

\* 学科发展 \*

# 发现和优化新材料的集成组合方法

高 琛\* 张新夷

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230026)

严东生

(上海硅酸盐研究所 上海 200050)

**摘要** 简要介绍了发现和优化新材料的集成组合方法的产生背景、基本思想、发展现状和重要意义,并就国内开展此方法的研究提出了建议。

**关键词** 集成组合方法,新材料

## 1 时代呼唤材料科学的革命

人类社会的发展在很大程度上依赖于人们利用各种材料的能力。在人类社会的历史长河中,我们的祖先基本上只能被动地利用自然界中的天然材料,大规模、有目的地合成人工材料只是近几十年的事情。然而,几十年来,材料研究的常用手段基本上延续了古代的炼丹术——将不同的原料按比例混合、烧结。人们形象地将这种方法称为“炒菜”。这种“炒菜”法在前几年的高温超导热中达到了高潮,甚至动用机器人以工业化的方式昼夜不停地“炒”。遗憾的是,经过几年的不懈努力和巨大投入后,并没有发现人们所期待的室温超导材料。被迫采用这种低效方法的原因是材料科学理论的相对滞后。材料,特别是新型功能材料,涉及到多元组分和复杂的制备及处理过程,目前的材料科学还没有一种完善的理论,能够根据材料的成分和处理过程准确地预言材料的性质。从这个意义上看,材料科学还处在经验科学的阶段,而新材料的发现就必然具有很大的偶然性。

随着信息时代的来临,对新型功能材料的需求急剧增加,传统“一次一锅”的“炒”法已难以跟上时代的步伐,具体表现在:用传统方法,新材料的研究周期通常为几年甚至十几年,远远落后于其它技术,如计算机的更新换代。面对这样的压力,不少大公司的研究机构纷纷放弃了原有的材料研究计划。另一方面,元素周期表中的一百多种元素又提供了天文数字的组合可能。

\* 中国科学技术大学国家同步辐射实验室研究员

收稿日期:1999年7月20日

以经验判断,在这些组合中一定存在着许多性能优异的材料,如室温超导材料等。问题是如何从天文数字的组合中以一种有效的方法尽快地发现那些有用的材料。如果用传统方法,即使投入更多的人力、物力,仅研究过程中产生的废料就足以终止这样的计划。例如,对一个五元的材料体系进行相图研究,传统方法约需制备  $10^3$  个样品。这样的取样密度很难保证不遗漏掉一些窄的相区,若提高取样的密度,以每组元 1/100 的步长取样,则需制备  $10^8$  个样品,每个样品以 10g 计,消耗的原材料和由此产生的废料将多达 1 000 吨,还没有考虑要为不同的处理条件分别制备样品的因素。即便如此,也还不能保证极窄的“点”相不被遗漏。而这样的一个相图在元素组合中的地位也不过相当于太阳系在宇宙中的地位。

虽然面临如此巨大的挑战,人们并没有放弃对新材料的探索。这在一定程度上是由于新型功能材料的巨大商业价值。在社会的高速发展已基本上用完了人类材料科学积累的今天,任何新材料的发现都有可能促成技术上的革命和高科技产业的兴起。时代正呼唤着一场材料科学的革命,来为社会的持续发展提供材料上的保证。而科技的发展也确实已为这样一场革命做好了技术上的准备。发现和优化新材料的集成组合方法正是在这样的背景下应运而生的。其核心思想在于快速/并行合成、处理和检测由大量不同成分/掺杂的微小样品组成的阵列或梯度样品,称之为“材料芯片”。自 1995 年美国劳伦斯-伯克莱国家实验室的项晓东博士和 P. G. Schultz 教授将组合技术引入材料科学并加以发展,提出了新材料发现和优化的集成组合方法以来,越来越多的学者已接受并开始使用该方法,取得了显著的成果。一些国际著名的杂志 (*Science*, *Chemical & Engineering News*, *Chemistry Today*) 还以材料芯片的照片作为封面或插页,并配发了多篇综述文章。此外,该方法还作为一项技术发明获得了美国国家专利,硅谷新成立的一家高科技公司 Symax Technologies 已购买了此项专利进行工业新材料的开发,并已获得约 1 亿美元的委托研究合同,其中与 Bayer 的一项高分子催化剂合同就高达 5 400 万美元。项晓东博士和 P. G. Schultz 教授也因该项发明共同获得了美国第七届技术创新发现奖 (Discovery Magazine Awards for Technological Innovation)。在刚结束的第 118 次香山科学会议上,国家自然科学基金委员会主任张存浩教授认为这是一种新的方法论。他评价说:这是一种从一开始就从整体上考虑材料科学所面临的难题,进而从总体上提出综合解决方案的整体论方法。

## 2 用集成组合方法发现或优化新材料的过程

用集成组合方法发现或优化新材料的过程大致可分为以下五个步骤:

### 2.1 材料芯片的设计

以现有的理化知识和已经掌握的材料科学的规律为指导,根据所要解决的问题,设计涵盖范围尽可能宽的材料芯片——由不同成分、不同掺杂的微小样品组成的样品阵列或梯度样品。这一步的关键是充分利用前人的知识积累,通过科学的分析,以便在最有希望发现新材料的领域开展工作。

### 2.2 材料芯片的制备

按照第一步的设计制备材料芯片。对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。用物理方法制备材料芯片通常需要用半导体工业的掩模技术。下面以分立四元组合

材料芯片和连续三元梯度材料芯片的制备为例加以说明。

四元组合方案结合薄膜顺序沉积是制备分立材料芯片的一个典型例子。该方案利用一组精确定位的,具有自相似的物理掩模,可在 $1\times 1$ 平方英寸的衬底上以20步的薄膜沉积生成

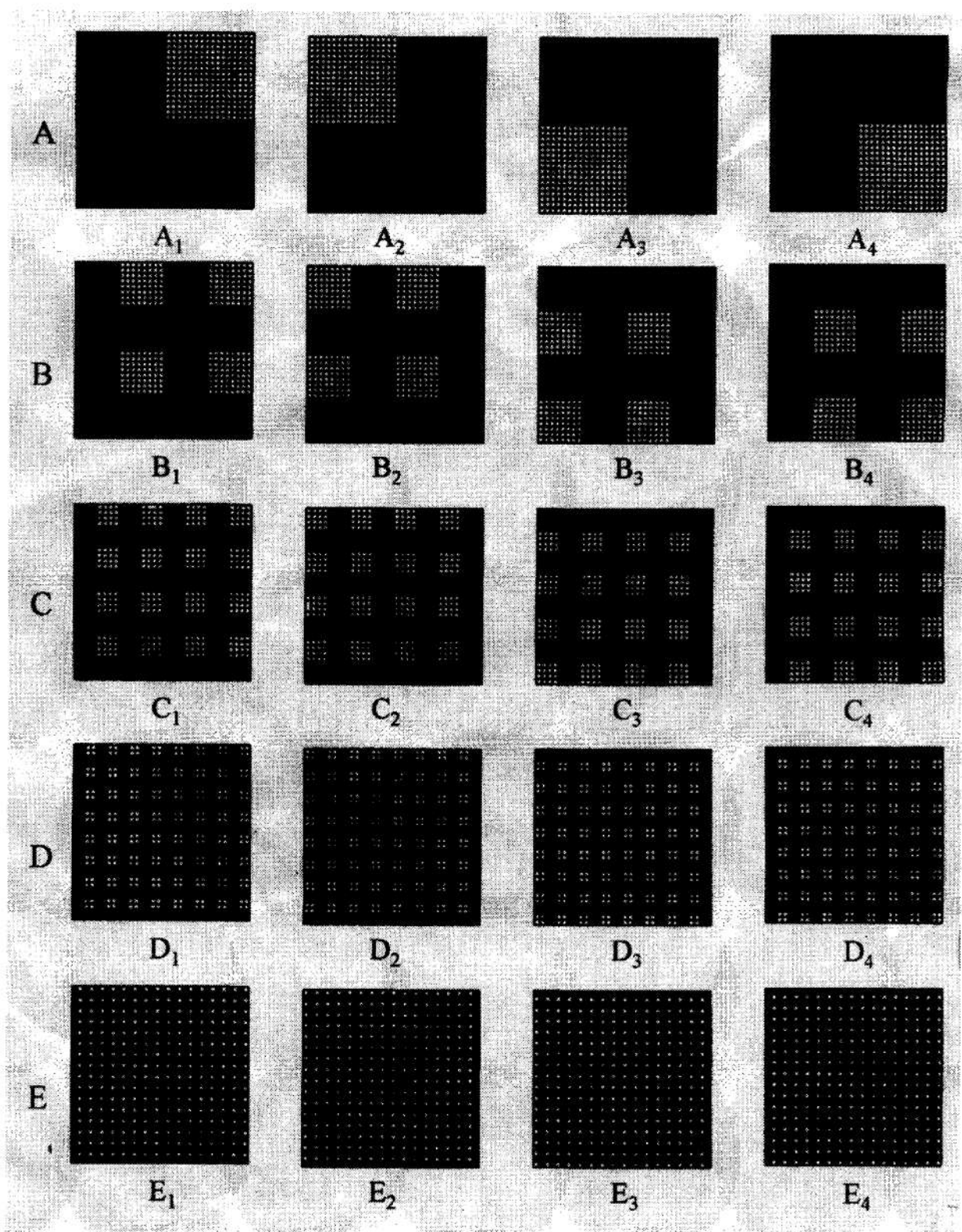


图1 四元物理掩模

1 024个不同组份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 $A_1$ ,然后转动掩模 $90^\circ$ 沉积 $A_2, \dots$ ,到 $A_4$ 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 $B_1, B_2, B_3, B_4, C_1, C_2, C_3, C_4, D_1, D_2, D_3, D_4$ 和 $E_1, E_2, E_3, E_4$ 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 $n, m, l, k, j = 1, 2, 3, 4, 5$ )所有可能的组合,共1 024种。同传统方法相比,效率大约提高了256倍。优势是非常明显的,且这种优势会随层数的增加成指数上升。类似的方案也可与光刻术相结合,只需将掩模遮盖的部分换用光刻胶覆盖,薄膜沉积后,洗掉光刻胶即可。而且,现代光刻术轻而易举就可到达 $10^6/\text{英寸}^2$ 的密度。图2就是用光刻术制备的1 024单元的发光材料芯片。

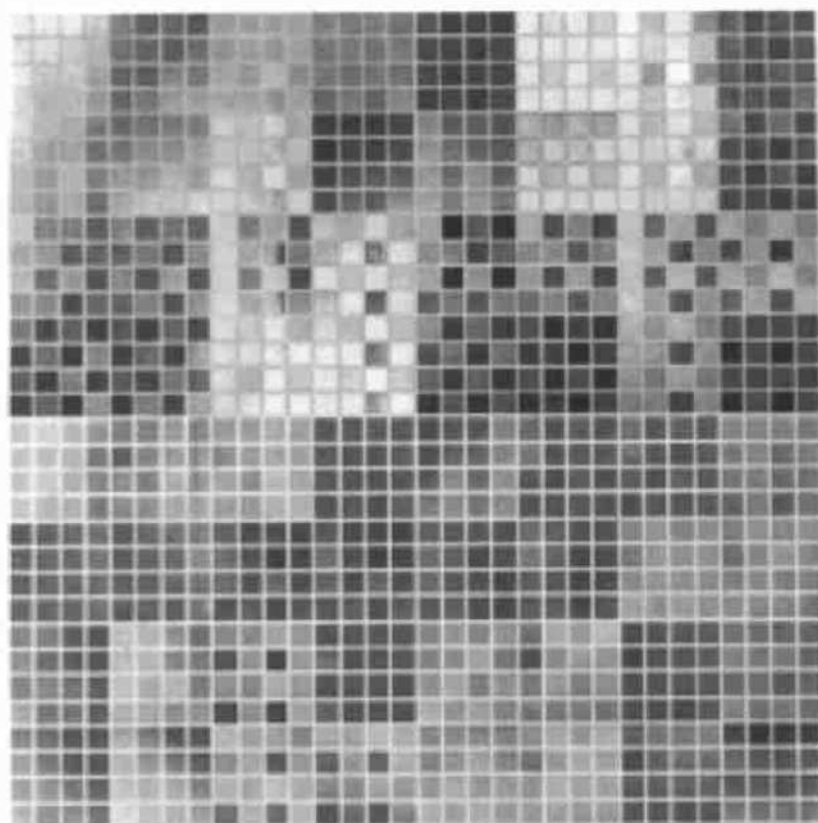


图2 用光刻术制备的发光材料芯片

连续三元梯度材料芯片的制备过程可用图3表示。首先在衬底上沉积一层均匀的 $\text{TiO}_2$ ,然后,以某种方法,如激光融蒸(Laser Ablation)连续沉积某种材料(如 $\text{BaCO}_3$ )的同时,均匀地移动一组原位掩模,在衬底上形成该材料的梯度。分别转动衬底 $120^\circ$ ,用同样的方法沉积另外两种材料,如 $\text{SrCO}_3$ 和 $\text{CaCO}_3$ 。通过沉积速率和掩模移动速率的配合,可在衬底上形象地生成 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 的三元相图。如果掩模的精度和材料的横向扩散能控制在 $20\mu\text{m}$ 以下(这一点是容易做到的),边长1英寸的材料芯片大约可相当于70万个样品。若膜的厚度以 $500\text{nm}$ 计算的话,消耗的材料仅在1微克上下!制备这样的材料芯片大约只需要几小时。相当的工作若以传统方法进行,至少要花费一个课题组数年的时间。此外,梯度材料芯片的成分是连续变

化的,非常适合“点”相或量子相变的研究。

### 2.3 材料芯片的处理

用薄膜顺序沉积方法制备的材料芯片,需在较低的温度下进行长时间的退火,以使组元能充分扩散、混合。这同传统的受控固相反应类似。薄膜有限的厚度和大量的界面使之处于高自由能的状态,为组元间扩散和混合提供了驱动力,也为亚稳相的形成提供了可能。选择合适的条件,一般情况下都能实现非晶化,进而在高温反应时形成高质量的外延薄膜(在一定的衬底上)。

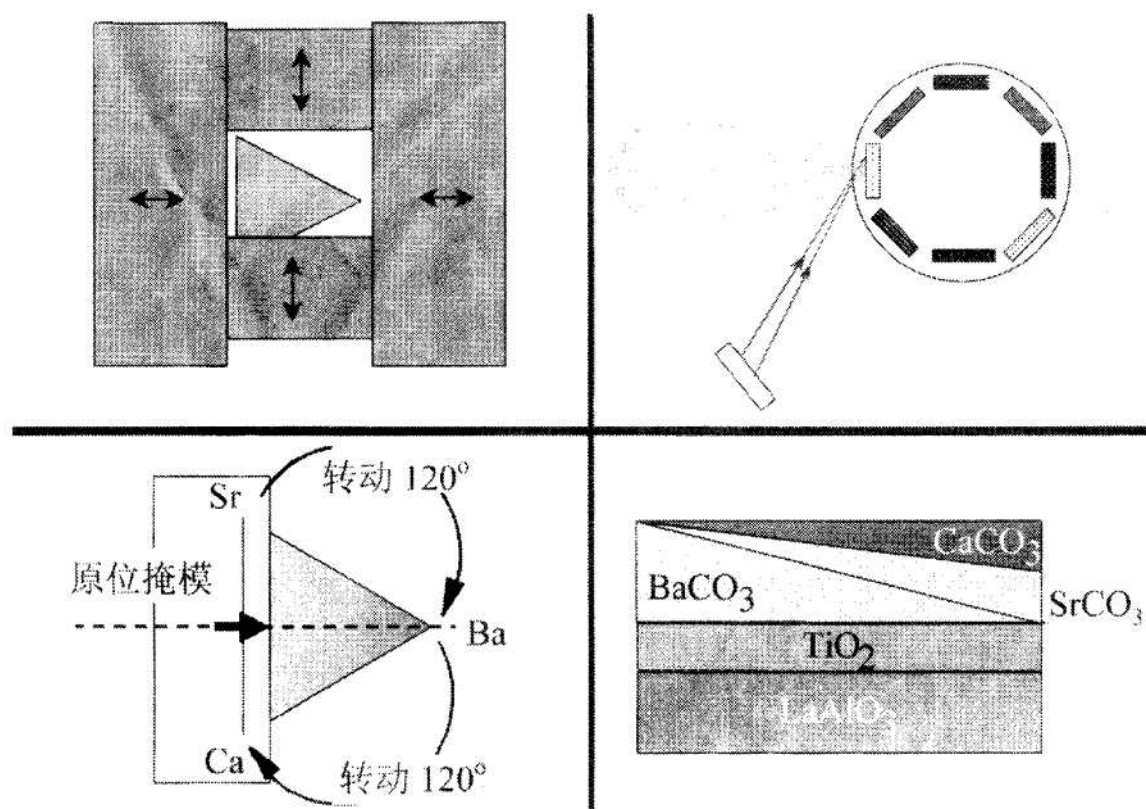


图3 连续三元梯度材料芯片的制备

可用卢瑟福背散射确定组元的混合情况,用X射线衍射( $\theta-2\theta$ 扫描, $\varphi$ 扫描)判定成膜的质量。

可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。

### 2.4 材料芯片的检测

材料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组合——线索材料。这实际就是某种意义上的物性显微术。由于显微术本身是一门交叉学科,应用极为广泛,发展材料芯片的检测技术对其它学科和工业的发展都会有很大的促进作用。由于检测技术随所测性质千变万化并涉及不同的学科,材料芯片性能的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材料芯片的测量外,大多难以满足材料芯片测量的需求。因此迫切需要发展新的相关检测技术。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材料芯片上允许的材料密度。从总体上看,这是一项长期的、富有挑战性的、需要各学科合作努力的工作。在此仅举一例。图4是前述 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 三元梯度材料芯片微波介电常数和介电损耗的分布图——物性相图,是用最新发明的扫描近场微波显微镜测得的。从损耗图上很容易发现一个低耗区 $\text{Ba}_{0.12-0.25}\text{Sr}_{0.35-0.47}\text{Ca}_{0.32-0.33}\text{TiO}_3$ 的存在。该显微镜采用近场微波共振技术,具有100nm的分辨能力和 $10^{-4}$ 的灵敏度,不仅可用来研究材料芯片,而且还是研究介电/铁电材料、导体/半导体/超导体材料的有力工具,并可用于半导体芯片的在线无损检测。

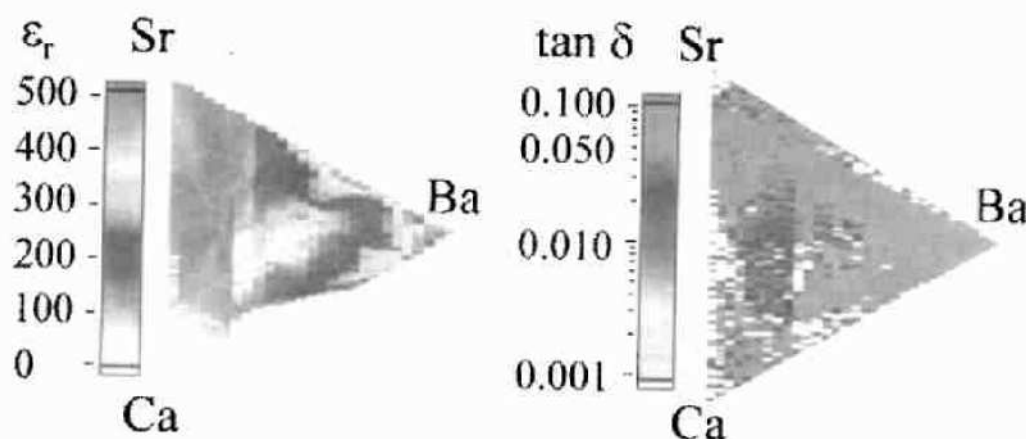


图4  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$  的物性相图

## 2.5 优化

以上一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、处理条件等进行微调。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,对制备材料加以最后确认。

发现和优化新材料的集成组合方法不仅极大地提高了寻找和优化新材料的效率,而且材料芯片中大量的组合和界面还为扩散动力学、生长成核理论等的研究提供了大量的数据,从中能发现新的规律,进而丰富材料科学的理论。

## 3 我国应积极开展新材料集合组成方法的研究

国内集成组合方法的研究工作起步较晚。从第118次香山科学会议上了解到,国内有很多材料科学工作者早就注意到该工作的进展,并对此方法表现出极大的兴趣,也认识到了其巨大的作用。但因条件所限,真正开展工作的几乎没有。据了解,目前国内只有上海原子核所和上

海技物所合作,用离子注入法对单 Si 衬底上  $\text{SiO}_2$  中的杂质发光开展了一些工作。此次香山会议上,与会者达成了首先在铁电材料、荧光材料和催化材料方面开展工作,积累一定经验后再拓展到其它的材料领域。事实上国内在该领域是有一定优势的,主要表现在:①国内在材料研究方面有着很强的基础,做出了许多国际领先的工作,当可为集成组合方法开展材料研究提供坚实的基础;②国内培养了大量的人才,如该领域创始人之一的项晓东博士 80 年代赴美留学,后定居美国。他强烈地希望集成组合方法能尽快地在国内开花结果,并为此做了不懈的努力。又如在美国劳伦斯-伯克莱国家实验室工作了三年的集成组合关键技术设计者,本文作者之一的高琛教授,已满怀报国之志回国。如果我们能合理地组织力量,把握机会,并得到有关部门的支持,一定能很快赶上国际先进水平。

在结束本文之前,回顾一下信息革命的过程也许会有所启迪。信息革命的基础是计算机,而计算机的基础是集成电路。集成电路的物理原理同分立的半导体器件没有本质的区别。最初,当集成度还很低时,没有太大的反响。但当集成度提高到一定程度时,量变引起了质变,并最终促成了信息时代的到来。同样的规律在材料科学中也应该是存在的。相信随着集成组合方法研究和应用的深入以及相关技术的发展,不久的将来也会出现类似的质变。

### 参考文献

- 1 Xiang XD, Sun X, Briceno G *et al.* A Combinatorial Approach to Materials Discovery. *Science*, 1995, 268(5218):1738—1740.
- 2 Reddington E, Sapienza A, Gurau B *et al.* Combinatorial Electrochemistry: A Highly Parallel, Optical Screening Method for Discovery of Better Electrocatalysts. *Science*, 1998, 280(5370): 1735—1737.
- 3 Taylor SJ, Morken JP. Thermographic Selection of Effective Catalysts from an Encoded Polymer—Bound Library. *Science*, 1998, 280(5361): 267—270.
- 4 Discover, 1996, 72 (Special Ed.)