deposition system (a) and photograph of V_2O_x library deposited by the system with indicated changes in oxygen partial pressure (b)

Fujimoto等采用高通量组合静电雾化技术制备了 V_2O_5 热致变色材料薄膜样品库^[92]。虽然该工作并没有针对热致变色薄膜的优化给出具体的控制参数,但是他们也提出了一种新型的薄膜组合材料芯片制备工艺和装置。

VO_2 热致变色材料的相转变温度还可通过掺杂W、Mo等元素来降低。可通过组合材料芯片技术对元素掺杂影响热致变色薄膜性能的机制进行快速、高效的研究,筛选出相转变温度较低的热致变色材料。

2.4 锂离子电池材料

锂离子电池广泛应于消费电子产品、动力电源、大规模储能等重要领域^[93-96],但安全性、续航性、循环寿命、充放电倍

率以及经济性是锂离子电池进一步发展和应用的瓶颈。突破上述瓶颈的关键是研发具有更高平台电压、更大比容量、循环更稳定的电极材料。锂离子电池电极材料通常是成分和结构复杂的化合物,因此组合材料芯片技术在快速筛选锂离子电池电极材料方面具有巨大优势。

Dahn等利用磁控溅射制得了 $(\text{Si}_x\text{M}_{1-x}, \text{M}=\text{Cr}+\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn})$ 负极组合材料芯片,一次性合成200多个不同组分,并利用XRD等技术进行了高通量表征^[97]。结果显示, $\text{Si}_x\text{M}_{1-x}$ 负极的电化学性能随着过渡金属M的含量增加而减小。他们提出了Si在 $\text{Si}_x\text{M}_{1-x}$ 中处于不活泼状态的假设,为该类负极材料进一步掺杂改性指明了方向。Fujimoto等利用组合材料芯片技术制得数百种正极材料,并从中筛选出可能具有优良电极性能的正极材料^[98]。他们利用高通量自动雾化系统(图22^[98])雾化Li-O化合物溶液,组合喷涂数百个半径3 mm左右,重量约0.1 mg的样品,然后利用组合XRD快速表征Li-Ni-Co氧化物的成分和物相,建立了“成分-物相”的伪三元相图(图23^[98])。最后,他们在相图中找到了位于其中心位置的一大片单相区域(图24^[98]),其层状结构具有优越的电极性能,是高性能耐高压正电极的候选材料。值得一提的是,该方法合成与表征单个样品仅需6 min,一天内可制备表征超过150个正极材料样品。

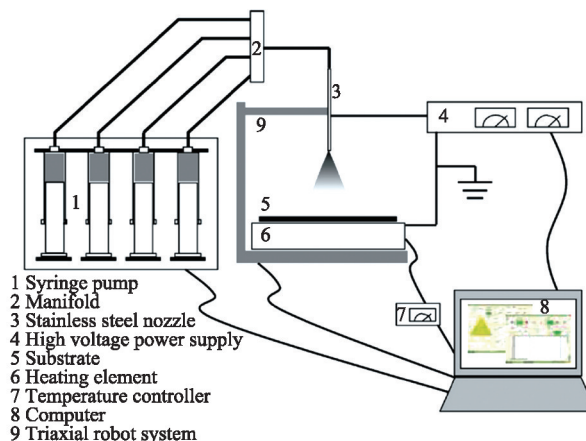


图22 高通量组合材料雾化仪原理
Fig. 22 Schematic diagram of combinatorial electrostatic atomization system

2.5 热电材料

热电材料将热能和电能相互转换,可应用于工业废热发电以及半导体制冷等领域^[99-101]。其复杂的材料组分和结构同样适合采用高通量组合材料芯片技术进行材料研发和筛选。

美国国家标准技术院(NIST)的Otani等开发了评价热电材料性能参数的高通量表征方法^[102]。如图25^[102]所示,该方法采用特殊设计的扫描四探针装置,在6 h内快速表征测试超过1000个样品的电导率、赛贝克系数和功率因子,样品分辨率达1 mm。测试的准确性和重复性得到商用设备测试结果验证。

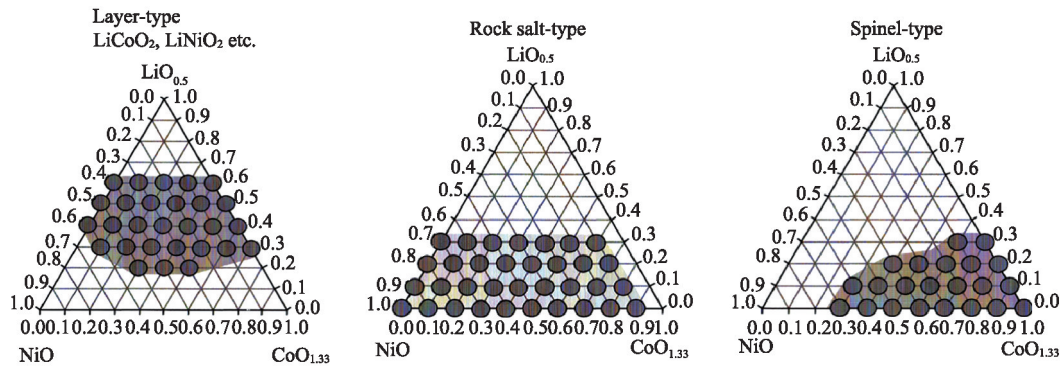


图 23 Li-Ni-Co 氧化物的伪三元相图

Fig. 23 Pseudo-phase diagrams of the $\text{LiO}_{0.5}$ -NiO- $\text{CoO}_{1.33}$ ternary system

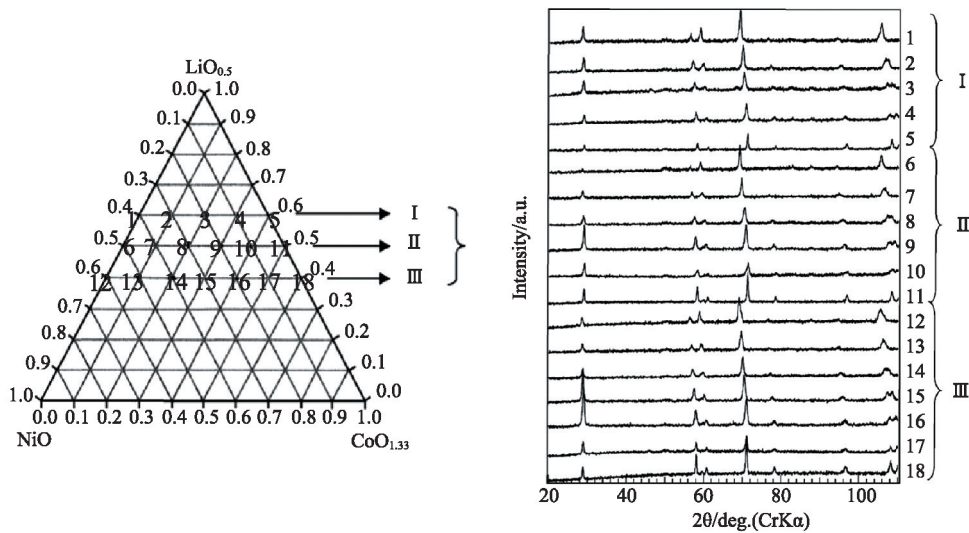


图 24 Li-Ni-Co 氧化物的伪三元相图单相区域与 XRD 结果对比

Fig. 24 Phase relations of the $\text{LiO}_{0.5}$ -NiO- $\text{CoO}_{1.33}$ ternary system and powder XRD patterns

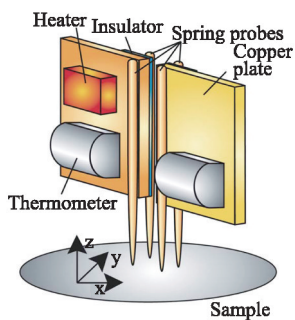


图 25 可同时测量材料电导率与赛贝克系数的探针测试装置示意

Fig. 25 Schematic diagram of measurement probe to measure electrical conductivity and Seebeck coefficient

图 26^[102]是使用这种方法测试的 $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 材料阵列的电导率、赛贝克系数和功率因子随组分分布的三元云图。测试结果显示 $x=0.25, y=0.1$ 的区域具有较高的功率因

子。利用该方法进行热电材料的高通量筛选和优化,能够快速促进热电材料的发展和商业化应用。

通过化学溶液前驱体组合来制备分立组合材料样品库的方法同样被用来进行热电材料的研究和优化^[103,104]。该方法可快速制备长度为 1 cm 的、分立的大样品,采用两端赛贝克探针法测试其赛贝克系数,每天可以获得 1000 组样品的赛贝克系数。图 27^[103]是采用该方法制备的 La-Ni-O 体系热电材料,在空气中经过 1073 K 加热 10 h 后,测得的赛贝克系数与成分关联分布图。

2.6 透明导电氧化物材料

透明导电氧化物具有良好的电导率和可见光透过率,在平板显示、太阳能电池、智能玻璃和 LED 技术中有着广泛的应用。在大面积平板显示和近红外光电器件需求驱使下,全世界开展了一系列高通量组合材料实验,以加速新型透明导电氧化物的研发。主要工作集中在 2 个方面:一是寻找具有更低电阻率和更高可见光透过率的材料,二是筛选具有更高的紫外和近红外透过率的材料^[105-107]。

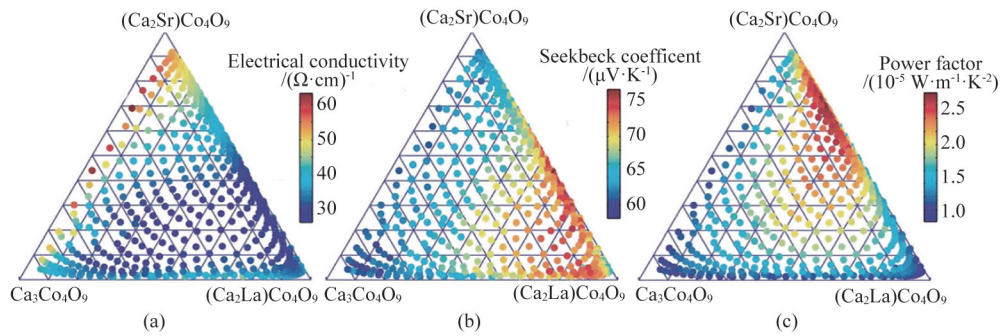


图26 $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 材料阵列的电导率(a)、赛贝克系数(b)和功率因子(c)分布

Fig. 26 Electrical conductivity (a), seebeck coefficient (b), and power factor (c) of the composition-spread $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_3\text{Co}_4\text{O}_9$ film

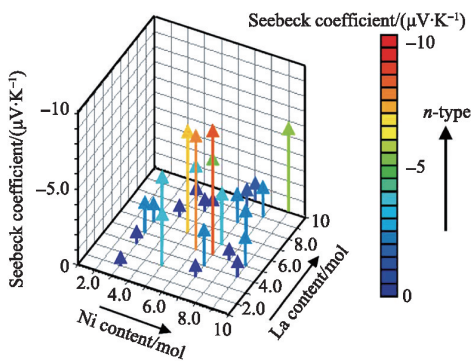


图27 La-Ni-O体系三元材料的赛贝克系数与成分关联分布
Fig. 27 Graph of Seebeck coefficients from the La-Ni-O library heated at 1073 K for 10 h in the air

美国国家可再生能源实验室的 van Hest 等采用Ti掺杂的 In_2O_3 靶和纯 In_2O_3 靶共溅射的方法在玻璃上制备了Ti掺杂的 In_2O_3 组合材料样品库(Ti原子百分比含量0~7%)^[108],并用霍尔测试表征其电学性能,结果如图28^[108]所示。其中,最大迁移率出现在Ti原子百分比含量为1.7%时,为 $83.3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$;最大电导率出现在Ti原子百分比含量为2.8%时,为 $6260 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;载流子浓度随着Ti含量的增加而增大,峰值为 $8.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。同时,样品在400~1750 nm光谱范围内的透过率大于85%。该工作显示了Ti掺杂的 In_2O_3 是一类电学和光学性能出色的透明导电氧化物,具有巨大的应用潜力。

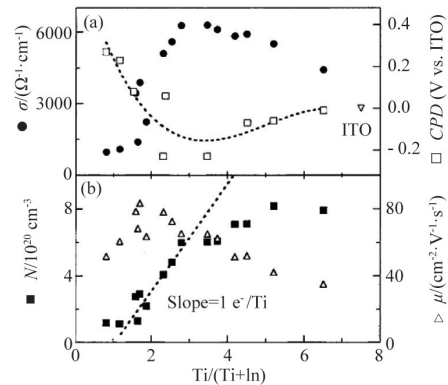


图28 电导率σ(a)和接触电势差CPD(b)ITO迁移率μ和载流子浓度N随Ti含量的变化

Fig. 28 Conductivity σ (a) and CPD (b) mobility μ and carrier concentration N of ITO as a function of titanium content

日本国家先进工业科学技术研究所的 Koida 和 Kondo 以 In_2O_3 和 $\text{In}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_3$ (Me:Ti, Zr, Sn) 陶瓷靶材为原材料,在 YSZ (111) 基底上,采用组合脉冲激光沉积外延生长了 $\text{In}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{O}_3$ (Me: Ti, Zr, Sn) 材料样品库^[105],并系统表征其电学和光学性能,如图29^[105]所示。结果显示, $\text{In}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_3$ (Me: Ti, Zr, Sn) 体系材料在400~2500 nm的宽光谱范围内的透过率出色;与 $\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_{2x}\text{O}_3$ ($0.003 < x < 0.01$) 相比, $\text{In}_{2-2x}\text{Ti}_{2x}\text{O}_3$ ($0.003 < x < 0.01$) 和 $\text{In}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_3$ ($0.003 < x < 0.005$) 在近红外光谱范围内的透过率更

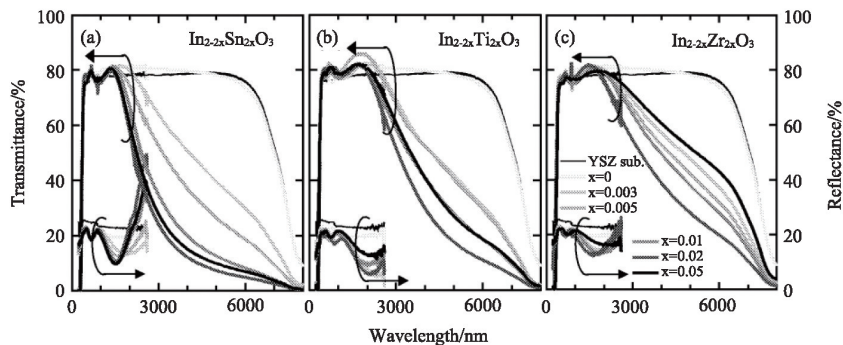


图29 YSZ基底上制备的 $\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_{2x}\text{O}_3$ (a), $\text{In}_{2-2x}\text{Ti}_{2x}\text{O}_3$ (b), $\text{In}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_3$ (c) 外延膜透射和反射谱

Fig. 29 Transmittance and reflectance spectra of $\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_{2x}\text{O}_3$ (a), $\text{In}_{2-2x}\text{Ti}_{2x}\text{O}_3$ (b) and $\text{In}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_3$ (c) epilayers on YSZ substrates

好;载流子迁移率最大值超过 $100 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ($0.003 < x < 0.005$)。该工作筛选出一大类近红外透射率好的透明导电氧化物,为进一步筛选满足特定光电性能指标的透明导电材料奠定了基础。

3 物理机制

组合材料芯片技术除了被用于材料的发现、筛选和优化以外,也被用于基础研究,加速基本物理规律的认识与理解,如验证凝聚态物理中的前沿理论。

强关联电子系统是指电子间相互作用不可忽略的系统。一些优异的材料性能都来自于强关联电子作用^[24,60,109,110],比如高温超导特性和巨磁阻效应,因此强关联电子系统拥有重要的应用价值。强关联电子系统中离子间存在着复杂的相互作用和结构组成,常常表现出反常的物理性质。例如,按照能带理论预测应当具有良好导电性但实际上却是绝缘体的莫特绝缘体,必须按强关联电子理论解释。正因如此,采用传统方法难以设计并制备分析强关联电子系统,而采用连续组分的高通量组合材料芯片则可以无一遗漏地对其进行快速筛选。

Yoo 等正是采用高通量组合材料芯片方法制备分析了强关联电子系统^[111]。他们利用如图 30^[111]所示的高精度的原位掩模沉积系统制得了一系列具有钙锰钛矿结构的 $\text{RE}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 外延化合物薄膜,其中稀土元素 RE (RE=Eu, Gd, Tb, Er, Tm, Yb, A=Ca, Sr, Ba) 实现了连续掺杂 (x 从 0~1 连续变化),然后利用 XRD 测量了这些外延薄膜的组分和结构,并用可见光反射照相的方法表征了这些外延薄膜的电学性能,并绘制了如图 31^[111]所示的反射光连续相图。

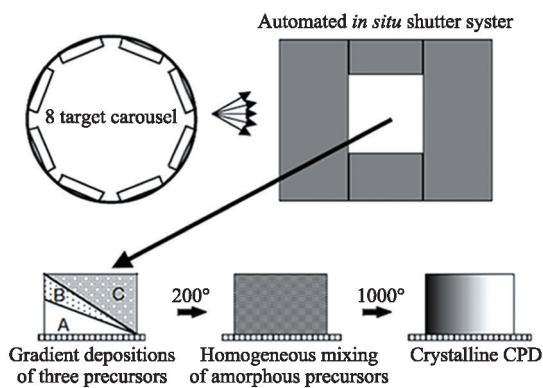


图 30 高精度原位掩模沉积系统示意

Fig. 30 Schematic diagram high-precision *in-situ* shutter system in a pulsed laser deposition system

上述相图显示,当 $x=7/8$,在 NdGaO_3 基板上的 $\text{Tm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 和在 SrTiO_3 上的 $\text{Yb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 分别呈现出高导通区域中间隔着非常狭窄的绝缘的现象(图中蓝灰色区域表示高导电性区域,黑色表示绝缘体区域),其绝缘带对应组分的化合物正是莫特绝缘体。如果采用传统的研究方法,由于实验设计和材

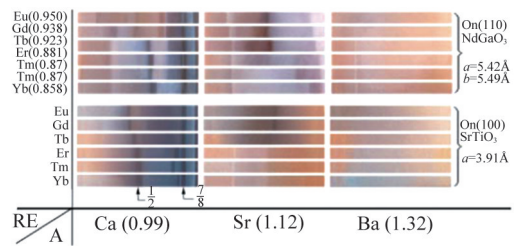


图 31 外延薄膜的可见光反射彩图

Fig. 31 Room-temperature CCD colour photograph (photo-reflection image) of 36 CPDs on two different substrates under white light

料制备的离散性、随机性和局限性,相图中这些狭窄的区域很可能会被错过。

Yoo 等再次利用高通量组合材料芯片技术在 $\text{LaAlO}_3(100)$ 基底上制得了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的连续相图,同样在其高导通区域发现了非常狭窄的绝缘带^[112]。

上述研究为今后制备分析强关联电子系统提供了可靠的实验参考。

4 结论

组合材料芯片技术经历了 20 年的发展,在多个领域取得了重要的应用和成功的案例。尽管本文只是列举了其中有代表性的一部分,但已展示了其突出优势,即通过实验通量的大幅度提高带来了研究效率的根本改变,从而极大地加速了材料的发现和筛选。与每次一个样品的传统试错研究方法相比,组合材料芯片技术是材料实验范式的一次革命,其高效率必将在全球新材料产业发展中起到革命性的促进作用。

致谢: 感谢电子科技大学张海涛、吴露、朱焱麟、张晓琨在文稿准备过程中提供的帮助。

参考文献 (References)

- [1] Hanak J J. 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] Xiang X D, Sun X, Briceño G, et al. A combinatorial approach to materials discovery[J]. Science, 1995, 268(5218): 1738-1740.
- [3] Green M L, Takeuchi I, Hattrick-Simpers J R. Applications of high throughput (combinatorial) methodologies to electronic, magnetic, optical, and energy-related materials[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(23): 231101.
- [4] Young K Y, Xiang X D. Combinatorial material preparation[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14: R49-R78.
- [5] Amis E J, Xiang X D, Zhao J C. Combinatorial material science: What's new since edison?[J]. MRS Bulletin, 2002, 8: 297-300.
- [6] Intermolecular, Applications [EB/OL]. (2011-08-11)[2015-01-20].http://www.intermolecular.com/.
- [7] 王海舟,汪洪,丁洪,等.高通量材料实验与表征[J].科技导报,2015,33(10): 31-49.

Wang Haizhou, Wang Hong, Ding Hong, et al. High throughput

- experimentation for materials genome[J]. Science & Technology Review, 2005, 33(10): 31-49.
- [8] Beenakker C W J. Random-matrix theory of quantum transport[J]. Reviews of Modern Physics, 1997, 69(3): 731-808.
- [9] Blatter G, Feigel'man M V, Geshkenbein V B, et al. Vortices in high-temperature superconductors[J]. Reviews of Modern Physics 1994, 66(4): 1125-388.
- [10] Dagotto E. Correlated electrons in high-temperature superconductors[J]. Reviews of Modern Physics, 1994, 66(3): 763-840.
- [11] Damascelli A, Hussain Z, Shen Z X. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors[J]. Reviews of Modern Physics, 2003, 75(2): 473-541.
- [12] Lederman D, Vier D C, Mendoza D, et al. Detection of new superconductors using phase-spread alloy-films[J]. Applied Physics Letters, 1995, 66(26): 3677-3679.
- [13] Knigge B, Hoffmann A, Lederman D, et al. Search for new superconductors in the Y-Ni-B-C system[J]. Journal of Applied Physics, 1997, 81(5): 2291-2295.
- [14] Pessaud S, Gervais F, Champeaux C, et al. Combinatorial solid state chemistry by multitarget laser ablation: A way for the elaboration of new superconducting cuprates thin films[J]. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 1999, 60(3): 205-211.
- [15] Logvenov G, Sveklo I, Bozovic I. Combinatorial molecular beam epitaxy of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ [J]. Physica C: Superconductivity and Its Applications, 2007, 460: 416-419.
- [16] Wong-Ng W, Otani M, Levin I, et al. A phase relation study of Ba-Y-Cu-O coated-conductor films using the combinatorial approach[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(17): 171910.
- [17] Saadat M, George A E, Hewitt K C. Densely mapping the phase diagram of cuprate superconductors using a spatial composition spread approach [J]. Physica C: Superconductivity and Its Applications, 2010, 470: S59-S61.
- [18] Clayhold J A, Kerns B M, Schroer M D, et al. Combinatorial measurements of Hall effect and resistivity in oxide films[J]. Review of Scientific Instruments, 2008, 79(3): 033908.
- [19] Hewitt K C, Casey P A, Sanderson R J, et al. High-throughput resistivity apparatus for thin-film combinatorial libraries[J]. Review of Scientific Instruments, 2005, 76(9): 093906.
- [20] Jin S, O'Bryan H M, Tiefel T H, et al. Large magnetoresistance in polycrystalline La-Y-Ca-Mn-O[J]. Applied Physics Letters, 1995, 66(3): 382.
- [21] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, et al. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films[J]. Science, 1994, 264(5157): 413-415.
- [22] Xiong G C, Li Q, Ju H L, et al. Giant magnetoresistance in epitaxial $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films[J]. Applied Physics Letters, 1995, 66(11): 1427.
- [23] Briceño G, Chang H, Sun X D, et al. A class of cobalt oxide magnetoresistance materials discovered with combinatorial synthesis[J]. Science, 1995, 270: 273-275.
- [24] Bloch I, Dalibard J, Zwerger W. Many-body physics with ultracold gases [J]. Reviews of Modern Physics, 2008, 80(3): 885-964.
- [25] Mitschke U, Bauerle P. The electroluminescence of organic materials[J]. Journal of Materials Chemistry, 2000, 10(7): 1471-1507.
- [26] Trindade T, O'Brien P, Pickett N L. Nanocrystalline semiconductors: Synthesis, properties, and perspectives[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(11): 3843-3858.
- [27] Ye S, Xiao F, Pan Y X, et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties [J]. Materials Science and Engineering: Reports, 2010, 71(1): 1-34.
- [28] 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.
- [29] Wang J, Yoo Y, Gao C, et al. Identification of a blue photoluminescent composite material from a combinatorial library[J]. Science, 1998, 279(5357): 1712-1714.
- [30] Sun X D, Xiang X D. New phosphor $(\text{Gd}_{2-x}\text{Zn}_x)\text{O}_{3-\delta}$: Eu^{3+} with high luminescent efficiency and superior chromaticity[J]. Applied Physics Letters, 1998, 72(5): 525-527.
- [31] Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses[J]. Materials Science and Engineering: Reports, 2004, 44(2/3): 45-89.
- [32] Yavari A R. Materials science: A new order for metallic glasses[J]. Nature, 2006, 439(7075): 405-406.
- [33] Yoo Y K, Ohnishi T, Wang G, et al. Continuous mapping of structure-property relations in $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ metallic alloys fabricated by combinatorial synthesis[J]. Intermetallics, 2001, 9(7): 541-545.
- [34] Zolotukhin I V, Yu E K. Amorphous metallic alloys[J]. Soviet Physics Uspekhi, 1990, 33(9): 720.
- [35] Yoo Y K, Xue Q, Chu Y S, et al. Identification of amorphous phases in the Fe-Ni-Co ternary alloy system using continuous phase diagram material chips[J]. Intermetallics, 2006, 14(3): 241-247.
- [36] Xiang X D. High throughput synthesis and screening for functional materials[J]. Applied Surface Science, 2004, 223(1-3): 54-61.
- [37] 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.
- [38] McCluskey P J, Vlaskak J J. Combinatorial nanocalorimetry[J]. Journal of Materials Research, 2011, 25(11): 2086-2100.
- [39] Lai S. Current status of the phase change memory and its future[C]//49th IEEE International Electron Device Meeting. Washington DC, USA: Technical Digest, 2003: 1011-1014.
- [40] Wong H S P. Phase change memory[J]. Proceedings of the IEEE, 2010, 98(12): 2201-2227.
- [41] 项晓东. 原位实时高通量组合材料实验技术[C]//2014新材料国际发展趋势高层论坛. 西安: 2014新材料国际发展趋势高层论坛组委会, 2014: 61-70.
- Xiang Xiaodong. High throughput *in-situ* combinatorial materials synthesis and characterization[C]//2014 International Forum of Advanced materials. Xi'an: The organizing committee of 2014 International Forum of Advanced materials, 2014: 61-70.
- [42] Siegel J, Afonso C N, Solis J. Dynamics of ultrafast reversible phase transitions in GeSb films triggered by picosecond laser pulses[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(20): 3102-3104.
- [43] Borg H J, van Schijndel M, Rijpers J C N, et al. Phase-change media for high-numerical-aperture and blue-wavelength recording[J]. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 2001, 40(3B): 1592-1597.
- [44] Kooi B J, De Hosson J T M. On the crystallization of thin films composed of $\text{Sb}_{3.6}\text{Te}$ with Ge for rewritable data storage[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(9): 4714-4721.
- [45] Kooi B J, Groot W M G, De Hosson J T M. *In situ* transmission electron

- microscopy study of the crystallization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(3): 924–932.
- [46] Nirschl T. Write strategies for 2 and 4-bit multi-level phase-change memory[C]//53th IEEE International Electron Device Meeting. Washington DC, USA: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2007: 461–464.
- [47] Chang K S, Green M L, Suehle J, et al. Combinatorial study of Ni-Ti-Pt ternary metal gate electrodes on HfO_2 for the advanced gate stack[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(14): 142108.
- [48] Ahmet P, Nagata T, Kukuruzyak D, et al. Composition spread metal thin film fabrication technique based on ion beam sputter deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(7): 2472–2476.
- [49] Ahmet P, Yoo Y Z, Hasegawa K, et al. Fabrication of three-component composition spread thin film with controlled composition and thickness [J]. *Applied Physics A*, 2004, 79(4–6): 837–839.
- [50] Ohmori K. Wide controllability of flatband voltage by tuning crystalline microstructures in metal gate electrodes[C]//53th IEEE International Electron Device Meeting. Washington DC, USA: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2007: 345–348.
- [51] Intel. High-k quantum mechanical tunneling and gate leakage[EB/OL]. (2009-08-21)[2015-01-20] http://www.intel.com/pressroom/kits/advancedtech/doodle/ref_HiK-MG/high-k.htm.
- [52] Gasteiger H A, Kocha S S, Sompalli B, et al. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 56(1/2): 9–35.
- [53] Liu H, Song C, Zhang L, et al. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 155(2): 95–110.
- [54] Mehta V, Cooper J S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 114(1): 32–53.
- [55] Wasmus S, Küver A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: A selective review[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 461(1/2): 14–31.
- [56] Reddington E, Sapienza A, Gurau B, et al. Combinatorial electrochemistry: A highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts[J]. *Science*, 1998, 280(5370): 1735–1737.
- [57] Cooper J S, McGinn P J. Combinatorial screening of thin film electrocatalysts for a direct methanol fuel cell anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 163(1): 330–338.
- [58] Gregoire J M, van Dover R B, Jin J, et al. Getter sputtering system for high-throughput fabrication of composition spreads[J]. *The Review of Scientific Instruments*, 2007, 78(7): 072212.
- [59] Jambunathan K, Jayaraman S, Hillier A C. A multielectrode electrochemical and scanning differential electrochemical mass spectrometry study of methanol oxidation on electrodeposited Pt_xRu_y [J]. *Langmuir*, 2004, 20(5): 1856–1863.
- [60] Imada M, Fujimori A, Tokura Y. Metal-insulator transitions[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1998, 70(4): 1039–1263.
- [61] McDonough W F, Sun S S. The composition of the earth[J]. *Chemical Geology*, 1995, 120(3/4): 223–253.
- [62] Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 353–358.
- [63] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling[J]. *Progress in Materials Science*, 2001, 46(1/2): 1–184.
- [64] Welton T. Room-temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99(8): 2071–2084.
- [65] Han S M, Shah R, Banerjee R, et al. Combinatorial studies of mechanical properties of Ti-Al thin films using nanoindentation[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(7): 2059–2067.
- [66] Knauss L A, Pond J M, Horwitz J S, et al. The effect of annealing on the structure and dielectric properties of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ferroelectric thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(1): 25–27.
- [67] Takeuchi I, Chang H, Gao C, et al. Combinatorial synthesis and evaluation of epitaxial ferroelectric device libraries[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 73(7): 894–896.
- [68] Kingon A I, Streiffer S K, Basceri C, et al. High-permittivity perovskite thin films for dynamic random-access memories[J]. *MRS Bulletin*, 1996, 21(7): 46–52.
- [69] Kotecki D E. A review of high dielectric materials for DRAM capacitors [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 1997, 16(1–4): 1–19.
- [70] Copel M, Duncombe P R, Neumayer D A, et al. Metallization induced band bending of SrTiO_3 (100) and $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(24): 3227–3229.
- [71] Zafar S, Jones R E, Chu P, et al. Investigation of bulk and interfacial properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin film capacitors[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(22): 2820–2822.
- [72] Takeuchi I, Chang K, Sharma R P, et al. Microstructural properties of (Ba, Sr)TiO₃ 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.
- [73] Chang H, Gao C, Takeuchi I, et al. Combinatorial synthesis and high throughput evaluation of ferroelectric/dielectric thin-film libraries for microwave applications[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(18): 2185–2187.
- [74] Chang H, Takeuchi I, Xiang X D. A low-loss composition region identified from a thin-film composition[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(8): 1165–1167.
- [75] Ramanathan K, Contreras M A, Perkins C L, et al. Properties of 19.2% efficiency $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$ thin-film solar cells[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2003, 11(4): 225–230.
- [76] Kessler F, Rudmann D. Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules[J]. *Solar Energy*, 2004, 77(6): 685–695.
- [77] Romeo A, Terheggen M, Abou-Ras D, et al. Development of thin-film $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ and CdTe solar cells[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2004, 12(2/3): 93–111.
- [78] Repins I, Contreras M A, Egaas B, et al. 19.9%-efficient $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$ solar cell with 81.2% fill factor[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2008, 16(3): 235–239.
- [79] Parida B, Iniyar S, Goic R. A review of solar photovoltaic technologies [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(3): 1625–1636.
- [80] Brill G, Chen Y, Amirtharaj P M, et al. Molecular beam epitaxial growth and characterization of Cd-based II–VI wide-bandgap compounds on Si substrates[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, 34(5): 655–661.
- [81] Eid J, Liang H, Gereige I, et al. Combinatorial study of NaF addition in CIGSe films for high efficiency solar cells[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2013, DOI: 10.1002/pip.2419.
- [82] Mao S S. High throughput growth and characterization of thin film materials [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 379: 123–130.
- [83] Granqvist C G, Lansåker P C, Mlyuka N R, et al. Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(12): 2032–2039.
- [84] Lewis K L, Pitt A M, Wyatt-Davies T, et al. Thin film thermochromic

- materials for non-linear optical devices[J]. MRS Online Proceedings Library, 1994: 374.
- [85] Sella C, Maaza M, Nemraoui O, et al. Preparation, characterization and properties of sputtered electrochromic and thermochromic devices[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 98(1-3): 1477-1482.
- [86] Kamalisarvestani M, Saidur R, Mekhilef S, et al. Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 26: 353-364.
- [87] Jin P, Xu G, Tazawa M, et al. Design, formation and characterization of a novel multifunctional window with VO₂ and TiO₂ coatings[J]. Applied Physics A, 2003, 77(3/4): 455-459.
- [88] Babulanam S M, Eriksson T S, Niklasson G A, et al. Thermochromic VO₂ films for energy-efficient windows[J]. Materials and Optics for Solar Energy Conversion and Advanced Lightning Technology, 1987, 692: 8-18.
- [89] Kang L, Gao Y, Luo H, et al. Nanoporous thermochromic VO₂ films with low optical constants, enhanced luminous transmittance and thermochromic properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(2): 135-138.
- [90] Mlyuka N R, Niklasson G A, Granqvist C G. Thermochromic multilayer films of VO₂ and TiO₂ with enhanced transmittance[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(9): 1685-1687.
- [91] Bassim N D, Schenck P K, Donev E U, et al. Effects of temperature and oxygen pressure on binary oxide growth using aperture-controlled combinatorial pulsed-laser deposition[J]. Applied Surface Science, 2007, 254: 785-788.
- [92] Fujimoto K, Onoda K, Sato M, et al. High-throughput synthesis and evaluation of thermochromic materials by a combinatorial approach[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 475: 52-56.
- [93] Arico A S, Bruce P, Scrosati B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. Nature Materials, 2005, 4(5): 366-377.
- [94] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(16): 2930-2946.
- [95] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845-854.
- [96] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.
- [97] Fleischauer M D, Topple J M, Dahn J R. Combinatorial investigations of Si-M (M=Cr + Ni, Fe, Mn) thin film negative electrode materials[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(2): A137-A140.
- [98] Fujimoto K, Kato T, Ito S, et al. Development and application of combinatorial electrostatic atomization system "M-ist Combi": High-throughput preparation of electrode materials[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(26-32): 2639-2642.
- [99] Bottner H, Nurnus J, Gavrikov A, et al. New thermoelectric components using microsystem technologies[J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 2004, 13(3): 414-420.
- [100] Snyder G J, Toberer E S. Complex thermoelectric materials[J]. Nature Materials, 2008, 7(2): 105-114.
- [101] Tritt T M, Subramanian M A. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: A bird's eye view[J]. MRS Bulletin, 2006, 31(03): 188-198.
- [102] 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.
- [103] Funahashi R, Urata S, Kitawaki M. Exploration of n-type oxides by high throughput screening[J]. Applied Surface Science, 2004, 223(1-3): 44-48.
- [104] Funahashi R, Mikami M, Urata S, et al. High-throughput screening of thermoelectric oxides and power generation modules consisting of oxide uncouples[J]. Measurement Science and Technology, 2005, 16(1): 70-80.
- [105] Koida T, Kondo M. Comparative studies of transparent conductive Ti-, Zr-, and Sn-doped In₂O₃ using a combinatorial approach[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(6): 063713.
- [106] Koida T, Kondo M. Improved near-infrared transparency in sputtered In₂O₃-based transparent conductive oxide thin films by Zr-doping[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(6): 063705.
- [107] Heo G S, Matsumoto Y, Gim I G, et al. Deposition of amorphous zinc indium tin oxide and indium tin oxide films on flexible poly(ether sulfone) substrate using RF magnetron co-sputtering system[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2010, 49(3): 035801.
- [108] VanHest M, Dabney M S, Perkins J D, et al. Titanium-doped indium oxide: A high-mobility transparent conductor[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(3): 032111.
- [109] Böhmer R, Ngai K L, Angell C A, et al. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers[J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 99(5): 4201-4209.
- [110] Vladimir I A, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1997, 9(4): 767.
- [111] Yoo Y K, Duewer F, Yang H, et al. Room-temperature electronic phase transitions in the continuous phase diagrams of perovskite manganites [J]. Nature, 2000, 406(6797): 704-708.
- [112] Yoo Y K, Duewer F, Fukumura T, et al. Strong correlation between high-temperature electronic and low-temperature magnetic ordering in La_{1-x}Ca_xMnO₃ continuous phase diagram[J]. Physical Review B, 2001, 63(22): 224421.

(责任编辑 吴晓丽)



SCIENCE & TECHNOLOGY REVIEW

《科技导报》“研究论文”栏目征稿

“研究论文”栏目专门发表自然科学、工程技术领域具有创新性的研究论文,要求学术价值显著、实验数据完整、具有原始性和创造性,同时应重点突出、文字精炼、引证及数据准确、图表清晰,并附中、英文摘要以及作者姓名、所在单位、通信地址、关键词等信息。在线投稿:www.kjdb.org。