

文章编号: 1000-7032(2022)10-1495-14

稀土 Ce^{3+}/Eu^{2+} 离子和点缺陷发光性质的第一性原理研究

闻 军^{1*}, 黄晓晓^{1*}, 宁利新^{2*}, 段昌奎³

(1. 安庆师范大学 电子工程与智能制造学院, 安徽 安庆 246133;

2. 安徽师范大学 光电材料科学与技术安徽省重点实验室, 安徽 芜湖 241000;

3. 中国科学技术大学 物理系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 近年来, 国内外研究者们开展了一系列关于无机荧光粉中稀土离子和点缺陷发光性质的第一性原理研究。本文简要介绍作者与合作者们在该研究领域开展的工作与取得的结果。首先, 简要介绍稀土发光材料第一性原理研究常用方法, 主要包括: 基于密度泛函理论和超单胞模型的点缺陷计算以及基于波函数多组态相互作用的激发态计算。然后, 从点缺陷的热力学稳定性与发光机理研究以及稀土离子 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁模拟与激发光谱指认两个方面, 详细阐述了第一性原理计算在 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 离子掺杂荧光粉中的具体应用。最后, 对稀土发光材料的第一性原理计算研究领域的机遇和挑战进行了简要总结。

关键词: 稀土离子; 点缺陷; 发光机理; 密度泛函理论; 多组态相互作用

中图分类号: O469

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220247

First-principles Calculations on Luminescent Properties of Rare-earth (Ce^{3+}/Eu^{2+}) Ions and Point Defects

WEN Jun^{1*}, HUANG Xiao-xiao^{1*}, NING Li-xin^{2*}, DUAN Chang-kui³

(1. School of Electronic Engineering and Intelligent Manufacturing, Anqing Normal University, Anqing 246133, China;

2. Anhui Province Key Laboratory of Optoelectronic Materials Science and Technology, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China;

3. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

* Corresponding Authors, E-mail: jwen@aqnu.edu.cn; huangxx@aqnu.edu.cn; ninglx@mail.ahnu.edu.cn

Abstract: Recent years have witnessed the development of first-principles approaches to study luminescent properties of rare-earth ions and point defects in inorganic phosphors. In this article, we briefly describe the progresses made by the authors and co-workers in this field. Firstly, the first-principles-based approaches to rare-earth luminescent materials are introduced. These include density functional theory calculations of point defects based on the supercell model and wavefunction-based multi-configuration *ab initio* calculations of excited states. Then, the applications of the methods to some Ce^{3+} - and Eu^{2+} -doped phosphors are elaborated from two aspects, *i. e.*, thermodynamic stabilities and luminescence mechanisms of point defects, and assignment of $4f \rightarrow 5d$ excitation spectra of the doped rare-earth ions. Finally, chances and challenges in the field of first-principles calculations on rare-earth luminescent materials are briefly discussed.

Key words: rare-earth ions; point defects; luminescence mechanisms; density functional theory; multi-configuration interaction

收稿日期: 2022-06-20; 修订日期: 2022-07-06

基金项目: 国家自然科学基金(11974022); 安徽省高校自然科学研究项目(KJ2021A0636); 安徽省高校优秀青年人才支持计划重点项目(gxyqZD2019046); 安庆师范大学教授学术基金资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11974022); University Natural Science Research Project of Anhui Province(KJ2021A0636); Project of Support Program for Excellent Young Talents in Colleges and Universities of Anhui Province(gxyqZD2019046); Academic Foundation for Professors of Anqing Normal University

1 引 言

稀土发光材料在当代科学研究和能源信息领域中均都发挥着非常重要的作用^[1-2],例如它们在照明、显示、探测器、激光器、太阳电池、生物荧光标记、量子信息等方面具有广泛应用。特别是, Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 离子掺杂的无机荧光粉具有宽激发带、高效可见光发射、热稳定性好、显色指数高等特点,因而在白光发光二极管(Light-emitting diode, LED)中具有重要应用^[3-8]。众所周知,物质的结构是决定其性质的根本因素之一。为了研究 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 离子掺杂的荧光粉中化学组分变化影响其微观结构、进而调控发光性质的关键机理问题,人们利用各种实验结构表征以及光谱测量分析手段对材料的结构以及性质进行了大量、卓有成效的研究^[9-11]。需要指出的是,有时人们难以直接获得杂质掺杂或缺陷引入导致的原子位移以及结构畸变等关键信息。基于结构表征以及光谱测量等实验研究有时难以直接分析发光中心与配位环境以及其中缺陷之间的物理作用过程。理论计算手段可以为解决上述问题提供一种可行、可信的研究方案,从而为实验研究提供有力补充。

稀土发光材料的理论计算研究手段主要有密度泛函理论计算、多组态相互作用从头计算以及唯象模型分析。一直以来,人们主要利用唯象模型分析手段对稀土发光材料的发光性质进行理论研究,例如,晶体场理论^[12-13]、Judd-Ofelt理论^[14-16]以及 Dorenbos 经验模型^[17-23]。近些年来,研究者们发展的第一性原理计算方法能够准确处理稀土离子 4f 和 5d 电子,从而为开展稀土发光材料的理论研究提供了新思路、新方案。通过密度泛函理论几何构型优化计算,可以获得在稀土离子各种复杂掺杂情形下体系稳定原子结构,据此可以计算获得基质中稀土离子与点缺陷的局域结构信息、热力学稳定性、电子结构、光跃迁能量及强度等^[24-35]。因此,可以分析稀土发光材料的自激活发光、热释发光、长余辉发光、光致发光等发光物理过程以及杂质或点缺陷在上述发光过程中的可能作用。

本文主要介绍作者与合作者近年来利用理论计算模拟手段在稀土发光材料研究领域开展的主要研究工作以及获得的结果。第二部分主要介绍第一性原理计算方法,包括密度泛函理论计算、点缺陷计算以及多组态相互作用从头计算。第三、

四部分分别介绍作者与合作者在固体中点缺陷的热力学稳定性与发光机理阐释、荧光粉中 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 离子 4f→5d 跃迁模拟与激发光谱指认方面开展的第一性原理研究工作。最后对本文进行了归纳、总结,并对稀土发光材料的第一性原理计算研究领域的机遇和挑战进行了简要总结。

2 第一性原理计算方法

2.1 密度泛函理论计算

密度泛函理论计算是一套标准的、用于处理稀土发光材料中缺陷或杂质的几何结构、热力学性质、电子结构以及发光性质的第一性原理计算方法^[36]。在密度泛函理论框架下,研究者们可将电子密度分布作为基本变量用于研究体系的基态性质。Kohn 和 Sham 通过引入非相互作用参考系统,精确处理并获得总能中动能的主要部分^[37]。总能中其余较小部分主要包括电子-电子相互作用的非经典部分、自相互作用修正以及非相互作用参考系统未包含的动能的一部分。该部分可以通过各种近似形式的交换关联泛函(例如局域密度近似、广义梯度近似以及杂化密度泛函等)来处理^[38-39]。密度泛函理论计算已被证明在描述诸如原子结构、电荷密度、形成能等多方面具有较高精度。研究者们通过构建超单胞模型来模拟完美的以及含有缺陷或杂质的各种情形的晶体结构,如图 1 所示。图中给出的是具有多种阳离子格位的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶体结构;其中掺杂离子(例如 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 离子)可能占据 5 种 Ca 格位。当掺杂离子与被替代离子价态不一致时,我们通常引入点缺陷以保证体系电中性。电荷补偿的点缺陷一般位于掺杂离子近邻配位环境中,这是由于掺杂离子与点缺陷具有相反电荷态。利用 VASP^[40-41]等主流的材料模拟计算软件对模型进行密度泛函理论计算,优化确定体系的稳定构型并计算获得总能量,进一步还可以计算获得体系稳定性(例如,热力学稳定性、动力学稳定性等)、电子结构(例如,能带结构、能态密度、电荷密度等)、缺陷性质以及光学性质(例如,介电常数、光吸收系数等)。

为了准确预测固体基质带隙以及带隙中缺陷或杂质态位置,采用合理的密度泛函理论计算方法非常关键。通常的密度泛函理论计算(基于局域密度近似和广义梯度近似)由于采用局域交换能量近似而存在电子自相互作用问题,导致轨道过度离域化,从而严重低估基质带

隙并且难以描述稀土离子的局域化 4f 电子。另一方面, Hartree-Fock 理论只包含精确交换而无关联项, 这会导致轨道的过度局域化。因此, 我们通常选择杂化密度泛函理论计算方法(例如, PBE0 和 HSE 杂化泛函)^[42-44]。它们通过包含一

部分 Hartree-Fock 精确交换能来实现对于基质带隙以及缺陷或缺陷态位置的准确描述。此外, 通常采用投影缀加平面波(Projected-augmented wave, PAW)方法来描述原子离子实与价电子之间的相互作用。

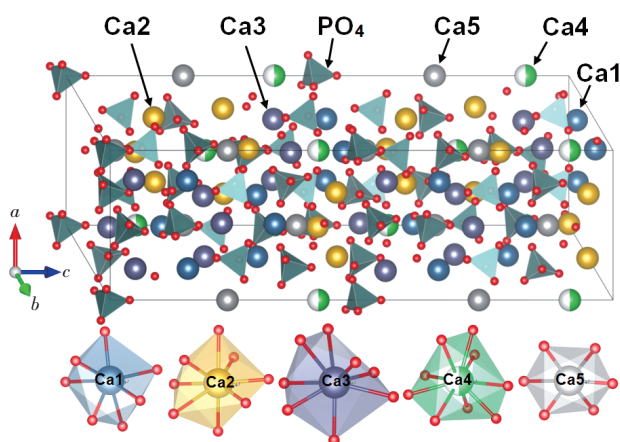


图 1 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶体结构以及其中不同 Ca 格位的局域结构

Fig.1 Schematic representations of the crystal structure and local structures of the Ca sites of the $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ crystal

2.2 点缺陷的第一性原理计算

在稀土发光材料的制备过程中, 本征点缺陷通常会不可避免地产生。它们既可以作为稀土离子杂质异价掺杂时的电荷补偿中心, 也可以作为导带电子或价带空穴的陷阱中心。在热力学平衡下, 材料中缺陷或杂质的浓度是关于形成能的函数。具有电荷态 q 的缺陷或杂质 (D^q) 的形成能定义为^[45-46]:

$$\Delta E_f[D^q] = E_{\text{tot}}[D^q] - E_{\text{tot}}[\text{perfect}] - \sum_i n_i \mu_i + q[E_F + \varepsilon_{\text{VBM}} + \Delta^q], \quad (1)$$

其中, $E_{\text{tot}}[D^q]$ 和 $E_{\text{tot}}[\text{perfect}]$ 分别表示含有缺陷或杂质 D^q 的晶体和完美晶体的超单胞总能量, 它们可以通过对相应超单胞进行密度泛函理论计算获得。考虑到兼顾杂化密度泛函理论几何构型优化效率以及消除杂质(或缺陷)镜像电荷影响, 我们通常选取的超单胞(含有杂质或缺陷)边长约为 1.0 nm。 μ_i 表示体系中第 i 种元素的原子化学势。 n_i 表示从完美晶体超单胞中添加或者移除第 i 种元素原子的数量。当原子被移除时, n_i 取值为负; 当原子被添加时, n_i 取值为正。 E_F 是体系的费米能级, ε_{VBM} 是体系的价带顶。 Δ^q 是超单胞有限尺寸以及周期性边界条件导致的电荷态依赖的修正项^[47]。考虑到我们通常关注接近电中性的情况以及所选取超单胞大小(边长约 1.0 nm), 弛豫后的能量修正较小(例如对 $|q| = 1$ 情形, 约 0.1 ~ 0.2 eV), 因此我们的计算通常忽略 Δ^q 。

原子化学势通常依赖于实验合成制备条件。一般利用体相单质中单原子能量来近似代替晶体中相应原子化学势, 例如, $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ (SLA) 中金属元素 Sr、Li 以及 Al 原子。对于诸如氧、氮等原子, 一般通过热平衡关系来确定其原子化学势, 即晶体化学式单元的总能量(通过完美晶体的单胞总能量确定)等于化学式单元中所有原子的化学势之和。例如, SLA 中 N 原子化学势可通过关系式 $\mu_{\text{Sr}} + \mu_{\text{Li}} + 3\mu_{\text{Al}} + 4\mu_{\text{N}} = \mu_{\text{bulk}}$ 来确定(其中, μ_{bulk} 代表 SLA 一个化学式对应的总能量)。从公式(1)可以看出, 缺陷或杂质的形成能随着费米能级(在基质带隙中)变化曲线斜率的绝对值对应缺陷或杂质所带电荷数, 斜率的正负号对应着含有缺陷的超单胞的正负性。计算的缺陷或杂质的形成能越高, 表明在基质中缺陷或杂质存在的可能性越小。

基质中缺陷或杂质会在基质带隙或靠近能带边引入能级。这些能级与缺陷或杂质不同电荷态之间的转变过程相关。这意味着, 从能带结构计算获得的缺陷或杂质 Kohn-Sham 能级不能直接被指认为是与上述实验或物理过程相关的能级。基质中缺陷或杂质的热力学转变能级 $\varepsilon(q_2/q_1)$ 可以定义为具有电荷态 q_1 和 q_2 的缺陷或杂质形成能相等时体系费米能级在基质带隙中的位置, 如下式(参见图 2(a))^[46]:

$$\varepsilon(q_2/q_1) = \frac{\Delta E_f[D^{q_2}, E_F = 0] - \Delta E_f[D^{q_1}, E_F = 0]}{q_1 - q_2}, \quad (2)$$

其中, $\Delta E_f[D^{q_1}, E_F = 0]$ 和 $\Delta E_f[D^{q_2}, E_F = 0]$ 分别为密度泛函理论计算的缺陷或杂质 D^{q_1} 和 D^{q_2} 在费米能级位于价带顶时的形成能。在公式(2)中计算形成能时, 所选取的包含缺陷或杂质 D^{q_1} 和 D^{q_2} 的超单胞应处于相应平衡构型, 如图 2(b) 所示。热力学转变能级可以利用深能级瞬态谱实验观测确定; 然而对于浅中心情形, 上述能级则与热电离能对应^[48]。缺陷或杂质的光跃迁能级 $\varepsilon_{\text{opt}}(q_2/q_1)$ 与热力学转变能级定义(公式(2))类似。需要指出的是, 在光跃迁能级计算公式中跃迁末态的几何构型与初态保持一致, 如图 2(b) 所示。跃迁后, 缺陷或杂质的末电荷态无法弛豫至平衡构型时, 光跃迁能级即可通过实验观测确定。从公式(2)可看出, 缺陷或杂质的热力学转变能级与光跃迁能级不依赖于原子化学势的取值。

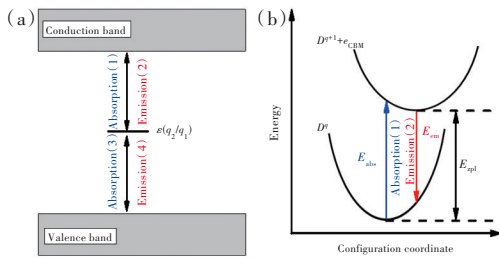


图 2 (a) 缺陷或杂质能级与基质导带以及价带之间电子交换相关的吸收、发射过程; (b) 光跃迁过程(1)和(2)对应的位型坐标图。

Fig.2 (a) Schematic representations for the absorption and emission processes associated with the electron exchange between the defect level of the D and the conduction band or valence band. (b) Configuration-coordinate descriptions for the optical transition processes (1) and (2).

2.3 多组态相互作用从头计算

利用密度泛函理论计算确定的稳定几何构型进行基于波函数理论的镶嵌团簇从头计算, 可以获得荧光粉中掺杂 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 离子的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁能量以及振子强度。首先, 根据优化的稳定原子结构, 构造以 Ce^{3+} 或 Eu^{2+} 离子为中心的镶嵌离子团簇, 如图 3 所示。利用从头计算模型势 (*Ab-initio* model potential, AIMP)^[49] 中的相对论核势来模拟中心团簇环境^[50], 中心团簇通常由掺杂离子和最近邻配位离子构成, 有时也会包含次近邻配位离

子(尺寸再大的中心团簇通常不再考虑)。中心团簇的构成主要取决于所研究具体问题需要, 例如在 Ce^{3+} 离子掺杂 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 体系中, 中心团簇除了包含 Ce^{3+} 离子及其最近邻 8 个 O^{2-} 离子外, 还包含 2 个次近邻 Al^{3+} 离子^[51]。进而, 我们可以准确处理 Si—N 共取代 (Si^{4+} 替换 Al^{3+} 以及 N^{3-} 替换 O^{2-}) 对于其中掺杂 Ce^{3+} 离子 4f 和 5d 能级的影响。需要说明的是, 将次近邻配位离子(须与中心离子距离较近)纳入至中心团簇对于稀土离子最低 5d 能级结果有一定改善, 但同时也会增加计算量。根据测试计算, 我们发现包含最近邻和次近邻配位离子情形(大中心团簇)的多数 5d 晶体场能级比只包含最近邻配位离子情形(小中心团簇)的相应能级升高。特别是对于 Ce^{3+} 离子最低 5d₁ 能级, 大中心团簇比小中心团簇通常升高约 1 000 ~ 2 000 cm^{-1} 。例如, 对于 X2- Y_2SiO_5 : Ce^{3+} 体系, 团簇 ($\text{Ce}_{\text{Y1}}\text{O}_6\text{Si}_4$)⁷⁺ 比 ($\text{Ce}_{\text{Y1}}\text{O}_6$)⁹⁻ 计算的 Ce^{3+} 离子最低的 5d₁ 能级升高 1 880 cm^{-1} (Y1 格位), 团簇 ($\text{Ce}_{\text{Y2}}\text{O}_7\text{Si}_4$)⁵⁺ 比 ($\text{Ce}_{\text{Y2}}\text{O}_7$)¹¹⁻ 的 5d₁ 能级升高 1 993 cm^{-1} (Y2 格位)^[52]。可以根据只包含最近邻配位离子的计算结果与实验光谱的对比, 分析确定是否需要增大中心团簇的尺寸。利用 AIMP 镶嵌势^[53] 描述中心团簇以外 3~5 个配位层内的晶格环境, 从而防止配位阴离子被过极化。如前所述, 当掺杂离子与被替代离子价态不一致时, 我们同样会在掺杂离子局域环境(中心团簇内或其外围晶格环境)中引入用于电荷补偿的点缺陷。利用点电荷^[54] 表示 AIMP 以外的周围离子, 确保体系电中性并充分考虑团簇与点电荷环境之间的有效衔接。其次, 主要采用 MOLCAS 程序中组态相互作用、二级微扰修正以及自旋-轨道耦合作用模块对镶嵌团簇进行从头计算^[55-63]。对于掺杂 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 离子, 采用相对论有效核势 ([Kr]核) 以及 (14s10p10d8f3g)/[6s5p6d4f1g] 高斯价电子基组; 对于 O^{2-} 离子, 采用

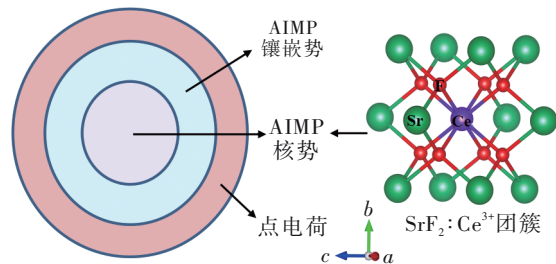


图 3 镶嵌团簇模型示意图(以 SrF_2 : Ce^{3+} 为例)

Fig.3 Schematic diagrams of the embedded cluster model (taking SrF_2 : Ce^{3+} as an example)

[He]核有效核势以及(5s6p1d)/[2s4p1d]高斯价电子基组。

程序先对镶嵌体系进行分子轨道计算,通过分析轨道组成找出重要轨道。然后,基于组态相互作用获取精确波函数,并对重要轨道展开的组态空间进行完全活性空间自洽场(Complete-active-space self-consistent field, CASSCF)计算^[55-57],其中考虑了掺杂离子与配体之间的成键作用和非动态相关作用。对于 Ce^{3+} 离子来说,完全活性空间是由 1 个电子分别占据以 4f、5d、6s 为主要成分的 13 个分子轨道组成。对于 Eu^{2+} 离子来说,完全活性空间是由 7 个电子分别占据以 4f、5d、5f 为主要成分的 19 个分子轨道组成。利用多组态二级微扰理论(Complete-active-space second-order perturbation theory, CASPT2)程序^[58-61]对能量进行进一步修正,以考虑掺杂离子 4f 与 5d 电子之间以及它们与配体电子之间的动态关联作用。最后,根据 CASSCF 计算的波函数和 CASPT2 计算的能量结果,利用限制性活性空间态相互作用程序 RASSI(Restricted-active-space state-interaction)进行自

旋-轨道耦合(Spin-orbit, SO)计算^[62-63],获得 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 离子 4f 和 5d 能级能量。上述计算考虑了与 Ce^{3+} (或 Eu^{2+}) 离子 4f \rightarrow 5d 跃迁相关的 4fⁱ(或 4f^j)基态和 5dⁱ(或 4f⁶5dⁱ)激发组态,在自旋-轨道耦合作用下,最终获得 13 个(或 144 个)Kramers 双重态。

3 固体中点缺陷的热力学稳定性与发光机理阐释

关于长余辉以及自激活荧光粉的发光机理以及其中电子与空穴陷阱的本质,目前尚未有统一的、令人信服的理论模型。基于杂化密度泛函理论计算,可以获得荧光粉中各种点缺陷的形成能,分析热力学稳定性和电子结构,确定热力学转变能级与光跃迁能级,获得最稳定电荷状态随体系费米能级(其位置对应样品制备时所处的环境气氛)的变化趋势。进一步,将相对容易形成的点缺陷的光跃迁能量与实验热释发光曲线(可确定电子或空穴陷阱的深度)或实验激发光谱直接进行对比,可以确定陷阱或自激活发光的来源,分析荧光粉的热释发光、长余辉发光、自激活发光的物理

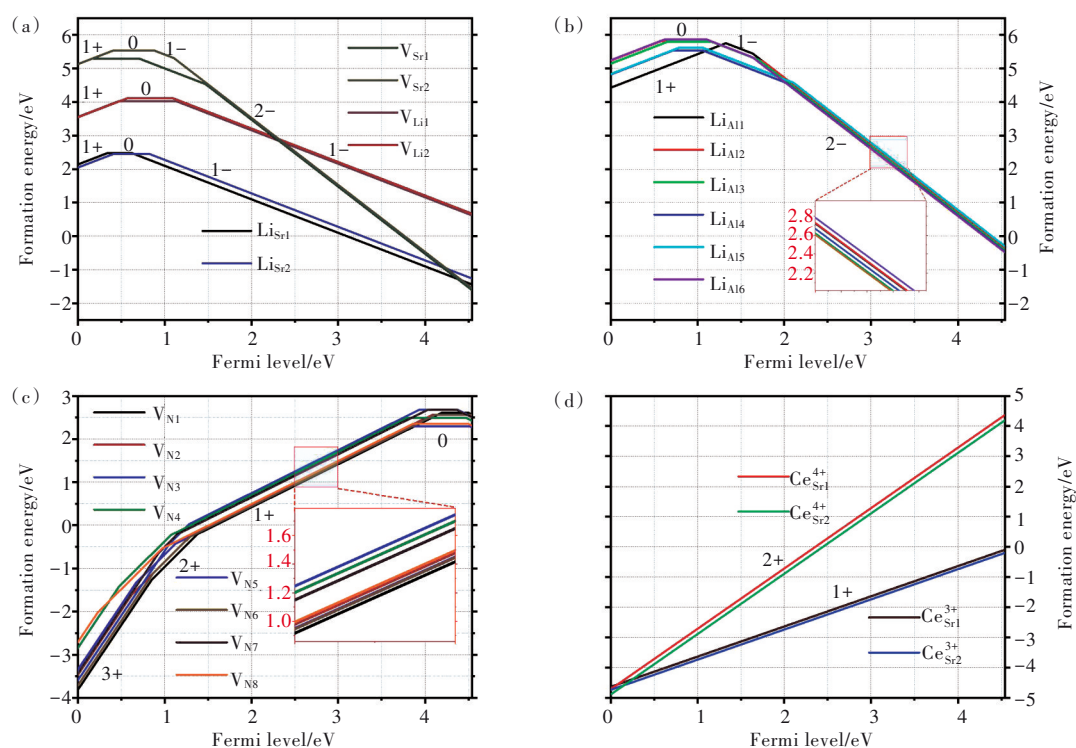


图 4 SLA 中不同电荷态下本征点缺陷 $V_{Li1,2}$ 、 $V_{Sr1,2}$ 、 $Li_{Sr1,2}$ (a), Li_{Al1-6} (b), V_{N1-8} (c) 和孤立缺陷 $Ce_{Sr1,2}$ (d) 的形成能与费米能级的关系^[71]。

Fig.4 Formation energies for intrinsic point defects $V_{Li1,2}$, $V_{Sr1,2}$, $Li_{Sr1,2}$ (a), Li_{Al1-6} (b), V_{N1-8} (c), and isolated dopants $Ce_{Sr1,2}$ (d) in different charge states as a function of the Fermi level (E_F) position in the band gap of SLA. At each E_F position, only the formation energies for the most stable charge states are shown for the point defects^[71].

过程以及点缺陷在上述发光过程中的可能作用^[64-72]。

SLA:Ce³⁺荧光粉在绿光激发下能够实现黄光到红光的宽带发射。当激发光波长为 470 nm 时,该荧光粉的发射光谱分别在 560 nm 和 620 nm 处各呈现一个发射带。在该荧光粉中,Ce³⁺离子与被替代 Sr²⁺离子的价态不同,因此体系中存在受主型缺陷以补偿上述价态差异。此外,有文献报道 SLA:Eu²⁺荧光粉的红色长余辉发光,并提出施主型氮空位是其中可能存在的电子陷阱^[73]。我们考虑 SLA 中 20 种不同的本征点缺陷,包括两种 Li 空位(V_{Li})、两种 Sr 空位(V_{Sr})、八种 N 空位(V_N)、两种 Li_{Sr}反位缺陷以及六种 Li_{Al}反位缺陷。本征点缺陷 V_{Li1,2}、V_{Sr1,2}、Li_{Sr1,2}、Li_{Al1-6}、V_N和杂质 Ce_{Sr}在不同电荷态下的形成能随费米能级变化情况如图 4(a)~(d)所示^[71]。由于 SLA 通常是在还原气氛下制备,这对应费米能级位于带隙上方且靠近导带的情形。因此,我们可以发现,V_{Li}、V_{Sr}、Li_{Sr}、Li_{Al}和 V_N最稳定电荷态分别为-1,-2,-1,-2,+1 价。两种 Ce_{Sr}孤立缺陷最稳定电荷态均为+1 价,即在占据 Sr 格位时,Ce³⁺比 Ce⁴⁺离子更加稳定。根据密度泛函理论计算的缺陷形成能,我们进一步可以得到各种点缺陷的热力学转变能级,如图 5 所示。受主型缺陷(V_{Li}、V_{Sr}、Li_{Sr}和 Li_{Al})可作为价带中空穴的俘获中心;而施主型缺陷(V_N)可作为导带中电子的俘获中心。V_N⁺的 ε(+/0)能级位于导带底下方 0.34~0.74 eV 区间内,这说明 V_N⁺是合适的电子俘获中心,可以为室温余辉发射提供合适的电子俘获能级。

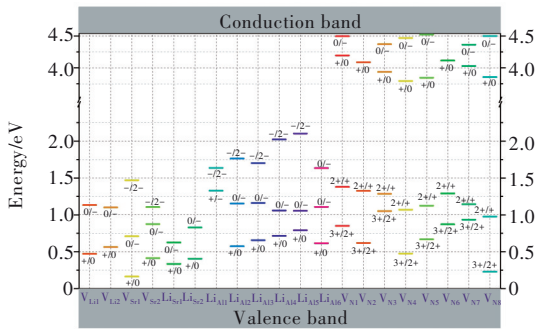


图 5 SLA 中点缺陷的热力学转变能级在带隙中的分布^[71]

Fig.5 Summary of calculated thermodynamic transition energy levels for point defects in SLA^[71]

未掺杂的磷灰石型 M₅(PO₄)₃X (M = Ca, Sr, Ba; X = F, Cl, Br) 材料能够实现从蓝光到橙光的精细发光调控^[74-77]。缺陷形成能的计算结果

表明,三种氧空位(V_O)以及三种反位缺陷(X_O)的形成能较小,容易在该类基质中产生^[72]。我们计算了束缚于上述六种缺陷激子的光跃迁能量,其中具有最低缺陷形成能的氧空位(V_{O(3)})热力学转变能级如图 6 所示。我们发现,束缚于氧空位的激子光跃迁能量(涉及到 ε_{opt}(+/0)能级)与实验激发光谱较为吻合。因此,可将 M₅(PO₄)₃X 体系强烈的自激活发光归结于其中氧空位中性与 +1 价电荷态之间转变所涉及的光跃迁。此外,根据第一性原理计算,我们发现 Li₂SrSiO₄:Eu,Dy 长余辉荧光粉中中性氧空位可能会捕获导带中电子(来自 Eu²⁺离子 4f→5d 跃迁)或者接受从价带顶激发而来的电子,变为负一价^[69]。热释测量实验中的热激活将使得被捕获的电子脱离处于负一价氧空位(亚稳态),并进入导带成为自由电子。它们很有可能与局域在基质带隙中某些特定缺陷能级上或者位于价带顶的空穴结合,从而产生热释发光。

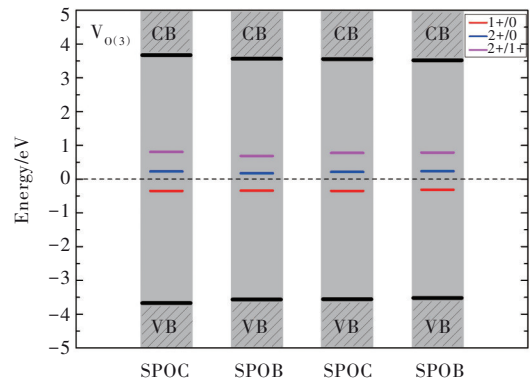


图 6 M₅(PO₄)₃X (M = Sr, Ba; X = Cl, Br) 中具有最小形成能的氧空位(V_{O(3)})热力学转变能级 ε(1+/0)、ε(2+/0)以及 ε(2+/1+)。SPOC、SPOB、BPOC、BPOB 分别代表 Sr₅(PO₄)₃Cl、Sr₅(PO₄)₃Br、Ba₅(PO₄)₃Cl 及 Ba₅(PO₄)₃Br, CB 和 VB 分别代表导带和价带^[72]。

Fig.6 Thermodynamic transition energy levels ε(1+/0), ε(2+/0) and ε(2+/1+) of the V_O with the smallest defect formation energy (i. e., the V_{O(3)}) in the M₅(PO₄)₃X (M = Sr, Ba; X = Cl, Br). SPOC, SPOB, BPOC and BPOB represent Sr₅(PO₄)₃Cl, Sr₅(PO₄)₃Br, Ba₅(PO₄)₃Cl and Ba₅(PO₄)₃Br, respectively. CB and VB represent conduction band and valence band, respectively^[72]。

4 荧光粉中 Ce³⁺ 和 Eu²⁺ 离子 4f→5d 跃迁模拟与激发光谱指认

针对荧光粉(例如 Ca₄F₂Si₂O₇、La₂CaB₁₀O₁₉、Ca₁₀M(PO₄)₇(M=Li,Na,K)、Ba₂Y₅B₅O₁₇、Ba₃Y₂B₆O₁₅、

$\text{Y}_3\text{Si}_5\text{N}_9\text{O}$ 等) 中掺杂 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 离子的各种可能占据情形^[78-89], 优化和计算超单胞几何构型和总能计算, 获得实验上通常难以确定的发光中心近邻原子位移和畸变信息, 确定稀土离子各种占据情形的出现几率, 正确判断稀土离子格位占据偏好以及电荷补偿机制。结合 CASSCF/CASPT2/RASSI-SO 计算, 准确考虑动力学关联效应以及自旋轨道耦合效应, 计算的 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 离子 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁能量以及相对振子强度能够与实验激发光谱直接进行对比分析, 从而能够准确指认荧光粉激发光谱。

许多应用型荧光粉的晶体结构通常较为复杂(例如, 多种阳离子格位、无序占据、电荷补偿等情形), 单从实验数据或经验晶体场分析难以将光谱与占据格位之间进行关联, 例如绿色长余辉材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。该基质中存在两种 Sr 格位, 分别是格位尺寸相对较大的 Sr1 格位和相对较小的 Sr2 格位。虽然人们在绿光发射(室温)和蓝光发射(低温)均来自于 Eu^{2+} 离子 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁这一问题上已经达成共识, 但是具体发光格位归属尚不能确定, 更不用说长余辉发光机理。经验晶体场分析结果表明, 绿光和蓝光发射分别来自于占据在 Sr1 和 Sr2 格位上的 Eu^{2+} 离子^[90-91]。然而, Ce^{3+} 离子在 SrAl_2O_4 中的格位占据研究^[92] 间接表明, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 中绿光和蓝光发射可能分别来自于占据在 Sr2 和 Sr1 格位上的 Eu^{2+} 离子。

我们基于密度泛函理论优化的稳定原子结构, 构造镶嵌团簇 $(\text{Eu}_{\text{Sr1}}\text{O}_9)^{16-}$ 和 $(\text{Eu}_{\text{Sr2}}\text{O}_9)^{16-}$, 采用基于波函数的多组态相互作用方法(CASSCF/CASPT2/RASSI-SO 计算), 首次获取了低对称配位环境下 Eu_{Sr1} 和 Eu_{Sr2} 的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁能量^[86]。通过比较计算结果与实验低温格位选择激发光谱中最低 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁能级的相对位置(图 7), 可以确定 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 中绿光和蓝光发射分别来自于占据尺寸相对较小 Sr2 和较大 Sr1 格位的 Eu^{2+} 离子, 解决了长期困扰该荧光粉的重要难题。需要指出的是, 从头计算的电子跃迁能量和强度对应着零声子线以及声子边带谱中跃迁强度最大的电-声子跃迁的能量和强度。如需进一步考虑声子振动对光谱展宽的影响, 一种较为简单的方法是在每个电子跃迁上叠加一个高斯或者洛伦兹线型展宽^[93]。另外, 该工作还利用从头计算的中间结果阐明了配位环境影响 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁能量的结构和电子方面的原因, 明确指出晶体场劈裂的增加是

主导光谱红移的重要因素。

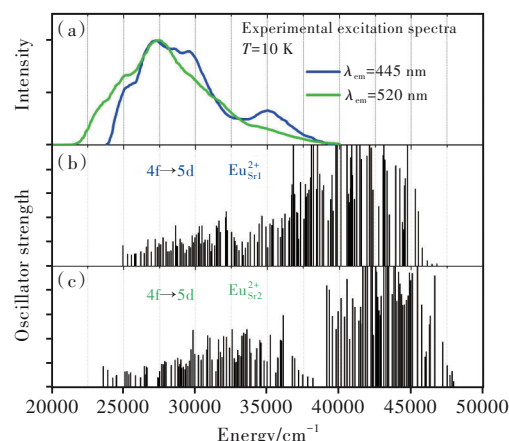


图 7 不同监测波长下 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的实验激发光谱(a)、及 Sr1(b)和 Sr2(c)格位上 Eu^{2+} 离子 $4f^6 5d^1$ 组态能级计算值^[86]。

Fig.7 The experimental normalized excitation spectra (a), and schematic diagram for the calculated energies and relative oscillator strengths of the $4f \rightarrow 5d$ transitions from the $4f^7 ({}^8S_{7/2})$ ground level to the spin-octet levels in the $4f^6 5d^1$ configuration of $\text{Eu}_{\text{Sr1}}^{2+}$ (b) and $\text{Eu}_{\text{Sr2}}^{2+}$ (c) in SrAl_2O_4 ^[86].

原型 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶体中有 5 种金属阳离子格位, 其中 M1、M2、M3、M5 格位为 Ca 完全占据, M4 格位为 Ca 半数占据(即 Ca 占据与 Ca 空位数量比为 1:1), 如图 1 所示。这意味着人们可以通过“晶体工程策略”进行基质组成调变以实现 Eu^{2+} 离子光色调控。例如, 在紫外激发下 Eu^{2+} 离子发射光谱包含有两个明显分开的谱带^[94]: 418 nm 处的发射峰以及长波长处的宽带, 这表明 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 中可能存在两种发光中心。当向其中继续加入同价 Mg^{2+} 离子后, 宽带发射强度明显提升^[95-96]; 当异价 M^+ (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+) 离子取代 M4 格位后, Eu^{2+} 离子发光颜色可以在紫蓝至黄色范围内进行调谐^[97-98]。然而, 关于 Eu^{2+} 离子光谱指认, 目前尚无定论, 主要原因在于格位配位环境的不规则。我们采用多组态相互作用从头计算方法, 对 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 型荧光粉中占据不同格位 Eu^{2+} 离子 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁能级进行了计算^[87]。如图 8 所示, 通过比较最低 $4f^6 5d^1$ 能级的相对位置可以看出, 占据 M4 格位 Eu^{2+} 离子的最低 $4f^6 5d^1$ 能级位置最高。通过与实验激发光谱比较, 进一步指出, 窄带发射来自于占据在 M4 格位上的 Eu^{2+} 离子, 宽带发射则来自于占据在 M1~M3 格位上的 Eu^{2+} 离子, 对 Eu^{2+} 激活一系列 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 型荧光粉的发光格位给出了统一

解释。

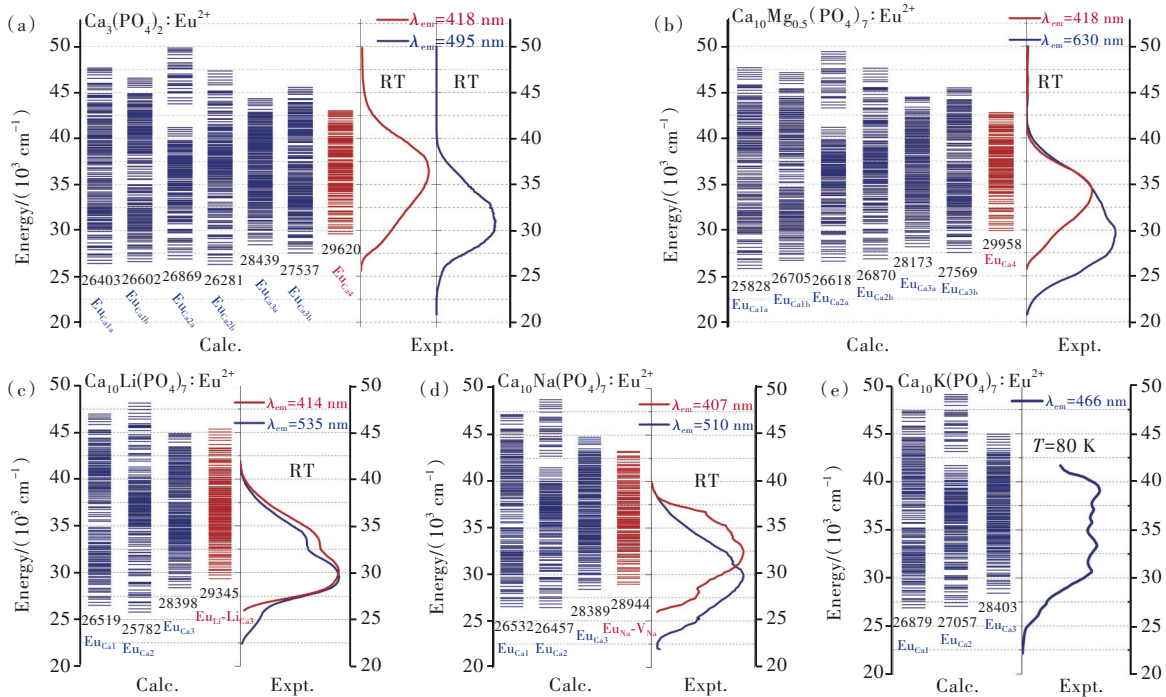


图 8 几种 Eu^{2+} 离子激活 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 型发光材料实验激发光谱以及不同格位上 Eu^{2+} 离子 $4f^65d^1$ 能级, 其中 $4f^7$ 基态能级设置为 0 cm^{-1} [87]。

Fig.8 The $4f^65d^1$ energy levels of Eu^{2+} ions at different sites in Eu^{2+} -doped $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -type phosphors, along with the corresponding experimental excitation spectra. The $4f^7$ energy level of the ground state of the Eu^{2+} ion is set to be zero [87].

我们对发光材料中掺杂 Ce^{3+} 离子的跃迁能量和相对振子强度进行了计算。例如, 正硅酸盐 $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2$ 中有一种 Sr 和一种 Ca 格位。两套实验发射光谱和激发光谱表明可能存在两种 Ce^{3+} 离子发光中心, 但这两种发光中心分别来自于占据 Sr 格位还是 Ca 格位上的 Ce^{3+} 离子还不甚清楚。对于该体系, 我们构造 Ce^{3+} 离子占据 Sr(或 Ca) 格位的超单胞模型, 并在 Ce^{3+} 离子的最近邻 Ca(或 Sr) 格位引入 Li^+ 离子以保证体系电中性。基于优化获得的体系稳定几何构型, 分别计算了两种不同掺杂情形下 Ce^{3+} 离子 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁能级(图 9(a)、(b)), 并与实验低温激发光谱比较(图 9(c)、(d)); 直观指认近紫外发射和蓝光发射分别来自于占据在 Sr 和 Ca 格位上的 Ce^{3+} 离子 [88]。分析 Ce^{3+} 离子 5d 能级信息, 进一步指出晶体场劈裂主导了两种发光中心的相对光谱位移, 并结合实验数据获取了两种 Ce^{3+} 离子最低 5d' 能级相对于基质导带底的能量, 定性讨论了猝灭机制。

类似地, 还计算了蓝色荧光粉 $\text{Ba}_2\text{Y}_5\text{B}_5\text{O}_{17}:\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Ce}^{3+}$ 中不同阳离子格位上 Ce^{3+} 离子 $4f$ 和 $5d$ 组态能级, 如图 10(a)、(b) 所示 [89]。通过比较

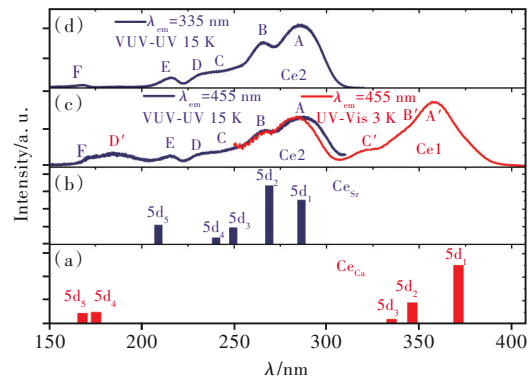


图 9 从头计算的 $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2$ 中 Ca 格位 (a) 和 Sr 格位 (b) 上 Ce^{3+} 离子 $4f_1 \rightarrow 5d_i (i = 1 \sim 5)$ 跃迁示意图以及与实验低温激发光谱 ((c) 发射波长为 455 nm, (d) 发射波长为 335 nm) 的比较 [88]。

Fig.9 The schematic diagrams for the energies and relative oscillator strengths of the $4f_1 \rightarrow 5d_i (i = 1 \sim 5)$ transitions for Ce^{3+} ions at Ca(a) and Sr(b) sites in $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2$, along with the low temperature excitation spectra ((c) $\lambda_{em} = 455 \text{ nm}$, (d) $\lambda_{em} = 335 \text{ nm}$) [88].

发现, $\text{Ba}_2\text{Y}_5\text{B}_5\text{O}_{17}:\text{Ce}^{3+}$ 中最低激发带 A1 主要源于 M2 格位上 Ce^{3+} 离子 $4f_1 \rightarrow 5d_1$ 跃迁, 窄带荧光粉 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Ce}^{3+}$ 的激发带则源于 Y2 和 Y3 格位上 Ce^{3+} 离子 $4f_1 \rightarrow 5d_{1-3}$ 跃迁, 这明确排除了 Ce_{Ba} 的贡

献。因此,我们对两种硼酸盐荧光粉的蓝光来源进行了确切指认。进一步,根据从头计算的 5d 能级重心以及晶体场分裂值,可以认为 $Ba_3Y_2B_6O_{15}:Ce^{3+}$ 中 Ce_{Y3} 相对于 Ce_{Y2} 的晶体场能级间跃迁 ($4f_1 \rightarrow 5d_1$) 能量下降可能是由于前者的平均键长小于后者。同时还可根据计算获取的 Ce^{3+} 离子最低

$4f_1$ 和 $5d_1$ 能级在基质带隙中的位置(确定其与导带底之间的能量差),估算出 Ce^{3+} 离子掺杂体系的猝灭温度。我们发现 $Ba_3Y_2B_6O_{17}:Ce^{3+}$ 比 $Ba_3Y_2B_6O_{15}:Ce^{3+}$ 的猝灭温度高,这与实验测量结果定性一致。

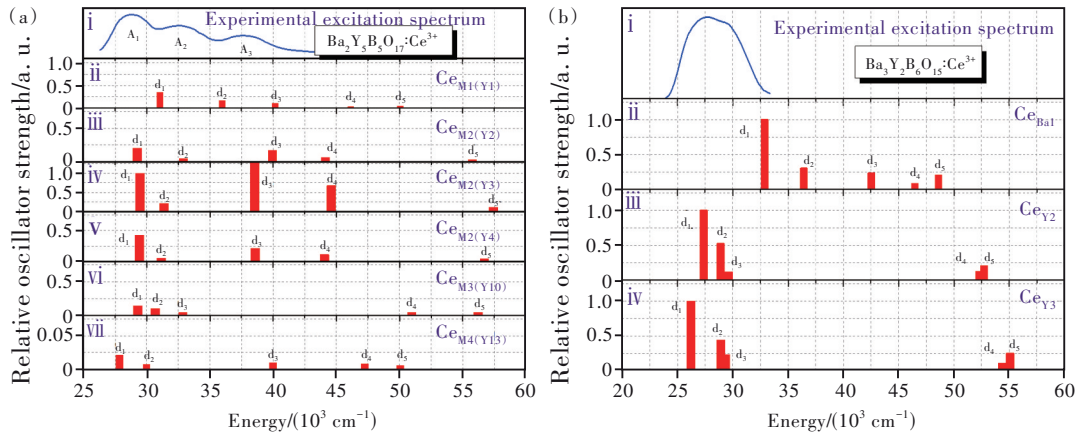


图 10 $Ba_2Y_3B_5O_{17}$ (a)和 $Ba_3Y_2B_6O_{15}$ (b)中占据不同格位 Ce^{3+} 离子 $4f_1 \rightarrow 5d_i$ ($i = 1 \sim 5$) 跃迁能级以及相应的实验激发光谱^[89]。

Fig.10 The Schematic diagrams for the energies and relative oscillator strengths of the $4f_1 \rightarrow 5d_i$ ($i = 1 \sim 5$) transitions for Ce^{3+} ions at different sites in $Ba_2Y_3B_5O_{17}$ (a) and $Ba_3Y_2B_6O_{15}$ (b), along with the experimental excitation spectra^[89].

5 结论与展望

本文介绍了作者与合作者近年来在固体中点缺陷的热力学稳定性与发光机理阐释、荧光粉中 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 离子 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁模拟与激发光谱指认等方面的第一性原理计算研究进展。众所周知,第一性原理计算方法不依赖于实验光谱数据,直接从基质晶体结构和组成出发,通过密度泛函理论(特别是杂化密度泛函理论)计算,获得基质材料中可能存在的本征点缺陷以及实验上难以确定的稀土离子或缺陷的局域原子结构,进而探讨其对于热释发光、长余辉发光、自激活发光、光致发光等各类发光物理过程的可能影响。基于稳定原子结构,通过构建以 Ce^{3+} 或 Eu^{2+} 离子为中心的镶嵌离子团簇,结合基于波函数的多组态相互作用从头计算,可以获得掺杂离子 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁能量以及相对振子强度,从而直接指认实验激发光谱并解释相关实验现象。

综上所述,第一性原理计算方法在研究稀土发光材料的原子结构、电子结构和发光性质等方面具有较大优势,对于优化稀土发光材料性能和促进新型材料设计等具有重要推动作用。在该研究领域,目前仍然存在一些机遇和挑战,需要人们

持续关注 and 不断攻关。这些机遇和挑战主要有:

(1) 荧光粉的热稳定性是在实际应用中影响发光品质的关键因素,因此研究者们需要对荧光粉的猝灭机制进行研究,以期改善其热稳定性质。目前,人们常用热激发交叉弛豫和电子热电离两种机制解释热猝灭行为。虽然通过计算 5d 态激发能级距离导带底的能量差可以进行定性分析且具有参考意义,但是由于稀土离子 5d 电子极易受到局域配位环境影响,上述能量差在不同基质材料中往往表现差异较大。因此,可以将现有计算与材料力学性质计算相结合,探索确定一套有效的计算方法,帮助理解、改善荧光粉的发光热稳定性。

(2) 能量传递是实现荧光粉光色调控的重要手段之一。目前,虽然能够被 UV 有效激发的蓝色和绿色发光材料种类较多,但是高性能的红色荧光粉却极少,主要由于一些常用红色发光中心的能级跃迁禁戒。实验上向其中继续掺入其他稀土离子,通过离子间的能量传递可以实现高效红光发射。我们期望基于理论计算研究手段,从微观角度分析不同发光中心之间的能量传递机理,为红色荧光粉乃至其他荧光材料的能量传递研究提供新思路,为实验制备性能更加优异的白光发

光二极管提供理论支持和指导。

(3) Ce³⁺和 Eu²⁺离子掺杂荧光粉的系列研究成果表明,包括密度泛函理论与多组态相互作用从头计算方法在内的第一性原理计算在研究发光材料发光机理方面具有较大优越性。本文介绍的相关计算方法可以推广至过渡金属离子(例如, Cr³⁺、Bi³⁺、Mn⁴⁺等离子)掺杂体系。

稀土发光材料理论计算研究领域的研究者们可以针对结构表征和光谱测量等实验研究工作中

相关机理问题,发展或应用先进的第一性原理计算方法,设计并构造合适的几何结构模型,汇总并分析计算过程相关数据和信息,探究诸如上面提到的各类发光机理问题,从而帮助诠释实验结果、促进新材料的设计和性能优化。

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.20220247>.

参 考 文 献:

- [1] YEN W M, SHIONOYA S, YAMAMOTO H. *Phosphor Handbook* [M]. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [2] BLASSE G, GRABMAIER B C. *Luminescent Materials* [M]. Berlin: Springer, 1994.
- [3] QIAO J W, ZHAO J, LIU Q L, *et al.* Recent advances in solid-state LED phosphors with thermally stable luminescence [J]. *J. Rare Earths*, 2019, 37(6): 565-572.
- [4] LI K, SHANG M M, LIAN H Z, *et al.* Recent development in phosphors with different emitting colors *via* energy transfer [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(24): 5507-5530.
- [5] UEDA J, TANABE S. Review of luminescent properties of Ce³⁺-doped garnet phosphors: new insight into the effect of crystal and electronic structure [J]. *Opt. Mater.*: X, 2019, 1: 100018-1-19.
- [6] XIA Z G, MEIJERINK A. Ce³⁺-doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(1): 275-299.
- [7] QIN X, LIU X W, HUANG W, *et al.* Lanthanide-activated phosphors based on 4f-5d optical transitions: theoretical and experimental aspects [J]. *Chem. Rev.*, 2017, 117(5): 4488-4527.
- [8] LI S X, XIE R J, TAKEDA T, *et al.* Critical review-narrow-band nitride phosphors for wide color-gamut white LED back-lighting [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2018, 7(1): R3064-R3078.
- [9] 解荣军, 李淑星. 氮化物荧光粉的前世今生: 材料探索和应用的新启示 [J]. *发光学报*, 2020, 41(6): 646-650.
XIE R J, LI S X. Past and present of nitride phosphors: new inspirations on materials discovery and applications [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(6): 646-650. (in Chinese)
- [10] 孙怀洋, 蒋鸿. 稀土发光材料理论计算方法研究现状 [J]. *中国稀土学报*, 2021, 39(3): 350-375.
SUN H Y, JIANG H. Current status of theoretical approaches to rare earth luminescent materials [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2021, 39(3): 350-375. (in Chinese)
- [11] 赵皎印, 索浩, 李磊朋, 等. 荧光热增强型稀土掺杂上转换发光材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(11): 1673-1685.
ZHAO J Y, SUO H, LI L P. Recent advances in rare-earth doped upconversion materials with thermally-enhanced emissions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11): 1673-1685. (in Chinese)
- [12] CARNALL W T, GOODMAN G L, RAJNAK K, *et al.* A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃ [J]. *J. Chem. Phys.*, 1989, 90(7): 3443-3457.
- [13] BURDICK G W, REID M F. 4fⁿ-4fⁿ⁻¹5d transitions [J]. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, 2007, 37: 61-98.
- [14] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, 127(3): 750-761.
- [15] JUDD B R. Ligand polarizations and lanthanide ion spectra [M]. KRAMER P, RIECKERS A. *Group Theoretical Methods in Physics: Sixth International Colloquium Tübingen 1977*. Berlin: Springer, 1978.
- [16] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37(3): 511-520.
- [17] DORENBOS P. 5d-level energies of Ce³⁺ and the crystalline environment. I. Fluoride compounds [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 62(23): 15640-15649.
- [18] DORENBOS P. 5d-level energies of Ce³⁺ and the crystalline environment. II. Chloride, bromide, and iodide compounds [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 62(23): 15650-15659.

- [19] DORENBOS P. 5d-level energies of Ce³⁺ and the crystalline environment. III. Oxides containing ionic complexes [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, 64(12): 125117-1-12.
- [20] DORENBOS P. 5d-level energies of Ce³⁺ and the crystalline environment. IV. Aluminates and “simple” oxides [J]. *J. Lumin.*, 2002, 99(3): 283-299.
- [21] DORENBOS P. Relating the energy of the [Xe]5d₁ configuration of Ce³⁺ in inorganic compounds with anion polarizability and cation electronegativity [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 65(23): 235110-1-6.
- [22] DORENBOS P. Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies [J]. *J. Phys. Condens. Matter*, 2003, 15(49): 8417-8434.
- [23] DORENBOS P. Modeling the chemical shift of lanthanide 4f electron binding energies [J]. *Phys. Rev. B*, 2012, 85(16): 165107-1-10.
- [24] JIA Y C, MIGLIO A, MIKAMI M, *et al.* Ab initio study of luminescence in Ce-doped Lu₂SiO₅: the role of oxygen vacancies on emission color and thermal quenching behavior [J]. *Phys. Rev. Mater.*, 2018, 2(12): 125202-1-13.
- [25] BRIK M G, MA C G, PIASECKI M, *et al.* Locating impurity and defect levels in the host band gap by first-principles calculations: pure and Ce³⁺-doped YAlO₃ [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 113: 110843-1-5.
- [26] SU P, MA C G, BRIK M G, *et al.* A short review of theoretical and empirical models for characterization of optical materials doped with the transition metal and rare earth ions [J]. *Opt. Mater.*, 2018, 79: 129-136.
- [27] HE L J, MENG J L, FENG J, *et al.* Investigation of 4f-related electronic transitions of rare-earth doped ZnO luminescent materials: insights from first-principles calculations [J]. *ChemPhysChem*, 2020, 21(1): 51-58.
- [28] WU Y T, YANG G, HAN D, *et al.* Role of lithium codoping in enhancing the scintillation yield of aluminate garnets [J]. *Phys. Rev. Appl.*, 2020, 13(6): 064060-1-14.
- [29] SONG Z, LIU Q L. Crystal-field splitting of Ce³⁺ in narrow-band phosphor SrLiAl₃N₄ [J]. *J. Rare Earths*, 2021, 39(4): 386-389.
- [30] HUANG B L. Native point defects in CaS: focus on intrinsic defects and rare earth ion dopant levels for up-converted persistent luminescence [J]. *Inorg. Chem.*, 2015, 54(23): 11423-11440.
- [31] JOOS J J, SMET P F, SEIJO L, *et al.* Insights into the complexity of the excited states of Eu-doped luminescent materials [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2020, 7(4): 871-888.
- [32] CAI J J, JING W G, CHENG J, *et al.* First-principles calculations of photoluminescence and defect states of Ce³⁺-doped (Ca/Sr)₂B₅O₉Cl [J]. *Phys. Rev. B*, 2019, 99(12): 125107-1-12.
- [33] DU M H, SHI H L, ZHANG S B. Electronic shell structures, self-trapped excitons, and defect-bound excitons in Li₂B₁₂H₁₂ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(45): 14342-14349.
- [34] FINLEY E, TEHRANI A M, BRGOCH J. Intrinsic defects drive persistent luminescence in monoclinic SrAl₂O₄: Eu²⁺ [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(28): 16309-16314.
- [35] QU B Y, WANG J T, LIU K, *et al.* Comprehensive study of the red persistent luminescence mechanism of Y₂O₂S: Eu, Ti [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21(45): 25118-25125.
- [36] MARTIN R M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [37] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Phys. Rev.*, 1965, 140(4A): A1133-A1138.
- [38] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, *et al.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [39] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [40] KRESSE G, MARSMAN M, FURTHMÜLLER J. VASP The Guide, 2015 [EB/OL]. [2022-06-20]. <https://cmp.univie.ac.at/research/vasp/>.
- [41] KARLSTRÖM G, LINDH R, MALMQVIST P Å, *et al.* MOLCAS: a program package for computational chemistry [J]. *Comput. Mater. Sci.*, 2003, 28(2): 222-239.
- [42] PERDEW J P, ERNZERHOF M, BURKE K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations [J]. *J. Chem. Phys.*, 1996, 105(22): 9982-9985.

- [43] KRUKAU A V, VYDROV O A, IZMAYLOV A F, *et al.* Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals [J]. *J. Chem. Phys.*, 2006, 125: 224106.
- [44] HEYD J, SCUSERIA G E, ERNZERHOF M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, 118(18): 8207-8215.
- [45] VAN DE WALLE C G, NEUGEBAUER J. First-principles calculations for defects and impurities: applications to III-nitrides [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95(8): 3851-3879.
- [46] 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.
- [47] FREYSOLDT C, NEUGEBAUER J, VAN DE WALLE C G. Fully *ab initio* finite-size corrections for charged-defect supercell calculations [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102(1): 016402-1-4.
- [48] STRUCK C W, FONGER W H. *Understanding Luminescence Spectra and Efficiency Using Wp and Related Functions* [M]. Berlin, Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2012.
- [49] BARANDIARÁN Z, SEIJO L. The *ab initio* model potential representation of the crystalline environment. Theoretical study of the local distortion on NaCl:Cu⁺ [J]. *J. Chem. Phys.*, 1988, 89(9): 5739-5746.
- [50] WAHLGREN U. The effective core potential method [M]. ROOS B O. *Lecture Notes in Quantum Chemistry*. Berlin: Springer, 1992: 413-421.
- [51] NING L X, JI X W, DONG Y Y, *et al.* First-principles study of Ce-doped Y₃Al₅O₁₂ with Si—N incorporation: electronic structures and optical properties [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(23): 5214-5221.
- [52] WEN J, DUAN C K, NING L X, *et al.* Spectroscopic distinctions between two types of Ce³⁺ Ions in X₂-Y₂SiO₅: a theoretical investigation [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2014, 118(27): 4988-4994.
- [53] SEIJO L, BARANDIARÁN Z. The *ab initio* model potential method: a common strategy for effective core potential and embedded cluster calculations [M]. LESZCZYNSKI J. *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*. Singapore: World Scientific, 1999: 55-152.
- [54] GELLÉ A, LEPETIT M B. Fast calculation of the electrostatic potential in ionic crystals by direct summation method [J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, 128(24): 244716-1-8.
- [55] ROOS B O, TAYLOR P R, SIGBAHN P E M. A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach [J]. *Chem. Phys.*, 1980, 48(2): 157-173.
- [56] SIEGBAHN P, HEIBERG A, ROOS B, *et al.* A comparison of the super-CI and the Newton-Raphson scheme in the complete active space SCF method [J]. *Phys. Scr.*, 1980, 21(3-4): 323-327.
- [57] SIEGBAHN P E M, ALMLÖF J, HEIBERG A, *et al.* The complete active space SCF (CASSCF) method in a Newton-Raphson formulation with application to the HNO molecule [J]. *J. Chem. Phys.*, 1981, 74(4): 2384-2396.
- [58] ANDERSSON K, MALMQVIST P Å, ROOS B O, *et al.* Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function [J]. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94(14): 5483-5488.
- [59] ANDERSSON K, MALMQVIST P Å, ROOS B O. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function [J]. *J. Chem. Phys.*, 1992, 96(2): 1218-1226.
- [60] ZAITSEVSKII A, MALRIEU J P. Multi-partitioning quasidegenerate perturbation theory. A new approach to multireference Møller-Plesset perturbation theory [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 233(5-6): 597-604.
- [61] FINLEY J, MALMQVIST P Å, ROOS B O, *et al.* The multi-state CASPT2 method [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 288(2-4): 299-306.
- [62] MALMQVIST P Å, ROOS B O, SCHIMMELPFENNIG B. The restricted active space (RAS) state interaction approach with spin-orbit coupling [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 357(3-4): 230-240.
- [63] PAULOVIC J, NAKAJIMA T, HIRAO K, *et al.* Relativistic and correlated calculations on the ground and excited states of ThO [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, 119(2): 798-805.
- [64] NING L X, CHENG W P, ZHOU C C, *et al.* Energetic, optical, and electronic properties of intrinsic electron-trapping defects in YAlO₃: a hybrid DFT study [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(34): 19940-19947.
- [65] WANG Z Z, SONG Z, NING L X, *et al.* Enhanced yellow persistent luminescence in Sr₃SiO₅:Eu²⁺ through Ge incorporation [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(13): 8694-8701.
- [66] WANG Z Z, SONG Z, NING L X, *et al.* Sunlight-activated yellow long persistent luminescence from Nb-doped Sr₃SiO₅:

- Eu²⁺ for warm-color mark applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(3): 1143-1150.
- [67] WEN J, YEUNG Y Y, NING L X, *et al.* Effects of vacancies on valence stabilities of europium ions in β -Ca₂SiO₄: Eu phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2016, 178: 121-127.
- [68] HUANG Y C, WANG C, CHEN X, *et al.* First-principles study on intrinsic defects of SnSe [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(44): 27612-27618.
- [69] WEN J, GUO Z D, GUO H, *et al.* Thermodynamic stabilities, electronic properties, and optical transitions of intrinsic defects and lanthanide ions (Ce³⁺, Eu²⁺, and Eu³⁺) in Li₂SrSiO₄ [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(10): 6142-6151.
- [70] QIAO J W, NING L X, MOLOKKEEV M S, *et al.* Eu²⁺ site preferences in the mixed cation K₂BaCa(PO₄)₂ and thermally stable luminescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(30): 9730-9736.
- [71] HUANG X X, QIAO Z, WEN J, *et al.* Intrinsic point defects and dopants Ce³⁺ in SrLiAl₃N₄: thermodynamic and spectral properties from first principles [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124(24): 13400-13408.
- [72] WEN J, WANG Y, JIANG G S, *et al.* First-principles study on self-activated luminescence and 4f⁷→5d transitions of Ce³⁺ in M₅(PO₄)₃X (M = Sr, Ba; X = Cl, Br) [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(7): 5170-5181.
- [73] ZHANG S Y, SONG Z, WANG S X, *et al.* Red persistent and photostimulable phosphor SrLiAl₃N₄: Eu²⁺ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(14): 4956-4964.
- [74] WU C Q, ZHANG J C, FENG P F, *et al.* Blue photoluminescence and long lasting phosphorescence properties of a novel chloride phosphate phosphor: Sr₅(PO₄)₃Cl:Eu²⁺ [J]. *J. Lumin.*, 2014, 147: 229-234.
- [75] JU G F, HU Y H, CHEN L, *et al.* Persistent luminescence and its mechanism of Ba₅(PO₄)₃Cl: Ce³⁺, Eu²⁺ [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012, 111(11): 113508.
- [76] ZHOU L, LIANG H B, TANNER P A, *et al.* Luminescence, cathodoluminescence and Ce³⁺→Eu²⁺ energy transfer and emission enhancement in the Sr₅(PO₄)₃Cl: Ce³⁺, Eu²⁺ phosphor [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(43): 7155-7165.
- [77] ZHANG J, ZHANG T T, QIU Z X, *et al.* Fine-tunable self-activated luminescence in apatite-type (Ba, Sr)₅(PO₄)₃Br and the defect process [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(19): 12354-12363.
- [78] NING L X, WU C B, LI L L, *et al.* First-principles study on structural properties and 4f⁷→5d transitions of locally charge-compensated Ce³⁺ in CaF₂ [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116(34): 18419-18426.
- [79] NING L X, WANG Z C, WANG Y F, *et al.* First-principles study on electronic properties and optical spectra of Ce-doped La₂CaB₁₀O₁₉ crystal [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117(29): 15241-15246.
- [80] NING L X, WANG Y F, WANG Z C, *et al.* First-principles study on site preference and 4f⁷→5d transitions of Ce³⁺ in Sr₃AlO₄F [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2014, 118(6): 986-992.
- [81] NING L X, HUANG X X, SUN J C, *et al.* Effects of Si codoping on optical properties of Ce-doped Ca₆BaP₄O₁₇: insights from first-principles calculations [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(7): 3999-4006.
- [82] LIN L T, HUANG X X, SHI R, *et al.* Luminescence properties and site occupancy of Ce³⁺ in Ba₂SiO₄: a combined experimental and *ab initio* study [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(41): 25685-25693.
- [83] NING L X, ZHOU C C, CHEN W P, *et al.* Electronic properties of Ce³⁺-doped Sr₃Al₂O₅Cl₂: a combined spectroscopic and theoretical study [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(12): 6785-6792.
- [84] HUANG X X, SUN J C, WEN J, *et al.* Site occupation and spectroscopic properties of Ce³⁺ in Y₃Si₅N₉O from first-principles calculations [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 730: 57-61.
- [85] WEN J, YEUNG Y Y, NING L X, *et al.* Thermal stabilities, electronic structures and optical properties of intrinsic defects and dopant cerium in Ca₄F₂Si₂O₇ [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 713: 28-37.
- [86] NING L X, HUANG X X, HUANG Y C, *et al.* Origin of the green persistent luminescence of Eu-doped SrAl₂O₄ from a multiconfigurational *ab initio* study of 4f⁷→4f⁶5d¹ transitions [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(25): 6637-6640.
- [87] HUANG X X, QIAO Z, QIU Z X, *et al.* Site occupation and spectral assignment in Eu²⁺-activated β -Ca₃(PO₄)₂-type phosphors: insights from first-principles calculations [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(22): 16760-16768.
- [88] SHI R, HUANG X X, LIU T T, *et al.* Optical properties of Ce-doped Li₄SrCa(SiO₄)₂: a combined experimental and theoretical study [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(3): 1116-1124.
- [89] HUANG X X, ZHANG D, LI Z, *et al.* Structural origin of blue luminescence in Ce-doped Ba₂Y₅B₅O₁₇ and Ba₃Y₂B₆O₁₅ with multiple cation sites and occupational disorder [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 797: 890-895.
- [90] BOTTERMAN J, JOOS J J, SMET P F. Trapping and detrapping in SrAl₂O₄: Eu, Dy persistent phosphors: influence of

- excitation wavelength and temperature [J]. *Phys. Rev. B*, 2014, 90(8): 085147-1-15.
- [91] NAZAROV M, BRIK M G, SPASSKY D, *et al.* Crystal field splitting of 5d states and luminescence mechanism in SrAl₂O₄:Eu²⁺ phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2017, 182: 79-86.
- [92] SHI R, QI M M, NING L X, *et al.* Combined experimental and *ab initio* study of site preference of Ce³⁺ in SrAl₂O₄ [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(33): 19326-19332.
- [93] NING L X, JIANG Y, XIA S D, *et al.* Theoretical analysis and intensity calculation for the f→d absorption spectrum of U³⁺ in the LiY F₄ crystal [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, 15(43): 7337-7350.
- [94] JI H P, HUANG Z H, XIA Z G, *et al.* Discovery of new solid solution phosphors *via* cation substitution-dependent phase transition in M₃(PO₄)₂:Eu²⁺ (M = Ca/Sr/Ba) quasi-binary sets [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(4): 2038-2045.
- [95] LENG Z H, LI R F, LI L P, *et al.* Preferential neighboring substitution-triggered full visible spectrum emission in single-phased Ca_{10.5-x}Mg_x(PO₄)₇:Eu²⁺ phosphors for high color-rendering white LEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(39): 33322-33334.
- [96] RUAN F P, DENG D G, WU M, *et al.* Multichannel luminescence of Eu²⁺/Eu³⁺ co-activated Ca₉Mg_{1.5}(PO₄)₇ phosphors for self-referencing optical thermometry [J]. *J. Lumin.*, 2019, 213: 117-126.
- [97] CHEN M Y, XIA Z G, MOLOKKEEV M S, *et al.* Probing Eu²⁺ luminescence from different crystallographic sites in Ca₁₀M(PO₄)₇:Eu²⁺ (M = Li, Na, and K) with β-Ca₃(PO₄)₂-type structure [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(17): 7563-7570.
- [98] XIE M B, WANG J, RUAN W K. Multi-site tunable emission of Eu²⁺ ions in Ca₁₀Na(PO₄)₇ host [J]. *J. Lumin.*, 2020, 218: 116848.



闻军(1987-),男,安徽桐城人,博士,教授,2013年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事稀土发光材料的理论计算研究。

E-mail: jwen@aqnu.edu.cn



宁利新(1974-),男,安徽黄山人,博士,教授,2003年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事稀土发光材料的理论计算研究。

E-mail: ninglx@mail.ahnu.edu.cn



黄晓晓(1993-),女,安徽淮北人,博士,讲师,2021年于安徽师范大学获得博士学位,主要从事稀土发光材料的理论计算研究。

E-mail: huangxx@aqnu.edu.cn