

文章编号: 1000-324X(2002)03-0392-07

高密度无机功能材料芯片快速表征技术的发展

郭杏元, 刘庆峰, 刘 茜

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 集成组合技术是近几年发展起来的一种快速发现和优化新型功能材料的方法, 其发现和优化新型功能材料的效率比传统方法高出数百倍, 甚至上千倍或更高。但是要充分发挥其在无机功能材料研究领域的优势, 必须解决三个问题, (i) 材料芯片的设计; (ii) 材料芯片的高速并行合成; (iii) 材料芯片的快速表征。其中材料芯片的快速表征技术又是关键之关键, 它制约着整个研究工作的开展。如果能高速设计、合成材料芯片却不能快速地表征它, 那么高速合成将失去其快速发现和优化新型功能材料的意义。因此, 开发适用于高密度材料芯片性能和结构的快速表征技术有着非常重大的意义。本文综述了近几年无机功能材料芯片的几种快速表征技术: 光致发光性能检测、电光 / 磁光性能检测、微波性能检测以及结构表征技术等, 并简述了它们的工作原理及仪器设备情况。

关 键 词: 集成组合技术; 高通量筛选; 光致发光; 电光 / 磁光; 微波近场显微镜

中图分类号: TB 34 **文献标识码:** A

1 引言

集成组合技术是一种快速发现 / 优化 / 筛选新材料的创新组合技术, 是未来材料研究的必要手段; 它是将分立的样品阵列式的集成为样品库 (或材料芯片), 实现组成的准连续或连续变化及组分选择的多样性, 快速、高效、并行制备 / 处理 / 检测大量样品, 以比传统方法快百倍、千倍乃至更高的速度获得统计意义上的优化结果。因此, 用集成组合技术研究功能材料不仅可以大大减小原材料的浪费; 克服传统上发现新材料偶然性大的弊端; 更重要的是可以很大程度上加快开发新型功能材料的速度, 从而更好地满足社会和科技发展的需要。

将集成组合技术应用于功能材料研究是以美国劳伦斯-伯克莱国家实验室 (LBNL) 的项晓东博士和 P.G.schultz 教授的首创性工作为代表的^[1,18]。1995 年, 他们将射频溅射和物理掩膜技术相结合, 在一平方英寸的面积上沉积了一个含 128 种 1mm×2mm 的系列超导氧化物薄膜样品库, 并通过后续的超导相合成及性能检测成功地验证了已知的几种高温氧化物超导材料, 证明了组合技术在无机功能材料领域应用的可靠性。该思想一经提出, 在材料科学研究领域受到了极大的关注, 越来越多的材料工作者开始接受并使用该方法。

收稿日期: 2001-04-17, 收到修改稿日期: 2001-06-18

基金项目: 中国科学院知识创新工程方向性项目 (KGCX2-201-1)

作者简介: 郭杏元 (1977-), 女, 硕士研究生。

然而,要将集成组合技术成功地应用于无机功能材料的研究中需要解决三个关键问题,即: (i) 材料芯片的设计——它是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; (ii) 材料芯片的高速并行制备——高速制备材料芯片是希望达到尽可能高的密度和尽可能高的效率,目前采用的方法有光刻法、溶液喷射法、化学气相淀积法、激光熔蒸法、射频溅射法等等^[2]; (iii) 材料芯片的快速表征——目前最关键的问题就是材料芯片的快速表征很难实现,因为材料芯片的检测技术随所测性质千变万化并涉及不同的学科,材料芯片性能的表征没有统一的模式;传统的检测技术中除少数显微方法可直接用于材料芯片的检测外,大多难以满足高密度材料芯片高空间分辨率的检测需求.一方面,材料芯片上的样品以微小面积薄膜形式存在,用检测体相材料的技术来表征薄膜材料,这本身就是一个挑战;另一方面,材料芯片上样品密度很大,这就要求相应的筛选技术有很高的分辨率及快速数据处理能力,这也是一件棘手的事情;而且,随着材料芯片密度的增大,检测的难度系数也将越来越大.因此要使集成组合技术有更大的发展空间,突破材料芯片的快速表征技术将成为关键之关键.自1995年以来,致力于集成组合技术研究的科研人员已经开发了一些适用于高密度无机功能材料芯片的快速表征技术,主要包括:光学性能检测系统和电学性能检测系统,以及以X射线微束与同步辐射光源相结合的结构表征系统;并在这些检测技术的支持下,开展了具有发光^[3,4]、磁阻^[16]、铁磁^[15]、铁电^[12,13]和半导体^[2]等性能的新型材料的研究.下面将详细介绍这些快速表征技术的工作原理及设备要求.

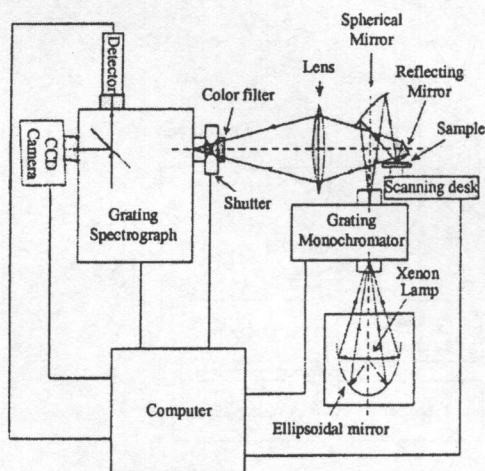


图 1 芯片光致发光性能检测系统

Fig. 1 Setup for measurements of photoluminescence on inorganic libraries

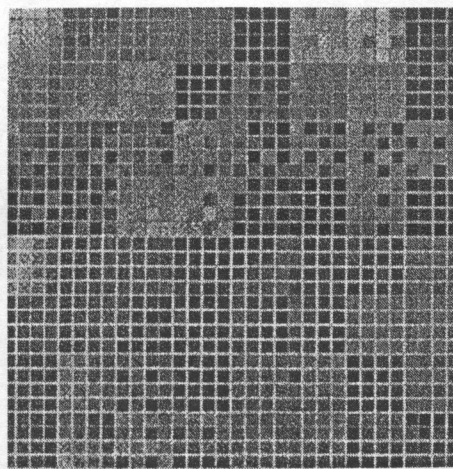


图 2 物理掩膜技术沉积的发光材料芯片

Fig. 2 Photograph of the as-deposited quaternary library under daylight

2 光致发光性能的检测

一般来说,光学性能和那些可以从光学测量中导出的性能是最容易检测的,因为可用于光强度及色度测量的仪器已商品化,而且可见光区的发光是一种感性认识,研究人员可以凭自己的视觉来定性判断材料的发光性能.例如要筛选紫外光激发的光致发光集成材料芯片,可使材料芯片在254nm的紫外光激发光源的照射下,用CCD相机记录材料芯片可见

光区发光特性. 如果要定量的分析芯片上各样品点的发光强度及色度, 可用扫描分光光度计记录各样品的激发和发射光谱, 并与加在芯片上的标准磷光体 ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$) 比较, 就可推算出在可见波长范围内所要测量的各样品的相对光子输出 (Q)^[3]. 样品色度的测定: 分别用经过红、绿、兰三色发射滤波片过滤后的光源作为施照体, 获取三张照片, 根据这三张照片计算其色度坐标 CIE^[4]. 图 1 是为芯片光致发光性能检测而设计的测量系统的示意图^[5]. 由氙灯发出的白光经椭球镜会聚在光栅单色仪的入射狭缝上, 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 相机或探测器记录. 图 2 是用物理掩膜技术制备的发光材料芯片, 照片上各样品点的颜色不同是因为沉积的薄膜厚度不一样, 从而产生不同的折射所至.

3 电光 / 磁光性能的检测

薄膜样品电光 / 磁光系数的测量是以测定通过样品的偏振光来实现的. 要测量芯片上各样品的电光 / 磁光系数的关键问题是要设计一种适合于薄膜阵列式样品的快速检测方法, 因为对于薄膜阵列式样品, 在电场作用下, 其折射系数的变化很小 (大约是 0.1%), 这么小的变化是很难测量的. 为了解决此问题, 采用交变电场作为外加电场, 电场的方向与入射光的偏振方向成 45° 角, 这样就使样品的有效双折射随外加电压的变化而变化, 进而调制样品引起的相对相位差, 使得直接测定样品的电光 / 磁光系数成为可能^[6]. 图 3 是为材料芯片

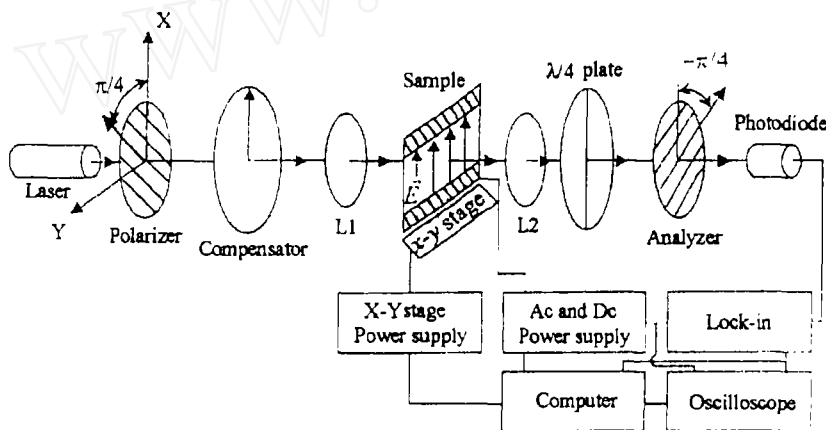


图 3 电光 / 磁光性能检测系统

Fig. 3 Setup for ellipsometric measurements of electro/magneto-optic effect

电光 / 磁光性能检测而设计的测量系统的示意图. 由激光器发出的稳定 He-Ne 激光束 ($\lambda=632.8\text{nm}$) 经空间滤波器 (图中未画出)、压束器 (图中未画出)、偏振器起偏、补偿器补偿后, 入射到样品表面的一对微电极之间或磁铁间的部分. 该偏振光可以分解成具有相同相位的两分量, 即垂直于电场的分量 s 和平行于电场方向的分量 p . 在电场作用下, 由于 s 方向和 p 方向的折射率不同, 所以偏振光在这两个方向上的速度分量就有所不同, 从而在它们之间产生一个相对相位差 (滞后角). 出射光经检波器, 将滞后角转化为强度系数之后, 由光电二极管收集信号, 检测出射光强度, 如公式 (1) 所示:

$$I = I_0/2(1 + \sin(\Gamma)) \quad (1)$$

式中 Γ 是纯粹由电光效应引起的相差 (滞后角), I_0 是光的最大输出强度. 当 Γ 很小时, (1) 式中的 $\sin(\Gamma)$ 可近似等于 Γ , 另设 γ 和 s 分别为一次、二次电光系数, 并忽略高次电光系数, 则滞后角可表示为

$$\Gamma = 1/2n^3\kappa d(\gamma E + sE^2) \quad (2)$$

式中 n 是样品的折射系数, $\kappa = 2\pi/\lambda$ (λ 为真空波长), d 为膜厚, $E = V/D$, $V = V_{DC} + V_{AC}\sin\omega t$, D 是极间距, 因此

$$I = I_0[(C + \frac{\pi n^3 \gamma d}{2\lambda D} V_{AC} + \frac{\pi n^3 s d}{\lambda D^2} V_{AC} V_{DC})\sin\omega t - \frac{\pi n^3 s d}{4\lambda D^2} V_{AC} 2\cos 2\omega t] \quad (3)$$

式中 C 为常量

$$C = \frac{1}{2} + \frac{\pi n^2 \gamma d}{2\lambda D} V_{DC} + \frac{\pi n^3 s d}{2\lambda D^2} (V_{DC}^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2) \quad (4)$$

于是等式 (3) 可以简写为 $I = I_0(C + I_\omega \sin\omega t - I_{2\omega} \cos 2\omega t)$, 其中

$$I_\omega = I_0 \left(\frac{\pi n^3 \gamma d}{2\lambda D} V_{AC} + \frac{\pi n^3 s d}{\lambda D^2} V_{AC} V_{DC} \right) \quad (5)$$

上式中的 I_ω 可由锁相放大器检测. 由 (5) 式可知 I_ω 与 V_{DC} 呈线性关系, 因此可由直线与 I_ω 轴的截距及直线的斜率分别求出样品的一次、二次电光系数 γ 和 s .

4 微波性质测量系统

快捷、无破坏性、定量检测电子集成材料芯片的电阻抗具有挑战性. 而在包括超导、铁电、磁阻及半导体等诸多应用领域中, 材料的电阻抗是基本测量参数之一. 电极接触式电阻检测的传统技术不适用材料芯片的检测, 这不仅是因为样品体积小, 而且还会由于界面效应等而得出错误信息 [8].

为了解决这个问题, 项晓东, 高琛等人开发了一种新型分析技术 — 扫描近场微波显微镜 (Scanning evanescent microwave microscope, SEMM) [6,8~11], 它能直接无破坏性地定量检测任何材料的电阻抗, 其分辨率为亚微米级. 选择微波频段作为工作频段是因为所研究的材料体系将应用在该频段. 图 4 是扫描近场微波显微镜测量系统示意图 [6], 其核心部件是一个具有高品质因素 (Q) 的 $1/4$ 波长同轴共振腔和安装在共振腔开端的中心导体上尖化了的探针, 探针从开端口的小孔中伸出共振腔约 2~3mm (见图 4). 为了提高共振腔的品质因素和屏蔽远场成分, 小孔用镶在腔壁上的镀有银膜的白宝石构成. 白宝石上孔的大小应能容针尖穿过, 越小越好; 而镀层的厚度以银的趋肤深度为最佳. 这样的设计既可以使传播的远场成分在腔内被屏蔽, 又可以使不传播的瞬态波在尖端产生, 这也是获得高分辨率和进行定量分析的关键所在. 与传统远场下的探针相比较, 这种探针不发射能量, 从而能维持很高的 Q 因子以提高其灵敏度. 而且, 只有当探针与样品相距很近的时候 (nm 或 μm 量级), 探针尖端的瞬态波才会与材料相互作用, 从而使共振频率增大, 共振腔的品质因素 Q 发生改变, 因而得到相应的电阻特性. 将该法应用于介电材料的表征其分辨率可高达 $100\text{nm}(\lambda/10^6)$; 另外, 由于扫描探针是高 Q 谐振器的一部分, 所以 SEMM 的灵敏度很高 ($\Delta f/f \sim 10^{-7}$, $\Delta\epsilon/\epsilon \sim 10^{-4}$) [17]. 图 5 是用此系统检测的 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ (BSCT) 铁电薄膜材料芯片的介电常数分布和介电损耗分布 - 物性相图. 该图提供了不同介电常数和介电损耗的分布或数据库, 从而可为优化、筛选新型微波介电材料提供基础数据 [12,13].

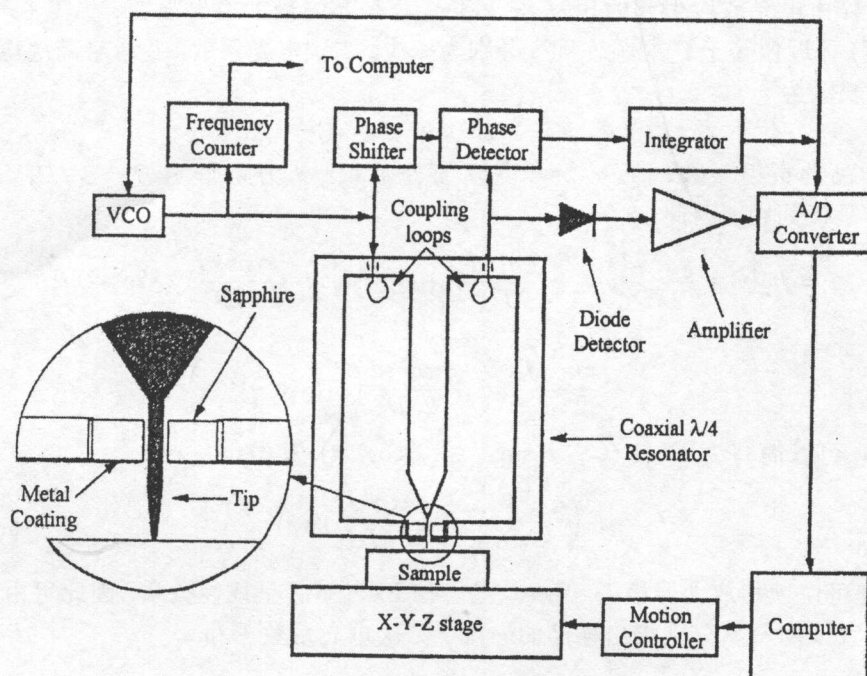
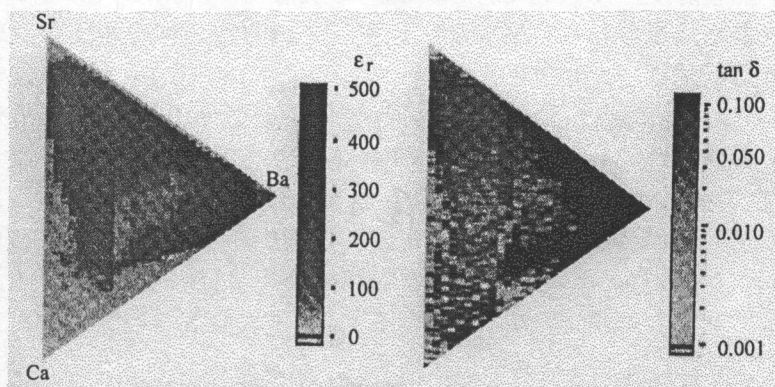


图 4 扫描近场微波显微镜

Fig. 4 Schematic of the scanning evanescent microwave microscope

图 5 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ (BSCT) 铁电材料芯片的介电常数和介电损耗分布图Fig. 5 ϵ_r and $\tan \delta$ maps of the composition spread of $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$

5 结构表征系统

在密度无机功能材料芯片的筛选中,最困难的工作之一就是能否原位的直接检测芯片上各薄膜样品的结构及成分.传统的结构分析方法,如X射线晶体学方法需要用体相样品,对材料芯片上的小面积薄膜样品不适用.最近,Bell实验室的Issacs、NEC研究所的Aeppli以及他们的同事们利用同步辐射工作站中的X射线微束技术,直接对由稀土激活的

Gd(La,Sr)AlO₃:Eu 磷光体材料芯片上的薄膜样品进行了原位的组分和结构表征^[14]. 其仪器装置如图 6 所示, 图中上半部分为在宽带紫外光照射下硅基片上的 Gd(La,Sr)AlO₃:Eu 发光材料芯片. 该系统可使 X 射线微束光斑的尺寸小到 $3 \times 20 \mu\text{m}^2$. 在结合使用 X 射线荧光、X 射线衍射及 X 射线吸收近边精细结构等谱学方法的情况下, Issacs 等人直接测定了芯片中红色磷光体 Zn-Gd-Ga-O 的化学组成和晶体结构, 以及稀土掺杂物 Eu 的价态. 虽然用其他探针 (如电子探针) 作为探测器的类似仪器也可用来检测结构信息, 但 X 射线有其独特的优势: 其一, 它有很强的穿透能力, 使得在条件苛刻的情况下也可使用; 其二, 它能用于非常精确的定量分析; 其三, 因为 X 射线微束没有破坏性, 因此可直接用于芯片合成的动态检测; 其四, X 射线微束也许可用作原位探针来优化集成合成过程^[14].

但是, 对于普通的实验室来说, 要搭建一套如此复杂而精密的仪器是很困难的. 因此, 日本研究人员 H.Koinuma 等人开发了一种更为简单可行的方法. 他们采用由传统的粉末衍射系统中的晶体界面角测量仪和 2D 检测器以及会聚的 X 射线束源 (CuK α 1) 所组成的平行 X 射线衍射系统来表征集成材料芯片的结构^[2].

6 结论

自 1995 年首次提出“集成组合方法及其在无机功能材料研究中的应用”至今已经历了近 6 年的发展和推广应用, 已在多种材料研究领域显示其明显的先进性和科学性. 随着材料研究系统的多元化, 需要攻克其组合制备 - 处理 - 检测的技术壁垒也越多. 虽然集成组合技术能为解决这些问题提供很好的数据, 但是只有集成材料芯片的快速检测技术进一步完善和发展, 集成组合技术才能有更大的发展空间. 相信随着越来越多的不同领域科研工作者的加入, 集成组合技术所存在的问题将会逐一解决, 并给材料研究带来新的方向.

参考文献

- [1] Xiang X D, Sun X D, *et al.* *Science*, 1995, **268**: 1738-1740.
- [2] Koinuma H, Aiyer H N, *et al.* *Science and Technology of Advanced Materials*, 2000, **1**: 1-10.
- [3] Wang J S, Yoo Y, *et al.* *Science*, 1998, **279**: 1712-1714.
- [4] Earl Danielson, Josh H, Golden, *et al.* *Nature*, 1997, **389**: 944-948.
- [5] 高 琛, 项晓东, 吴自勤. *物理*, 1999, **28** (11): 675-678.

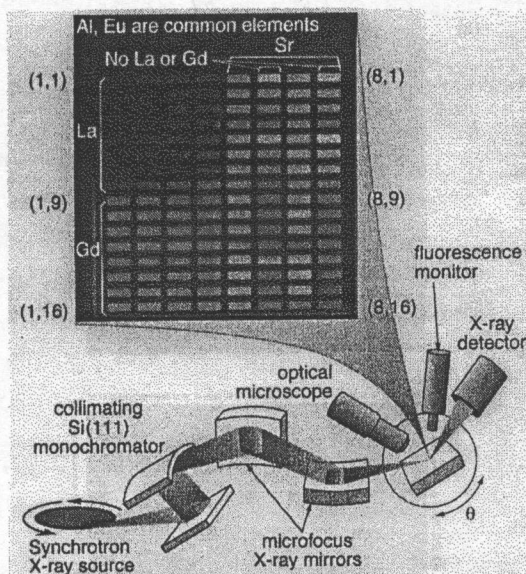


图 6 同步加速器 X 射线探针系统

Fig. 6 Schematic of an X-ray microprobe synchrotron beamline producing a $3 \times 20 \mu\text{m}^2$ X-ray spot on the sample. The inset is a map of a luminescent materials chip under broad UV illumination

- [6] Xiang X D. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1999, **29**: 149-171.
- [7] 王 正, 余 智, 游效曾. 无机化学学报, 2000, **16** (2): 167-177.
- [8] 高 琛, 项晓东, 吴自勤. 物理, 1999, **28** (10): 630-634.
- [9] Dagani R. *C&EN*, 1999, **77** (10): 51.
- [10] Wei T, Xiang X D, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68** (4): 3506.
- [11] Gao C, Fred Duewer, Xiang X D. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75** (19): 3005.
- [12] Chang H, Takeuchi I, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74** (8): 1165.
- [13] Chang H, Gao C, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72** (17): 2185.
- [14] Isaacs E D, Marcus M, Aeppli G, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**: 1820.
- [15] Yuji Matsumoto, Makoto Murakami, *et al. Science*, 2001, **291**: 854-856.
- [16] Gabriel Briceno, Peter G Schultz, *et al. Science*, 1995, **270**: 273-275.
- [17] Gao Chen, Wei Tao, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71** (13): 1872-1874.
- [18] 高 琛, 张新夷, 严东生. 中国科学院院刊, 1999, **5**: 343-349.

Development of High Throughput Screening of Samples on Inorganic Material Chips

GUO Xing-Yuan, LIU Qing-Feng, LIU Qian

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Combinatorial materials synthesis methods and high throughput screening techniques have been developed to accelerate the process of materials discovery and optimization. In order to apply combinatorial strategies for the innovative materials technology successfully, there are three main stages involved, that is: (i) design of the material chip; (ii) high throughput synthesis of the chip; and (iii) rapid characterization of the chip, i.e. high throughput screening. Further more, high throughput screening is the most important component of combinatorial materials science and technology, it is a major limitation at present. This paper summarizes varieties of high throughput screening methods including microspot X-ray methods, optical measurement techniques, and a novel evanescent microwave microscope used to characterize structural, optical, magnetic, and electrical properties of samples on inorganic material chips.

Key words combinatorial; high throughput screening; photoluminescence; electro/magneto-optical; SEMM(scanning evanescent microwave microscope)