

[Review]

www.whxb.pku.edu.cn

## 组合化学法在筛选真空紫外荧光材料中的应用

陈雷<sup>1,\*</sup> 陈士夫<sup>2</sup> 程继贵<sup>1</sup><sup>1</sup> 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009; <sup>2</sup> 淮北煤炭师范学院化学系, 安徽 淮北 235000

**摘要:** 综述了近年来组合化学法在筛选新型真空紫外荧光材料研究方面取得的进展, 包括组合材料库的并行合成和高通量表征技术, 并重点介绍了组合材料库的设计艺术, 最后列举了组合化学法筛选真空紫外荧光材料体系研究的实例及结果.

**关键词:** 组合化学法; 真空紫外; 荧光材料; 并行合成; 高通量表征

**中图分类号:** O644; O6-1; TQ628.2

## Application of Combinatorial Chemistry Approach in Screening for Phosphors under Vacuum Ultraviolet Excitation

CHEN Lei<sup>1,\*</sup> CHEN Shi-Fu<sup>2</sup> CHENG Ji-Gui<sup>1</sup><sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China;<sup>2</sup> Department of Chemistry, Huaibei Coal Industry Teacher's College, Huaibei 235000, Anhui Province, P. R. China)

**Abstract:** The progress in combinatorial chemistry approach screening for new phosphors under vacuum ultraviolet excitation, including the technique of parallel synthesis and high through-put characterization of materials library, was summarized. The design of combinatorial library was introduced with a special emphasis. Finally, the practical example of the material system which has been optimized with combinatorial chemistry approach for plasma display panel phosphors were given in summarily.

**Key Words:** Combinatorial chemistry approach; Vacuum ultraviolet; Phosphor; Parallel synthesis; High through-put characterization

彩色等离子平板显示器(plasma display panel, PDP)是最有希望用作壁挂式电视的。目前, PDP 在一些性能上已经达到或超过阴极射线管的水平, 但有些性能尚不令人满意, 最主要的缺点是亮度和光效低<sup>[1]</sup>。PDP 主要是利用稀有气体 Xe 放电发出波长为 147 nm 真空紫外光(vacuum ultraviolet, VUV)来激发三基色荧光粉实现彩色显示的<sup>[2]</sup>。PDP 的性能与荧光粉密切相关。当前 PDP 中使用的三基色荧光粉主要为, 红色的  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  或  $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ ; 绿色的  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  或  $BaAl_{12}O_{17}:Mn^{2+}$ ; 蓝色的  $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu^{2+}$  或  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (BAM)<sup>[2]</sup>。这些荧光粉一方面

是发光效率低, 另一方面存在红光颜色不正、绿光余辉衰减时间较长、蓝光温度劣化以及历时劣化等不足<sup>[2]</sup>。要使 PDP 的亮度由目前的  $200-300 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$  提高到对电视机显示所期望的理想亮度  $700 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ , 那么 PDP 荧光粉的发光效率必须由目前的  $1-1.5 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$  提高到  $5 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$  以上<sup>[3]</sup>。PDP 的发展迫切需要针对 Xe 的特征波长开发新型荧光材料。

尽管人们对材料性质的理解已经有了很大的进步, 但由于理论发展相对滞后, 目前还无法根据材料的组分和处理工艺来准确预测多元复杂体系材料的性能。从这个意义上讲, 材料科学作为一门复杂科学

Received: January 2, 2008; Revised: January 25, 2008; Published on Web: March 13, 2008.

\*Corresponding author. Email: chichengfeiyang@yahoo.com.cn; Tel: +86551-2904566.

合肥工业大学博士学位专项基金(036402)资助项目

还处在经验科学阶段,新材料的发现就必然具有很大的偶然性.传统的材料研究模式通常是,合成一个样品,测试样品的性能,然后根据实验结果对成分和工艺做适当改进,再合成,再测试...人们形象地把传统的材料研究方法称之为“炒菜”,“一锅一次”(one-at-a-time).采用这种模式,需要经过多次反复试验、改进,才能得到性能优化的新材料,研究周期长,费用高.1970年,普林斯顿 RCA 实验室的化学家 Hanak<sup>[4]</sup>在寻找低温超导材料时,对这种传统方法越来越没有耐心,于是他设想能否同时合成大量不同组分的材料样品,并且对这些不同组分材料样品的相关性能进行快速检测,提出了“多样品概念(multiple-sample concept)”.Hanak 的这种创意后来不断地发展成为一门新兴学科——组合化学(combinatorial chemistry).“多样品概念”是组合方法(combinatorial approach)的先驱<sup>[4]</sup>.这种在一个基片上或微反应器阵列内通过有限步骤合成由  $A_iB_jC_k\cdots$  ( $i, j, k=1, 2, \dots, N$ )若干种组分构成的样品阵列(又称为组合材料库或材料芯片)的方法称为并行合成(parallel synthesis)<sup>[4]</sup>.对材料库内样品进行快速表征,以从中发现满足某一特定性能需要的材料组分(又称为线索材料或先导化合物, lead compound),称为高通量表征(high through-put characterization)<sup>[4]</sup>.组合化学法采用并行合成和高通量表征策略,极大地加快了材料研究的速度.组合化学法的这一优点已经在高温超导<sup>[5]</sup>、巨磁阻<sup>[6]</sup>、介电/铁电<sup>[7]</sup>、荧光<sup>[8,9]</sup>、半导体<sup>[10]</sup>、催化剂<sup>[11]</sup>、分子筛<sup>[12]</sup>、聚合物<sup>[13]</sup>等材料研究中得到验证.把组合化学法应用于筛选 VUV 荧光材料研究,将有力地促进新型 PDP 荧光粉的发现.

1995年, Xiang 等开创了把组合化学法应用于无机功能材料研究的先河<sup>[5]</sup>,1997年即出现了应用组合化学法筛选荧光材料研究的报道<sup>[4]</sup>.开展组合材料研究必须具备并行合成和高通量表征的手段,二者缺一不可.由于 VUV(100–200 nm, 6.2–12.4 eV)光子能量较高,在空气中迅速使氧气电离而被吸收,不能传播,给 VUV 激发下表征组合材料库提出了新挑战.直到 2002年,韩国 Sohn 等<sup>[15–19]</sup>才把组合化学法应用于 VUV 荧光材料研究,并从中筛选出几种可用作 PDP 荧光粉的候选材料.就国内情况而言,中国科学技术大学高琛教授领导的组合材料研究室在这方面做出了很多开创性的工作<sup>[20–23]</sup>.本文将对近年来组合化学法在筛选 VUV 荧光材料研究方面取得的进展进行综述.

## 1 组合 VUV 荧光材料库的设计

虽然组合化学法能够实现对大量不同元素掺杂、不同组分材料样品进行大规模筛选,但仍需在科学思想的指导下完成.科学合理的组合材料库设计,有助于筛选出特定的目标化合物.组合材料库的设计,涉及材料体系的选择、技术路线的确定、优化方案的选用、如何取样以及如何醒目地表达多种组元的成分-物性关系,尤为重要,但在以往的论文或综述性文献中很少见到对组合材料库设计做专门论述的,对此我们做一点总结.

### 1.1 优化方案

选择何种材料体系作为研究对象由研究者根据目标需求和已掌握的理论、专业知识以及个人经验和创新思维决定.组合化学方法与各种算法相结合是目前组合优化方案发展的重要趋势之一.优化随机变量常见的方法有基因算法(genetic algorithms)、随机算法(Monte Carlo algorithms)、人工神经网络法(artificial neural networks)等.这些算法辅助组合化学法已被应用于生物、制药和催化剂的筛选<sup>[24–27]</sup>.

基因算法是基于生物体优胜劣汰原理发展而来的.基因算法辅助组合筛选基本过程如下:首先通过随机或经验选取几种元素,按常规配比来合成第一代样品的组合材料库,然后对该组合材料库进行检测、筛选后,得出一系列较好的线索材料,并将之作为下一代样品库的“母本”.从“母本”库繁衍到“子本”库要经过两种变化,一种是“交叉”(crossover),另一种是“突变”(mutation).“交叉”是指将那些性能较好的“母本”中的元素或配方与其他元素相互交叉配对,这一过程可以将“进化”过程向更大的函数空间中深入.“突变”是指随机地引入新元素和新配方,或者是去掉现存的元素和改变现有配方,这样就可以防止“进化”过程局限在一个局域的最优区而无法进一步突破.Sohn 等把基因算法与组合化学法相结合应用于光致发光二极管(light emitting diode, LED)荧光粉的筛选,初始选取 Eu/Mg/Ca/Sr/Ba/Si/B 七种元素,通过适当配比来合成“母本”样品组合材料库,历经“交叉”和“突变”10“代”遗传进化,优化出的样品组分  $\text{Eu}_{0.14}\text{Mg}_{0.18}\text{Ca}_{0.07}\text{Ba}_{0.12}\text{B}_{0.17}\text{SiO}_8$  在 400 nm 激发下的亮度比任何已知红色荧光粉的亮度都高<sup>[28]</sup>.

当我们面对大量的不确定因素和巨大的函数空间,整体遍历无法实现而理论指导又无能为力的时候,随机算法是一种不错的选择,它可以用在元素和产物配比的选取等各种函数子空间的近似遍历上.

例如对一个 5 元体系, 我们可对其中的 3 元或 4 元采用遍历的方法, 对其余元素采用随机选择的方法. 常规实验方法所使用的区组设计、正交设计、饱和设计与超饱和设计、参数设计、混料设计等优化方案也可用于辅助组合筛选, 特别是混料设计, 对于选取多元体系荧光材料库内的样品成分非常有益.

### 1.2 多种组元的成分-物性关系的表达

若合成的材料库样品是薄膜样品, 那么可以利用连续梯度在三维空间把材料库的成分-性能对应关系清晰地表达出来. 如图 1 所示, 在  $\text{LaAlO}_3$  单晶衬底上合成  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$  连续变化成分梯度材料库, 首先沉积一层  $\text{TiO}_2$ , 在均匀沉积 Ba 的同时, 通过原位掩模(mask)在基片的上方匀速运动, 形成 Ba 连续成分梯度<sup>[29]</sup>. 薄膜沉积厚度( $H$ )与沉积速率( $v$ )和时间( $t$ )呈线性关系( $H=vt$ ), 掩模运动的速度决定了沉积时间( $t$ ). 然后把掩模分别旋转  $120^\circ$ , 以相同的方式沉积 Ca 和 Sr. 该成分梯度材料库的成分-物性关系如图 1(d)所示.

采用液相法合成的材料库样品一般是分立的, 难以做到如同薄膜库那样连续变化的成分, 取样密度的大小决定了合成样品的数目. 对于二元变量, 可以采用列表法对二元变量分别遍历, 见文献[30]. 图 2 为 Kim 等<sup>[18]</sup>给出的  $\text{CaO-Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  三元变量组合材料库样品的成分及其在  $147 \text{ nm}$  激发下的相对发光亮度, 把三角形每个边若干等分, 其中任何两条直线的交点为一种样品. 对于四元变量, 可借助四面体变形, 把四面体转化为二维平面图形, 见图 3<sup>[11]</sup>. 在图 3(a)左图中, 沿  $M_1M_4, M_4M_3, M_3M_2, M_2M_1$  把四面体  $M_1\text{-}M_2\text{-}M_3\text{-}M_4$  剪开, 则四面体表面可以转化为图 3(a)中间图形所示的两个相连的菱形, 把菱形  $45^\circ$  变形, 转化为图 3(a)右边所示的两个正方形. 两个正方形中相重叠的组分, 即虚线所表示的  $M_3M_4, M_4M_1, M_1M_2$ , 予以去除. 这样, 把四面体从外向内逐层剪开, 用图 3(b)所示的方式把四面体材料库在二维平面中表达出来<sup>[11]</sup>.

## 2 组合 VUV 荧光材料库的合成

1997 年, Symyx 公司的研究者们采用薄膜沉积(thin film deposition synthesis)与物理掩模(mask)相结合的方式, 在  $7.6 \text{ cm} \times 7.6 \text{ cm}$  的基片上合成了由 25000 个材料样品构成的荧光材料库, 在紫外激发下优化出色纯度较高且量子效率与  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  相当而价格只有  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  一半的红色荧光粉

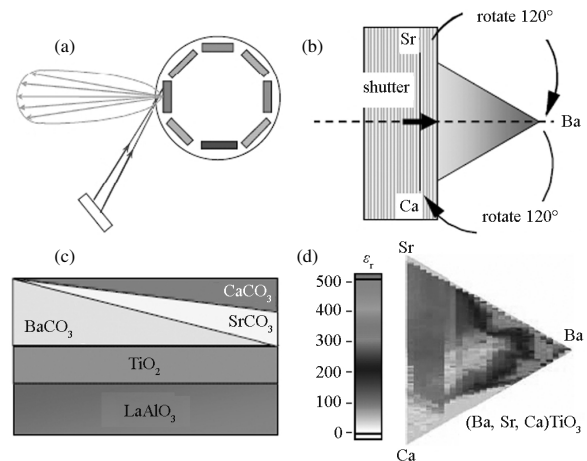


图 1 采用原位薄膜沉积结合连续掩模制备成分梯度材料样品库<sup>[29]</sup>

Fig.1 Preparing spread composition library with thin film deposition *in situ* combining movable shutter method<sup>[29]</sup>

$\text{Y}_{0.845}\text{Al}_{0.07}\text{La}_{0.06}\text{Eu}_{0.025}\text{VO}_4$ <sup>[14]</sup>. 同年, Sun 等<sup>[31]</sup>报道了喷射硝酸盐溶液合成荧光材料库的技术. 在不同的并行合成策略中, 与物理掩模或光刻相结合的薄膜沉积以及液相法(solution-based method)是最为广泛使用的合成方法. 对于荧光材料库, 最好是采用液相法合成. 液相法合成材料库, 能够使反应物前驱体溶液在分子水平充分混合, 缩短了多层膜之间的扩散过程, 易于消除薄膜样品中出现的亚稳相, 更为重要的是从物性表征上能够克服高密度分立薄膜样品难以分辨(例如荧光材料库中单个样品的光谱)的不足, 合成的产物为粉末. 液相法合成组合材料库通常是使用手动单/多道可调式微量吸管或液滴喷射装置把前驱体溶液置入预定的微反应器内, 经过适当的处

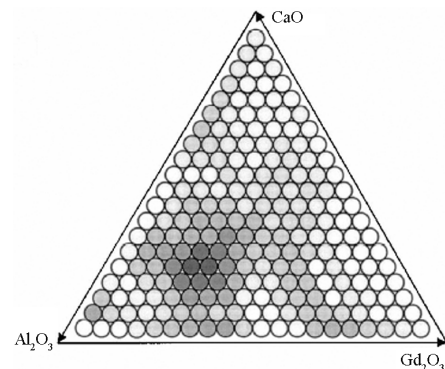
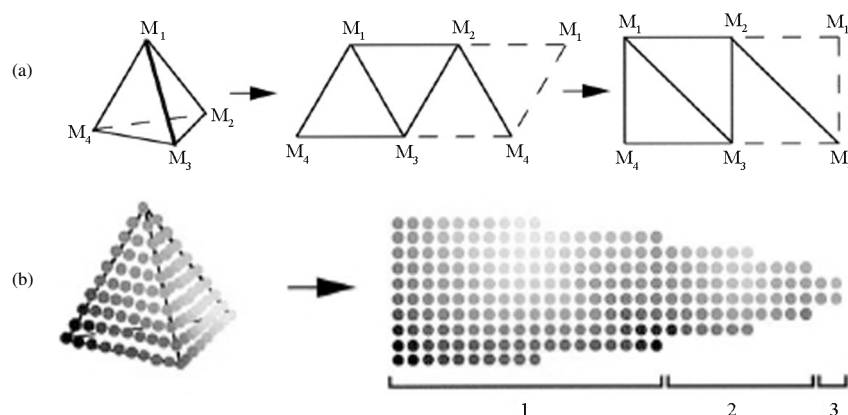


图 2  $\text{CaO-Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  材料库样品成分及其经  $1300^\circ\text{C}$  煅烧合成后在  $147 \text{ nm}$  激发下的相对发光亮度<sup>[18]</sup>

Fig.2 Composition map for  $\text{CaO-Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  library and its  $147 \text{ nm}$  excited luminescence after sintered at  $1300^\circ\text{C}$ <sup>[18]</sup>

The darker the shaded circle, the higher is the luminance.

图3 四面体材料库在二维空间的变换、排布<sup>[11]</sup>Fig.3 Spreading quaternary combinatorial library samples in a planar<sup>[11]</sup>

(a) unfolding of a quaternary phase diagram and mapping into two dimensions; (b) the arrangement of quaternary combinatorial library samples in a planar

理(例如高温煅烧),合成所需的材料库.与可调式微量吸管相比,液滴喷射装置具有纳升至皮升量级的分配能力,精度高,且为非接触喷射,污染小.除了可溶化合物,自然界有很多物质是难溶的.2004年,高琛研究组<sup>[32,33]</sup>进一步发展了组合材料库的悬浮液喷射合成方法,把难溶物制成稳定的悬浮液进行喷射,拓宽了液滴喷射合成组合材料库的范围.目前,材料库的合成方法已较为完备.韩国 Sohn 等<sup>[15-19]</sup>使用自行研制的“扫描式多通道注射输液系统(scanning multi-injection delivery system)”装置,将可溶化合物前驱体溶液注入反应器内,合成所需的材料样品库.他们采用的微反应器阵列为带有18个微孔的氧化铝基片(90 mm×40 mm×20 mm).前驱体溶液的混合、干燥、煅烧和样品的研磨以及后续的表面表征都是把样品保留在微反应器内进行<sup>[15]</sup>.

### 3 组合 VUV 荧光材料库的表征

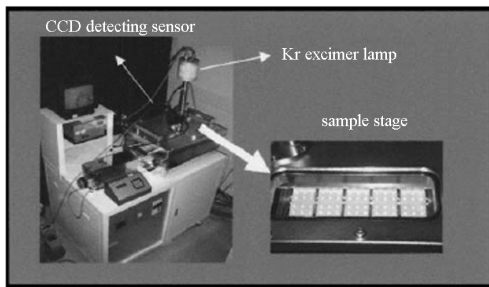
UV 激发下常见的荧光材料库表征方法有照相术和组合扫描荧光表征技术<sup>[9,32]</sup>. Danielson<sup>[14]</sup>和 Sun<sup>[31]</sup>等都是采用照相术对其材料库进行表征.照相术具有并行、快速、直观等特点,但照相术无法获得样品的光谱信息,也就无法根据发射光谱进一步获得荧光粉的色纯度和物质结构(荧光探针原理)等衍生信息.另外,照相术是根据照片中样品的发光亮度来判断样品的相对发光效率.若使用眼睛目测样品的相对亮度,一方面存在视觉函数的影响,另一方面裸眼感知的灵敏范围有限.因而,更精确的判断需借助数码技术对发光照片进行修正.组合扫描荧光表征技术通常是利用光纤光谱仪或光电探测器对组合材料库内的样品在特定波长激发下的发射光谱进行

逐个扫描,并利用计算机对光谱进行采集<sup>[32]</sup>. VUV 材料库也可采用这两种方法进行表征,但须在真空条件下进行.这要求必须合理地设计样品室以及采用适当的真空传动机械或部件.另外,激发 VUV 荧光材料库必须采用合适的激发光源.在其他波长激发下优化所得的高效荧光粉并不能用在 PDP 中<sup>[34,35]</sup>,传统灯用荧光粉在波长为 254 nm 紫外光激发下,量子效率达 90% 以上;但在波长为 147 nm 真空紫外光激发下,其发光效率很低.在 PDP 中,稀有气体辐射光波长与气体的组成和压力有关,主要以 Xe-147 nm 线性光为主;当压强增大时,会明显出现波长峰值为 172 nm 的连续辐射光谱<sup>[1]</sup>.因而,表征 VUV 荧光材料库,最好采用 Xe 灯 VUV 光源,这样能够使研究条件与实际应用相一致.

Sohn 等<sup>[15]</sup>采用自行研制的 VUV 发射光谱和激发光谱表征装置来对其 VUV 材料库的发光性能进行表征,其 VUV 发射光谱表征系统如图 4 所示.该系统使用 Kr<sub>2</sub> 准分子灯作激发源,CCD 探测器采集光谱后输入计算机,通过移动 X-Y 电动平台来实现对材料库内样品发射光谱的逐个扫描测试,实验在真空条件下进行.激发光谱测试系统采用 D<sub>2</sub> 灯作激发源,使用 VUV 单色仪对激发光单色化,同时配有发射光谱单色仪、光电倍增管和计算机辅助控制单元<sup>[16]</sup>.高琛研究组<sup>[29]</sup>开发了一台组合 VUV 荧光照相系统,该系统采用 Xe-147 nm 线性光作激发源,很好地模拟了 PDP 工作环境.

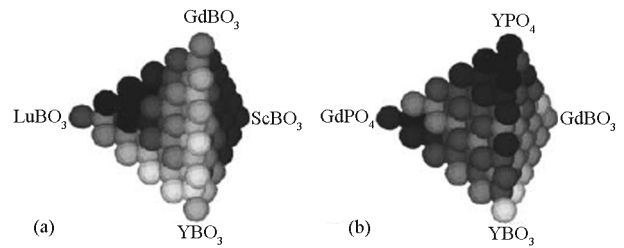
### 4 组合化学法筛选 VUV 荧光材料体系举例

对于发射红光的材料体系, Sohn 等<sup>[15,16]</sup>先后采用组合化学法对 Eu<sup>3+</sup>掺杂(Y, Gd, Lu, Sc)BO<sub>3</sub>、(Y, Gd)

图4 VUV材料库发射光谱测试系统<sup>[15]</sup>Fig.4 Emission spectrum measurement instrument for VUV library<sup>[15]</sup>

( $\text{BO}_3 \cdot \text{PO}_4$ )和 $\text{YRO}_4$ ( $\text{R}=\text{As}, \text{Nb}, \text{P}, \text{V}$ )体系的VUV发光进行研究. 他们对 $(\text{Y}, \text{Gd})(\text{BO}_3 \cdot \text{PO}_4)$ 体系组合优化所得的有效发光组分为 $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{BO}_3$ ,  $0.2 < x < 0.4$ , 同前人<sup>[35]</sup>采用常规实验方法报道的结果一致. 另外他们还发现, 该硼磷酸盐体系经 $1200^\circ\text{C}$ 煅烧发光亮度最高的组分为 $(\text{Y}_{0.55}\text{Gd}_{0.45})(\text{BO}_3)_{0.67}(\text{PO}_4)_{0.33}$ , 而不是 $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{BO}_3$ ( $0.2 < x < 0.4$ ),  $1100^\circ\text{C}$ 合成 $(\text{Y}, \text{Gd})(\text{BO}_3 \cdot \text{PO}_4)$ 材料库样品的VUV发光亮度比 $1200^\circ\text{C}$ 的高<sup>[15]</sup>. 对于 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc})\text{BO}_3$ 材料库, 分别经 $1050, 1100, 1150, 1200^\circ\text{C}$ 煅烧, 发现经 $1100^\circ\text{C}$ 煅烧合成的样品亮度最高, 优化出的最佳材料组分为 $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)\text{BO}_3$ ( $0 < x, y < 0.1$ ),  $\text{Eu}^{3+}$ 的最佳掺杂量为5% (molar fraction), 其发光亮度比商用红色PDP荧光粉(Kasei Optonix Ltd, Tokyo, Japan)高出约20%<sup>[15]</sup>.  $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc})\text{BO}_3$ 和 $(\text{Y}, \text{Gd})(\text{BO}_3 \cdot \text{PO}_4)$ 材料库的成分及其在 $1100^\circ\text{C}$ 煅烧合成样品的相对亮度如图5(a, b)所示, 图中灰度表示各样品在VUV激发下的相对亮度. 对 $\text{YRO}_4$ ( $\text{R}=\text{As}, \text{Nb}, \text{P}, \text{V}$ )体系优化出的最佳组分为 $\text{Y}(\text{P}_{0.92}\text{V}_{0.08}\text{Nb}_{0.05})\text{O}_4$ , 其发光亮度可以和商用红色PDP荧光粉相媲美<sup>[16]</sup>.

对于发射绿光的材料, Sohn等<sup>[17]</sup>首先用组合化学法对 $\text{YRO}_4$ ( $\text{R}=\text{As}, \text{Nb}, \text{P}, \text{V}$ ): $\text{Tb}^{3+}$ 材料体系的VUV发光进行筛选, 发现其发光亮度比 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的弱得多; 随后向 $\text{YRO}_4$ ( $\text{R}=\text{As}, \text{Nb}, \text{P}, \text{V}$ ): $\text{Tb}^{3+}$ 中加入 $\text{Gd}^{3+}$ , 发现发光最亮的组分为 $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ ; 继续优化 $(\text{Gd}_{0.85}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_x\text{O}_8$ , 获得P含量的最优值 $x=1.13$ , 其发光亮度比 $x=1.0$ 时高出40%; 进一步向 $\text{GdP}_x\text{O}_8:\text{Tb}^{3+}$ 引入 $\text{Y}^{3+}$ , 最终优化出的组分为 $(\text{Gd}_{0.74}\text{Y}_{0.11}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_x\text{O}_8$ , 其发光亮度比商用绿色PDP荧光粉 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 高, 且荧光衰减时间较短, 但色纯度有待进一步提高. 此外, 他们还用组合化学方法对 $\text{Tb}^{3+}$ 掺杂 $\text{CaO}-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系的VUV发光进行筛选, 优化出亮度最高的组分为 $\text{Ca}_{0.25}(\text{Gd}, \text{Tb})_{0.5}\text{Al}_{0.25}\text{O}_8$ , 对 $\text{Ca}_{0.25}(\text{Gd}, \text{Tb})_{0.5}\text{Al}_{0.25}\text{O}_8$

图5 经 $1100^\circ\text{C}$ 煅烧合成的 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc})\text{BO}_3$ (a)和 $(\text{Y}, \text{Gd})(\text{BO}_3 \cdot \text{PO}_4)$ (b)四面体材料库在 $147\text{nm}$ 激发下的亮度<sup>[15]</sup>Fig.5 The  $147\text{nm}$  excited luminance of quaternary combinatorial library  $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc})\text{BO}_3$ (a) and  $(\text{Y}, \text{Gd})(\text{BO}_3 \cdot \text{PO}_4)$ (b) prepared by sintering at  $1100^\circ\text{C}$ <sup>[15]</sup> gray levels standing for luminance

的结构进行分析, 发现该物质由 $\text{CaGdAlO}_4$ 、 $\text{CaGdAl}_3\text{O}_7$ 和微量的 $\text{GdAlO}_3$ 组成,  $\text{Tb}^{3+}$ 在该混合相中的发光效率比其中任何一种单相物质中的发光效率都高. 这一研究证实了多元复合相的发光效率可能比单一相更高的可能<sup>[18]</sup>.

对于发射蓝光的材料, 他们用组合化学法筛选了 $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}$ 体系的VUV发光, 优化出的组分为 $\text{SrBP}_5\text{O}_{20}:\text{Eu}^{2+}$ , 其发光亮度是商用蓝色PDP荧光粉BAM的2.8倍, 并且无热劣化, 但色纯度有待提高<sup>[19]</sup>.

## 5 结束语

社会发展对新型功能材料需求的急剧增加迫切需要发展新型材料研究方法, 组合化学法顺应了这一时代的要求. 组合化学法的应用使材料研究模式实现了由“炒菜”向“批量作业”转变, 使新材料的发现实现了由“叉鱼”向“网鱼”的方式转变. 其实, 组合化学法的优势远不止这些. 组合化学协会(Combinatorial Chemistry Society)在下一阶段的组合材料工作, 是通过在组合筛选中引入更深层次的考虑(包括引入各种算法和对大量相关/无关数据进行数据挖掘(data mining)), 实现传统方法无法达到的优势. 例如, 要在无生命特征的“材料样品”个体中引入遗传进化机制, 首先要合成由大量样品构成的“物种群”. 如果采用传统材料研究方法, 即便是对于一位训练有素的科学家, 其一生中所能合成和表征的样品数目也是有限的, 难以构成庞大且不断“进化”的“物种群”; 若采用组合化学法, 则在有限的步骤内可以合成成百上千个样品, 加之高通量表征, 就可以实现. 从自然哲学的角度来看, 科学研究方式的转变必将极大地促进相应学科的发展. 我们欣喜地看到材料研究的方式正逐步向更高水平更加深入的方

向迈进. 在 Sohn 等将组合化学法引入到 VUV 荧光材料研究将近 6 年的时间里, 取得了巨大的成就, 但如何能使组合化学法如同在制药领域一样成为行业研究的标准策略模式, 造福于人类, 仍需国内外同行做出巨大努力.

## References

- Li, J. Y. Rare earth luminescent materials and its application. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 232–254 [李建宇. 稀土发光材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 2003: 232–254]
- Kim, C. H.; Kwon, I. E.; Park, C. H.; Wang, Y. J.; Bae, H. S.; Yu, B. Y.; Pyun, C. H.; Hong, G. Y. *Journal of Alloys and Compounds*, **2000**, **311**: 33
- Rao, R. P.; Devine, D. J. *J. Lumin.*, **2000**, **87–89**: 1260
- (a) Hanak, J. J. *J. Mater. Sci.*, **1970**, **5**: 364  
(b) Dagani, R. *Combi. Chem.*, **1999**, **77**: 51
- Xiang, X. D.; Sun, X.; Briceno, G.; Lou, Y.; Wang, K. A.; Chang, H.; Wallace-Freedman, W. G.; Chen, S. W.; Schultz, P. G. *Science*, **1995**, **268**: 1738
- Briceño, G.; Chang, H.; Sun, X.; Schultz, P. G.; Xiang, X. D. *Science*, **1995**, **270**: 273
- Chang, H.; Gao, C.; Takeuchi, I.; Yoo, Y.; Wang, J.; Schultz, P. G.; Xiang, X. D.; Sharma, R. P.; Downes, M.; Venkatesan, T. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **72**: 2185
- Sun, X. D.; Gao, C.; Wang, J.; Xiang, X. D. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **70**: 3353
- Wang, J. S.; Yoo, Y.; Gao, C.; Sun, X.; Chang, H.; Xiang, X. D.; Schultz, P. G. *Science*, **1998**, **279**: 1712
- Großhans, I.; Karl, H.; Stritzker, B. *Mater. Sci. Eng. B*, **2003**, **101**: 212
- Reddington, E.; Sapienza, A.; Gurau, B.; Viswanathan, R.; Sarangapani, S.; Smotkin, E. S.; Mallouk, T. E. *Science*, **1998**, **280**: 1735
- Akporiaye, D. E.; Dahl, I. M.; Karlsson, A.; Wendelbo, R. *Angew. Chem.*, **1998**, **110**: 629
- Godovsky, D.; Chen, L. C.; Pettersson, L.; Inganäs, O.; Andersson, M. R.; Hummelen, J. C. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **2000**, **10**: 47
- Danielson, E.; Golden, J. H.; Mcfarland, E. W.; Reaves, C. M.; Weinberg, W. H.; Wu, X. D. *Nature*, **1997**, **389**: 944
- Sohn, K. S.; Kim, C. H.; Park, J. T.; Park, H. D. *J. Mater. Res.*, **2002**, **17**(12): 3201
- Sohn, K. S.; Jeon, I. W.; Chang, H.; Lee, S. K.; Park, H. D. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**: 2140
- Sohn, K. S.; Lee, J. M.; Jeon, I. W.; Park, H. D. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**: H182
- Kim, C. H.; Park, S. M.; Park, J. K.; Park, H. D.; Sohn, H. S.; Park, J. T. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**: H183
- Sohn, K. S.; Yoo, J. G.; Shin, N.; Toda, K.; Zang, D. S. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, **152**: H213
- Liu, X. N.; Cui, H. B.; Tang, Y.; Sun, X. H.; Liu, W. H.; Gao, C. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, **223**: 144
- Gao, C.; Bao, J.; Huang, S. X.; Liu, X. N.; Chen, L.; Ding, J. J.; Tang, Y. *Chin. J. Lumin.*, **2006**, **27**: 285 [高琛, 鲍骏, 黄孙祥, 刘小楠, 陈雷, 丁建军, 唐云. 发光学报, **2006**, **27**: 285]
- Gao, C.; Bao, J.; Luo, Z. L.; Liu, W. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(7): 899 [高琛, 鲍骏, 罗震林, 刘文汉. 物理化学学报, **2006**, **22**(7): 899]
- Gao, C.; Chen, L.; Huang, S. X.; Liu, X. N.; Liu, C. H.; Bao, J. The ink-jetting delivery instrument suitable for the combinatorial library synthesis by ink-jetting suspension precursors and the preparation of insoluble suspension. Chinese Patent, CN1603011. 2005 [高琛, 陈雷, 黄孙祥, 刘小楠, 刘磁辉, 鲍骏. 用于制备组合材料样品库的难溶物悬浮液喷射方法和装置. 中国专利, CN1603011. 2005]
- Weber, L. *Current Opinion in Chemical Biology*, **1999**, **2**: 381
- Young, S. S.; Wang, M.; Gu, F. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **2003**, **43**: 1916
- Umegaki, T.; Watanabe, Y.; Nukui, N.; Omata, E.; Yamada, M. *Energy & Fuels*, **2003**, **17**: 850
- Rodemerck, U.; Baems, M.; Holena, M.; Wolf, D. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, **223**: 168
- Sohn, K. S.; Kim, B. I.; Shin, N. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**: H243
- Chang, H.; Takeuchi, I.; Xiang, X. D. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **74**: 1165
- Chan, T. S.; Kang, C. C.; Liu, R. S.; Chen, L.; Liu, X. N.; Ding, J. J.; Bao, J.; Gao, C. *J. Combi. Chem.*, **2007**, **9**: 343
- 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
- Chen, L.; Bao, J.; Gao, C.; Huang, S.; Liu, C.; Liu, W. *J. Combi. Chem.*, **2004**, **6**: 699
- 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, **2004**, **20**(7): 722]
- Moine, B.; Bizarri, G. *Materials Science and Engineering B*, **2003**, **105**: 2
- Shionoya, S.; Yen, W. M. Phosphor handbook. Boca Raton, Boston, London: CRC Press, 2000: 392, 629