



组合方法在光功能材料研究中的应用

罗震林^①, 鲍骏^①, 丁建军^①, 陈雷^{①†}, 李雪飞^①, 洒红芳^②, 张其锦^②, 詹丁山^③,
刘如熹^③, 高琛^{①*}

① 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029;

② 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026;

③ 台湾大学化学系, 台北 106

* 联系人, E-mail: cgao@ustc.edu.cn

† 现通讯地址: 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009

2008-11-19 收稿, 2009-03-02 接受

国家自然科学基金资助项目(批准号: 50721061, 50772106)

摘要 结合作者课题组的工作, 简要介绍了组合方法在光功能材料研究方面的应用. 内容包括组合方法的基本概念与内涵、紫外/真空紫外发光材料、稀土有机发光材料的组合筛选、磁光材料的组合研究. 在介绍研究范例的同时穿插讲解了组合方法中的基本合成技术和表征方法.

关键词
组合材料学
发光材料
磁光材料

1 组合方法的基本概念

功能材料是推动科技发展、提高人们生活水平的重要物质基础, 随着现代科技的高速发展, 对新型功能材料的需求愈加迫切.

材料学的研究使得人们对材料组成、结构、性质、性能间的关系有了一定理解, 然而, 材料理论还未发展到可以根据材料的组分和合成工艺来预言材料性质的阶段, 因而, 大多时候材料工作者不得不依靠自身经验采用每次制备/表征一个样品的方法来寻找新材料, 这极大限制了新材料的开发速度.

组合材料学(combinatorial materials science)兴起于20世纪90年代中期^[1,2], 是组合方法与材料科学相结合而形成的一门新兴交叉学科, 其目标就是通过采用并行合成、高通量表征的研究策略, 在短时间内用有限步骤快速合成大量不同的样品, 形成所谓的材料样品库(亦称材料芯片)、并快速表征它们的性质, 来实现新材料的高效筛选/优化.

这里, 组合方法是指一种源于统计学中组合概念的并行技术, 其通过有限步骤来覆盖多元变量空间, 多用于多元材料样品库的并行合成. 下面, 我们以组合材料学中典型的四元掩模薄膜沉积技术为例

来说明组合方法的特点. 所谓掩模薄膜沉积技术是在薄膜沉积的同时运用一定的掩模技术, 通过掩模的运动和遮挡, 在基片上形成特定的成分分布, 通过对不同组份采用不同的掩模方式来组合成空间可定位的薄膜材料库. 四元掩模技术通常采用如图1所示的5个具有自相似性的、精确定位的物理掩模^[3], 其用法如图2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2(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° 的转动可以等价为4个绕 $1/4$ 区域 A_1 , A_2 , A_3 和 A_4 中心的 90° 转动, 结果相当于将掩模A使用后形成的每个组份区域再四等分, 然后以类似的方法沉积 B_1 , B_2 , B_3 和 B_4 , 从而得到含有16个不同样品的材料库, 如图2(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 和 j 可分别取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 $4n$ 步的薄膜沉积, 得到含 4^n 个不同成分

引用格式: 罗震林, 鲍骏, 丁建军, 等. 组合方法在光功能材料研究中的应用. 科学通报, 2009, 54(8): 1035~1042

Luo Z L, Bao J, Ding J J, et al. Applications of combinatorial approach to the investigation of optical functional materials. Chinese Sci Bull, 2009, 54(11): 1836–1844, doi: 10.1007/s11434-009-0339-4

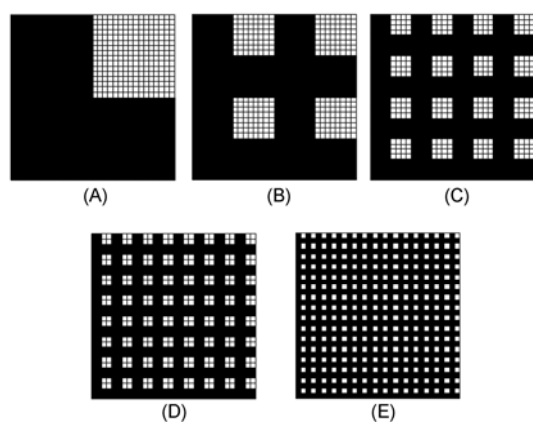
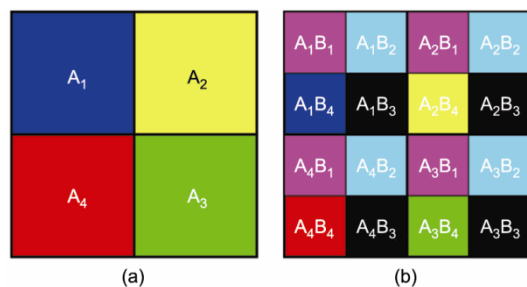
图1 四元物理掩模^[3]

图2 四元物理掩模的用法

样品的薄膜材料库。

显然,组合合成的一个显著特点是能用算术级数增加的工作量获得几何级数增加的样品,由此而带来的挑战是如何对数目庞大、密集排列的微量样品进行快速表征。这一挑战要求对应的表征技术具有高灵敏度、空间分辨和高通量的特点,显然,传统的表征技术大多无法满足这一要求,另外,材料的性质多种多样,表征方法各有不同,针对不同性质构建专用的表征装置也不是一件易事,因此,高通量表征是目前组合研究流程中的关键和瓶颈。按表征核心对象的不同可将组合研究分为光、电、磁、催化……等材料的组合研究,幸运的是光学性质的表征天生具有并行的潜质,不论是激发/发射还是入射/反射都容易实现高空间分辨率下的并行分析,因而光功能材料(发光/磁光/电光)的组合研究得以广泛开展^[3~11],下面就以作者课题组近年来的研究工作为核心介绍这方面的进展。事实上,组合材料学的兴起不仅促进了光功能材料的开发,在催化研究中也广泛被应用,国内的中国科学院大连化学物理研究所就在该方向做了大量工作^[12,13],此外,南京大学、中国科学院上海硅酸盐

研究所等单位还采用该技术对铁电^[14]、压电^[15]及合金材料^[16]开展了研究,限于篇幅,本文并未对这些研究进行评述,感兴趣的读者可以阅读相关的论文。

2 发光材料的组合研究

组合方法的运用有效地促进了发光材料的开发,典型例子包括: Sun等人^[4]采用溶液喷射技术制备包含100个微型粉末样品的发光材料库; Wang等人^[3]采用四元物理掩膜与光刻相结合的技术制备了由1024个分立样品组成的薄膜样品库,并从中筛选出一种高效蓝色荧光复合材料 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$; Mordkovich等人^[6]采用二元及多元组分梯度技术制备样品库,发现并优化了4种低压阴极射线发光良好的ZnO基荧光粉。下面是本课题组在发光材料方面开展的组合研究。

2.1 平板显示技术(PDP/LED)所需荧光材料的研究

高效紫外/真空紫外荧光材料在白光LED照明、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,笔者所在课题组与中国台湾大学刘如熹教授组合作,采用组合方法对这类材料进行了研究^[17~22]。

(i) 样品库的制备

发光材料通常是以粉体形式应用的,因而我们采用组合溶液喷射技术来制备发光材料样品库。

溶液喷射通常亦称为“喷墨”技术,其原理与喷墨打印机一致,即溶液在脉冲压力作用下经小孔喷射到反应器中,通过精确控制脉冲的数目来实现反应原料的定量输运。将多个喷射头集成起来并实现数字化控制即可实现组合溶液喷射,图3为笔者课题组自行研发的组合溶液喷射合成仪^[17,18],该装置有8个可独立控制的白宝石压电喷头,喷头工作频率为0.5~2 kHz,平均液滴体积~10 nL,时间稳定性~10%;不同储液瓶装不同组分的前驱体溶液,并通过进液管分别与喷头相连,预打孔的陶瓷基片放置在二维电动平台上,通过计算机软件控制喷头和平台的协调动作,在陶瓷片上的阵列孔中根据需要喷射不同种类、不同浓度、不同数量的液滴,然后经超声混合、烘干、高温固相反应得到所需的材料库。在已报导的采用溶液喷射技术开展的组合研究工作中,所用“墨水”都是可溶物的水溶液,为了拓展溶液喷射技术在组合材料研究中的应用,笔者课题组发展了难溶氧化物的悬浮液制备技术,通过在纯水中球磨难溶氧化物成功制备出能够长时间稳定的系列“纯”

稀土氧化物超细颗粒悬浮液,以其作为喷射前驱体,可极大拓展组合溶液喷射技术所能研究的材料体系,本文所涉及的部分材料体系就采用了这种悬浮液“墨水”。

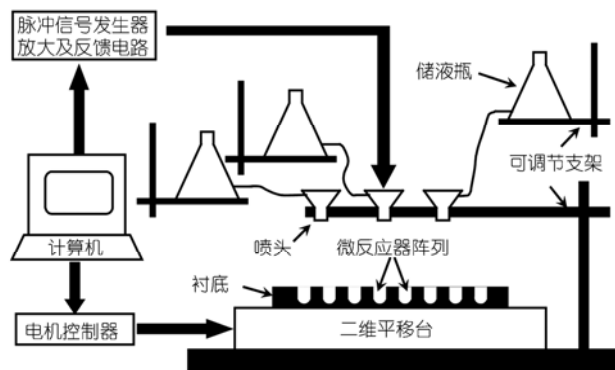


图3 组合溶液喷射合成仪的结构示意图

作者采用组合溶液喷射技术,按预先设定的组分比例往 Al_2O_3 陶瓷基片上 11×11 小孔中输送原料,原料为各种盐的水溶液或稀土氧化物悬浮液,再通过后续的烧结制得一系列样品库,主要包括:

- i) Eu^{3+} 掺杂 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 体系;
- ii) $\text{Pr}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ 掺杂 $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3\text{:Eu}^{3+}$ 材料体系;
- iii) $(\text{Y}_{1-z}\text{Gd}_z)_{1-x-y}\text{Bi}_y\text{Eu}_x\text{BO}_3$ 体系;
- iv) $(\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Bi}_y)\text{O}_3$ 体系。

对于筛选出来的线索材料,再采用常规方法合成体材料,确认组合筛选的结果,并进一步表征以确定其性质。

(ii) 样品库的表征

对发光材料而言最重要的是光学性质,这里,主要采用照相术和光谱扫描术来表征。照相术天生具有并行性且空间分辨率良好(约 $10\text{ }\mu\text{m}$),是表征材料库发光特性最简单有效的方法。通常,对材料库在各种激发下的发光进行拍照,依靠肉眼判断就可以从中筛选出性能突出的“线索”化合物。当然,特种照相术有时还被用于表征材料的其他性质,例如,采用红外热成像术表征催化材料的活性^[23]。

采用照相术通常只能得到定性的结果,为了实现发射光谱的定量表征,笔者课题组发展了如图4所示的组合光谱扫描系统。该系统的核心部件是一台光纤光谱仪,其具有 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 两个入射狭缝、 600 线/mm 闪耀光栅、 2048 元线 CCD 阵列探测器,可

同时采集 $200\sim 850\text{ nm}$ 的光谱,分辨率因入射狭缝不同分别为 1.34 和 7.68 nm 。使用时将材料库固定在二维电动平台上,光纤探头与材料库中的样品孔对准,然后启动激发系统使材料库中的样品发光,计算机按程序控制二维平台移动,使材料库中的样品逐一运动到光纤探头的正下方,通过光谱仪采集每个样品的发射光谱。

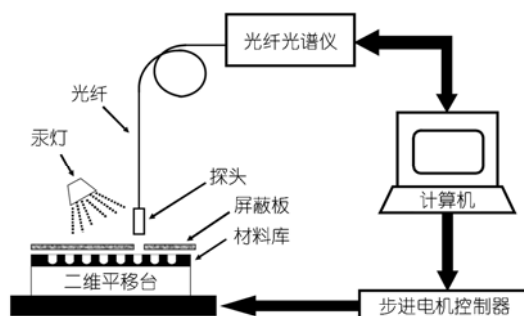


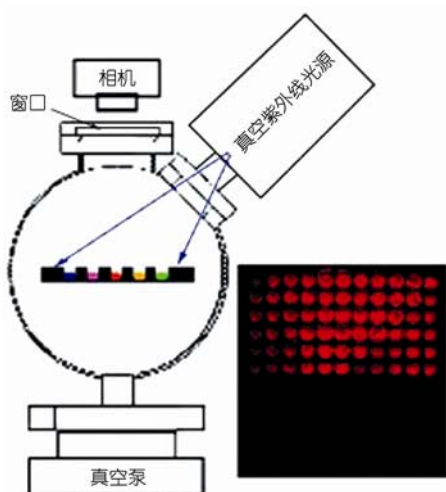
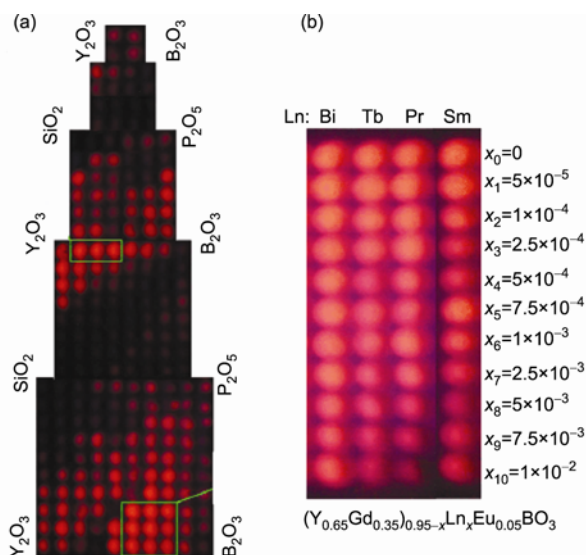
图4 扫描光谱仪的结构示意图^[18]

PDP 荧光材料的筛选需要在真空紫外线 VUV 激发下进行,为此,笔者课题组设计了一款特种照相系统(图5)^[19],其主体由一个真空腔和真空紫外光源构成,光源所发出的真空紫外光直接投射到材料库上,所激发的荧光经窗口由数码相机或科学级单色 CCD 来收集;另外,通过在 CCD 前放置不同波段的带通滤波片,还可以得到具体的光谱信息。

(iii) 结果及讨论

对 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 体系的 VUV 发光进行了筛选^[20]。对经过不同温度热处理的样品库进行荧光拍照并对比分析,进而采用常规尺度样品进行验证,结果表明,该四元材料库中最能有效敏化 Eu^{3+} 离子 VUV 发光的基质是 1150°C 合成的 YBO_3 。图 6(a)是 1150°C 热处理后的材料库在氙灯激发下的发光照片,绿框指示发光较强的区域,其材料以 YBO_3 为主相。

对 $\text{Pr}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ 掺杂 $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3\text{:Eu}^{3+}$ 材料体系的 VUV 发光进行了筛选^[19,21],图 6(b)是材料库在 147 nm 激发下的发光照片。研究表明, VUV 激发下 Bi^{3+} 能够有效敏化 Eu^{3+} 发光;掺杂痕量 $\text{Pr}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 对提高发光效率有益; Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 发光只起淬灭作用;随着掺杂浓度增大 $\text{Pr}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 对 Eu^{3+} 发光的淬灭比 Sm^{3+} 和 Bi^{3+} 更剧烈;痕量 $\text{Pr}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 对 Eu^{3+} 发光效率的

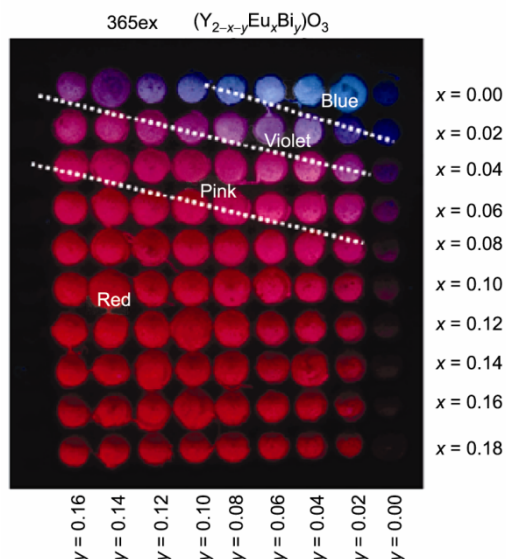
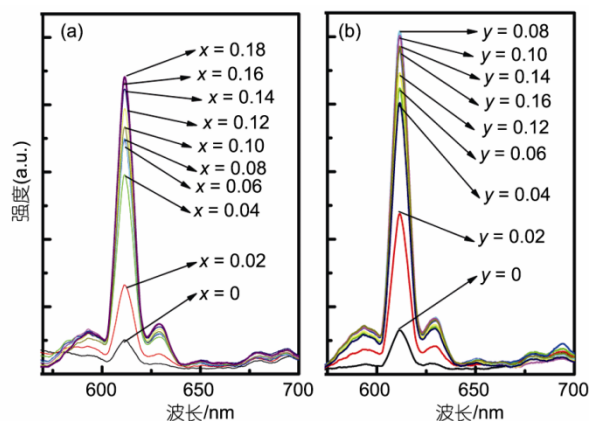
图5 组合真空紫外发光表征装置示意图^[19]图6 Y₂O₃-B₂O₃-P₂O₅-SiO₂ 掺Eu材料库(a)^[20]和Pr³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺/Bi³⁺ 掺杂(Y,Gd)BO₃:Eu³⁺材料体系的VUV发光(b)^[19,21]

提高不是典型的稀土离子之间的敏化行为。

从上述实验结果出发, 对(Y_{1-z}Gd_z)_{1-x-y}Bi_yEu_xBO₃ 体系的VUV 发光进行优化, 最终优化出一种新型红色VUV荧光材料新配方, 即(Y_{1-z}Gd_z)_{1-x-y}Bi_yEu_xBO₃ (0.02 ≤ x ≤ 0.05; y ≤ 1 × 10⁻³; 0.1 ≤ z ≤ 0.2). 对该体系的能量传递机理进行了分析, 作者认为Bi³⁺敏化Eu³⁺的能量传递路径是Bi³⁺ → Gd³⁺ → Gd³⁺ → Eu³⁺^[21].

对(Y_{2-x}Eu_xBi_y)O₃ 体系在UV (365 nm)激发下的发光进行优化^[22]. 图7 中的照片显示随着Eu含量的增加, 材料发光的色彩呈现蓝→紫→桃红→红的变化

规律; 材料 610 nm发射的强度随Eu含量的增加而增强(图8(a)); 固定Eu含量为x = 0.18, 610 nm发射随Bi含量增加而递增, 在y为0.08~0.10时达到最强(图8(b)). 最终优化得到的LED红色荧光粉配方为(Y_{2-x}Eu_xBi_y)O₃ (x = 0.16~0.18, y = 0.08~0.10).

图7 (Y_{2-x}Eu_xBi_y)O₃ 材料库在365 nm激发下的发光照片^[22]图8 (Y_{2-x}Eu_xBi_y)O₃ (y = 0.04) (a)和(Y_{2-x}Eu_xBi_y)O₃ (x = 0.16)系列样品在365 nm激发下的发射光谱(b)^[22]

2.2 稀土配合物掺杂聚合物敏化发光研究

稀土有机发光材料在照明、光通讯等方面具有广泛应用前景。稀土配合物掺杂聚合物发光材料具有稳定的特点, 其发光来源于稀土离子 4f能级间的辐射跃迁, 由于离子的吸收截面和发射截面都较小, 因而影响到材料的发光效率, 解决办法之一就是通过敏化向稀土离子传递能量, 提高效率。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及掺杂浓度、敏化离子种类及浓度、激发光源的波长、聚合物的凝聚结构等诸多因素的影响,如果采用传统方式来筛选,将需要巨大的工作量。这里,我们同中国科技大学张其锦教授课题组合作,开展了这方面的研究^[23~25]。

(i) 材料库的制备

由于有机溶剂存在挥发性,且常用的聚合物如甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶液黏度高,难以采用溶液喷射技术,因而这里采用微量移液器按照设定比例来输送原料溶液;原料在氟云云母微晶玻璃(即可加工陶瓷)基片上预先打好的小孔阵列(微型反应器)中混合、反应;为使原料混合均匀,实验中添加适量环戊酮作用溶剂来控制溶液黏度和挥发速率。

这里,主要针对以下两个材料体系进行研究,围绕其合成了一系列样品库:

(1) PMMA 基质中不同稀土配合物 RE(DBM)₃phen 对 Eu(DBM)₃phen 的敏化发光。(RE = Tb³⁺, Ce³⁺, La³⁺, Dy³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺, Y³⁺; DBM = dibenzoylmethane; phen = 1102phenanthroline)。

(2) PMMA-Sm(DBM)₃Phen 体系中, Tb³⁺, La³⁺, Gd³⁺和 Y³⁺配合物对 Sm(DBM)₃phen 的敏化发光。

(ii) 样品库的表征

样品发光性质的表征主要采用 2.1 节描述过的照相术和光谱扫描系统,激发光波长为 365 nm。

(iii) 结果及讨论

图 9(a)为 PMMA 基质中掺杂不同种类不同浓度稀土离子配合物对 Eu(DBM)₃phen 发光的敏化情况,下标代表配合物与 PMMA 的质量比。结果表明 Tb³⁺, La³⁺, Dy³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺, Y³⁺的配合物对 Eu(DBM)₃phen 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。在上述几种敏化离子配合物中, La(DBM)₃phen 和 Tb(DBM)₃phen 对 Eu(DBM)₃phen 发光的敏化效率最高。研究发现,当 Eu(DBM)₃phen 含量降低时,其发光强度随之降低,但是, La(DBM)₃phen 对 Eu(DBM)₃phen 敏化效率却增强,当 Eu(DBM)₃phen 与 PMMA 质量比为 0.05 时,最大敏化效率可达~20 倍。相对应, Tb³⁺(DBM)₃phen 对 Eu(DBM)₃phen 发光的敏化在 Eu(DBM)₃phen 与 PMMA 质量比为 0.08 时可达最大,敏化效率约为 27 倍。针对以上筛选出来的样品,采用传统方法制备了大尺度样品,检测结果与组合法一致。

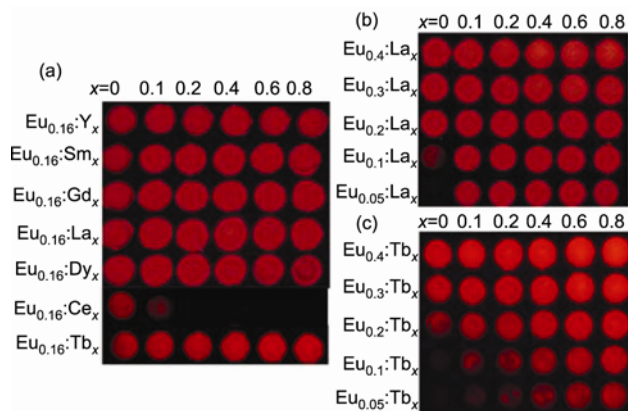


图 9

(a) PMMA 基质中不同种类、不同浓度稀土离子配合物对 Eu(DBM)₃phen 的敏化发光照片^[24,25]; (b) PMMA 基质中不同含量的 La(DBM)₃phen 对不同含量的 Eu(DBM)₃phen 的敏化发光照片^[24]; (c) PMMA 基质中不同含量的 Tb(DBM)₃phen 对不同含量的 Eu(DBM)₃phen 的敏化发光照片^[25]

类似地,在 PMMA-Sm(DBM)₃Phen 体系,通过组合法研究了 Tb³⁺, La³⁺, Gd³⁺和 Y³⁺配合物对 Sm(DBM)₃Phen 发光的敏化^[26]。发现在所选择的 4 种敏化离子中,只有 La³⁺, Tb³⁺, Gd³⁺配合物有敏化作用,而 Y³⁺配合物对体系发光几乎没有敏化作用。在上述敏化离子配合物中, Tb³⁺配合物对 Sm(DBM)₃phen 的敏化效率最高,当 Sm(DBM)₃Phen 与 PMMA 质量比为 0.2 时, Tb³⁺配合物对 Sm(DBM)₃phen 发光的最大敏化效率达到 10 倍以上(图 10)。

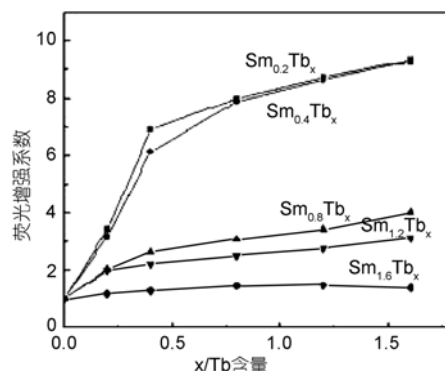


图 10 Tb(DBM)₃Phen 对 PMMA-Sm(DBM)₃Phen 648 nm 发光峰的敏化增强系数与 Sm 和 Tb 含量的关系^[26]

3 磁光材料的组合研究

信息技术和磁光存储器件的发展迫切需要开发具有更大克尔旋转角以及更优秀磁性能的磁光存储材料。近来, Tsui 等人^[7~9]采用组合法对磁光材料进

行了研究,但是,并行磁光表征手段的缺乏限制了研究效率. Zhao等人^[10,11]发展的磁光表征系统可用于并行表征,遗憾的是,所用光源的光功率较低,在高通量的前提下难以保证高的信噪比. 为此,我们发展了一套并行、定量磁光表征装置及方法,并采用该装置对潜在的石榴石铁氧体磁光材料体系进行了系统研究^[27,28].

(i) 样品库的制备

采用如图 11(a)中所示的三靶磁控共溅射技术制备了 $(\text{Bi}_x\text{Dy}_y\text{Yb}_{3-x-y})\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 三元薄膜样品库.

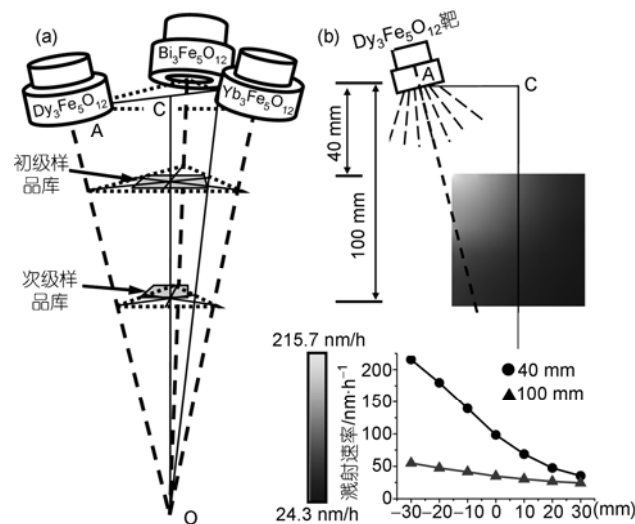


图 11 $(\text{Bi}_x\text{Dy}_y\text{Yb}_{3-x-y})\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 三元材料库的合成方案(a) 及 $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 靶的溅射速率空间分布(b)

三种靶材分别置于等边三角形的 3 个顶点,相对衬底倾斜放置,由于靶材溅射速率存在空间分布梯度,因此,在溅射交叠的区域可以得到组分在一定范围内随空间位置连续变化的薄膜,此即被看作材料样品库. 图 11(b)显示了单一靶材溅射速率的空间分布,显然,在衬底平面上的溅射速率梯度与“靶-衬底”的距离有关,距离越远,梯度越小,如此导致的结果是衬底放置越远,所制备的材料样品库覆盖的组分范围越窄. 本项研究中,先将衬底放在离靶平面 40 mm 处制备组分范围宽的初级样品库,然后根据表征结果,再将衬底放到离靶平面 100 mm 处并偏向 $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 一侧制备组分范围窄的次级样品库. 样品制备中,针对铁氧体薄膜透明的特点,分析了薄膜干涉效应对磁光旋转角的影响,进而采取了提高样品库膜厚、降低样品库有效膜厚起伏以及采用不透明衬

底三种策略来降低干涉效应对磁光效应的影响.

(ii) 样品库的表征

为了并行、定量表征材料库中样品的磁光克尔效应,我们发展了如图 12 所示的表征系统:从 He-Ne 激光器发出的直径为 0.5 mm 的激光束先经显微物镜、针孔以及双凸透镜组成的扩束/空间滤波系统,再经起偏器转变为线偏振光,并入射到组合材料样品库的相应被测样品区域上;被测样品的反射光经过检偏器后被 CCD 接收.

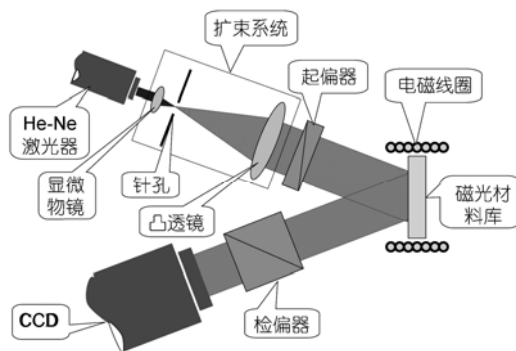


图 12 组合磁光表征系统结构示意图

该系统具有以下 3 个特点:装置上,针对材料库中样品尺寸小、数目多的特点,采用了激光光源结合扩束投影成像的技术,高亮度的激光能在保证一定分辨能力的前提下获得较高的信噪比;表征方法上,针对光强信号是样品反射率与克尔旋转角乘积的事实,采用了将检偏器的透振方向相对于起偏器的消光方向旋转一个小角度的方法,分别在样品未磁化以及磁化时采集两幅图像,通过对两幅图像的比较消除样品反射率的影响,并同时获得所有样品的克尔旋转角;理论上,应用平面波的单缝衍射模型估算了激光的相干性对装置空间分辨能力的影响,推导了空间分辨能力与样品到 CCD 距离的关系.

(iii) 结果及讨论

如前文所述,作者首先将衬底放在离靶平面较近的地方(40 mm)制备了组分覆盖范围较宽的 $(\text{Bi}_x\text{Dy}_y\text{Yb}_{3-x-y})\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 初级样品库,图 13 是其磁光克尔表征结果(由多幅数据图拼接而成),该图片与材料库在空间上对应,图 13 中各点的亮度代表相应样品克尔旋转角的大小. 图 13 中的白斑清晰地显示了具有较大克尔旋转角的区域. 为了对初级样品库中白斑区域进行更为细致的组分筛选,作者将衬底放在离靶平

面较远的地方(100 mm)制备了组分变化范围较窄的 $(\text{Bi}_x\text{Dy}_y\text{Yb}_{3-x-y})\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 次级样品库, 该库覆盖了初级库中的白斑区域, 相当于对其进行了放大. 图 14 是次级样品库的磁光克尔表征结果, 亮度最高区域对应体系中具有最强磁光效应的组分: $\text{Dy}_{0.6}\text{Yb}_{0.5}\text{Bi}_{1.9}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, 其克尔旋转角达到 1.28° , 远高于商用合金产品的平均值($0.3^\circ\sim 0.5^\circ$).

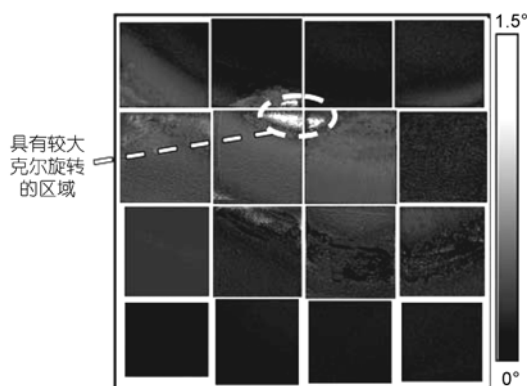


图 13 $(\text{Bi}_x\text{Dy}_y\text{Yb}_{3-x-y})\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 初级样品库的磁光克尔成像

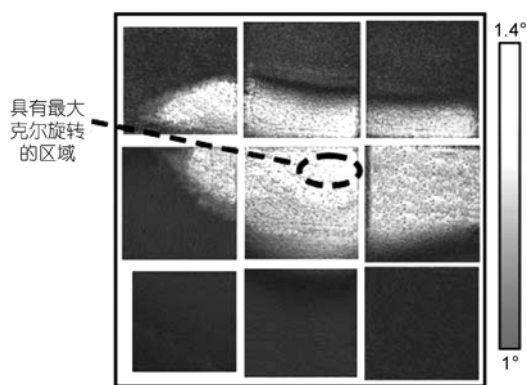


图 14 $(\text{Bi}_x\text{Dy}_y\text{Yb}_{3-x-y})\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 次级样品库的磁光克尔成像

透明磁性薄膜的磁光克尔旋转是内禀磁光特性与干涉效应的叠加, 在上文中, 作者为了研究材料的内禀属性而刻意压制了干涉效应. 这里, 为考察干涉效应对 $\text{Dy}_{0.6}\text{Yb}_{0.5}\text{Bi}_{1.9}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜克尔旋转角的影响, 作者制备了薄膜厚度连续变化的 $\text{Dy}_{0.6}\text{Yb}_{0.5}\text{Bi}_{1.9}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 样品库, 其磁光克尔表征结果如图 15 所示, 该图表

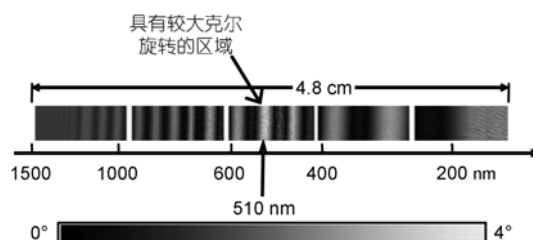


图 15 $\text{Dy}_{0.6}\text{Yb}_{0.5}\text{Bi}_{1.9}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 厚度梯度膜的磁光克尔成像

明: 当膜厚为 510 nm 时, 薄膜具有最大的克尔旋转角 3.27° , 克尔效应明显增强.

最后, 作者还发现处理温度对材料的磁滞回线有显著影响, 较高温度(590°C 和 570°C)处理后的样品具有更接近矩形的磁滞回线, 讨论认为这是由于畴尺寸及畴壁运动与薄膜热处理温度密切相关而导致的现象.

4 结论

在过去的一百年间, 人们采用每次制备/表征一个样品的传统方法仅仅开发了不足一百个商用荧光材料, 在其他功能材料的开发中也存在类似的情形. 另一方面, 几乎所有的三元素化合物已被研究过, 将来, 为开发新材料, 人们将不得不把目光投向四元素或更多元素的化合物, 这样, 所需研究的组分空间将比目前大许多倍. 令人遗憾的是, 到目前为止, 人们尚未找到可信赖的材料理论来指导新材料的开发. 因此, 采用并行或高通量实验技术来开发新材料将是必然的选择. 作者课题组通过多年来在发展并行合成、表征技术、构建相应实验平台方面的努力, 已具备开展光功能材料组合研究的基础, 并于近两年开展了部分材料筛选的工作. 并行合成与高通量表征相结合所产生的海量数据及大量的“线索”材料让我们深切地体会到要充分发挥已建实验平台的功效不是一个课题组能够实现的, 开展合作研究、实现资源共享是组合材料学发展的必然趋势. 本文通过介绍作者课题组在发光、磁光材料组合筛选方面开展的工作, 希望达到以下目的: 传播组合方法的基本概念及其内涵; 介绍组合研究的基本方法和技术; 演示组合方法筛选材料的基本流程和应用前景.

参考文献

- 1 Xiang X D, Sun X D, Briceno G, et al. A combinatorial approach to materials discovery. *Science*, 1995, 268: 1738.
- 2 Jandeleit B, Schaefer D J, Powers T S, et al. Combinatorial materials science and catalysis. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 2494^[doi]

- 3 Wang J, Yoo Y K, Gao C, et al. Identification of a blue photoluminescent composite material from a combinatorial library. *Science*, 1998, 279: 1712[doi]
- 4 Sun X D, Wang K A, Yoo Y K, et al. Solution-phase synthesis of luminescent materials libraries. *Adv Mater*, 1997, 9: 1046[doi]
- 5 Danielson E, Golden J H, Mcfarland E W, et al. A combinatorial approach to the discovery and optimization of luminescent materials. *Nature*, 1997, 389: 944[doi]
- 6 Mordkovich V Z, Hayashi H, Haemori M, et al. Discovery and optimization of new ZnO-based phosphors using a combinatorial method. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 519[doi]
- 7 Tsui F, Ryan P A. Combinatorial molecular beam epitaxy synthesis and characterization of magnetic alloys. *Appl Surf Sci*, 2002, 189: 333[doi]
- 8 Russek S E, Bailey W E, Alers G, et al. Magnetic combinatorial thin-film libraries. *IEEE Trans Magn*, 2001, 37: 2156[doi]
- 9 Svedberg E B, van de Veerdonk R J M, Howard K J, et al. Quantifiable combinatorial materials science approach applied to perpendicular magnetic recording media. *J Appl Phys*, 2003, 93: 5519[doi]
- 10 Zhao X R, Okazaki N, Konishi Y, et al. Magneto-optical imaging for high-throughput characterization of combinatorial magnetic thin films. *Appl Surf Sci*, 2004, 223: 73[doi]
- 11 Zhu X S, Zhao H B, Zhou P, et al. A method to measure the two-dimensional image of magneto-optical Kerr effect. *Rev Sci Instrum*, 2003, 74: 4718[doi]
- 12 Wang H, Liu Z M, Shen J H. Quantified MS analysis applied to combinatorial heterogeneous catalyst libraries. *J Comb Chem*, 2003, 5: 802—808[doi]
- 13 王华, 刘中民. 组合多相催化研究进展. *化学进展*, 2003, 15 (4): 256—263
- 14 Cheng H W, Zhang X J, Zhang S T, et al. Combinatorial studies of $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ relaxor ferroelectrics. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 2319[doi]
- 15 Zhao Z L, Luo Z L, Liu C H, et al. Quantitative measurement of piezoelectric coefficient of thin film using a scanning evanescent microwave microscope. *Rev Sci Instrum*, 2008, 79: 064704[doi]
- 16 Chen W, Liu Q F, Liu Q. A Combinatorial study of the corrosion and mechanical properties of Zn-Al material library fabricated by ion beam sputtering. *J Alloys Compod*, 2008, 459: 261[doi]
- 17 高琛, 黄孙祥, 陈雷, 等. 液滴喷射技术的应用进展. *无机材料学报*, 2004, 19(4): 714—722
- 18 Chen L, Bao J, Gao C, et al. Combinatorial synthesis of insoluble oxide library from ultrafine/nano particles suspension using a drop-on-demand inkjet delivery system. *J Comb Chem*, 2004, 6: 699—702[doi]
- 19 陈雷. 组合材料库的液相并行合成及红色真空紫外荧光材料敏化剂的组合筛选. 博士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2007
- 20 Chen L, Fu Y B, Zhang G B, et al. Optimization of Pr^{3+} , Tb^{3+} and Sm^{3+} co-doped $(\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}_{0.05}$ VUV phosphors through combinatorial approach. *J Comb Chem*, 2008, 10: 401—404[doi]
- 21 Gao C, Chen L, Bao J, et al. Energy transfer in $(\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35})\text{BO}_3:\text{Bi}^{3+}_{0.01}, \text{Eu}^{3+}_{0.04}$ under VUV excitation. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(11): J345—J347[doi]
- 22 Chan T S, Kang C C, Liu R S, et al. Combinatorial study of optimization of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}, \text{Eu}$ red phosphors. *J Comb Chem*, 2007, 9: 343—346[doi]
- 23 Holzwarth A, Schmidt P W, Maier W E. Detection of catalytic activity in combinatorial libraries of heterogeneous catalysts by IR thermography. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 2644[doi]
- 24 Ding J J, Jiu H F, Bao J, et al. Combinatorial study of co-fluorescence of rare earth organic complexes doped in the poly(methyl methacrylate) matrix. *J Comb Chem*, 2005, 7: 69—72[doi]
- 25 Jiu H F, Ding J J, Sun Y Y, et al. Fluorescence enhancement of europium complex co-doped with terbium complex in a poly(methyl methacrylate) matrix. *J Non-Crystal Solid*, 2006, 352: 197—202[doi]
- 26 Jiu H F, Ding J J, Bao J, et al. Combinatorial method for the study of new co-fluorescence enhancement system. *Spectrochimica Acta Part A*, 2005, 61: 3150—3154[doi]
- 27 Li X F, Luo Z L, Bao J, et al. Combinatorial screening of the BiDyYb iron garnet material system for high kerr rotation composition. *IEEE Trans Magn*, 2008, 44: 2091—2094[doi]
- 28 李雪飞. 高通量磁光成像表征方法与镧铈铋铁氧体磁光特性的组合筛选. 博士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2008