

文章编号: 1000-7032(2022)09-1446-13

## Bi<sup>3+</sup>掺杂体系的发光机理:第一性原理研究

楼碧波<sup>1\*</sup>, 尹 民<sup>2\*</sup>

(1. 重庆邮电大学 光电工程学院, 重庆 400065; 2. 中国科学技术大学 物理学院, 安徽 合肥 230026)

**摘要:** 随基质材料的不同, Bi<sup>3+</sup>离子可以产生深紫外、可见乃至近红外区域的发光, 经常被用作各类发光材料中的激活离子。对 Bi<sup>3+</sup>掺杂的能级结构和发光机理研究有助于新型发光材料的设计和性能改进。本文对近期开展的第一性原理计算的相关方法和结果进行分析总结, 讨论了 Bi<sup>3+</sup>掺杂体系基态和激发态的局域结构和电子结构共性, 借助位形坐标图分析讨论了该类材料激发、弛豫以及发射的动力学过程。所研究的激发态主要涵盖了 Bi<sup>3+</sup>的 6s<sup>1</sup>6p<sup>1</sup>电子组态、配体-掺杂离子电荷迁移态 6s<sup>2</sup>6p<sup>1</sup>加束缚空穴、金属-金属电荷迁移态 6s<sup>1</sup>加束缚电子以及电子在离子间迁移形成的 Bi<sup>2+</sup>-Bi<sup>4+</sup>离子对等 4 种类型。全文力图从 Bi<sup>3+</sup>光谱学特征的实验指认出发, 通过总结各种发光过程的物理图像及理论描述, 以若干代表性例子作为依托, 展示有关理论和计算对实验现象的分析和指引作用。同时, 也简要讨论了发光中心局域结构、基质带隙、缺陷能级等与 Bi<sup>3+</sup>离子发光性质之间的联系。

**关键词:** 第一性原理; Bi<sup>3+</sup>离子; 光致发光; 激发态

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220245

## Luminescence Mechanism of Bi<sup>3+</sup> Doped Materials: First Principles Studies

LOU Bi-bo<sup>1\*</sup>, YIN Min<sup>2\*</sup>

(1. School of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China;

2. School of Physical Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: loubb@cqupt.edu.cn; yinmin@ustc.edu.cn

**Abstract:** The trivalent bismuth ions can produce, depending on the host, luminescence in deep ultraviolet, visible and even near-infrared wavelengths, which are often adopted as activators for various luminescent materials. The theoretical studies on energy level structures and the luminescence mechanism of Bi<sup>3+</sup> dopants can support the design and performance improvement of new luminescent materials. Here, after providing a brief summary of the calculation methods developed and the formula derived to bridge the data from calculations based on density functional theory, we presented the theoretical results from the first-principles calculations on several prototype systems and provided an interpretation of the reported experimental results. The configurational coordinate diagrams with structures and energies from first-principles calculations played a central role in the analyses. Four different types of excited states of Bi<sup>3+</sup> ions are covered: the internal excitation of 6s<sup>1</sup>6p<sup>1</sup> electron configuration, the ligand-dopant charge transfer excitation of 6s<sup>2</sup>6p<sup>1</sup> plus a localized hole, the metal to metal charge transfer excitation of 6s<sup>1</sup> plus a bound electron, and the inter-valent Bi<sup>2+</sup>-Bi<sup>4+</sup> state as an excited state of a Bi<sup>3+</sup> pair. Great efforts have been done to provide detailed quantitative predictions on the spectroscopy of Bi<sup>3+</sup> ions in solids. The results clearly show the role played by theoretical studies

收稿日期: 2022-06-17; 修订日期: 2022-07-05

基金项目: 国家自然科学基金(52161135110, 11974338); 国家科技部中国-波兰政府间科技合作交流项目(2020[15]/10)资助  
Supported by National Natural Science Foundation of China(52161135110, 11974338); China-Poland Intergovernmental Science and Technology Cooperation Program(2020[15]/10)

in designing and optimizing novel luminescent materials. In addition, the relationship of luminescent properties of Bi<sup>3+</sup> ions with local coordination environment of dopant centers, band gap of hosts and defect levels was briefly discussed.

**Key words:** first-principles; Bi<sup>3+</sup> ions; photoluminescence; excited states

## 1 引言

随着基质材料的改变,掺杂入固体中的 Bi<sup>3+</sup> 离子可提供深紫外、可见乃至近红外光谱范围的发射,因而常被用作发光材料的激活离子<sup>[1-4]</sup>。同时 Bi<sup>3+</sup> 离子也常用作敏化剂,通过共掺改善稀土等离子掺杂体系的发光性能。Bi<sup>3+</sup> 离子基电子组态为[(Xe)4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>]6s<sup>2</sup>,其激发电子组态主要具有如下形式:6s<sup>1</sup>6p<sup>1</sup>电子组态、配体-掺杂离子电荷迁移态(6s<sup>2</sup>6p<sup>1</sup>加束缚空穴)、金属-金属电荷迁移态(6s<sup>1</sup>加束缚电子)以及电子在离子对间迁移形成的 Bi<sup>2+</sup>-Bi<sup>4+</sup>离子对等。这些激发电子组态容易受到基质晶格的影响,它们与 Bi<sup>3+</sup> 离子基电子组态之间的吸收和发射相较于三价稀土离子 f-f 跃迁,将呈现较大的展宽和斯托克斯(Stokes)位移。通过合理选择基质材料以及操控合成条件等,Bi<sup>3+</sup> 离子的光谱性能是可被调控的,如 ABZn<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Bi<sup>3+</sup> (A=Ca,Sr; B=Ba,Sr)、Cs<sub>2</sub>Ag<sub>0.6</sub>Na<sub>0.4</sub>InCl<sub>6</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Bi<sup>3+</sup>、XAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (X=Ba, Sr, Ca):Bi<sup>3+</sup>体系<sup>[5-7]</sup>,有望应用于白光照明、X射线探测和生物成像等领域。此外,一些 Bi<sup>3+</sup> 掺杂发光材料还具备长余辉发光现象,如 CaWO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>、KGaGeO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,在光催化、防伪、消毒等领域可拥有一定的应用前景<sup>[8-10]</sup>。

Bi<sup>3+</sup> 离子在玻璃光纤、荧光粉和晶体等体系中的诸多发光现象已被实验研究并广泛报道<sup>[1-4]</sup>。如 Krasnikov 等<sup>[2]</sup>对 Bi<sup>3+</sup> 离子各类光跃迁的特征进行了整理分析,总结了指认发光跃迁起源的常见光谱测量方法:激发/发射光谱、发光寿命、发光的浓度或温度依赖关系。Dang 等<sup>[3]</sup>分析总结了 Bi<sup>3+</sup> 掺杂发光材料的光谱调控策略,如调节多格位体系中 Bi<sup>3+</sup> 离子的占据、选择性激发发光中心、改变掺杂浓度以及通过共掺离子实施能量传递设计。Li 等<sup>[11]</sup>在 Ca<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>F 体系中比较了 Bi<sup>3+</sup> 离子所占据的三个不等价 Ca<sup>2+</sup> 格位的配位环境,分析了测量的实验光谱,并展示了电子云重排效应及晶体场对材料发射波长的影响。大量和长期的实验数据分析与总结<sup>[12-14]</sup>已经确认了发光材料研究中最

本质的关系,发光中心的局域环境主要决定能级结构性质以及材料的发光性能。基于此,人们尝试构建经验的构效关系模型,并用于预测 Bi<sup>3+</sup> 掺杂发光材料的发光性质。如 Boutinaud 等<sup>[12-13]</sup>参考稀土光谱理论,综合分析发光中心与配体之间的相互作用,通过拟合实验数据,获得了 Bi<sup>3+</sup> 离子光跃迁的经验公式,而 Dorenbos<sup>[14]</sup>则进一步经验地确定了 Bi-6s 及 -6p 轨道相对基质带边的位置。经验模型可以给出系列材料中 Bi<sup>3+</sup> 发光性能的变化趋势,但对于具体材料中的复杂光谱指认存在一定的困难。例如,Swart<sup>[15]</sup>指出室温下 YPO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup> 和 LaPO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup> 的激发光谱具有多个峰值,光谱指认存在困难,同时 Boutinaud 的经验公式分析、Dorenbos 的能级结构模型计算以及实验光谱的直接指认三者之间也存在部分不自洽。上述思考引发了我们进一步从第一性原理角度对 Bi<sup>3+</sup> 掺杂发光材料的光谱特性开展非经验的理论理解,以支撑相关的实验研究,同时促进和实现对新型 Bi<sup>3+</sup> 掺杂发光材料的设计和性能改进。

基于密度泛函理论的第一性原理方法可以对含有点缺陷的发光材料的结构、电子和光学性质进行有效的计算模拟<sup>[16-17]</sup>。过去十多年里,局域缺陷态的第一性原理计算<sup>[18]</sup>以及伴随发展起来的光谱学理论已经很好地应用到各类光学材料(稀土离子发光、过渡金属离子发光、自陷激子态发光<sup>[19]</sup>以及本征缺陷发光<sup>[20]</sup>)发光机理的解释和发光性能的设计。Sun 等<sup>[11]</sup>认为,对于 Bi<sup>3+</sup> 掺杂发光材料的研究,需要建立可靠的 Bi<sup>3+</sup> 发光性质与局域结构、基质带隙等之间的联系,同时也需要有清晰的发光过程的物理图像。近来,该第一性原理计算方法已被我们成功地扩展到了 Bi<sup>3+</sup> 掺杂发光材料<sup>[21-25]</sup>,并在若干代表性的体系中对 Bi<sup>3+</sup> 离子基态和激发态的几何与电子结构性质给予了较好的理论描述,同时借助于位形坐标模型也实现了激发、弛豫以及发射的动力学过程的数值分析与讨论。

本文将从 Bi<sup>3+</sup> 离子光谱学特征的实验指认出发,在能级结构图像和位形坐标图的基础上,首先

对  $\text{Bi}^{3+}$  离子基组态  $6s^2$  与四类激发组态 (即  $6s^1 6p^1$  电子组态、配体-掺杂离子电荷迁移态  $6s^2 6p^1$  加束缚空穴、金属-金属电荷迁移态  $6s^1$  加束缚电子以及电子在离子对间迁移形成的  $\text{Bi}^{2+}\text{-Bi}^{4+}$  离子对) 间的光跃迁过程进行了系统总结。其次, 我们针对上述每种跃迁类型, 逐一介绍相关的理论计算方案。最后, 我们以若干代表性例子作为依托, 充分展示了有关理论和计算对实验现象的分析和指引作用。此外, 从发光性能预测的角度, 我们也分析了  $\text{Bi}^{3+}$  离子发光性质与配位环境、基质带隙、缺陷能级等之间的关联。

## 2 $\text{Bi}^{3+}$ 的光谱特征和跃迁过程

$\text{Bi}^{3+}$  离子的发光通常处于蓝光及绿光范围, 在一些材料中可以产生紫外及近红外发射。结合 Krasnikov 对  $\text{Bi}^{3+}$  离子光跃迁特征的理解<sup>[2]</sup>,  $\text{Bi}^{3+}$  离子的光跃迁根据其光谱、温度及浓度响应特性分为以下两大类: (1) 具有较小半高全宽 (0.3 eV) 及 Stokes 位移 ( $\sim 0.7$  eV)<sup>[26]</sup>、低温环境中 (4.2 K) 寿命在毫秒量级且随着温度上升 (40 ~ 100 K) 寿命保持不变, 进一步升高温度则出现发光寿命骤减、在一定范围内发光强度随掺杂浓度呈现线性变化的发光<sup>[2]</sup>, 例如  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$  体系中能量为 4.0 eV 的发射<sup>[27]</sup> 源自于  $^3\text{P}_{0,1}$  激发态。其机理及过程可理解为如下:  $\text{Bi}^{3+}$  离子具有  $6s^2$  基电子组态 ( $^1\text{S}_0$ ), 而  $6s^1 6p^1$  激发组态则由于自旋轨道耦合以及交换作用分裂为单重态  $^1\text{P}_1$  以及三重态  $^3\text{P}_{0,1,2}$ 。基态  $^1\text{S}_0$  到单重态  $^1\text{P}_1$  的跃迁在实验上通常对应到真空紫外区域的强吸收, 而吸收完成后往往会经历较高  $^1\text{P}_1$  激发态能级到更低三重态能级的无辐射弛豫, 再之后观测到从三重态  $^3\text{P}_{0,1}$  到基态  $^1\text{S}_0$  的发射。这样的发射形式上看起来是自旋禁戒的, 但由于旋轨耦合导致的自旋量子态混合使得光发射跃迁成为可能。低温环境 ( $< 100$  K) 中, 发射一般源自于最低的  $^3\text{P}_0$  态, 其具备较长的发光寿命 ( $\sim 10^2$  ms)。室温下,  $^3\text{P}_1$  与  $^3\text{P}_0$  之间的能量间隔通常在 0.2 eV 以内, 发射可以同时包含  $^3\text{P}_{0,1}$  态, 这使得发光寿命骤减。此外, 由于  $^3\text{P}_{0,1}$  态到  $^1\text{S}_0$  的发射本质应该理解为  $\text{Bi}^{3+}$  离子 6s 和 6p 轨道之间的跃迁, 所引起的结构弛豫相对较小, 因而光谱的半高全宽及 Stokes 位移较小。观测到的跃迁能量也同样相对稳定, 实验上常将该类型发射记作 A 带。(2) 相较于 A 带跃迁, 具有明显更大的半高全宽<sup>[2]</sup> 和 Stokes 位移、发光寿命在更低的温度 ( $\sim 6$  K) 出现骤减并持

续降低直到 100 K 左右, 例如  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$  体系中能量为 2.7 eV 的发射<sup>[27]</sup>, 一般可指认为类激子态型。其发光机理及过程如下: 固体中掺杂的  $\text{Bi}^{3+}$  离子可以扮演电子或空穴陷阱, 使得  $\text{Bi}^{3+}$  离子在作为发光中心时拥有电荷迁移态的激发形式。稀土  $\text{Eu}^{3+}$  离子掺杂体系被激发, 可以形成  $\text{Eu}^{2+}$  离子结合一个束缚空穴的激发态  $\text{Eu}^{2+} + h_{\text{VBM}}$  (VBM 表达了空穴位于价带顶), 进而产生电荷迁移态跃迁<sup>[28]</sup>。类似地,  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂体系同样可以发生该过程:  $\text{Bi}^{3+} \leftrightarrow \text{Bi}^{2+} + h_{\text{VBM}}$ , 也即配体-掺杂离子电荷迁移态 ( $6s^2 6p^1$  加束缚空穴) 与基组态  $6s^2$  之间的跃迁 (CT)。一些体系中,  $\text{Bi}^{3+}$  离子还可以形成  $\text{Bi}^{4+}$  离子 ( $6s^1$ ) 加一个被束缚在导带底附近的电子的组合激发态, 也即  $\text{Bi}^{3+} \leftrightarrow \text{Bi}^{4+} + e_{\text{CBM}}$ , 其中 CBM 代表导带底。由于导带底主要由金属阳离子的轨道成分组成, 因而该过程对应到  $\text{Bi}^{3+}$  阳离子与基质阳离子之间的电荷迁移, 常被记作金属-金属电荷迁移态跃迁 (MMCT)。由于类激子态的激发三重态中最低能级与亚稳态能级间能隙极小 ( $\sim 1$  meV)<sup>[29]</sup>, 因而发生寿命变化的温度极低。其次, 跃迁过程涉及电荷迁移, 发光中心的有效电荷产生较大变化, 因而其配体环境的结构弛豫通常比 A 带发射更大, 表现为更大的 Stokes 位移以及宽包发射的特性。同时, MMCT 与 CT 跃迁涉及组成带边成分的基质离子, 其跃迁能量极容易受基质成分改变的影响。此外, 在类激子态中, 有一类由于离子团聚或是能量传递实现的  $\text{Bi}^{3+}$  离子对之间的电荷迁移态跃迁 (IVCT) 值得单独一提: 即  $\text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{3+} \leftrightarrow \text{Bi}^{2+} + \text{Bi}^{4+}$ <sup>[30]</sup>。在一定范围内, 这类发射的发光强度随掺杂浓度的增加呈现超线性变化。同时, 在一些  $\text{Bi}^{3+}$  发光材料中, 例如  $\text{YPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ <sup>[31]</sup>、 $\text{CaSb}_2\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$ <sup>[32]</sup>, IVCT 跃迁的激发光谱特征接近孤立  $\text{Bi}^{3+}$  离子的 A 带, 且发射谱中经常伴随有 A 带发射。

第一性原理计算通过构建位形坐标图, 可以对上述  $\text{Bi}^{3+}$  离子跃迁进行准确描述, 并给出清晰的激发、弛豫和发射过程。根据 Franck-Condon 原理, 激发为基态平衡几何构型下体系从初态到末态的跃迁, 实验通常可以观察到若干个激发峰, 对应于图 1 中位形坐标图的黑色实线。然而, 主要的发射源自于结构弛豫后能量最低的激发态, 此处为  $^3\text{P}_{0,1}$  态。MMCT 和 CT 对应的高激发态并不稳定, 其势能面与最低的 A 带激发态势能面交错



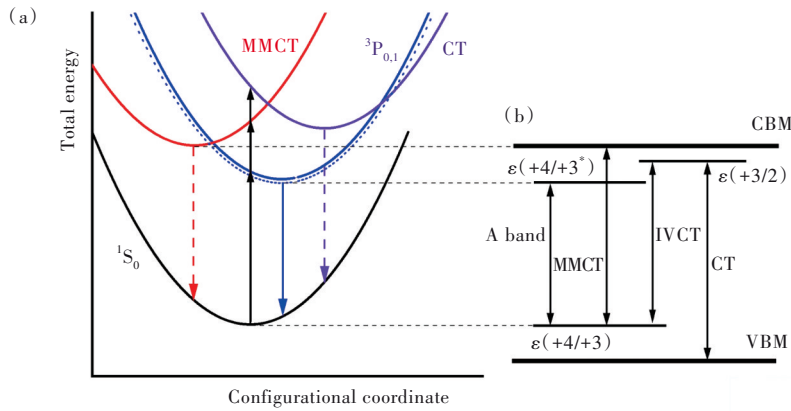


图1 (a)位形坐标图:黑线为竖直吸收,蓝线为最低 $^3P_{0,1}$ 激发态的竖直发射,红虚线和紫虚线分别表示源自MMCT态和CT态的竖直发射(高激发态通常不提供发射,记作虚线);(b)电荷转变能级图:黑色双向实线为各类跃迁(A带、MMCT、CT和IVCT)的零声子线。 $\epsilon(+4/+3)$ 和 $\epsilon(+3/+2)$ 分别为Bi<sup>3+</sup>离子扮演作空穴和电子陷阱的能级,其相对带边能隙则为陷阱深度。 $\epsilon(+4/+3)$ 和 $\epsilon(+4/+3^*)$ 可看成Bi<sup>3+</sup>离子 $^1S_0$ 和 $^3P_{0,1}$ 态在带内的位置。

Fig.1 (a) The configuration coordinate diagram: the black and blue lines indicate the absorption and the emission transitions, and the red and purple dashed lines indicate the fictitious emission transitions from the MMCT and CT states, respectively. (b) The charge transition level diagram: the black bidirectional solid lines are zero phonon lines of various transitions (A band, MMCT, CT and IVCT),  $\epsilon(+4/+3)$  and  $\epsilon(+3/+2)$  are the hole and electron trap levels provided by Bi<sup>3+</sup> ions, respectively. The hole and electron trap depths are given by  $\epsilon(+4/+3)$  minus VBM and CBM minus  $\epsilon(+3/+2)$ , respectively. Whereas  $\epsilon(+4/+3)$  and  $\epsilon(+4/+3^*)$  can be also regarded, correspondingly, as the locations of  $^1S_0$  and  $^3P_{0,1}$  states of the Bi<sup>3+</sup> ion in the band gap in the sense of adiabatic ionization.

且势垒较小,很容易弛豫到最低的 $^3P_{0,1}$ 激发态并形成A带跃迁为主的发光。位形坐标图展示的跃迁过程也可以呈现在包含带边的能级结构图中。图1中的 $\epsilon(+4/+3)$ 为Bi<sup>3+</sup>离子的电荷转变能级,即Bi<sup>3+</sup>离子热离化一个6s轨道电子转变为Bi<sup>4+</sup>离子所对应的单电子能级。 $\epsilon(+4/+3)$ 与价带顶之间的能隙对应于Bi<sup>3+</sup>离子扮演作空穴陷阱的陷阱深度,而与导带底之间的能量差则可用于近似Bi<sup>3+</sup>离子MMCT跃迁( $Bi^{3+} \leftrightarrow Bi^{4+} + e_{CBM}$ )的零声子线。同理, $\epsilon(+3/+2)$ 为Bi<sup>3+</sup>离子在6p轨道上俘获一个电子转变为Bi<sup>2+</sup>离子所对应的单电子能级,其与导带底之间的能隙为Bi<sup>3+</sup>离子扮演作电子陷阱的陷阱深度,而与价带顶之间的能量差则可用于近似Bi<sup>3+</sup>离子CT跃迁( $Bi^{3+} + e_{VBM} \leftrightarrow Bi^{2+}$ )的零声子线。类似地,通过A带的零声子跃迁能,我们给出了 $^3P_{0,1}$ 激发态在禁带中对应的能级位置并记作 $\epsilon(+4/+3^*)$ 。其中,A带和MMCT态的零声子线都涉及相同的 $\epsilon(+4/+3)$ 转变能级。IVCT则为一对近邻Bi<sup>3+</sup>离子之间的电荷迁移,其零声子线可通过 $\epsilon(+4/+3)$ 和 $\epsilon(+3/+2)$ 之间的能差近似(未考虑离子对之间的库伦作用)。

具体到不同材料,Bi<sup>3+</sup>离子各激发态的相对位置可能存在较大差异。此外,高对称体系中Bi<sup>3+</sup>

掺杂可能引起杂质激子态的发射,而非等价取代的Bi<sup>3+</sup>格位还存在电荷补偿缺陷的影响。对于Bi<sup>3+</sup>发光材料,指认其发射的激发态来源以及给出完整的发光过程一直是实验和理论研究共同面临的挑战。

### 3 各类光跃迁模拟

#### 3.1 A带跃迁和IVCT态跃迁

两电子图像的Seitz模型<sup>[33]</sup>被广泛接受并应用于当前Bi<sup>3+</sup>发光材料的机理解释。6s<sup>1</sup>6p<sup>1</sup>激发组态在自旋轨道耦合及交换作用影响下的能级分裂如图2所示。基于该模型的拓展,人们进一步发展了分子轨道理论<sup>[34]</sup>和镶嵌团簇的从头计算<sup>[35]</sup>,并用于Bi<sup>3+</sup>离子6s<sup>1</sup>6p<sup>1</sup>激发组态能级结构以及相关的光跃迁性质的定量计算。2014年,Du将杂化密度泛函方法应用于同样拥有6s<sup>2</sup>外壳层的Tl<sup>+</sup>离子掺杂材料<sup>[36]</sup>。虽然作为一种单电子计算方案,密度泛函计算不能完全再现所有多电子能级的能量,但其计算得到的基态 $^1S_0$ 和最低激发态 $^3P_{0,1}$ 的激发和发射能与实验结果较为吻合。

密度泛函理论是一种用于基态计算的单电子理论,但通过一些电子占据的限制方法,可以实现激发态的模拟,并给出激发态的平衡几何构型以

及电子结构性质<sup>[37]</sup>。孤立  $\text{Bi}^{3+}$  离子的激发态计算中,在考虑自旋轨道耦合的密度泛函计算中通过限制性占据方法,可以将一个电子从  $6s_{1/2}$  的 Kohn-Sham 轨道移动并束缚到  $6p_{1/2}$  轨道,以形成  ${}^3\text{P}_{0,1}$  激发态,再对该激发态进行相应的结构弛豫,实现激发态平衡构型的计算。对于电子从  $\text{Bi}^{3+}$  离子到近邻  $\text{Bi}^{3+}$  的电荷迁移态低于  $\text{Bi}^{3+}$  离子自身  ${}^3\text{P}_{0,1}$  态的体系,通过限制性占据方法我们也可以实现 IVCT 激发态平衡几何构型的计算。值得注意的是,密度泛函方法中通过单电子轨道束缚占据方法模拟出的  ${}^3\text{P}_{0,1}$  激发态(见图 2)是对最低发射能态的近似,并不能简单等同于 Seitz 模型中  ${}^3\text{P}_0$  和  ${}^3\text{P}_1$  能态中任何一个。在获取基态及激发态平衡构型的基础上,根据 Franck-Condon 原理,基态平衡构型下激发态和基态的总能差( $\Delta\text{SCF}$  方法<sup>[38]</sup>)对应到激发能,而激发态平衡构型下激发态和基态的总能差则为发射能。

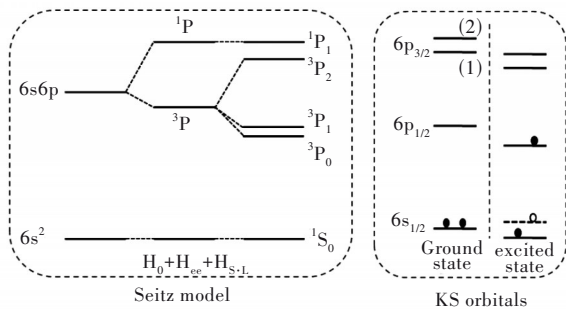


图 2 Seitz 模型描述的与密度泛函理论单电子轨道(KS orbitals)计算的最低激发态对比,自旋轨道耦合效应已被计入。

Fig.2 Comparison between the lowest excited states described by the Seitz's multi-electron and single-electron Kohn-Sham (KS) orbital models of the density functional theory. The spin-orbit coupling has been considered.

### 3.2 CT 和 MMCT 态跃迁

杂化泛函计算可以提供较为准确的能带结构计算,有望准确描述电荷迁移态跃迁(MMCT 和 CT 态)。具体计算时,考虑到接近基质带边的束缚电子或空穴对发光中心的局域几何结构影响很小,可以通过在密度泛函计算中控制电子结构(体系电子数量),使之对应于  $\text{Bi}^{4+}$  和  $\text{Bi}^{2+}$  掺杂的体系,再进行结构弛豫得到近似的 MMCT 和 CT 态平衡几何构型。

MMCT 激发态由  $\text{Bi}^{4+}$  离子加一个被束缚在导带底的电子组成,故该激发态能量可通过  $\text{Bi}^{4+}$  掺

杂体系能量加上导带底的一个电子的能量来近似,而跃迁能则为激发态能量与同几何构型下的基态体系的能量之差,即:

$$\epsilon_{\text{MMCT}} = \left[ \epsilon_{\text{CBM}} + E_{\text{tot}}\left(\{\text{Bi}^{4+}\}_{3,+}\right) \right] - E_{\text{tot}}\left(\{\text{Bi}^{3+}\}_{3,+}\right), \quad (1)$$

其中,两个“3+”下标表示基态几何结构的  $\text{Bi}^{4+}$  掺杂或  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂体系总能,计算结果为 MMCT 跃迁的激发能,而对于发射能则需要先在“4+”(  $\text{Bi}^{4+}$  掺杂体系)平衡几何构型下进行初末态总能差的计算。类似地,也可以用  $\text{Bi}^{2+}$  离子掺杂体系加一个被束缚在价带顶的空穴的总能量与基态体系之间的能量差,计算 CT 跃迁的吸收和发射能,即:

$$\epsilon_{\text{CT}} = \left[ E_{\text{tot}}\left(\{\text{Bi}^{2+}\}_{3,+}\right) - \epsilon_{\text{VBM}} \right] - E_{\text{tot}}\left(\{\text{Bi}^{3+}\}_{3,+}\right). \quad (2)$$

总的来说,  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂体系最低的激发态,即实验中发光占据主导的激发态通常容易计算获得,而更高的激发态或亚稳态则需要近似考虑。结合不同的发光中心局域结构以及该构型下的体系能量计算,可以绘制不同能态在不同构型下的势能面曲线,进而构建位形坐标图并分析完整的激发发射过程。这样计算的光跃迁能和实验观测到的光谱的最低激发发射能相比较。然而,一些体系中电荷迁移态的束缚电子(空穴)会对发光中心产生较大影响,在激发态结构和光跃迁能量计算中则需要具体分析。此外,第一性原理计算中存在和晶格尺寸相关的误差以及“带隙问题”<sup>[39-40]</sup>,这些都会对材料电子结构性质等相关方面的分析带来一定的影响,本文这里并不作深入的展开。

## 4 $\text{Bi}^{3+}$ 掺杂体系的计算模拟结果分析

### 4.1 $\text{CaMO}_3:\text{Bi}^{3+}$ ( $M = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}$ )

对于 MMCT 和 A 带两者之间的发射竞争, Boutinaud 曾提及过三种可能的模型<sup>[12]</sup>,相应的情形在  $\text{CaMO}_3\text{Bi}^{3+}$  ( $M = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}$ ) 体系中得到了很好的体现,相关工作<sup>[21]</sup>对该系列材料进行了第一性原理计算并给出了发光过程。实验观测到三类材料的发光现象存在明显差异,其中  $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$ <sup>[41]</sup> 和  $\text{CaSnO}_3:\text{Bi}^{3+}$ <sup>[42]</sup> 的发射波包具有比  $\text{CaZrO}_3:\text{Bi}^{3+}$ <sup>[43]</sup> 更大的展宽,三者的半高全宽分别为 0.57, 0.59, 0.31 eV。低温环境中,  $\text{CaSnO}_3:\text{Bi}^{3+}$  除了峰值位于 452 nm (2.74 eV) 的主要发射外,还存在一个 360 nm (3.44 eV) 附近较弱的发射峰。三类材料的激发光谱均具有多个峰值,  $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$  的激

发覆盖 250 ~ 400 nm (3.10 ~ 4.96 eV) 范围, 峰值位于 320 nm (3.88 eV) 且在 375 nm (3.31 eV) 处呈现出一个肩峰, 该体系测量的激发光谱于 250 nm (4.96 eV) 处在短波方向呈现被截断的情况。CaSnO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup> 主要在 308 nm (4.02 eV) 和 260 nm (4.77 eV) 附近有两个激发峰值。CaZrO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup> 的激发谱较为清晰, 包含一个峰值处于 304 nm (4.07 eV) 的窄带激发 (0.48 eV 的半高全宽) 和覆盖 214 ~ 248 nm (5.0 ~ 5.8 eV) 的宽带。

第一性原理计算实现了 CaMO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup> 体系 MMCT、A 带和 CT 态的激发能计算, 其数值能指认实验测量的激发光谱, 系统解释了三种基质中 Bi<sup>3+</sup> 光谱现象的差异, 从而较准确地揭示了发光机理。具体来说, 计算给出的 CaTiO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup> 的 MMCT 激发能为 3.05 eV, A 带激发较高为 3.69 eV, CT 激发能 (4.72 eV) 则远高于基质的带隙 3.72 eV, 分别对应于肩峰 (3.31 eV)、激发宽包 (峰值 3.88 eV) 和短波截断附近的激发 (4.96 eV)。计算指出 CaSnO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup> 体系带隙比 CaTiO<sub>3</sub> 的带隙大 1.36 eV, 而导带底的上移导致 MMCT 激发态的位置更为接近 A 带激发态, 分别为 3.78 eV 和 3.99 eV。由于两者的激发峰值接近, MMCT 激发预计被偶极部分允许的较强 A 带激发光谱所掩盖, 对应于实验上 4.02 eV 附近的激发单峰。CaZrO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup> 体系带

隙最大 (5.94 eV), 因而 MMCT 激发远高于 A 带。计算的 A 带激发 (4.10 eV) 对应于测量的 4.07 eV 附近窄带激发, 而 CT (5.50 eV) 和 MMCT (5.19 eV) 激发重叠形成实验所测到的宽带。

结合图 3, 我们对 CaMO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup> (M=Zr, Sn, Ti) 的发射差异进行如下讨论。CaTiO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup> 体系的基质带隙较小, Bi 离子的 6p 轨道位于导带深处, 因而其发射源自于最低的 MMCT 激发态, 从而波包展宽较大。CaSnO<sub>3</sub> 的带隙比 CaTiO<sub>3</sub> 的带隙大 1.36 eV, 导带底的上移使得 MMCT 和 A 带激发态的相对位置有别于 CaTiO<sub>3</sub>。室温下, 该体系 A 带激发态上的电子会弛豫到最低的 MMCT 激发态并发射。而低温环境中, 由于 A 带与 MMCT 激发态的发光中心局域环境存在较大的结构差异, CaSnO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup> 体系的发射除了包含 MMCT 发射, 还可以观察到较弱的 A 带发射。CaZrO<sub>3</sub> 基质的带隙更大, 导带底的进一步抬升使得 MMCT 激发态远高于 A 带 (<sup>3</sup>P<sub>0,1</sub>) 激发态, 因而发射转变为以 A 带为主。可见, 构成导带底成分的阳离子性质的改变会引起导带底的移动, 在很大程度上影响着 Bi<sup>3+</sup> 离子的 6p 轨道与 CBM 之间的相对位置, 进而实现 MMCT 与 A 带发射的转变。这与 Boutinaud 提出的 A 带和 MMCT 态跃迁竞争图像一致。

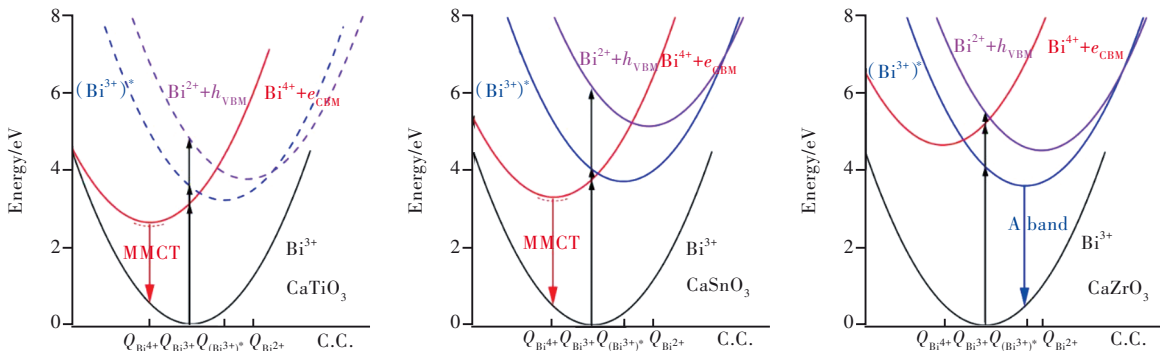


图3 CaMO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup> (M = Ti, Sn, Zr) 体系的位形坐标图。随着 M 离子变化, 体系带隙增加, MMCT 和 <sup>3</sup>P<sub>0,1</sub> 激发态之间的相对位置发生变化, 进而使得体系发光性质改变。

Fig.3 Configurational coordinate diagrams of the CaMO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup> (M = Ti, Sn, Zr). Along M = Ti, Sn, Zr, the band gap of the system increases, and the relative position between MMCT and <sup>3</sup>P<sub>0,1</sub> excited state changes, which leads to the switch from MMCT emissions in the first two systems to A band emission in the third system.

#### 4.2 MPO<sub>4</sub>: Bi<sup>3+</sup> (M = Y, La)

前文提到, 经验模型以及实验研究对 MPO<sub>4</sub>: Bi<sup>3+</sup> (M=Y, La) 体系的光谱分析仍然存在一些困惑。基于 YPO<sub>4</sub>: Bi<sup>3+</sup> 的实验测量, Blasse<sup>[44]</sup> 报道了 233 nm (5.32 eV) 激发下寿命为 0.7 μs 的 342 nm (3.62 eV) 发射, 并将之指认为 A 带光跃迁。Jüstel

等<sup>[45]</sup> 则将报道的 160 nm (7.75 eV) 激发下波长为 241 nm (5.14 eV) 的发射指认为 A 带发射。Cavalieri 等<sup>[31]</sup> 额外探测到长波发射具有 227 nm (5.46 eV) 的窄带激发和覆盖 150 ~ 190 nm (6.53 ~ 8.27 eV) 的激发, 分别指认为 A 带和 <sup>1</sup>S<sub>0</sub> → <sup>1</sup>P<sub>1</sub> 的激发。Boutinaud<sup>[12]</sup> 基于公式模型, 判断 YPO<sub>4</sub>: Bi<sup>3+</sup> 峰值位于



5.32 eV 的激发为 MMCT, 并与 A 带的激发能相近, 3.62 eV 附近的宽带发射则可能源自 MMCT 激发态。为了进一步确定长波发射的来源, Srivastava 等<sup>[46]</sup>分析了  $\text{YPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  长波发射强度与掺杂浓度之间的依赖关系, 指出该发射和  $\text{Bi}^{3+}$  离子对及团聚有必然联系。Dorenbos<sup>[26]</sup>基于经验模型提供的指认有别于 Boutinaud, 他认为 MMCT 激发能为 7.3 eV, 6.53 ~ 8.27 eV 的激发同时包含 MMCT 和  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ 。

通过确定孤立  $\text{Bi}^{3+}$  离子 A 带、MMCT、CT 激发态以及  $\text{Bi}^{3+}$  离子对 (IVCT) 激发态, Feng 等通过第一性原理计算<sup>[23]</sup>明确了  $\text{YPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  体系的发射来源。其中, 计算的 A 带发射能 5.10 eV 明显低于 CT (5.66 eV) 和 MMCT (7.53 eV) 的发射, 可以很好地指认短波发射 (5.14 eV)。长波发射则源自于  $\text{Bi}^{3+}$  离子对激发态, 其计算的 IVCT 发射能为 4.22 eV, 略高于实验测量值, 偏差可归结为基于梯度密度近似泛函的计算中, 未能充分考虑  $\text{Bi}^{3+}$  离子对的激发态结构弛豫。计算的 A 带激发能为 5.54 eV, 与 Cavalli 等测量的激发光谱中 5.46 eV 的窄带激发相一致, 进一步明确了  $\text{YPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  的 A 带跃迁性质。此外, 计算指出 MMCT、CT 和  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$  的激发分别在 150, 175, 159 nm, 均处于 150 ~ 190 nm 的激发宽包内, 支撑了 Dorenbos 经验模型给出的结论。

对于  $\text{LaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  体系, Blasse<sup>[47]</sup>报道实验测量的 241 nm (5.14 eV) 附近的窄带激发为 A 带, Moncorgé 等对此进行了验证<sup>[48]</sup>, 并指出该激发可以导致 365 ~ 620 nm (2.00 ~ 3.40 eV) 峰值位于 450 nm (2.76 eV) 的发射。同时, 241 nm 还是产生

450 nm 发射的最低激发能。显然, 该激发发射过程体现的 Stokes 位移过于反常, 涉及复杂的发光过程。Boutinaud<sup>[12]</sup>的经验模型指出 MMCT 激发位于 227 ~ 263 nm (4.71 ~ 5.46 eV), 因而质疑 5.14 eV 附近的激发可能为 MMCT 且 A 带的吸收在更高的能量。Dorenbos<sup>[26]</sup>则参考  $\text{YPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ , 指出 175 nm (7.09 eV) 附近的激发为 MMCT。对于  $\text{LaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  的发射能, 考虑到 Jahn-Teller 效应参与的可能性, 对于该发射到底为 A 带发射还是电荷迁移态发射, 并未形成确定性的判断<sup>[15]</sup>。

Feng 的计算工作<sup>[23]</sup>同样对  $\text{LaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  的光跃迁进行了研究, 其中, 计算的 A 带激发能为 5.23 eV, 可以对 5.14 eV 附近的窄带激发进行确认。进一步计算指出, CT (6.23 eV) 的激发远低于 MMCT (8.23 eV) 和  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$  (7.35 eV) 的激发能。可以尝试将实验中观察到的 200 nm (6.23 eV) 激发指认为 CT, 而 160 nm (7.75 eV) 左右的若干高激发峰指认为 MMCT 和  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ 。虽然计算给出的 CT 发射能 (3.74 eV) 相较于实验测量显著偏大, 但结合能级结构图像以及估计的 A 带发射能, Feng 等倾向于认为,  $\text{LaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  中的发射为 CT 发射。

位形坐标图 (图 4) 展示了  $\text{YPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  的 A 带发射和  $\text{LaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  的 CT 发射的发光过程。对于  $\text{YPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ , CT 激发态的  $\text{Bi}^{2+} + h_{\text{VBM}}$  势能面与 A 带激发态的  $(\text{Bi}^{3+})^*$  势能面交错, 前者很容易在声子协助下通过无辐射弛豫到后者, 因而不会导致 CT 发射。MMCT 激发态的  $\text{Bi}^{4+} + e_{\text{CBM}}$  势能面和  $(\text{Bi}^{3+})^*$  势能面相交, 同样会通过无辐射弛豫到后者。因而,  $\text{YPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  中的发光为最低的  $^3\text{P}_{0,1}$  激发态的 A 带发射。基于相同的分析,  $\text{LaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  体系的发光则为

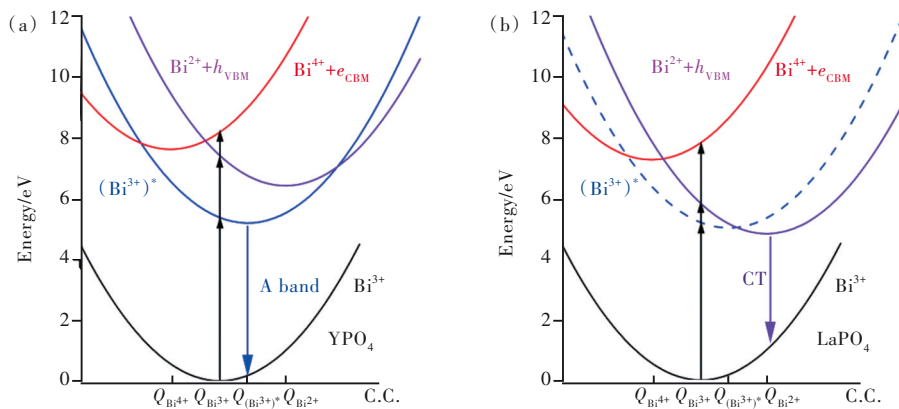


图 4  $\text{YPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  (a)、 $\text{LaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  (b) 体系的位形坐标图, 用于呈现在不同激发下分别导致 A 带和 CT 发射的激发、弛豫和发光过程。

Fig.4 Configuration coordinate diagrams of  $\text{YPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  (a) and  $\text{LaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  (b) systems. The difference in excitation and relaxation processes in the two systems leads to A band emission in  $\text{YPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  but CT emissions in  $\text{LaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ .

$\text{Bi}^{2+} + h\nu_{\text{VB}}$  激发态 (CT) 的发射。

### 4.3 $\text{GdAlO}_3:\text{Bi}^{3+}$ 中的 IVCT

IVCT 作为电子在近邻  $\text{Bi}^{3+}$  离子对之间的电荷迁移跃迁, 在结构弛豫情况以及光跃迁 Stokes 位移大小方面与 CT 及 MMCT 跃迁非常接近。除去  $\text{YPO}_4:\text{Bi}^{3+}$  体系中 IVCT 跃迁的计算, 我们还围绕 IVCT 激发态的结构性质, 对畸变钙钛矿  $\text{GdAlO}_3:\text{Bi}^{3+}$  体系<sup>[22]</sup> 中  $\text{Bi}^{3+}$  离子对的发光机理进行了研究。

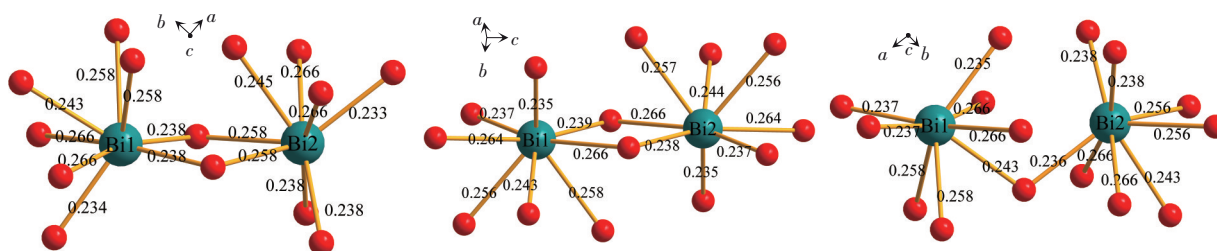


图5  $\text{GdAlO}_3:\text{Bi}^{3+}$  中  $\text{Bi}_1$  与  $\text{Bi}_2$  之间的距离分别为 0.372, 0.378, 0.384 nm 的三类近邻  $\text{Bi}^{3+}$  离子对的局域环境。

Fig.5 The local environment of three types of  $\text{Bi}^{3+}$  pairs in  $\text{GdAlO}_3:\text{Bi}^{3+}$ . The  $\text{Bi}_1$ - $\text{Bi}_2$  distances are 0.372, 0.378, 0.384 nm.

通过从不同初始结构出发进行结构弛豫, 给出了三类近邻  $\text{Bi}^{3+}$  离子对的 ( $\text{Bi}_1^{2+}$ - $\text{Bi}_2^{4+}$ ) 以及 ( $\text{Bi}_1^{4+}$ - $\text{Bi}_2^{2+}$ ) 激发态, 两者分别对应于电子从  $\text{Bi}_1$  到  $\text{Bi}_2$  以及  $\text{Bi}_2$  到  $\text{Bi}_1$  的电荷迁移。考虑到  $\text{Bi}^{2+}$  的局域环境呈现扩张趋势, 而  $\text{Bi}^{4+}$  的局域环境呈现收缩趋势, ( $\text{Bi}_1^{2+}$ - $\text{Bi}_2^{4+}$ ) 以及 ( $\text{Bi}_1^{4+}$ - $\text{Bi}_2^{2+}$ ) 激发态之间存在较大的构型差异。第一类  $\text{Bi}^{3+}$  离子对的激发态 ( $\text{Bi}_1^{2+}$ - $\text{Bi}_2^{4+}$ ) 和 ( $\text{Bi}_1^{4+}$ - $\text{Bi}_2^{2+}$ ) 构型的 Bi-Bi 间距分别为 0.362 nm 和 0.391 nm, 而第三类  $\text{Bi}^{3+}$  离子对分

$\text{GdAlO}_3:\text{Bi}^{3+}$  中近邻的  $\text{Bi}^{3+}$  离子对 (其中离子分别记作  $\text{Bi}_1$ 、 $\text{Bi}_2$ ) 存在三种不同的可能类型。如图 5 所示, 其基态结构中  $\text{Bi}_1$  与  $\text{Bi}_2$  之间的距离分别为 0.372, 0.378, 0.384 nm, 其中仅第二类  $\text{Bi}^{3+}$  离子对的  $\text{Bi}_1$  和  $\text{Bi}_2$  互换时具有空间反演对称性。孤立  $\text{Bi}^{3+}$  离子的局域环境相同且上述三类离子对的 Bi 离子间距差异较小, 虽然  $\text{Bi}^{3+}$  离子对激发态的性质存在差异, 但三者的跃迁能和发光性质依旧较为相近。

别为 0.391 nm 和 0.355 nm。由于第二类  $\text{Bi}^{3+}$  离子对具备空间反演对称性, ( $\text{Bi}_1^{2+}$ - $\text{Bi}_2^{4+}$ ) 和 ( $\text{Bi}_1^{4+}$ - $\text{Bi}_2^{2+}$ ) 激发态的性质相同。此外, 在该类型离子对的计算中, 还获得了体系的亚稳激发态 ( $\text{Bi}^{3+}$ - $\text{Bi}^{3+}$ )<sup>\*</sup>。计算给出了 ( $\text{Bi}^{2+}$ - $\text{Bi}^{4+}$ ) 类型的  $\text{GdAlO}_3:\text{Bi}^{3+}$  体系中基态和激发态的电荷密度图 (图 6), 清楚地展示了  $\text{Bi}_1$  到  $\text{Bi}_2$  的电荷转移。同时, 计算得到的  $\text{Bi}^{2+}$ - $\text{Bi}^{4+}$  类型激发态的发射能与实验光谱测量的情况相一致。

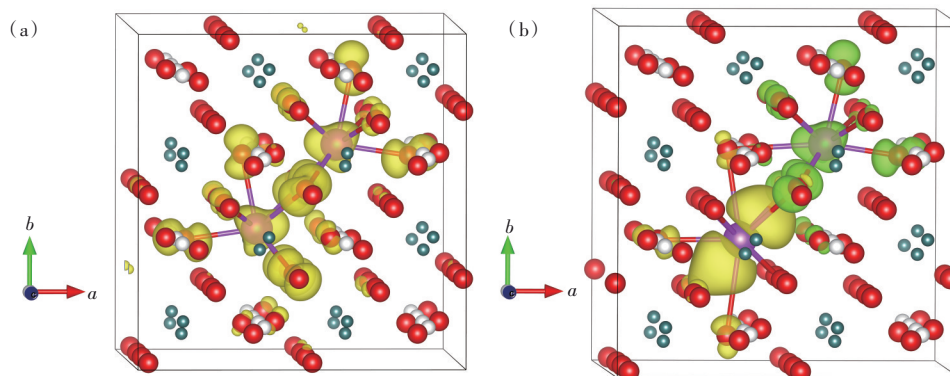


图6  $\text{GdAlO}_3$  中  $\text{Bi}^{3+}$  离子对的电荷密度示意图: (a) 基态 ( $\text{Bi}^{3+}$ - $\text{Bi}^{3+}$ ) 的 6s 轨道电子; (b) ( $\text{Bi}^{2+}$ - $\text{Bi}^{4+}$ ) 激发态中  $\text{Bi}^{2+}$  离子 6p 轨道电子 (黄色) 和  $\text{Bi}^{4+}$  离子 6s 轨道空穴 (绿色)。

Fig.6 The charge-density contours of the  $\text{Bi}^{3+}$  pair in  $\text{GdAlO}_3$ : (a) the electron of 6s orbital of the ( $\text{Bi}^{3+}$ - $\text{Bi}^{3+}$ ) ground state, (b) the electron of 6p orbital (yellow) and 6s orbital (green) of  $\text{Bi}^{3+}$  pair of the ( $\text{Bi}^{2+}$ - $\text{Bi}^{4+}$ ) excited state.

值得注意的是, 计算结果表明  $\text{GdAlO}_3$  中  $\text{Bi}^{3+}$  离子对相对于两个孤立的  $\text{Bi}^{3+}$  离子的结合能几乎为零, 从而无明显的形成离子对的倾向, 该结论符合最近邻间距 0.35 nm 以上的等价态替换的 Bi 离子对相互

作用较弱的经验判断。此外, 结构类似的  $\text{YAlO}_3:\text{Bi}^{3+}$  体系并没有 IVCT 发射。结合 Setlur 等<sup>[49]</sup> 对 ( $\text{Y}, \text{Gd}$ )<sub>3</sub>( $\text{Al}, \text{Ga}$ )<sub>5</sub> $\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$  体系的机理解释, 计算指出  $\text{GdAlO}_3:\text{Bi}^{3+}$  中独特的  $\text{Bi}^{3+}$  离子对发光与激发光通过



Gd<sup>3+</sup>离子网格间能量传递导致的对基质中自然分布导致的少量Bi<sup>3+</sup>离子对的敏化有关。在GdAlO<sub>3</sub>中,Gd<sup>3+</sup>离子的<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>→<sup>6</sup>P<sub>7/2</sub>跃迁与孤立Bi<sup>3+</sup>的A带发射能量相近。Gd<sup>3+</sup>离子的f-f轨道间的跃迁禁戒特性使得Gd<sup>3+</sup>的上激发态显示足够长的寿命且没有明显多声

子弛豫过程。基质中大量的Gd<sup>3+</sup>离子形成了激发能迁移的通道,从而把激发Bi<sup>3+</sup>离子的能量通过Gd<sup>3+</sup>迁移到Bi<sup>3+</sup>离子对,使后者处于Bi<sup>2+</sup>-Bi<sup>4+</sup>激发态,最终导致和激发能有显著红移的发射。整个激发、能量传递和发射过程如图7所示。

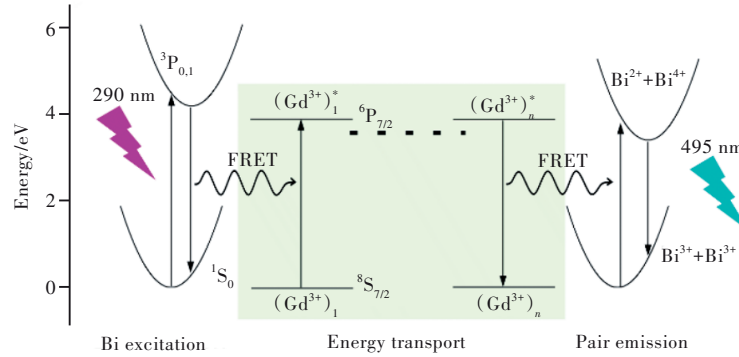


图7 GdAlO<sub>3</sub>:Bi<sup>3+</sup>体系中Gd<sup>3+</sup>作为能量传递的桥梁,将孤立Bi<sup>3+</sup>离子<sup>3</sup>P<sub>0,1</sub>激发态能量传递到Bi<sup>3+</sup>离子对(Bi<sup>2+</sup>-Bi<sup>4+</sup>)激发态并引起离子对发射机理示意图。

Fig.7 Photoluminescent mechanism of Bi<sup>3+</sup> pair in GdAlO<sub>3</sub>:Bi<sup>3+</sup>, where Gd<sup>3+</sup> ions form an energy migration network to connect excited Bi<sup>3+</sup> ions with a Bi<sup>3+</sup> pair to promote the latter to the Bi<sup>2+</sup>-Bi<sup>4+</sup> type excited state, from which the emission is produced.

除了上述氧化物体系之外,Liu等<sup>[25]</sup>通过第一性原理计算研究了Bi<sup>3+</sup>掺杂的卤化物双钙钛矿体系,包括Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub>、Cs<sub>2</sub>NaLaCl<sub>6</sub>和Cs<sub>2</sub>NaYCl<sub>6</sub>等,揭示了卤化物体系中自陷激子猝灭Bi<sup>3+</sup>激发态的过程。例如,在Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub>体系中,In<sup>3+</sup>离子上的束缚电子和Ag<sup>+</sup>离子上的束缚空穴组合形成的自陷激子激发态能量远低于Bi<sup>3+</sup>掺杂离子的<sup>3</sup>P<sub>0,1</sub>激发态。因而,Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub>:Bi<sup>3+</sup>的<sup>3</sup>P<sub>0,1</sub>激发态会弛豫到能量较低的自陷激子态进行发光,使得Bi<sup>3+</sup>激发态发光猝灭。在KCl:Bi<sup>3+</sup>和Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>:Bi<sup>3+</sup>体系的研究中,Liu等还探讨了非等价取代时,电荷补偿引入的近邻本征缺陷对Bi<sup>3+</sup>发光过程带来的影响。Chen等通过对MXCl<sub>3</sub>:Bi(M=K, Rb, Cs; X=Mg, Cd)<sup>[50]</sup>和M<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>Cl:Bi(M=Ba, Sr, Ca)<sup>[51]</sup>体系的计算和分析,展示了基于密度泛函理论的第一性原理计算在低价态Bi离子发光模拟中的可行性。Qiao等<sup>[52]</sup>结合本征缺陷的形成能和陷阱深度计算,研究了长余辉体系LiREGeO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>(RE=Y, Sc, Lu)中发光中心通过复合电子产生紫外长余辉的机理。由此可见,第一性原理计算已经充分展示了其在铋离子掺杂发光材料的光谱指认及发光机理解释方面的重要作用。

## 5 对Bi<sup>3+</sup>离子发光构效关系的讨论

第四节中所介绍的计算普遍通过获取明确的

基态激发态性质以及各类光跃迁能量,构建完整的位形坐标图,进而对实验光谱进行分析指认。实际上,基于发光中心的配位环境、基质带隙、缺陷能级等,同样也可以简易实现Bi<sup>3+</sup>离子掺杂体系的光谱分析和发光预测。

图8总结了计算研究中揭示的具备显著A带、MMCT或CT发射体系,包括基质带隙以及电荷转变能级在禁带中的位置。A带占据主导的体系中,6s与6p轨道电子对应的电荷转变能级均位于禁带中且离价带和导带较远。换言之,可以提供A带发射的Bi<sup>3+</sup>掺杂离子也是稳定的电子和空穴俘获中心。这一结论支撑了Dorenbos的结论<sup>[26]</sup>。在电荷迁移态跃迁主导体系的能级图像中,Bi<sup>3+</sup>离子在CaTiO<sub>3</sub>、LuVO<sub>4</sub>等体系中仅可以提供稳定的空穴陷阱,发光中心可以通过俘获空穴形成稳定的Bi<sup>4+</sup>离子同时无法进一步俘获电子形成<sup>3</sup>P<sub>0,1</sub>激发态,因而其发射源自于MMCT激发态。类似地,在LaAlO<sub>3</sub>及LaPO<sub>4</sub>中Bi<sup>3+</sup>仅可以提供稳定的电子陷阱,其发射通过Bi<sup>2+</sup>离子与价带空穴复合产生,即CT发射。

此外,图8中呈现的Bi<sup>3+</sup>空穴陷阱深度展示出一定的随价带起伏的特征,而电子陷阱和导带底之间的距离则缺乏类似趋势。这和Bi<sup>3+</sup>的6s以及6p轨道特性相关,Bi<sup>3+</sup>离子的6s轨道为发光中心与配体之间杂化形成的反键轨道,6s成分相对

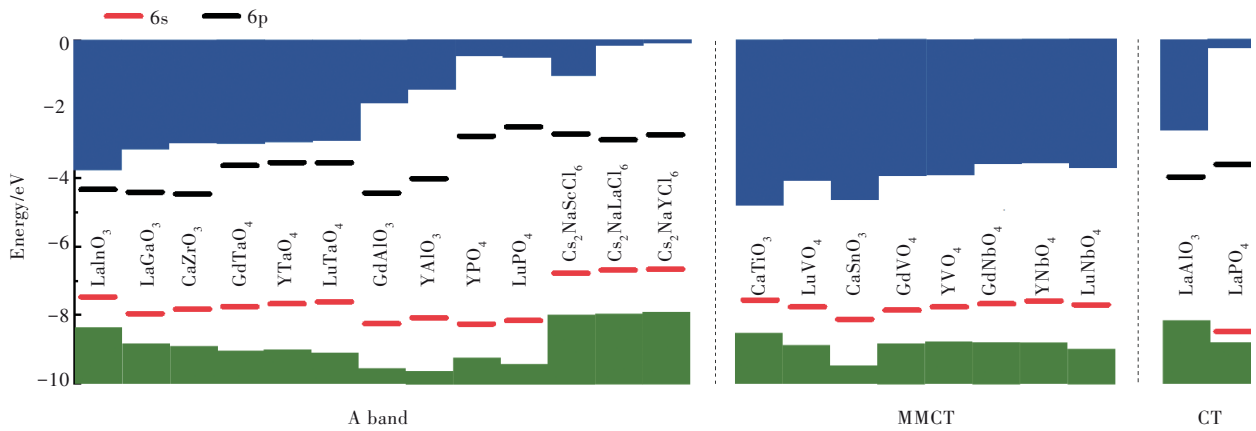


图 8 实验中存在显著 A 带、MMCT 和 CT 发射的 Bi<sup>3+</sup>掺杂体系的电荷转变能级图像,其中各体系的价带顶相对真空位置对齐,6s 和 6p 分别为 Bi<sup>3+</sup>离子扮演的电子和空穴陷阱能级,而 6s 和 6p 相对带边的能隙则分别为空穴和电子陷阱深度<sup>[21-25]</sup>。

Fig.8 The charge transition level diagrams of Bi<sup>3+</sup> doped systems that produce dominantly A band, MMCT or CT emission as confirmed by experiments. Wherein the VBMs are determined by their vacuum referred binding energies, 6s and 6p are the electron and hole trap states provided by Bi<sup>3+</sup> in the hosts. The relative energies of 6s to VBM and CBM to 6p give the trap depths<sup>[21-25]</sup>.

小,且通常靠近价带顶。同时,Bi<sup>3+</sup>离子的空穴陷阱深度主要由 6s 轨道与配体轨道之间的杂化程度,即电子云重排效应决定,因而可以参考经验模型<sup>[26]</sup>中影响电子云重排效应的因素进行初步预测。在一系列氧化物钙钛矿体系中,空穴陷阱深度与近邻配体的键长呈线性负相关,见图 9。然而,卤化物钙钛矿中的 Bi<sup>3+</sup>空穴陷阱的性质与氧化物体系存在显著差异(数据未展示),有待进一步探索。结合该图像可知,在 LaAlO<sub>3</sub>:Bi<sup>3+</sup>和 LaPO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>中,Bi<sup>3+</sup>离子取代的 La<sup>3+</sup>格位具有相对较为宽松

的局域环境,6s 轨道难以形成稳定的空穴陷阱,使得这两个体系中发光呈现为 CT 类型的发射。另一方面,6p 轨道则由 Bi<sup>3+</sup>离子主导,与导带底之间的距离因基质不同会存在较大差异,明确相应的能隙需要诉诸于第一性原理计算。

## 6 结论与展望

Bi<sup>3+</sup>离子的能级结构和跃迁过程可以通过实验上不同基质的选择进行调节,因而不同材料中的 Bi<sup>3+</sup>发光性质存在较大差异,发光波长可以涵盖紫外到近红外区域。通过理论计算分析 Bi<sup>3+</sup>掺杂材料的发光机理能够支撑相应的实验研究,促进和实现对新型 Bi<sup>3+</sup>掺杂发光材料的设计和性能改进。基于密度泛函方法的第一性原理计算可以有效地实现不同基质材料中多价态 Bi 离子的基态和激发态几何与电子结构性质的计算以及相应发光动力学过程的模拟,进而解决 Bi<sup>3+</sup>掺杂发光材料发射的跃迁指认问题。此外,发光中心局域结构、基质带隙、缺陷能级等与 Bi<sup>3+</sup>离子发光性质之间的联系也可以被简单预测。

当前的第一性原理计算研究已经可以处理常规的 Bi<sup>3+</sup>离子掺杂发光材料,其计算的跃迁能与实验测量结果的符合度较好,同时也初步建立了发光性质随基质带隙大小、局域结构环境、缺陷能级等变化的规律。然而,仍有许多与 Bi<sup>3+</sup>离子发光相关的科学问题有待解决:(1)Bi<sup>3+</sup>掺杂体系的

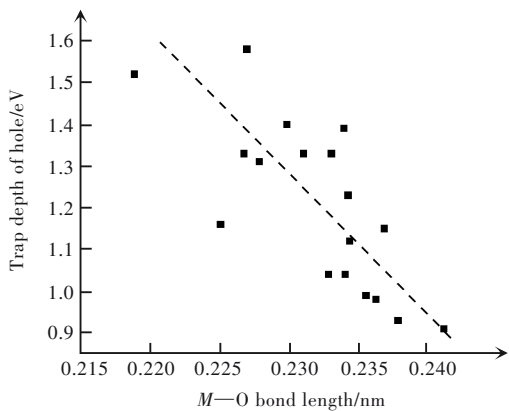


图 9 一系列氧化物中计算所获得的空穴陷阱深度与基质中被取代阳离子到最近邻氧配体距离之间的关联

Fig.9 Calculated hole trap depth versus the original M—O bond length in the host, where M is the cation site replaced by Bi.

长余辉过程:长余辉材料的发光中心通过俘获储能缺陷释放的载流子(电子或空穴),可以在移除激发光源后仍旧提供长时间的发光。固体中的 $\text{Bi}^{3+}$ 离子既可以作为储能陷阱,也可以作为发光中心。当 $\text{Bi}^{3+}$ 离子作为发光中心时,其长余辉发光可以通过俘获电子、俘获空穴或俘获电子-空穴对三种方式实现,而完全理解这样丰富的长余辉发光过程则需要理论计算的协同。此外,对于源自 $\text{Bi}^{3+}$ 离子对激发态或复合发光中心的长余辉发光,其发光过程则更加复杂,发光机理的揭示更需要理论计算的帮助。(2) $\text{Bi}^{3+}$ 离子的反常红移发射: $\text{Bi}^{3+}$ 离子掺杂体系通常为可见光发射,然而,在一些材料中可以出现明显红移的发光,例如 $M_2O_3:\text{Bi}^{3+}$ ( $M=\text{Y, Lu, Gd}$ )则存在两套激发发射光谱,且其中一套光谱的Stokes位移异常偏大。该反常红移的发射有电荷迁移态跃迁或配位场影响下的A带发射两种解释。通常认为固体中 $\text{Bi}^{3+}$ 离子的能级分裂主要受自旋轨道耦合影响,交换作用相对较弱,同时可以忽略配位场的影响。然而,当前的计算方案尚且缺乏量化分析配位场的能力,Ning等<sup>[53]</sup>在工作中采用多组态从头计算讨论了晶体场

影响下的 $\text{ALuGeO}_4:\text{Bi}^{3+}$ ( $A = \text{Li, Na}$ )的能级分裂,有望进一步发展计算方案并澄清 $M_2O_3:\text{Bi}^{3+}$ 体系的发光机理。(3) $\text{Bi}^{3+}$ 离子团聚机理:在许多体系中实验验证了 $\text{Bi}^{3+}$ 离子对发光的存在,包括本文提及的 $\text{GdAlO}_3$ 和 $\text{YPO}_4$ 体系。通过第一性原理计算可以获取 $\text{Bi}^{3+}$ 离子对激发态及与其相关的一些性质,但是大多数密度泛函的形成能计算并没有考虑温度效应,这导致在许多具有 $\text{Bi}^{3+}$ 离子对发射的体系中,其计算结果通常没有展现出团聚的倾向,从而并不能从几何结构层面支持 $\text{Bi}^{3+}$ 离子对的形成。特别是在 $\text{GdAlO}_3:\text{Bi}^{3+}$ 体系,我们已通过 $\text{Gd}^{3+}$ 能量传递过程进行了离子对发光机理的解释,但同样无法完全排除 $\text{GdAlO}_3$ 体系相较于 $\text{YAlO}_3$ 体系更容易形成 $\text{Bi}^{3+}$ 离子对或团聚的可能。因而,聚焦 $\text{Bi}^{3+}$ 离子团聚机理,在几何结构的理论研究中,考虑形成焓的温度依赖和形成熵的贡献将是我們不得不面对的难点与挑战。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220245>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] SUN H T, ZHOU J J, QIU J R. Recent advances in bismuth activated photonic materials [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2014, 64: 1-72.
- [ 2 ] KRASNIKOV A, MIHOKOVA E, NIKL M, *et al.* Luminescence spectroscopy and origin of luminescence centers in Bi-doped materials [J]. *Crystals*, 2020, 10(3): 208.
- [ 3 ] DANG P P, LIU D J, LI G G, *et al.* Recent advances in bismuth ion-doped phosphor materials: structure design, tunable photoluminescence properties, and application in white LEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(16): 1901993-1-33.
- [ 4 ] WEI Y, XING G C, LIU K, *et al.* New strategy for designing orangish-red-emitting phosphor *via* oxygen-vacancy-induced electronic localization [J]. *Light Sci. Appl.*, 2019, 8: 15-1-9.
- [ 5 ] LIU D J, YUN X H, DANG P P, *et al.* Yellow/orange-emitting  $\text{ABZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$  ( $A=\text{Ca, Sr}; B=\text{Ba, Sr}$ ) phosphors: optical temperature sensing and white light-emitting diode applications [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(7): 3065-3077.
- [ 6 ] ZENG Z C, HUANG B L, WANG X, *et al.* Multimodal luminescent  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ -doped perovskite single crystals for X-ray detection and anti-counterfeiting [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(43): 2004506-1-10.
- [ 7 ] KEEVEND K, PUUST L, KURVITS K, *et al.* Ultrabright and stable luminescent labels for correlative cathodoluminescence electron microscopy bioimaging [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(9): 6013-6018.
- [ 8 ] SUN W Z, PANG R, LI H M, *et al.* Investigation of a novel color tunable long afterglow phosphor  $\text{KGaGeO}_4:\text{Bi}^{3+}$ : luminescence properties and mechanism [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(6): 1346-1355.
- [ 9 ] SHI J P, SUN X, ZHENG S H, *et al.* Super-long persistent luminescence in the ultraviolet a region from a  $\text{Bi}^{3+}$ -doped  $\text{LiYGeO}_4$  phosphor [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(19): 1900526-1-6.
- [ 10 ] ZHUANG Y X, UEDA J, TANABE S. Photochromism and white long-lasting persistent luminescence in  $\text{Bi}^{3+}$ -doped  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ceramics [J]. *Opt. Mater. Express*, 2012, 2(10): 1378-1383.
- [ 11 ] LI X, LI P L, WANG Z J, *et al.* Color-tunable luminescence properties of  $\text{Bi}^{3+}$  in  $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_3$  *via* changing site occupation



- and energy transfer [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(20): 8792-8803.
- [12] BOUTINAUD P. Revisiting the spectroscopy of the Bi<sup>3+</sup> ion in oxide compounds [J]. *Inorg. Chem.* 2013, 52(10): 6028-6038.
- [13] BOUTINAUD P. On the luminescence of Bi<sup>3+</sup> pairs in oxidic compounds [J]. *J. Lumin.*, 2018, 197: 228-232.
- [14] DORENBOS P. Electronic structure of Bi-activated luminescent compounds and pure bismuth photocatalytic compounds [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2021, 10(8): 086002-1-13.
- [15] SWART H C, KROON R E. (INVITED) Ultraviolet and visible luminescence from bismuth doped materials [J]. *Opt. Mater.* X, 2019, 2: 100025-1-22.
- [16] WEN J, JIANG G S, ZHONG J Y, *et al.* Site occupation and 4f→5d transitions of Ce<sup>3+</sup> ions at mixed Ca<sup>2+</sup>/Y<sup>3+</sup> sites in CaYAlO<sub>4</sub>: insights from first-principles calculations [J]. *J. Lumin.*, 2019, 216: 116726-1-6.
- [17] WEN J, WANG Y, JIANG G S, *et al.* First-principles study on self-activated luminescence and 4f→5d transitions of Ce<sup>3+</sup> in M<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>X (M = Sr, Ba; X = Cl, Br) [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(7): 5170-5181.
- [18] NING L X, CHENG W P, ZHOU C C, *et al.* Energetic, optical, and electronic properties of intrinsic electron-trapping defects in YAlO<sub>3</sub>: a hybrid dft study [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(34): 19940-19947.
- [19] FREYSOLDT C, GRABOWSKI B, HICKEL T, *et al.* First-principles calculations for point defects in solids [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2014, 86(1): 253-305.
- [20] DU M H. Emission trend of multiple self-trapped excitons in luminescent 1d copper halides [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(2): 464-469.
- [21] LOU B B, WEN J, CAI J J, *et al.* First-principles study of Bi<sup>3+</sup> related luminescence and traps in the perovskites CaMO<sub>3</sub> (M = Zr, Sn, Ti) [J]. *Phys. Rev. B*, 2021, 103(7): 075109-1-9.
- [22] LOU B B, WEN J, NING L X, *et al.* Understanding the defect levels and photoluminescence in a series of bismuth-doped perovskite oxides: first-principles study [J]. *Phys. Rev. B*, 2021, 104(11): 115101-1-11.
- [23] FENG Z Y, LOU B B, YIN M, *et al.* First-principles study of Bi<sup>3+</sup>-related luminescence and electron and hole traps in (Y/Lu/La)PO<sub>4</sub> [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(7): 4434-4446.
- [24] FENG Z Y, LOU B B, CHEN Q L, *et al.* Self-activated and bismuth-related photoluminescence in rare-earth vanadate, niobate, and tantalate series—a first-principles study [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(21): 16614-16625.
- [25] LIU M Z, DUAN C K, TANNER P A, *et al.* Rationalizing the photoluminescence of Bi<sup>3+</sup> and Sb<sup>3+</sup> in double perovskite halide crystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125(48): 26670-26678.
- [26] AWATER R H P, DORENBOS P. The Bi<sup>3+</sup> 6s and 6p electron binding energies in relation to the chemical environment of inorganic compounds [J]. *J. Lumin.*, 2017, 184: 221-231.
- [27] BABIN V, GORBENKO V, KRASNIKOV A, *et al.* Origin of Bi<sup>3+</sup>-related luminescence centres in Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Bi and Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Bi single crystalline films and the structure of their relaxed excited states [J]. *Phys. Status Solidi B Basic Solid State Phys.*, 2012, 249(5): 1039-1045.
- [28] ZHANG Z H, WANG X, WANG L L, *et al.* The position shifting of charge transfer band in Eu<sup>3+</sup>-doped Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphors [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2019, 731: 136611-1-5.
- [29] KRASNIKOV A, TSUMRA V, VASYLECHKO L, *et al.* Photoluminescence origin in Bi<sup>3+</sup>-doped YVO<sub>4</sub>, LuVO<sub>4</sub>, and GdVO<sub>4</sub> orthovanadates [J]. *J. Lumin.*, 2019, 212: 52-60.
- [30] SRIVASTAVA A M, COMANZO H A. The ultraviolet and visible luminescence of Bi<sup>3+</sup> in the orthorhombic perovskite, GdAlO<sub>3</sub> [J]. *Opt. Mater.*, 2017, 63: 118-121.
- [31] CAVALLI E, ANGIULI F, MEZZADRI F, *et al.* Tunable luminescence of Bi<sup>3+</sup>-doped YP<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1) [J]. *J. Phys. Condes. Matter*, 2014, 26(38): 385503-1-14.
- [32] XIA Y J, HUANG F Q, WANG W D, *et al.* A reinvestigation of luminescence properties of Bi<sup>3+</sup>-activated MSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M = Ca, Sr) phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, 476(1-2): 534-538.
- [33] JACOBS P W M. Alkali halide crystals containing impurity ions with the ns<sup>2</sup> ground-state electronic configuration [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1991, 52(1): 35-67.
- [34] JACQUIER B. Molecular orbital theory for heavy-metal luminescent centers: application to the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Bi phosphor [J]. *J. Chem. Phys.* 1975, 63(6): 2442-2452.
- [35] RÉAL F, VALLET V, FLAMENT J P, *et al.* *Ab initio* embedded cluster study of the excitation spectrum and Stokes

- shifts of Bi<sup>3+</sup>-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *J. Chem. Phys.*, 2007, 127(10): 104705-1-9.
- [ 36 ] DU M H. Chemical trends of electronic and optical properties of ns<sup>2</sup> ions in halides [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(24): 4784-4791.
- [ 37 ] CAI J J, JING W G, CHENG J, *et al.* First-principles calculations of photoluminescence and defect states of Ce<sup>3+</sup>-doped (Ca/Sr)<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>Cl [J]. *Phys. Rev. B*, 2019, 99(12): 125107-1-12.
- [ 38 ] JIA Y C, MIGLIO A, PONCÉ S, *et al.* First-principles study of Ce<sup>3+</sup>-doped lanthanum silicate nitride phosphors: neutral excitation, Stokes shift, and luminescent center identification [J]. *Phys. Rev. B*, 2016, 93(15): 155111-1-11.
- [ 39 ] LANY S, ZUNGER A. Assessment of correction methods for the band-gap problem and for finite-size effects in supercell defect calculations: case studies for ZnO and GaAs [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, 78(23): 235104-1-25.
- [ 40 ] DURRANT T R, MURPHY S T, WATKINS M B, *et al.* Relation between image charge and potential alignment corrections for charged defects in periodic boundary conditions [J]. *J. Chem. Phys.*, 2018, 149(2): 024103-1-17.
- [ 41 ] CAO R P, FU T, XU H D, *et al.* Synthesis and luminescence enhancement of CaTiO<sub>3</sub>:Bi<sup>3+</sup> yellow phosphor by codoping Al<sup>3+</sup>/B<sup>3+</sup> ions [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 674: 51-55.
- [ 42 ] CAO R P, ZHANG J L, WANG W D, *et al.* Synthesis and luminescence properties of CaSnO<sub>3</sub>:Bi<sup>3+</sup> blue phosphor and the emission improvement by Li<sup>+</sup> ion [J]. *Luminescence*, 2017, 32(6): 908-912.
- [ 43 ] TIAN X N, DOU H J, WU L Y. Bi<sup>3+</sup>-based luminescent thermometry in perovskite-type CaZrO<sub>3</sub> phosphor [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2020, 31(5): 3944-3950.
- [ 44 ] BLASSE G, BRIL A. Investigations on Bi<sup>3+</sup>-activated phosphors [J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, 48(1): 217-222.
- [ 45 ] JÜSTEL T, HUPPERTZ P, MAYR W, *et al.* Temperature-dependent spectra of YPO<sub>4</sub>:Me (Me=Ce, Pr, Nd, Bi) [J]. *J. Lumin.*, 2004, 106(3-4): 225-233.
- [ 46 ] SRIVASTAVA A M, CAMARDELLO S J. Concentration dependence of the Bi<sup>3+</sup> luminescence in LnPO<sub>4</sub> (Ln=Y<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>) [J]. *Opt. Mater.*, 2015, 39: 130-133.
- [ 47 ] BLASSE G. The ultraviolet absorption bands of Bi<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> in oxides [J]. *J. Solid State Chem.*, 1972, 4(1): 52-54.
- [ 48 ] MONCORGE R, BOULON G, DENIS J P. Fluorescence properties of bismuth-doped LaPO<sub>4</sub> [J]. *J. Phys. C Solid State Phys.*, 1979, 12(6): 1165-1171.
- [ 49 ] SETLUR A A, SRIVASTAVA A M. The nature of Bi<sup>3+</sup> luminescence in garnet hosts [J]. *Opt. Mater.*, 2006, 29(4): 410-415.
- [ 50 ] CHEN Q L, JING W G, YEUNG Y Y, *et al.* Mechanisms of bismuth-activated near-infrared photoluminescence—a first-principles study on the MXCl<sub>3</sub> series [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23(32): 17420-17429.
- [ 51 ] CHEN Q L, LOU B B, JING W G, *et al.* First-principles study on low valence states photoluminescence in Bi-doped M<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>Cl crystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 863: 158704-1-8.
- [ 52 ] QIAO Z, WANG X S, HENG C, *et al.* Exploring intrinsic electron-trapping centers for persistent luminescence in Bi<sup>3+</sup>-doped LiREGeO<sub>4</sub> (RE=Y, Sc, Lu): mechanistic origin from first-principles calculations [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(21): 16604-16613.
- [ 53 ] WANG X S, ZHENG C, QIAO Z, *et al.* First-principles study on luminescent properties of Bi<sup>3+</sup>-doped ALuGeO<sub>4</sub> (A = Li, Na): insights into effects of host cation on emission wavelength [J]. *J. Lumin.*, 2022, 244: 118700-1-9.



楼碧波(1994–),男,浙江诸暨人,博士,讲师,2021年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事Bi<sup>3+</sup>发光材料的第一性原理计算研究。

E-mail: loubb@cqupt.edu.cn



尹民(1960–),男,安徽亳州人,1995年于中国科技大学获得博士学位,主要从事稀土离子和过渡金属离子激活的固体发光材料及其应用的研究。

E-mail: yinmin@ustc.edu.cn