

发现和优化新材料的集成材料芯片方法*

高 琛

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230026)

项 晓 东

(Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley)

吴 自 勤

(中国科学技术大学天文与应用物理系 合肥 230026)

摘 要 简要地介绍了发现和优化新材料的集成材料芯片方法的基本思想;重点说明了转动四元物理掩模,以 20 步沉积获得 1024 种不同材料的方法;介绍了相关的测量技术(光致发光和电光/磁光)及其应用.

关键词 集成材料芯片方法,新材料

DISCOVERY AND OPTIMIZATION OF NOVEL MATERIALS BY THE INTEGRATED MATERIAL CHIP APPROACH

Gao Chen

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Xiang Xiaodong

(Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, USA)

Wu Ziqin

(Department of Astronomy and Applied Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The discovery, optimization and characterization of novel materials by the integrated material chip approach, related techniques and applications are reviewed.

Key words integrated materials chips, novel materials

科学技术的进步与材料和材料科学的进展是密不可分的.尽管人们对材料性质的理解有了长足的进展,但从理论上根据材料的成分和制备过程预言材料,尤其是复杂材料的所有性质至少在目前还是不可能的.新型功能材料的发现和优化仍然沿袭着传统的经验或半经验模式:尝试—失败—再尝试.这种方法成本高、周期长,结果难以预料,满足不了信息社会对新型功能材料的迫切需求.为了提高材料科学的研究效率,美国劳伦斯伯克利国家实验室的 Xiang 和 Schultz 借鉴生物免疫系统对抗入侵

病毒时在短时间内生成大量不同抗体,从中发现那些对病毒杀伤力最大者加以大量繁殖的模式,提出了新材料合成和优化的集成材料芯片方法^[1],并成功地将其用于高温超导材料^[1]、磁阻材料^[2]、紫外发光材料^[3,4]、介电/铁电材料^[5]等的研究.从而发现并优化了许多性能优异的新型功能材料.这项成果获得了美国第七届技术创新发现奖和美国国家专利^[6],同时也受到材料科学、生物、化学等其他学科和工业界

* 1998 - 03 - 30 收到初稿,1999 - 05 - 24 修回

的高度重视^[7-9],国际著名的《Science》杂志曾以文献[1]的照片为封面,并为此发表专题讨论文章^[10],将其评为1998年十大科技进步之一^[11].

集成材料芯片方法的核心思想在于快速合成、处理和检测大量不同成分、不同掺杂和不同条件处理的样品阵列,从中发现并优化有应用价值或有潜在应用价值的新型功能材料,它大致包括下面几个步骤.

1 材料芯片的设计和制备

以现有的理化知识和材料科学的成果为基础,设计并制备涵盖范围尽可能宽的集成材料芯片——由不同成分、不同掺杂的小样品组成的样品阵列.材料芯片的基本要求是尽可能高的密度和尽可能高的效率.以四元组合方案结合薄膜顺序沉积是一个典型的例子.该方案利用一组精确定位的、具有自相似的物理掩模,可在2.5cm见方的衬底上以20步的薄膜沉积生成1024个不同组分或不同掺杂的样品阵列.其过程如图1所示:首先用掩模A覆盖在衬底上沉积A1,然后转动掩模90°沉积A2, ..., 到A4沉积完毕时完成了一层的沉积;换用掩模B、C、D和E,以相同的方法沉积B1、B2、B3、B4、C1、C2、C3、C4、D1、D2、D3、D4和E1、E2、E3、E4共五层的材料,所获样品阵列的组分将覆盖 $A_n B_m C_l D_k E_j$ (其中 $n, m, l, k, j = 1, 2, 3, 4$)所有可能的组合.该方案还可推广到其他领域,如生物遗传的研究:由于构成DNA遗传基因的核苷酸只有4种,通过 n 层,共 $4 \times n$ 步的核苷酸联接,可生成链长为 n 的所有DNA(共 4^n 种)片段.除了用物理掩模结合薄膜顺序沉积方法,光刻^[4]和溶液喷射^[8,12]方法也有一定的应用价值.其中又以光刻方法的潜在密度最高,但前提条件是材料必须与光刻胶及其显影定影过程相兼容;溶液喷射法则必须找到合适的溶液,且密度难以提高.相比之下,物理掩模结合薄膜顺序沉积方法适用的范围较广.

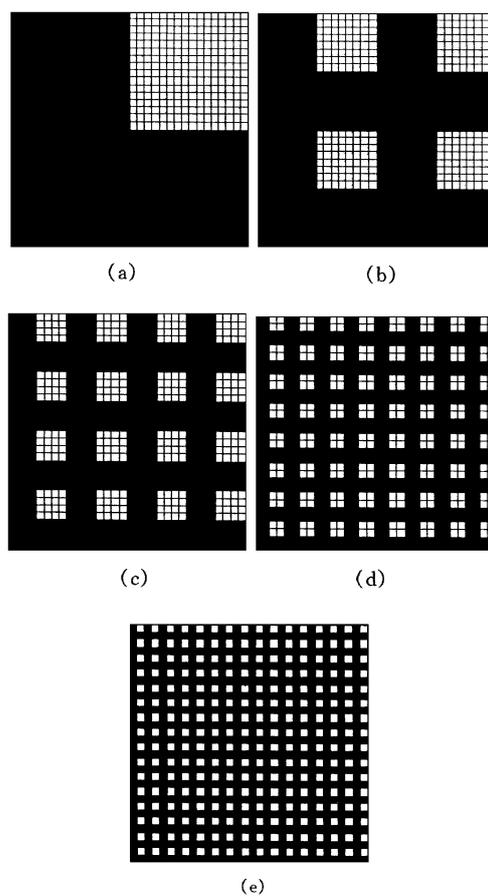


图1 四元物理掩模

(a)掩模A;(b)掩模B;(c)掩模C;(d)掩模D;(e)掩模E

2 材料芯片的处理

在不同的条件下处理样品.通过一次制备多片相同的芯片,然后分别在不同的条件(如温度、气氛)下处理,以比较处理条件对材料性能的影响.

用薄膜顺序沉积技术开展集成材料芯片研究有赖于顺序沉积的组元间的受控固相反应.因此,高温反应之前,在较低的温度下进行长时间的退火处理,对于应力的释放、组元间的充分扩散、防止组元的蒸发和亚稳相的形成,进而最终形成高质量的均匀单相薄膜材料是非常重要的.可用卢瑟福背散射确定组元的混合情况,用X射线衍射判定薄膜的质量.

3 芯片性能的检测

芯片检测的目的是从材料芯片中快速发现一组具有某一特殊性能的材料组合——称为线索材料。由于检测技术随所测性质千变万化,并涉及不同的学科,因此,芯片性能测量没有统一的模式。传统的测量技术中除少数显微方法可直接用于芯片性能的测量外,大多难以满足芯片性能测量的需求,因此迫切需要发展新的相关检测技术。可以毫不夸张地讲,有什么样的测量系统才能开展什么类型的材料研究。不仅如此,检测系统的空间分辨能力还决定着芯片上允许的材料密度。现举两例加以说明。

3.1 光致发光性能的检测

图2是为芯片光致发光性能检测而设计的测量系统的示意图。由氙灯发出的白光经椭球镜会聚在光栅单色器的入射狭缝上,单色化后的出射光由球面镜投射到样品上。样品发出的荧光由透镜收集,经滤色镜、快门会聚至光栅光谱仪的入射狭缝,光谱分布由 CCD 或探测器记录。样品则固定在 X-Y 平台上作二维扫描。整个系统由计算机自动控制,数据采集速度可达每秒数个样品。

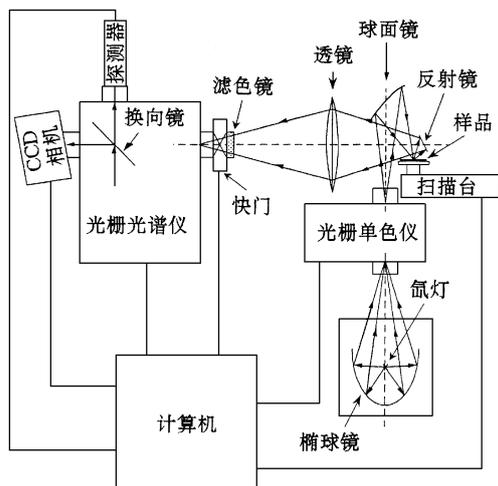


图2 芯片光致发光性能检测系统

3.2 电光/磁光性能的检测

图3是为芯片电光/磁光性能检测而设计

的测量系统的示意图。由激光器发出的激光束经空间滤波器(图中未画出)、压束器(图中未画出)、偏振器起偏后,入射到样品表面上的一对微电极之间或磁铁间的部分,反射光或透射光(图中未画出)经沃拉斯顿棱镜后, s 、 p 偏振分量散开并被 A、B 两光电二极管接收后作差分放大。工作时,首先调节起偏器的方向使放大器的输出为零(或最小),然后在样品上加电场或磁场(图中磁铁未画出),根据 s 、 p 分量的改变,测出偏振面的旋转以确定样品的电光/磁光系数。为了进一步提高系统的灵敏度,可用斩波器调制激光或调制电/磁场,用锁相放大器降低噪音。系统也用计算机自动控制。

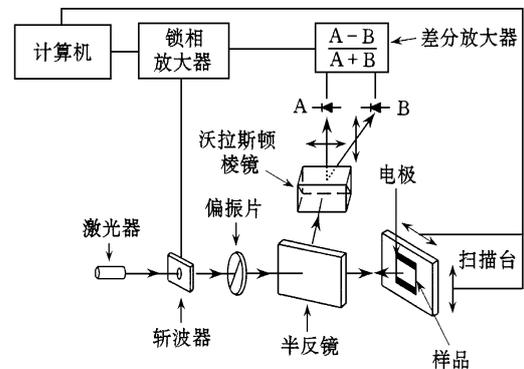


图3 芯片电光/磁光性能检测系统

4 优化

以第三步的发现为反馈信息,围绕着线索材料,重新设计覆盖范围较小的芯片,重复上述步骤以对所发现的新材料的组分、处理条件等进行优化和微调,其目的是通过成分、掺杂和处理条件的微调对新材料的配方和制备条件进行优化,进而找出最佳的组合。

当上述发现-优化的步骤完成后,可用传统方法在相同或等价条件下制备材料,加以最后的验证。现举几例加以说明。

4.1 动态存储材料

计算机动态存储器需要高介电常数、低损耗的电容介质材料以缩小尺寸、提高密度。Chang 等人^[5]以四元组合方案,用物理掩模结

合薄膜顺序沉积(磁控溅射)方法,在 LaAlO_3 基底上制备了 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 掺不同 La, Ce, Y, Fe, Mg, W 的材料芯片(薄膜) ($x = 1.0, 0.8, 0.7$ 和 0.5); 以 400°C , 24h 氧气氛下的退火,使沉积的材料充分扩散,然后以 900°C , 1.5h 氧气氛下的退火使之反应,最终形成高质量的外延生长膜;用扫描近场微波显微镜对介电常数和损耗进行了测量,发现了一组高介电常数、低损耗的“线索材料”,并以传统方法进行了验证.在上述发现的基础上,Takeuchi 等人^[13]以连续组合方案结合激光融蒸,制备了掺杂(Ce, Y, La, W)连续变化的 BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 和 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 电容阵列,实际测量了电容的时间常数,以对材料进行优化.发现 1.5 mol % W 掺杂的 BaTiO_3 比未掺杂 BaTiO_3 的优值高 220 倍.

4.2 燃料电池阳极催化材料

甲醇燃料电池以其零污染、无噪音和高效可再生等优点,成为未来能源的首选.但是,目前的阳极材料只有在高电压下才能分解甲醇分子,形成电流,造成效率的降低.Reddington 等人^[8]以溶液喷射结合化学指示剂的方法对 Pt - Ru - Os - Ir - Rh 五元材料系列的电催化性进行了系统的研究,发现 $\text{Pt}_{0.44}\text{Ru}_{0.41}\text{Os}_{0.10}\text{Ir}_{0.05}$ 在比表面比 $\text{Pt}_{0.50}\text{Ru}_{0.50}$ (目前最好的商品甲醇电催化剂)小一半的情况下,在 60°C , 400mV 工作时,能多给出 40% 的电流;短路时更能够多给出一倍的电流.

4.3 复杂系统的相图研究

人们对二元、三元系统相图的研究已取得了很大的进展,但四元以上复杂系统相图的研究一直是一项艰巨的工作.若以传统方法逐点制备样品,组合太多,成本太高,耗时太长.而且由于取点密度的限制,一些窄的相区还有可能被漏掉,而这些区域的材料往往有异常的物性.

连续组合方法是研究复杂系统相图的有效手段,并能直观形象地将相区、相界显示出来.目前这方面的工作已在酝酿之中.

4.4 DNA 芯片

DNA 是由四种核苷酸连接而成的双螺旋链,记载着生物体的遗传信息.当 DNA 的双链被打开成单链,重新复合成双链时有严格的选择性以保证生物遗传的正确.可按第 1 节中的方法将各种可能的 DNA 单链片段制成芯片.这种芯片可用于特定 DNA 片段的快速鉴定;将被测 DNA 片段的双链打开并与芯片作用,芯片即会选择相应的片段,造成相应位置单链的复合,从而得出某一片段存在与否的结论.

参 考 文 献

- [1] Xiang X D, Sun X, Briceno G *et al.* Science, 1995, 268 : 1738 -1740
- [2] Briceno G, Chang H, Sun X *et al.* Science, 1995, 270 : 273 -275
- [3] Sun X D, Gao C, Wang J *et al.* Appl. Phys. Lett., 1997, 70 : 3353 -3355
- [4] Wang J, Yoo Y, Gao C *et al.* Science, 1998, 279 : 1712 -1714
- [5] Chang H, Gao C, Takeuchi *et al.* Appl. Phys. Lett., 1998, 72 : 2185 -2187
- [6] Discover, July 1996 : 72 -73; 新材料高速合成法, 参考消息, 1996 年 8 月 22 日第 7 版
- [7] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M *et al.* Science, 1998, 279 : 837 -839
- [8] Reddington E, Sapienza A, Gurau B *et al.* Science, 1998, 280 : 1735 -1737
- [9] Wang D G, Fan J B, Siao C J *et al.* Science, 1998, 280 : 1077 -1082
- [10] Service R F. Science, 1997, 277 : 474 -475
- [11] Science, 1998, 282 : 2157 -2161
- [12] Sun X D, Wang K A, Yoo Y *et al.* Adv. Mater., 1997, 9 : 1046 -1049
- [13] Takeuchi I, Chang H, Gao C *et al.* Appl. Phys. Lett., 1998, 73 : 894 -896