

北京科技大学研究生课程
材料高通量制备与表征

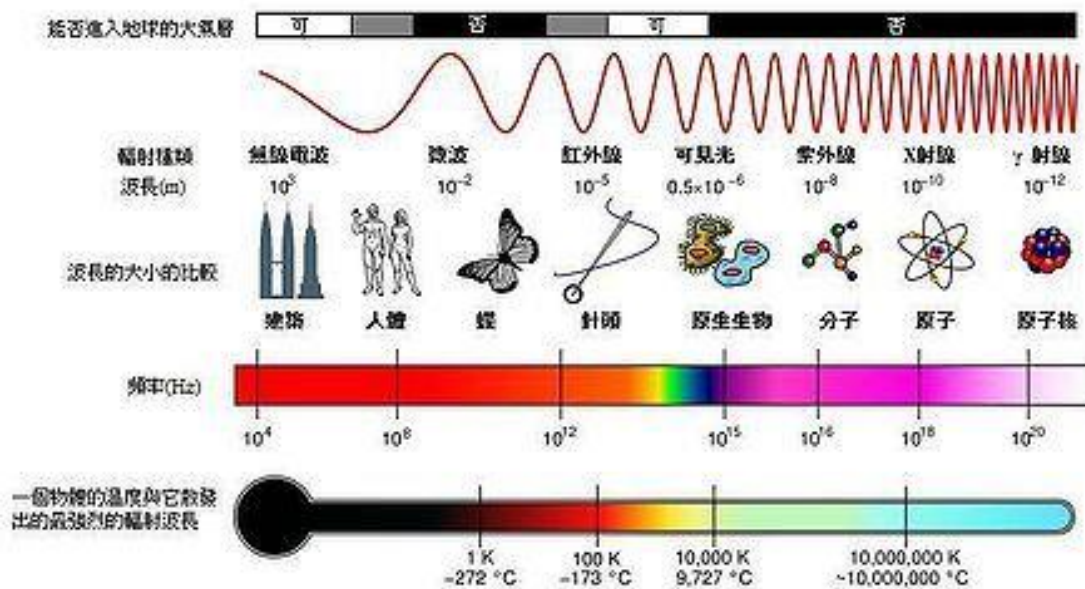
第四章 材料高通量表征技术

黄海友

新材料技术研究院

高通量微区成分、结构表征

传统表征方法：X射线、紫外、红外等各个波段的电磁波谱学方法来实现，其表征速率受到样品处光通量密度（单位时间通过样品的光子数）和光束聚焦的空间分辨率影响。

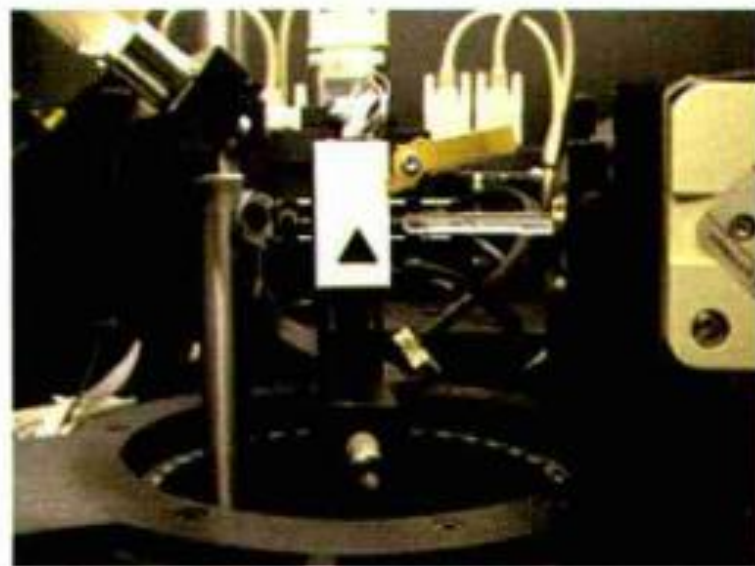


高通量微区成分、结构表征

- 同步辐射光源在从红外至硬X射线全光谱范围内均能实现高亮度微聚焦，同时还具有高准直性、全光谱、高偏振、高纯净等优秀特性，从而能够很好地满足高通量组合材料样品所需的亮度和空间分辨率要求，因此是理想的高通量组合材料表征测试手段。
- 特别需要指出的是，在通常进行的材料研究中，由于样品的数量一般较少，同步光源的高通量优势往往得不到充分发挥。从这个意义上说，高通量组合材料表征的需求也为同步辐射光源提供了极好的施展舞台。

高通量微区成分、结构表征

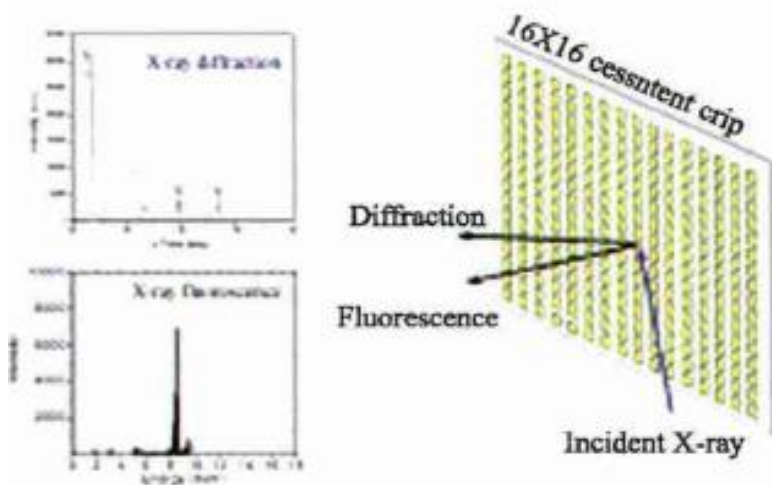
- 然而，同步辐射光源在各国都是国家级的大型科学装置，并非随时随地可以方便地利用。
- 美国劳伦斯伯克利国家实验室开发了全自动集成微区X射线荧光和衍射系统，微束聚焦X射线的亮度比普通X光源提高了20倍，空间分辨率达到10~100 μm 。



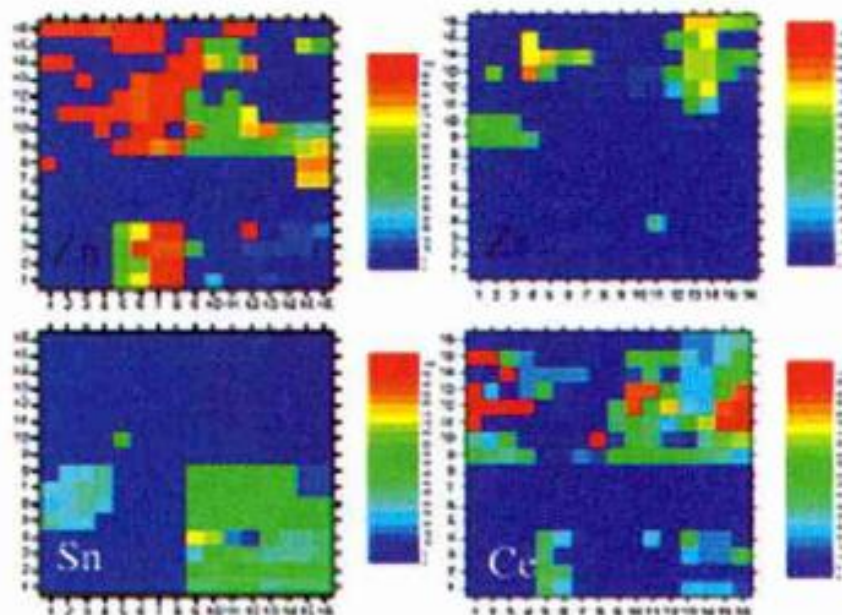
(a) 全自动集成微区X射线荧光和衍射系统

高通量微区成分、结构表征

- 可以同时快速检测、鉴别高通量实验样品的成分和结构。虽然其亮度和空间分辨率与同步辐射光源相比有所不足，但是推广普及更为方便，能够在一定程度上满足普通实验室的高通量表征需求。



(b) 测量原理示意

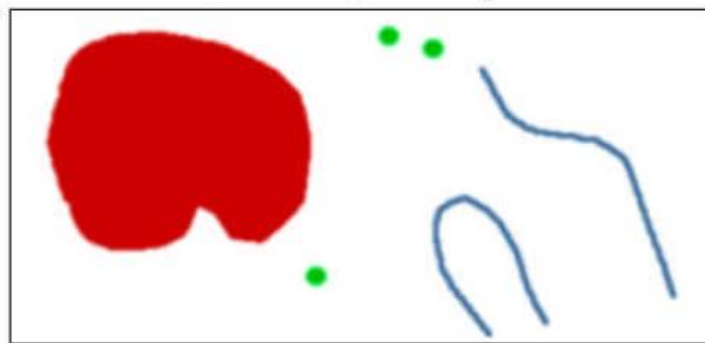
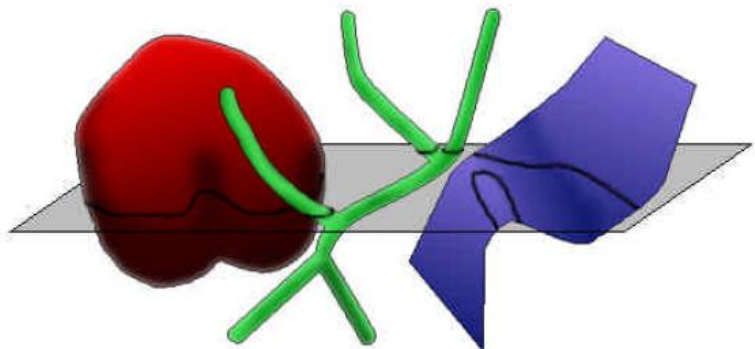


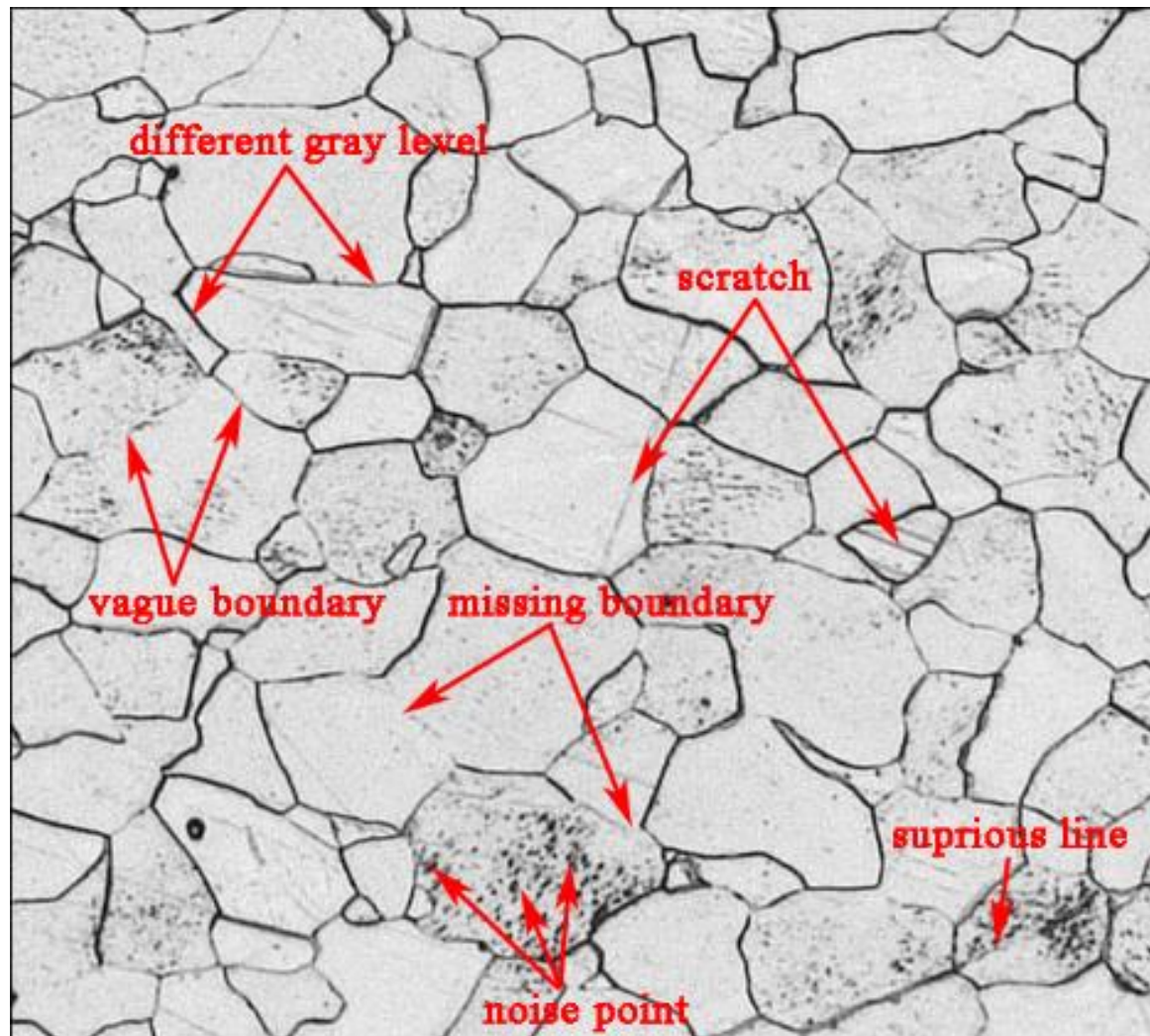
(c) 四元组合材料芯片组分分布彩图

显微组织3D表征

显微组织2D表征 \longrightarrow 3D重构和表征

传统的研究中，采用OM或SEM观测3D组织的一个2D截面，或用TEM观测从块状材料上截取的一个薄片。通过这样的2D平面观察可以得到显微组织的一些关键信息，但是，仍有大量的显著影响材料性能的关键显微组织信息无法得到。例如，3D晶粒、第二相、晶界的尺寸、形状、空间位向和取向分布等信息，以及这些信息之间的相互关系，都隐藏在材料的3D本质中。因此，显微组织的3D重构，以及在此基础上的高效、可靠的定量表征技术研究，具有重要意义。





2D 截面原始组织

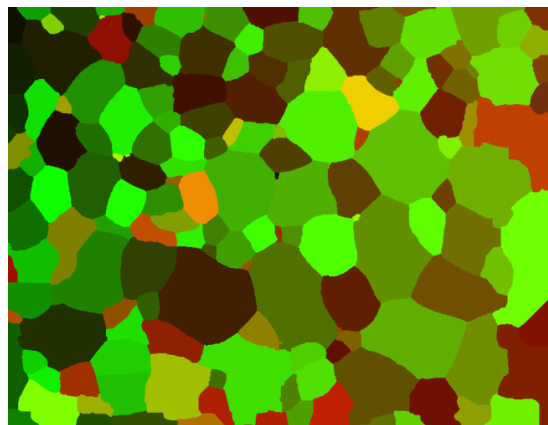
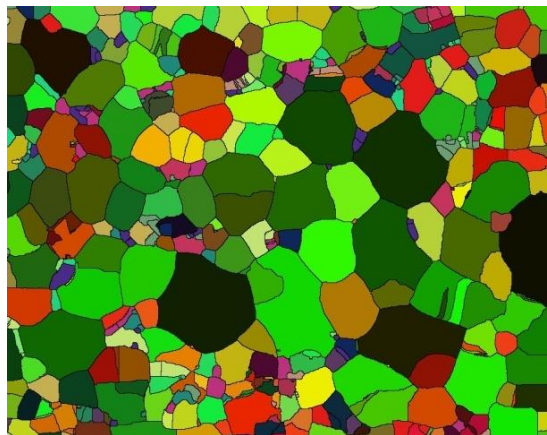
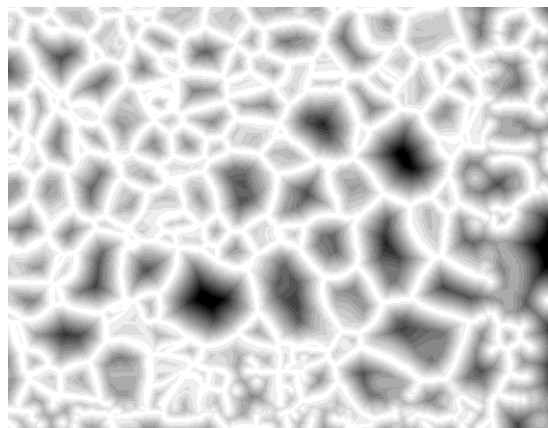
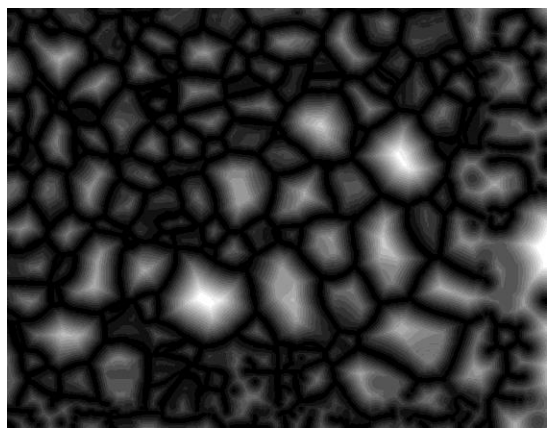
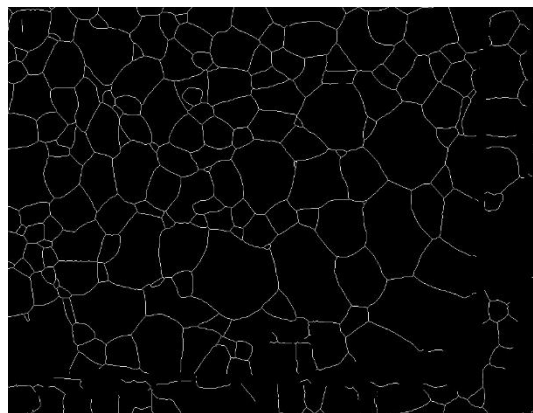
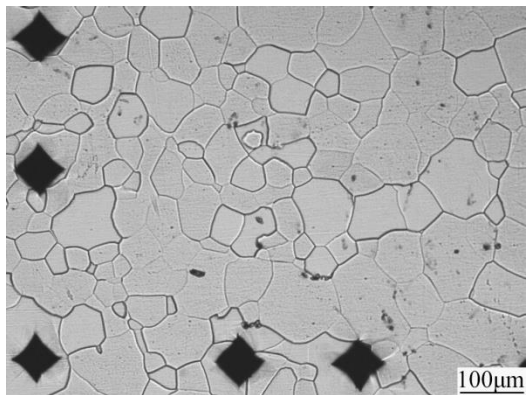
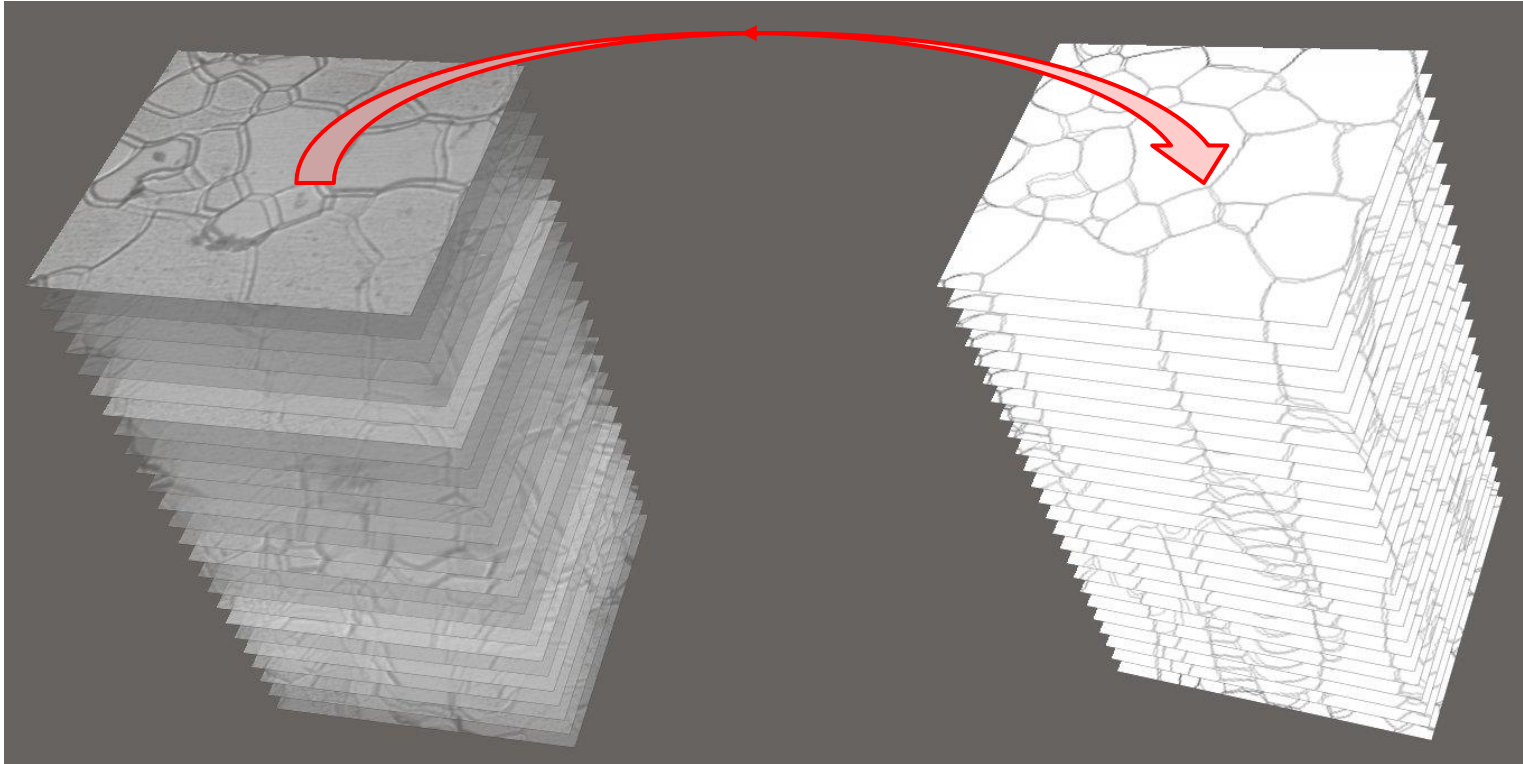
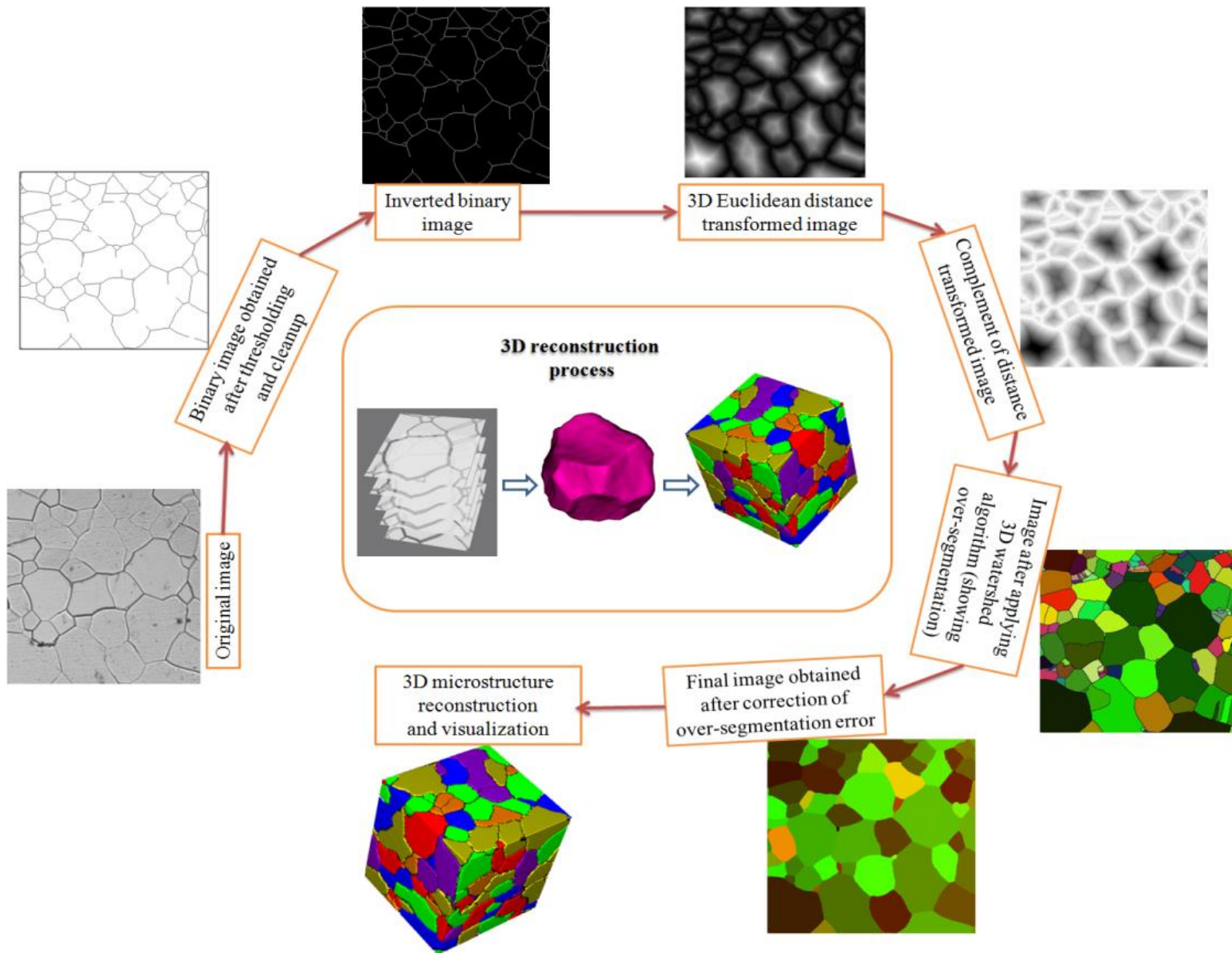
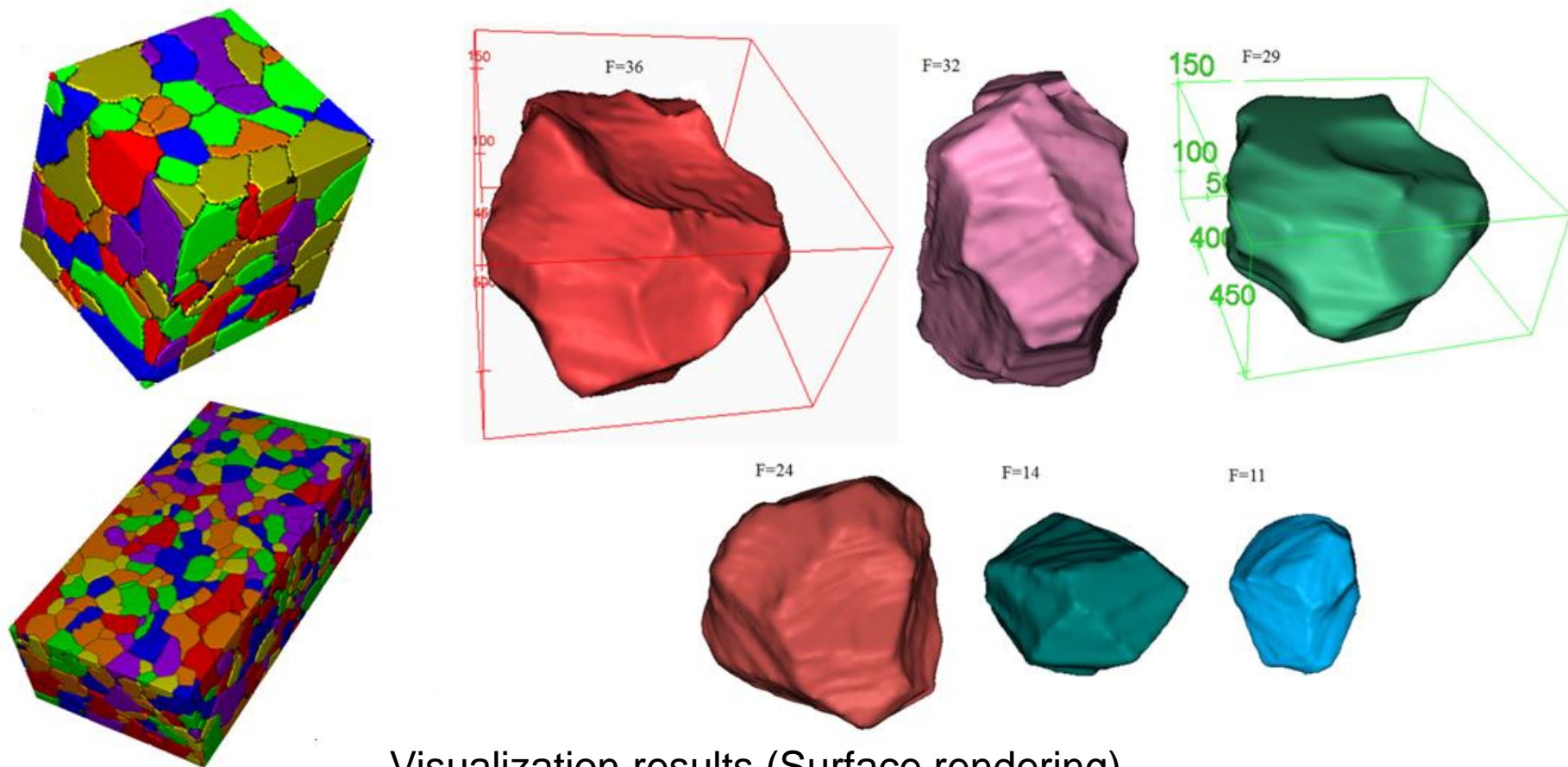


Image Segmentation





3D microstructure reconstruction and visualization hierarchy



Visualization results (Surface rendering)

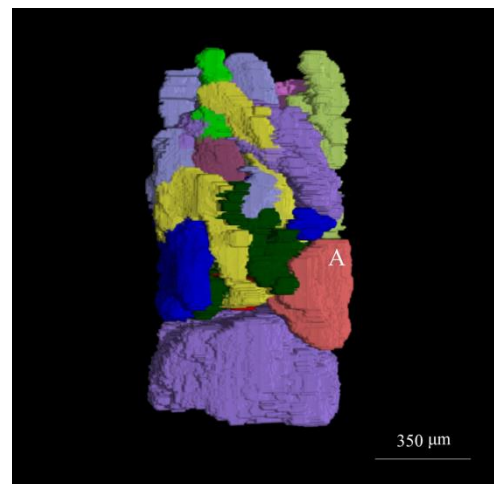
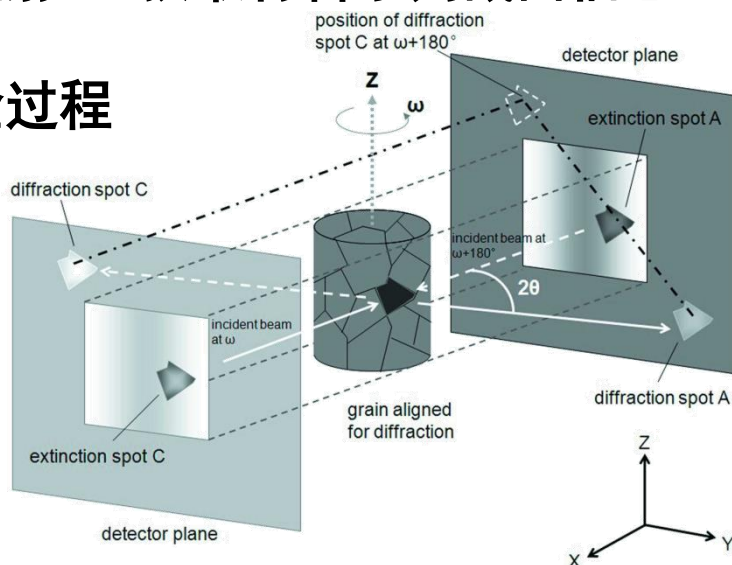
目的：3D微结构全信息定量表征

微结构的形貌、尺寸、拓扑、取向、空间位向、晶界和相界性质(曲率、三晶棱、四晶交点、自由度等)、邻接关系等。

显微组织3D表征

同步辐射DCT获取材料系列截面信息

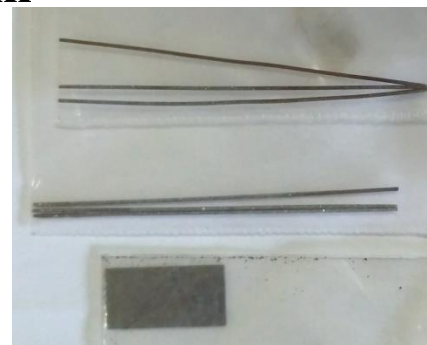
实验过程



实验材料：冷轧硅钢退火板材，平均晶粒尺寸 $100\mu\text{m}$

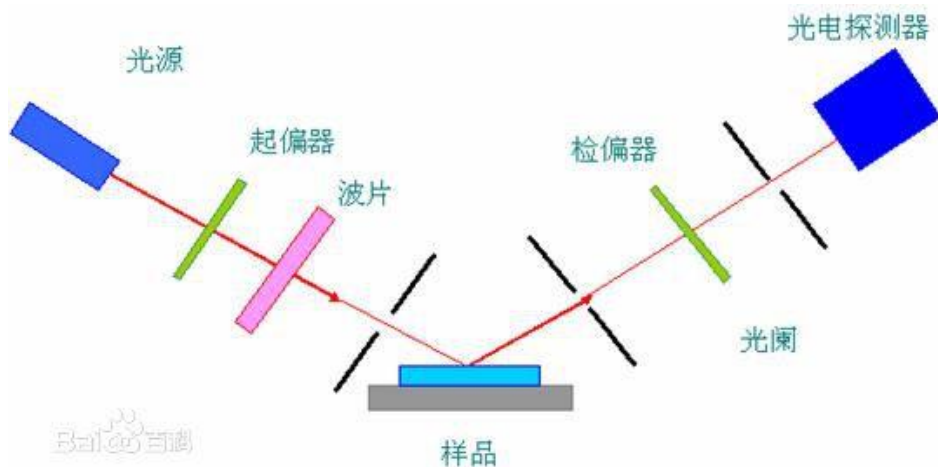
试样规格：针状试样， $\phi 0.7\text{mm} \times 50\text{mm}$

片状试样， $20\text{mm} \times 12\text{mm} \times 0.7\text{mm}$



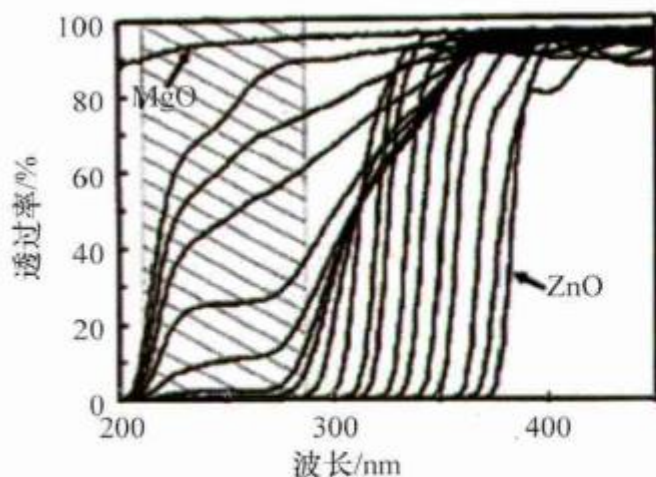
高通量微区光学性质表征

材料的光学性质表征可用于分析半导体材料的禁带宽度。此外，光学性质表征与其他表征手段相结合，还可用于研究复杂材料体系中涉及晶体结构、电子结构和磁畴结构演化的基础物理问题。

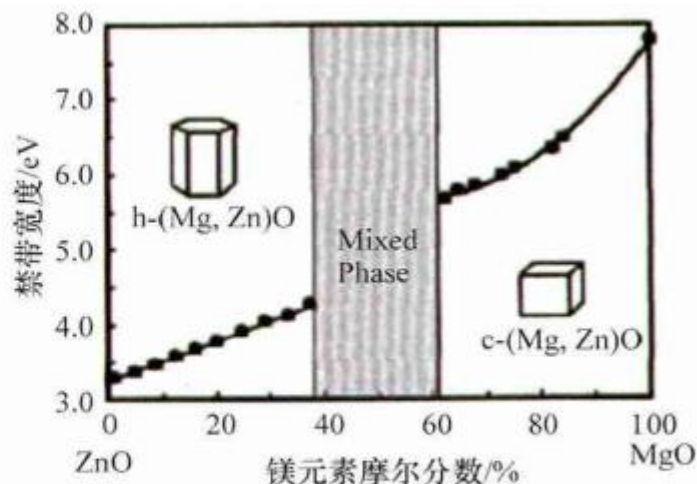


高通量微区光学性质表征

- 现有的连续光谱椭偏仪商业产品可提供10 μm 的空间分辨率和比较广的光谱范围，可用于高通量微区光学性质的表征。
- 除连续光谱椭偏仪外，激光椭偏仪、阴极荧光计、光致荧光测试仪均可实现高通量微区光学性质表征。



1) MgO-ZnO 复合材料样品的紫外-可见光谱透过率

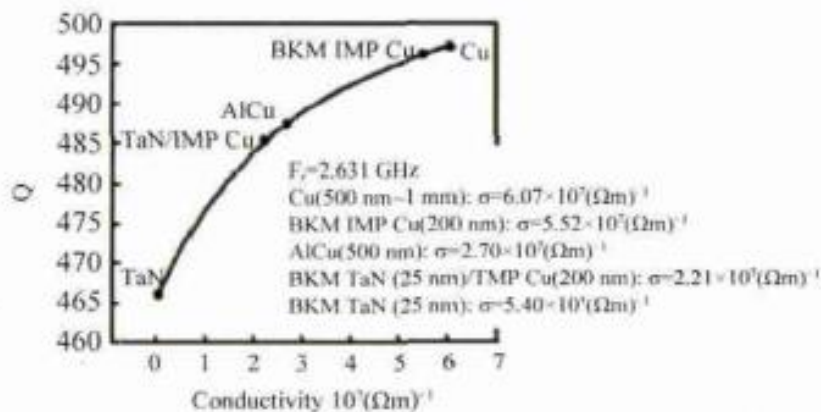
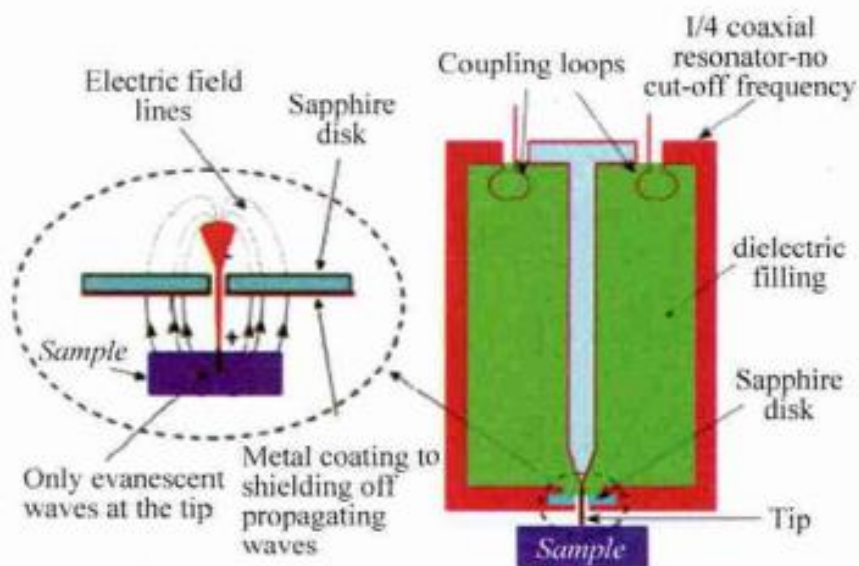


2) MgO-ZnO 复合材料样品禁带宽度及物相的对应数据

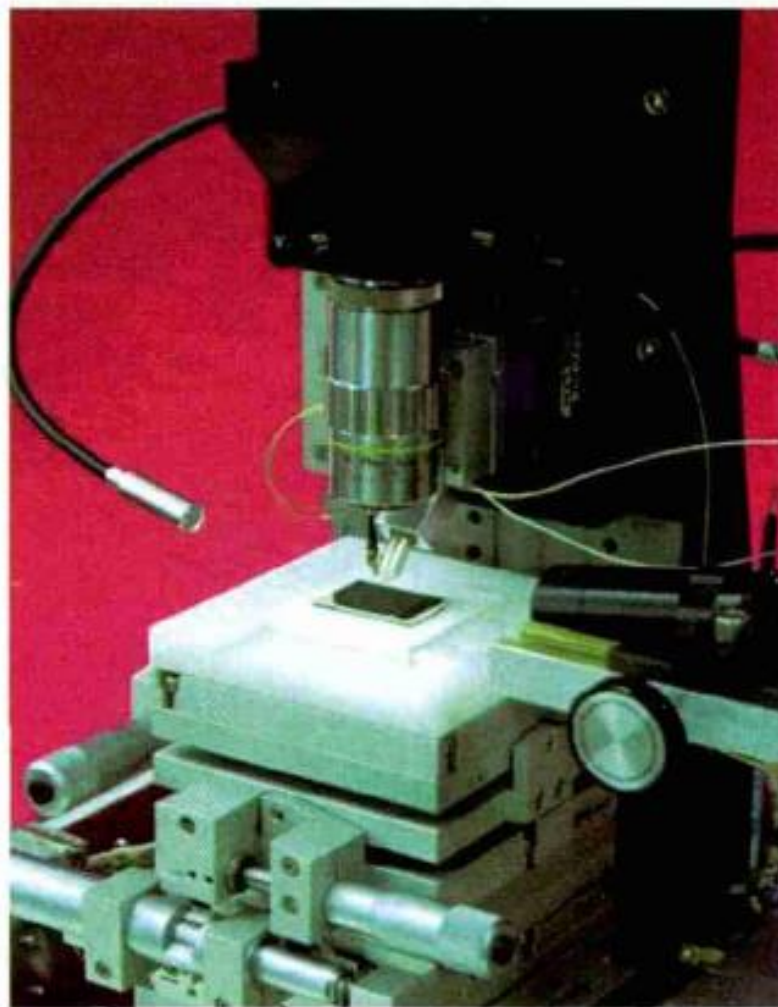
高通量微区电磁学性能表征

- 衰逝微波探针显微镜是扫描探针显微镜家族的一员，谐振腔内针尖上的微波限制在极小的微区，针尖与样品间的作用使谐振腔的频率和品质因子发生改变，由此获得材料的电磁学性质。
- 可以测量的电学特性包括：超导性质、导电系数、介电常数、铁电常数、磁阻效应、电子迁移率、扩散长度、腐蚀、接触电阻，界面参数、能级对准等，磁学特性包括磁化率、自旋共振等。
- 微区分辨率是普通的电磁仪表难以实现的，配以自动化的样品台控制和数据采集，可以实现组合材料芯片的高通量、全自动电磁学特性测量。

高通量微区电磁学性能表征



(a) 工作原理

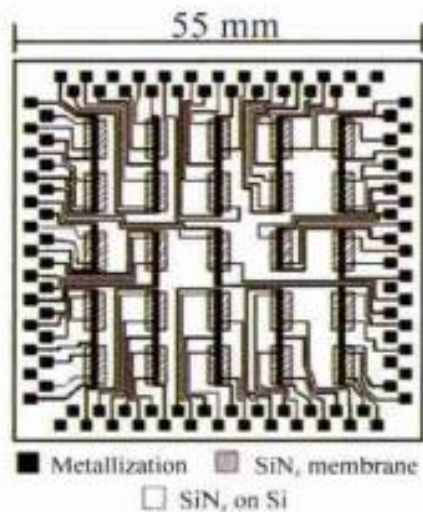


(b) 仪器照片

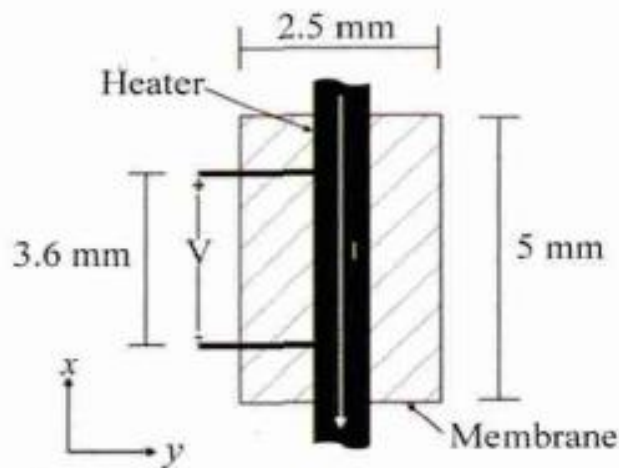
高通量微区热力学性能表征

并行纳米扫描量热系统 (PnSC)

- 利用微机电工艺在硅基底上制备出25个微型加热/量热单元，每个单元有独立的、集加热和测温功能于一体的薄膜器件；
- 量热单元除两端与衬底接触外，其余部分附着在一层80 nm 氮化硅薄膜上，大大降低了传导热损失带来的测试误差。
- 可以并行测量材料的焓变、热容、相变温度等热力学参数，温度范围从室温到900°C左右，升温速率可达 $10^4/\text{s}$ ，灵敏度可达10 nJ/K。



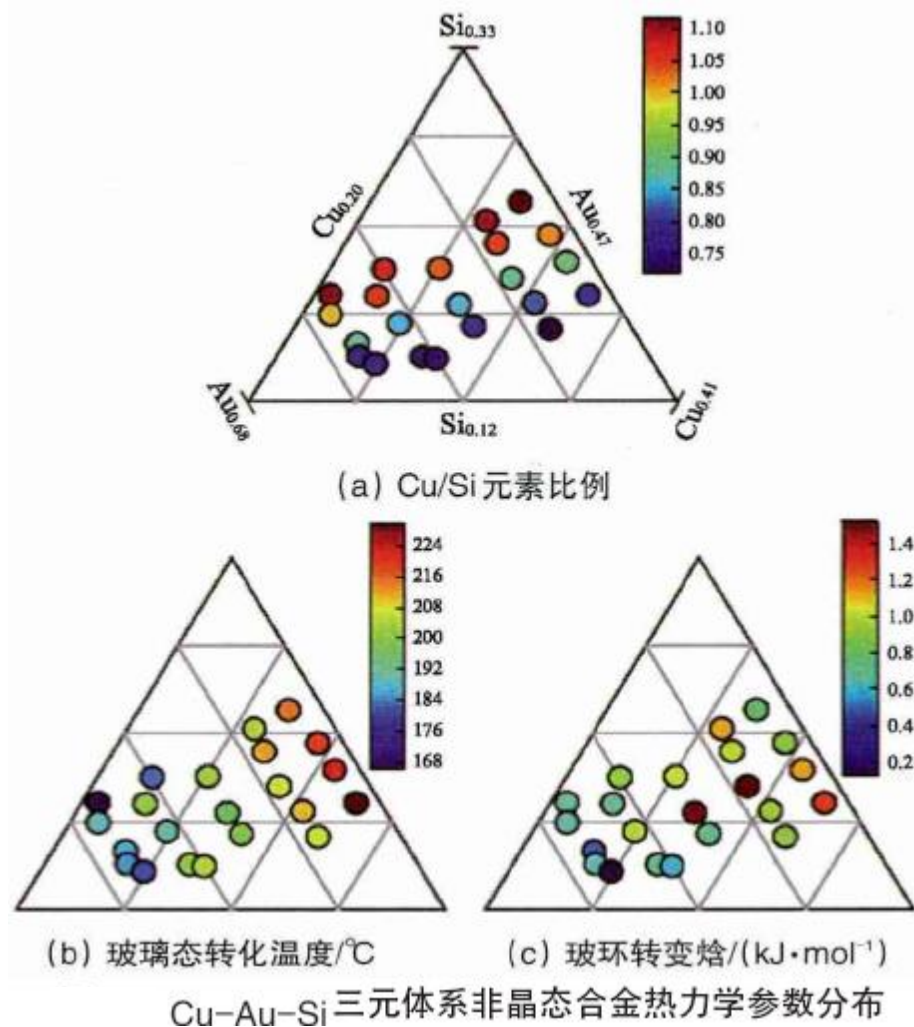
(a) 器件整体示意



(b) 单个量热单元示意

高通量微区热力学性能表征

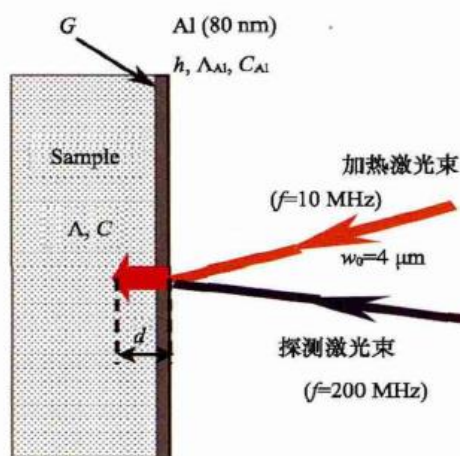
- 利用并行纳米扫描量热系统，Vlassak等采用三靶磁控共溅射结合物理掩模制备了不同成分的Cu-Au-Si非晶态合金材料样品库，并进行了高通量并行测试表征得到了不同组分对应的玻璃化温度和转变焓分布。
- 该技术不仅可以与磁控溅射结合获得材料样品库，同样也可以采用喷射打印、超声雾化喷涂等多种方法制备组合材料样品库，具有较好的普适性。



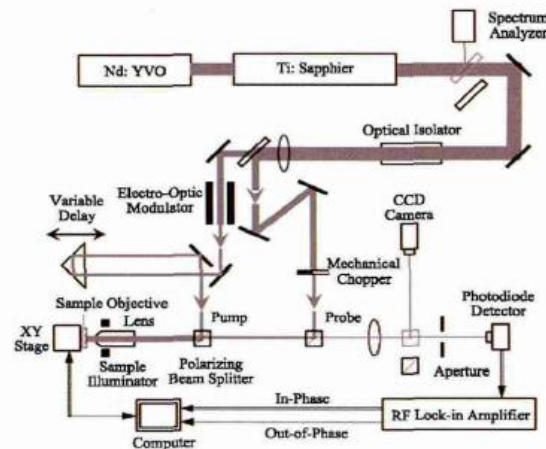
高通量微区热力学性能表征

飞秒脉冲激光技术

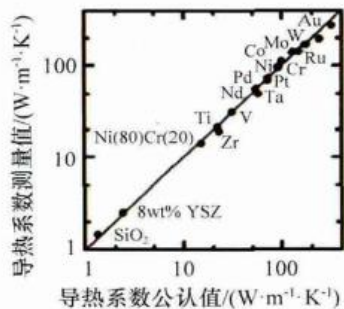
- 空间分辨率：1 μm ；
测试速率： 10^4 点/h
- 广泛适用于薄膜及
体材热力学参数的
微区表征，包括导
热系数、热膨胀系
数熔点、热力学参
数（ C_p 、 H 等）、
热电参数等。



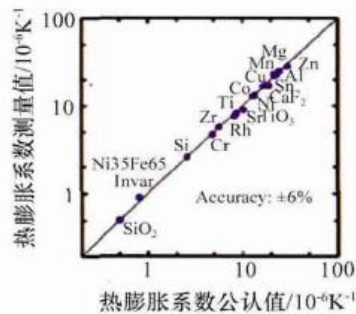
(a) 测试原理示意



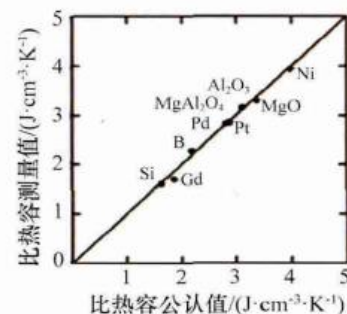
(b) 测试系统示意



(c) 导热系数测定



(d) 热膨胀系数测定



(e) 比热容测定

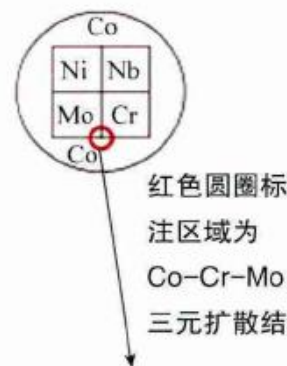
高通量微区电化学性能表征

微区电化学扫描系统

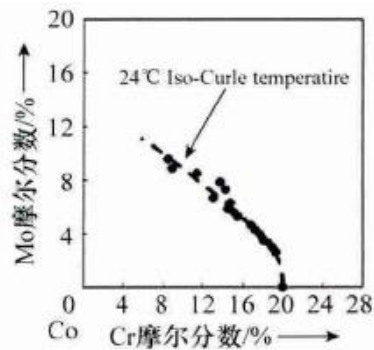
- 美国Princeton Applied Research, AMETEK, Inc. 开发
- 以电化学过程和材料电化学特性为基础的高通量微区电化学测试平台，可提供6种微区电化学测试技术，包括扫描电化学显微镜、扫描开尔文探针、扫描振动电极测试、微区电化学阻抗测试、扫描电解液微滴测试、非接触式微区形貌测试。
- 样品定位精度高，平台空间分辨率50 nm，样品测试区域100 mm，满足高密度组合材料样品的全自动编程测试。
- 可广泛用于锂电池正负极、薄膜电解质、半导体等重要材料的高通量组合电化学表征。

高通量微区磁学性能表征

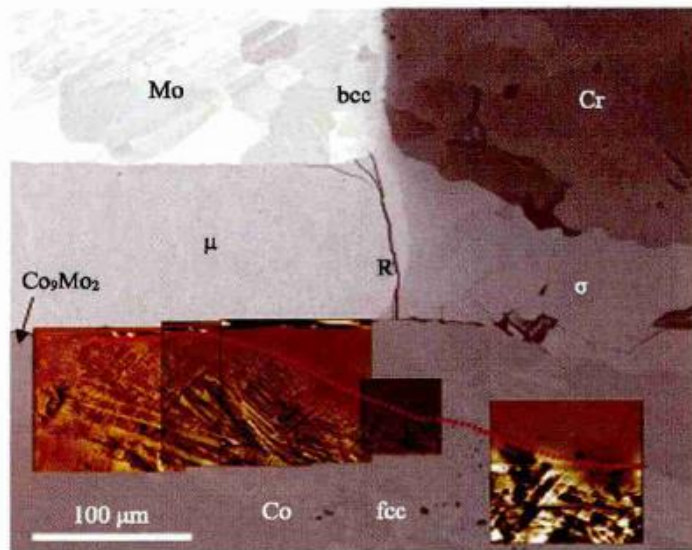
- 可用于高通量微区磁学性能表征的工具包括：磁力显微镜、扫描霍尔效应探针、扫描磁光克尔效应成像系统、超导量子干涉器件扫描显微镜等。
- 采用磁力显微镜（MFM）表征Co-Cr-Mn-Nb-Ni多元扩散节样品富Co区域的磁学特性的案例。



(a) Co-Cr-Mo-Nb-Ni多元扩散结示意



(c) 铁磁/顺磁边界处居里温度-样品组分关联性

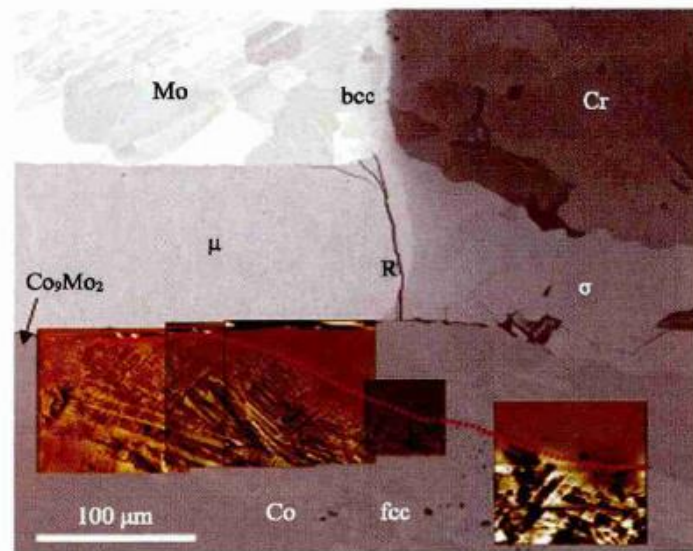
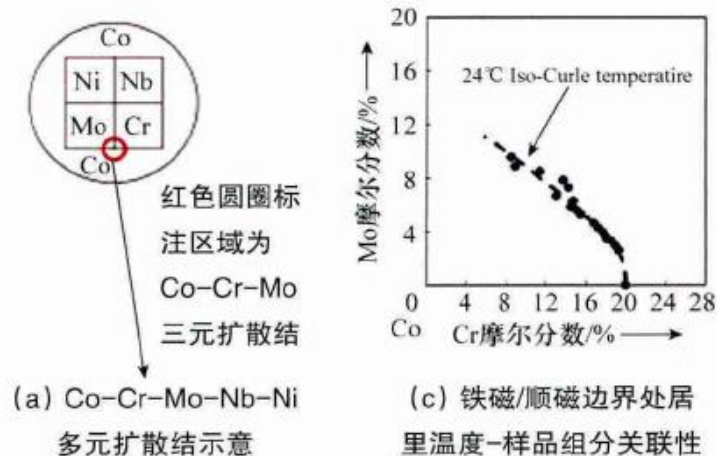


(b) Co-Cr-Mo三元扩散结磁力显微镜成像与其扫描电子显微镜背散射电子成像的叠加图像

应用磁力显微镜 (MFM) 研究 Co-Cr-Mo 三元体系居里温度和组分关系

高通量微区磁学性能表征

➤ 图（b）是Co-Cr-Mo三元结处富Co区域的扫描电子显微背电子散射图片，其中叠加的图片为24°C下的表征结果，铁磁区域和顺磁区域的边界清晰可见。利用衰减微波探针显微镜沿此边界测量其介电常数，可得该边界上居里温度为24°C的成分点分布情况，其中，Co-Cr二元体系中居里温度为24°C的样品成分为 $\text{Cr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}$ ，与该体系经典数据相符。



(b) Co-Cr-Mo三元扩散结磁力显微镜成像与其扫描电子显微镜背散射电子成像的叠加图像

高通量催化性能表征

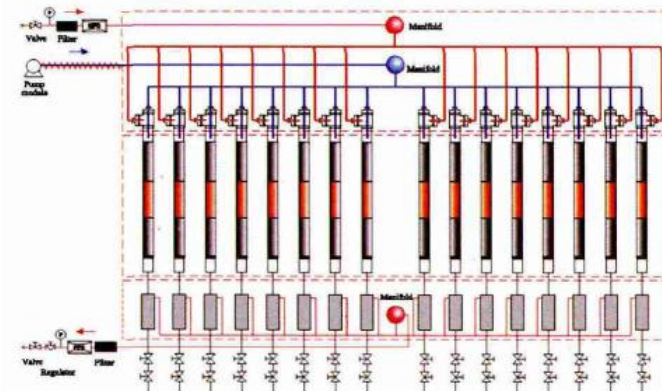
- 催化材料的催化性能评价与常见的物性表征不同。催化过程与化学反应过程联系紧密，催化性能受到反应条件如温度、压力的影响较大。要实现高通量的催化特性表征，必须模拟催化反应过程的相应条件。通过微流体结构可以整合反应过程和催化材料，实现部分催化特性的表征研究；
- 对于工业应用的催化材料的研究与开发，还需要更为精密和更加符合实际应用条件的过程模拟，因此需要更为复杂的专用高通量测试平台。

高通量催化性能表征

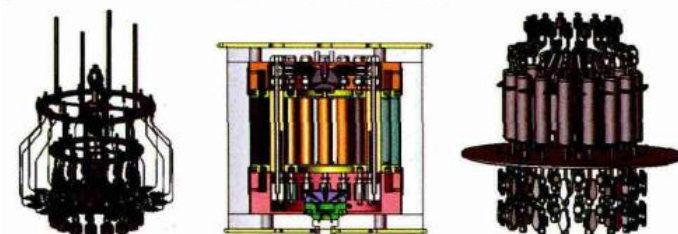
亚申科技公司开发的一种高通量催化研发系统，集成整合了并行实验、自动控制、信息处理等技术，创建了材料研发的“生产流水线”，加速研发进程，提高研发效率，提升研发质量，可以大大缩短催化材料实验室研发到工业应用的研发进程。



(a) 系统框图



(b) 反应器模块示意



(c) 流体分配器(左)、反应器内腔(中)和反应器外观(右)



(d) PRS-16 多通道高通量反应器系统外观

图22 亚申科技 PRS-16 多通道高通量反应器系统

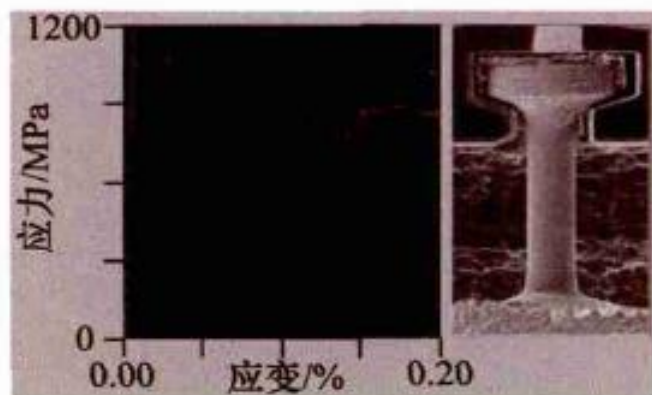
Fig. 22 PRS-16 multi-channel high throughput reactor for catalysis by Yashentech Corporation

高通量微区力学性能表征

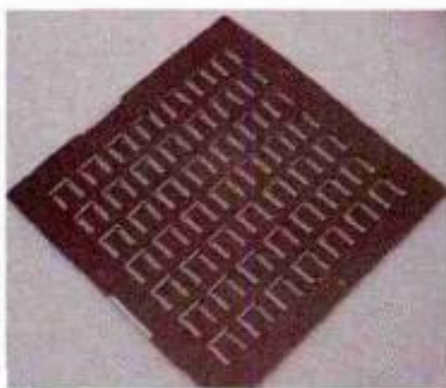
微观的力学性能测试本身就比较困难，同时因为尺度效应，微观力学量和宏观体材的力学性能需要进行具体分析才能对应。

- 利用微机电系统技术(MEMS)可以在同一个基片上制备多种不同成分和结构的材料，并进行高通量力学性能测试。
- 当材料特征尺寸（晶粒、厚度）远大于决定其力学特性的特征尺寸时（如位错相互作用特征尺寸为 $0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$ ），其力学性能与体材料相当。
- 尽管如此，在采用薄膜法或扩散法制备组合材料芯片研究结构材料力学性能时，应当注意避免直接采用薄膜样品的数据结果。

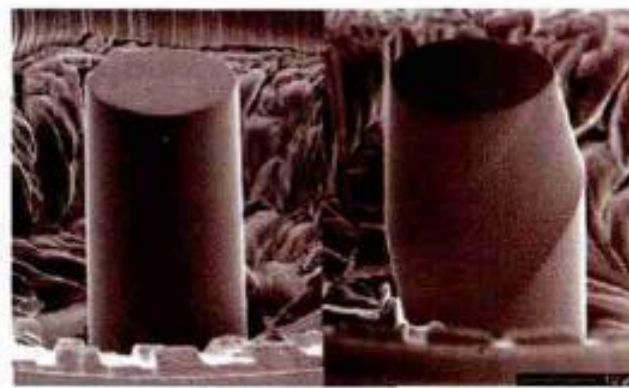
高通量微区力学性能表征



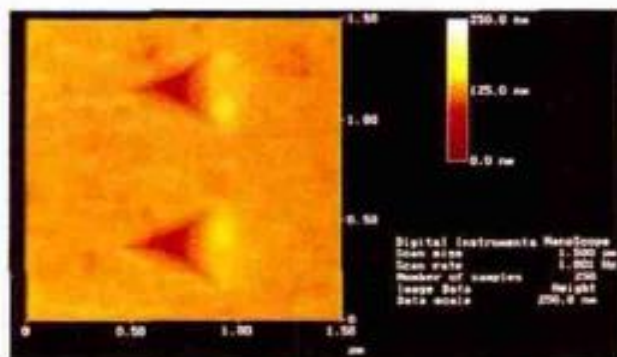
(a) 微观拉伸实验测试应力应变曲线



(b) 微悬臂梁测试热应力和蠕变

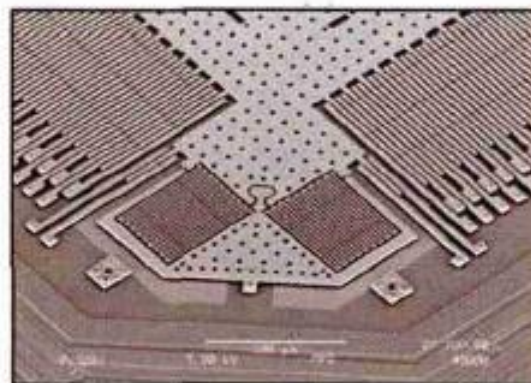


(c) 微观单压实验



AFM Images of Two Impressions in a Polymer

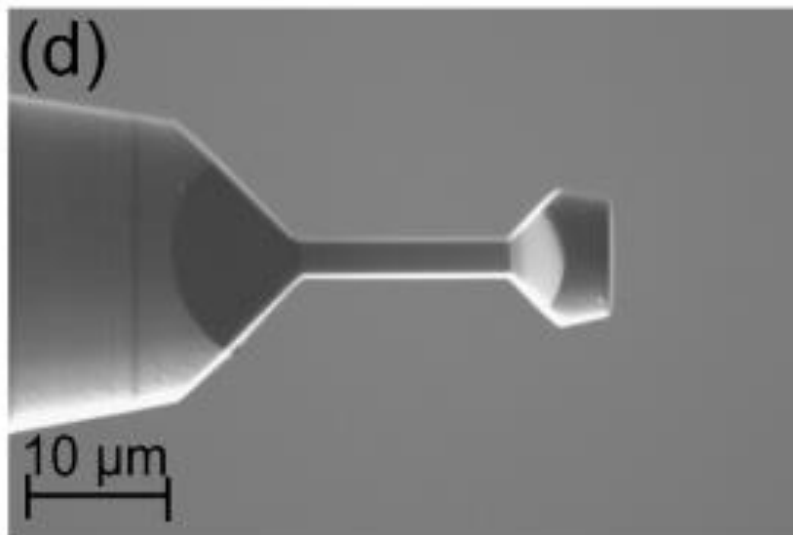
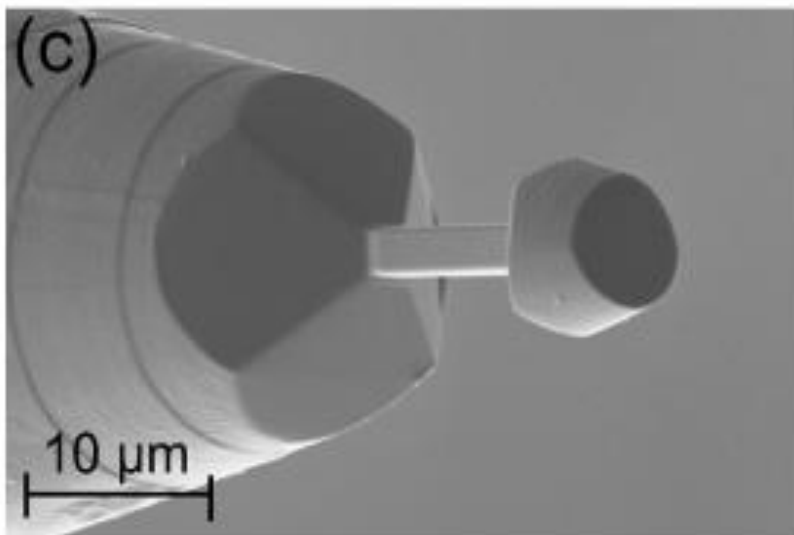
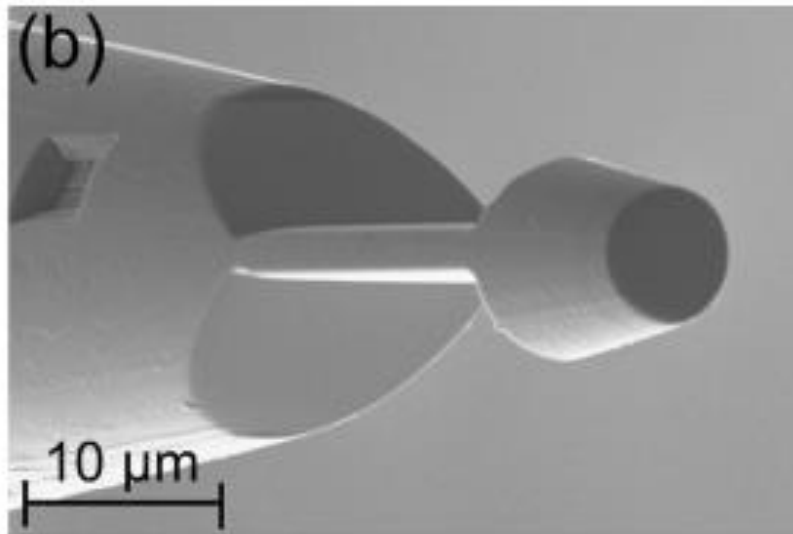
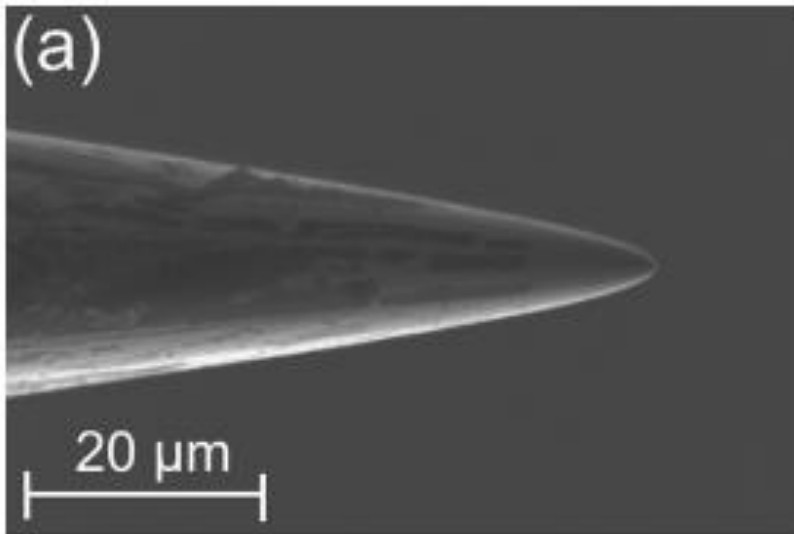
(d) AFM 纳米压痕测试硬度



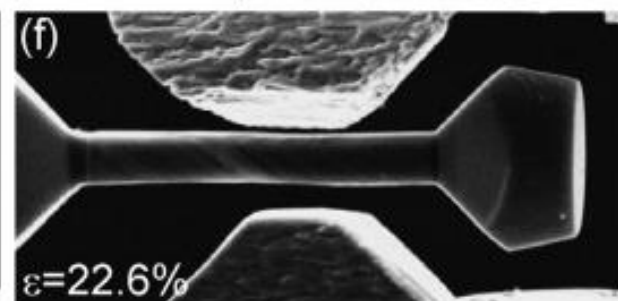
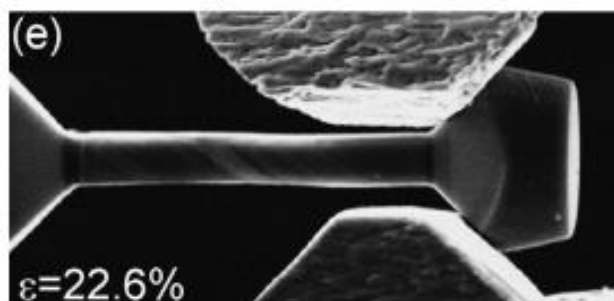
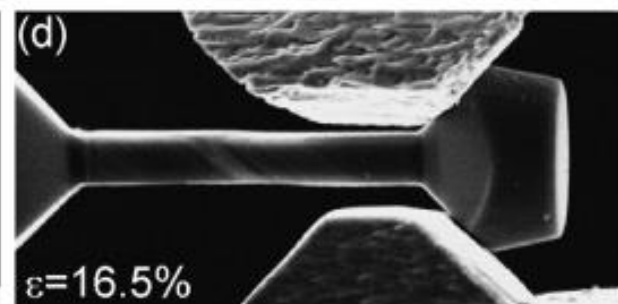
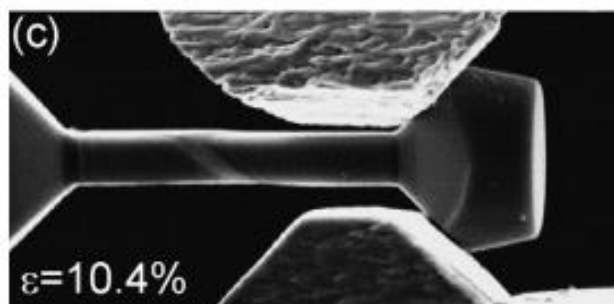
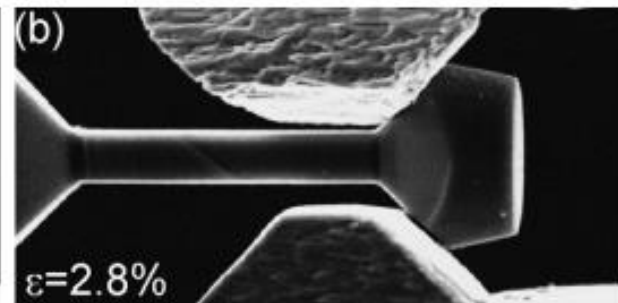
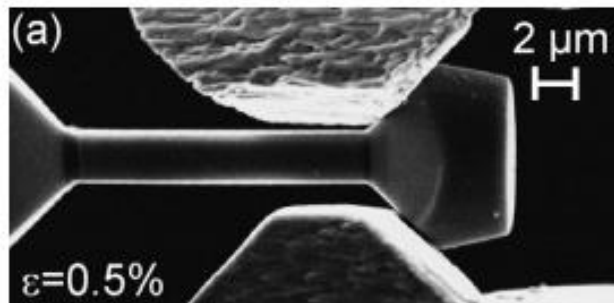
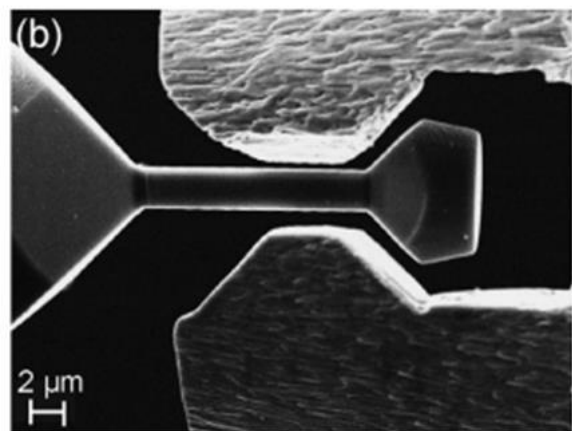
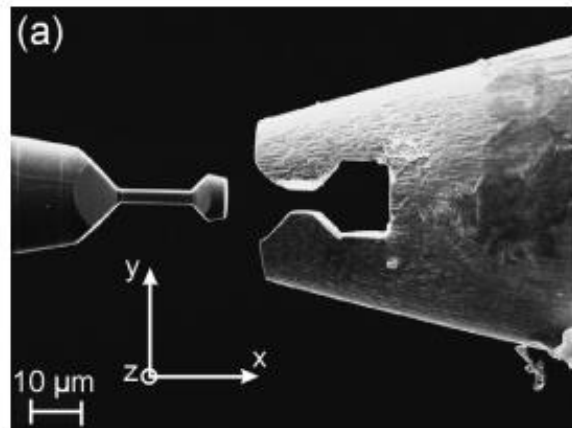
(e) MEMS 结构测试疲劳性能

图20 代表性微观力学测试手段

高通量微区力学性能表征



高通量微区力学性能表征



高通量微区力学性能表征

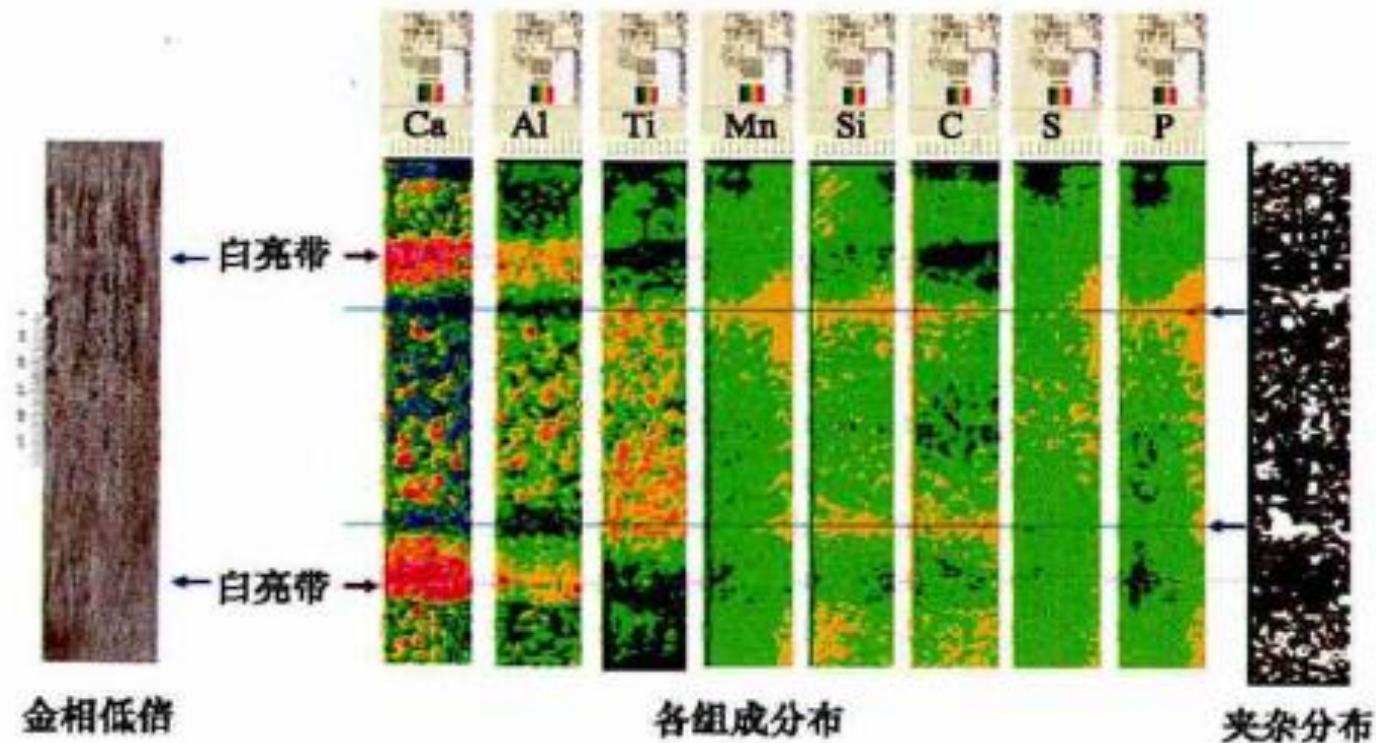
- 一般而言，材料的结构与力学性能之间的关系受到多种较为复杂的因素影响，包括材料的微观结构和变形历史，但是薄膜样品的数据对于材料结构性能之间关系的总体趋势是可以提供有价值的参考的。
- 因此，从薄膜样品的成分-结构-性能相图出发，可以预测体材料的性能趋势，并制备相应的体材料进行验证性测试，以确定最终的材料性能参数区间。
- 通过大量的实验，可以逐步建立起薄膜样品与体材料之间的关联特性，从而进一步提升组合材料芯片技术应用于结构材料研究的适用性和准确性。

高通量原位、跨尺度统计分布分析表征技术

- 实际应用中的材料是非均匀、多元、复杂的，各位置的成分和结构不尽相同，不同尺度下性能各异。因此，材料的最终性能与各原位位置信息的统计分布表征密切相关。
- 王海舟等基于这一认知，提出高通量原位统计分布分析表征技术。该技术以新材料研究或相关工艺生产的实际样品为对象，采用多种高通量表征技术，如激光诱导击穿光谱原位统计分布分析技术、激光烧蚀电感耦合等离子体质谱原位统计分布分析技术、X-射线荧光原位统计分布分析技术，以及高通量原位统计分布分析映射表征技术，

高通量原位、跨尺度统计分布分析表征技术

- 火花原位统计分布分析技术等，获取材料中海量原位成分、结构和性能等信息，结合全视场金相技术、显微硬度、电镜等微区分布分析技术，实现材料中点对点各原始信息对应的高通量原位表征。



高通量原位、跨尺度统计分布分析表征技术

- 通过对材料样品中较大面积范围内原位成分分布及其状态原始信息的统计解析表征，实现了微观-介观-宏观跨尺度综合统计定量分布表征；
- 可原位获取材料成分/结构分布、定量分布、状态分布等参数信息，从而反映材料的非均质性、不确定性。
- 这种综合统计表征方法与宏观平均表征方法以及微观成分/结构表征方法相结合，能够更完整地反映材料不同部位的服役特性，有助于解析工艺和材料出现的现象和问题，可应用于材料计算设计、改性与优化的高通量筛查与验证。

原位统计分布分析 (OPA) 表征

提供

材料中较大面积 (xxxxcm^2) 范围内组成及其状态
从微观到宏观 跨尺度 (nm- μm -cm)
综合统计定量分布

包括

位置分布 定量分布 状态分布

新信息

反映材料的非均质性/不确定性/定位的统计综合性质

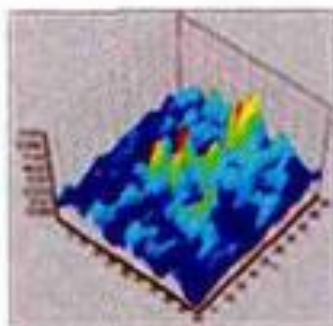
宏观(平均)表征

统计(综合)表征

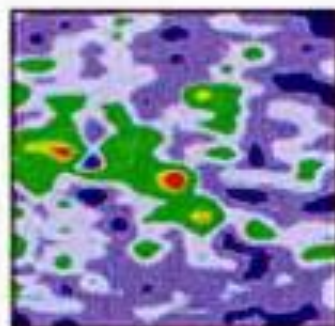
微观(结构)表征

三种表征方法相结合

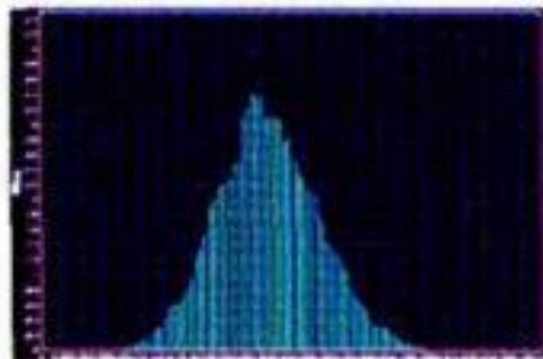
将更完整地反映材料组成状态的特性
有助于解析工艺和材料出现的现象和问题
可应用于材料改性与优化的高通量筛选与验证



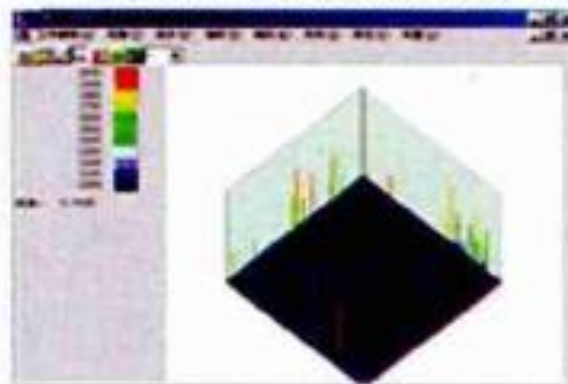
硫分布三维视图



硫分布二维等高图



P元素含量-频度统计分布



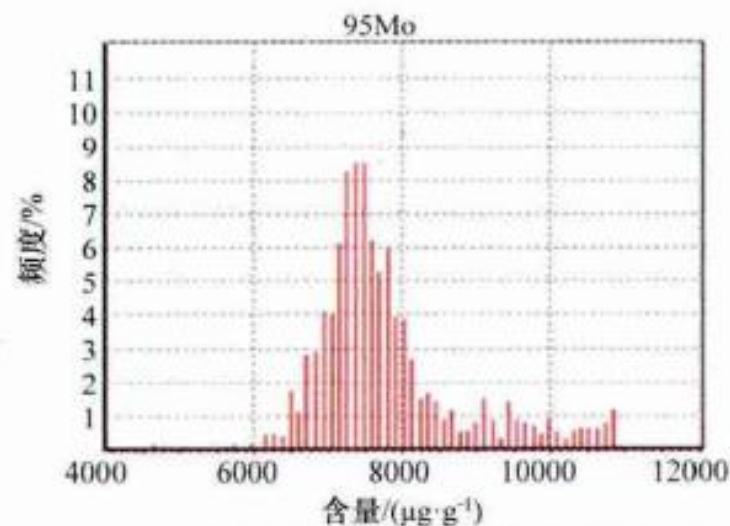
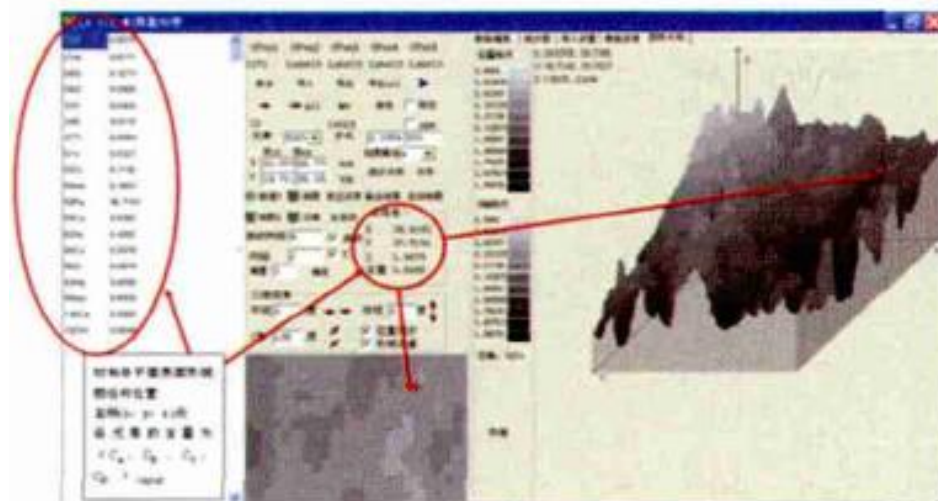
夹杂物(位置/含量/粒度)分布

材料的原位统计分布分析表征

高通量原位、跨尺度统计分布分析表征技术

- 王海舟等提出的适用于实际尺寸材料的“微观-介观-宏观”跨尺度新概念统计表征方法，解决了成分、状态、偏析、夹杂、晶粒度等在一维、二维至三维空间的分布表征问题，可用于探索介观表征与材料实际尺寸试样跨尺度原位统计分布分析表征间相关性，建立服役性能、性能迁移和演变的数学模型等。

高通量原位、跨尺度统计分布分析表征技术



夏比冲击断口
任何三维坐标位置XYZ
各组成和状态(夹杂)
原位统计分布分析

