

文章编号: 1000-7032(2023)07-1220-19

固体中过渡金属离子占位、价态及光谱性质的第一性原理研究

陈巧玲^{1*}, 景伟国¹, 尚龙兵¹, 段昌奎^{1,2}, 尹 民^{2*}

(1. 中国科学技术大学 中国科学院微观磁共振实验室, 安徽 合肥 230026;

2. 中国科学技术大学物理学院 物理系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 过渡金属(TM)激活离子由于在近红外发光、红外激光、荧光转化的白光LED、荧光温度计、余辉发光等方面的优异性能和应用潜力而被广泛研究。TM离子在固体中可占据八配位、六配位、四配位等多种配位格位,可呈现多种价态且光跃迁性质强烈依赖于晶体环境,因此TM离子在固体中的发光中心确定、发光机理理解和性能预测存在困难。本文通过第一性原理计算探索固体中TM离子的热力学和光跃迁性质。内容包括:通过对各种化学氛围下形成能的计算结果,分析基质的本征缺陷以及TM离子占位、价态、分布和浓度;理解不同晶体环境中TM离子的各激发态和能级结构;构建位形坐标图分析激发、弛豫、发射及猝灭过程;提出通过合成氛围、共存条件和离子共掺等方式调控或优化TM离子的占位、价态和光跃迁的方案。本文以若干具有代表性的体系为依托,展示了如何运用第一性原理计算手段进行掺TM离子固体发光材料的研究。具体所涉及的代表体系和研究内容为:Ti:Al₂O₃激光晶体中红外残余吸收机理及其减弱或尽可能消除的方法,典型尖晶石和石榴石基质中Mn²⁺、Mn³⁺、Mn⁴⁺的占位和激发、弛豫、发射等光跃迁性质,固溶氧化物基质中铬离子的占位、价态及相应的光跃迁性质等,表明第一性原理计算可用于发光材料的机理研究、理性设计和优化。

关键词: 过渡金属离子; 光跃迁; 第一性原理计算

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230102

First-principles Calculations on Site Occupancy, Valence State and Luminescent Properties of Transition Metal Activators in Solids

CHEN Qiaoling^{1*}, JING Weiguo¹, SHANG Longbing¹, DUAN Changkui^{1,2}, YIN Min^{2*}

(1. CAS Key Laboratory of Microscale Magnetic Resonance, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

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

* Corresponding Authors, E-mail: Cql@ustc.edu.cn; yinmin@ustc.edu.cn

Abstract: Transition metal (TM) activators have been widely studied for their extraordinary optoelectronic properties and great potential application in near-infrared luminescence or persistent luminescence, infrared laser, phosphor-converted white light-emitting diodes, luminescence thermometry and so on. However, due to the multiple valence states and multiple site occupancies, and the strongly local-environment-dependent optical properties, it is challenging to determine the sites and valences of the luminescent center, to decipher the luminescent mechanisms and to predict the photoluminescence properties of TM activators in solids. Here, first-principles calculations have been performed to study the thermodynamic and optical properties of TM ions in solids. The defect formation energies are calculated to analyze the effects of intrinsic defects and the site occupancies, valence states, distribution and concentration of TM ions in host. The local environment dependent luminescence is analyzed by calculating the excited-state energy levels of TM activators in various lattice environment. The configuration coordinate diagrams are constructed to analyze the excitation, relaxation and emission processes. Then, a theoretical scheme is proposed to regulate

收稿日期: 2023-04-20; 修订日期: 2023-05-06

基金项目: 国家自然科学基金(11974338)

Supported by National Natural Science Foundation of China(11974338)

the site-occupancy, valence states and optical transitions of TM ions in solids *via* tuning the sintering atmosphere, co-existence conditions, and especially co-doping impurities. We select several typical systems to show the rationality and effectiveness of first-principles calculations, which include the mechanisms of residual infrared absorption in Ti: Al₂O₃ crystal and the method of mitigating or eliminating the infrared absorption, the site occupancies and optical transitions of Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺ in typical spinel and garnet hosts, the site occupancies, valence states and optical transitions of Cr^{3+/4+} ions in oxide compounds. The results show that first-principles calculations form effective approaches for elucidating the multi-site and multi-valence nature of TM ions in solids and predicting their optical transitions, which are beneficial for the rational design and optimization of related optical materials.

Key words: transition metal ions; optical transitions; first-principles calculation

1 引言

固体中过渡金属(Transition metal, TM)激活离子在近红外发光^[1]、红外激光^[2]、荧光转化的白光LED^[3]、荧光温度计^[4]、余辉发光^[5]等方面均展现出了优异的性能,并具有广阔的应用前景。例如, TM 激活离子(如 Cr³⁺、Cr⁴⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Mo²⁺、Mn²⁺、Mn⁴⁺⁻⁶⁺等)由于在红光到近红外波段表现出优异的宽带光发射而受到诸多关注^[6];通过固体基质中 Cr³⁺离子掺杂实现性能优异的近红外发光得到了广泛研究^[7],如调控晶体场、格位占据或电声耦合作用等手段优化 Cr³⁺离子近红外发光的带宽、热稳定性和量子效率等性能^[8];Cr²⁺或 Fe²⁺掺杂的 II-VI 化合物由于四配位晶体结构和低光学声子截断能而被研究用于实现中红外可调谐激光^[9];相比于镧系离子,固体中 TM 离子由于吸收范围宽、吸收截面大、发光强和发光波长可通过晶体场实现调节而优化温敏特性等特点而被用于光学测温^[4],且由于发光效率等因素,目前得到广泛关注的 TM 激活离子主要为 Cr³⁺、Mn²⁺和 Mn⁴⁺离子^[10-12]。此外,固体中 Mn⁴⁺离子通常占据六配位晶体格位,发射红光,被广泛用于荧光转化的白光 LED^[13-14];卤化物基质中 Mn²⁺离子由于其与基质激子之间的能量传递而展现出优异的发光性能^[15];Cr³⁺离子在镓酸盐/石榴石等体系展现出优异的余辉发光性能^[16-17],等等。

当具有 3d¹⁻¹⁰4s⁰⁻²电子组态的过渡金属原子被掺杂进固体基质中时,它们会失去外层轨道电子而形成具有 3dⁿ电子构型的 TM 离子。TM 离子具有电荷、自旋、轨道等自由度,在固体基质中经常存在多种占位、价态及多种可能的跃迁类型,且 3dⁿ组态内光跃迁(d→d跃迁)的性质强烈依赖于所在的基质及其具体配位环境,为 TM 离子掺杂

发光材料的发光中心确定、发光机理理解和性能预测带来困难,难以高效实现发光材料的设计和优化。例如,固体中铬离子可有多格位和多价态,光跃迁一般在近红外到中红外;固体中铬离子可占据六配位晶体格位呈现正三价,Cr³⁺离子可实现热稳定性优异的宽带近红外发光^[7],但 Cr³⁺被认为取代具有其他配位数的晶格离子后的光跃迁、以及 Cr³⁺-Cr³⁺离子对的相互作用和光跃迁性质也引起了关注^[18-19];固体中铬离子也可占据四配位格位呈现正四价,Cr⁴⁺产生约 1 100~1 600 nm 的宽带近红外发光^[20];Cr²⁺通常占据四配位格位,其在 II-VI 半导体中的中红外发光被广泛研究^[2]。锰离子在基质中的价态也较多,常见的有 Mn^q(q = +2, +3, +4, +5);在多格位体系中锰离子可占据格位较多,特别是具有 3d⁵电子构型的 Mn²⁺离子接近球形,在固体中可占据八配位、六配位、四配位格位等;且光跃迁性质强烈依赖晶格环境,如 Mn²⁺离子在不同配位环境下可产生绿光到红光甚至红外发光。Mn²⁺/Mn⁴⁺激活离子在合适基质中可发射红光,在荧光转化的白光 LED 应用方面具有较大的潜力^[3];Mn³⁺离子由于其发光容易猝灭而很少被实验报道^[21],在石榴石基质中 Mn³⁺离子温度依赖的红光和近红外发光已得到详细的实验研究^[22];Mn⁵⁺离子通常占据四配位格位,呈现近红外发光,最近其在钒酸盐或磷酸盐体系中被详细研究^[23];同样的 Mn⁶⁺离子也通常占据四配位格位,呈现近红外发光,然而由于其通常容易非辐射猝灭而较少被报道,目前已在 BaSO₄等体系中进行了研究^[24]。此外,有较多文献探索锰离子在基质中的价态或占位,并通过其价态和占位的调控实现锰离子激活发光材料的优化调控。例如,Cheng 等在 Li₂ZnGe₃O₈体系中实现了 Mn²⁺从四配位到六配位格位占据的调控,从而使其发光由绿光转变为

近红外发光^[25]; Wu 等在 $\text{KZn}(\text{PO}_3)_3$ 、 $\text{KMg}(\text{PO}_3)_3$ 和 $\text{NaZn}(\text{PO}_3)_3$ 体系中实现了 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 自还原, 得到发光性能优异的红光荧光粉^[26-28]; Dong 等研究表明, 在 $\text{ZnGa}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ 体系中通过固溶 Al^{3+} 阻止 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 自还原, 讨论了 $\text{ZnGa}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}$ 体系在光学测温方面的应用^[29]。固体发光材料中常有不经意掺入的过渡金属离子杂质对光跃迁起到重要作用^[30]。因此, 厘清固体中各 TM 离子的占位和价态^[31], 理解各 TM 离子的晶体环境强烈依赖的光跃迁性质, 探索并掌握 TM 离子占位、价态及相应光跃迁的调控手段, 对发光中心的确定、发光机理的理解和性能的预测和优化具有重要意义。

对于旋轨耦合作用较弱的价电子排布为 $3d^n$ 的 TM 离子, Tanabe-Sugano 推导了在近似为规则的 4, 6, 8 配位环境下其能级结构对晶体场强度和库仑相互作用的依赖关系, 成功揭示了 TM 离子在规则配位下的能级结构和激发、发射等跃迁性质。然而, 该模型依赖于 Racah 参数 B 和 C 以及晶体场参数的判断和选择, 且对非常规配位的光跃迁理解困难。此外, 还有如基于配位场理论的角度重叠模型 (Angular-overlap model) 等其他理论计算方法。近年来, 第一性原理计算从一种重要的辅助研究手段逐步发展成为可具有适当预测能力的重要理论工具, 并被广泛用于固体中点缺陷 (含本征缺陷和掺杂缺陷) 发光性质的研究。在基于密度泛函理论计算方面, Van de Walle 等开展了广泛的半导体点缺陷及其发光机理的研究^[32-33], Gali 等开展了光激发和探测的点缺陷量子比特体系的研究^[34], Du 等研究了卤化物基质中的本征缺陷和自限激子发光^[35]; 在基于波函数的多体理论的计算方面, Seijo 等开展了广泛的稀土离子 $f \rightarrow d$ 以及电荷迁移态跃迁性质的研究^[36], Neese 等研究了配位环境中过渡金属离子的能级结构和跃迁性质^[37], 等等。2021 年, Daniel, González 和 Neese 总结了通过理论计算分析和预测 TM 离子的光谱性质所面临的机遇和挑战^[38]。

本文首先介绍了固体中 TM 离子的热力学性质, 通过形成能结合化学势的计算分析基质的本征缺陷以及 TM 离子占位、价态、分布和浓度, 并以锰离子掺杂的尖晶石体系为例具体展开。其次, 介绍了各 TM 离子在不同晶体环境中的激发、弛豫、发射及猝灭等光跃迁性质。以典型体系为例进行了具体探讨, 如石榴石基质中 Mn^{3+} 温度依

赖的红外和近红外发光, Mn^{2+} 离子在不同配位离子基质中的电子云重排效应, 固溶体系中各价态铬离子的占位和光跃迁过程, 系列 TM 离子在基质中的电荷迁移态跃迁、离化或热猝灭等性质。随后, 提出通过合成氛围、共存条件和离子共掺等方式调控或优化 TM 离子占位、价态和光跃迁的方案。探索 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 激光晶体中红外残余吸收机理及其减弱或尽可能消除的方法, 理解合成氛围和共掺离子对锰离子掺杂石榴石发光材料的光跃迁调控。最后, 总结讨论该理论计算方法对 TM 激活发光的理解和展望, 提出了可进一步加强的研究手段、可进一步深入考虑和开展的研究内容和方向。

2 掺杂 TM 离子价态及形成能的计算

当 TM 激活离子被引入基质材料中时, 需要考虑以下因素: (1) 本征缺陷或杂质缺陷的影响。固体中, 有限温度下必然存在本征缺陷, 当本征缺陷或杂质缺陷的浓度较大时, 对体系费米能的确定、掺杂缺陷的价态、占位以及浓度有重要影响。(2) 热力学平衡条件下, 允许掺杂的最大浓度依赖于掺杂量、材料合成温度及氛围、基质结构等。随着掺杂量增加, 可能会导致掺杂饱和而析出含掺杂离子的竞争相, 即掺杂元素的化学势存在上限, 这在下文会具体介绍。(3) 化学势的选择及调控。析出 (或共存) 自由原子或单质的化学势条件往往和实验条件相差甚远, 一般不能反映实际的点缺陷价态、占位和浓度等热力学性质, 确定符合实际情况的化学势条件是讨论掺杂离子占位、价态、分布和浓度的前提。此外, 实验上在样品合成时改变还原/氧化氛围或共存条件可实现化学势的调控, 从而影响掺杂缺陷的占位、价态及相应的光跃迁, 这将在第 4 部分详细介绍。

2.1 计算方法

本文关注固体中 TM 离子的占位、价态及其作为发光中心的光谱特性。在密度泛函理论 (DFT) 框架下, 固体中的点缺陷通常采用超胞法计算。在体系达到热力学平衡时, 点缺陷 X^q (其中 q 为电荷) 的形成能可通过下式计算^[39]:

$$E^f[X^q] = E_{\text{tot}}[X^q] - E_{\text{tot}}[\text{bulk}] - \sum_i n_i \mu_i + qE_F, \quad (1)$$

其中, $E_{\text{tot}}[X^q]$ 是含缺陷的超胞总能; $E_{\text{tot}}[\text{bulk}]$ 是不含缺陷的完整超胞总能; n_i 是 i 元素被从超胞移

除($n_i < 0$)或被加入到超胞($n_i > 0$)的原子数;而 μ_i 则是对应元素的化学势,通常可由合成或退火氛围、物质共存条件和掺杂浓度等确定或约束; E_F 是电子化学势(费米能),由体系的电中性条件来确定。

在基于超胞法的密度泛函理论计算中,超胞的周期性扩展使得带电超胞受到镜像电荷的作用,同时包含点缺陷的超胞的电子势能参考点和原始完整超胞中的参考点也有差异,从而导致总能 $E_{\text{tot}}[X^q]$ 的计算结果存在系统性误差。常用的电荷修正方法有Makov-Payne(MP)^[40]、Lany-Zunger(LZ)^[41]、FNV^[42]、Self-consistent potential correction(SCPC)^[43]等。2018年,Durrant等提出LZ像电荷修正加上原子变化导致的势能移动修正可以为超胞的带电缺陷提供一个简单且可靠的有限尺寸总能修正^[44]。

在热力学平衡条件下,缺陷浓度 $c(X^q)$ 与缺陷的吉布斯形成能(Gibbs energy of formation)相关,后者通常可近似为缺陷形成能,因此缺陷浓度可通过下式计算^[39]:

$$c = N_{\text{site}} \omega \exp(-E^f/k_B T), \quad (2)$$

E^f 由公式(1)确定, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为缺陷达到热平衡分布的温度,通常接近合成或退火温度, N_{site} 和 ω 分别为可掺杂的原子位置数和缺陷的有效简并度。然而,当忽略温度效应,将缺陷的吉布斯形成能近似为0 K的形成能时,对于取代缺陷,由于忽略简谐振动和非谐效应导致吉布斯形成能的误差通常小于0.1 eV,但对于空位或者填隙缺陷,该计算误差较大^[39]。当考虑缺陷能级深度计算精度要求较高或空位缺陷起到主要作用时,则需要考虑有限温度效应,这是我们拟进一步考虑的研究内容,在第五部分展望中会具体介绍。

在热力学平衡下,费米能 E_F 由电中性条件决定^[39]:

$$\sum_{X,q} qc(X^q) + n_h - n_e = 0, \quad (3)$$

这里 X^q 包含固体中的所有缺陷或杂质, n_h 和 n_e 分别为自由空穴和自由电子浓度。其中,缺陷浓度 $c(X^q)$ 取决于 E_F ,因此根据公式(3)可确定费米能 E_F 。对于绝缘体材料, $n_h - n_e$ 一般在非极端条件下可以忽略不计, E_F 通常只是弱温度依赖的,因此可近似由最主要的带正电和带负电缺陷形成能交点来估算。

对于TM离子掺杂,掺杂浓度需满足:

$$\sum_{X,q} c(X^q) = c_{\text{TM}}, \quad (4)$$

由公式(3)、(4)联立可确定体系的费米能 E_F 和TM掺杂离子的化学势 μ_{TM} 。一般来说,增加掺杂量会增加 μ_{TM} ,从而增加 c_{TM} ;然而, μ_{TM} 受析出含TM离子的竞争相所限制,即存在上限。若达到 μ_{TM} 上限时仍有 $\sum_{X,q} c(X^q) < c_{\text{TM}}^0$ (c_{TM}^0 为实验配料确定的名义掺杂浓度),则在材料中所讨论的TM离子不能达到实验配料确定的名义掺杂浓度,也就是部分TM离子会通过竞争析出^[45]。

总的来说,基于上述计算结合化学势的合理选择,我们可以分析体系的费米能、缺陷或掺杂的主要价态、主要占位、及其形成能和浓度。

2.2 实例——尖晶石 ZnGa_2O_4 体系中锰离子的占位和价态

如图1(a)所示,尖晶石 ZnGa_2O_4 晶体由 $[\text{ZnO}_4]$ 四面体和 $[\text{GaO}_6]$ 八面体组成。 $[\text{GaO}_6]$ 八面体相互之间共边,且与 $[\text{ZnO}_4]$ 四面体共点; $[\text{ZnO}_4]$ 四面体相互分离,通过 $[\text{GaO}_6]$ 八面体连接。

在这里,我们选取常规氧压和 ZnGa_2O_4 相对形成焓按比例均分的化学势条件,点缺陷的形成能随费米能 E_F 的变化如图1(b)所示。气体元素化学势强烈依赖温度和压强,氧化学势可通过下式计算^[47]:

$$\mu_{\text{O}} = \frac{1}{2} E_{\text{O}_2} + \Delta\mu_{\text{O}}, \quad (5)$$

$$\Delta\mu_{\text{O}} = \frac{1}{2} k_B T \left[\ln \left(\frac{p V_0}{k_B T} \right) - \ln Z_{\text{rot}} - \ln Z_{\text{vib}} \right], \quad (6)$$

其中, V_0 是量子体积,可通过 $(h^2/2\pi m k_B T)^{3/2}$ 计算; h 为普朗克常数; m 为 O_2 分子质量; E_{O_2} 是 O_2 分子自旋三重态考虑GGA计算高估键能的过结合(Overbinding)修正后的总能^[48]。常规氧压条件对应空气氛围(即氧分压 $p = 0.2$)和约2/3合成温度(考虑冷却或退火等过程有效温度较低^[45])的实验合成氛围,得到 $\Delta\mu_{\text{O}} = -1.37$ eV;相对形成焓按比例均分的化学势条件对应 $\Delta\mu_{\text{ZnO}} = \frac{1}{2} \Delta H_{\text{ZnGa}_2\text{O}_4}^f = -0.23$ eV, $\mu_{\text{Zn}} = E_{\text{ZnO}} + \Delta\mu_{\text{ZnO}} - \mu_{\text{O}}$; $\Delta\mu_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = -0.23$ eV, $\mu_{\text{Ga}} = (E_{\text{Ga}_2\text{O}_3} + \Delta\mu_{\text{Ga}_2\text{O}_3} - 3\mu_{\text{O}})/2$ 。

我们考虑可能的本征缺陷及掺杂缺陷有 V_{O} 、 V_{Zn} 、 Ga_{Zn} 、 Zn_{Ga} 、 Mn_{Ga} 和 Mn_{Zn} ,在上述化学势条件下各缺陷形成能随费米能的变化如图1(b)所示。 Ga_{Zn} 和 Zn_{Ga} 反位缺陷形成能最低,浓度最高。费

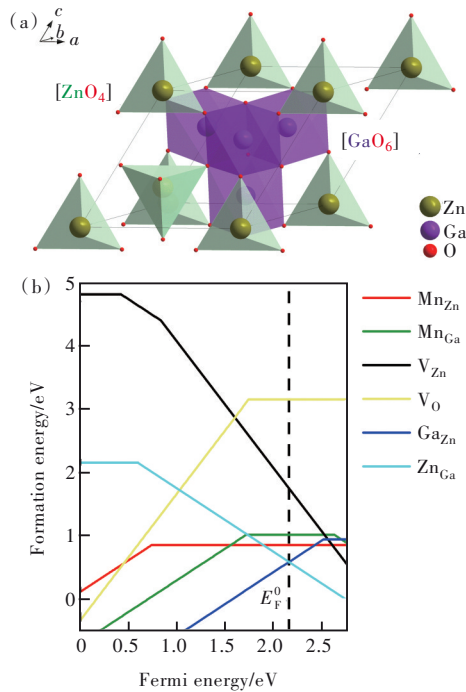


图1 (a)尖晶石 ZnGa₂O₄ 晶体结构,由 [ZnO₄]四面体和 [GaO₆]八面体组成;(b)在常规氧压和相对形成焓按比例均分的化学势条件下,本征缺陷和掺杂缺陷的形成能随费米能变化的关系^[46]。

Fig.1 (a)Primitive cell of the spinel ZnGa₂O₄ crystal, which consists of [ZnO₄] tetrahedrons and [GaO₆] octahedrons. (b)Formation energies of intrinsic defects and Mn impurities as a function of Fermi energy under the condition of moderate oxygen and the equal distribution of the formation enthalpy to raw materials^[46].

米能 E_F 近似由这两个带相反电荷点缺陷形成能交点确定。在该费米能 E_F 下, Mn_{Zn}^0 、 Mn_{Ga}^0 、 Mn_{Ga}^+ 掺杂缺陷形成能都较低,即 Mn 离子容易占据 Zn 格位呈现 Mn^{2+} ,或容易占据 Ga 格位呈现 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 。此外,我们还讨论了通过调控合成氛围、共存条件改变化学势对锰离子占位和价态的调节作用,具体内容见文献[46],且相关调控内容将在第 4.2 节具体介绍。

因此,该缺陷形成能的计算可判断固体中 TM 掺杂缺陷的占位、价态和浓度等热力学性质,结合激发、发射跃迁能、跃迁速率、发光效率等光跃迁性质,可用以有效分析发光中心,理解发光机理。

3 TM 离子激发态及光跃迁的计算

基于能带计算的光跃迁性质分析往往因忽略多电子体系的电子关联效应而产生较大误差。本文中,基于密度泛函理论,体系激发态可近似通过

自旋控制或者限制性占据方法计算单 Slater 行列式近似下的多电子波函数得到,在各自电子态占据下优化结构得到电子态相对应的弛豫能、平衡几何结构及其势能面;根据 Franck-Condon 原理,在基态和激发态平衡几何结构下,通过 Δ SCF 方法计算跃迁能量,分别对应激发能和发射能^[49]。

3.1 Mn³⁺离子激发态及温度依赖的发光

在六配位晶体场下,二重简并的 e 轨道高于三重简并的 t_2 轨道。Mn³⁺基态为 Jahn-Teller 畸变的 ${}^5E'$ (电子占据为 $t_2^3e^1$),激发态有 5T_2 (电子占据为 $t_2^2e^2$)、 ${}^3T_1(t_2^4)$ 和 ${}^1T_2(t_2^4)$ 。对于前两者,4 个电子分别占据 4 个正向自旋轨道,通过限制性占据方法计算单 Slater 行列式近似下的多电子波函数可以得到;对于后两者, t_2^4 电子构型可以从 t_2^3 空穴构型占据来看:

$$E({}^3T_1) = E(|\xi^+\eta^+|), \quad (7)$$

$$E({}^1T_2) = 2[E(|\xi^+\eta^-|) - E(|\xi^+\eta^+|)] + E({}^3T_1), \quad (8)$$

其中, ξ 、 η 和 ζ 为 t_2 轨道成分。因此,通过自旋控制计算 $\xi^+\eta^+$ ($S_z = 1$) 和 $\xi^+\eta^-$ ($S_z = 0$) 空穴轨道占据的单 Slater 行列式波函数可得到 3T_1 和 1T_2 激发态。此外, Mn³⁺离子无 Jahn-Teller 畸变的 $C({}^5E)$ 可基于 $t_2^3e^1$ 电子占据优化得到,即通过限制性占据方法在 3 个电子占据 3 个正向 t_2 轨道、1 个电子平均占据 2 个正向 e 轨道的电子构型下优化几何结构,而 5E 态通过与 e 对称性的 Q_e 畸变模式耦合导致 Jahn-Teller 畸变分裂为 ${}^5E'$ 和 ${}^5E''$,具体细节见文献[50]。晶体场强度 Δ 可以通过将 4 个电子平均占据正向 5 个 d 轨道来计算, $\Delta = \overline{\epsilon(e)} - \overline{\epsilon(t_2)}$,即主要成分为 e 的 KS 轨道的平均和主要成分为 t_2 的 KS 轨道的平均的能量差。

实验上 Mn³⁺离子光跃迁较少被报道,一方面 Mn³⁺在还原氛围下可转变为 Mn²⁺,在氧化氛围下可转化为 Mn⁴⁺,即 Mn³⁺可稳定存在的化学势范围和费米能范围均较小;另一方面,由于 5E 基态的 Jahn-Teller 畸变较大,其发光容易通过 3T_1 激发态非辐射猝灭,或者当基质带隙较窄时, Mn³⁺激活中心容易离化导致发光猝灭。而 Mn³⁺离子独特的温度依赖的红光和近红外发光已在系列石榴石基质中被详细研究^[22]。在这里,我们以 Mn 离子掺杂 Y₃Al₅O₁₂ (YAG) 体系为例。石榴石基质包含三种金属离子格位, [YO₈] 十二面体格位、[AlO₆] 八面体格位以及 [AlO₄] 四面体格位。通过缺陷形成能计

算可得在该基质中, Mn 离子主要占据八面体 Al 格位, 呈现 Mn^{3+} , 记为 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{3+}$ 。

通过第一性原理计算能得到 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{3+}$ 基态 ${}^5\text{E}'$ 和激发态 ${}^5\text{T}_2$ 、 ${}^3\text{T}_1$ 、 ${}^1\text{T}_2$ 的平衡几何结构, 在相应几何结构下计算各电子结构能级, 如图 2 所示, 进而分析其光跃迁过程。根据 Franck-Condon 原理, $\text{Mn}_{\text{oct}}^{3+}$ 激发为在基态结构 $C({}^5\text{E}')$ 下自旋允许的红外光吸收 ${}^5\text{E}' \rightarrow {}^5\text{E}''$ 和可见光吸收 ${}^5\text{E}' \rightarrow {}^5\text{T}_2$, 采用 HSE06 泛函计算激发能量分别为 0.71^{a} (0.71^{b}) 和 2.37^{a} (2.37^{b}) eV。其中上标 a 表示 VASP 计算中设置 LASPH 后计算的跃迁能; 上标 b 表示原文计算的跃迁能, 为未设置 LASPH 计算的结果, 下同。发射为在激发态结构 $C({}^5\text{T}_2)$ 下自旋允许的 ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}'$ 红光发射和在激发态结构 $C({}^3\text{T}_1)$ 下自旋禁戒的 ${}^1\text{T}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$ 近红外发光的相互竞争, 采用 HSE06 泛函计算跃迁能量分别为 2.07^{a} (2.06^{b}) 和 0.97^{a} (1.14^{b}) eV。其中, 设置 LASPH 的计算由于考虑非球电荷密度的贡献, 对库仑作用占主导的 ${}^1\text{T}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$ 光跃迁影响较大。值得注意的是, 由于 ${}^3\text{T}_1$ 和 ${}^1\text{T}_2$ 均为 t_2^2 电子构型, 其平衡几何结构差异很小, 因此在这里我们采用 $C({}^3\text{T}_1)$ 来近似 $C({}^1\text{T}_2)$ 。

如图 2 所示, 当 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{3+}$ 由 ${}^5\text{E}'$ 激发到 ${}^5\text{T}_2$ 激发态后, 由于 ${}^1\text{T}_2$ 低于 ${}^5\text{T}_2$ 激发态, 在低温下, ${}^1\text{T}_2$ 激发态布居数占主导, 因此 ${}^1\text{T}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$ 近红外发光占主导; 随着温度升高, ${}^5\text{T}_2$ 激发态布居数逐渐增加, 且由于 ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}'$ 跃迁自旋允许, 跃迁速率大, ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}'$ 红光发射逐渐增强。在 YAG:Mn 中, 室温下能观测到红光和近红外光发射, 峰值约 2.00 eV 和

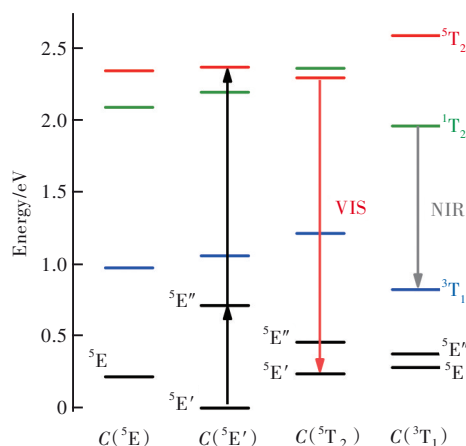


图 2 在 $C({}^5\text{E})$ 、 $C({}^5\text{E}')$ 、 $C({}^5\text{T}_2)$ 和 $C({}^3\text{T}_1)$ 平衡几何结构下的 Mn^{3+} 的能级结构^[50]。

Fig.2 The energy levels of Mn^{3+} calculated at the corresponding geometric configurations of $C({}^5\text{E})$, $C({}^5\text{E}')$, $C({}^5\text{T}_2)$ and $C({}^3\text{T}_1)$ ^[50].

1.08 eV; 而在低温下仅观测到近红外发光^[22]。此外, 在无 Jahn-Teller 畸变的 $C({}^5\text{E})$ 几何结构下, 采用 HSE06 泛函计算晶体场强度 $\Delta = 2.17$ eV, 该值接近在该几何结构下, ${}^5\text{T}_2$ 相对于 ${}^5\text{E}$ 的能量, 即 $E({}^5\text{T}_2) - E({}^5\text{E}) = 2.12$ eV。这与 Tanabe-Sugano 模型定性分析一致。

3.2 Mn^{2+} 离子的激发态 Jahn-Teller 畸变和光跃迁

在四配位晶体场下, 三重简并的 t_2 轨道高于二重简并的 e 轨道。 Mn^{2+} 基态为 ${}^6\text{A}_1$ (电子占据为 $e^2 t_2^3$), 激发态有 ${}^4\text{T}_1(e^3 t_2^2)$ 、 ${}^4\text{E}(e^2 t_2^3)$ 和 ${}^4\text{A}_1(e^2 t_2^3)$, 其单 Slater 行列式表示为:

$$\left| {}^6\text{A}_1, \frac{5}{2} \right\rangle = \left| \xi^+ \eta^+ \zeta^+ \theta^+ \epsilon^+ \right\rangle, \quad (9)$$

$$\left| {}^4\text{T}_{1x}, \frac{3}{2} \right\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2} \left| \theta^- \eta^+ \zeta^+ \theta^+ \epsilon^+ \right\rangle - \frac{1}{2} \left| \epsilon^- \eta^+ \zeta^+ \theta^+ \epsilon^+ \right\rangle, \quad (10)$$

$$\left| {}^4\text{T}_{1y}, \frac{3}{2} \right\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2} \left| \xi^+ \theta^- \zeta^+ \theta^+ \epsilon^+ \right\rangle - \frac{1}{2} \left| \xi^+ \epsilon^- \zeta^+ \theta^+ \epsilon^+ \right\rangle, \quad (11)$$

$$\left| {}^4\text{T}_{1z}, \frac{3}{2} \right\rangle = \left| \xi^+ \eta^+ \epsilon^- \theta^+ \epsilon^+ \right\rangle, \quad (12)$$

其中, t_2 轨道 ξ 、 η 和 ζ 基函数分别为 d_{yz} 、 d_{xz} 和 d_{xy} , e 轨道 θ 和 ϵ 基函数分别为 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 。因此, 通过自旋控制计算 $\xi^+ \eta^+ \zeta^+ \theta^+ \epsilon^+$ 和 $\xi^+ \eta^+ \epsilon^- \theta^+ \epsilon^+$ 电子轨道占据的单 Slater 行列式波函数可得到 ${}^6\text{A}_1$ 基态和 ${}^4\text{T}_1$ 激发态。此外, ${}^4\text{E}$ 和 ${}^4\text{A}_1$ 激发态非常接近, 可以近似由 $\theta^+ \epsilon^+ \xi^- \eta^+ \zeta^+$ 电子轨道占据得到, 即

$$E\left(\left| \theta^+ \epsilon^+ \xi^- \eta^+ \zeta^+ \right| \right) \approx \frac{1}{5} E({}^6\text{A}_1) + \frac{4}{5} E({}^4\text{E}/{}^4\text{A}_1), \quad (13)$$

当晶体场强度较弱时, $\xi^+ \eta^+ \epsilon^- \theta^+ \epsilon^+$ 和 $\theta^+ \epsilon^+ \xi^- \eta^+ \zeta^+$ 电子构型能量接近, 两者 $S = 3/2$ 。DFT 计算时可通过自旋控制使得 $S_z = 3/2$, 因此 Mn^{2+} 离子激发态计算易混合基态 ($S = 5/2, S_z = 3/2$) 成分。我们尝试采用 Slater 过渡态或占据矩阵控制的方法获得 ${}^4\text{T}_1$ 激发态, 采用占据矩阵控制方法或者采用较大 U 值 (约 4~5 eV) 以获得初始 ${}^4\text{E}/{}^4\text{A}_1$ 激发态电子占据, 具体细节见文献[51]。

以 Mn 离子掺杂尖晶石 ZnGa_2O_4 体系为例。尖晶石基质包含两种金属离子格位, $[\text{ZnO}_4]$ 四面体格位和 $[\text{GaO}_6]$ 八面体格位。缺陷形成能计算表明 Mn 离子容易占据 Zn 格位呈现 Mn^{2+} , 或容易占据 Ga 格位呈现 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 。

占据 Ga 格位的 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{3+}$ 的能级结构和光跃迁性质可采用 3.1 节方法计算, ${}^1\text{T}_2$ 远低于 ${}^5\text{T}_2$ 激发态, 因此激发为在基态结构 $C({}^5\text{E}')$ 下自旋允许的 ${}^5\text{E}' \rightarrow {}^5\text{T}_2$, 采用 HSE06 泛函计算跃迁能量为 2.60^a (2.61^b) eV; 发射为在激发态结构 $C({}^3\text{T}_1)$ 下自旋禁戒的 ${}^1\text{T}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$ 近红外发光, 采用 HSE06 泛函计算跃迁能为 1.28^a (1.25^b) eV; 分别对应实验上观测的 2.61 eV 激发和 1.13 eV 发射^[52]。而对于占据 Ga 格位的 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$, 基态为 ${}^4\text{A}_2$ (电子占据为 t_2^3), 激发态有 ${}^2\text{E}(t_2^3)$ 和 ${}^4\text{T}_2(t_2^2e^1)$, 分别通过 $\xi^+\eta^+\zeta^+$ 、 $\xi^+\eta^+\zeta^-$ 和 $\theta^+\xi^+\eta^+$ 电子轨道占据的单 Slater 行列式得到:

$$E({}^4\text{A}_2) = E(|\xi^+\eta^+\zeta^+|), \quad (14)$$

$$E({}^2\text{E}) = 1.5 \left[E(|\xi^+\eta^+\zeta^-|) - E(|\xi^+\eta^+\zeta^+|) \right] + E({}^4\text{A}_2), \quad (15)$$

$$E({}^4\text{T}_2) = E(|\epsilon^+\xi^+\eta^+|), \quad (16)$$

对于在基态结构 $C({}^4\text{A}_2)$ 下自旋允许的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 激发, 采用 HSE06 泛函计算跃迁能为 2.78^a (2.77^b) eV; 发射一般为在近激发态结构 $C({}^2\text{E})$ 下自旋禁戒的 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, 采用 HSE06 计算跃迁能为 1.92^a (2.02^b) eV。该计算结果与实验相符, 即实验上观测到 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 和 ${}^4\text{T}_1$ 两个激发峰为 2.66 eV 和 3.65 eV, ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 发射峰为 1.85 eV^[29]。

下面讨论 $\text{Mn}_{\text{tet}}^{2+}$ 的激发态和光跃迁性质。由于 ZnGa_2O_4 基质带隙窄, 我们采用带隙较宽的 MgAl_2O_4 基质展开介绍, 详细描述占据 Mg 格位 $\text{Mn}_{\text{tet}}^{2+}$ 的 d 轨道电荷密度、能量分布和能级结构。采用 Slater 过渡态或占据矩阵控制的方法, 可以计算得到 ${}^4\text{T}_1$ 激发态, 如图 3(a) 所示。反向占据 d 轨道为 $e-d_{x^2-y^2}$ 轨道, 正向空的 d 轨道为 t_2-d_{xy} 轨道, 即对应 $\xi^+\eta^+\epsilon^-\theta^+\epsilon^+$ 电子构型。在 ${}^4\text{T}_1$ 激发态电子构型下进行晶格弛豫, 可以得到 ${}^4\text{T}_1$ 平衡几何构型 $C({}^4\text{T}_1)$, 比较其相对于基态几何构型 $C({}^6\text{A}_1)$ 的差别可以得到, Mn—O 键长几乎不变, O1—Mn—O4 (或 O2—Mn—O3) 键角增大约 2.7°, O1—Mn—O2 (或 O3—Mn—O4) 键角减小约 1.5°, O1—Mn—O3 (或 O2—Mn—O4) 键角减小约 1.3°; 因此该激发态的 Jahn-Teller 畸变主要为 Q_e 振动模式, 如图 3(b) 所示。这与前人的研究结果^[53]一致: 在 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 中 ${}^4\text{T}_1$ 激发态与 e 声子耦合导致了 Jahn-Teller 畸变, 而与 t_2 声子没有耦合。

随后, 沿着由 $C({}^6\text{A}_1)$ 到 $C({}^4\text{T}_1)$ 几何结构变化方向 (主要为 Q_e 振动模式, 满足 D_{2d} 点群对称性),

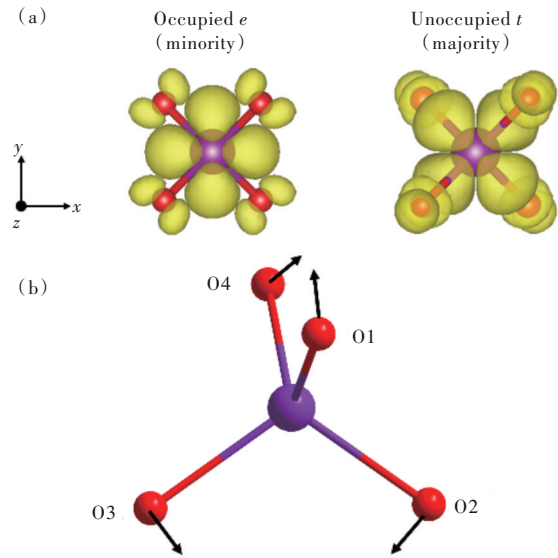


图 3 (a) 左图为 ${}^4\text{T}_1$ 激发态的最高占据反向 e 轨道空间分布, 右图为 ${}^4\text{T}_1$ 激发态的最低未占据正向 t_2 轨道空间分布; (b) $[\text{MnO}_4]$ 四面体部分 e 对称性的 Q_e 局域振动模式^[51]。

Fig.3 (a) Partial charge density distribution of the highest occupied e orbital of the minority spin (left panel) and the lowest unoccupied t_2 orbital of the majority spin (right panel) of the ${}^4\text{T}_1$ excited state. (b) Symmetrized ionic displacements of e -type Q_e mode in a tetrahedral $[\text{MnO}_4]$ moiety^[51].

探索 d 轨道能量的变化和基态、激发态能量的变化, 如图 4(a)~(b) 所示。这里仅采用 GGA+ U ($U_{\text{eff}}=3$ eV) 方法计算分析趋势。对于四配位 Mn^{2+} 离子, 在基态 $C({}^6\text{A}_1)$ 下, 3 个 t_2 轨道接近简并且能量较高, 2 个 e 轨道能量较低。而在激发态 $C({}^4\text{T}_1)$ 结构的近似 D_{2d} 点群对称性下, 对于 t_2 轨道, d_{xy} 轨道 (单重简并 B_2) 能量显著上升, d_{yz} 和 d_{xz} 轨道 (双重近简并 E) 能量接近且下降; 而对于 e 轨道, d_{z^2} 轨道能量略下降。因此, ${}^4\text{T}_1$ 激发态体现为正向 d_{xy} 轨道上的电子转移到反向 $e(d_{x^2-y^2})$ 轨道上, 能量有利。此外, 我们得到能量较高的近简并 ${}^4\text{T}_1$ 激发态, 其中一个反向自旋占据轨道为 d_{z^2} , 正向自旋未占据轨道为 d_{xz} 。上述 ${}^4\text{T}_1$ 激发态和 ${}^6\text{A}_1$ 基态的位形坐标图如图 4(b) 所示, 晶体场分裂导致的轨道占据的线性项能量降低和弹性势能增加, 共同导致 ${}^4\text{T}_1$ 的 Jahn-Teller 畸变。

最后, 我们讨论配位对 $\text{Mn}_{\text{tet}}^{2+}$ 光跃迁的影响。选取氮化物、硫化物、硒化物和氧化物基质, 即 AlN 、 ZnS 、 ZnSe 和 MgAl_2O_4 、 ZnAl_2O_4 、 MgGa_2O_4 、 ZnGa_2O_4 晶体, 通过分析计算可得 Mn^{2+} 离子分别占据

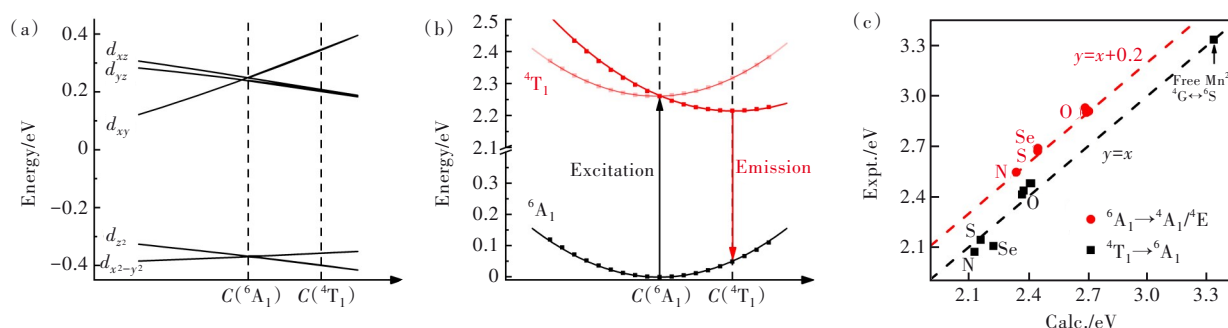


图4 (a)~(b) Mn 离子 d 轨道分裂和基态 6A_1 、激发态 4T_1 的位形坐标图; (c) Mn^{2+} 离子在系列不同配位离子基质中 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1/{}^4E$ 激发能和 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 发射能的实验值和计算值比较^[51]。

Fig.4 Configuration coordinate diagrams for Mn- d orbital splitting(a) and for the ground state 6A_1 and excited states 4T_1 (b). (c) Experimental and calculated ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1/{}^4E$ excitation and ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ emission energies of Mn^{2+} in a series of hosts^[51].

Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 格位, 这些格位均处于四面体配位中心, 配位离子涵盖 N、S、Se 和 O 离子。我们分别计算了 Mn_{tet}^{2+} 在上述四面体配位格位中的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1/{}^4E$ 激发和 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 发射, 如图 4(c) 所示, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ 激发与其发射能量值很接近, 因此没有在图中给出。在这些四面体配位环境中, Mn_{tet}^{2+} 离子的 Stokes 位移约为 0.1~0.2 eV。如图 4(c) 所示, 计算的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1/{}^4E$ 激发与实验值相比被系统地低估了约 0.2 eV, 而 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 发射与实验值相符^[29,54-58]。但是, 当计算的激发态混合基态 ($S = 5/2, S_z = 3/2$) 成分时, 该发射能会根据混合程度低估约 0.1~0.4 eV^[46]。

由 Tanabe-Sugano 理论可知, 4A_1 和 4E 相对于 6A_1 基态的能量由库仑相互作用主导, 几乎与晶体场强度无关; 由图 4(c) 可得, 其库仑相互作用 (或 Racah 参数 B) 遵循 $N^{3+} < S^{2+} \approx Se^{2+} < O^{2-}$ 趋势。固体中相对于自由离子 B 值的减少, 即 $1 - B/B_0$, 通常被称为电子云重排效应, 描述了阳离子和阴离子配位之间的共价性, 由此可得电子云重排效应遵循 $O^{2-} < S^{2+} \approx Se^{2+} < N^{3+}$ 。通过电子平均占据 d 轨道, 可得在不同配位情况下的 Mn^{2+} 离子的晶体场强度^[51], 该强度在不同基质中变化较小。因此, 在氮化物基质中, Mn_{tet}^{2+} 电子云重排效应显著, 导致其发射红移。

3.3 多格位、多价态 Cr 离子的光跃迁性质

Cr^{3+} 通常占据六配位格位, 该激活离子由于其可实现热稳定性优异的宽带近红外发光而得到了广泛研究。 Cr^{3+} 与 Mn^{4+} 电子构型相同, 即 d^3 电子构型。对于 Cr_{oct}^{3+} , 可以采用密度泛函理论计算 4A_2 基态 (t_2^3) 和 2E (t_2^3)、 4T_2 ($t_2^2 e^1$) 激发态能级结构。相比于 Mn_{oct}^{4+} , Cr_{oct}^{3+} 库仑相互作用弱, 晶体场强度弱, 且 Dq/B 更小; 因此 Mn_{oct}^{4+} 主要为 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 红光发射, 而

Cr_{oct}^{3+} 激活离子 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 或 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 两种发射在不同基质中均能观测到, 且发射能更低, 可在近红外波段。

在 $CaSc_2O_4$ 、 Mg_2SiO_4 、 MgO 、 $LaAlO_3$ 和 Al_2O_3 基质中, 通过分析可得 Cr^{3+} 离子分别占据 Sc^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Al^{3+} 格位, 这些格位均处于六面体配位中心。采用密度泛函理论可以给出 Cr_{oct}^{3+} 能级结构, 分析 2E 和 4T_2 激发态和光跃迁的相互竞争, 在不同基质中的发射能如图 5 所示。可以看到 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 的 ZPL 跃迁能的计算值与实验值相符, 而 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ ZPL 跃迁能的计算值高估实验值约 0.16 eV。

Cr^{4+} 通常占据四配位格位, 对于 T_d 配位场下 d^2 电子构型, 基态 3A_2 和激发态 3T_2 通过如下电子轨道占据的单 Slater 行列式波函数得到:

$$|{}^3A_2, \beta, M_s = 1\rangle = |\theta^+ \epsilon^+\rangle, \quad (17)$$

$$|{}^3T_2, \zeta, M_s = 1\rangle = |\theta^+ \zeta^+\rangle, \quad (18)$$

$$|{}^3T_2, \xi, M_s = 1\rangle = \left| \left(\theta^+ - \sqrt{3} \epsilon^+ \right) \xi^+ \right| / 2, \quad (19)$$

$$|{}^3T_2, \eta, M_s = 1\rangle = \left| \left(\theta^+ + \sqrt{3} \epsilon^+ \right) \eta^+ \right| / 2, \quad (20)$$

其中, θ 和 ϵ 为 e 轨道成分; ξ 、 η 和 ζ 为 t_2 轨道成分。在 Mg_2SiO_4 、 Mg_2GeO_4 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 基质中, 分析可得 Cr^{4+} 离子分别占据四配位 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Al^{3+} 格位。采用密度泛函理论计算 Cr_{tet}^{4+} 离子 ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$ 发射能高估实验值约 0.08 eV, 如图 5 所示。

下面我们讨论在固溶氧化物 $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ 基质中 Cr 离子的占位、价态及相应的光跃迁。实验中观测到约 1.43 eV 的宽带发射^[19]。在该基质中, Mg 占据六配位格位, Al 和 Si 固溶占据 A 和 B 两种四配位格位。通过点缺陷形成能的分析可得在采用实验合成氛围设置化学势条件时, 基质中主要正电荷缺陷为 $Si_{Al(B)}^+$, 主要负电荷缺陷为 $Mg_{Al(A)}^-$, 两

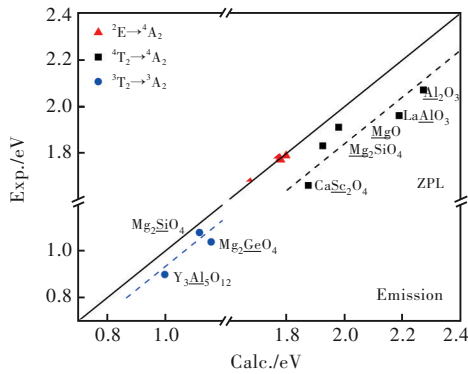


图5 Cr^{3+} 、 Cr^{4+} 离子跃迁能量的实验值^[59-62]和计算值比较。 Cr^{3+} 离子 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ ZPL跃迁能的计算与实验相符; $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ ZPL跃迁能的计算值偏高, $E_{\text{expt}} = E_{\text{calc}} + (-0.16 \pm 0.07)$ (eV); 对于 Cr^{4+} 离子 $^3\text{T}_2 \rightarrow ^3\text{A}_2$ 发射, $E_{\text{expt}} = E_{\text{calc}} + (-0.08 \pm 0.04)$ (eV)^[63]。

Fig.5 Diagram to calibrate calculations with experimental data^[59-62]. For the ZPL of the octahedral Cr^{3+} , the calculated ^2E agrees with experiments, while the best-fit black dashed line of $^4\text{T}_2$ is $E_{\text{expt}} = E_{\text{calc}} + (-0.16 \pm 0.07)$ (eV); for $^3\text{T}_2$ emission of tetrahedral Cr^{4+} , the best-fit blue dashed line is $E_{\text{expt}} = E_{\text{calc}} + (-0.08 \pm 0.04)$ (eV). The atom of the host sited by a Cr ion is underlined^[63].

者电荷平衡决定费米能位置。此时, Cr离子主要占据 Mg 格位, 呈现 $\text{Cr}_{\text{oct}}^{3+}$ 和 $\text{Cr}_{\text{oct}}^{2+}$; 或占据 Al(A) 格位, 呈现 $\text{Cr}_{\text{tet}}^{3+}$; 而占据 Si(A) 格位的 $\text{Cr}_{\text{tet}}^{4+}$ 和占据 Si(B) 格位的 $\text{Cr}_{\text{tet}}^{4+}$ 形成能都较高, 浓度比前三者小约 4 个量级; 占据其他格位或呈现其他价态的 Cr 离子浓度则更低, 在后续讨论中不予考虑。

$\text{Cr}_{\text{oct}}^{2+}$ 与 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{2+}$ 电子构型相同, 即 d^4 电子构型。相比于 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{3+}$, $\text{Cr}_{\text{oct}}^{2+}$ 晶体场强度更弱, 由 $^5\text{E}'$ 激发到 $^5\text{T}_2$ 激发态后, 低温时弛豫至能量更低的 $^3\text{T}_1$ 激发态, $^3\text{T}_1 \rightarrow ^5\text{E}'$ 的发射能为 1.11 eV; 温度较高时, $^5\text{T}_2$ 激发态布居数增加, $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}'$ 发射由于跃迁速

率高而逐渐增强。然而, $^3\text{T}_1$ 激发态与基态势能面交点, 即激活能约为 0.25 eV, 如图 6(a) 所示, 表明该跃迁因非辐射主导而难以观测到发光现象。

对于 $\text{Cr}_{\text{tet}}^{3+}(d^3)$, 当处于 T_d 点群对称性的四配位晶体场时, 基态为 $^4\text{T}_1$ (电子占据为 $e^2 t_2^1$), 激发态有 $^4\text{T}_2(e^1 t_2^2)$, 通过如下电子轨道占据的单 Slater 行列式波函数得到:

$$\left| ^4\text{T}_1, \alpha, M_s = \frac{3}{2} \right\rangle = \left| \theta^+ \epsilon^+ \xi^+ \right|, \quad (21)$$

$$\left| ^4\text{T}_1, \beta, M_s = \frac{3}{2} \right\rangle = \left| \theta^+ \epsilon^+ \eta^+ \right|, \quad (22)$$

$$\left| ^4\text{T}_1, \gamma, M_s = \frac{3}{2} \right\rangle = \left| \theta^+ \epsilon^+ \zeta^+ \right|, \quad (23)$$

$$\left| ^4\text{T}_2, \zeta, M_s = \frac{3}{2} \right\rangle = \left| \epsilon^+ \xi^+ \eta^+ \right|, \quad (24)$$

$$\left| ^4\text{T}_2, \xi, M_s = \frac{3}{2} \right\rangle = \left| \left(\sqrt{3} \theta^+ + \epsilon^+ \right) \zeta^+ \eta^+ \right| / 2, \quad (25)$$

$$\left| ^4\text{T}_2, \eta, M_s = \frac{3}{2} \right\rangle = \left| \left(\sqrt{3} \theta^+ - \epsilon^+ \right) \xi^+ \zeta^+ \right| / 2, \quad (26)$$

当在 T_d 点群对称性的四配位晶体场中时, 3 个 $^4\text{T}_1$ 基态简并; 而配位场偏离 T_d 时, $^4\text{T}_1$ 和 $^4\text{T}_2$ 晶体场分裂较大且 Jahn-Teller 畸变严重, 如图 6(b) 所示, 此时 $^4\text{T}_1$ 多重态间的分裂已大于 $^4\text{T}_1$ 和 $^4\text{T}_2$ 间的分裂, 因此 $^4\text{T}_2$ 势能面在图中没有给出。所以, 畸变的 $\text{Cr}_{\text{tet}}^{3+}$ 一般不发光, 而是通过非辐射过程回到基态。

最后, 对于占据 Mg 格位的 $\text{Cr}_{\text{oct}}^{3+}$, 能级结构如图 6(c) 所示。通过第一性原理计算得到 ^2E 和 $^4\text{T}_2$ 激发态能量接近, 由于电子组态相同 (t_2^3), $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 发射带宽窄, 发射能量约 1.82 eV; 而 $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ 跃迁与晶格相互作用强, 发射峰宽, 能量约 1.64 eV。考虑计算的系统偏差 (图 5), 后者与实验室观测到的 1.43 eV 的宽带近红外发光^[19] 相符。

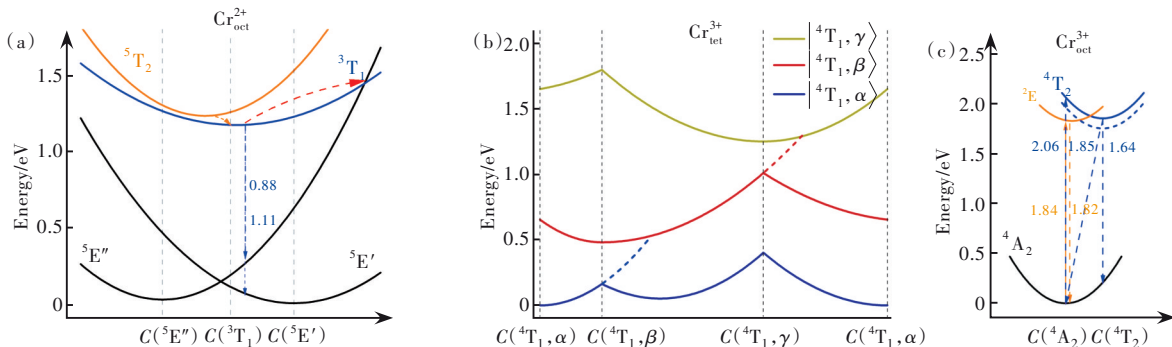


图6 $\text{Cr}_{\text{oct}}^{2+}$ 、 $\text{Cr}_{\text{tet}}^{3+}$ 和 $\text{Cr}_{\text{oct}}^{3+}$ 激活离子的位形坐标图^[63]。

Fig.6 Configuration coordinate diagrams of $\text{Cr}_{\text{oct}}^{2+}$, $\text{Cr}_{\text{tet}}^{3+}$ and $\text{Cr}_{\text{oct}}^{3+}$ activators^[63].

上述计算表明,四配位 Cr^{3+} 通常由于 Jahn-Teller 畸变大导致发光猝灭,六配位 Cr^{2+} 的 ${}^5\text{T}_2$ 激发态通常容易通过 ${}^3\text{T}_1$ 向基态的非辐射跃迁导致发光猝灭,且第一性原理计算对六配位 Cr^{3+} 和四配位 Cr^{4+} 光跃迁有约 0.1 eV 左右的系统性误差。因此,第一性原理计算能有效地分析固体中点缺陷的热力学和光跃迁性质,揭示多格位和多价态激活中心的占位、价态和相应的光跃迁性质,实现发光中心的确定、发光机理的理解和发光性能的预测。

3.4 TM 离子在基质中的能级及电荷迁移态跃迁

对于 TM 离子激活的发光材料, TM 掺杂离子的电荷转变能级与基质晶体的价带和导带之间的相对位置对材料性质起着重要作用^[64-65],可用于分析 TM 离子相关的电荷迁移跃迁能、离化或热猝灭等性质。

我们通过第一性原理计算系统分析了宽带隙氧化物和氟化物基质中系列 $3d^n$ -TM 离子的缺陷能级及变化趋势^[66]。下面以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基质中占据六配位 Al 格位的 TM 掺杂离子的电荷转变能级为例展开讨论。

图 7(a) 为过渡金属 X^n 离子电荷迁移和 X^{n-1} 离子光电离过程示意图;图 7(b) 为 TM 掺杂离子的电荷转变能级,并与实验测量的 CT 跃迁能进行比较。其中,电荷转变能级 $\varepsilon(X^{n/(n-1)})$ 可以看成将电子绝热地从基质价带顶(VBM)跃迁到 TM 离子上所需的能量,有 $E_{\text{CT}}^0(X^n) = [E(X^{n-1}) - \varepsilon_{\text{VBM}}] - E(X^n) = \varepsilon(X^{n/(n-1)}) - \varepsilon_{\text{VBM}}$, $E_{\text{CT}}^0(X^n)$ 与实验上 CT 吸收带的低能边大致相同。然而, X^n 的 CT 吸收带往往很宽,其实验吸收峰值则对应 $E_{\text{CT}}^{\text{abs}}(X^n) = [E_{X^n}(X^{n-1}) - \varepsilon_{\text{VBM}} + E_{\text{Coul}}] - E(X^n)$ 。通过考虑缺陷弛豫能、像电荷和势对齐修正、库仑相互作用,可得到 $E_{\text{CT}}^{\text{abs}}$ 和 E_{CT}^0 的能差, $\Delta E_{\text{CT}}(X^n) = E_{X^n}(X^{n-1}) - E(X^{n-1}) + E_{\text{Coul}}$, 其中下标能量在 X^n 几何构型下算得。将理论计算得到的电荷转变能级同实验上 CT 吸收起始值和吸收峰值相比较,分析计算的系统偏差,以期能通过计算合理解释并预测实验结果。

通过上述合理分析和计算,我们可以得到:对于 Ti^{4+} 、 V^{4+} 和 Mn^{4+} 离子,计算的 ΔE_{CT} 分别为 0.56, 0.54, 0.83 eV, 在计算的绝热电荷迁移跃迁能上加上 ΔE_{CT} 得到相应的 $E_{\text{CT}}^{\text{abs}}$ 为 5.43, 3.97, 4.10 eV。

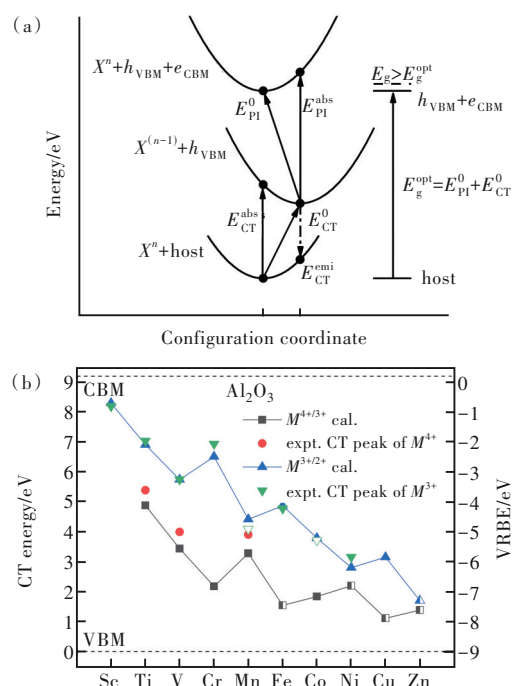


图 7 (a) X^n 离子电荷迁移和 X^{n-1} 离子光电离过程示意图, E_g^{opt} 和 E_g 分别为光学带隙和基础带隙; (b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基质中 TM 掺杂离子的电荷转变能级, 左边为相对于基质价带顶, 对应 CT 电荷迁移态跃迁, 并与实验测量的 CT 跃迁能进行比较; 右边为相对于真空能级。实心圆/倒三角为 $\text{TM}^{4+}/\text{TM}^{3+}$ 离子的 CT 跃迁实验测量峰值^[67-71], 空心倒三角为实验上 TM^{3+} 离子 CT 跃迁峰起始值^[69,72]。

Fig. 7 (a) Schematic coordinate diagram for the CT transition of X^n ion and PI transition of X^{n-1} . Here E_g^{opt} and E_g denote correspondingly the optical and fundamental band gaps of bulk. (b) The charge transition levels of TM ions in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The values on the left (CT Energy) and right (VRBE) are relative to the VBM and the vacuum level, respectively. Filled circle and inverted triangle symbols are the CT peaks of TM^{4+} and TM^{3+} resolved in the reported experimental absorption spectra^[67-71], while the hollow symbol is the onset of the band assigned to the TM^{3+} CT transition^[69,72].

该计算结果与相关实验 CT 峰值: 5.39, 4.00, 3.91 eV 非常接近, 仅存在 0.1 eV 水平的高估。而对于 TM^{3+} 的 CT 跃迁, 当考虑能差 ΔE_{CT} 之后, 计算得到的 $E_{\text{CT}}^{\text{abs}}$ 能量系统性地高估实验所报道的跃迁能约 0.3 eV。

此外, 我们对 TM 掺杂 MgAl_2O_4 基质六配位 Al 格位和 MgO 基质六配位 Mg 格位进行类似计算, 具体见文献[66]。结果表明, 在宽带隙氧化物中, 六配位 TM^n ($n = 2 \sim 4$) 离子的电荷转变能

级的变化趋势相似;由 CT 跃迁能量与其对应的实验结果比较可得, $(\text{TM}_A)^{1+/0}$ ($A=\text{Al}, \text{Mg}$) 的电荷转变能级的计算值高估实验值约 0.1 eV, 而 $(\text{TM}_A)^{0/1-}$ ($A=\text{Al}, \text{Mg}$) 电荷转变能级则高估实验值约 0.3 eV。

在上述三种氧化物基质中 TM 电荷转变能级相对于真空能级 (VRBE) 的变化趋势很接近, 并且结合掺 TM 氟化物的计算结果发现 TM 离子电荷转变能级相对于真空能级的位置与 TM 离子和配位离子键长以及配位离子的电负性相关, 但具体相关性还需要进一步研究。因此, 以真空能级为参考, 基于 TM 电荷转变能级的变化趋势, 结合基质导带/价带的位置, 可以用于分析各 TM 离子与基质导带/价带电子态相关的电荷迁移态跃迁, 以及分析 TM 激活中心的离化或热猝灭等性质。

4 TM 离子激活发光材料的调控

在达到热力学平衡时, 在给定温度下, 固体中点缺陷的形成能或浓度是相关元素的化学势和费米能 E_F 的函数, 而费米能是根据所有点缺陷及电子空穴的电中性条件自洽确定, 因此点缺陷的形成能或浓度本质上只依赖各元素的化学势。

在计算中, 我们通常分析各元素化学势的上下限, 并确定接近实际实验情况的化学势值进行讨论。气体元素的化学势常根据实验合成温度和压强确定, 其上下限受样品合成温度和实验可达到的压强限制。二元化合物通常可采用析出 (或共存) 金属的化学势作为金属元素化学势上限。三元及多元化合物则可采用析出 (或共存) 这些元素可组成的所有可能化合物来确定化学势的上下限^[73] (见 4.2 节), 仅用析出 (或共存) 金属的化学势所对应的限制范围通常太大, 难以反映实际情况。更一般地, 类似 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 体系, 可采用相对形成焓均分的条件作为较合理的化学势参考值进行分析讨论 (见 4.3 节)。

4.1 合成氛围调控

钛蓝宝石 ($\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$) 是一种重要的激光晶体, 然而, 其在激光发射波长范围 (800 nm) 存在的红外 (IR) 残余吸收极大地限制了激光性能的提高。通过第一性原理计算, 我们探索了该红外吸收的产生机理, 提出了通过合成氛围调控来减少或尽可能消除红外吸收的方法^[74-75]。

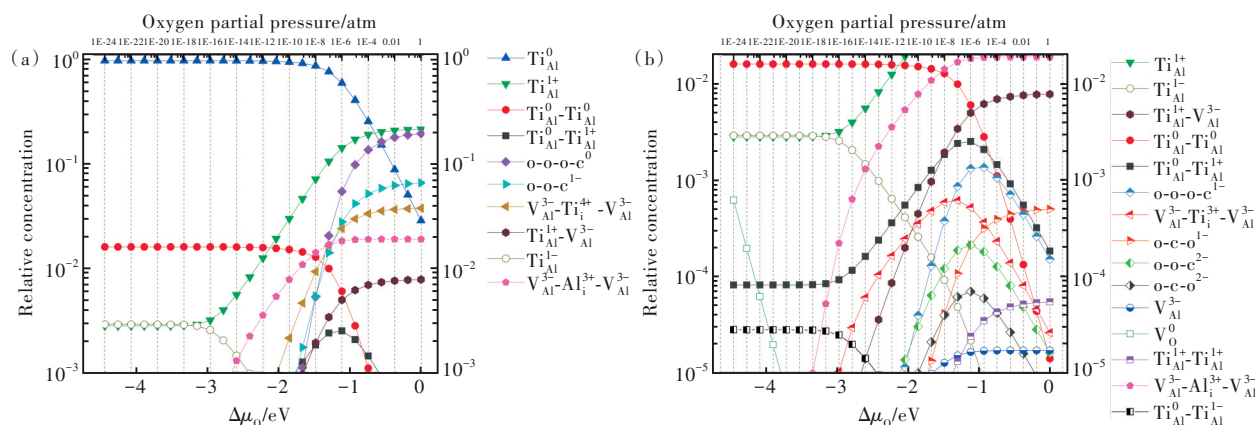
基于密度泛函理论计算固体中点缺陷的基态

平衡结构, 结合化学势以及缺陷间的电中性要求可以确定分析体系的费米能级和点缺陷的形成能; 通过组态相互作用的量子化学计算可以得到缺陷激活中心的能级结构和跃迁速率。在 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系中, 我们的计算表明, $(\text{Ti}_{\text{Al}}-\text{Ti}_{\text{Al}})^{1+}$ 离子对的平衡几何结构和电子结构可以是 $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ 或者 $\text{Ti}^{3.5+}-\text{Ti}^{3.5+}$ 两种类型, 即对应一个电子局域在一个钛离子上或平均分布在这两个钛离子上, 两者能差非常小 (≤ 0.1 eV)。且计算表明 $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Ti}^{3.5+}-\text{Ti}^{3.5+}$ 均可以在激光工作波长范围内导致近红外的残余吸收, 该吸收的振子强度比 Ti^{3+} 的泵浦吸收强约 3 个数量级, 具体见文献 [74-75]。下面我们讨论通过改变合成氛围调控 $(\text{Ti}_{\text{Al}}-\text{Ti}_{\text{Al}})^{1+}$ 离子对的缺陷浓度, 从而减少或尽可能消除红外吸收的方法, 提升激光材料的品质因子。

在给定温度下, 缺陷的形成能或浓度本质上只依赖各元素化学势, 即 μ_0 、 μ_{Al} 和 μ_{Ti} 。其中, μ_{Ti} 根据掺杂浓度确定; 由于 Ti 掺杂浓度很低, 为使基质 Al_2O_3 晶体稳定存在, 认为 μ_0 和 μ_{Al} 始终满足 $2\mu_{\text{Al}} + 3\mu_0 = E_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, μ_0 和 μ_{Al} 存在约束不相互独立。气体元素化学势 $\mu_0(P, T)$ 可通过温度和压强确定 (公式 (5) 和 (6)), 基于 μ_0 则可以得到各元素化学势。因此, 各缺陷浓度随氧化化学势 (或氧分压) 变化的函数如图 8 所示。在这里我们主要讨论氧气分压对目标缺陷浓度的调控, 样品合成的退火温度设为 1 873 K, Ti 掺杂浓度设为 0.50%; 为讨论复合缺陷, Al 格位标记为 c, 其 4 个近邻 Al 格位标记为 o (含最近邻 1 个和次近邻 3 个, 在这里影响较小, 不做区分)。

如图 8(a) 所示, 孤立 Ti_{Al}^0 和 $\text{Ti}_{\text{Al}}^{1+}$ 缺陷浓度高。随着还原氛围增强, 孤立的 Ti_{Al}^0 缺陷浓度逐渐增加, 最终超过 $\text{Ti}_{\text{Al}}^{1+}$ 离子及其同 $\text{V}_{\text{Al}}^{3-}$ 的团聚缺陷的浓度而成为主导缺陷。而 $(\text{Ti}_{\text{Al}}^0-\text{Ti}_{\text{Al}}^{1+})$ 复合缺陷在此过程中从未占据主导作用, 但由于其光吸收的振子强度大, 对激光性能的影响不可忽视。如图 8(b) 所示, 随着 μ_0 的减小, $(\text{Ti}_{\text{Al}}^0-\text{Ti}_{\text{Al}}^{1+})$ 的浓度先增加, 在中等还原条件下达到最大值, 然后逐渐减小并最终趋于一个常数。 $(\text{Ti}_{\text{Al}}^0-\text{Ti}_{\text{Al}}^{1+})$ 的浓度始终非常稳定, 即使在极端还原条件下也不能被完全消除, 这是由于 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体中各种缺陷之间需要满足电中性要求。

基于此, 我们估算了 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 激光晶体的品质因子 (FOM) F :

图8 Ti:Al₂O₃晶体中主要缺陷(a)和次要缺陷(b)的相对浓度随氧化化学势变化关系^[75]Fig.8 The relative concentration at equilibrium of the dominant(a) and other less dominant but important(b) defects and complexes as a function of oxygen chemical potential $\Delta\mu_o$ in Ti:Al₂O₃ crystal^[75]

$$F \equiv \frac{\alpha_{\text{Ti}_{\text{Al}}^0}}{\alpha_{\text{Ti}_{\text{Al}}^0 - \text{Ti}_{\text{Al}}^{1+}}} = \frac{c_{\text{Ti}_{\text{Al}}^0}}{c_{\text{Ti}_{\text{Al}}^0 - \text{Ti}_{\text{Al}}^{1+}}} \cdot \frac{f_r}{R}, \quad (27)$$

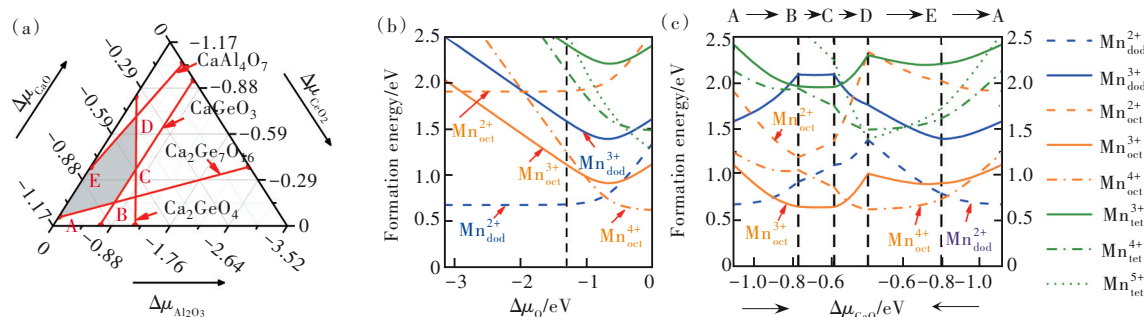
其中, f_r 和 R 分别对应于 Ti_{Al}^0 离子与 $(\text{Ti}_{\text{Al}}^0 - \text{Ti}_{\text{Al}}^{1+})$ 离子对的振子强度之比和吸收系数。通过计算可得 $f_r \sim 1.0 \times 10^{-3}$, 而通过实验吸收谱对应吸收峰的展宽可以估算 R 值。结合 Ti_{Al}^0 和 $(\text{Ti}_{\text{Al}}^0 - \text{Ti}_{\text{Al}}^{1+})$ 缺陷浓度与 μ_o 的关系, 可以分析品质因子与 μ_o 的变化。计算结果表明, 还原氛围增强(氧分压减小)、合成温度降低以及掺杂浓度降低, 均有利于增大 FOM。

4.2 共存条件调控

固体中过渡金属如锰离子具有的丰富格位占据、多种价态、能级结构强烈依赖于配位环境, 锰离子在固体中的占位、价态、丰富的光跃迁性质、及其在 WLEDs 方面的应用潜力受到研究们的广泛关注。在这里我们以 $\text{Mn}:\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (CAGG) 为例, CAGG 基质中有 3 种金属离子格位, $[\text{CaO}_8]$ 八配位格位、 $[\text{AlO}_6]$ 六配位格位以及 $[\text{GeO}_4]$ 四配位

格位。我们通过第一性原理计算分析合成氛围和共存条件的调节实现对锰离子占位、价态及光跃迁的预测和调控。

在上述二元氧化物 Al_2O_3 中, $\Delta\mu_o$ 和 $\Delta\mu_{\text{Al}}$ 不相互独立, 存在约束 $2\Delta\mu_{\text{Al}} + 3\Delta\mu_o = H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^f$, 通过合成温度和压强确定 $\Delta\mu_o(P, T)$ 进而可以确定 $\Delta\mu_{\text{Al}}$ 。在这里, 基质为四元氧化物 CAGG, 为使 CAGG 晶体存在, $\Delta\mu_{\text{CaO}}$ 、 $\Delta\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 、 $\Delta\mu_{\text{GeO}_2}$ 存在约束 $3\Delta\mu_{\text{CaO}} + \Delta\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 3\Delta\mu_{\text{GeO}_2} = \Delta H_{\text{CAGG}}^f$; 而为使其他竞争化合物(杂相)不存在, 约束其化学势范围如图 9(a) 所示。任意 $[\Delta\mu_{\text{CaO}}, \Delta\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \Delta\mu_{\text{GeO}_2}]$ 化学势选取条件, 结合锰离子掺杂浓度、依赖合成温度和压强的 $\mu_o(P, T)$, 可以确定元素化学势 $[\mu_{\text{Mn}}, \mu_{\text{Ca}}, \mu_{\text{Al}}, \mu_{\text{Ge}}, \mu_{\text{O}}]$, 从而确定体系费米能、各点缺陷的形成能和浓度。因此, 固定锰离子掺杂浓度 c_{Mn} , 点缺陷形成能和浓度依赖于 $[\Delta\mu_{\text{CaO}}, \Delta\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \Delta\mu_{\text{GeO}_2}, \Delta\mu_o]$, 如图 9(b)~(c) 所示。

图9 (a)使CAGG基质稳定存在的 $[\Delta\mu_{\text{CaO}}, \Delta\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \Delta\mu_{\text{GeO}_2}]$ 化学势范围;(b)~(c)各价态八配位、六配位、四配位锰离子的形成能随 $\Delta\mu_o$ 和(a)中化学势约束边界(A $\rightarrow$ B $\rightarrow$ C $\rightarrow$ D $\rightarrow$ E $\rightarrow$ A)变化的函数;(c)中当沿着约束范围边界变化时, 可由其中一种氧化物化学势(这里选 $\Delta\mu_{\text{CaO}}$)为横坐标^[45]。Fig.9 (a)Chemical potential diagrams of CAGG host, and the formation energies of dodecahedral, octahedral, and tetrahedral Mn dopants as a function of $\Delta\mu_o$ (b) and $\Delta\mu_{\text{CaO}}$ (c) at the boundary of the possible chemical potentials(shown in (a))^[45].

如图 9(b) 所示, 当选取 A 点对应的 $[\Delta\mu_{\text{CaO}}, \Delta\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \Delta\mu_{\text{GeO}_2}]$ 化学势条件时, 在还原氛围 (氧分压低, $\Delta\mu_{\text{O}}$ 小) 中, $\text{Mn}_{\text{dod}}^{2+}$ 形成能低, 浓度高, Mn 离子主要占据八配位格位, 呈现 Mn^{2+} ; 氧化氛围 (氧分压高, $\Delta\mu_{\text{O}}$ 大) 则有利于提高 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$ 浓度, 同时 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{3+}$ 和 $\text{Mn}_{\text{dod}}^{2+}$ 也较重要。如图 9(c) 所示, 当选取常规氧化学势 $\Delta\mu_{\text{O}}(P, T) = -1.3 \text{ eV}$ 时 (T 近似选取样品合成温度的 $2/3$, P 为空气中氧分压), 在所有约束的化学势范围内, $\text{Mn}_{\text{dod}}^{2+}$ 、 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{3+}$ 和 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$ 缺陷浓度都较高。A 点化学势条件 (Al_2O_3 、 $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ 共存) 有利于 $\text{Mn}_{\text{dod}}^{2+}$, B/C 点化学势条件有利于 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{3+}$, D 点化学势条件 (CaAl_4O_7 、 Ca_2GeO_4 共存) 则有利于 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$ 。实验中研究了不同化学计量比对锰离子发光的影响, 即 Mn 掺杂的 $\text{Ca}_{2.992}\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Ca}_3\text{Al}_{1.992}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

体系^[76]。后者 μ_{Ca} 较大, μ_{Al} 较小, 即接近 D 点化学势条件, 有利于 Mn 离子占据八面体格位, 从而 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$ 和 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{3+}$ 相对于 $\text{Mn}_{\text{dod}}^{2+}$ 的发射增强, 这与实验结果相符合。

此外, 我们对锰离子掺杂的 $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 体系进行了类似计算分析, 具体见文献[45]。明确锰离子在固体中的占位、价态和相应的光跃迁, 分析配位环境对锰离子能级结构的影响, 理解合成氛围和共存条件对光跃迁的调控, 实现相关材料的设计和优化。

4.3 共掺离子调控

离子共掺可以影响体系局域化学应力、电子化学势 (费米能)、提供电荷补偿、提供能量传递等, 影响发光材料的光跃迁, 是一种有效的材料设计和性能优化的手段。在这里, 我们以 $\text{Mn}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)

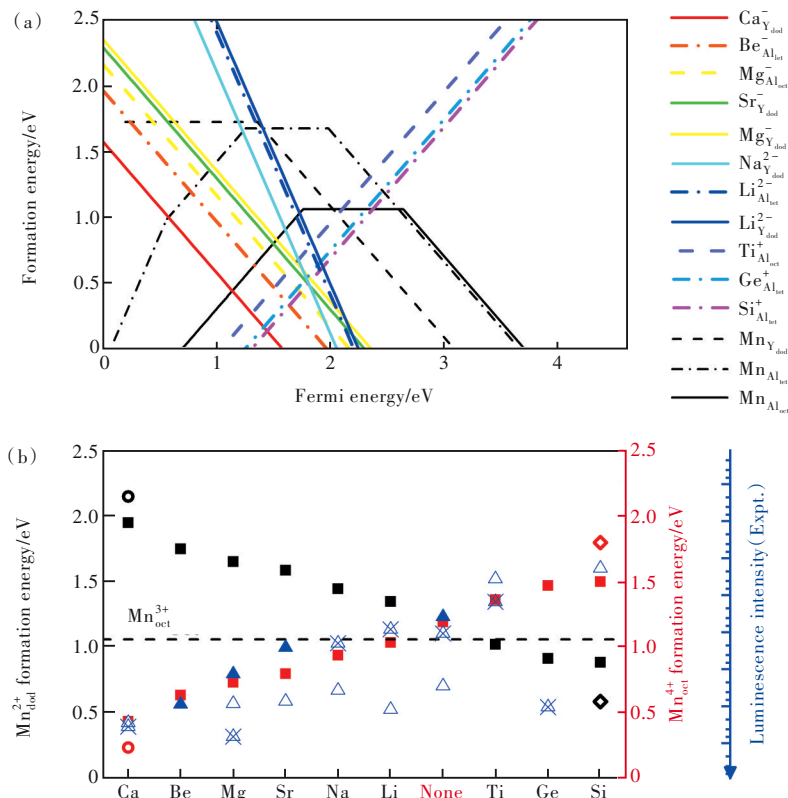


图 10 (a) Mn 掺杂离子和共掺离子的形成能随费米能变化的函数; (b) 在不同金属离子共掺时, 在自洽确定的费米能下 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$ 、 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{3+}$ 和 $\text{Mn}_{\text{dod}}^{2+}$ 缺陷的形成能。三套蓝色三角数据为三个相互独立实验观测的在不同共掺离子时 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$ 激活中心的发光强度^[79-81], 其中空心三角为 LuAG 基质的结果^[81], 该发光强度以指数为坐标, 且向下增强。空心圆为在氧化条件 $\Delta\mu_{\text{O}} = -0.5 \text{ eV}$ 下缺陷的形成能, 空心菱形为在还原条件 $\Delta\mu_{\text{O}} = -2.5 \text{ eV}$ 下缺陷的形成能。

Fig. 10 (a) The formation energies of Mn dopants and codoped impurities as a function of Fermi energy. (b) The formation energies of $\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$, $\text{Mn}_{\text{oct}}^{3+}$ and $\text{Mn}_{\text{dod}}^{2+}$ with various cation codopants under the determined Fermi energy, and the experimentally measured luminescence intensity of $\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$ is plotted on a logarithmic (ln) scale and increases along the arrow direction. Three sets of blue triangles are the mutual independent experiments^[79-81], where the hollow triangle is in LuAG host for comparison^[81]. The horizontal dotted line is the formation energies of the $\text{Mn}_{\text{oct}}^{3+}$. The hollow circle is under the oxidation atmosphere condition $\Delta\mu_{\text{O}} = -0.5 \text{ eV}$, and the hollow rhombus is under the reducing atmosphere condition $\Delta\mu_{\text{O}} = -2.5 \text{ eV}$.

体系为例,通过第一性原理计算探索离子共掺对锰离子占位、价态和光跃迁的调控^[77]。

我们选取常规氧化化学势 $\Delta\mu_0(P,T) = -1.3 \text{ eV}$ (T 近似选取样品合成温度的 $2/3$, P 为空气中氧分压) 和 YAG 相对形成焓按比例均分 ($\Delta H_{\text{YAG}}^f = -1.00 \text{ eV}$; $\Delta\mu_{\text{Y}_2\text{O}_3} = -0.33 \text{ eV}$, $2\mu_{\text{Y}} = E_{\text{Y}_2\text{O}_3} + \Delta\mu_{\text{Y}_2\text{O}_3} - 3\mu_{\text{O}}$; $\Delta\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -0.20 \text{ eV}$, $2\mu_{\text{Al}} = E_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \Delta\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3\mu_{\text{O}}$) 的化学势条件。在选取该化学势条件下, YAG 基质中锰离子和共掺离子的形成能如图 10(a) 所示。此时本征缺陷的形成能较高(浓度低)而对锰离子占位和价态几乎没有影响,因此在图中没有给出;且图中仅给出共掺离子占据最稳定格位的缺陷形成能。

当不共掺离子时,最主要的带正电缺陷 $\text{Mn}_{\text{Al}_{\text{tet}}}^+$ 和最主要的带负电缺陷 $\text{Mn}_{\text{Y}_{\text{dod}}}^-$ 形成能交点确定费米能。此时浓度最高的为电中性缺陷 $\text{Mn}_{\text{Al}_{\text{tet}}}^0$ ($\text{Mn}_{\text{oct}}^{3+}$), 其次为 $\text{Mn}_{\text{Al}_{\text{tet}}}^+$ ($\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$) 和 $\text{Mn}_{\text{Y}_{\text{dod}}}^-$ ($\text{Mn}_{\text{oct}}^{2+}$)。因此实验上广泛报道了 Mn:YAG 体系 Mn^{3+} 离子的光跃迁,其在高温下主要为红光发射,低温下为近红外发光,在第 3.1 节中已具体讨论;且有实验报道了该体系 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} 共存的发光^[22,78]。

当共掺 Ca、Be、Mg、Sr 离子时,它们分别占据 Y_{dod} 、 Al_{tet} 、 $\text{Al}_{\text{oct}}/\text{Y}_{\text{dod}}$ 、 Y_{dod} 格位。共掺离子缺陷带负电,浓度很高,使费米能(电中性条件)降低接近价带顶(VBM),因此 $\text{Mn}_{\text{Al}_{\text{tet}}}^+$ ($\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$) 缺陷浓度增加,从而使 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$ 发光增强。图中蓝色三角形给出了三套独立的实验研究共掺离子对 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$ 发光强度的影响,该趋势与理论计算给出的共掺离子对 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$ 浓度影响的趋势基本一致。然而,有实验研究表明 Ge 共掺能增强 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$ 发光^[79],这与我们的计算分析结果相矛盾,还需要通过更多实验手段以及考虑更多影响因素的理论计算进一步研究。此外,当氧化氛围增强, $\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$ 浓度可进一步增加,如图 10(b) 空心圆形为 $\Delta\mu_0 = -0.5 \text{ eV}$ 的情况。而共掺 Na、Li 离子对费米能几乎没有影响,这是由于该共掺离子缺陷所带电荷量大且形成能高。

当共掺 Ti、Ge、Si 离子时,提供浓度较高的带正电的共掺离子缺陷,使费米能升高接近导带底(CBM),此时, $\text{Mn}_{\text{Y}_{\text{dod}}}^-$ ($\text{Mn}_{\text{oct}}^{2+}$)、 $\text{Mn}_{\text{Al}_{\text{tet}}}^-$ ($\text{Mn}_{\text{oct}}^{2+}$) 和 $\text{Mn}_{\text{Al}_{\text{tet}}}^-$ ($\text{Mn}_{\text{tet}}^{2+}$) 缺陷浓度增加,而 $\text{Mn}_{\text{Al}_{\text{tet}}}^+$ ($\text{Mn}_{\text{oct}}^{4+}$) 缺陷浓度减小。当还原氛围增强, Mn^{2+} 浓度可进一步增加,如图 10(b) 空心菱形为 $\Delta\mu_0 = -2.5 \text{ eV}$ 的情况。实验中有文献通过共掺 Si 提供电荷补偿、共掺 Ce

提供能量传递、且合成氛围采用强还原氛围^[82],以得到 $\text{Mn}_{\text{dod}}^{2+}$ 的黄光发射和 $\text{Mn}_{\text{oct}}^{2+}$ 的深红光发射,从而使锰离子在 WLEDs 方面具有广泛的应用潜力。

5 结论与展望

本文介绍了通过第一性原理计算探索固体中 3d-TM 离子的热力学和光跃迁性质,确定发光中心、理解发光机理、预测并调控发光性能的理论计算手段和方案。主要包括:通过形成能结合化学势分析 TM 离子占位、价态、分布和浓度;计算不同晶体环境中 TM 离子的各激发态和能级结构,借助位形坐标图分析激发、弛豫、发射及猝灭过程;最后通过合成氛围、共存条件和离子共掺等方式调控相应元素化学势和费米能,从而实现 TM 离子的占位、价态和光跃迁的调控或优化。

文中以若干典型体系为例,介绍第一性原理计算对发光材料的机理研究、理性设计和优化:(1) Ti: Al_2O_3 激光晶体中红外残余吸收严重限制了激光性能的优化,本文通过第一性原理计算阐明了 $(\text{Ti}_{\text{Al}}-\text{Ti}_{\text{Al}})^{1+}$ 复合缺陷的重要性,尽管其团聚倾向小且浓度低,但是其吸收在激光波长范围内且吸收振子强度大,对激光性能的影响不可忽视。基于此,我们提出减弱或尽可能消除该红外残余吸收、提升品质因子的方法。(2) 典型尖晶石 AB_2O_4 基质中的本征发光和锰离子光跃迁已被广泛研究,通过计算表明在该基质中本征的反位缺陷浓度很高,大多数情况下反位缺陷相互电荷补偿决定了体系中费米能位置。如 ZnGa_2O_4 体系,锰离子通常占据四配位 A 格位呈现 Mn^{2+} ,也可以占据六配位 B 格位呈现 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 。我们通过计算分析了各配位环境下不同锰离子的能级结构和光跃迁,四配位 Mn^{2+} 发射绿光,六配位 Mn^{4+} 发射红光,六配位 Mn^{3+} 的发射为近红外光。(3) 典型石榴石基质中的锰离子光跃迁由于在 WLED 方面的应用潜力而得到了广泛研究,计算表明锰离子通常占据六配位格位呈现 Mn^{3+} 。我们阐述了该基质中 Mn^{3+} 离子由于激发态热布居而导致的温度依赖的红光和近红外发光,并通过第一性原理计算表明合成氛围、共存条件以及离子共掺对锰离子占位和价态的调控,通过上述调控手段可实现六配位 Mn^{3+} 、六配位 Mn^{4+} 、八配位 Mn^{2+} 和六配位 Mn^{2+} 缺陷浓度和发光强度的调节,实现发光性能的调控和优化。(4) 我们以铬离子掺杂的固溶氧化物

Mg₂Al₄Si₅O₁₈为模型体系,理解四配位 Cr³⁺通常由于 Jahn-Teller 畸变大导致发光猝灭,六配位 Cr²⁺的 ⁵T₂激发态通常容易通过 ³T₁向基态的非辐射跃迁导致发光猝灭的现象,阐明第一性原理计算对不同基质中六配位 Cr³⁺/四配位 Cr⁴⁺的红外发光跃迁的理解和预测能力。

本文通过第一性原理计算厘清了系列固体基质中 TM 掺杂离子的占位、价态及相应的光跃迁并提出了调控方法,但仍有许多 3d-TM 离子发光相关的科学问题有待解决。例如,3d-TM 离子对的团聚、磁相互作用和相应的光跃迁、温度猝灭机理等。实验上已有较多文献报道了 Mn²⁺离子对和 Cr³⁺离子对的近红外光跃迁,然而在等价态离子取代型掺杂中不寻常的离子团聚倾向常令人困惑,也无法排除其他缺陷对 TM 离子的影响,即复合缺陷的贡献,各 TM 离子对之间的磁相互作用及其对光跃迁的影响也尚未得到系统的理论研究;Cr³⁺离子优异的长余辉发光机理,等等,还有待于通过第一性原理计算辅助理解分析。例如,对于 TM 离子掺杂的无机长余辉发光材料,通过第一性原理计算缺陷形成能、跃迁能、缺陷能级深度及其随温度的变化,判断何种点缺陷导致该长余辉发光,判断何种电子陷阱或空穴陷阱捕获电子或空穴,理解长余辉机理。

当前的第一性原理计算研究已经可以处理常规的 3d-TM 离子掺杂发光材料,分析其占位、价态及相应的光跃迁,可较好地理解并指导实验。然而,为进一步理解发光性质,精确预测或调控发光性能,探索长余辉等发光机理,可进一步掌握以下研究手段:(1)目前对材料中缺陷热力学性质的第一性原理计算主要基于 0 K 近似下的形成能计

算,通常气体化学势以及缺陷浓度考虑温度 T 的效应,而缺陷的吉布斯形成能通常被近似为 0 K 的形成能 E^f ;然而,在样品固相合成的高温下,温度对不同类型缺陷(空位、填隙、取代)的影响不同^[39],这一近似影响对激活中心的占位、价态、浓度和团聚等热力学性质的分析预测。(2)激活中心的激发态以及电子态的势能面的计算通常沿着基态和激发态平衡构型的一维构型坐标进行,为 0 K 的第一性原理计算。然而,电子态势能面实际是多维的,且温度会影响多种激发态和弛豫过程之间的相互竞争。(3)通常基于单频近似的 Huang-Rhys 因子模型,构建一维位形坐标图来描述光跃迁的零声子线、激发、发射以及 Stokes 位移,分析固体中点缺陷发光的发光线宽和热猝灭性质^[83-84];此外,还可通过第一性原理计算分析体系光跃迁的电声子耦合、黄昆因子以及不同温度下的光谱线型^[85-86],对发光中心的确定和发光机理的理解具有重要意义。(4)基质带边及电荷转变能级依赖温度,因此电荷迁移跃迁能、激活离子的离化能以及热猝灭激活能等的第一性原理计算均需更系统地考虑有限温度的影响。(5)本文激活中心的激发态计算多为基于密度泛函理论进行,然而该方法仅能计算可以通过占据控制计算近似为单 Slater 行列式的多电子态能量,因此需要结合考虑了组态相互作用的量子化学方法对更普遍的激发态及其平衡结构的计算,往往涉及镶嵌团簇^[87]等方法。

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.20230102>.

参 考 文 献:

- [1] LIU G C, MOLOKEEV M S, XIA Z G. Structural rigidity control toward Cr³⁺-based broadband near-infrared luminescence with enhanced thermal stability [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(3): 1376-1384.
- [2] MAO Q N, LAN B J, WANG H, *et al.* Mid-infrared luminescence of ZnS:Cr²⁺-glass composite and fiber [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(2): 993-998.
- [3] ZHOU Q, DOLGOV L, SRIVASTAVA A M, *et al.* Mn²⁺ and Mn⁴⁺ red phosphors: synthesis, luminescence and applications in WLEDs. A review [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(11): 2652-2671.
- [4] MARCINIAK L, KNIEC K, ELŻBIECIAK-PIECKA K, *et al.* Luminescence thermometry with transition metal ions. A review [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2022, 469: 214671-1-32.
- [5] HE S S, QIANG Q P, LANG T C, *et al.* Highly stable orange-red long-persistent luminescent CsCdCl₃:Mn²⁺ perovskite crystal [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(48): e202208937.

- [6] FENG X, LIN L T, DUAN R, *et al.* Transition metal ion activated near-infrared luminescent materials [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2022, 129: 100973.
- [7] LIU G C, XIA Z G. Modulation of thermally stable photoluminescence in Cr³⁺-based near-infrared phosphors [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(22): 5001-5008.
- [8] DANG P P, WEI Y, LIU D J, *et al.* Recent advances in chromium-doped near-infrared luminescent materials: fundamentals, optimization strategies, and applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(3): 2201739-1-27.
- [9] MIROV S, FEDOROV V, MOSKALEV I, *et al.* Progress in Cr²⁺ and Fe²⁺ doped mid-IR laser materials [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2010, 4(1): 21-41.
- [10] HUANG D Y, OUYANG Q Y, LIU B, *et al.* Mn²⁺/Mn⁴⁺ co-doped LaM_{1-x}Al_{11-y}O₁₉ (M = Mg, Zn) luminescent materials: electronic structure, energy transfer and optical thermometric properties [J]. *Dalton Trans.*, 2021, 50(13): 4651-4662.
- [11] HUANG F, CHEN D Q. Synthesis of Mn²⁺:Zn₂SiO₄-Eu³⁺:Gd₂O₃ nanocomposites for highly sensitive optical thermometry through the synergistic luminescence from lanthanide-transition metal ions [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(21): 5176-5182.
- [12] WADHWA A, WANG C J, WANG C H, *et al.* Multi-phase glass-ceramics containing CaF₂:Er³⁺ and ZnAl₂O₄:Cr³⁺ nanocrystals for optical temperature sensing [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, 102(5): 2472-2481.
- [13] ADACHI S. Photoluminescence properties of Mn⁴⁺-activated oxide phosphors for use in white-LED applications: a review [J]. *J. Lumin.*, 2018, 202: 263-281.
- [14] ADACHI S. Photoluminescence spectra and modeling analyses of Mn⁴⁺-activated fluoride phosphors: a review [J]. *J. Lumin.*, 2018, 197: 119-130.
- [15] SU B B, ZHOU G J, HUANG J L, *et al.* Mn²⁺-doped metal halide perovskites: structure, photoluminescence, and application [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2021, 15(1): 2000334-1-29.
- [16] PAN Z W, LU Y Y, LIU F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr³⁺-doped zinc gallogermanates [J]. *Nat. Mater.*, 2012, 11(1): 58-63.
- [17] YANG X, CHEN W B, WANG D S, *et al.* Near-infrared photoluminescence and phosphorescence properties of Cr³⁺-doped garnet-type Y₃Sc₂Ga₃O₁₂ [J]. *J. Lumin.*, 2020, 225: 117392-1-5.
- [18] RAJENDRAN V, FANG M H, HUANG W T, *et al.* Chromium ion pair luminescence: a strategy in broadband near-infrared light-emitting diode design [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(45): 19058-19066.
- [19] ZOU X K, ZHANG H R, LI W, *et al.* Ultra-Wide Vis-NIR Mg₂Al₄Si₅O₁₈:Eu²⁺,Cr³⁺ phosphor containing unusual NIR luminescence induced by Cr³⁺ occupying tetrahedral coordination for hyperspectral imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(19): 2200882-1-8.
- [20] ZHAO F Y, SONG Z, LIU Q L. Advances in chromium-activated phosphors for near-infrared light sources [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 16(11): 2200380.
- [21] CZAJA M, LISIECKI R, CHROBAK A, *et al.* The absorption- and luminescence spectra of Mn³⁺ in beryl and vesuvianite [J]. *Phys. Chem. Miner.*, 2018, 45(5): 475-488.
- [22] KÜCK S, HARTUNG S, HURLING S, *et al.* Optical transitions in Mn³⁺-doped garnets [J]. *Phys. Rev. B*, 1998, 57(4): 2203-2216.
- [23] ZHANG X W, LI Y, HU Z L, *et al.* A general strategy for controllable synthesis of Ba₃(MO₄)₂:Mn⁵⁺ (M = V, P) nanoparticles [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(17): 10564-10569.
- [24] BRUNOLD T C, GÜDEL H U. Absorption and luminescence spectroscopy of manganese-doped BaSO₄ crystals [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 257(1-2): 123-129.
- [25] CHENG J G, LI P L, WANG Z J, *et al.* Color selective manipulation in Li₂ZnGe₃O₈:Mn²⁺ by multiple-cation substitution on different crystal-sites [J]. *Dalton Trans.*, 2018, 47(12): 4293-4300.
- [26] CHEN H M, WU L W, BO F, *et al.* Coexistence of self-reduction from Mn⁴⁺ to Mn²⁺ and elastico-mechanoluminescence in diphasic KZn(PO₃)₃:Mn²⁺ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(23): 7096-7103.
- [27] CHEN H M, LEI Y, LI J J, *et al.* Intense luminescence and good thermal stability in a Mn²⁺-activated Mg-based phosphor with self-reduction [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(14): 5495-5501.
- [28] 张盼, 白宇星, 武莉, 等. 晶格中的缺陷与材料发光性质关系研究进展 [J]. *发光学报*, 2022, 43(9): 1361-1379.

- ZHANG P, BAI Y X, WU L, *et al.* Advances in relationship between lattice defects and luminescent characteristics [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(9): 1361-1379. (in Chinese)
- [29] DONG L P, ZHANG L, JIA Y C, *et al.* ZnGa_{2-y}Al_yO₄: Mn²⁺, Mn⁴⁺ thermochromic phosphors: valence state control and optical temperature sensing [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(21): 15969-15976.
- [30] LIU M Z, KAI H Y, HUANG A J, *et al.* First-principles and experimental study of trace impurities and near-infrared emission in alkaline earth hexaaluminates [J]. *Chem. Mater.*, 2023, 35(7): 2999-3007.
- [31] 屈冰雁, 王雷. 3d过渡金属离子在无机化合物中的基态能级及变价趋势理论探索 [J]. *发光学报*, 2022, 43(12): 1815-1822.
- QU B Y, WANG L. Theoretical research on ground state of 3d transition metal ions in inorganic compounds and their charge transition tendencies [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(12): 1815-1822. (in Chinese)
- [32] VARLEY J B, JANOTTI A, FRANCHINI C, *et al.* Role of self-trapping in luminescence and p-type conductivity of wide-band-gap oxides [J]. *Phys. Rev. B*, 2012, 85(8): 081109-1-4.
- [33] WESTON L, WICKRAMARATNE D, MACKOIT M, *et al.* Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride [J]. *Phys. Rev. B*, 2018, 97(21): 214104-1-13.
- [34] IVÁDY V, BARCZA G, THIERING G, *et al.* *Ab initio* theory of the negatively charged boron vacancy qubit in hexagonal boron nitride [J]. *npj Comput. Mater.*, 2020, 6(1): 41-1-6.
- [35] KUMAR P, CREASON T D, FATTAL H, *et al.* Composition-dependent photoluminescence properties and anti-counterfeiting applications of A₂AgX₃ (A = Rb, Cs; X = Cl, Br, I) [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(48): 2104941-1-9.
- [36] JOOS J J, VAN DER HEGGEN D, MARTIN L I D J, *et al.* Broadband infrared LEDs based on europium-to-terbium charge transfer luminescence [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 3647-1-11.
- [37] ATANASOV M, ANDREICI EFTIMIE E L, AVRAM N M, *et al.* First-principles study of optical absorption energies, ligand field and spin-hamiltonian parameters of Cr³⁺ ions in emeralds [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(1): 178-192.
- [38] DANIEL C, GONZÁLEZ L, NEESE F. Quantum theory: the challenge of transition metal complexes [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23(4): 2533-2534.
- [39] 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.
- [40] MAKOV G, PAYNE M C. Periodic boundary conditions in *ab initio* calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 1995, 51(7): 4014-4022.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] CHAGAS DA SILVA M, LORKE M, ARADI B, *et al.* Self-consistent potential correction for charged periodic systems [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2021, 126(7): 076401-1-6.
- [44] 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): 024103-1-16.
- [45] CHEN Q L, LIU M Z, SHANG L B, *et al.* Elucidating the multisite and multivalence nature of Mn ions in solids and predicting their optical transition properties: a case study on a series of garnet hosts [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(46): 18690-18700.
- [46] CHEN Q L, SHANG L B, XU H M, *et al.* Multiple-valence and visible to near-infrared photoluminescence of manganese in ZnGa₂O₄: a first-principles study [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125(39): 21780-21790.
- [47] 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.
- [48] WANG L, MAXISCH T, CEDER G. Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA + U framework [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, 73(19): 195107-1-6.
- [49] JIA Y C, PONCÉ S, MIGLIO A, *et al.* Assessment of first-principles and semiempirical methodologies for absorption and emission energies of Ce³⁺-doped luminescent materials [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(7): 1600997.

- [50] CHEN Q L, SHANG L B, XU H M, *et al.* Rationalizing the structural changes and spectra of manganese and their temperature dependence in a series of garnets with first-principles calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 2022, 105(3): 035158.
- [51] CHEN Q L, SHANG L B, MA C G, *et al.* Angular Jahn-Teller effect and photoluminescence of the tetrahedral coordinated Mn^{2+} activators in solids: a first-principles study [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(34): 13471-13480.
- [52] WANG Y P, ZHANG H S, LIN L T, *et al.* Role of intrinsic defects on the persistent luminescence of pristine and Mn doped ZnGa_2O_4 [J]. *J. Appl. Phys.*, 2019, 125(9): 095701-1-8.
- [53] PARROT R, BOULANGER D, DIARRA M N, *et al.* Model for the electronic and vibronic structure of 4T_1 levels of d^5 ions coupled to E vibrational modes: case of the fluorescent level of Mn^{2+} in ZnS [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, 54(3): 1662-1672.
- [54] SONG E H, JIANG X X, ZHOU Y Y, *et al.* Heavy Mn^{2+} doped MgAl_2O_4 phosphor for high-efficient near-infrared light-emitting diode and the night-vision application [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(24): 1901105-1-9.
- [55] MENON S G, KUNTI A K, KULKARNI S D, *et al.* A new microwave approach for the synthesis of green emitting Mn^{2+} -doped ZnAl_2O_4 : a detailed study on its structural and optical properties [J]. *J. Lumin.*, 2020, 226: 117482-1-10.
- [56] WANG X J, XIE R J, DIERRE B, *et al.* A novel and high brightness $\text{AlN}:\text{Mn}^{2+}$ red phosphor for field emission displays [J]. *Dalton Trans.*, 2014, 43(16): 6120-6127.
- [57] SONG E H, WANG J L, YU D C, *et al.* Anomalous tunable visible to near infrared emission in the Mn^{2+} -doped spinel MgGa_2O_4 and room-temperature upconversion in the Mn^{2+} and Yb^{3+} -codoped spinel [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(41): 8811-8816.
- [58] LANGER D W, RICHTER H J. Zero-phonon lines and phonon coupling of $\text{ZnSe}:\text{Mn}$ and $\text{CdS}:\text{Mn}$ [J]. *Phys. Rev.*, 1966, 146(2): 554-557.
- [59] SALEK G, DEVOTI A, LATASTE E, *et al.* Optical properties versus temperature of Cr-doped γ - and α - Al_2O_3 : irreversible thermal sensors application [J]. *J. Lumin.*, 2016, 179: 189-196.
- [60] JIA W Y, LIU H M, JAFFE S, *et al.* Spectroscopy of Cr^{3+} and Cr^{4+} ions in forsterite [J]. *Phys. Rev. B*, 1991, 43(7): 5234-5242.
- [61] KATAYAMA Y. Red to near-infrared persistent luminescence in transition metal ion activated phosphors [J]. *J. Ceram. Soc. Japan*, 2017, 125(11): 793-798.
- [62] CASTELLI F, FORSTER L S. Fluorescence ($^4T_2 \rightarrow ^4A_2$) and phosphorescence ($^2E \rightarrow ^4A_2$) in $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ [J]. *Phys. Rev. B*, 1975, 11(2): 920-928.
- [63] SHANG L B, LIU M Z, DUAN C K. Does Cr^{3+} occupy tetrahedral sites and luminesce in oxides? A first-principles exploration [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(45): 10635-10641.
- [64] QU B Y, ZHOU R L, WANG L, *et al.* How to predict the location of the defect levels induced by 3d transition metal ions at octahedral sites of aluminate phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(1): 95-103.
- [65] QU B Y, LIU M Z, ZHOU R L, *et al.* The predictability of the ground state of 3dⁿ transition metal ion as luminescent centers in the tetrahedral sites in inorganic compounds [J]. *J. Lumin.*, 2022, 247: 118919-1-5.
- [66] JING W G, LIU M Z, WEI X T, *et al.* Defect levels of 3dⁿ transition-metal series in wide-gap oxide and fluoride insulators: a first-principles study [J]. *Phys. Rev. B*, 2022, 106: 075110.
- [67] ULIVI L, BINI R, LOUBEYRE P, *et al.* Spectroscopic studies of the $\text{Ar}(\text{H}_2)_2$ compound crystal at high pressure and low temperatures [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 60(9): 6502-6512.
- [68] MEYN J P, DANGER T, PETERMANN K, *et al.* Spectroscopic characterization of V^{4+} -doped Al_2O_3 and YAlO_3 [J]. *J. Lumin.*, 1993, 55(2): 55-62.
- [69] TIPPINS H H. Charge-transfer spectra of transition-metal ions in corundum [J]. *Phys. Rev. B*, 1970, 1(1): 126-135.
- [70] WONG W C, MCCLURE D S, BASUN S A, *et al.* Charge-exchange processes in titanium-doped sapphire crystals. I. Charge-exchange energies and titanium-bound excitons [J]. *Phys. Rev. B*, 1995, 51(9): 5682-5692.
- [71] ZORENKO Y, ZORENKO T, VOZNYAK T, *et al.* Comparative study of the luminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ and Al_2O_3 crystals under VUV synchrotron radiation excitation [J]. *Opt. Mater.*, 2013, 35(12): 2053-2055.
- [72] PUSTOVAROV V A, KORTOV V S, ZVONAREV S V, *et al.* Luminescent vacuum ultraviolet spectroscopy of Cr^{3+} ions in nanostructured aluminum oxide [J]. *J. Lumin.*, 2012, 132(11): 2868-2873.

- [73] ZUNGER A, MALYI O I. Understanding doping of quantum materials [J]. *Chem. Rev.*, 2021, 121(5): 3031-3060.
- [74] JING W G, LIU M Z, WEN J, *et al.* First-principles study of Ti-doped sapphire. I . Formation and optical transition properties of titanium pairs [J]. *Phys. Rev. B*, 2021, 104(16): 165103-1-13.
- [75] JING W G, LIU M Z, WEN J, *et al.* First-principles study of Ti-doped sapphire. II . Formation and reduction of complex defects [J]. *Phys. Rev. B*, 2021, 104(16): 165104-1-13.
- [76] DONG L P, ZHANG L, JIA Y C, *et al.* Site occupation and luminescence of novel orange-red $\text{Ca}_3\text{M}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) phosphors [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, 8(8): 3357-3366.
- [77] CHEN Q, LIU M, MA C, *et al.* Mechanistic insights on regulating the site occupancy, valence states and optical transitions of Mn ions in yttrium-aluminum garnet *via* codoping [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, doi: 10.1039/D3CP01548C.
- [78] XU Z H, LIN H, HONG R J, *et al.* $\text{Yb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ co-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphors for optical thermometric application [J]. *Opt. Mater.*, 2022, 124: 111949-1-8.
- [79] CHEN D Q, ZHOU Y, XU W, *et al.* Enhanced luminescence of $\text{Mn}^{4+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ red phosphor *via* impurity doping [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(8): 1704-1712.
- [80] ZHOU L, SHEN C Y, SHEN L L, *et al.* Enhanced luminescence performances of $\text{Mn}^{4+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ red phosphor by ions of Rn^{2+} ($\text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 769: 686-693.
- [81] LONG J Q, WANG Y Z, MA R, *et al.* Enhanced luminescence performances of tunable $\text{Lu}_{3-x}\text{Y}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor by ions of Rn^{+} ($\text{Li}^{+}, \text{Na}^{+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Sc}^{3+}$) [J]. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(6): 3269-3275.
- [82] SHI Y R, WANG Y H, WEN Y, *et al.* Tunable luminescence $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ phosphors with different charge compensators for warm white light emitting diodes [J]. *Opt. Express*, 2012, 20(19): 21656-21664.
- [83] JIA Y C, PONCÉ S, MIGLIO A, *et al.* Beyond the one-dimensional configuration coordinate model of photoluminescence [J]. *Phys. Rev. B*, 2019, 100(15): 155109-1-11.
- [84] JIA Y C, PONCÉ S, MIGLIO A, *et al.* Design rule for the emission linewidth of Eu^{2+} -activated phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2020, 224: 117258-1-5.
- [85] JIN Y, GOVONI M, WOLFOWICZ G, *et al.* Photoluminescence spectra of point defects in semiconductors: validation of first-principles calculations [J]. *Phys. Rev. Mater.*, 2021, 5(8): 084603.
- [86] RAZINKOVAS L, DOHERTY M W, MANSON N B, *et al.* Vibrational and vibronic structure of isolated point defects: the nitrogen-vacancy center in diamond [J]. *Phys. Rev. B*, 2021, 104(4): 045303-1-19.
- [87] MUECHLER L, BADRTDINOV D I, HAMPEL A, *et al.* Quantum embedding methods for correlated excited states of point defects: case studies and challenges [J]. *Phys. Rev. B*, 2022, 105(23): 235104-1-19.



陈巧玲(1994-),女,浙江金华人,博士,2022年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事过渡金属和后过渡金属离子激活的发光材料的第一性原理研究。

E-mail: Cql@ustc.edu.cn



尹民(1960-),男,安徽亳州人,博士,教授,1995年于中国科学技术大学获得博士学位,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