

密度泛函理论计算在荧光材料研究中的应用

高金宝¹, ZHOU Han², 慕楠³, 刘宇坤³, 谢赐桢³, 杨晨光³, 梅乐夫³

(1. 河北工业职业技术大学, 石家庄 16204, 中国; 2. Technical University of Denmark, Copenhagen 1599, Denmark;
3. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 矿物材料国家专业实验室, 非金属矿物与固废资源材料化利用北京市重点实验室, 地质碳储与资源低碳利用教育部工程研究中心, 北京 100083, 中国)

摘 要: 密度泛函理论是一种基于量子力学原理的电子结构计算方法, 已经成为材料科学和化学领域中重要的计算工具之一。在荧光材料研究中, 密度泛函理论计算可以确定晶体结构, 计算材料的能带结构、态密度等信息来帮助研究人员理解荧光材料的本质和特性, 为材料的设计和优化提供依据, 同时基于密度泛函理论计算的高通量计算可以快速评估大量材料的性质, 加快新材料的开发过程, 降低研究成本。本文介绍了密度泛函理论计算在荧光材料研究中的应用, 并探讨了其未来发展前景。

关键词: 密度泛函理论; 荧光材料; 高通量计算

中图分类号: TQ172.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1640-09

网络出版时间: 2023-05-16



Application of Density Functional Theory Calculations in Fluorescent Material Research

GAO Jinbao¹, ZHOU Han², MU Nan³, LIU Yukun³, XIE Cizhen³, YANG Chengguang³, MEI Lefu³

(1. Hebei Vocational University of Industry and Technology, HeBei, 16024, HeBei, China; 2. Technical University of Denmark, Copenhagen 1599, Denmark; 3. Engineering Research Center of Ministry of Education for Geological Carbon Storage and Low Carbon Utilization of Resources, Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, National Laboratory of Mineral Materials, School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing, 100083, China)

Abstract: Density functional theory (DFT) is a quantum mechanical method for electronic structure calculations, which becomes an effective computational tool in materials science and chemistry. In the study of fluorescent materials, DFT calculations can be used to determine the crystal structure, calculate the materials band structure, and density of states information to clarify the nature and characteristics of fluorescent materials, thus providing a basis for material design and optimization. In addition, high-throughput computations based on DFT calculations can rapidly evaluate the properties of numerous materials, accelerate the development process of new materials, and reduce research costs. This review introduced the application of DFT calculations in the study of fluorescent materials and discussed the future development prospects.

Keywords: density functional theory; fluorescent materials; high throughput calculations

作为现代绿色照明的关键, 以荧光材料为基础的白光 LED 作为第四代固态光源占据着广阔市场, 如在生物医学领域, 荧光材料可以作为生物探针用于生物成像和疾病诊断; 在光电器件领域, 荧

光材料可以作为有机发光二极管(OLED)的发光层, 用于制造高亮度、高色彩饱和度和低能耗的显示器件等。作为一种可以吸收光能然后将其转化为另一种光能的光学材料, 荧光材料一般由宽激发带基质

收稿日期: 2023-02-16。 修订日期: 2023-03-02。

基金项目: 国家自然科学基金(52274273); 国家自然科学基金(52104272)。

第一作者: 高金宝(1979—), 男, 硕士, 讲师。

通信作者: 梅乐夫(1978—), 男, 博士, 教授。

慕楠(1996—), 女, 硕士, 讲师。

Received date: 2023-02-16. Revised date: 2023-03-02.

First author: GAO Jinbao (1979—), male, Master, Lecturer.

E-mail: 675034539@qq.com

Correspondent author: MEI Lefu (1978—), male, Ph.D., Professor.

MU nan (1996—), female, Master, Lecturer.

E-mail: mlf@cugb.edu.cn; munann@cugb.edu.cn

与少量的掺杂激活离子(也称为激活剂)组成, 通常这些激活剂是稀土元素或过渡金属, 其发光机制是指在受到激发后, 材料内的电子如何转移能量, 最终转化为发光的过程。荧光材料的发光机制通常是复杂的电子能级跃迁过程, 包括激子、激发态、离域态、局域态等多种物理概念。目前, 荧光材料的研究发展目标以突破荧光材料的零热猝灭性能、增加发光效率、调节色温与显色指数等为主, 这就需要借助离子取代、能量传递或优化工艺等方法制备和优化荧光材料^[1-3], 而通过 DFT 方法计算荧光材料的电子结构和能带结构, 可以深入探究其发光机制, 在荧光材料的设计和优化中, DFT 可以帮助研究人员计算材料的电子结构、光学性质、电荷转移等关键参数。在当今材料学的研究中需要充分了解理论计算方法来深入研究材料的本质和特性, 以便设计和优化荧光材料的性能。

早期的荧光材料研发是基于研究人员经验主义的实验方法, 涉及人工合成、材料表征和性能分析等步骤, 耗时长且成本高; 但传统方法在解决许多荧光材料科学问题时往往过于复杂, 难以求解, 随着材料科学、物理学和计算机科学的交叉与融合, 微观-介观-宏观尺度的计算模拟方法逐渐兴起, 包括第一性原理计算、分子动力学模拟、CALPHAD 方法等^[4], 些方法涵盖了不同的空间和时间尺度范围, 在荧光材料研究领域得到了广泛应用。如图 1

所示, 将材料科学传统研究实验方法与理论和计算模拟方法相结合, 积累的大量数据并得到模拟结构模型与理论计算结果, 借助第一性原理计算理论和 Materials Studio 软件对荧光材料的性能驱动机制进行建模和分析, 其被广泛用于计算材料的电子结构、光学性质、电荷转移等关键参数。如 DFT 方法可以用于优化荧光染料、设计有效的荧光探针、改善有机发光二极管的性能等。DFT 方法还可以用于计算金属络合物的发光机制、预测荧光材料的光学性质等, 以加速新型高性能荧光材料的研发与设计以及优化荧光材料的发光性能与热稳定性^[5-8]。

本文以 Materials Studio 软件的计算模块及各功能模块的特点为主线, 介绍了可用于荧光材料研究的计算模块与材料数据资源, 并指出了对荧光材料的合成、结构特点与发光性能的影响; 重点总结了基于 DFT 理论可以分别计算荧光材料能带与态密度, 从而用来判定稀土所占据的格位类型以及带宽大小; 以及利用密度泛函理论计算可以判断掺杂元素的占位情况和晶格中的空位存在情况, 计算得到形成能可用于定结构的相对稳定性, 并可提供有关主体材料的能带结构以及发光中心和缺陷的能级结构的详细信息; 结合机器学习的最新发展提出了高通量机器学习, 为探索具有优良光学性能的荧光材料提供了新的途径, 这一新兴方法用于筛选新型荧光粉以及光致发光性能优化。

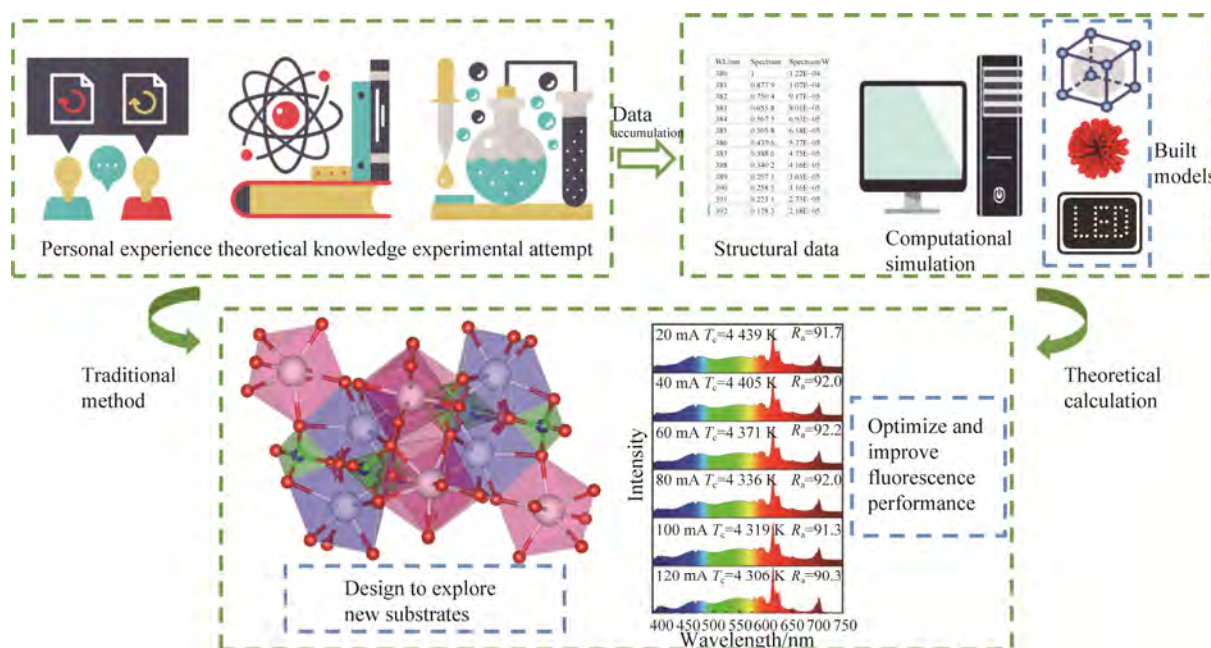


图 1 荧光材料传统研究实验方法与理论和计算模拟方法相结合范式

Fig. 1 Traditional experimental method is combined with the theoretical and computational simulation method

1 密度泛函理论简介

1.1 密度泛函理论的基本原理

密度泛函理论是一种基于波函数的电子结构计算方法。该方法通过计算材料的电子密度分布来描述材料的电子结构和物理性质。其基本思想是利用 Kohn-Sham 方程描述多电子体系的基态性质,通过建立电子密度与交换-相关能的函数关系来近似求解多电子体系的基态电子结构。密度泛函理论的基本原理被认为是量子化学和材料科学的重大突破之一,是一种复杂的计算过程,其主要包括以下几个步骤:

1) 选择合适的密度泛函方法: 由于密度泛函理论计算的精度和可靠性与所选择的密度泛函方法密切相关,选择合适的密度泛函方法非常关键。通常情况下,密度泛函方法可以分为局域密度近似(LDA)、广义梯度近似(GGA)、杂化密度泛函方法(如 B3LYP)等,每种方法都有其适用范围和优缺点; 2) 构建体系模型: 在进行密度泛函理论计算之前,需要构建出荧光材料的准确的体系模型,包括荧光分子的几何构型、晶胞参数、计算的电子数目等。其中,荧光分子的几何构型可以通过实验或者理论计算得到; 3) 进行荧光材料的结构优化: 通过对荧光材料的结构进行优化,可以得到更加稳定和优良的结构,从而提高荧光材料的性能和应用效果; 4) 进行电子结构计算: 在体系模型构建完毕后,需要进行电子结构计算,得

到荧光分子的轨道能级、电子密度、电荷密度等信息; 5) 计算材料的光学性质: 通过计算材料的响应函数、吸收光谱、荧光光谱、极化率等,可以得到材料的光学性质。其中,响应函数的计算是一个复杂的过程,需要考虑许多因素,如振子强度、对称性等。在实际应用中,密度泛函理论计算主要通过 Materials Studio 和 VASP 软件工具来实现,VASP 主要用于计算材料的结构、能量、力学性质、热力学性质等,功能相对较为单一。由于 Materials Studio 提供了直观的用户界面,有较为全面的计算工具和模拟技术使得材料工作者可以更方便地进行模拟和分析。

1.2 Materials Studio 的基本功分析

Material studio 是专门为材料科学领域的实验模拟研究而开发的计算机执行软件。Materials Studio 软件使用灵活的客户端-服务器结构,其核心模块 Visualizer 是在电脑客户端上运行,计算模块(包括 Discover、COMPASS、Amorphous Cell、Reflex 等)在服务器端运行,支持搭载系统包括 Windows 2000、NT、SGI IRIX 和 RedHat Linux,其允许研究人员将计算作业发送到网络上任意服务器,并将结果返回给客户端进行分析,从而最大限度地利用网络资源。Materials Studio 采用著名的 Microsoft 标准用户界面,允许用户通过各种控制面板直接设置和分析计算参数和结果^[1-5]。Materials Studio 软件的计算模块及各功能模块的特点如表 1 所示^[6-8]。

表 1 Materials Studio 软件的计算模块及各功能模块的特点

Table 1 Calculation modules of Materials Studio software and the characteristics of each functional module

Materials studio software calculation module name	Function Module Features
Materials Visualizer	Provide the necessary tools for model building, which can intuitively observe, adjust and analyze structural models, and provide all the tools required for data processing.
Discover	Using multi-molecular mechanics and dynamics methods to accurately calculate the minimum energy composition, the structure and motion trajectories of molecular systems, etc.
COMPASS	The structural, conformational, vibrational, and thermophysical properties of various molecules in isolated or condensed material systems can be accurately predicted over a wide temperature and pressure range.
Amorphous Cell	Typical models and main properties of complex amorphous systems can be predicted, and the properties studied include cohesive energy density (CED), equation of state behavior, chain packing and local chain motion, etc.
Reflex	Simulate X-ray, neutron, and electron diffraction patterns of powders of various crystalline materials.
Reflex Plus	Reflex Plus provides a complete set of tools for determining crystal structure from high quality powder diffraction data.
Equilibria	It can calculate the phase diagram of one-component systems or hydrocarbon compounds and multi-component mixtures, and can also obtain the change of solubility with temperature, pressure and concentration, and calculate the virial coefficient of one-component.
DMol3	Proprietary density functional (DFT) quantum mechanics program, the only commercial quantum mechanics program that can simulate the processing and properties of gas phases, solutions, surfaces, and solids in chemistry, materials, chemical engineering, and solid-state physics.
CASTEP	Electronic structure, energy band and density of states, optical properties of crystals, point defect properties, extended defects, three-dimensional charge density and wave function of the system can be studied.

2 密度泛函原理在荧光材料中的应用

密度泛函理论计算在荧光材料研究中具有广泛的应用,可以帮助研究人员理解材料的晶体结构、电子结构、光学性质和荧光性能等信息,并为材料的设计和 optimization 提供依据。通过密度泛函理论可以计算确定荧光材料的晶体结构、判断掺杂元素的占位情况。研究荧光材料的荧光机制,如荧光分子的激发态和发射态的能量差、激发态和发射态的构型等。通过密度泛函理论计算可以计算荧光分子的电子结构和分子构型等信息,并通过分析计算结果来理解荧光分子的荧光机制。如可以通过计算荧光分子的激发态和发射态能量差、电子构型等信息,来理解荧光分子的荧光机制,为荧光材料的设计和 optimization 提供依据。

2.1 利用 DFT 计算确定晶体结构

荧光粉基质的化学组成可以通过同价取代或者异价取代改变,化学组成改变后往往会影响荧光粉的发光性能,如掺杂离子半径较大的阳离子会使得晶体场强增加,从而实现发射光谱的红移^[9];对于中心发光离子,具有较小离子半径以及较高电负性的阴离子会增强它们之间的共价性,增大质心位移,从而使得发射光谱红移^[10],如 N^{3-} 能对 Eu^{2+} 产生比 O^{2-} 更强的质心位移, N^{3-} 的增加导致 Eu^{2+} 和阴离子之间的共价性增强,使得 $5d$ 杂化轨道和反键轨道移动到较低的能量,最终导致发射光谱向长波长方向移动^[11]。因此阴阳离子掺杂对于改善荧光粉发光性能的意义十分重大^[12],但是离子的掺杂也对结构分析有更高的要求,利用密度泛函理论计

算可以判断掺杂元素的占位情况以及晶格中的空位存在情况。

形成能可用于确定结构的相对稳定性^[13],通常情况下,如果形成能的计算值为负,则材料系统处于热力学平衡状态,并且系统的状态不受外部环境的影响,可以长期保持稳定。形成能量的负值越小,对应的材料系统越稳定。Zhang 等^[14]通过计算形成能发现在 Y_2O_3 晶体中任一晶格位置用 La 和 Sc 代替 Y 可以得到稳定结构。在能量上更容易在位置 d 处取代 La,形成了最稳定的结构,而在位置 b 处更容易取代 Sc。此外,还发现在富 Y 条件下掺杂 La(或 Sc)原子是热力学稳定的,即富 Y 条件有利于 La(或 Sc)原子的掺杂;而富氧条件不利于 La(或 Sc)原子的掺杂。文献[15]研究了 $Er^{3+}-M^{2+}(M^{2+}=Zn^{2+}, Mg^{2+})$ 共掺双钙钛矿 $CaBa_2WO_6$ 荧光粉的位置相关光致发光和光学测温行为,掺杂的 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 预计占据相同的 $4b$ Ca^{2+} 位。为了验证 Mg^{2+} 占据的位置,在超胞模型内通过 DFT 几何优化算法计算了 $CaBa_2WO_6:Mg^{2+}$ 的结合能,根据计算结果,在掺杂 Mg^{2+} 后, Ca^{2+} 位显示出更高的结合能,证明 Mg^{2+} 更倾向于占据 $CaBa_2WO_6$ 中的 Ca^{2+} 位。

对于存储荧光粉,通常认为存在 2 种类型的中心:发射中心和陷阱中心,它们参与了信息存储和读取。发射中心和主体晶格的特性决定了发射波长和发射衰减时间;而主体中的陷阱中心(陷阱能级深度和陷阱浓度)决定了信息存储时间和信息存储容量。所以理解基质中的陷阱类型以及缺陷在存储荧光粉中的陷阱深度对于存储荧光粉的合理设计非常重要。

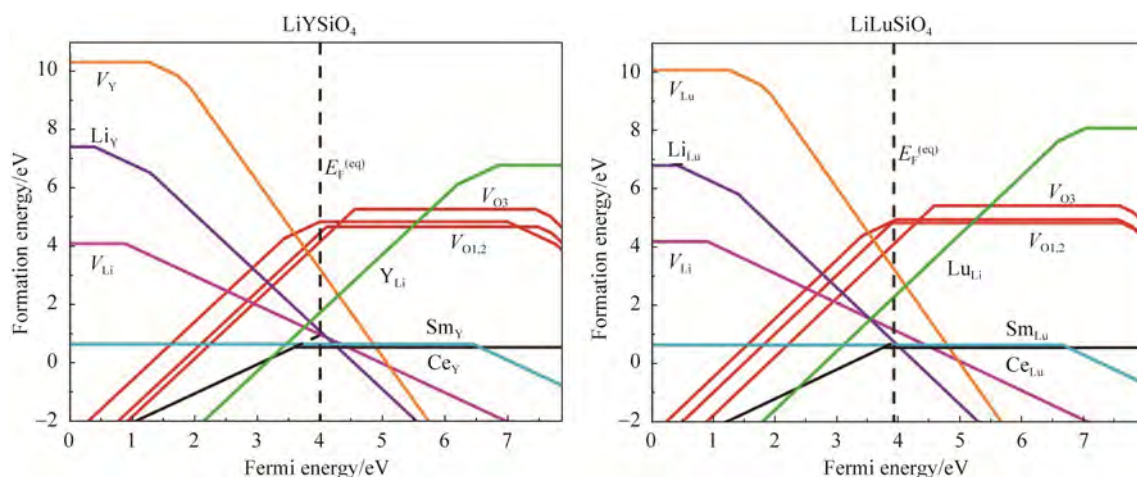


图 2 $LiYSiO_4$ 和 $LiLuSiO_4$ 中掺杂剂(Ce^{3+} 、 Sm^{3+})和本征缺陷(具有各种电荷态)的形成能^[16]

Fig. 2 Formation energies of dopants (Ce^{3+} , Sm^{3+}) and intrinsic defects (with various charge states) in $LiYSiO_4$ and $LiLuSiO_4$ ^[16]

第一性原理计算可以提供有关主体材料的能带结构以及发光中心和缺陷的能级结构的详细信息。

Zhou 等^[16]研究了 $Li(Y/Lu)SiO_4$ 中本征点缺陷和掺杂(Ce^{3+} , Sm^{3+})的能级位置和发光中心的光学跃迁

能, 形成能和电荷跃迁能级, 探索了本征缺陷和掺杂离子对存储性能的作用。计算的形成能(图 2)表明在还原气氛下, $\text{Li}(\text{Y}/\text{Lu})\text{SiO}_4$ 中的 Li 空位和反位缺陷 Li_Y 和 Y_Li (或 Li_Lu 和 Lu_Li) 在能量上总是比 Y 空位、Lu 空位以及 O 空位更为有利。此外, 根据计算的本征点缺陷和掺杂剂的电荷跃迁能级、反位缺陷 Y_Li (或 Lu_Li) 和掺杂剂 Sm^{3+} (Sm_Y 或 Sm_Lu) 被视为电子陷阱, 为 $\text{Li}(\text{Y}/\text{Lu})\text{SiO}_4$ 中的信息存储提供合适的电荷跃迁能级。汪雨等^[17]应用第一性原理计算分析了 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 荧光粉中 N 空位的形成能, 对于未掺杂的 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$, N 空位很容易形成且容易被氧占据, 很容易与 Eu^{2+} 接触。而对于掺硼的 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$, 硼降低了 N 空位的形成能力, 减少了氧占据 N 空位的机会。在掺硼的 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 中, Eu^{2+} 与 O 接触的概率降低, $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 的比率大于未掺杂样品中的比率, 从而提高了发光强度和热稳定性。

2.2 利用 DFT 计算荧光材料的能带

光的吸收和发射是原子(分子或离子)在不同能态之间跃迁的结果, 荧光材料中固体的能带结构与其发光特性密切相关。固态荧光材料由周期性排列的原子组成, 电子在这样的周期性势场中运动。根据量子力学原理, 电子的能态与孤立原子不同, 而是表示为离散的能级。荧光材料研究中往往关注原子的价电子形成的相对较高的能带。在绝对零度(0 K)时, 充满价电子的能带称为价带, 未填满或空无状态称为导带。导带下部与价带上部之间的能量间距称为禁带或光学带隙^[18–20]。光学带隙是半导体荧光材料的一个重要特征参量, 在半导体荧光材料分类中除了限于发光中心内部的电子跃迁; 另一重要的是导带电子同价带空穴的复合, 当晶体内部形成空位时, 电子可由杂质中心转移到空位, 并放出一定能量。如果这个能量大于形成空位所需的能量, 即空位形成后, 电子的运动可以降低系统的能量。如果发射的能量以辐射形式跃迁, 就形成了荧光。

禁带的大小由半导体的能带结构决定^[21–22]。可以通过密度泛函理论将实际空间和动量空间联系起来, 并通过使用能带理论和 Bloch 定理来计算材料的能带结构。在研究荧光材料的过程中, 首先可以基于 DFT 理论分别计算稀土元素取代基质中阳离子格位后体系的总能量, 得到该体系的能量差并与结构精修的结果进行对照, 判定稀土所占据的格位类型。根据基质能带结构图可计算得到能带结构的价带顶部和导带底部仍位于 Brillouin 区的 G 点且得到带宽大小。基质的带隙宽度可通过式(1)来估算。

$$[F(R_\infty)hv]^n = A(hv - E_g) \quad (1)$$

其中: hv 为光子能量; E_g 为带隙能, $n=2$ 时为直接过渡跃迁, 而 $n=1/2$ 表示间接过渡跃迁; A 为比例常数; $F(R_\infty)$ 为 Kubelka-Munk 函数, $F(R_\infty)$ 的通用表达式为:

$$F(R_\infty) = (1 - R)^2 / 2R = K / S \quad (2)$$

其中: S 、 K 和 R 分别为散射系数、吸收系数和反射系数。得到基质的光学带隙后以 hv 为横坐标、 $[F(R_\infty)hv]^2$ 为纵坐标作图, 作为理论计算结果与实验测试结果对照, 可进一步验证^[23–24]。Yu 等^[25]利用密度泛函理论的基本原理, 计算出 $\text{K}_3\text{ScF}_6:\text{Cr}^{3+}$ 的能带结构, 证明该化合物是一种直接带隙半导体, 在 Brillouin 区 G 点处既有价带顶部, 也有导带底部, 直接带隙约为 6.18 eV。结果表明, K_3ScF_6 是一种合适的发光衬底, 其宽带隙可以提供足够的空间容纳杂质能级。

2.3 利用 DFT 计算荧光材料的态密度

态密度来源于能带, 两者有一定的对应关系。原则上, 态密度可以用作能带结构可视化的结果。能带是通过“压缩”无数能级形成的, 能带属于量子化, 所以在这个能级范围内必然存在一定数量的能级(轨道)。因此, 当把这个能量范围的能级看作 1 个组时, 态密度的概念就此产生, 态密度表示单位能量范围内允许的电子数, 即特定能量的电子数分布情况。由于原子轨道主要依据能量高低划分, 态密度图还可以反映每个轨道中电子的分布, 反映原子之间的相互作用, 并揭示有关化学键的信息等。态密度有 2 种形式: 部分状态密度(PDOS)和总状态密度(TDOS)。根据状态密度图, 很多分析的结果和能带分析——对应, 但由于它更直观, 因此在结果讨论中的应用比波段分析更广泛^[26–27]。态密度分析总结如下:

1) DOS 在整个能量范围内具有相对均匀的分布并且没有局部峰, 对应于 sp 状带, 表明电子具有很强的离域特性。反之, 对于常见的过渡金属, d 轨道 DOS 一般是 1 个较大的峰, 说明 d 电子比较局域化, 对应的能带比较窄。

2) 也可以从 DOS 图分析能隙特性, 如果费米能级在零 DOS 值的间隔处, 则表明该体系是半导体或绝缘体。如果分波 DOS 穿过 Fermi 能级, 则是金属。此外可以绘制部分波(PDOS)和局部(LDOS)状态密度, 以更详细地分析每个点的部分波耦合。

3) “pseudogap”的概念也可以从 DOS 图中引

入。也就是说 Fermi 能级的两侧有 2 个尖峰, 并且 2 个尖峰之间的 DOS 不为零。带隙直接反映了体系中共价键的强度, 宽度越宽, 共价键越强。如果分析基于局部状态密度(LDOS), 则带隙反映了两个相邻原子之间的键强度, 带隙越宽, 2 个原子之间的键合越强。

4) 对于自旋极化系统, 与能带分析一样, 必须分别绘制主自旋和少数自旋。如果 Fermi 能级与多数 DOS 相交并处于少数 DOS 的带隙中, 则自旋极化。

5) 为了直观展示相邻原子之间相互作用, 可以考虑 LDOS, 如果相邻原子的 LDOS 在同一个能量上同时出现了尖峰, 则被称为杂化峰(hybridized peak)^[28-30]。

总之, 密度泛函理论计算在荧光材料研究中的应用多种多样, 可以帮助研究者更好地了解材料的结构、性质和应用效果。随着计算方法的不断发展和完善, 相信密度泛函理论计算在荧光材料研究中的应用将会越来越广泛。

3 高通量计算驱动新型荧光材料的发现

寻找新的基质是开发高性能荧光粉的一种重要手段, 其主要途径是将发光离子掺杂到已知的矿物结构模型中, 目前许多重要研究进展就是通过该方法实现, 如钙钛矿结构模型、石榴石结构模型、白磷钙矿结构模型等^[31]。根据无机晶体结构数据库中的已知结构模型设计新型荧光粉虽然取得了一些突出成果, 但是由于 ICSD 数据库中记录的无机化合物晶体结构原型是有限的(仅有 8 000 多种), 因此不能满足长远研究需求, 同时传统的研究手段是先制备样品^[32], 然后表征其发光性能, 这种方式实验周期长, 效率低, 不能满足基础理论研究以及实用价值的快速发展, 为了满足先进设备以及更加实用高效的生活用具需求, 科研工作者们致力于使用更高效的方式开发设计新型荧光粉^[33]。

近年来, 人工智能极大地加速了材料发现过程, 并刺激了各个领域的生产力。作为新兴方法, 高通量机器学习因其能够快速拟合数据中的潜在模式并实现材料性能的精准预测, 为探索具有优良光学性能的荧光材料提供了新的途径, 这一新兴方法有望成为未来开发新型材料的流行趋势^[34-35], 用于筛选新型荧光粉的过程可以描述为“高通量数据导入-DFT 计算-光致发光性能优化”, 具体可分为以下 3 个部分: 1) 高通量计算, 大规模的导入数据, 基

于元素周期表挑选出可能的元素输入计算系统, 由于荧光粉通常由基质, 激活剂以及敏化剂组成, 因此矩阵大致可分为 3 类, 第 1 类是基质阳离子, 可以是主族元素, 也可以是副族元素; 第 2 类是基质阴离子, 主要是第 3 主族到第七主族的元素; 第 3 类是发光离子, 集中分布在副族元素区域。经过筛选理论上可以合成数量丰富的新型荧光粉, 然后对这其进行理论计算以进一步筛选稳定的荧光材料, 并预测其光学性能。2) 通过第一性原理密度泛函计算获得荧光材料的详细电子结构, 并且可以进一步详细计算 Debye 温度、缺陷形成能、光学性质、跃迁能和光学带隙等信息, 实现有针对性地预测矩阵结构, 并筛选发光离子和基质的组合。3) Eu^{2+} 等发光离子的发光行为会受到晶体场强度, 局部配体阴离子产生的质心位移以及局部晶格对称性的影响, 因此基于局部配位环境调节的矩阵晶体结构设计可以获得性能更加优异的荧光材料^[36]。

高通量合成基于机器学习主要通过向高性能计算机或专业软件输入无机晶体数据实现, 在这个过程中, 首先要构建已知荧光材料的组成结构与性能关系的数据库; 然后建立用于材料筛选的光致发光性能参数, 如发射波长、热猝灭、光吸收谱以及量子效率等等; 最后确定元素筛选范围, 筛选潜在可能的元素, 并且挑选出具有预期光致发光特性的新材料。

对于高通量合成, 筛选出发光离子和基质组合之后的材料合成以及器件组装过程远远快于传统的“试错法”, 而且材料合成、器件组装和诊断过程可以进一步优化高通量筛选方法, 通过大量数据分析, 机器学习可以给出可靠的预测。目前高通量合成已经被广泛应用于开发各种新型功能材料, 在荧光粉领域也有诸多报导。Minseuk Kim 等^[37]使用 ICSD 数据库筛选和 DFT 计算来发现用于 LED 应用的新型红色发光荧光粉(图 3), 选择了几乎所有涉及长方体的结构进行检查, 发现 37 个长方体相关结构是可能的候选荧光粉。 $\text{K}_2\text{Zn}_6\text{O}_7(\text{P42nm})$ 结构被确定为模板模型结构, 用于后续的搜索过程, 如 DFT 计算和实际合成。其中只有 $\text{Sr}_2[\text{MgAl}_5\text{N}_7]:\text{Eu}^{2+}$ 和 $(\text{Sr,Ca})_2[\text{MgAl}_5\text{N}_7]:\text{Eu}^{2+}$ 最终被确定为可以实际产生具有窄带红光发射的荧光粉。

根据原子分布、阳离子-阴离子结合类型等可以初步筛选基质和活化剂以获得目标荧光粉, 并进一步计算光学带隙和德拜温度可以筛选出合适的矩阵结构。光学带隙通常需要足够大, 以适应激活剂离子的电子跃迁。如果导带和价带之间的能量差太小,

基态或激发态可能嵌入价带或导带, 电子很容易从激活剂的基态或激发态迁移到价带或导带。如 Zhuo 等^[38]将向量机回归模型与高通量密度泛函理论计算相结合, 借助机器学习预测了 2 071 个潜在荧光粉基质晶体结构的德拜温度。在带隙最大、Debye 温度最高的候选荧光粉基质中, $\text{NaBaB}_9\text{O}_{15}$ 展现了非常突出的应用潜力^[38]。 Eu^{2+} 掺杂该基质可产生紫外激发带和峰值位于 416 nm 处的窄紫外发射, 最高峰半宽为 34.5 nm, 特别是 $\text{NaBaB}_9\text{O}_{15}:\text{Eu}^{2+}$ 具有 95%

的量子产率和优异的热稳定性。Wang 等^[39]通过比较已知窄带和宽带荧光粉的电子结构, 发现了窄带 Eu^{2+} 激活发射的定量描述符。窄发射带宽的特点是在 2 个最高的 $\text{Eu}^{2+}4f^7$ 波段之间有大于 0.1 eV 的大分裂, 通过将该描述符纳入 2 259 种氮化物的高通量第一性原理筛选中, 确定 5 种有前景的新型 Eu^{2+} 激活氮化物基质红色发光荧光粉, 预测其具有良好的化学稳定性、热猝灭性能、量子效率以及窄带发射性能。

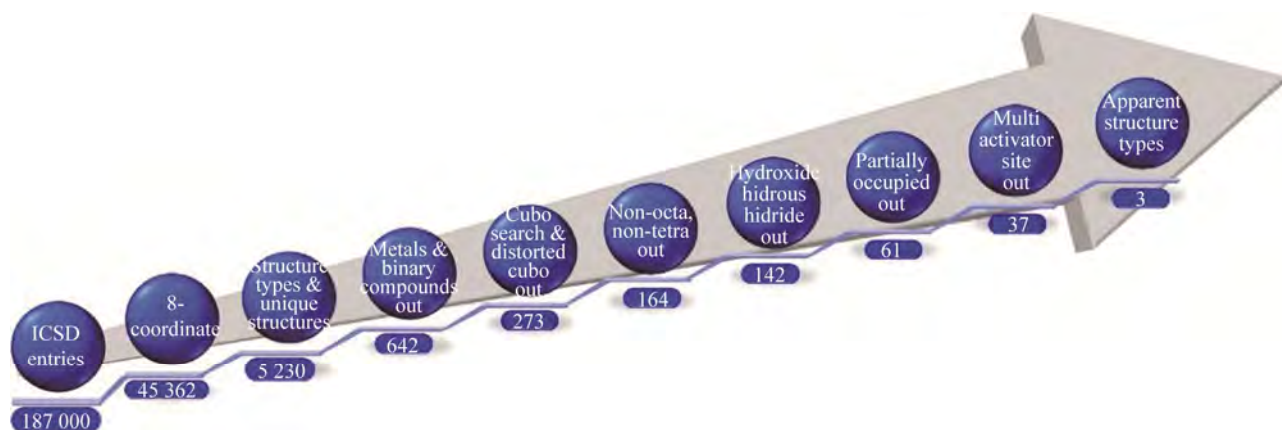


图3 从 ICSD 中的 187000 个目标中选择可能的红色磷光体候选者的筛选过程^[37]

Fig. 3 Entire screening processes for the selection of possible red phosphor candidates from 187 000 entries in the ICSD^[37]

通常, 在荧光粉基质中, 用另一种离子半径不同的同价元素替换主体元素可以改变掺杂激活剂周围的配位环境, 导致光谱偏移。Lee 等^[40]采用专门设计的固态高通量粉末点胶合成技术筛选了 4 个三元荧光粉系统: $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Mg})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 和 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, 开发了整个三元组成范围, 并全面描述了 2–5–8 荧光粉系统的组成和发光之间的定量关系。在筛选过程中发现二元和三元荧光粉的发射峰几乎一致, 但是三元荧光粉的发射峰相较于 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 发生了红移, 基于此信息, 区分了 3 种荧光粉 $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 以及 $(\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.3}\text{Mg}_{0.1})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, 它们表现出了良好的发光强度和色度^[41–44]。总之, 基于机器学习的高通量合成是一种高效率开发新型荧光材料的方法, 但是还需要从事这一领域的科研工作者们掌握机器学习模型的建模原理, 优化模型的求解过程, 从而提高计算结果准确性。

4 密度泛函理论计算在荧光材料研究中的未来展望

密度泛函理论(DFT)是一种计算电子结构的方

法, 已被广泛用于研究各种材料的性质。在荧光材料领域, DFT 可以用于预测和解释荧光性质, 从而有望成为设计高效荧光材料的重要工具。未来几年内, DFT 在荧光材料应用中的发展可能具有以下趋势: 1) 开发新的荧光材料: DFT 可以通过预测分子的荧光性质来帮助设计新的荧光材料, 通过优化分子结构和调节其电子结构, 可以获得更高效的荧光材料, 未来可能会有更多的研究将 DFT 应用于新荧光材料的设计; 2) 提高计算效率: 尽管 DFT 是一种强大的计算方法, 但在处理大分子或复杂体系时, 计算成本可能非常高, 因此, 未来可能会开发更有效的 DFT 算法和计算技术, 以提高计算效率和精度; 3) 结合实验研究: DFT 可以用于解释和预测荧光材料的性质, 但其结果需要通过实验验证, 未来可能会有更多的研究将 DFT 与实验研究相结合, 以进一步验证其预测和解释能力; 4) 应用于光电器件设计: DFT 可以用于预测荧光材料在光电器件中的性能, 包括有机发光二极管(OLED)和太阳能电池等, 未来可能会有更多的研究将 DFT 应用于光电器件的设计和 optimization; 5) 研究材料的发光机制: DFT 可以帮助研究荧光材料的发光机制。如 DFT 可以预测不同激发态之间的能量差异, 并解释电荷转移、电

子布居和分子构型对发光性能的影响, 未来可能会有更多的研究利用 DFT 揭示荧光材料的发光机制; 6) 研究荧光材料的光稳定性: 荧光材料在长期使用过程中可能会发生光降解, 影响其使用寿命和性能。DFT 可以用于预测材料的光稳定性, 帮助设计更耐用的荧光材料; 7) 研究荧光材料的量子效率: 荧光材料的量子效率是指发光量子产率与激发态数之间的比例关系, DFT 可以用于预测分子的能级结构和发光率, 从而帮助优化荧光材料的量子效率; 8) 研究荧光材料的感光性能: 荧光材料在光学传感器、热成像和生物成像等领域中有广泛的应用, DFT 可以用于预测荧光材料对外部光的响应和感光性能, 并帮助设计更高灵敏度的感光材料。

综上所述, DFT 在荧光材料应用中具有广阔的前景, 随着计算能力和算法的发展, DFT 将成为设计高效荧光材料和光电器件的重要工具。

5 结论

密度泛函理论计算应用于荧光材料可以模拟得到能带、态密度以及电子密度差等电子结构信息, 深化对荧光材料电子结构以及光学性质的理论研究。对于组分复杂的固溶体, 基于 DFT 计算可以得到不同占位情况的形成能或结合能, 从而确定不同元素的占位情况以及晶格中的空位存在情况, 对所制备样品的光致发光性能优化提供理论指导。除了 DFT 计算, 近年来基于机器学习的高通量计算方法也被广泛应用于新材料的设计和发现, 这种方法可以极大地加速新材料发现过程, 有效缩小实验和理论之间不断扩大的差距。在荧光材料研究中, 机器学习方法能够预测材料的结构、稳定性和光学性质等, 为新型荧光粉的设计和合成提供了新思路 and 途径。因此, 在荧光材料的研究中, 理论计算和实验研究应该相辅相成, 共同推动荧光材料领域的发展, 为更好地满足现代科学技术的发展需求提供理论和实践的支持。

参考文献:

- [1] LIU H K, ZHANG Y Y, MEI L F, et al. Tetrahedral substitution to induce tunable luminescent properties in apatite structural solid-solution phosphors $\text{CaF}_{92}\text{La: Ce}(\text{PO}_4)_{92}$ [J]. *5Dyes [(Si, Ge) OPigments]*, 2017, 145: 514–517.
- [2] WANG J M, LIN H, HUANG Q M, et al. Structure and luminescence behavior of a single-ion activated single-phased $\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{SiO}_4)_3\text{F: Eu}$ white-light phosphor[J]. *J Mater Chem C*, 2017, 5(7): 1789–1797.
- [3] SUN L L, DEVAKUMAR B, LIANG J, et al. A broadband cyan-emitting $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2(\text{AlO}_4)_3\text{: Ce}^{3+}$ garnet phosphor for

- near-ultraviolet-pumped warm-white light-emitting diodes with an improved color rendering index[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(3): 1095–1103.
- [4] 施思齐, 涂章伟, 邹欣欣, 等. 数据驱动的机器学习在电化学储能材料研究中的应用[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(3): 739–759.
- SHI Siqu, TU Zhangwei, ZOU Xinxin, et al. *Energy Storage Sci Technol (in Chinese)*, 2022, 11(3): 739–759.
- [5] AGRAWAL A, CHOUDHARY A. Perspective: Materials informatics and big data: Realization of the “fourth paradigm” of science in materials science[J]. *APL Mater*, 2016, 4(5): 053208.
- [6] BELL G, HEY T, SZALAY A. Beyond the data deluge[J]. *Science*, 2009, 323(5919): 1297–1298.
- [7] LV C D, ZHOU X, ZHONG L X, et al. Machine learning: an advanced platform for materials development and state prediction in lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(25): 2101474.
- [8] LIU Y, ZHAO T L, JU W W, et al. Materials discovery and design using machine learning[J]. *J Materomics*, 2017, 3(3): 159–177.
- [9] PILANIA G, GOLDSMITH B, YOON M, et al. Recent advances in computational materials design: methods, applications, algorithms, and informatics[J]. *J Mater Sci*, 2022, 57(23): 1–4.
- [10] MARIAN C M, HEIL A, KLEINSCHMIDT M. The DFT/MRCI method[J]. *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci*, 2019, 9(2): e1394.
- [11] LAVINE M S. A comparison of DFT methods[J]. *Science*, 2016, 351(6280): 1411–1413.
- [12] SÖDERLIND P, YANG L H. Phonon density of states for α -plutonium from density-functional theory[J]. *Sci Rep*, 2019, 9(1): 18682.
- [13] HAIT D, HEAD-GORDON M. Orbital optimized density functional theory for electronic excited states[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(19): 4517–4529.
- [14] OÑA O, ALCOPA D, TIZNADO W, et al. An orbital localization criterion based on the topological analysis of the electron localization function[J]. *Int J Quantum Chem*, 2013, 113(9): 1401–1408.
- [15] SILVI B, SAVIN A. Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions[J]. *Nature*, 1994, 371(6499): 683–686.
- [16] GIBBS G V, COX D F, ROSS N L, et al. Comparison of the electron localization function and deformation electron density maps for selected earth materials[J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(44): 10022–10027.
- [17] 汪雨, 罗岚, 郭锐, 等. $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4\text{: 0.05Eu}$ 荧光粉光谱调控机制[J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(1): 153–159.
- WANG Yu, LUO Lan, GUO Rui, et al. *Rare Met Mater Eng (in Chinese)*, 2021, 50(1): 153–159.
- [18] METROPOLIS N, ROSENBLUTH A W, ROSENBLUTH M N, et al. Equation of state calculations by fast computing machines[J]. *J Chem Phys*, 1953, 21(6): 1087–1092.
- [19] KIRKPATRICK S, GELATT C D, VECCHI M P. Optimization by simulated annealing[J]. *Science*, 1983, 220(4598): 671–680.
- [20] BLANCO M. Molecular silverware. I. General solutions to excluded volume constrained problems[J]. *J Comput Chem*, 1991, 12(2): 237–247.
- [21] AKKERMANS R L C. Mesoscale model parameters from molecular cluster calculations[J]. *J Chem Phys*, 2008, 128(24): 244904.
- [22] 陈鑫, 李彪, 姚军, 等. Materials Studio 和 Matlab 等软件在化学动力学教学中的应用[J]. *大学化学*, 2016, 31(6): 80–83.
- CHEN Xin, LI Biao, YAO Jun, et al. *Univ Chem (in Chinese)*, 2016, 31(6): 80–83.
- [23] 张跃, 谷景华, 尚家香. 计算材料学基础[M]. 北京: 北京航空航天

- 大学出版社, 2007.
- [24] 赵宗彦. 理论计算与模拟在光催化研究中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [25] YU H J, CHEN J, MI R Y, et al. Broadband near-infrared emission of $\text{K}_3\text{ScF}_6: \text{Cr}^{3+}$ phosphors for night vision imaging system sources[J]. *Chem Eng J*, 2021, 417: 129271.
- [26] ZHAO X G, ZHOU K, XING B Y, et al. JAMIP: an artificial-intelligence aided data-driven infrastructure for computational materials informatics[J]. *Sci Bull*, 2021, 66(19): 1973–1985.
- [27] LUO J L, WANG X H, YANG A Q, et al. First-principles study on the electronic structures and optical properties of RbVO_3 [J]. *J Lumin*, 2019, 218(37): 116832.
- [28] DORENBOS P. A review on how lanthanide impurity levels change with chemistry and structure of inorganic compounds[J]. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2013, 2(2): R3001–R3011.
- [29] CRAMER C J. Essentials of computational chemistry: theories and models[M]. 2nd ed. Chichester, West Sussex, England: Wiley, 2004.
- [30] 洪广言. 稀土发光材料: 基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [31] XIA Z G, MOLOKEEV M, BIN IM W, et al. Crystal structure and photoluminescence evolution of $\text{La}_5(\text{Si}_{2+x}\text{B}_{1-x})(\text{O}_{13-x}\text{N}_x): \text{Ce}^{3+}$ solid solution phosphors[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(17): 150417104335006.
- [32] 陈力, 张占辉, 郭德兴, 等. 掺铈稀土磷酸钙红色荧光粉的制备及其电荷补偿[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(5): 42–46.
CHEN Li, ZHANG Zhanhui, GUO Dexing, et al. *J Wuhan Inst Technol* (in Chinese), 2012, 34(5): 42–46.
- [33] WEN J, JIANG G S, ZHONG J Y, et al. Site occupation and $4f \rightarrow 5d$ transitions of Ce^{3+} ions at mixed $\text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}$ sites in CaYAlO_4 : insights from first-principles calculations[J]. *J Lumin*, 2019, 216: 116726.
- [34] ZHU J J, GU M, JIA L C, et al. Structural properties of Lu_2SiO_5 doped with rare-earth elements[J]. *Mater Lett*, 2019, 256: 126410.
- [35] 刘悦, 邹欣欣, 杨正伟, 等. 材料领域知识嵌入的机器学习[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(3): 863–876.
LIU Yue, ZOU Xinxin, YANG Zhengwei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(3): 863–876.
- [36] ZHANG X, GAO S, GUI W H, et al. First-principles study of structure, mechanical and optical properties of La- and Sc-doped Y_2O_3 [J]. *J Rare Earths*, 2019, 37(8): 879–885.
- [37] KIM M, SINGH S P, LEE J W, et al. Identification of a narrow band red light-emitting phosphor using computational screening of ICSD: its synthesis and optical characterization[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 774: 338–346.
- [38] ZHOU S H, LOU B B, MA C G, et al. First-principles study of the $\text{Li}(\text{Y}/\text{Lu})\text{SiO}_4: \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ storage phosphor[J]. *J Lumin*, 2021, 241: 118479.
- [39] WANG Z B, CHU I H, ZHOU F, et al. Electronic structure descriptor for the discovery of narrow-band red-emitting phosphors[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(11): 4024–4031.
- [40] LEE J W, SINGH S P, KIM M, et al. Metaheuristics-assisted combinatorial screening of Eu^{2+} -doped Ca–Sr–Ba–Li–Mg–Al–Si–Ge–N compositional space in search of a narrow-band green emitting phosphor and density functional theory calculations[J]. *Inorg Chem*, 2017, 56(16): 9814–9824.
- [41] 洪广言. 稀土发光材料的研究进展[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(10): 2641–2651.
HONG Guangyan. *J Synth Cryst* (in Chinese), 2015, 44(10): 2641–2651.
- [42] CHAN E M. Combinatorial approaches for developing upconverting nanomaterials: high-throughput screening, modeling, and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(6): 1653–1679.
- [43] 殷宗友. 大芯片高通量蓝光、白光 LED 封装技术研究[D]. 长春: 吉林大学, 2002.
YIN Zongyou. Research on packaging technology of large chip high-throughput blue and white LED (in Chinese, dissertation). Changchun: Jilin University, 2002.
- [44] PARK W B, SINGH S P, SOHN K S. Discovery of a phosphor for light emitting diode applications and its structural determination, $\text{Ba}(\text{Si}, \text{Al})_5(\text{O}, \text{N})_8: \text{Eu}^{2+}$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(6): 2363–2373.