

基于第一性原理计算的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料持续发光机理

杨晓宇¹, 王翔昱², 曹雪娟³, 唐伯明², 袁 颖²

(1. 重庆交通大学交通运输学院, 重庆 400074; 2. 重庆交通大学土木工程学院, 重庆 400074;
3. 重庆交通大学材料科学与工程学院, 重庆 400074)

摘 要: 长余辉材料应用广泛, 但种类繁多、发光机理难以被普遍阐释。针对发光-余辉性能好的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 硅酸盐长余辉材料, 构建 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 基质、Eu 掺杂及 (Eu,Dy) 共掺杂 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 的分子模型, 进行第一性原理计算。从电子结构角度解译电子跃迁俘获路径, 并阐释 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 的持续发光机理。结果表明: Eu、Dy 离子的掺入使 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 由间接带隙半导体转变为直接带隙半导体; Dy 5d 态主要位于 Fermi 能级与 Eu 5d 态之间, 并与 Eu 5d 态存在能量重叠, 这证实了 Dy^{3+} 作为电子陷阱的合理性。 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 发光过程的揭示有助于后续光学性能的调控与提升。

关键词: 硅酸镁锶长余辉材料; 第一性原理计算; 发光机理; 电子跃迁俘获

中图分类号: O482.31 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0775-08

网络出版时间: 2023-02-08



Persistent Luminescence Mechanism of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ Long Afterglow Material Based on First-Principles Calculations

YANG Xiaoyu¹, WANG Xiangyu², CAO Xuejuan³, TANG Boming², YUAN Ying²

(1. School of Traffic and Transportation, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: Long afterglow materials are widely used, but their luminescence mechanism is difficult to be universally explained. For $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ silicate long afterglow material with good luminescence-afterglow properties, the molecular models of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ substrate, Eu doped and (Eu,Dy) co-doped $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ were constructed, and the first-principles calculations were carried out. From the perspective of electronic structure, the electron transition trapping path is revealed to explain the persistent luminescence mechanism of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. The results showed that the doping of Eu and Dy ions changed $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ from an indirect band gap semiconductor to a direct band gap semiconductor. The Dy 5d state was mainly located between the Fermi level and the Eu 5d state, and it had energy overlap with the Eu 5d state, which confirmed the rationality of Dy^{3+} as an electron trap. The luminescence process of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ was revealed, which is helpful for the subsequent regulation and improvement of optical properties.

Keywords: magnesium strontium silicate long afterglow material; first-principles calculation; luminescence mechanism; electron transition capture

发光材料是指将吸收的某种能量转化为光辐射的物质。长余辉发光材料是一种同时具有荧光和磷光现象的光致发光材料, 因其特殊的储光-发光特

性, 常被用于安全警示、光源节能、发光表盘、发光陶瓷、生物医学等领域^[1-7]。它主要由发光中心、共掺杂离子和基质材料构成。发光中心可以是具有

收稿日期: 2022-10-25。 修订日期: 2022-12-11。

基金项目: 国家自然科学基金(51978115)。

第一作者: 杨晓宇(1994—), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2022-10-25. Revised date: 2022-12-11.

First author: YANG Xiaoyu (1994—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: xyys868@cqjtu.edu.cn

$5d \rightarrow 4f$ 或 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁的镧系离子如 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 等, 或具有 $d \rightarrow d$ 跃迁的过渡金属离子如 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Ni^{2+} , 或具有 $p \rightarrow s$ 跃迁的 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 过渡金属离子等^[8–13]。此外, 氧空位、反位缺陷等晶格缺陷, Cu^+ 、 Co^{2+} 、 Ti^{3+} 等杂质离子或主动引入的共掺杂离子如 Dy^{3+} 等^[14–16] 常作为陷阱中心存在于长余辉材料内, 这些陷阱一般不发生电磁辐射, 但可长期储存激发能量, 延长余辉时间。

长余辉材料的发射光波长由发光中心决定, 发光强度和磷光持续时间则受陷阱中心深度、浓度等影响。调控不同基质、发光中心和陷阱中心的组合, 可获得发光颜色丰富、性能不同的长余辉材料^[17–20]。目前, 较成熟且应用广泛的是稀土离子掺杂铝酸盐和硅酸盐体系。其中硅酸盐体系长余辉材料耐水性强, 使用场所受约束少^[21], 比铝酸盐体系更具市场竞争力。 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 是已实现商业化生产的典型硅酸盐长余辉材料, 发射蓝光, 光谱范围为 $420 \sim 600 \text{ nm}$ ^[22–24]。然而, 长余辉材料种类繁多、发光过程难以直接分类, 且不同深度、种类的陷阱对载流子的俘获释放存在差异^[25–26]。对于 Eu^{2+} 、 Dy^{3+} 等稀土掺杂的长余辉材料, 空穴转移模型和位型坐标模型^[21, 27–29] 在发光机理的探索过程中影响较大, 但仍缺乏直观的证据阐释具体的发光过程。

本工作在 $Sr_2MgSi_2O_7$ 分子模型基础上, 构建了 Eu 单掺杂、(Eu,Dy)共掺杂 $Sr_2MgSi_2O_7$ 模型, 并进行第一性原理计算。研究了掺杂前后原子间成键状态、电子跃迁、能带结构等性能变化, 以期从电子结构角度进一步探索 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 的余辉发光机理, 为发光性能的提升提供理论基础。

1 计算模型和方法

基质材料 $Sr_2MgSi_2O_7$ (简记为 SMSO) 是镁黄长石结构的焦硅酸盐化合物, 隶属于四方晶系、 $P-421m$ 空间群。根据无机晶体结构数据库(ICSD)提供的晶格常数 $a=b=7.9957 \text{ \AA}$ 、 $c=5.1521 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 及各原子的坐标, 建立 SMSO 结构模型。

图 1 为 SMSO 的晶(原)胞结构及 SMSO 晶体中 $[Si_2O_7]^{6-}$ 双四面体结构。由图 1a 可见, SMSO 晶胞共含有 24 个原子, 包括位于晶胞上下两面心和 8 个顶点的 2 个 Mg 原子、晶胞内部的 4 个 Sr 原子和 4 个 Si 原子, 以及 14 个 O 原子。其中 O 原子有 3 种不同结构位置, 根据配位环境分别表示为 O1、O2 和 O3。SMSO 中每一个硅离子都与 4 个氧离子构成 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体结构, 2 个 $[SiO_4]^{4-}$ 再通过共用

1 个氧(桥氧)的方式形成了孤立的双四面体 $[Si_2O_7]^{6-}$ 结构; 未饱和的氧离子与 8 配位的 Sr^{2+} 和 4 配位的 Mg^{2+} 结合, 如图 1b 所示。总之, O1 由 2 个 Si 原子共享, 是连接 2 个 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体的桥氧, O2 和 O3 均与 1 个 Si 原子配位; 与 O1 和 O3 配位的 Sr 原子数为 2, 与 O2 配位的 Sr 原子数为 3; 而与 Mg 原子配位的只有 O3^[30]。

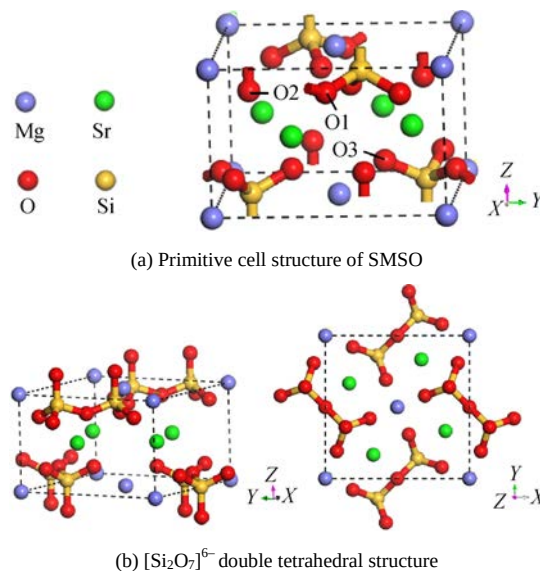


图 1 $Sr_2MgSi_2O_7$ (简记为 SMSO) 的晶(原)胞结构及 $[Si_2O_7]^{6-}$ 双四面体结构

Fig. 1 Primitive cell structure of $Sr_2MgSi_2O_7$ (abbreviated as SMSO) and $[Si_2O_7]^{6-}$ double tetrahedral structure

$Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ [简记为 SMSO:(Eu)] 是指在 SMSO 基质中掺入稀土元素 Eu 得到的发光材料。因为 Eu^{2+} 与 Sr^{2+} 均与氧元素形成配合物, 且 Eu^{2+} 的半径(0.117 nm)与 Sr^{2+} 的半径(0.118 nm)很接近, 所以认为 Eu^{2+} 在掺杂时替代了基质晶格中的部分 Sr^{2+} 。构建掺杂模型时需扩展原胞以获得与掺杂量匹配的超晶胞, 掺杂量越小则超晶胞越大, 过大的模型将超出服务器的计算能力。基于实验结果和计算能力, 构建 Eu^{2+} 摩尔比为 0.06 的超胞模型, 此时 Eu 的原子分数为 0.5% (摩尔分数)。

先将原胞扩建为 $2 \times 2 \times 2$ 超胞, 用 1 个 Eu 原子替代 1 个位于超晶胞中心位置的 Sr 原子以减小边界效应影响, 得到 SMSO:(Eu) 计算模型。在几何优化后的 SMSO:(Eu) 模型基础上构建 Eu、Dy 共掺杂 SMSO 体相模型。依据文献[31–32], 本研究的 SMSO:(Eu,Dy) 中 Eu、Dy 掺杂比为 1:2; 当 Eu 掺杂量为 0.06 时, 共掺杂体系的分子式为 $Sr_{1.82}MgSi_2O_7:(Eu_{0.06}, Dy_{0.12})$ 。Dy³⁺ 半径为 0.0912 nm , 与 Eu^{2+} 、 Sr^{2+} 半径相差不大, 可认为掺杂的 Dy³⁺ 同样替代了部分

Sr^{2+} 。在建立 $\text{SMSO:}(\text{Eu}, \text{Dy})$ 模型时, 只需用 2 个 Dy 原子替换优化后 $\text{SMSO:}(\text{Eu})$ 模型中 2 个 Sr 原子即可。模型构建过程如图 2 所示。

采用 CASTEP 模块对 SMSO 基质模型、Eu 单掺杂和 (Eu, Dy) 共掺杂 SMSO 结构模型进行密度泛函理论计算。选择 GGA-PBE 泛函结合超软赝势方法优化几何结构并计算电子性能。参与计算的各元素价电子构型为: $\text{Sr}(4s^2 4p^6 5s^2)$ 、 $\text{Mg}(2p^6 3s^2)$ 、 $\text{Si}(3s^2 3p^2)$ 、 $\text{O}(2s^2 2p^4)$ 、 $\text{Eu}(4f^7 5s^2 5p^6 6s^2)$ 和 $\text{Dy}(4f^{10} 5s^2 5p^6 6s^2)$ 。由

于 Eu、Dy 的 d 、 f 轨道占据存在强烈的占位库伦排斥, 需加入原子占据位 Coulomb 排斥项来校正强关联体系带隙偏低的问题, 因此计算时引入了 LDA+U 方法, 并设置了自旋极化。平面波截断能为 350 eV, 通过控制实际间距为 $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 来设置 k 点取样, 自洽收敛精度为 $2.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ 。几何结构弛豫的收敛准则为: 每个原子承受的最大作用力 $\leq 0.05 \text{ eV/\AA}$ 、最大内应力 $\leq 0.1 \text{ GPa}$ 、最大公差偏移 $\leq 0.002 \text{ \AA}$ 且能量公差 $\leq 2.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$ 。

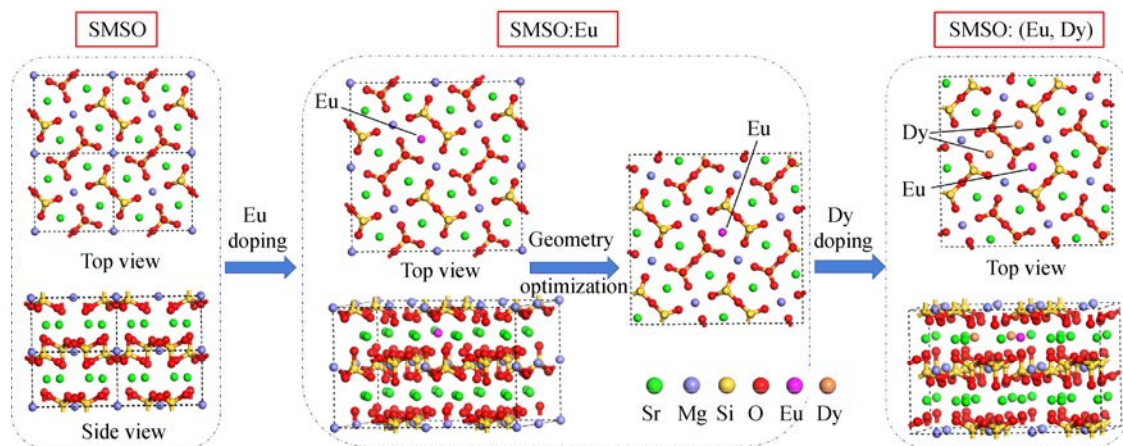


图 2 SMSO:(Eu)、SMSO:(Eu,Dy)模型的构建过程

Fig. 2 Construction process of SMSO:(Eu) and SMSO:(Eu,Dy) models

2 结果与讨论

2.1 几何结构优化

分别对 SMSO、 $\text{SMSO:}(\text{Eu})$ 和 $\text{SMSO:}(\text{Eu}, \text{Dy})$ 模型进行几何优化, 得到体系能量最低的稳定结构。将计算的晶格参数与实验制备的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:}(\text{Eu}, \text{Dy})$ 样品的晶格参数进行比较, 结果见表 1。由表 1 可知, 对于理论计算模型, $\text{SMSO:}(\text{Eu})$ 和 $\text{SMSO:}(\text{Eu}, \text{Dy})$ 是将 SMSO 原胞沿着 a 、 b 、 c 方向扩展 2 倍后建立的, 其晶格参数也为 SMSO 原胞的 2 倍。Eu 掺杂、 (Eu, Dy) 共掺杂均使得 SMSO 发生不同程度的晶格畸变, 后者畸变程度更大; 而且可能受掺杂离子与基质之间相互作用影响, 掺杂模型的晶格体积变大。不过, 几何优化后模型与实验样品的 c/a

值均十分接近, 说明模型建立贴合实际, 可用于后续电子性能计算。

2.2 布局分析

不同原子和化学键的布局数可分别反映原子电荷得失情况及判断化学键的离子共价特性, 但计算所得有效电荷值与初始原子参数的设置密切相关, 因此 Mulliken 布局值仅能用于简单的趋势分析。

表 2 为 SMSO 结构中各原子的布局数。由表 2 可知, SMSO 基质中各原子的电荷数均偏离了标准化学价, 如 Mg、Si、Sr 原子失去的电荷数均小于 2, O 原子得到的电子数也小于 2, 则 Sr、Mg、Si 与 O 之间存在一定共价性。SMSO 体系中 O 原子占据了 3 种不同位置, 其有效电荷值分别为 -1.12 、 -1.09 e 和 -1.17 e , 与 Sr、Mg、Si 原子形成了不同化学键。

表 1 不同模型、样品的晶胞参数对比

Table 1 Comparison of cell parameters of different models and samples

Type	Cell parameters	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$	c/a
SMSO	Calculation	8.2366	8.2366	5.3119	90.00	90.00	90.00	0.6449
$\text{SMSO:}(\text{Eu})$	Calculation	16.4857	16.4857	10.6368	90.01	90.01	90.03	0.6452
$\text{SMSO:}(\text{Eu}, \text{Dy})$	Calculation	16.5196	16.5196	10.6631	89.99	89.99	89.93	0.6454
$\text{SMSO:}(\text{Eu}, \text{Dy})$	Experiment	8.0147	8.0147	5.1588	90.00	90.00	90.00	0.6437

表 2 SMSO 结构中各原子的布局数
Table 2 Milliken atomic populations of SMSO

Element	s orbital	p orbital	d orbital	f orbital	Total charge/e	Effective charge/e
O1	1.83	5.28	0	0	7.12	-1.12
O2	1.88	5.21	0	0	7.09	-1.09
O3	1.89	5.28	0	0	7.17	-1.17
Mg	0.29	6.09	0	0	6.38	1.62
Si	0.70	1.41	0	0	2.11	1.89
Sr	2.16	6.00	0.54	0	8.70	1.30

表 3 为 SMSO 结构中化学键的重叠布局数和键长。由表 3 可知，重叠布局数越大表明共价性越强，越小则离子性越强；当布局数等于 0 时，化学键为纯的离子键，小于 0 时表示 2 原子之间成反键。SMSO 中 Sr—O 键的布局值仅为 0.03，反映了较好的离子键特征。Si—O 键的重叠布局数较大、共价性更强，且 Si 原子与桥氧 O1 的成键共价性小于 O2 和 O3。O 原子与 Si、Sr 原子所成化学键中 Si—O2 和 Sr—O2 的键长最短，结合最牢固。Mg—O 键的布局数为-1.06，说明为反键。

对 SMSO 体系进行 Eu 掺杂或(Eu,Dy)共掺杂，各原子的有效电荷和化学键的重叠布局数均发生了较大变化，原子所处晶体场环境较为复杂。

表 4 和表 5 分别为 SMSO:(Eu)、SMSO:(Eu,Dy) 中有关掺杂原子 Eu、Dy 的布局数和化学键信息。由表 4 和表 5 可知，SMSO:(Eu)内 O 原子呈现的价态共有 8 种，Si 原子 2 种，Sr 原子 2 种。Eu 离子价态为+1.01，与不同价态的 O 原子形成了 4 种离子共价性不同的 Eu—O 键，其中 3 种化学键更倾向于共价性。当体系共掺入 Dy 离子时，各原子呈现的化学价态更加多样化。虽然 Eu 与 Dy 之间不直接成键，但 Dy 离子的取代位置距 Eu 离子较近、对其影响较大，Eu 得到了 0.37e 的电子以保证整个体系呈电中性。另外，SMSO:(Eu,Dy)模型中有 5 种 Eu—O 键和 8 种 Dy—O 键，所体现的共价性比离子性明显。

2.3 电子态密度

图 3 为 SMSO、SMSO:(Eu)及 SMSO:(Eu,Dy)

的总态密度和分波态密度。由图 3a 可见，SMSO 中位于-38.9 eV 和-32.3 eV 处的 2 个窄态密度峰分别源于 Mg 2p 轨道和 Sr 4s 轨道；位于-18.8~ -15.8 eV 范围内较密集的几个态密度峰由 Si 3s、Si 3p 和 O 2s 轨道电子态构成；-14.2 eV 态密度峰主要由 Sr 4p 轨道产生及 Si 3p 轨道和 O 2s 轨道的少量贡献；-7.2~0 eV 的态密度峰由 O 2p、Si 3s、Si 3p 轨道组成；而 SMSO 中导带区域的态密度则源于 Sr 4d、Si 3s、Si 3p 等轨道电子态。SMSO 的价带顶主要由 O 2p 轨道构成、导带底由 Sr 4d 组成，即位于 O 2p 轨道的电子可吸收最小能量 E_g 跃迁至 Sr 4d 轨道上成为自由电子。图 3a 中还观察到 Sr 4p 与 O 2s、Si 3s、Si 3p 与 O 2s、O 2p、Sr 4d 的分波态密度分别发生明显“共振”，说明它们之间是成键的。

由于稀土金属属于亚铁磁材料，具有复杂的自旋结构，因此选择自旋极化和 LDA+U 修正方法计

表 3 SMSO 结构中化学键的重叠布局数和键长
Table 3 Milliken bond populations and bond lengths of SMSO

Chemical bond	Population	Bond length/Å
Si—O1	0.44	1.683 81
Si—O2	0.67	1.614 63
Si—O3	0.60	1.639 63
Mg—O3	-1.06	2.006 66
Sr—O1	0.03	2.751 27
Sr—O2	0.17	2.553 68
Sr—O3	0.10	2.604 85

表 4 SMSO:(Eu)、SMSO:(Eu,Dy)中掺杂原子 Eu、Dy 的布局数
Table 4 Milliken populations of doped atoms Eu and Dy in SMSO:(Eu) and SMSO:(Eu,Dy)

Element	s orbital	p orbital	d orbital	f orbital	Total charge/e	Effective charge/e
Eu-SMSO:(Eu)	2.19	6.12	0.70	6.97	15.99	1.01
Eu-SMSO:(Eu,Dy)	2.23	6.15	0.67	8.32	17.37	-0.37
Dy-SMSO:(Eu,Dy)	2.23	6.16	0.62	9.20	18.22	1.78

表 5 SMSO:(Eu)、SMSO:(Eu,Dy)中有关 Eu、Dy 化学键的重叠布局数和键长

Table 5 Milliken bond populations and bond lengths about Eu, Dy in SMSO:(Eu) and SMSO:(Eu,Dy)

Type	Bond	Population	Bond length/Å
SMSO:(Eu)	Eu—O	0.22	2.564 49
SMSO:(Eu)	Eu—O	0.06	2.749 83
SMSO:(Eu)	Eu—O	0.16	2.838 32
SMSO:(Eu)	Eu—O	0.19	2.909 74
SMSO:(Eu,Dy)	Eu—O	0.20	2.928 35
SMSO:(Eu,Dy)	Eu—O	0.17	2.892 62
SMSO:(Eu,Dy)	Eu—O	0.06	2.767 39
SMSO:(Eu,Dy)	Eu—O	0.21	2.636 66
SMSO:(Eu,Dy)	Eu—O	0.29	2.554 76
SMSO:(Eu,Dy)	Dy—O	0.35	2.455 47
SMSO:(Eu,Dy)	Dy—O	0.22	2.591 89
SMSO:(Eu,Dy)	Dy—O	0.23	2.594 94
SMSO:(Eu,Dy)	Dy—O	0.07	2.738 85
SMSO:(Eu,Dy)	Dy—O	0.14	2.868 35
SMSO:(Eu,Dy)	Dy—O	0.16	2.874 91
SMSO:(Eu,Dy)	Dy—O	0.17	2.903 50
SMSO:(Eu,Dy)	Dy—O	0.13	2.903 25

算强关联体系 SMSO:(Eu)和 SMSO:(Eu,Dy)的电子性能,相应的态密度见图 3b 和图 3c。由图 3b 和图 3c 可见, Eu 单掺杂和(Eu, Dy)共掺杂 SMSO 的总态密度、非稀土原子的分波态密度与纯 SMSO 的态密度峰形基本一致,但 Fermi 能级均发生右移、靠近导带,表明这 2 种掺杂均为 N 型掺杂且体系内多数载流子为电子。O 原子分波态密度是位于 O2 位置的电子分布情况,因掺杂环境不同,电子出现在不同能量处的概率有所变化。从 Eu 和 Dy 的分波态密度中可明显观察到磁矩未抵消的反铁磁结构特征,其中, Eu 4f 态以自旋向上的杂质能级出现在 Fermi 能级附近。SMSO:(Eu)的 Eu 4f 电子主要分布在 $-4.198\sim 0.309$ eV 能量范围内,并与少量 O 2p 轨道杂化。对比纵坐标数值可知,价带顶主要归于 Eu 4f 轨道的贡献。Eu 5d 轨道电子分布在 4.420 eV 以上的导带区域,其自旋向上与自旋向下的电子态密度不对称,引起了磁矩; Eu 5d 与 Sr 4d、少量 Si 2p 轨道发生共振杂化,拓宽了 Eu 5d 态的电子分布,增大了 Eu 5d 态电子跃迁回 4f 轨道的几率。在此跃迁途中多余能量以光子形式辐射,从而产生了 Eu^{2+} 的特征荧光。

当体系内共掺入 Dy 离子后, Dy 4f 态以自旋向下的杂质能级分布在距离 Fermi 能级较近的两侧。Dy 5d 态主要出现在介于 Fermi 能级与 Eu 5d 态之间的 $3.163\sim 5.170$ eV 能量区域,它和 Dy 4f 态对材料

的导带底产生了较大影响,缩小了电子跃迁所需的最小能量。由于 Dy 中未被电子占据的轨道最低能量小于 Eu 5d 轨道,因此 Dy 离子引入的杂质态可作为电子陷阱俘获跃迁途中的电子。又 Dy 5d 态能量与 Eu 5d 态能量有重叠, Dy 俘获的电子容易克服陷阱势能再次进入 Eu 5d 态,重新返回 Eu 4f 态产生余辉,也侧面反映了 Dy 离子的共掺杂有利于延长材料的余辉时间。

2.4 能带结构

在计算 $2\times 2\times 2$ SMSO、SMSO:(Eu)和 SMSO:(Eu,Dy)的能带结构时,设置计算路径为 $G(0,0,0)-F(0,0.5,0)-Q(0,0.5,0.5)-Z(0,0,0.5)-G(0,0,0)$ 。图 4 为 SMSO、SMSO:(Eu)及 SMSO:(Eu,Dy)的能带结构, Fermi 能级位于能量零点,材料性质主要受 Fermi 能级附近的电子结构影响,因此选取 -5 eV ~ 7 eV 范围的能带进行绘制。图 4a 为体相 SMSO 的能带结构图,价带顶和导带底分别位于高对称点 Z 处和 G 处。SMSO 是具有 4.194 eV 带隙值的间接半导体,其较大的带隙为陷阱能级的形成提供了适宜环境。

考虑到 Eu、Dy 元素的亚铁磁性及掺杂体系中能带数量的密集程度,选取决定带隙大小的自旋向上电子能级进行绘制,获得了 SMSO:(Eu)、SMSO:(Eu,Dy)的能带结构。图 4b 中 SMSO:(Eu)在高对称性点 G 处具有直接带隙,带隙值缩小至 4.055 eV,更容易实现不同形式能量间转换。图 4c 中点划线属于 Eu 5d 能级、划线属于 Dy 5d 能级。Dy 在 SMSO:(Eu,Dy)禁带中引入的数条掺杂能级较为平坦、局域化明显。虽然体系的初始价带顶和导带底之间能量差为 4.160 eV,但禁带中 Dy 的掺杂能级不仅可以作为跳板,使得 SMSO:(Eu,Dy)带隙值缩小至 3.411 eV,而且还可作为深度不同的陷阱能级俘获跃迁电子,延长余辉时间。另外, Eu 掺杂和(Eu,Dy)共掺杂体系中 Fermi 能级均轻微上移、靠近导带,再次证明了稀土 Eu、Dy 掺杂为 N 型掺杂,多数载流子为电子。

2.5 SMSO:(Eu,Dy)的余辉发光机理

根据能带结构和电子态密度分析,发现 SMSO:(Eu)和 SMSO:(Eu,Dy)长余辉材料更符合位型坐标模型发光机理,具体阐述如下: Eu、Dy 掺杂的 SMSO 长余辉材料的发光主要源于 Eu^{2+} 中不成对的 $4f^7$ 电子吸收激发能后跃迁至 Eu 5d 空带上,之后返回 Eu 4f 能级时产生的光致发光现象。在激发态寿命期间,电子能量存在损耗,导致材料的荧光发光波长大于激发吸收波长。

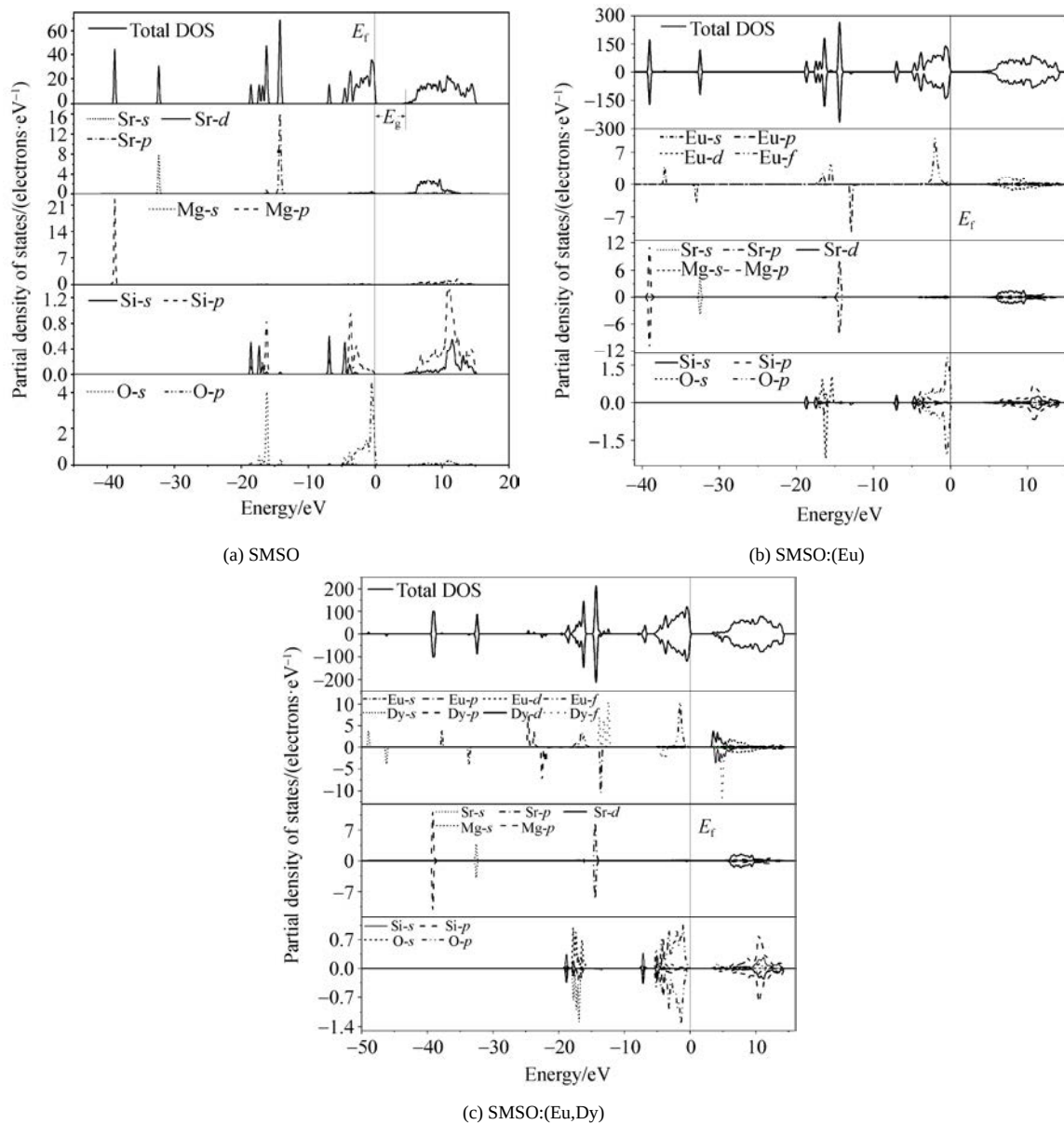


图3 SMSO、SMSO:(Eu)及 SMSO:(Eu,Dy)的总态密度和分波态密度
Fig. 3 Total and partial density of states (PDOS) of SMSO, SMSO:(Eu) and SMSO:(Eu,Dy)

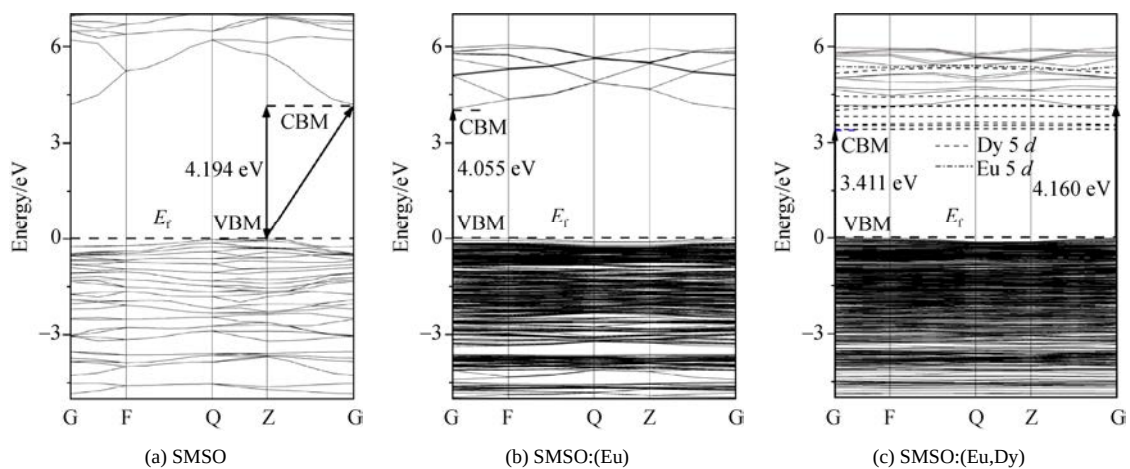
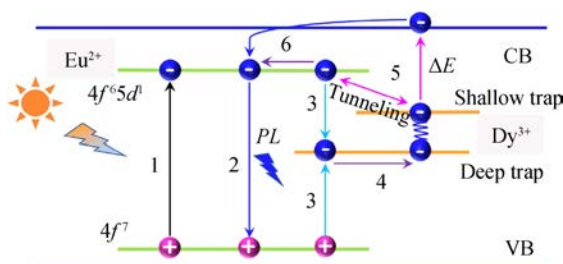


图4 SMSO、SMSO:(Eu)及 SMSO:(Eu,Dy)的能带结构
Fig. 4 Band structures of SMSO, SMSO:(Eu) and SMSO:(Eu,Dy)

图 5 为 $\text{SMSO}:(\text{Eu}, \text{Dy})$ 的余辉发光机理示意图。由图 5 可见, $\text{Dy } 5d$ 杂质能级处于 $\text{Eu } 4f$ 基态能级与 $\text{Eu } 5d$ 激发态能级之间, $\text{SMSO}:(\text{Eu}, \text{Dy})$ 中关乎发光现象产生的电子迁移途径可能存在以下 2 种: 1) $\text{Eu } 4f$ 电子吸收能量被激发至 $\text{Eu } 5d$ 轨道, 然后一部分电子返回 $\text{Eu } 4f$ 轨道时以荧光形式辐射能量; 2) 电子跃迁途中被 Dy^{3+} 取代 Sr^{2+} 产生的阳离子空位^[33]或 Dy 的掺杂能级捕获, 后续吸收热扰动等能量被释放回导带成为自由电子, 再迁移至 $\text{Eu } 5d$ 能级附近; 或由隧穿效应直接返回至 $\text{Eu } 5d$ 能级, 继而跃迁回 $4f$ 能级产生余辉。此过程中, Dy^{3+} 引入的多条深浅不同的杂质能级发挥陷阱作用捕获电子, 从而延长了余辉时间。位于能量最低的杂质能级陷阱最深, 捕获的电子并不能通过热扰动直接进入导带, 而只能在相邻能级间游走, 直至迁移至离导带或 $\text{Eu } 5d$ 最近的杂质能级时才可能参与发光过程。因此, 余辉时间长短和余辉亮度大小受陷阱能级中存储电子数量和后续吸收能量的共同影响。捕获电子越多, 余辉时间越长; 后续吸收能量越大, 越多电子容易克服陷阱势能返回激发态跃迁, 从而余辉亮度越大但余辉时间可能减小。



Process 1 is light energy excitation; Process 2 is the luminescence caused by the recombination of electron-hole; Process 3 is electron capture; Processes 4 and 6 represent electron transfer; Process 5 is the release of electrons. ΔE refers to the energy required for the trapped electron to transition back to the conduction band from the traps introduced by Dy^{3+} , namely the trap potential energy.

图 5 $\text{SMSO}:(\text{Eu}, \text{Dy})$ 的余辉发光机理示意图

Fig. 5 Schematic diagram of persistent luminescence mechanism of $\text{SMSO}:(\text{Eu}, \text{Dy})$

3 结论

通过计算 SMSO , $\text{SMSO}:(\text{Eu})$, $\text{SMSO}:(\text{Eu}, \text{Dy})$ 的电子性能, 剖析了发光中心 Eu^{2+} 和电子陷阱 Dy^{3+} 发挥作用的过程, 阐释了 $\text{SMSO}:(\text{Eu}, \text{Dy})$ 的持续发光机理。结论如下:

1) 3 个体系内化学键不只是单纯的离子键, 还具有一定共价性。

2) Eu 单掺杂和 (Eu, Dy) 共掺杂均使基质 SMSO 由间接带隙半导体转变为直接带隙半导体, 且均属于 N 型掺杂, 多数载流子为电子。

3) $\text{Eu } 5d$ 与 $\text{Sr } 4d$ 、 $\text{Si } 2p$ 轨道发生共振杂化, 拓宽了 $\text{Eu } 5d$ 态的电子分布, 增大了 $\text{Eu } 5d$ 态电子跃迁回 $\text{Eu } 4f$ 轨道的几率。

4) $\text{Dy } 5d$ 态主要位于 Fermi 能级与 $\text{Eu } 5d$ 态之间, 且与 $\text{Eu } 5d$ 态有能量重叠。因此, $\text{Eu } 4f$ 态电子跃迁途中可被 $\text{Dy } 5d$ 轨道俘获, 且容易克服能量势垒重新返回 $\text{Eu } 5d$ 轨道或导带上, 继而产生余辉。

参考文献:

- [1] HAI O, PEI M K, YANG E L, et al. Exploration of long afterglow luminescence materials work as round-the-clock photocatalysts[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 866: 158752.
- [2] HAI O, ZHANG Z H, REN Q, et al. The preparation and functional studies of the porous long afterglow luminescent materials[J]. *Dyes Pigm*, 2018, 156: 160–166.
- [3] 姜荣云. 面向精准医疗应用的近红外长余辉纳米探针的设计、制备及发光机理研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2020. JIANG Rongyun. Design, fabrication and mechanisms of near-infrared long-lasting afterglow nanoprobes for precision medicine (dissertation, in Chinese). Changchun: Northeast Normal University, 2020.
- [4] 康茹, 张绍安, 练惠旺, 等. 长余辉纳米诊疗剂的设计策略与应用研究进展[J]. *发光学报*, 2020, 41: 1614–1626. KANG Ru, ZHANG Shaoan, LIAN Huiwang, et al. *Chin J Lumin (in Chinese)*, 2020, 41: 1614–1626.
- [5] 孙静, 马会利, 安众福, 等. 高分子长余辉发光材料研究进展[J]. *发光学报*, 2020, 41: 1490–1503. SUN Jing, MA Huili, AN Zhongfu, et al. *Chin J Lumin (in Chinese)*, 2020, 41: 1490–1503.
- [6] LI P P, HUA Y J, YE R G, et al. SrAl_2O_4 crystallite embedded inorganic medium with super-long persistent luminescence, thermoluminescence, and photostimulable luminescence for smart optical information storage[J]. *Photonics Res*, 2022, 10: 381–388.
- [7] LI P P, TIAN Y, HUANG F F, et al. Highly efficient photostimulated luminescence of Pb^{2+} doped $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ borate glass for long-term stable optical information storage[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42: 5065–5073.
- [8] SMET P F, BOTTERMAN J, ECKHOUT K V, et al. Persistent luminescence in nitride and oxynitride phosphors: A review[J]. *Opt Mater*, 2014, 36: 1913–1919.
- [9] ZHUANG Y X, KATAYAMA Y, UEDA J, et al. A brief review on red to near-infrared persistent luminescence in transition-metal-activated phosphors[J]. *Opt Mater*, 2014, 36: 1907–1912.
- [10] HU R, ZHANG Y, ZHAO Y, et al. UV-Vis-NIR broadband-photostimulated luminescence of $\text{LiTaO}_3:\text{Bi}^{3+}$ long-persistent phosphor and the optical storage properties[J]. *Chem Eng J*, 2020, 392: 124807.
- [11] XUE F H, HU Y H, CHEN L, et al. A novel rare-earth free red long-persistent phosphor: $\text{Mg}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{4+}$ [J]. *Ceram Int*, 2017, 43: 15141–15145.
- [12] KITAGAWA Y, YUKIHARA E G, TANABE S. Development of Ce^{3+} and Li^+ co-doped magnesium borate glass ceramics for optically stimulated luminescence dosimetry[J]. *J Lumin*, 2021, 232: 117847.

- [13] 高少杰, 王智朋, 周玲玉, 等. 白色荧光粉 $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{:Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 的发光性能及能量传递[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46: 1021–1025.
GAO Shaojie, WANG Zhipeng, ZHOU Lingyu, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46: 1021–1025.
- [14] HAI O, YANG E L, REN Q, et al. Enhancement of the persistent luminescence of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ by Cu nanoparticles[J]. J Lumin, 2020, 220: 116965.
- [15] HU X W, YANG H, GUO T T, et al. Preparation and properties of Eu and Dy co-doped strontium aluminate long afterglow nanomaterials[J]. Ceram Int, 2018, 44: 7535–7544.
- [16] XIE T, GUO H X, ZHANG J Y, et al. Effects of oxygen vacancies on luminescent properties of green long-lasting phosphorescent (LLP) material $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Mn}^{2+}, \text{K}^+$ [J]. J Lumin, 2016, 170: 150–154.
- [17] CUI T T, MA P C, SHENG Y, et al. Preparation of $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ and $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ long afterglow luminescent materials using oil shale ash[J]. Opt Mater, 2017, 67: 84–90.
- [18] FU X Y, ZHENG S H, MENG Y F, et al. Long afterglow yellow luminescence from Pr^{3+} doped SrSc_2O_4 [J]. J Rare Earths, 2022, 40: 567–571.
- [19] YE K, YANG X L, XIAO S G. Improving red afterglow properties of $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6\text{:Mn}^{2+}$ by co-doping Bi^{3+} [J]. Optik, 2021, 246: 167799.
- [20] ZHU X Q, MA X, ALI R N, et al. A novel and efficient method for the synthesis of strong fluorescence and long afterglow BPO_4 phosphors[J]. Ceram Int, 2022, 48: 8209–8215.
- [21] 吕莹. 硅酸盐系长余辉光致发光材料的制备与研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
LV Ying. Preparation and study of long afterglow silicate-based phosphors (Dissertation, in Chinese). Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [22] HAI O, REN Q, WU X L, et al. Insights into the element gradient in the grain and luminescence mechanism of the long afterglow material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [J]. J Alloys Compd, 2019, 779: 892–899.
- [23] 芦博慧, 史慕杨, 逢增媛, 等. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}/\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ /光转换剂红光发光材料的制备与表征[J]. 中国稀土学报, 2022, 40: 591–601.
LU Bohui, SHI Muyang, PANG Zengyuan, et al. J Chin Soc Rare Earths (in Chinese), 2022, 40: 591–601.
- [24] 郑刘斌, 朱亚楠, 葛明桥. 偶联剂对 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ /光转换剂复合红色发光材料发光性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48: 463–469.
ZHENG Liubin, ZHU Yanan, GE Mingqiao. J Chin Ceram Soc, 2020, 48: 463–469.
- [25] VAN DER HEGGEN D, VANDENBERGHE D, MOAYED N K, et al. The almost hidden role of deep traps when measuring afterglow and thermoluminescence of persistent phosphors[J]. J Lumin, 2020, 226: 117496.
- [26] ASAMI K, UEDA J, TANABE S. Long persistent luminescence and blue photochromism in $\text{Eu}^{2+}\text{-Dy}^{3+}$ co-doped barium silicate glass ceramic phosphor[J]. J Lumin, 2019, 207: 246–250.
- [27] 李晓东. 长余辉材料内部陷阱及发光性能的研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
LI Xiaodong. Trap and luminescence properties of persistent luminescence phosphor(in Chinese, dissertation). Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- [28] 孟媛. 稀土硅酸盐长余辉发光材料的合成与性质研究[D]. 保定: 河北大学, 2007.
MENG Yuan. Study on the synthesis and luminescent properties of long afterglow materials of rare earth silicate(in Chinese, dissertation). Baoding: Hebei University.
- [29] 罗昔贤, 于晶杰, 林广旭, 等. 长余辉发光材料研究进展[J]. 发光学报, 2002, (5): 497–502.
LUO Xixian, YU Jingjie, LIN Guangxu, et al. Chin J Lumin (in Chinese), 2002, (5): 497–502.
- [30] DUAN H, DONG Y Z, HUANG Y, et al. The important role of oxygen vacancies in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ phosphor[J]. Phys Lett A, 2016, 380: 1056–1062.
- [31] ZHENG L B, ZHU Y N, PANG Z Y, et al. Luminescence properties of composite material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ /light conversion agent with multilayer structure[J]. J Rare Earths, 2022, 40: 34–40.
- [32] ZOU L, SHI Z L, ZHANG X F, et al. Enhanced long afterglow luminescence of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ by NH_4Cl [J]. Inorg Chem Commun, 2022, 146: 110151.
- [33] HAO R, XIONG C W, LI H S, et al. Optimization of persistent luminescence via dopant concentration in LiNbO_3 [J]. J Lumin, 2022, 244: 118753.