

组合材料学研究进展

高琛^{1,*} 鲍骏^{1,*} 罗震林^{1,2} 刘文汉²¹ 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026;² 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

摘要 综述了近年来组合材料学的研究进展. 首先简介了组合材料学的基本概念和历史传承, 然后重点介绍了组合材料学中的并行合成方法和高通量表征技术, 最后展示了一些用组合方法筛选新材料的成功范例. 并行合成方面包括: 液滴喷射技术、阵列燃烧法、结合薄膜沉积的四元掩模技术和结合薄膜沉积的原位掩模技术等; 高通量表征部分包括: 针对发光表征的照相术, 扫描 X 射线结构/成分分析技术, 介电/铁电表征技术等. 在范例中, 给出一个发光材料, 一个磁电材料和一个电催化材料组合研究的例子. 最后, 对组合材料学的现状和未来进行了分析和展望.

关键词: 组合材料学, 并行合成, 高通量表征, 研究进展

中图分类号: O649

Recent Progresses in the Combinatorial Materials Science

GAO, Chen^{1,*} BAO, Jun^{1,*} LUO, Zhen-Lin^{1,2} LIU, Wen-Han²

¹National Synchrotron Radiation Laboratory, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China; ²Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract Recent progresses in the combinatorial materials science were reviewed. Firstly, the basic concept and history of combinatorial materials science were introduced. Then, the parallel synthesis methods and high throughput characterization techniques for combinatorial materials library were described in detail. The content mainly includes drop-on-demand ink-jet delivery technique, parallel solution combustion synthesis, thin film deposition combined with quaternary or *in situ* physical mask, imaging techniques, scanning X-ray structure/composition analysis, dielectric/ferroelectric characterization, etc. Finally, several successful examples of screening new materials *via* combinatorial method were demonstrated. Outlook on this new discipline was also discussed according to our consideration.

Keywords: Combinatorial materials science, Parallel synthesis, High throughput characterization, Research progress

1 组合材料学的基本概念和历史回顾

组合材料学的历史可以追溯到 1965 年 Kennedy 等^[1]和 1970 年 Hanak^[2]的工作. 当时, 他们在各自的新材料筛选工作中都厌倦了不断重复的样品合成-表征过程, 遂自发地提出了“多样品”(即同时合成和表征多个样品)的设想, 这就是组合材料

学的雏形. 受当时技术条件和思维方式的限制, 这一设想并未获得重视. 20 年后, 组合思想率先在小分子药物的筛选中获得了应用, 这之后又通过了近 20 年的努力, 组合方法的应用给小分子药物的研究带来了革命性的变化, 并形成了一门新兴的化学分支: 组合化学(combinatorial chemistry). 采用组合方法,

Received: December 27, 2005; Revised: March 14, 2006. *Correspondent, E-mail: cgao@ustc.edu.cn, baoj@ustc.edu.cn; Tel: 0551-3602031. 中国科学院“百人计划”, 创新方向性项目(KGCX2-201-2), 国家自然科学基金(50421201, 50125207)资助

每个生物化学家的平均月产出从 4 个前驱体猛增至 3300 个, 而每个前驱体的平均研究成本则从 7500 美元下降到 12 美元. 1995 年 Xiang 和 Schultz 等^[9]在 *Science* 上发表了一篇文章, 又将组合的思想重新引回新材料的研究. 这次, 这一高效的研究方法受到了材料科学界的高度重视, 并很快在超导、巨磁阻、发光、介电/铁电、半导体、磁光、聚合物等新型功能材料的筛选中获得了应用^[14-20], 一门新的材料科学分支——组合材料学正在形成之中. 又经过了约 10 年的发展, 组合材料学的内涵已从最初仅为加快新材料研究速度的自发行为, 发展到了系统探索复杂材料体系规律, 不遗漏地建立材料成分-处理-结构-性能间关系的自觉行为, 并从“并行合成”、“高通量表征”两大板块向“材料信息学”、“智能材料设计”等交叉领域渗透. 我们将结合本课题组的工作, 综述这方面的进展.

组合的基本思想可用图 1 表示, 即将两组原料 A_i 和 B_j 相互作用, 同时生成它们间所有可能的结合 $A_i B_j$, 再通过一定的途径, 快速表征这些产物的物理性质, 从中筛选新材料或可供进一步研究的线索. 一个完整的组合材料研究流程可用图 2 表示^[21]. 其中关键的两步是并行合成和高通量表征. 这两步的名称虽然与组合化学雷同, 但由于材料的合成涉及高温、高压、急冷等极端条件, 而材料的性质又千变万化, 其表征涉及光、电、磁、力学等方方面面, 因此其实质内容已发生了根本性的改变.

由于组合方法以集合的形式处理大量的材料, 每个样品效率会有所下降, 但这不妨碍其整体效率的提高. 在此, 回顾一下集成电路和软件工程的设计思想有助于对问题的理解. 众所周知, 在集成电路中, 每个晶体管的平均效率不如分立元件; 而在按软件工程思想设计的程序中, 每条编译后指令的平均执行效率也不及用机器语言直接编写的程序. 但是, 由于维持了整个系统的分层结构, 对一个庞

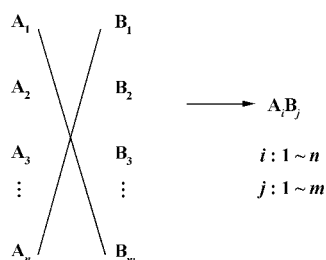


图 1 组合思想的示意图

Fig.1 Schematic diagram of combinatorial strategy

大系统而言, 整体效率反而得到提升. 组合的优势也正正在此, 即通过巨大的数量来提高发现新材料的几率. 因此也有人将这种材料研究方法称为“集成组合”, 而将材料库称为“材料芯片”等.

2 并行合成

并行合成的目的是在同一块基片上以相同或相近的条件同时合成大量的微量材料样品, 形成由大量微小材料样品密集排列而成的材料库(又称作材料芯片). 同组合化学一样, 这一步追求的也是用尽可能少的步骤和工作量, 生成尽可能多的材料样品, 覆盖尽可能宽的材料参量空间; 但与组合化学不同的是, 组合材料库中的材料样品必须是空间分辨的, 这是下一步材料表征的必然要求.

材料库的并行合成又可细分为微量反应原料向微反应器的精确输送和微反应器中化学反应的控制. 如前所述, 由于材料的合成条件相当苛刻, 因此, 直接将传统材料合成方法小型化、微型化来满足组合材料研究的需求, 目前有许多难以克服的困难, 尚非普遍可行. 因此, 人们不得不根据具体的材料来研究设计一些特殊的方法. 其中较为成功的技术主要有液滴喷射和结合原位物理掩模的薄膜沉积, 下面分别予以介绍.

2.1 液滴喷射

组合液滴喷射合成属于液相合成, 具有反应物能在分子水平充分混合的优势. 该技术合成的产物为粉末, 适宜发光材料、催化材料等的并行合成.

将多试管滴定的过程微型化, 机械化, 数字化即可实现组合液滴喷射^[22]. 基于喷墨打印机的原理, 作者课题组研制了一台 8 喷头的组合液滴喷射合成仪, 其结构如图 3 所示^[23]. 图中不同储液瓶中装有不同的前驱体溶液, 并通过进液管分别与各喷头相连, 预打孔的陶瓷基片放置在二维电动平台上. 整个仪器由计算机控制, 在图形界面的帮助下, 操作者输入各喷头所喷前驱体溶液的浓度、基片尺寸、样品间隔、组合方案等信息后, 系统按材料库的设计将材料的成分按浓度折算成溶液的滴数, 并自动生成喷射控制指令控制喷头和平台的协调动作, 将不同滴数的溶液分别喷入陶瓷基片上不同的小孔(微反应器)中, 完成原料的输送, 再经溶液混合, 溶剂脱除, 反应烧结等处理形成材料库. 控制软件中已经集成了常用的组合方案, 如: 二元组合、四元组合、梯度组合等, 并留有接口, 操作者可以手工编辑

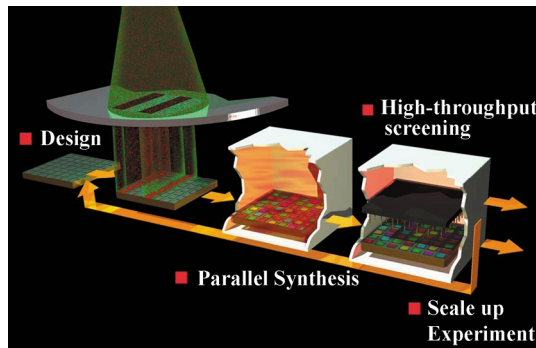


图2 组合材料研究的流程图(按文献[21]重画)
Fig.2 Flow chart of combinatorial materials research (redrawn from Ref.[21])

任意样品的组份. 也有研究人员直接改装微压电喷墨打印机, 如 Mallouk 等^[11]用贵金属氯化物的水溶液置换打印机墨盒中的墨水, 将氯化物水溶液喷射于碳纸上, 再通过硼氢化物还原析出贵金属, 成功合成了五元贵金属 Pt-Ru-Os-Ir-Rh 燃料电池阳极催化剂材料库.

改装后的商用喷墨打印机在应用上受到了许多限制, 其中最主要的是打印机的走纸机构只能接受薄的柔性“基片”, 这对需要高温处理的材料几乎是无法接受的. 因此, 人们还是更愿意使用专门设计的液滴喷射系统.

在已有的关于液滴喷射技术的报道中, 所用前驱体溶液(“墨水”)都是可溶物的均相水溶液, 要求原料有较高的溶解度. 但有很多物质是难溶性的, 这严重限制了其应用范围. 为了拓展组合液滴喷射合成技术的应用范围, 我们发展了悬浮液喷射技术. 通过将难溶氧化物粉末在纯水中高能球磨, 成功制备了高浓度、长时间稳定的系列稀土氧化物纳米/超细

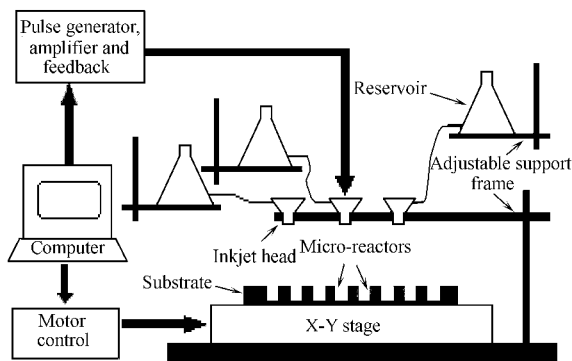


图3 组合液滴喷射合成仪的系统示意图^[23]
Fig.3 Schematic diagram of the drop-on-demand inkjet delivery system^[23]

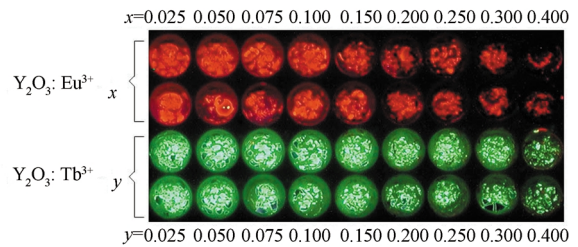


图4 以悬浮液为前驱体喷射合成的荧光材料库紫外荧光照片^[23]

Fig.4 UV luminescence photograph of a library synthesized through inkjet delivery technique using suspensions as precursors^[23]

悬浮液^[24]. 以此悬浮液为前驱体, 成功合成了几种材料库. 图4是用此方法合成的一个荧光材料库在紫外激发下的发光照片^[23]. 这种悬浮液制备方法是纯机械性的, 具有一定的普适性, 可以满足大多数难溶物悬浮液的制备需求.

2.2 阵列燃烧

如前所述, 高温材料合成所涉及的极端条件对组合并行合成是一个极大的挑战. 为了能够用组方法研究高温材料, 本课题组成功地将溶液燃烧法小型化/阵列化, 实现了高温材料的并行液相合成^[25].

溶液燃烧合成时将氧化剂(多为目标材料成分的金属硝酸盐)、有机燃料等前驱体溶液混合、加热, 当温度升至燃点时, 溶液自燃, 反应释放出的能量将体系瞬间加热至 1500 °C 以上, 经脱水、分解、化合等一系列过程生成极细的粉末材料. 将这一技术小型化/阵列化的关键是将反应产物控制在微反应器中, 以避免反应产物飞出反应器, 进而造成相邻

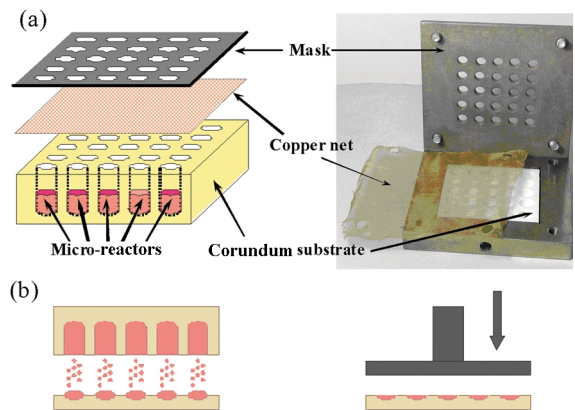


图5 阵列燃烧微反应器的示意图^[25]

Fig.5 Schematic diagrams of the solution combustion micro-reactor array^[25]

- (a) substrate-net-mask micro-reactor array system;
- (b) transfer the powders to a shallow-well substrate

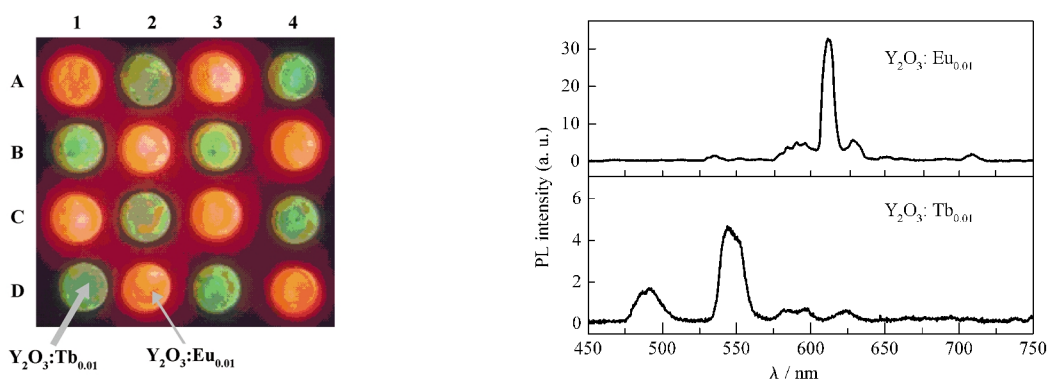


图 6 测试材料芯片紫外激发下的发光照片及相应的发射光谱^[25]

Fig.6 Luminescent photograph of a test library under 254 nm UV excitation and the emission spectra of samples^[25]

反应器中产物的混合。

为了达到上述目的,我们采用了如图 5(a)所示的“基片-拦阻网-盖板”三层结构.基片上预打了直径 5 mm,间隔 8 mm,深 8 mm 的小孔阵列,用做微反应器阵列.前驱体溶液,包括有机燃料的输送可用上节描述的组合液滴喷射合成仪进行.溶液输送完成后,在基片上覆盖 100 目左右的铜网,铜网上放一片与基片相同开孔的金属板,并通过四个角上的螺丝将铜网和基片压紧.为了尽可能地降低燃烧反应的剧烈程度,先在 200 °C 下保温,并选用尽可能慢的升温速率,这样才能保证自燃在尽可能低的炉温下均匀发生.为了方便表征,深孔中合成的材料可转移到浅孔的基片上,如图 5(b)所示.

用此方法合成了一个红色 $Y_2O_3:Eu_{0.01}$ 和绿色 $Y_2O_3:Tb_{0.01}$ 发光材料交替排列的验证材料库^[25].图 6 是其在紫外激发下的发光照片以及红、绿单元的发射光谱,光谱上的纯净性表明,相邻微反应器中合成的材料未发生混合.

在此基础上,合成了一个高温材料库^[25]: $Y_3Al_5O_{12}:Tb_x$.图 7 是其紫外激发下的发光照片.光谱测量表明, $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ 与 $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ 发射的分支比随 Tb 含量的变化与常量合成的结果一致,表明发光激活剂 Tb 已成功掺入 $Y_3Al_5O_{12}$ 基质,因此,该技术已可用于高

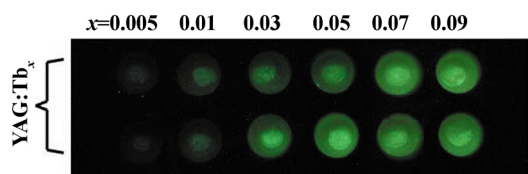


图 7 $Y_3Al_5O_{12}:Tb_x$ 样品库紫外激发下的发光照片^[25]

Fig.7 Luminescent photograph of $Y_3Al_5O_{12}:Tb_x$ library under 254 nm UV excitation^[25]

温材料的并行合成。

2.3 原位掩模结合薄膜顺序沉积

与传统成膜方法不同的是,原位掩模薄膜顺序沉积技术是在薄膜气相沉积的同时结合一定的掩模技术,通过掩模的遮蔽和运动,在基片上形成特定的成分分布,从而组合成空间可定位的薄膜材料库,其样品密度比液滴喷射或阵列燃烧法要高得多.下面以四元组合薄膜材料库的制备为例加以说明.

四元掩模采用如图 8 所示^[8]的 5 个具有自相似性的、精确定位的物理掩模,其用法如图 9 所示.首先用掩模 A 覆盖在基片上沉积组份 A_1 ,然后将掩模转动 90°再沉积组份 A_2 , ..., 当组份 A_4 沉积完毕时得到含有 4 个不同样品的材料库,如图 9(a)所示;接着换用掩模 B,由于掩模的自相似性,物理上绕掩模中心 90°的转动可以等价于 4 个绕 1/4 区域 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 中心的 90°转动,这样一来,以相同的方法沉积 B_1 、 B_2 、 B_3 、 B_4 ,可得到含有 16 个不同样品的材

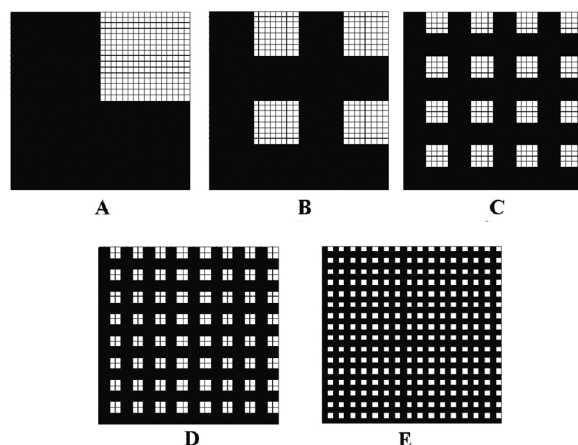


图 8 四元物理掩模示意图^[8]

Fig.8 Schematic diagrams of the quaternary physical masks^[8]

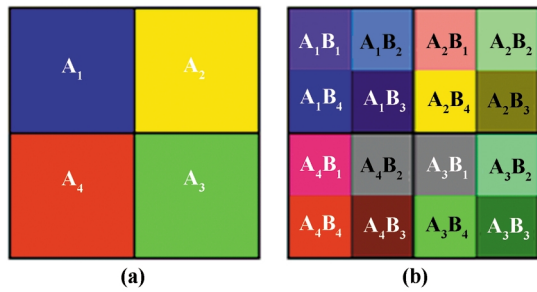


图 9 四元物理掩模的用法

Fig.9 Usage of the quaternary physical masks

料库, 如图 9(b)所示. 这样每 4 步完成一层薄膜的沉积, 相应的样品数增加 4 倍. 以此类推, 当掩模 C、D 和 E 沉积完毕时, 共用 20 步完成了 5 层薄膜的沉积, 获得 1024 个组份不同的样品 ($A_n B_m C_l D_k E_j$, 其中 n, m, l, k, j 各自分别为 1、2、3、4). 只要有更精细的掩模, 上述操作可以一直继续下去, 即以 n 层、共 $4 \times n$ 步的薄膜沉积, 得到含 4^n 个不同成分样品的薄膜材料库.

将四元掩模与光刻技术相结合也可达到相同的效果, 其用法如图 10 所示, 先在基片上通过甩胶工艺涂敷光刻胶, 接着以四元掩模为模板在光刻胶上 UV 曝光掩模图像, 然后采用等离子体刻蚀将曝光区域的光刻胶除去而将此部分基片暴露出来. 此时进行的薄膜沉积, 薄膜将沉积在基片上的曝光部分, 而对于未曝光的部分, 薄膜将沉积在光刻胶上. 沉积在光刻胶上的薄膜将随光刻胶一起被洗掉, 而沉积在基片上的薄膜则被保留下来, 这样逐层沉积, 最后也可制成薄膜材料库. 图 11 是用该方法制备的一个荧光材料库照片^[8]. 采用光刻技术合成的薄膜材料库潜在的样品密度最高, 但所沉积的原料必须与

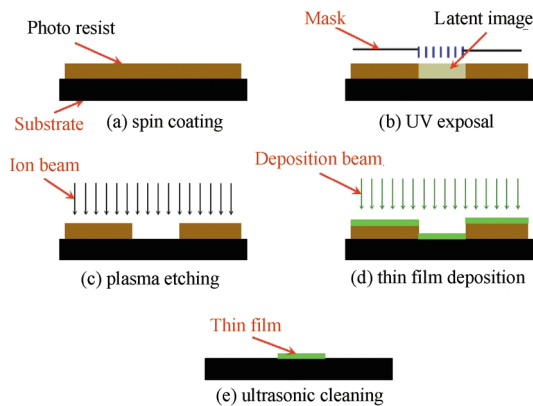


图 10 采用光刻技术制备薄膜材料库流程示意图

Fig.10 Flow chart of the thin-film materials library synthesis via photolithography

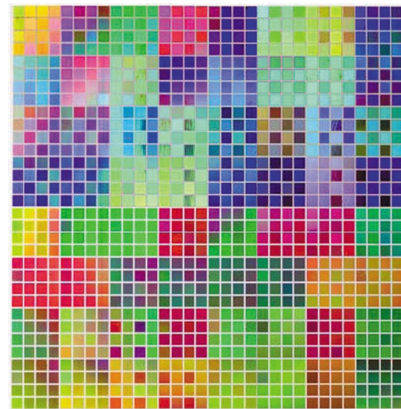


图 11 光刻结合四元物理掩模制备的荧光材料库照片^[8]

Fig.11 Photograph of a luminescence materials library synthesized via photolithography with quaternary physical masks^[8]

光刻胶的清洗工艺相兼容.

2.4 成分梯度

早期组合材料库的合成利用的是薄膜沉积时离轴方向的自然沉积速率梯度来制备成分梯度样品 (composition spread)^[1](图 12). 这种方法虽然简便易行, 但可控性差, 且只在一定的成分范围内适用. 目前人们更多地是利用半导体工业中发展起来的原位掩模技术, 通过可控的空间选择沉积来制备薄膜材料库.

如图 13 所示, 在均匀沉积薄膜的同时, 通过原位掩模在基片上方的匀速运动, 可在基片上形成这一组分的成分梯度. 通过切换不同的沉积源和转动基片, 则可在基片上生成各种各样的成分梯度分布. 图 14 是用此技术制备的 $Gd_{1-x}Ga_xO_3:(SiO_2)_y$ 和 $Ba_{1-x}Sr_xCa_yTiO_3$ 成分梯度材料库^[16]. 该方法是研究材料三元相图的有力工具(图 14b).

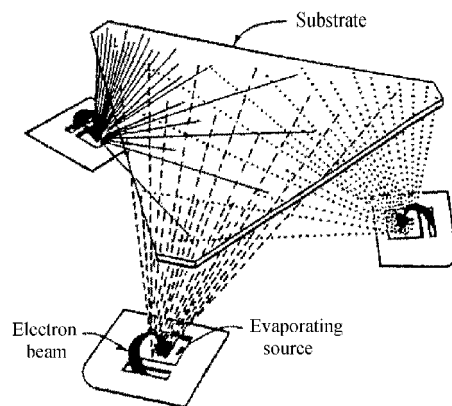


图 12 利用薄膜沉积的自然速率梯度制备成分梯度样品^[1]

Fig.12 Synthesis of composition spread using the natural deposition speed gradient^[1]

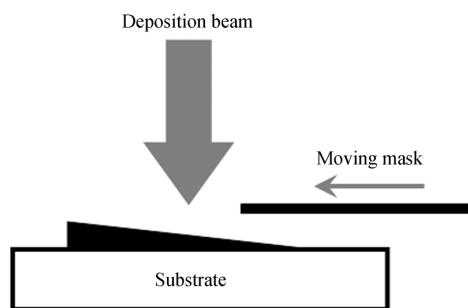


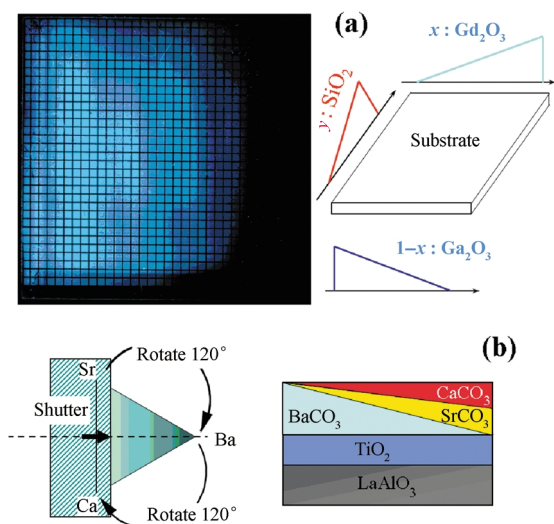
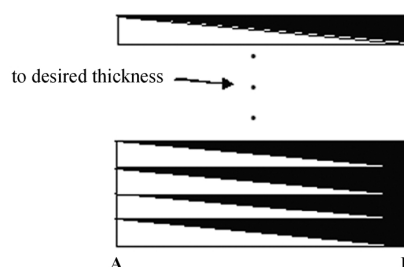
图13 原位移动掩模的用法

Fig.13 Usage of the *in situ* moving mask

刚沉积完毕的薄膜材料库中的组份是分层的,如果直接进行高温反应,则组元间可能两两化合.为了避免复相的形成,可先在中低温下进行长时间的退火处理,以促使组元间的充分扩散、混合,然后再在高温下固相反应生成单相的材料.由于样品纵向的厚度远小于横向的尺度,横向的扩散可以忽略.

从理论上讲,长时间的中低温扩散可使厚度在微米尺度的薄膜混合均匀,但事实上中温时两两接触的组元也还有可能通过反应生成杂相.为了进一步避免这一情况的发生,可将样品制成多层膜,以降低每个单层的厚度,使扩散更易进行.图15所示就是一个这样的多层膜形式的成分梯度样品库^[26].

除了上述专门设计的系统,也有研究人员通过改造普通的薄膜沉积装置来制备成分梯度材料库,如 Dahn 等^[27]在多靶磁控溅射仪的靶上加装一个套筒,通过改变套筒上开口的形状来控制基片上靶材沉积的分布.另外,也有将薄膜的生长温度作为参量

图14 成分梯度样品库^[16]Fig.14 Composition spread materials library^[16]图15 多层膜形式的成分梯度样品库^[26]Fig.15 Multilayer composition spread materials library^[26]

进行组合的报道,如 Koinuma 小组^[28]在均匀沉积薄膜的同时,以一束激光加热样品架的一侧,进而在基片上形成一定范围的温度梯度.

3 高通量表征

一个完整的组合材料研究离不开对材料库的快速筛选,而对样品库中各个小样品的高通量表征正是这一筛选的基础.有学者曾一针见血地指出:“没有快速筛选方法,快速合成是浪费时间”^[29],由此可见高通量表征对组合材料学的重要性.

对高通量表征手段的要求是:高灵敏、空间分辨、定量和快速,这是由材料库自身的特点(微量、密集排列、样品数目众多)所决定的.这些要求综合到一起就成了一个非常严峻的挑战,尤其是快速带来的“高通量”更是传统材料研究未曾遇到过的新问题.因此,高通量表征手段的匮乏正逐步变为制约组合材料学发展的主要障碍.

造成这一困难的原因之一是材料性质的多样性,这使得表征方法也必须千差万别,而成熟的传统表征技术大多又不能满足组合材料研究的要求.事实上,在很多场合,表征技术是否可用以及其性能高低反过来决定着是否有必要开展组合研究,以及材料库合成时的样品密度和每个样品量的下限.

从被表征的性质上,高通量表征技术可分为两大类:一类是所有材料共同需要的通用分析技术,如X射线衍射;另一类是针对某种材料物理性质分析的专用技术,如介电材料的电学性质、磁性材料的磁导率等.另一方面,高通量表征技术也可按形态分为并行和串行.并行表征中,材料库上所有的样品同时被表征,一个样品表征完成,则所有样品表征同时完成;而在串行表征中,样品则是先后被表征.并行表征中虽然单个样品的表征时间不短,但由于增加样品的数量并不增加表征的时间,因此对大批量样品

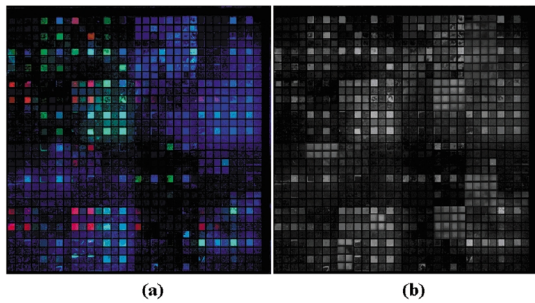


图 16 (a)紫外激发及(b)X 射线激发下的发光照片
Fig.16 Luminescent photographs under (a) UV excitation, (b) X-ray excitation

的等效表征速度相当高;而串行表征时,总的表征时间是各个样品上停留时间的总和,因此每个样品上的停留时间必须足够短,才能维持实用的表征速度(通量)。

材料的许多性质都可以通过电磁波与样品的相互作用来表征(例如:在紫外激发下,探测材料的可见光发射可以表征材料的荧光特性;用 X 射线照射材料,探测衍射可以分析材料的晶体结构等)。因此,发展基于电磁波与物质相互作用的高通量表征手段是组合材料学的首选,特别是可见光波段的成像技术具有天然的并行特性。但在长波波段,由于空间分辨能力的下降,则需通过近场扫描技术来弥补。

当定量有困难时,一种变通的办法是先对材料库进行定性表征,选出相对好的样品,再通过常量合成、常规表征的手段,对筛选出来的结果进行确认。

本节中我们介绍几种较为成熟的组合高通量表

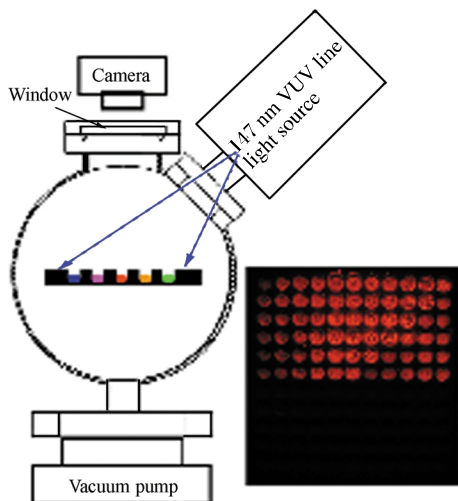


图 17 VUV 荧光照相系统
Fig.17 High-throughput screening system for VUV phosphors library

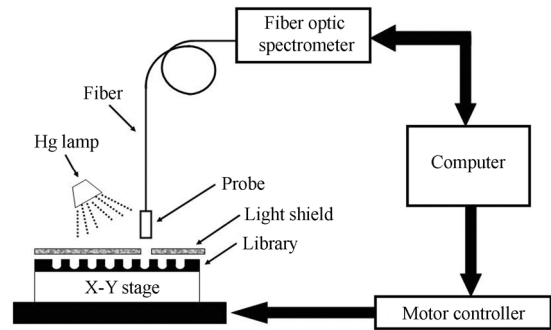


图 18 扫描光谱仪的结构示意图^[23]
Fig.18 Schematic diagram of the scanning spectrometer^[23]

征方法。

3.1 发光性质的表征:照相术和扫描光谱系统

照相术是一门成熟的技术,具有天然的并行特点和优良的空间分辨能力,非常适宜用作组合高通量表征。当组合方法开始进入材料领域时,古老的照相术就率先被用来表征材料库的发光特性^[5-8]。

通过对材料库在各种激发下的发光进行照相,就可以对发光的亮度和色坐标进行表征,其空间分辨率可达 $10\ \mu\text{m}$,超过了实际的需求。图 16 就是图 11 中的材料库在紫外和 X 射线激发下的发光照片。

针对近来 VUV 荧光材料筛选的需求,我们设计了一款特种照相系统,如图 17 所示。插图是用该系统获得的 $147\ \text{nm}$ 激发下材料库的荧光照片。

照相只能得到较为定性的结果。为了弥补这一不足,我们又发展了一套扫描光谱系统,如图 18 所示^[23]。其核心部件由一个二维电动平台和一台便携式光纤光谱仪(Ocean Optics, Inc., Model SD2000)构成。光谱仪内设 $20\ \mu\text{m}$ 和 $200\ \mu\text{m}$ 两个狭缝供选用,

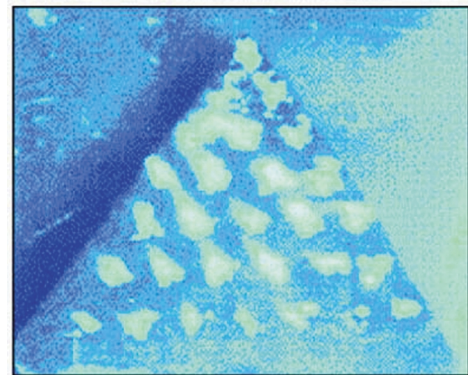


图 19 甲醇被电催化氧化时的荧光照片^[11]
Fig.19 Fluorescence image of the electrocatalyst materials library for methanol oxidation^[11]

600线/mm 闪耀光栅、2048 线 CCD 阵列探测器, 可同时采集 200~850 nm 范围内的光谱数据. 测量时将发光材料库固定在两维平台上, 光谱仪的光纤探头与材料库对中, 然后激发材料库中的样品使之发光. 通过计算机控制电动平台的移动和光谱仪的数据采集, 可逐一完成材料库上每个样品发射光谱的测量. 为了避免样品间的干扰, 可用遮光板挡住其它样品, 只让被测样品发出的光进入光纤探头.

除了直接用于材料库发光性质的表征外, 材料的其它物性如能转换为光信号, 也可用照相术进行表征. 一个成功的例子是 Mallouk 等人在筛选甲醇燃料电池阳极催化剂时, 加入一种荧光指示剂, 3-pyridin-2-yl-4,5,6-triazolo-1,5- α -pyridine (PTP), 这种指示剂在甲醇氧化反应产生的质子作用下有明显的紫外荧光, 且荧光的强弱正比于质子的浓度, 故荧光照相可用于催化效率的表征, 如图 19 所示^[11]. 此外, 广义的照相术还包括红外成像(如 Taylor 等^[10]通过红外热成像探测催化反应), 磁光照相^[30]等.

3.2 介电/铁电性质的表征: 近场微波显微术

电学性质是材料最重要的功能性之一. 但是, 传统的四探针法和电容法等主要是针对常规材料设计的, 难以小型化以满足材料库高通量表征的需求. 另一方面, 随着半导体芯片工作频率的不断提高和移动通讯的普及, 也迫切需要对材料微波波段的电学性质进行直接的测量, 而这一频率却是传统方法所无法达到的. 在几方面需求(包括对材料电学性质均匀性的研究)的共同推动下, 90 年代中期出现了实用的近场微波显微镜.

由于微波的波长在几厘米到几十厘米的量级, 如果按光学显微镜类似的方法构造微波显微镜, 其空间分辨能力只能达到厘米量级, 这是由波动的衍射性所决定的. 因此, 微波波段的显微镜必须采用近场技术, 以突破由衍射所决定的分辨率极限, 满足组合材料研究的需求.

根据用途的不同, 近场微波显微镜的设计有所差别. 适用于组合材料库高通量表征的近场微波显微镜如图 20 所示^[31], 其核心部件是一个高品质因子的四分之一波长同轴谐振腔. 在谐振腔开端的中心导体上安装了一根尖化的金属细丝(探针). 金属丝伸出谐振腔的端壁约 1~2 mm. 端壁上镶一块白宝石片, 金属丝从宝石中心的小孔中穿过. 宝石片的外侧镀有约 1 μm 厚的 Ag 膜, 并与谐振腔的外壁电导通, 以屏蔽远场成分的泄漏.

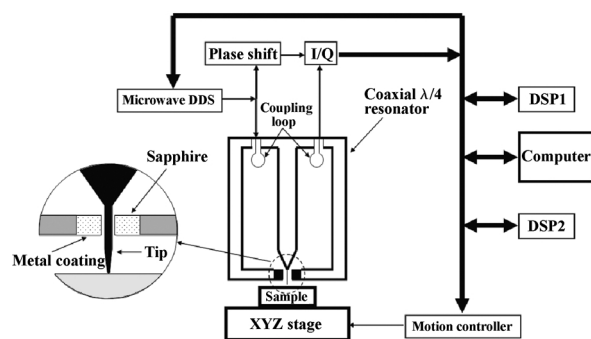


图 20 近场微波显微镜的结构示意图^[31]

Fig.20 Schematic diagram of the near-field microwave microscope^[31]

近场微波显微镜的工作原理可定性描述如下: 在金属丝的引导下, 微波到达探针的尖端, 并在尖端处形成一个交变的微波电场, 在此交变电场的作用下, 样品发生极化, 而极化的样品反过来作用于探针, 进而改变谐振腔的等效长度和品质因子. 通过记录谐振腔的共振频率和振幅(品质因子)的变化, 可以反推样品的电学性质, 如介电常数等.

利用近场微波显微镜进行组合材料库高通量表征所面临的最大困难是定量问题. 由于探针与样品间的距离远小于波长, 它们之间的相互作用非常复杂, 导致显微信号和材料性质间没有简单的线性关系. 为了获得定量的结果, 必须将探针和样品当成一个整体处理, 求解微波电场的分布. 而对于这样复杂的问题, 势必要依赖于有限元等数值方法, 其巨大的建模和计算工作量是日常应用所无法承受的. 本文作者在深入分析了近场微波显微镜的特点后, 在合理的近似下, 提出了一套准静态定量理论^[32-34], 首次获得了体材料复介电常数与近场微波显微信号间的解析表达式(针尖-样品软接触情况):

$$\begin{cases} \frac{\Delta f_r}{f_r} = A \left[\frac{\ln(1-b)}{b} + 1 \right] \\ \Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = -(B + \tan \delta) \frac{\Delta f_r}{f_r} \end{cases}$$

其中, f_r 是谐振腔的共振频率, Δf_r 和 $\Delta \left(\frac{1}{Q} \right)$ 则是共振频率和品质因子的改变信号; $b = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + \varepsilon_0}$, ε 和 ε_0 分别是材料和真空的介电常数; A 和 B 则是两个依赖于显微镜和探针几何形状的常数, 可通过对已知介电常数标准样品的测量进行校准. 目前, 该理论已在国际上被多个课题组反复验证. 图 21 就是一个典型的交叉比对的情况. 有关扫描近场微波显微的定量理

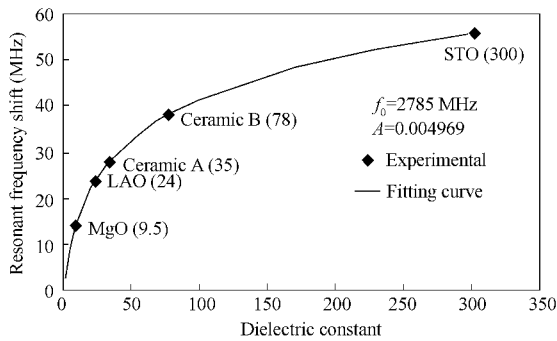


图 21 实际测量的显微信号随介电常数的变化与理论比较^[35]

Fig.21 Comparison of experimental data and its theoretical fitting for the change of resonant frequency as a function of relative dielectric constant^[35]

论及其在组合材料学中的应用可参考文献[35].

最近,我们又拓展了扫描近场微波显微镜的应用,与马里兰大学合作将其用于磁电材料梯度样品库的高通量表征。

对系统的改进主要是增添了一个信号发生器、一个共振磁铁和一个锁相放大器(如图 22 示)^[36],其工作原理是:在磁铁的共振频率附近,较小的电流即可产生较强的磁场,在此交变磁场的作用下,磁电材料的内部因磁电效应产生出同频率的内电场;由于磁电材料本身也是铁电材料,会表现出一定的介电非线性,因此这一内电场将导致材料介电常数的微小改变,进而在扫描近场微波显微镜的输出信号中产生调制并被锁相放大器所探测;再通过与介电非线性测量的比较,即可定量给出材料的磁电耦合系数。

3.3 物相成分分析:X 射线衍射和荧光

X 射线衍射和荧光分析是各类材料研究的共同需求。但是,由于 X 射线极强的穿透性,使得人们不可能像可见光那样聚焦 X 射线,这给高通量 X 射线表征技术的发展带来了不小的困难。

高通量 X 射线分析技术的关键问题是速度。举例来说,一个常规 X 射线衍射数据的采集时间通常要 10 min 左右,这对一个包含上百个甚至千个、万个样品的材料库而言是难以接受的。提高 X 射线表征速度主要有两条途径:一是用一些特殊的方法聚焦 X 射线或采用高亮度的同步辐射 X 射线光源;二是采用面阵探测器提高探测效率。

第一个材料库的 X 射线分析是在美国 Brookhaven 国家实验室 NSLS 同步辐射的 X16C 光束线上完成的^[37]。随后, Bruker AXS 公司通过在其

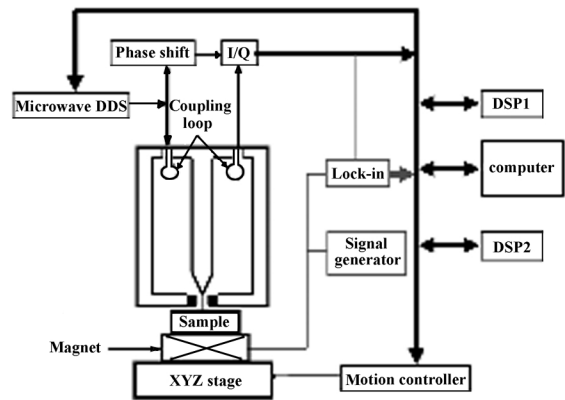


图 22 基于扫描近场微波显微镜的高通量磁电表征系统^[36]

Fig.22 High-throughput magnetolectricity characterization system based on scanning near-field microwave microscope^[36]

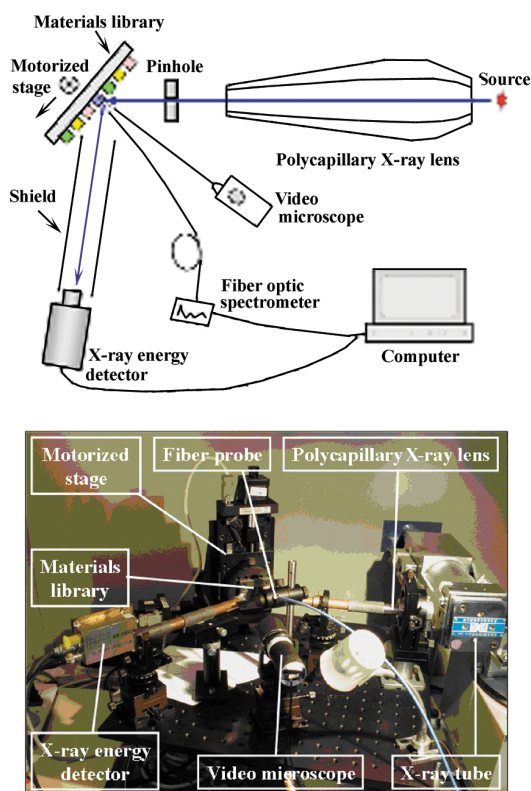
原有的 D8 衍射仪上加装样品扫描台和面阵探测器,推出了一款商用的组合 X 射线衍射仪: D8 DISCOVER with GADDS^[38]。东京工业大学的 Koinuma 小组和 Rigaku 公司合作也发展了一种基于单晶衍射诊断组合外延薄膜质量的高通量 X 射线衍射方法^[39],其中也用到了面阵探测器。

用毛细管 X 射线“透镜”和高纯 Si 能量探测器,作者课题组也发展了一种组合 X 射线分析系统^[40-41]。其基本构想如图 23 所示。毛细管 X 射线“透镜”将 X 射线发生器发出的发散 X 射线束聚焦成微会聚束照射在材料库的某个小样品上,高纯 Si 能量探测器放置在一个固定的角度处。这样,就可以同时记录样品的 X 射线荧光和 X 射线衍射,并将其用于样品的结构和成分分析。配合样品台的扫描逐一完成材料库上所有样品的分析。

根据 Bragg 公式: $2d\sin\theta = \lambda$, 存在两种不同的衍射技术,即角度色散和能量色散。

常规的 X 射线衍射采用角度色散技术:不同间距的晶面将单色 X 射线衍射向不同的角度,通过样品和探测器的 θ - 2θ 联动扫描,得到材料的整个衍射图。在此技术的基础上发展高通量 X 射线分析技术势必涉及三维机械扫描(二维样品,一维衍射角),速度提升的潜力有限。

我们的系统采用了能量色散技术:样品探测器固定,不同间距的晶面衍射不同波长也即不同光子能量的 X 射线。这一技术的采用要求探测器具有光子能量分辨本领,即需采用能量探测器,好处是省去了一个维度的机械扫描,为分析速度的提升创造了条件。另外,这一技术利用了光源全波段的辐射,因

图 23 组合 X 射线分析系统^[41]Fig.23 Combinatorial X-ray analysis system^[41]

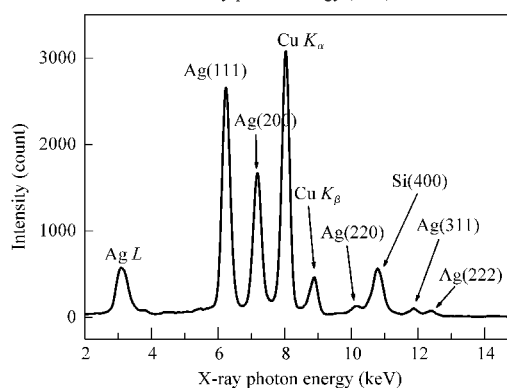
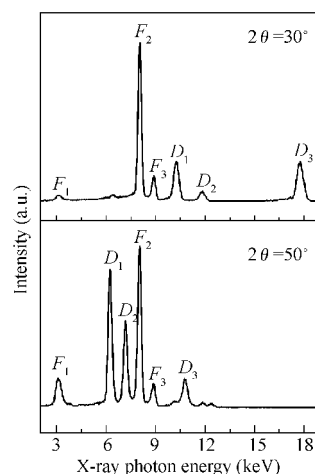
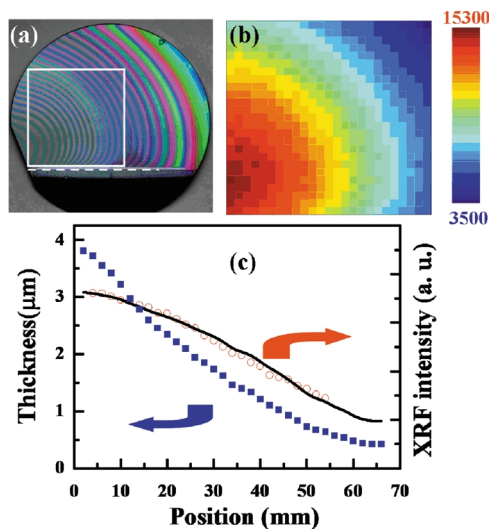
此,光源利用率有所提高.这在常用的电子打靶 X 光机上作用不大,原因是光源的韧致辐射连续谱较弱,而在同步辐射上应用时优势非常明显,因为同步辐射是一种宽波段的光源.

这一技术的另一个特点是可同时获得材料的衍射和 X 射线荧光信号,但区分它们需要比较两个不同角度采集的数据:荧光信号是材料构成元素的内禀特性,不随角度改变,而衍射则依赖于角度.图 24 就是一个模拟样品(Si 基片上的 Ag 膜阵列,每个小样品的直径为 2 mm, X 射线光斑直径 0.5 mm)不同角度的衍射/荧光信号对比.通过这一比较,Ag 的荧光峰、光源(Cu 靶)的特征辐射、Ag 和 Si 的衍射峰被成功地区分开来.

图 25 是一个用 X 射线荧光信号分析元素含量的例子.样品是 Si 基片上的 Tb 厚度梯度样品.根据膜厚计算的结果与实际测量值符合得很好.

此外,该系统中还配制了光学对中显微镜、光纤光谱仪、自动控制软件等以便于使用和功能扩展^[41].

与此同时,我们也尝试了在合肥国家同步辐射实验室的 X 射线衍射散射实验站上开展高通量 X 射线衍射物相分析.利用该实验站专门配置的样品

图 24 两个不同角度采集的衍射/荧光信号比较^[41]Fig.24 Comparison of diffraction/fluorescence signals obtained from two angles^[41]图 25 Tb 厚度梯度膜荧光信号随膜厚的变化^[41]Fig.25 Fluorescence intensity of a Tb thickness gradient film as a function of the film thickness^[41]

(a) photograph under sunlight, (b) X-ray fluorescence intensity, (c) the measured film thickness (blue rectangle), measured (red circle) and thickness-calibrated (black line) fluorescence intensity along the dashed line marked in (a)

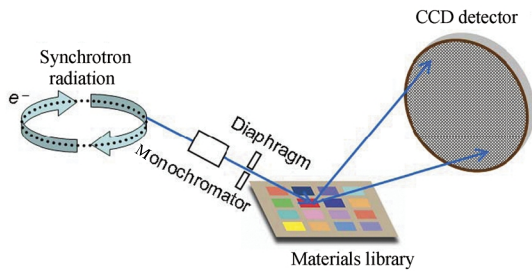


图 26 基于同步辐射的高通量 X 射线衍射系统示意图^[42]
Fig.26 Schematic diagram of high-throughput X-ray diffraction system based on synchrotron radiation^[42]

扫描台和 X 射线 CCD, 用图 26 所示的方法, 以上述 Ag 膜小样品为例, 采集了衍射图(图 27). 该系统的速度极快, 可达 6 样品/分钟, 甚至更快, 非常适合组合材料学研究^[42].

4 应用举例

4.1 发光材料的组合筛选

高效真空紫外荧光材料在新型环保荧光灯和等离子体平面显示器中具有广泛的应用前景. 利用自行研制的组合液滴喷射合成仪和 VUV 荧光材料表征系统, 我们以硝酸盐水溶液为前驱体, 在预打孔的 50 mm×50 mm 陶瓷基片上合成了含 121 个样品的硼磷酸盐材料库, 并从中筛选出一组“线索”材料: $\text{GdSr}(\text{B}_x\text{P}_{2-x})\text{O}_{5.5-7.5} \cdot \text{Eu}_{0.1}$, 其发射峰为 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 跃迁^[43]. 图 28 为该材料库在真空紫外激发下的发光照片. 采用常规方法合成的粉体材料测试结果表明,

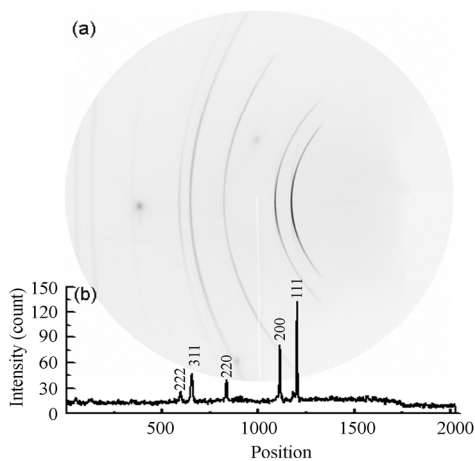


图 27 Ag 膜的衍射图^[42]
Fig.27 X-ray diffraction pattern of Ag film^[42]
 The abscissa is the pixel position in the CCD camera.
 (a) the X-ray diffraction pattern taken with the CCD,
 (b) the converted diffraction curve from (a)

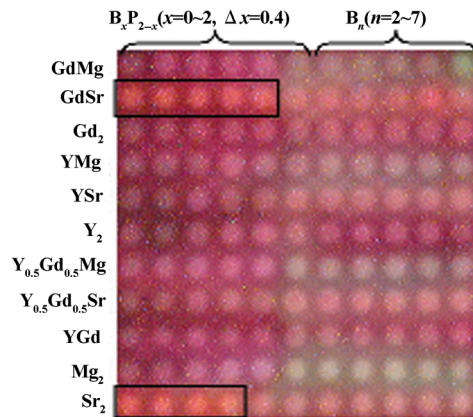


图 28 材料库在真空紫外激发下的发光照片^[43]
Fig.28 Luminescent photograph under VUV excitation^[43]

在同样的激发条件下, 其发光强度要高于著名的商用红粉 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}$. 进一步的优化和发光机理研究正在同步辐射上展开.

长余辉发光材料在显示、存储、通讯、安全等领域有很大的应用前景. 目前, 绿色长余辉发光材料已经商品化, 但红色长余辉发光材料尚不成熟. 长余辉发光材料的成分一般都较复杂, 尤其是余辉时间往往以小时来计量, 特别适合发挥并行表征的优势. 图 29 是一张用组合液滴喷射技术合成的长余辉发光材料库的发光照片, 从中发现了一个红光长余辉材料, 但目前的余辉时间很短, 进一步的研究正在进行之中.

单一稀土离子掺杂的聚合物材料, 其光致发光虽然较稳定, 但由于其发光是由 4f 能级间的跃迁造成的, 吸收截面和发射几率都较小, 因而影响到材料的发光效率. 解决方法之一是采用包含有机配体

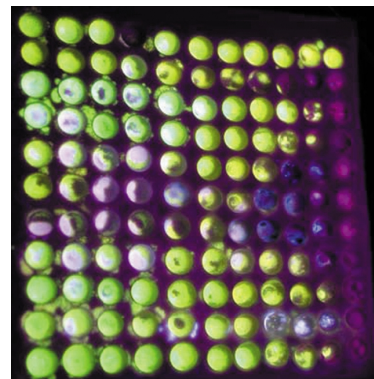


图 29 长余辉发光材料库的发光照片
Fig.29 Luminescent photograph of a long persistence phosphors library

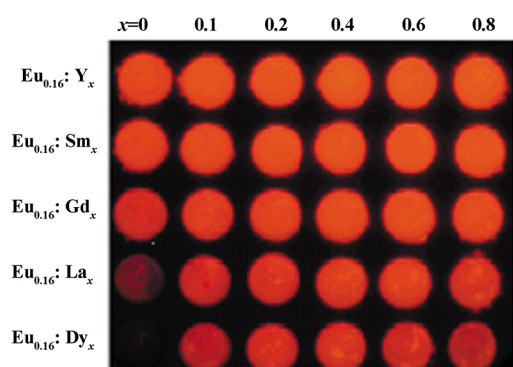


图 30 PMMA 基质中不同种类、不同含量稀土配合物对 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的敏化发光照片^[44]

Fig.30 Luminescent photograph of the library of various rare earth complexes sensitized $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ in the PMMA matrix^[44]

的稀土离子配合物, 由于配体能较好地吸收并传递激发态的能量, 故而可使材料的发光效率得到提高; 进一步的优化是掺入敏化离子的配合物, 通过分子间的敏化作用来增强发光. 由于稀土配合物掺杂聚合物的光致发光性能受到稀土离子种类, 稀土掺杂浓度, 敏化离子种类及浓度, 激发光源的波长, 聚合物的凝聚态结构等诸多因素的影响, 样品数目与稀土种类数目、稀土离子浓度等均是乘积关系, 如果采用常规的方法进行筛选, 将导致巨大的工作量.

我们采用组合方法系统研究了在 PMMA 基质中掺杂不同稀土配合物 $\text{RE}(\text{DBM})_3\text{phen}$ ($\text{RE}=\text{La}^{3+}$ 、 Dy^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Y^{3+}) 对 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的敏化发光情况^[44]. 图 30 是 PMMA- $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 体系中掺杂不同种类、不同含量稀土配合物的材料库在紫外激发下的发光照片. 可以看出, 在 PMMA 中 La^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Y^{3+} 的配合物对 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的发光都有敏化作用, 发光强度随敏化离子浓度的提高而增强, 当达到一个临界浓度之后, 发光强度逐渐降低. 在上述五种敏化离子配合物中, $\text{La}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 对 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 发光的敏化效率最高. 图 31 显示的是在 PMMA 中, 掺杂不同含量的 $\text{La}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的材料库发光照片. 由图 31 可见, 对于 PMMA- $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ - $\text{La}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 体系, 当 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的含量降低时, 其发光强度也降低, 但 $\text{La}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 对 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的敏化效率却增强, 在 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 与 PMMA 质量比为 0.05 时, $\text{La}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 对 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 发光的最大敏化效率约为 20 倍. 针对组合法筛选出的样品, 采用

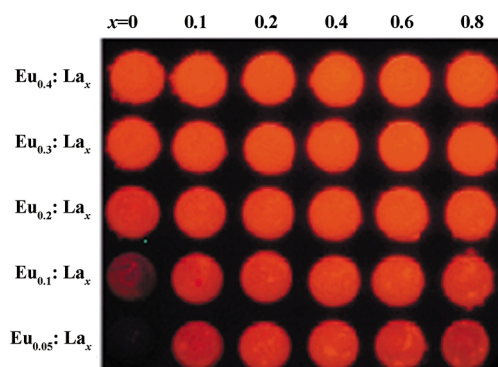


图 31 PMMA 基质中不同含量的 $\text{La}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 对不同含量 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的敏化发光照片^[44]

Fig.31 Luminescence photograph of the library with different contents of $\text{La}(\text{DBM})_3\text{phen}$ and $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ in the PMMA matrix^[44]

传统方法制备了相应的体材料, 其测试结果与组合法基本相符. 我们还采用组合法研究了不同分子量的 PMMA 对体系敏化发光效率的影响, 并初步探讨了敏化机理.

4.2 磁电材料的组合筛选

与马里兰大学 Takeuchi 小组合作, 我们开展了磁电材料的组合筛选. 用激光溅射在 MgO 基片上沉积了外延的 $(\text{PbTiO}_3)_{100-x}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x$ 多层膜成分梯度材料库. 高通量 X 射线衍射分析表明: 随着 CoFe_2O_4 含量的增加, 材料从 PbTiO_3 的四方结构逐步转变为 CoFe_2O_4 的立方结构(图 32), 转变点在 $(\text{PbTiO}_3)_{80}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{20}$. 与准同形相界类似, 在这一成分点上, 材料的结构易在外场的作用下发生改变, 进而表现出奇异的电磁性质. 用扫描近场微波显微镜对介电常数和非线性介电常数的测量结果证实了这一点

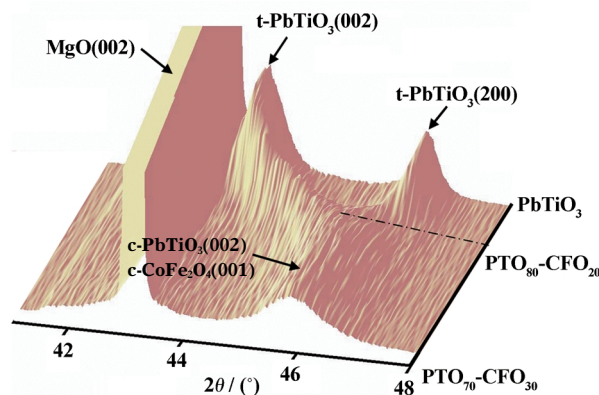


图 32 $(\text{PbTiO}_3)_{100-x}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x$ 的 X 射线衍射图^[45]

Fig.32 X-ray diffraction of $(\text{PbTiO}_3)_{100-x}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x$ multiplayer composition spread^[45]

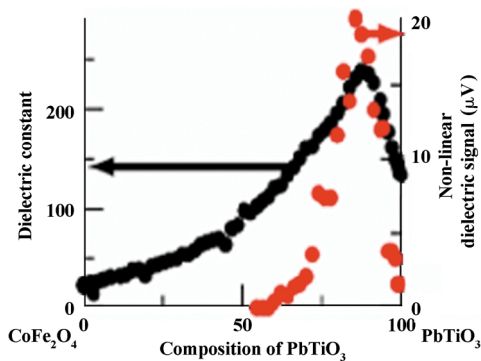


图 33 $(\text{PbTiO}_3)_{100-x}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x$ 介电常数和非线性介电信号^[45]

Fig.33 Dielectric constant and nonlinear dielectric signal of $(\text{PbTiO}_3)_{100-x}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x$ ^[45]

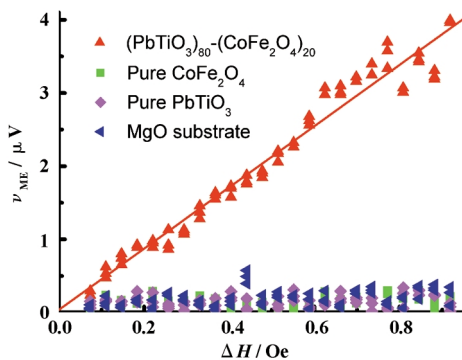


图 34 $(\text{PbTiO}_3)_{80}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{20}$ 的磁电信号及其拟合结果^[36]

Fig.34 Magnetolectric signals and the fitting result of the $(\text{PbTiO}_3)_{80}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{20}$ film^[36]

(图 33), 接下来的高通量磁电表征(图 34)也表明这一成分点的磁电耦合系数达到了极大值: $500 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$ ^[36, 45].

4.3 甲醇燃料电池阳极催化剂的组合筛选

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之一. Mallouk 等^[11]用改装的喷墨打印机在碳纸上喷射不同比例的贵金属氯化物水溶液, 并以硼氢化物还原析出贵金属颗粒, 合成了 Pt-Ru-Os-Ir-Rh 五元贵金属材料库. 他们按“五取四”的方案将体系的相图展开在平面上, 如图 35 所示. 接着, 他们用上一节中介绍的指示剂荧光照相的方法, 系统研究了这一复杂材料体系的电催化性能. 发现 $\text{Pt}_{0.44}\text{Ru}_{0.41}\text{Os}_{0.10}\text{Ir}_{0.05}$ 在比表面比 $\text{Pt}_{0.50}\text{Ru}_{0.50}$ (目前最好的商用甲醇燃料电池电催化剂) 小一半的情况下, 在 60°C 、 400 mV 工作时, 能多给出 40% 的电流; 短路时更能多给出一倍的电流.

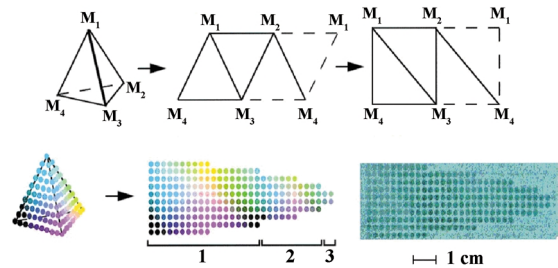


图 35 Pt-Ru-Os-Ir-Rh 五元贵金属材料库^[11]

Fig.35 Pt-Ru-Os-Ir-Rh five-element noble metal electrocatalyst materials library^[11]

5 结语

综上所述, 在过去的十年中, 组合材料学取得了长足的发展. 作为这一方法学的核心技术, 并行合成方法已逐渐丰富, 高通量表征手段也日趋完善. 但受材料科学自身复杂性的限制, 特别是材料种类和性质多样性的制约, 离建立完整的学科体系仍有很长的一段路要走.

另一方面, 这一先进方法学的发展与应用正潜移默化地改变着人们的观念. 根据我们的实际工作经验, 我们感到, 要开展组合材料研究, 首先必须投入大量的资金研发和建立一套工作平台, 而这些资源形成后却是一个课题组的力量难以充分利用的, 往往是一天的实验数据需要一周的时间去分析挖掘, 更何况筛选出“线索”材料后的研究? 重复建设显然不是解决问题的办法. 因此需要从全局的高度以一种开放的形式来布局这些平台, 通过合作的方式充分发挥这些平台的潜力. 国际上成立联合组织/实验室, 如日本的 COMET 计划, 欧洲的 CombiCat 计划, 美国国家标准局的 NCMC 中心以及最近成立的组合科学与材料信息国际联合实验室 (CoSMIC), 正是这一趋势的体现. 甚至有学者提出了建立广泛的、成果共享的国际合作机制. 希望国内有志从事组合材料研究的同行能抓住机遇, 在国际组合材料学领域争取到一个大国应有的地位.

References

- Kennedy, K.; Stefanskey, T.; Davy, G.; Zackay, V. F.; Parker, E. R. *J. Appl. Phys.*, **1965**, *36*: 3808
- Hanak, J. J. *J. Mater. Sci.*, **1970**, *5*: 964
- Xiang, X. D.; Sun, X. D.; Briceno, G.; Lou, Y. L.; Wang, K. A.; Chang, H.; Wallace-Freedman, W. G.; Chen, S. W.; Schultz, P. G. *Science*, **1995**, *268*: 1738
- Briceno, G.; Chang, H.; Sun, X. D.; Schultz, P. G.; Xiang, X. D. *Science*, **1995**, *270*: 273

- 5 Sun, X. D.; Gao, C.; Wang, J.; Xiang, X. D. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **70**: 3353
- 6 Danielson, E.; Golden, J. H.; McFarland, E. W.; Reaves, C. M.; Weinberg, W. H.; Wu, X. D. *Nature*, **1997**, **389**:944
- 7 Danielson, E.; Devenney, M.; Giaquinta, D. M.; Golden, J. H.; Haushalter, R. C.; McFarland, E. W.; Poojary, D. M.; Reaves, C. M.; Weinberg, W. H.; Wu, X. D. *Science*, **1998**, **279**: 837
- 8 Wang, J.; Yoo, Y. K.; Gao, C.; Takeuchi, I.; Sun, X. D.; Chang, H.; Xiang, X. D.; Schultz, P. G. *Science*, **1998**, **279**: 1712
- 9 Senkan, S. M. *Nature*, **1998**, **394**: 350
- 10 Taylor, S. J.; Morken, J. P. *Science*, **1998**, **280**: 267
- 11 Reddington, E.; Sapienza, A.; Gurau, B.; Viswanathan, R.; Sarangapani, S.; Smotkin, E. S.; Mallouk, T. E. *Science*, **1998**, **280**: 1735
- 12 Holzwarth, A.; Schmidt, H. W.; Maier, W. F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**: 2644
- 13 Cong, P. J.; Doolen, R. D.; Fan, Q.; Giaquinta, D. M.; Guan, S. H.; McFarland, E. W.; Poojary, D. M.; Self, K.; Turner, H. W.; Weinberg, W. H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**: 484
- 14 Chang, H.; Gao, C.; Takeuchi, I.; Yoo, Y. K.; Wang, J.; Schultz, P. G.; Xiang, X. D.; Sharma, R. P.; Downes, M.; Venkatesan, T. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **72**: 2185
- 15 Takeuchi, I.; Chang, H.; Gao, C.; Schultz, P. G.; Xiang, X. D.; Sharma, R. P.; Downes, M. J.; Venkatesan, T. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **73**: 894
- 16 Chang, H.; Takeuchi, I.; Xiang, X. D. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **74**: 1165
- 17 van Dover, R. B.; Schneemeyer, L. F.; Fleming, R. M. *Nature*, **1998**, **392**: 162
- 18 Akporiaye, D. E.; Dahl, I. M.; Karlsson, A.; Wendelbo, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**: 609
- 19 Klein, J.; Lehmann, C. W.; Schmidt, H. W.; Maier, W. F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**: 3369
- 20 Yoo, Y. K.; Duewer, F.; Yang, H.; Yi, D.; Li, J. W.; Xiang, X. D. *Nature*, **2000**, **406**: 704
- 21 Jandeleit, B.; Schaefer, D. J.; Powers, T. S.; Turner, H. W.; Weinberg, W. H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**: 2494
- 22 Sun, X. D.; Wang, K. A.; Yoo, Y.; Wallace-Freedman, W. G.; Gao, C.; Xiang, X. D.; Schultz, P. G. *Adv. Mater.*, **1997**, **9**: 1046
- 23 Chen, L.; Bao, J.; Gao, C.; Huang, S. X.; Liu, C. H.; Liu, W. H. *J. Comb. Chem.*, **2004**, **5**: 699
- 24 Chen, L.; Liu, Z. H.; Shen, L.; Bao, J.; Liu, W. H.; Gao, C. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(7): 722 [陈雷, 刘忠海, 沈磊, 鲍骏, 刘文汉, 高琛. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), **2004**, **20**(7): 722]
- 25 Luo, Z. L.; Geng, B.; Bao, J.; Gao, C. *J. Comb. Chem.*, **2005**, **7**: 942
- 26 Chang, K. S.; Aronova, M.; Famodu, O.; Takeuchi, I.; Lofland, S. E.; Hatrick-Simpers, J.; Chang, H. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **79**: 4411
- 27 Dahn, J. R.; Trussler, S.; Hatchard, T. D.; Bonakdarpour, A.; Mueller-Neuhaus, J. R.; Hewitt, K. C.; Fleischauer, M. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**(8): 3519
- 28 Koida, T.; Komiyama, D.; Koinuma, H.; Ohtani, M.; Lippmaa, M.; Kawasaki, M. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **80**: 565
- 29 Asaro, M. F.; Wilson, R. B. *Chemistry & Industry*, **1998**, **19**: 777
- 30 Tsui, F.; Ryan, P. A. *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, **189**: 333
- 31 Wei, T.; Xiang, X. D.; Wallace-Freedman, W. G.; Schultz, P. G. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, **68**: 3506
- 32 Gao, C.; Wei, T.; Duewer, F.; Lu, Y. L.; Xiang, X. D. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **71**: 1872
- 33 Gao, C.; Xiang, X. D. *Rev. Sci. Instrum.*, **1998**, **69**: 3846
- 34 Gao, C.; Duewer, F.; Xiang, X. D. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **75**: 3005
- 35 Gao, C.; Hu, B.; Takeuchi, I.; Chang, K. S.; Xiang, X. D.; Wang, G. *Meas. Sci. Technol.*, **2005**, **16**: 248
- 36 Gao, C.; Hu, B.; Li, X. F.; Liu, C. H.; Murakami, M.; Chang, K. S.; Long, C. J.; Wutting, M.; Takeuchi, I. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **87**: No.153505
- 37 Isaacs, E. D.; Marcus, M.; Aeppli, G.; Xiang, X. D.; Sun, X. D.; Schultz, P. G.; Kao, H. K.; Cargill, G. S.; Haushalter, R. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **73**(13): 1820
- 38 He, B. B.; Anzelmo, J.; LaPuma, P.; Preckwinkel, U.; Smith, K. XRD rapid screening system for combinatorial chemistry. 49th Annual Denver X-ray Conference, Denver, Colorado, USA, 2000
- 39 Ohtani, M.; Fukumura, T.; Kawasaki, M.; Omote, K.; Kikuchi, T.; Harada, J.; Ohtomo, A.; Lippmaa, M.; Ohnishi, T.; Komiyama, D.; Takahashi, R.; Matsumoto, Y.; Koinuma, H. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **79**(22): 3594
- 40 Luo, Z. L.; Fu, Y.; Geng, B.; Liu, W. H.; Gao, C.; Liu, Z. G.; Li, Y. D. *Nuclear Techniques*, **2003**, **26**(10): 748 [罗震林, 付洋, 耿斌, 刘文汉, 高琛, 刘志国, 李玉德. 核技术(He Jishu), **2003**, **26**(10): 748]
- 41 Luo, Z. L.; Geng, B.; Bao, J.; Liu, C. H.; Liu, W. H.; Gao, C.; Liu, Z. G.; Ding, X. L. *Rev. Sci. Instrum.*, **2005**, **76**: No.095105
- 42 Luo, Z. L.; Ph. D. Dissertation. Hefei: University of Science and Technology of China, 2005 [罗震林. 博士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2005]
- 43 Liu, X. N.; Cui, H. B.; Tang, Y.; Huang, S. X.; Liu, W. H.; Gao, C. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, **223**: 144
- 44 Ding, J. J.; Jiu, H. F.; Bao, J.; Lu, J. C.; Gui, W. R.; Zhang, Q. J.; Gao, C. *J. Comb. Chem.*, **2005**, **7**: 69
- 45 Murakami, M.; Chang, K. S.; Aronova, M. A.; Lin, C. L.; Yu, M. H.; Hatrick-Simpers, J.; Wutting, M.; Takeuchi, I.; Gao, C.; Hu, B.; Lofland, S. E.; Knauss, L. A.; Bendersky, L. A. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **87**: No.112901