

文章编号: 1000-7032(2022)09-1390-15

Monte Carlo 模拟在稀土掺杂发光材料 能量传递机理研究中的应用进展

禹 庭^{1,2}, 郑成中³, 赵闪闪³, 曾庆光¹, 禹德朝^{2,3*}, 张大伟³

(1. 五邑大学 应用物理与材料学院, 广东 江门 529020;

2. 华南理工大学材料科学与工程学院 发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510641;

3. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 高性能可调的稀土发光材料及相关物理机制的探究是设计和开发新型发光材料与器件的重点与难点。其中, 揭示离子间复杂的微观相互作用产生的能量传递特性一直是稀土掺杂发光材料研究中的关键问题。Monte Carlo 模拟是一种依赖大量重复的随机抽样获得数值结果的统计模拟方法, 是稀土发光领域中结合基质晶体结构、离子掺杂行为、荧光衰减动力学数据等对离子间能量传递机理进行系统研究的重要工具。本文首先简要介绍 Monte Carlo 模拟的基本原理及建模方法; 然后从影响能量传递的相互作用机理和几何因素出发, 概述了利用 Monte Carlo 方法研究离子间能量传递的进展; 最后进行总结并对该方法在稀土发光材料中的应用进行了展望。

关键词: 稀土离子; 能量传递; 发光材料; Monte Carlo 模拟; 时间分辨光谱

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220188

Progress on Application of Monte Carlo Simulation in Studying Energy Transfer Mechanisms for Rare-earth Luminescent Materials

YU Ting^{1,2}, ZHENG Cheng-zhong³, ZHAO Shan-shan³,

ZENG Qing-guang¹, YU De-chao^{2,3*}, ZHANG Da-wei³

(1. School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangme 529020, China;

2. State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

3. School of Optical and Electrical Information and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology,

Shanghai 200093, China)

* Corresponding Author, E-mail: d.yu@usst.edu.cn

Abstract: High-performance tunable luminescent materials activated by rare-earth ions, as well as studies on the involved physical mechanisms, are the emphasis and difficulties of design and development of novel luminescent materials and optoelectronic devices. Thereinto, fundamentally unveiling the energy transfer processes induced by the sophisticated interionic interaction has been a vital research problem for the rare-earth luminescent materials. Monte Carlo simulation is a statistical simulation method that relies on huge amounts of repeated random samples to acquire numerical results. In the research field of rare-earth luminescence, Monte Carlo method has become a critical tool to systematically study the interionic energy transfer mechanisms by fully considering the crystal structures, rare-earth-doping behaviors, decay dynamics of fluorescence, etc. In this paper, we

收稿日期: 2022-05-08; 修订日期: 2022-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(52002289); 发光材料与器件国家重点实验室开放基金(2021-skllmd-14, 2022-skllmd-02)资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China(52002289); Open Fund of State Key Laboratory of Luminescent
Materials and Devices(2021-skllmd-14, 2022-skllmd-02)

first introduce the basic principles and modeling methods of Monte Carlo simulation. Then starting from the interaction mechanisms and geometrical factors of determining energy transfer processes, we generalize the research progresses using Monte Carlo method to fundamentally study the energy transfer modes. At last we give a brief summary as well as a short prospect on the applications of Monte Carlo simulation in investigating rare-earth luminescent materials.

Key words: rare-earth ions; energy transfer; luminescent materials; Monte Carlo simulation; time-resolved spectrum

1 引言

稀土掺杂发光材料不仅在日常的照明和显示领域具有极为广泛的应用,而且在激光、光通信、信息存储、荧光防伪、太阳能电池、生物医疗等领域显示出巨大的应用价值^[1-7]。稀土元素凭借独特的电子构型和丰富的电子能级,不仅能够实现从紫外光到红外光区域各个波段的吸收与发射,并且不同稀土离子之间的能量传递形式也是复杂多样的,使稀土掺杂材料成为一个巨大的发光宝库^[8-13]。发光现象是电子从激发态能级经由辐射跃迁回到基态能级的微观物理过程的宏观结果,因此,了解激发态电子的去激发过程是认知发光机制的关键所在^[14]。对于激发态电子而言,除了辐射跃迁过程返回基态并伴随光子的发射,还包括一系列的无辐射跃迁过程(无辐射衰减,很多情况下占主导,使量子效率小于50%):离子间相互作用所导致的能量传递与能量迁移、电子-声子相互作用所导致的(多)声子弛豫等^[15-16]。其中,离子之间的能量传递是固体发光材料中极为关键而又普遍存在的微观物理过程,其本质是能量传递速率与辐射跃迁速率的竞争性关系,不仅与光转换范围、光色变化、浓度猝灭、上转换和下转换发光等重要现象密切相关,而且对发光材料的光发射强度、量子效率等荧光转换性能具有重要影响^[17-22]。因此,如何全面地揭示宏观发光现象背后的微观物理过程一直是稀土掺杂发光材料中的关键难题。

在稀土掺杂发光材料中,涉及能量传递的施主离子和受主离子一般都是随机地分布于晶格之中,它们之间的能量传递速率满足一定的分布,这个分布由几何因素及相互作用的机理确定^[19-20]。其中,几何因素主要受基质晶格、晶粒大小、空间分布的影响,离子间相互作用的机理则与稀土离子的种类、浓度、晶格振动(声子)等因素相关。由

于影响能量传递速率的因素众多,且能量传递机理错综复杂,不同的能量传递机理可能会产生相似的宏观发光现象,导致人们对同一体系的能量传递机理可能产生不同的认知,甚至会得出相互矛盾的结论^[23-24]。另一方面,尽管固态发光材料中发光中心离子的数量十分巨大,通常宏观上获得的发光是一种统计平均量,致使我们无法直接描述每一个发光中心的激发态动力学过程;但是,我们可通过系统地探究离子之间的复杂相互作用,揭示激发态动力学规律,从微观层面洞悉宏观发光现象的本质原因。因此,深入了解离子之间的能量传递微观过程不仅有利于明晰发光材料的一些基本科学问题,也将为设计和开发高性能发光材料提供强有力的理论指导。

目前,我们可从光谱实验和理论模拟两方面来研究和探索稀土离子间的能量传递机理。通常都是在实验方面,得益于现代光谱学技术的快速发展,特别是高性能可调谐激光的广泛应用,为研究发光材料中的能量传递现象提供更为先进的方法和手段^[25-27];而在理论模拟方面,得益于计算机及程序软件的高速发展,为不同方法论的复杂模拟体系的实施提供工具和平台^[28-30]。其中, Monte Carlo方法作为一种著名的统计模拟方法,通过科学合理地进行统计建模,能够将复杂的研究对象或计算问题转化成对随机数及其数字特征的模拟和计算,是计算复杂的离子间相互作用的有效方法^[31-33]。例如,借助 Monte Carlo方法对离子之间的微观相互作用进行模拟,我们可以在许多随机的立体晶胞中对系统进行抽样,然后用抽样计算的数据来描述整体系统。 Monte Carlo模拟不仅可以从本质上简化研究物理问题,极大地降低计算复杂度;同时,其性质优良的近似解也可用于描述和构建复杂的物理图像。因此,利用 Monte Carlo方法模拟离子之间的微观相互作用,依赖大量重复的随机抽样,可以帮助我们进一步揭示稀土掺杂

发光材料内在的能量传递机理。

本文从影响能量传递速率的相互作用机理和几何因素出发,综述近年来基于 Monte Carlo 方法模拟稀土掺杂发光材料体系中离子间能量传递过程与机理的研究进展,最后进行了总结和展望。

2 Monte Carlo 方法简介

Monte Carlo 方法又称统计模拟方法、随机抽样技术,是一种基于“随机数”求解数学物理、工程技术问题近似解的数值方法,其基本思想是通过生成合适的随机数和观察部分服从一些特定性质或属性的数据来解决问题^[31]。由于 Monte Carlo 方法具有直观易懂和适应性广泛等优点,在金融工程学、管理科学、计算物理学等领域都有着重要的应用。在运用 Monte Carlo 进行模拟时,其中最关键的两个要点是——利用随机数执行大量模拟和获得一个问题的近似解的概率。一般而言,在模拟固体发光材料中离子间的能量传递过程时,大致可分为以下四个步骤:

(1) 根据基质的晶体结构数据建立超晶胞模型和合适的边界条件,确保建立的模拟“样品”有足够的代表性,通常包含原子数在 10^2 量级以上,需要说明的是,同时也要平衡考虑计算效率与时间成本;

(2) 基于计算机模拟生成充分的随机数以及名义掺杂浓度,确定掺杂离子在晶胞中的位置与分布;

(3) 依据可能的微观作用机理与规律,大量重复模拟离子之间发生相互作用的过程,重复次数应至少超过 10^3 量级;

(4) 对模拟结果进行统计性分析,与实验结果相比较,并评估拟合参数的合理性。

以 $\text{YPO}_4: 1\% \text{Tb}^{3+}, x\% \text{Yb}^{3+}$ ($x=0, 5, 15, 25, 50, 75, 99$) 荧光粉为例,首先,依据 YPO_4 晶体结构参数(四方晶系, $a=b=0.6882 \text{ nm}$, $c=0.6020 \text{ nm}$) 建立一个包含 500 个 Y 原子的 5^3 超晶胞;随后,根据实验样品中 Tb^{3+} 和 Yb^{3+} 的名义浓度作为替换概率 (P),随机取代超晶胞中 Y^{3+} 格位,并统计计算随机替换后超晶胞内 Tb^{3+} - Yb^{3+} 离子间的距离 (r);接着,根据不同能量传递模型所对应的能量传递速率 ($\gamma_{\text{coop}} =$

$$c_a \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{i\text{Tb}}^6 r_{j\text{Tb}}^6}, \gamma_{\text{accr}} = c_b \sum_i \sum_{j>i} \left(\frac{1}{r_{i\text{Tb}}^6 r_{ij}^6} + \frac{1}{r_{i\text{Tb}}^6 r_{ij}^6} \right), \gamma_{\text{pa}} = c_c \sum_i \frac{1}{r_{i\text{Tb}}^6}$$

), 利用 Monte Carlo 算法模拟超晶胞内所

有离子间相互作用,当最终结果收敛到期望值时,可获得上述超晶胞内 $\text{Tb}^{3+}: ^5\text{D}_4$ 激发态能级的平均衰减速率 ($\langle I(t) \rangle = \langle \exp[-t(\gamma_{\text{ET}} + \gamma_{\text{R}})] \rangle$); 最后,整体对比模拟计算结果与实验测试的荧光衰减曲线结果,确认相符合的能量传递机理^[34]。

综上所述,我们可以发现,应用 Monte Carlo 方法模拟研究离子间的能量传递是结合问题本身的实际物理特性来进行模拟实验的一个过程。Monte Carlo 模拟方法不仅可以生动地展现离子在超晶胞中的随机分布特性,而且无需构建复杂的数值方程或复杂的数学表达式,省略了大量的复杂计算,因而具有直观形象、简单易懂的优点。同时,需要指出几个影响模拟结果的因素:(1) 不同的合成方法和制备过程控制可能会使样品中离子的实际掺杂浓度明显小于名义掺杂浓度或造成离子掺杂分布不均匀,从而直接影响到后续获取的拟合参数的可信度,如近红外下转换体系中协作能量传递强度 C_{coop} 、交叉弛豫强度 C_{cr} 等拟合参数的获取^[34-35];(2) 模拟过程中,极低或合适的掺杂浓度是保证初始拟合参数值可信度的关键,比如在 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺近红外下转换体系中,施主离子 Tm^{3+} 掺杂浓度通常小于 0.3% ^[35],既要避免 Tm^{3+} 离子间的有效交叉弛豫作用,又要获得合适的荧光强度,以测得其相关能量传递能级 ($\text{Tm}^{3+}: ^1\text{G}_4$) 的“纯粹”自发辐射衰减速率,用于拟合获得高可信度的参数值;(3) 基质材料及晶体结构等也是模拟方案可适用性的决定性因素,比如一旦基质中含有可与共掺离子形成电荷迁移态的组分或基质本身的电荷迁移态跃迁与所研究的离子(对)荧光相互干扰,则无法获得可信度高的拟合参数值,同时基质中两个及两个以上的离子掺杂取代格位将会极大地增加模拟分析的难度和挑战所得拟合参数值的可信度^[35]。

3 影响能量传递的内因

3.1 离子掺杂种类

由于稀土离子的种类较多,且电子能级十分丰富,在不同激发条件下,不同能级之间的能量传递过程是十分错综复杂的。Vergeer 等^[34]观察到蓝光激发下 $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 YPO_4 高效近红外发光现象,但 Tb^{3+} 施主离子缺少与 $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2}$ 激发态吸收共振的中间能级,且 $\text{Tb}^{3+}: ^5\text{D}_4$ 蓝光激发态到 $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2}$ 能态的交叉弛豫能量传递具有难以跨越的能量差

($\sim 10\ 000\ \text{cm}^{-1}$),探讨其能量传递机理显得十分必要。由于施主离子的发射光谱与受主离子的吸收光谱不存在能量交叠,即不满足共振能量传递条件,所以作者分别讨论了协作能量传递、增生能量传递以及声子辅助能量传递三种可能的机理。需要说明的是,协作能量传递和增生能量传递都是二阶能量传递过程,都涉及到三个离子之间的相互作用。不同的是,协作能量传递是一个施主离子同时与两个受主离子相互作用,激发态能量被同时传递给两个受主离子;而增生能量传递是一个施主离子先与任意一个受主离子相互作用,实现激发态能量的传递,然后该受主离子再将部分能量传递给另一个受主离子。声子辅助能量传递是指借助于声子的能量,促使不满足共振条件的能量传递也能够发生。作者通过建立二阶协作能量传递($\gamma_{\text{coop}} = c_a \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{i\text{Tb}}^6 r_{j\text{Tb}}^6}$)、增生能量传递

($\gamma_{\text{acer}} = c_b \sum_i \sum_{j>i} \left(\frac{1}{r_{i\text{Tb}}^6 r_{ij}^6} + \frac{1}{r_{i\text{Tb}}^6 r_{ij}^6} \right)$)和声子辅助能量传递

($\gamma_{\text{pa}} = c_c \sum_i \frac{1}{r_{i\text{Tb}}^6}$)三种模型,采用 Monte Carlo 方法

进行理论模拟,经过对实验测得的 $\text{Tb}^{3+} : ^5\text{D}_4$ 蓝光能级的荧光衰减曲线进行比较性分析,发现只有基于二阶协作能量传递模型所得的 Monte Carlo 模拟结果才和 $\text{Tb}^{3+} : ^5\text{D}_4$ 能级的荧光衰减曲线相匹配。由于二阶协作能量传递是一个施主离子将激发态能量同时传递给邻近的两个受主离子,涉及到多个离子之间的相互作用,所以发生的几率较低,仅为一阶能量传递速率的千分之一,且易于被忽视。这种 Monte Carlo 算法模型的构建不仅使作者深入地认知了二阶协作能量传递机理,也为我们研究其他能量传递机理提供了参考。同时,作者还发现,只有在较高的受主浓度体系中($\text{YPO}_4 : 1\% \text{Tb}^{3+}, x\% \text{Yb}^{3+}, x > 25$),二阶协作能量传递才可能有效发生^[34]。这也表明通过一个施主离子同时与两个受主离子相互作用的协作量子剪裁下转换并不是十分有效,因而寻求具有更高效的下转换发光体系显得十分必要。

根据 Dieke 等总结的三价稀土离子能级图可知, Pr^{3+} 离子不仅在紫外-蓝光区域内有相应的吸收能级(两倍于 $\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2}$ 能级的能量),且较稳定的 $^1\text{G}_4$ 中间能级使得 $\text{Pr}^{3+} : ^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$ 电子跃迁与 $\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 电子跃迁满足共振能量传递条件。但是,由于 $\text{Pr}^{3+} : ^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$ 电子跃迁的振子强度较小,

使得 $\text{Pr}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ 间的第一步能量传递不能有效发生,因而 $\text{Pr}^{3+} : ^3\text{P}_0 \rightarrow \text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2}$ 能量传递一直存在着二阶协作和一阶共振机制的争议^[37-38]。针对这个问题, van Wijngaarden 等^[39]在 $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 体系中分别讨论了以上两种能量传递机理的可能性,通过借助 Monte Carlo 方法对两种能量传递机理进行模拟,对比实验数据和理论拟合结果,发现在 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子对中,通过一阶共振能量传递作用实现近红外量子剪裁发光具有更大的可能性。其主要原因是二阶协作能量传递比一阶共振能量传递的速率小了三个数量级,导致前者无法与其相竞争。由于稀土离子的 f-f 跃迁吸收具有宇称禁戒的特性,导致吸收光谱范围窄($< 20\ \text{nm}$),吸收截面小($\sim 10^{-21}\ \text{cm}^{-2}$),极大地降低了发光强度和效率,因而探索具有宽带吸收特性的敏化中心具有重要意义。 Ce^{3+} 凭借其 f-d 电子跃迁具有吸收范围宽、吸收截面大等特点,常被作为其他稀土离子的宽带敏化剂^[40-42]。为实现宽带敏化近红外下转换发光,引入 Ce^{3+} 作为 Yb^{3+} 的宽带敏化剂被认为是可行的途径,并以此提出可能能量传递机理:宽带紫外-可见激发的 $\text{Ce}^{3+} : 5\text{d}$ 能态经热弛豫快速衰减至蓝绿光激发位置($\sim 20\ 000\ \text{cm}^{-1}$),通过协作能量传递同时激发与其相邻的两个 Yb^{3+} 离子分别至 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级,最终发射两个波长约为 $1\ 000\ \text{nm}$ 的近红外光子,实现量子效率大于 100% ^[43-45]。然而,除了 Yb^{3+} 浓度相关的 Ce^{3+} 蓝绿光发射强度和荧光寿命变化说明 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递的存在,实验中并没有直接的证据表明 $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 能量传递为 $1\ \text{Ce}^{3+} \rightarrow 2\ \text{Yb}^{3+}$ 双光子协作量子剪裁。因此,关于 $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的能量传递机理一直是争议性的话题。针对这一问题, Yu 等^[36]一方面在实验方面发现 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递速率与 Yb^{3+} 离子浓度呈线性变化,该结果表明 $\text{Ce}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ 间的能量传递机理更倾向于单光子 \rightarrow 单光子转换过程,并不是单光子 \rightarrow 双光子的协作能量传递过程;另一方面,为探究敏化中心 Ce^{3+} 离子可能的去激发途径,作者通过建立经由 $\text{Ce}^{4+} - \text{Yb}^{2+}$ 电荷迁移态(CTS,图 1(a))的单步能量传递($\Gamma = \gamma_0 + C \sum_i^{\text{acc}} \exp(-r_i/d)$)、电偶极-电偶极作用的 $1\ \text{Ce}^{3+} \rightarrow 1\ \text{Yb}^{3+}$ 单步能量传递($\Gamma = \gamma_0 + C \sum_i^{\text{acc}} \frac{1}{r_i^6}$,图 1(b))和 $1\ \text{Ce}^{3+} \rightarrow 2\ \text{Yb}^{3+}$ 协作能量传递($\Gamma = \gamma_0 + C \sum_i^{\text{acc}} \sum_{j>i}^{\text{acc}} \frac{1}{r_i^6 r_j^6}$,图 1(c))三种模型,利用

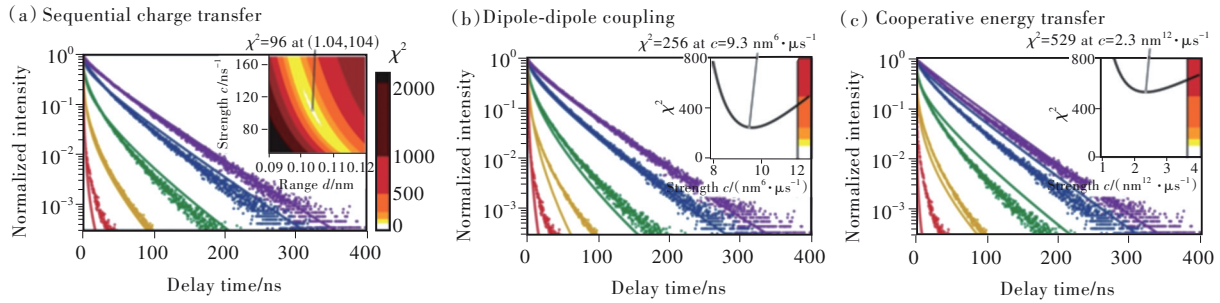


图 1 $\text{Ce}^{3+}:5\text{d}\rightarrow 4\text{f}\sim 530\text{ nm}$ 荧光衰减曲线与 Yb^{3+} 浓度的变化关系, 圆点为 445 nm 脉冲激发下的实测数据; 实线为所得的 Monte Carlo 模拟结果: (a) 经由 CTS 一步 $1\text{ Ce}^{3+}\rightarrow 1\text{ Yb}^{3+}$ 能量传递, (b) 电偶极-电偶极作用 $1\text{ Ce}^{3+}\rightarrow 1\text{ Yb}^{3+}$ 能量传递, (c) $1\text{ Ce}^{3+}\rightarrow 2\text{ Yb}^{3+}$ 协作能量传递^[36]。

Fig. 1 Decay curves of $\text{Ce}^{3+}:5\text{d}\rightarrow 4\text{f}$ emission at 530 nm for YAG:1% Ce^{3+} , $x\%$ Yb^{3+} ($x=1, 2, 5, 10, 20$) upon pulsed laser excitation at 445 nm. Dot lines refer to the experimental data. Solid lines refer to Monte Carlo simulation: (a) fit to the model of a single-step energy transfer mechanism *via* a CTS, (b) single-step energy transfer *via* dipole-dipole coupling, (c) cooperative energy transfer mechanism^[36].

Monte Carlo 方法对 Yb^{3+} 离子浓度相关的 Ce^{3+} 荧光衰减曲线进行整体模拟 (Global fitting), 发现经由 $\text{Ce}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ CTS 的一步能量传递机理的拟合结果与实验结果更为吻合 (如图 1(a))。这一工作从实验和模拟两方面都证实 $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体系中的能量传递机理只是下转移发光现象。在研究稀土离子与过渡金属离子之间的能量传递方面, Sontakke 等^[46] 也利用 Monte Carlo 模拟方法, 成功佐证 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 中 $\text{Eu}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ 之间的交换作用能量传递机理, 并发现 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 离子在 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 基质中分布并未呈现出均匀分布的特点, 而是倾向于形成离子对。

3.2 浓度

稀土离子的掺杂浓度是影响能量传递路径和速率的另一个重要因素^[47]。 Tm^{3+} 离子的电子能级结构较为简单, 能级间隙较大, 受多声子无辐射弛豫作用的影响较小, 且具有数个几乎完全共振的能级间隔, 使得不同能级的发光行为随浓度增加呈现明显不同的变化趋势^[48-49]。实验上, Yu 等^[50] 发现在 Tm^{3+} 离子低掺杂体系中, 一个高能光子经过多步级联辐射跃迁, 最终产生多个低能量光子的发射; 而通过精细调控 Tm^{3+} 离子的掺杂浓度, 有效增加 Tm^{3+} 离子之间的交叉弛豫速率, 使离子间的能量传递会优先于辐射跃迁而发生, 经过连续几步的交叉弛豫过程, 激发态能量通过“再分配方式”传递给多个 Tm^{3+} 离子的低激发态能级, 可实现多个近红外 1 800 nm 光子的发射 (如图 2(a)~(c) 所示)。以 $^1\text{G}_4$ 能级为例, 当 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 体系中 Tm^{3+} 离子浓度为 5.0% 时, 连续两步的交叉弛豫过程 $^1\text{G}_4+^3\text{H}_6\rightarrow^3\text{F}_2+^3\text{F}_4$ 和 $^3\text{F}_2+^3\text{H}_6\rightarrow^3\text{F}_4+^3\text{H}_5$ 会先后发生 (图

2(b) 中右侧黑实线), 使得 $\text{Tm}^{3+}:^1\text{G}_4$ 激发态的能量被分配至较低的 $^3\text{F}_4$ 和 $^3\text{H}_5$ 能级, 最终产生 $^3\text{F}_4\rightarrow^3\text{H}_6$ ($\sim 1\ 800\text{ nm}$) 和 $^3\text{H}_5\rightarrow^3\text{H}_6$ ($\sim 1\ 200\text{ nm}$) 多个近红外光子辐射; 由于 $^3\text{F}_2$ 能级与 $^3\text{H}_4$ 能级间的间隙较小 ($\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$), 多声子弛豫主导的无辐射跃迁 ($^3\text{F}_2\rightarrow^3\text{H}_4$) 也有较大的几率发生 (图 2(b) 中的黑虚线), 因此另一个交叉弛豫途径 $^3\text{H}_4+^3\text{H}_6\rightarrow^3\text{F}_4+^3\text{F}_4$ 也可能有效发生 (图 2(b) 中左侧实线), 相应地, 一个蓝光光子 (470 nm) 最终被转换成三个近红外 1 800 nm 光子。依据 Tm^{3+} 离子之间的电偶极-电偶极相互作用, 作者利用 Monte Carlo 方法, 建立了不同能级的去激发速率方程 ($I(t) = I(0)e^{-t/\tau_0} \prod_i^{\text{shells}} (1 - x + xe^{-C_{i,i}t/\tau_i})^{n_i}$), 模拟不同 Tm^{3+} 浓度下各激发态能级的荧光衰减曲线, 证实了 Tm^{3+} 离子浓度对其荧光行为和能量传递机制的决定性作用 (如图 2(d)~(f) 所示)。

类似地, Ho^{3+} 离子具有独特的蓝光发射 ($^5\text{F}_3\rightarrow^5\text{I}_8\sim 485\text{ nm}$)、绿光发射 ($^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4\rightarrow^5\text{I}_8\sim 540\text{ nm}$) 和红光发射 ($^5\text{F}_3\rightarrow^5\text{I}_7, ^5\text{F}_5\rightarrow^5\text{I}_8\sim 640\text{ nm}$) 特性, 其光色变化与浓度也密切相关^[51]。van Swieten 等^[52] 发现在 $\sim 450\text{ nm}$ 蓝光激发下, $\text{Na}(\text{Y}, \text{Gd})\text{F}_4:\text{Ho}^{3+}$ 样品在低掺杂浓度体系中以绿光发射为主 ($^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4\rightarrow^5\text{I}_8$), 而红光发射强度则随着 Ho^{3+} 离子浓度的增加不断增大。针对这一现象, 作者系统地研究了 $^5\text{F}_3+^5\text{I}_8\rightarrow^5\text{F}_5+^5\text{I}_7$ (CR1) 和 $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4+^5\text{I}_8\rightarrow^5\text{I}_4+^5\text{I}_7$ (CR2) 两个交叉弛豫渠道对 $^5\text{F}_3$ 蓝光发射能级、 $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$ 绿光发射能级和 $^5\text{F}_5$ 红光发射能级的影响, 并基于晶格中 Ho^{3+} 离子的随机分布与多层壳模型 (Shell model, 详见 4.2 部分), 利用 Monte Carlo 方法验证了相关激发

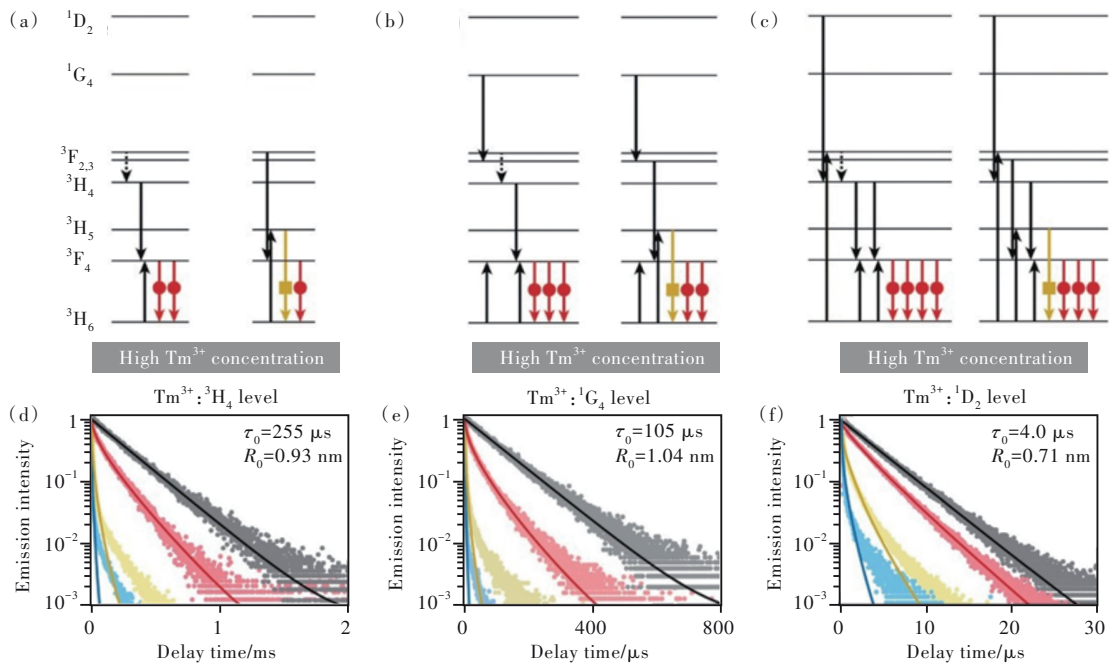


图 2 (a)~(c) Tm^{3+} 离子能级结构图标示了辐射跃迁与交叉弛豫能量传递相关的多光子发射机制; (d)~(f) $Tm^{3+}:^3H_4$ 、 1G_4 和 1D_2 激发态能级的荧光衰减曲线随 Tm^{3+} 浓度的变化关系, 圆点为实验测试结果, 实线为经由电偶极-电偶极作用导致的 Tm^{3+} 离子间交叉弛豫能量传递所得 Monte Carlo 模拟结果^[50]。

Fig. 2 (a)~(c) Energy level diagram of Tm^{3+} illustrating the emission and cross-relaxation processes involved in multi-photon cutting from the 3H_4 , 1G_4 , and 1D_2 levels, respectively. Decay dynamics of $Tm^{3+}:^3H_4$ (d), 1G_4 (e) and 1D_2 (f) excited states. Dot lines are the experimental data, and solid lines in (d)~(f) show the results of a fit to cross-relaxation energy transfer *via* dipole-dipole coupling^[50].

态能级的衰减动力学过程, 揭示了 Ho^{3+} 浓度精细调控样品光色的机制。同时, 作者还发现在高浓度体系中也可以通过升高温度 (300~870 K) 来进一步调控光色的变化, 并进行模拟论证, 结合温度和浓度对 $Na(Y,Gd)F_4:Ho^{3+}$ 样品光色变化的影响, 提出了紫外或蓝光激发下可用于宽温区荧光温度测量材料的设计方案。

3.3 基质的声子能量

在能量传递理论中, 敏化中心的发射光谱与激活中心的吸收光谱存在一定的重叠才可能使得共振能量传递有效发生。声子是晶格热振动时的量子化描述, 在声子的辅助下, 能量不匹配的施主离子可通过非共振能量传递的方式将激发态能量传递给受主离子^[53-55]。与共振能量传递过程相比, 声子参与的非共振能量传递过程具有明显的声子能量依赖性。在 Tm^{3+}/Yb^{3+} 离子对中, 蓝光激发下 Yb^{3+} 的近红外发射常被归因于 $1 Tm^{3+} \rightarrow 2 Yb^{3+}$ 二阶协作能量传递的光子剪裁 (图 3(c)、(d))。然而, Zheng 等^[56] 提出在具有高声子能量的 YPO_4 体系中, 由声子辅助的 $Tm^{3+}:^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ ($\Delta E \sim 12\ 500\ cm^{-1}$) + $Yb^{3+}:^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ($\Delta E \sim 10\ 000\ cm^{-1}$) 交叉弛豫

作用会主导整个光子转换过程, 极大地压制 $1 Tm^{3+} \rightarrow 2 Yb^{3+}$ 的二阶协作能量传递作用 (图 3(a)~(f))。因此, 明晰 Tm^{3+}/Yb^{3+} 离子对的能量传递机制和调控 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺体系的蓝光 \rightarrow 近红外光转换模式是非常必要的研究, 有利于实现量子效率大于 1 的高效近红外发光。针对这些难题, Yu 等^[55] 巧妙设计了 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺的 YBO_3 、 YAG 、 Y_2O_3 和 $NaYF_4$ 四组具有不同声子能量的材料体系 (声子能量范围约为 $370 \sim 1\ 050\ cm^{-1}$), 利用满足交叉弛豫过程所需的最大能量的声子数目来有效调控 $Tm^{3+}:^1G_4 \rightarrow Yb^{3+}:^2F_{7/2}$ 声子辅助能量传递速率, 促使该能量传递过程在较高声子能量体系中变得更具竞争性, 湮灭了 $1 Tm^{3+} \rightarrow 2 Yb^{3+}$ 光子剪裁过程。针对 YBO_3 、 YAG 、 Y_2O_3 和 $NaYF_4$ 四种基质的晶体结构特点等, 作者分别基于声子辅助的交叉弛豫单步能量传递速率 ($k_{ET} = \frac{C_{sr}}{r^6}$, C_{sr} 为交叉弛豫强度, r 为 $Tm^{3+}-Yb^{3+}$ 离子间距, 图 3(g)~(m)) 和 $1 Tm^{3+} \rightarrow 2 Yb^{3+}$ 协作能量传递速率 ($k_{ET} = \frac{C_{coop}}{r_1^6 r_2^6}$, C_{coop} 为协作能量传递强度, r_1 为 Tm^{3+} 到与其相邻的一个 Yb^{3+} 受主离子的

距离, r_2 为 Tm^{3+} 到与其相邻的另一个 Yb^{3+} 离子的距离, 图 3(h)~(n) 建立理论模型, 通过 Monte Carlo 方法对 Yb^{3+} 相关的 $\text{Tm}^{3+}: ^1\text{G}_4$ 荧光衰减曲线进行拟合。如图 3(g)~(m) 所示, 单步交叉弛豫能量传递模型可以完美地拟合 YBO_3 、 YAG 和 Y_2O_3 基质中 $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递作用效果, 但明

显失配于 NaYF_4 基质中的作用效果。在 NaYF_4 中, $\text{Tm}^{3+}: ^1\text{G}_4 \rightarrow \text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2}$ 交叉弛豫的强度值小于其他三种基质中的百分之一。相反, 分别如图 3(h)~(n) 所示, “1→2” 协作能量传递模型只能完美地拟合低声子能量 NaYF_4 基质中 $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递作用效果。

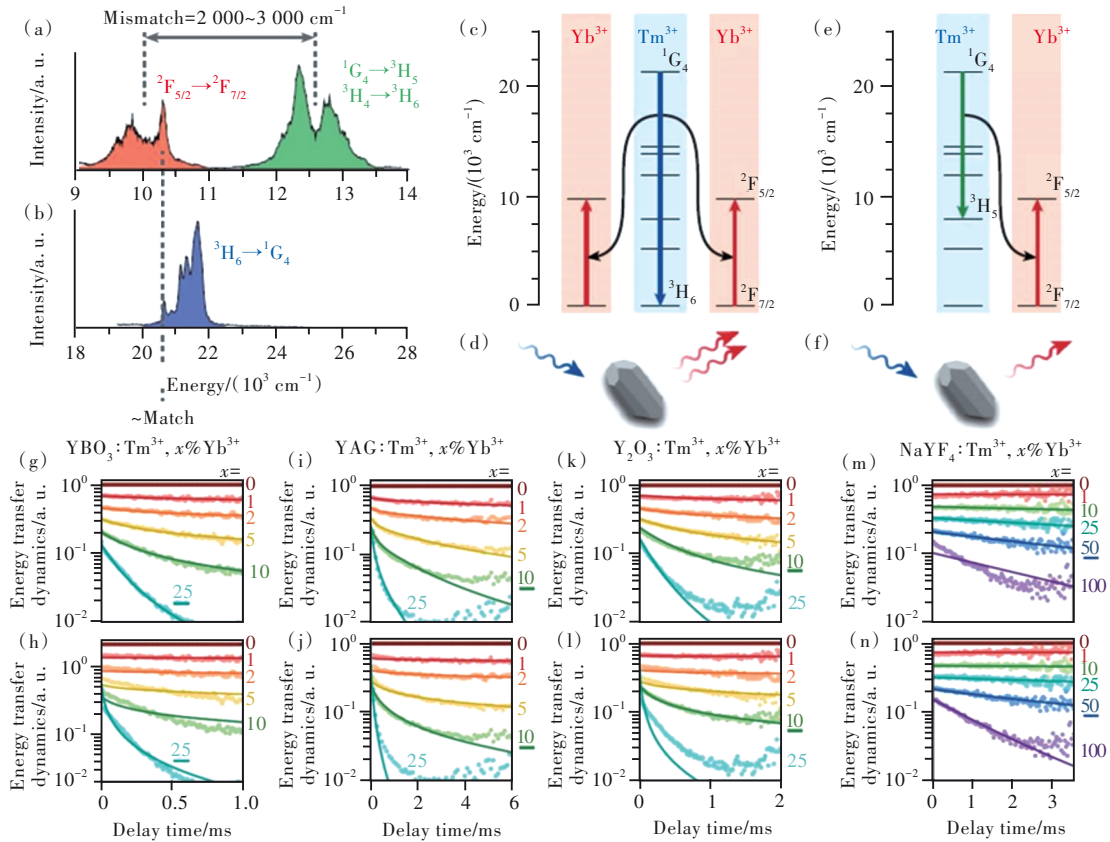


图 3 $\text{YBO}_3: 0.1\% \text{Tm}^{3+}, 2\% \text{Yb}^{3+}$ 的发射光谱 ((a), 465 nm 激发) 和激发光谱 ((b), 监测 653 nm 发射); $1 \text{Tm}^{3+} \rightarrow 2 \text{Yb}^{3+}$ 协作能量传递机理 (c) 及相关的 “1→2” 近红外下转换发光示意图 (d); 声子能量辅助的 $1 \text{Tm}^{3+} \rightarrow 1 \text{Yb}^{3+}$ 交叉弛豫能量传递 (e) 及相关的 “1→1” 近红外发光示意图 (f); (g)~(n) 不同基质中, Yb^{3+} 浓度依赖的 $\text{Tm}^{3+}: ^1\text{G}_4$ 能态的荧光衰减曲线及相对应的 Monte Carlo 模拟; (g)~(m) 基于声子辅助的交叉弛豫单步能量传递模型的拟合; (h)~(n) 基于协作能量传递模型的拟合^[35]。

Fig. 3 (a)–(b) Emission and excitation spectra of $\text{YBO}_3: 0.1\% \text{Tm}^{3+}, 2\% \text{Yb}^{3+}$. (c)–(d) Cooperative energy transfer involves the distribution of energy in $\text{Tm}^{3+}: ^1\text{G}_4$ excited state over two nearby Yb^{3+} ions. (e)–(f) A Tm^{3+} ion excited into the $^1\text{G}_4$ level can alternatively transfer part of its energy to a single Yb^{3+} neighbor via phonon-assisted cross-relaxation. (g)–(n) Tm^{3+} -to- Yb^{3+} energy-transfer dynamics versus Yb^{3+} concentrations in YBO_3 ((g), (k)), YAG ((h), (l)), Y_2O_3 ((i), (m)), and NaYF_4 ((j), (n))^[35].

4 影响能量传递的几何结构因素

4.1 晶体结构

除了稀土离子的掺杂浓度, 晶体结构的不同也会导致具有明显差异性的离子间距, 进而对离子间的能量传递路径和速率产生重要影响^[57-60]。尽管离子在晶体结构中呈现出周期性的三维立体排列, 但能量传递的方向却不一定都服从三维

立方结构。在不同的晶体结构中, 能量传递的方向可分为三维立体、二维平面、一维链状和零维团簇四大类。Wang 等^[61]研究了一种晶体结构为正交晶系的上转换纳米晶 $\text{KYb}_2\text{F}_7: \text{Er}^{3+}$, 在这种材料中稀土离子以四个形成一个团簇的形式存在, 这种特殊的结构使其吸收的激发能量可以有效地保存在稀土离子 (如 Yb^{3+}) 的团簇结构内, 并且可以

降低能量在不同团簇之间的迁移,有效地减少缺陷对能量的猝灭,最终在 980 nm 激光激发 Yb^{3+} 作用下获得了 Er^{3+} 离子的四光子强紫外上转换发光(如图 4(a)~(c)所示)。同时,作者还分别研究了团簇结构内的离子与团簇之间的离子的能量传递速率,发现前者的能量传递速率比后者高出一个数量级。为进一步构建激发态能量在零维团簇结构的迁移图像,作者利用 Monte Carlo 方法,分别在简单立方和具有零维团簇 KYb_2F_7 晶体结构内模拟计算了激发态的能量迁移几率,发现在 KYb_2F_7 晶体结构中,激发态能量更难以迁移至团簇结构外,从理论上再次证实零维团簇结构对

Yb^{3+} 离子能量迁移的限制效应(如图 4(d)~(e)所示)。不同于用 980 nm 激光器直接激发 KYb_2F_7 晶体结构 Yb^{3+} 能量团簇, Yu 等^[62]在正交相 KLu_2F_7 基质中构建 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 下转换发光体系,通过激发 Ho^{3+} 离子的绿光能级 ($^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2$), 利用高效的 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 + \text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{7/2} \rightarrow \text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_6 + \text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2}$ 正向能量传递,间接促使 Yb^{3+} 离子处于激发态,发现处于激发态的 Yb^{3+} 离子可通过 $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_6$ 反向能量传递过程不断使能量集中到 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_6$ 能级,最终获得 $\text{Ho}^{3+} \sim 1190$ nm 近红外单峰发射。这一研究进一步证实该晶体结构中 Yb^{3+} 离子团簇对激发态能量的存储作用以及对能量迁移的极大限制。

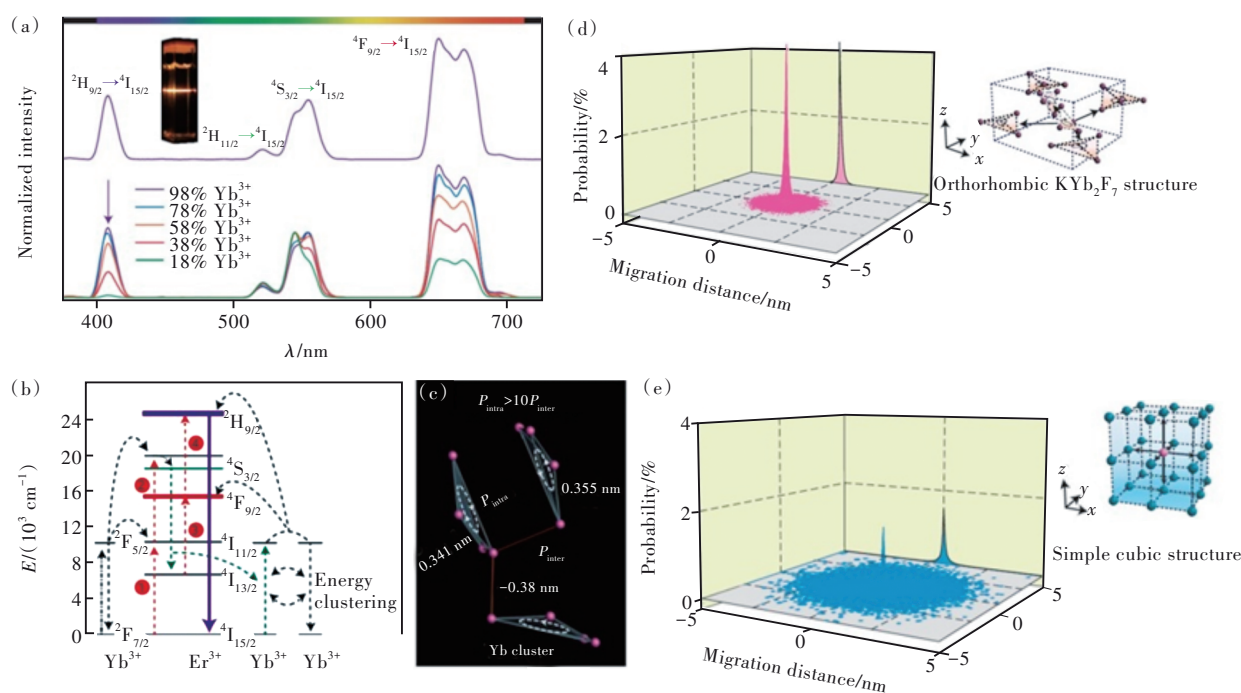


图 4 (a)室温下不同 $\text{KYb}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ (2/0~80%) 纳米晶的上转换发射光谱; (b) $\text{KYb}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}$ 纳米晶在 980 nm 激光激发下的四光子上转换机理图; (c) 正交晶体相 KYb_2F_7 中的 Yb^{3+} 能量团簇结构; (d) ~ (e) 基于 Monte Carlo 方法分别模拟在 KYb_2F_7 和简单立方晶体结构中激发态能量的迁移几率随距离变化分布图^[61]。

Fig. 4 (a) Room-temperature upconversion of $\text{KYb}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ (2/0~80%) nanocrystals recorded in cyclohexane solutions (0.2%). (b) Proposed four-photon upconversion mechanisms for $\text{KYb}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}$ nanocrystals pumped by a 980 nm laser. (c) Excitation energy clustering of Yb tetrad clusters proposed for orthorhombic-phase KYb_2F_7 . With help of Monte Carlo simulations, the probability to find the excitation energy plotted against migration distance for a KYb_2F_7 crystal (d) and a simple cubic structure (e)^[61].

4.2 尺寸效应

当颗粒的尺寸小至纳米级时,比表面积将不断增大,导致位于表面的离子所处的局域环境完全不同于纳米晶内部,这是纳米材料的有限尺寸效应^[63-66]。纳米颗粒中的离子分布不仅与晶体结构有关,而且受到纳米晶的大小、形状、表面基团等因素影响^[67-68]。最近, Mangus 等^[69]系统研究了

$\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 纳米颗粒中有限尺寸效应对 $1\text{Tb}^{3+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+}$ 二阶协作能量传递的影响。作者发现,由于有限尺寸效应的影响,处于纳米晶表面的 Tb^{3+} 施主离子所相邻的 Yb^{3+} 受主离子数量明显偏少,导致 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 纳米颗粒中的 $1\text{Tb}^{3+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+}$ 二阶协作能量传递速率低于块体材料。依据二阶协作能量传递机理,作者进一步扩展 Monte Carlo 模

型,在纳米颗粒中模拟多种不同局域环境中施主离子 Tb^{3+} 与受主离子 Yb^{3+} 的微观相互作用,并发现模拟结果与实验结果相一致,从理论上再次证实有限尺寸效应对二阶协作能量传递速率和效率的影响(如图 5 所示)。为了减弱有限尺寸效应对能量传递效率的影响以及如何设计和制备具有高效能量传递的纳米晶颗粒,作者还从溶剂的折射率和纳米晶颗粒大小两方面给出了指导性建议。由于发生能量传递的离子之间的相互作用范围通常较小(<2 nm),处于不同颗粒之间的离子几乎很难发生能量传递。但当颗粒减小到一定的尺寸时(如 $<5\sim 10$ nm),不同颗粒之间离子也可能发生

能量传递^[70]。van de Haar 等^[71]提出一种基于颗粒间的 Föster 共振能量传递策略,通过简单地湿法混合 $LaPO_4:Eu^{3+}$ 和 $LaPO_4:Tb^{3+}$ 超细纳米颗粒(直径小于 10 nm),即可观察到颗粒间的 $Tb^{3+}\rightarrow Eu^{3+}$ 能量传递现象。在此基础上,作者进一步利用 Monte Carlo 方法模拟不同尺寸纳米颗粒之间发生能量传递的几率,为获得颗粒间的高效共振能量传递提供理论指导。随着纳米晶尺寸的不断减小,激发态能量也易于与表面的猝灭中心发生相互作用而耗散,导致小尺寸纳米颗粒的发光亮度和效率严重偏低。针对这一问题,Xu 等^[72]提出了一种重构表面稀土离子的配位环境以增强超小纳米颗粒

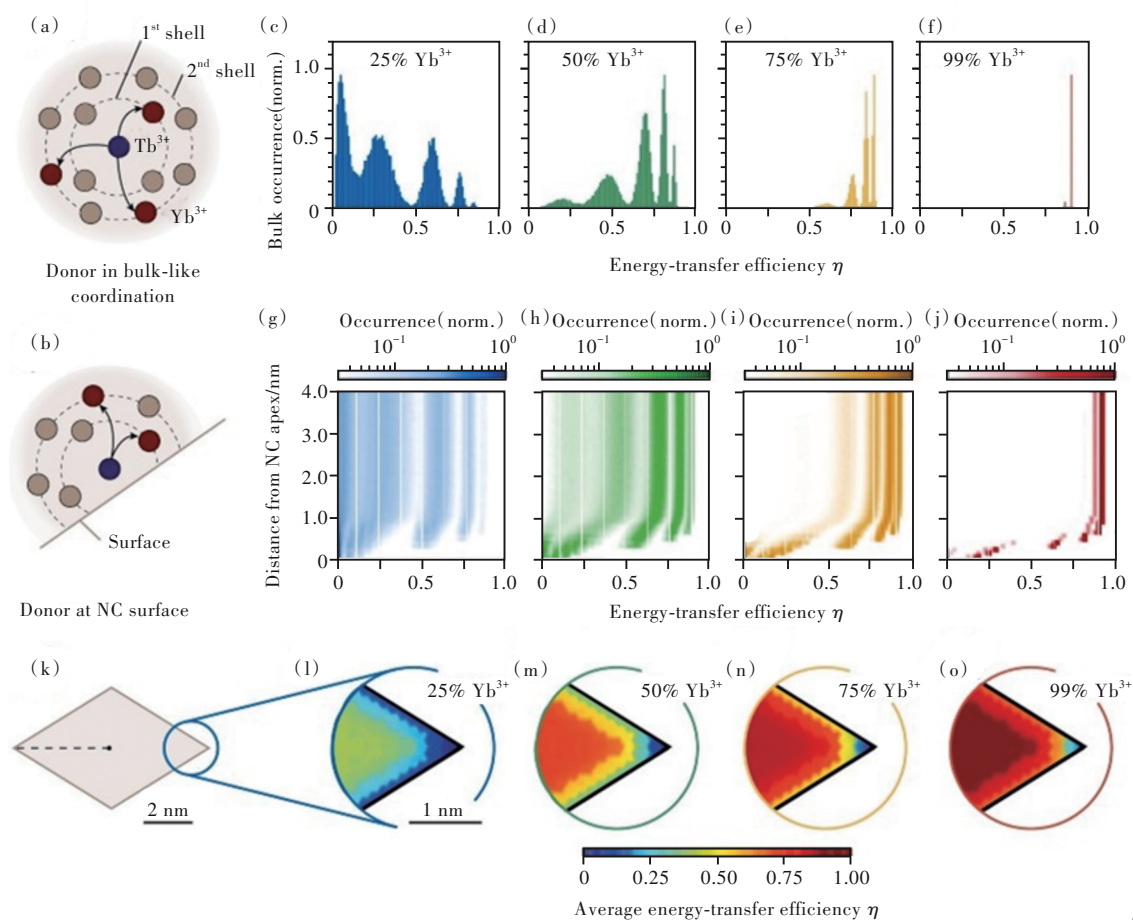


图 5 (a)施主离子 Tb^{3+} 最邻近、次邻近的离子分布;(b)位于纳米晶表面附近的施主离子 Tb^{3+} 最邻近、次邻近的离子分布;(c)~(f) $YPO_4:Tb^{3+}, Yb^{3+}$ 块体材料中能量传递效率 η 的分布;(g)~(j) $YPO_4:Tb^{3+}, Yb^{3+}$ 八面体状纳米晶中能量传递效率 η 的分布;(k)八面体状纳米晶的横截面示意图;(l)~(o)在八面体状纳米晶的横截面内,能量传递效率相关分布图^[69]。

Fig. 5 (a) A Tb^{3+} donor ion (blue) is surrounded by shells of nearest neighbors, next-nearest neighbors, etc. (b) Donor ions situated in proximity of the nanocrystal surface have incomplete shells. (c)–(f) Distribution of energy-transfer efficiencies η in bulk $YPO_4:Tb^{3+}, Yb^{3+}$ with doping contents of 25%, 50%, 75% and 99%. (g)–(j) Distribution of energy-transfer efficiencies in octahedral shape $YPO_4:Tb^{3+}, Yb^{3+}$ nanocrystals. (k) A two-dimensional cross-cut of the octahedral nanocrystal. (l)–(o) The distribution-averaged energy-transfer efficiency is governed by the position of the donor within the nanocrystal^[69].

中的多光子上转换发光策略,通过有机小分子表面配位减小表面与内部稀土离子激发态能量间的差异,从而促进基于Yb亚晶格内的高效能量迁移,极大地利用原本限域在表面、且易于耗散的激发能量,甚至在5 nm的NaGdF₄:Yb³⁺/Tm³⁺颗粒中实现了11 000倍的四光子紫外光上转换发光增强。同时,作者也借助Monte Carlo方法模拟计算不同尺寸纳米颗粒中表面配体与内部掺杂离子的平均距离,发现小尺寸纳米颗粒中较短的平均距离产生的高效能量传递是上转换发光增强的重要原因。

4.3 空间分布

随着纳米材料制备技术的兴起及快速发展,纳米核壳结构的设计和构建为掺杂离子在纳米晶中的空间分布提供了更多选择^[73-74]。Zuo等^[75]系统地研究了激发态能量迁移对能量传递上转换发光动力学的影响,通过巧妙构建具有多层核壳结构的纳米晶,将光吸收、能量迁移以及上转换发光等物理过程实现空间上的有效分离。一方面避免激发态能量迁移与能量传递上转换发光之间的相互干扰,另一方面还能够通过改变掺杂离子的种类和浓度来精细调控激发态能量迁移或能量传递上

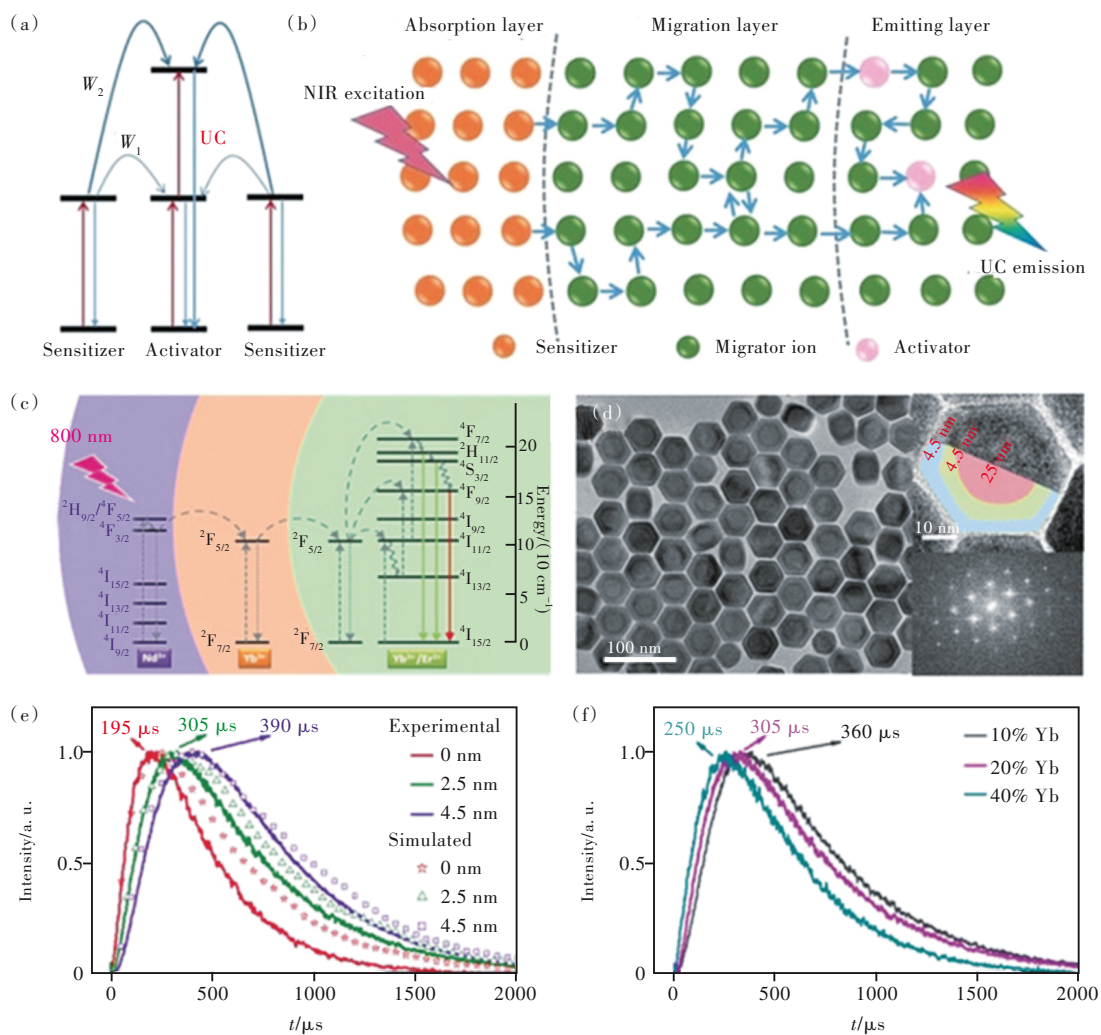


图6 (a)典型的上转换机理示意图;(b)掺杂离子空间分离(DISS)纳米结构中上转换发光示意图;(c)800 nm激发下, YbEr@Yb@Nd DISS纳米结构中的上转换机理图;(d)YbEr@Yb@Nd纳米晶的TEM结果;(e)DISS纳米结构中不同厚度迁移层的540 nm荧光衰减曲线;(f)不同掺杂Yb³⁺浓度的540 nm荧光衰减曲线^[75]。

Fig. 6 Schematic diagram of the typical upconversion(UC) mechanisms(a), and the UC process in the dopant ions' spatial separation(DISS) nanostructure(b). (c)Schematic representation of the UC process in the YbEr@Yb@Nd DISS upon 800 nm excitation. (d)TEM image(left), expanded area of TEM image(upper right) and Fourier-transform diffraction patterns(lower right) of the YbEr@Yb@Nd nanostructure. (e)Dependence of 540 nm UC emission traces on the energy migration distance. (f)The influence of Yb³⁺ concentration in the middle layer(ca. 2.5 nm) on the 540 nm UC emission traces^[75].

转换发光(图 6(a)、(b))。为验证激发态能量迁移对上转换发光行为的影响,作者引入了 Monte Carlo 方法进行微观模拟,利用随机行走模型,通过模拟纳米晶中离子间的微观相互作用,重构宏观的上转换发光行为(图 6(c)~(f))。基于核壳结构中掺杂离子的空间分离特性,作者从实验和模拟两方面揭示激发态能量迁移与上转换发光行为之间的密切联系,并构建纳米核壳结构中能量传递上转换的微观物理图像。由于 Monte Carlo 方法能够从离子-离子相互作用的微观层面模拟激发态能量在离子间的无规则迁移,Xue 等^[76]在研究染料小分子敏化增强上转换发光现象时,也利用该方法系统地评估激发态能量经由迁移至表面猝灭中心的效应,并定量分析核壳结构中由能量迁移导致的能量损失。不同于上转换纳米晶表面猝灭效应的定量分析,Feng 等^[77]研究了稀土掺杂上转换纳米晶内部—OH 基团导致的发光猝灭现象。通过考虑微观层面中所有离子之间可能的相互作用: $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 能量传递、 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量迁移、 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{OH}^-$ 能量猝灭以及 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{OH}^-$ 能量猝灭,作者利用 Monte Carlo 模拟方法重构稳态和瞬态的上转换发光行为,对比模拟计算和实验结果,发现纳米晶内部—OH 基团的猝灭几率与激发态能量的迁移路径有关,且上转换发光强度随—OH 基团数量的增加呈指数级下降。由于 Förster 共振能量传递效率严格受限于施主离子与受主离子的临界距离(2~6 nm),所以大尺寸施主-受主复合体系中的长距离共振能量传递效率往往较低。针对这一问题,Deng 等^[78]提出利用 Gd 亚晶格间的高效能量迁移与 Förster 共振能量传递过程相耦合来提高复合体系中能量传递效率的策略,通过构建具有核壳结构的 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaGdF}_4$ 上转换纳米颗粒(30 nm),基于 Gd 亚晶格中的高效能量迁移,实现了表面有机小分子 600 倍发光增强。基于随机行走模型,作者也利用 Monte Carlo 方法研究了激发态能量在 Gd 亚晶格中的迁移现象,发现超过 95% 的激发态能量可通过能量迁移过程传递至纳米颗粒表面,辅助证实了复合体系中耦合能量迁移过程提高 Förster 共振能量传递效率的作用。

5 总结及展望

本文综述了 Monte Carlo 方法的基本原理及其应用于研究稀土发光材料中离子间能量传递

机理的研究进展。Monte Carlo 方法凭借抽样技术和概率观念的特点,在揭示稀土掺杂发光材料的能量传递机理方面是一个十分有价值的工具,不仅极大地促进人们对微观离子相互作用的认知,而且对能量传递物理图像的构建起到关键作用。纵观影响能量传递速率的众多因素,无论是改变离子种类、浓度还是调控基质的声子能量或晶体结构,通过构建合适的模型, Monte Carlo 方法依然能够适用于研究离子间能量传递,展现出超强的统计模拟能力。

但是,关于应用 Monte Carlo 方法模拟研究离子间能量传递仍存在着以下一些问题。(1)到目前为止,国际发光材料领域应用 Monte Carlo 方法进行离子间能量传递模拟的研究依然相对较少,只集中在少数课题组,因而有必要付出更多的努力去拓展该方法在发光材料中的应用,并完善相关的能量传递机制模型。(2)尽管研究的对象已从块体材料扩展至纳米材料,但是目前对于非晶态材料中离子间的能量传递还尚未见到相关报道,这对于认知和了解非晶态材料体系中掺杂离子的排列与分布规律具有十分重要的意义。(3)稀土掺杂钙钛矿量子点凭借超高的量子效率,特别是 $\text{CsPbCl}_{3-x}\text{Br}_x:\text{Yb}^{3+}$ 展现出的高效近红外量子发光(量子效率高于 100%),作为光谱转换层在提高太阳能电池效率方面具有十分重要的应用价值。而其中的能量传递机理目前仍存在一定的争议,期望未来能够借助 Monte Carlo 方法为我们构建更为清晰的能量传递物理图像。(4)值得一提的是,发光材料服役环境的温度变化往往也会对发光中心的电子辐射跃迁、能量传递及多声子弛豫等过程产生重要影响。目前,在利用 Monte Carlo 方法构建能量传递微观模型时,温度对激发态动力学的影响还未被充分考虑。或许未来需要进一步扩展温度对能量传递的影响,特别是涉及能量迁移的上转换发光以及多个离子相互作用的二阶协作能量传递过程。相信经过更多科研人员的努力,利用 Monte Carlo 方法探究离子间的能量传递机理这一模拟手段会得到更大的发展,也必将被越来越普遍地应用到发光材料的基础研究中。

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.20220188>.

参 考 文 献:

- [1] YU D C, YU T, LIN H, *et al.* Recent advances in luminescent downconversion: new materials, techniques, and applications in solar cells [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(12): 2200014.
- [2] 宋宏伟,周东磊,白雪,等. 稀土掺杂量子剪裁发光材料简述 [J]. 中国稀土学报, 2022, 40(2): 169-180.
SONG H W, ZHOU D L, BAI X, *et al.* A review: rare earth doped quantum cutting luminescent materials [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2022, 40(2): 169-180. (in Chinese)
- [3] 白雪,徐赞,字映竹,等. 基于变色效应的无机稀土发光材料荧光可逆调控及应用 [J]. 发光学报, 2022, 43(4): 463-477.
BAI X, XU Z, ZI Y Z, *et al.* Reversible fluorescence modulation and applications based on chromic effect in inorganic rare-earth luminescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(4): 463-477. (in Chinese)
- [4] WANG L, XIE R J, SUEHIRO T, *et al.* Down-conversion nitride materials for solid state lighting: recent advances and perspectives [J]. *Chem. Rev.*, 2018, 118(4): 1951-2009.
- [5] XIA Z G, LIU Q L. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2016, 84: 59-117.
- [6] GAI S L, LI C X, YANG P P, *et al.* Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications [J]. *Chem. Rev.*, 2014, 114(4): 2343-2389.
- [7] YE S, XIAO F, PAN Y X, *et al.* Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: recent advances in materials, techniques and properties [J]. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 2010, 71(1): 1-34.
- [8] ZHANG Q Y, HUANG X Y. Recent progress in quantum cutting phosphors [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2010, 55(5): 353-427.
- [9] 韦先涛,姜桂铨,邓楷模,等. 稀土掺杂的光谱转换材料及其应用 [J]. 中国科学:物理学力学天文学, 2012, 42(11): 1112-1123.
WEI X T, JIANG G C, DENG K M, *et al.* Rare-earth doped optical spectral conversion materials with their applications [J]. *Sci. Sinica Phys, Mech. Astron.*, 2012, 42(11): 1112-1123. (in Chinese)
- [10] 禹德朝,张勤远. 近红外量子剪裁研究进展 [J]. 中国科学:化学, 2013, 43(11): 1431-1456.
YU D C, ZHANG Q Y. Recent advances in near-infrared quantum cutting [J]. *Sci. Sinica Chem.*, 2013, 43(11): 1431-1456. (in Chinese)
- [11] ZHUANG Y X, CHEN D R, CHEN W J, *et al.* X-ray-charged bright persistent luminescence in $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}@\text{NaYF}_4$ nanoparticles for multidimensional optical information storage [J]. *Light Sci. Appl.*, 2021, 10(1): 132-1-10.
- [12] YU D C, LI H Y, ZHANG D W, *et al.* One ion to catch them all: targeted high-precision Boltzmann thermometry over a wide temperature range with Gd^{3+} [J]. *Light Sci. Appl.*, 2021, 10(1): 236-1-12.
- [13] JIN S L, LI R F, HUANG H, *et al.* Compact ultrabroadband light-emitting diodes based on lanthanide-doped lead-free double perovskites [J]. *Light Sci. Appl.*, 2022, 11(1): 52-1-13.
- [14] 尹民,闻军,段昌奎. 稀土离子激活发光材料中能级跃迁的选择定则 [J]. 发光学报, 2011, 32(7): 643-649.
YIN M, WEN J, DUAN C K. Transition selection rules of rare-earth in optical materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(7): 643-649. (in Chinese)
- [15] ZHANG J H, HAO Z D, LI J, *et al.* Observation of efficient population of the red-emitting state from the green state by non-multiphonon relaxation in the $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ system [J]. *Light Sci. Appl.*, 2015, 4(1): e239-1-6.
- [16] YAN S Y, LIU F, ZHANG J H, *et al.* Persistent emission of narrowband ultraviolet-B light upon blue-light illumination [J]. *Phys. Rev. Appl.*, 2020, 13(4): 044051-1-8.
- [17] DEXTER D L. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(5): 836-850.
- [18] INOKUTI M, HIRAYAMA F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence [J]. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43(6): 1978-1989.
- [19] TANNER P A, ZHOU L, DUAN C K, *et al.* Misconceptions in electronic energy transfer: bridging the gap between chemistry and physics [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47(14): 5234-5265.
- [20] LIU X F, QIU J R. Recent advances in energy transfer in bulk and nanoscale luminescent materials: from spectroscopy to applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(23): 8714-8746.

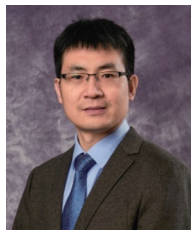
- [21] LI K, SHANG M M, LIAN H Z, *et al.* Recent development in phosphors with different emitting colors *via* energy transfer [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(24): 5507-5530.
- [22] HAN X X, SONG E H, CHEN W B, *et al.* Color-tunable upconversion luminescence and prolonged Eu^{3+} fluorescence lifetime in fluoride $\text{KCaF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ *via* controllable and efficient energy transfer [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(29): 9836-9844.
- [23] ZHOU D L, LIU D L, PAN G C, *et al.* Cerium and ytterbium codoped halide perovskite quantum dots: a novel and efficient downconverter for improving the performance of silicon solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(42): 1704149-1-6.
- [24] YU T, YU D C, ZHANG Q Y, *et al.* Thermally deactivated energy transfer in $\text{Bi}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ codoped Y_2O_3 : evidence for the exchange interaction mechanism [J]. *Phys. Rev. B*, 2018, 98(13): 134308-1-8.
- [25] OU Y Y, ZHOU W J, ZHU Z C, *et al.* Host differential sensitization toward color/lifetime-tuned lanthanide coordination polymers for optical multiplexing [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(52): 23810-23816.
- [26] HE S, ZHANG L L, WU H, *et al.* Efficient super broadband NIR $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ garnet phosphor for pc-LED light source toward NIR spectroscopy applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(6): 1901684-1-7.
- [27] XIAO W G, LIU X F, ZHANG J H, *et al.* Realizing visible light excitation of Tb^{3+} *via* highly efficient energy transfer from Ce^{3+} for LED-based applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(9): 1801677-1-6.
- [28] SU P, MA C G, BRIK M G, *et al.* A short review of theoretical and empirical models for characterization of optical materials doped with the transition metal and rare earth ions [J]. *Opt. Mater.*, 2018, 79: 129-136.
- [29] 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): 035158-1-12.
- [30] BRIK M G, MA C G, YAMAMOTO T, *et al.* First-principles methods as a powerful tool for fundamental and applied research in the field of optical materials [M]. LIU R S, WANG X J. *Phosphor Handbook*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2022: 1-26.
- [31] 裴鹿成, 王仲奇. 蒙特卡罗方法及其应用 [M]. 北京: 海洋出版社, 1998.
PEI L C, WANG Z Q. *Monte Carlo Methods and Their Applications* [M]. Beijing: China Ocean Press, 1998. (in Chinese)
- [32] BARBOSA-GARCIA O, STRUCK C W. Monte Carlo treatment of the nonradiative energy transfer process for nonrandom placements of dopants in solids [J]. *J. Chem. Phys.*, 1994, 100(6): 4554-4568.
- [33] VEGA-DURÁN J T, BARBOSA-GARCÍA O, DIÁZ-TORRES L A, *et al.* Effects of energy back transfer on the luminescence of Yb and Er ions in YAG [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(15): 2032-2034.
- [34] VERGEER P, VLUGT T J H, KOX M H F, *et al.* Quantum cutting by cooperative energy transfer in $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$ [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 71(1): 014119-1-11.
- [35] YU D C, YU T, VAN BUNNINGEN A J, *et al.* Understanding and tuning blue-to-near-infrared photon cutting by the $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ couple [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9(1): 107-1-9.
- [36] YU D C, RABOUW F T, BOON W Q, *et al.* Insights into the energy transfer mechanism in $\text{Ce}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ codoped YAG phosphors [J]. *Phys. Rev. B*, 2014, 90(16): 165126-1-7.
- [37] ZHANG Q Y, YANG G F, JIANG Z H. Cooperative downconversion in $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{RE}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Pr}, \text{Tb}$, and Tm) [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(5): 051903-1-3.
- [38] VAN DER ENDE B M, AARTS L, MEIJERINK A. Near-infrared quantum cutting for photovoltaics [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(30): 3073-3077.
- [39] VAN WIJNGAARDEN J T, SCHEIDELAAR S, VLUGT T J H, *et al.* Energy transfer mechanism for downconversion in the $(\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ couple [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, 81(15): 155112-1-6.
- [40] XIA Z G, MEIJERINK A. Ce^{3+} -doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(1): 275-299.
- [41] 郑鹏, 丁国真, 解荣军. Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 掺杂荧光材料的光猝灭机理研究进展 [J]. 发光学报, 2021, 42(10): 1447-1457.
ZHENG P, DING G Z, XIE R J. Research progress on optical quenching of Ce^{3+} - and Eu^{2+} -doped luminescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 42(10): 1447-1457. (in Chinese)

- [42] XIAO Y, HAO Z D, ZHANG L L, *et al.* An efficient green phosphor of Ce³⁺ and Tb³⁺-codoped Ba₂Lu₃B₅O₁₇ and a model for elucidating the high thermal stability of the green emission [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(22): 5984-5991.
- [43] CHEN D Q, WANG Y S, YU Y L, *et al.* Quantum cutting downconversion by cooperative energy transfer from Ce³⁺ to Yb³⁺ in borate glasses [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 104(11): 116105-1-3.
- [44] ZHOU L, TANNER P A, NING L X, *et al.* Spectral properties and energy transfer between Ce³⁺ and Yb³⁺ in the Ca₃Sc₂Si₃O₁₂ host: is it an electron transfer mechanism? [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2016, 120(28): 5539-5548.
- [45] LUO Z H, LIU Y F, ZHANG C H, *et al.* Effect of Yb³⁺ on the crystal structural modification and photoluminescence properties of GGAG:Ce³⁺ [J]. *Inorg. Chem.*, 2016, 55(6): 3040-3046.
- [46] SONTAKKE A D, VAN BUNNINGEN A J, RABOUW F T, *et al.* Unraveling the Eu²⁺→Mn²⁺ energy transfer mechanism in w-LED phosphors [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124(25): 13902-13911.
- [47] YU D C, YU T, WANG Y Z, *et al.* Multiphoton near-infrared quantum splitting of Er³⁺ [J]. *Phys. Rev. Appl.*, 2020, 13(2): 024076-1-10.
- [48] KANG S L, OUYANG T C, YANG D D, *et al.* Enhanced 2 μm mid-infrared laser output from Tm³⁺-activated glass ceramic microcavities [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2020, 14(5): 1900396-1-8.
- [49] YU T, LIN H H, YU D C, *et al.* Energy transfer dynamics and quantum yield derivation of the Tm³⁺ concentration-dependent, three-photon near-infrared quantum cutting in La₂BaZnO₅ [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(47): 26643-26651.
- [50] YU D C, MARTÍN-RODRÍGUEZ R, ZHANG Q Y, *et al.* Multi-photon quantum cutting in Cd₂O₂S:Tm³⁺ to enhance the photo-response of solar cells [J]. *Light Sci. Appl.*, 2015, 4(10): e344.
- [51] YU D C, HUANG X Y, YE S, *et al.* Three-photon near-infrared quantum splitting in β-NaYF₄:Ho³⁺ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(16): 161904-1-3.
- [52] VAN SWIETEN T P, YU D C, YU T, *et al.* A Ho³⁺-based luminescent thermometer for sensitive sensing over a wide temperature range [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(1): 2001518-1-7.
- [53] WU H, HAO Z D, ZHANG L L, *et al.* Phonon energy dependent energy transfer upconversion for the red emission in the Er³⁺/Yb³⁺ system [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(17): 9611-9618.
- [54] YU D C, BALLATO J, RIMAN R E. Temperature-dependence of multiphonon relaxation of rare-earth ions in solid-state hosts [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(18): 9958-9964.
- [55] XU X H, ZHANG W F, YANG D C, *et al.* Phonon-assisted population inversion in lanthanide-doped upconversion Ba₂LaF₇ nanocrystals in glass-ceramics [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(36): 8045-8050.
- [56] ZHENG W, ZHU H M, LI R F, *et al.* Visible-to-infrared quantum cutting by phonon-assisted energy transfer in YPO₄:Tm³⁺, Yb³⁺ phosphors [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14(19): 6974-6980.
- [57] WU M, SONG E H, CHEN Z T, *et al.* Single-band red upconversion luminescence of Yb³⁺-Er³⁺ via nonequivalent substitution in perovskite KMgF₃ nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(8): 1675-1684.
- [58] SONG E H, CHEN Z T, WU M, *et al.* Room-temperature wavelength-tunable single-band upconversion luminescence from Yb³⁺/Mn²⁺ codoped fluoride perovskites ABF₃ [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, 4(5): 798-806.
- [59] SONG E H, HAN X X, ZHOU Y Y, *et al.* Long-lived photon upconversion phosphorescence in RbCaF₃:Mn²⁺, Yb³⁺ and the dynamic color separation effect [J]. *iScience*, 2019, 19: 597-606.
- [60] ZHOU D L, SUN R, XU W, *et al.* Impact of host composition, codoping, or tridoping on quantum-cutting emission of ytterbium in halide perovskite quantum dots and solar cell applications [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(10): 6904-6913.
- [61] WANG J, DENG R R, MACDONALD M A, *et al.* Enhancing multiphoton upconversion through energy clustering at sublattice level [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13(2): 157-162.
- [62] YU T, YU D C, LIN H H, *et al.* Single-band near-infrared quantum cutting of Ho³⁺-Yb³⁺ codoped KLu₂F₇ phosphors by energy clustering [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 695: 1154-1159.
- [63] LIU Y, BAI G X, LYU Y, *et al.* Ultrabroadband tuning and fine structure of emission spectra in lanthanide Er-doped ZnSe nanosheets for display and temperature sensing [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(11): 16003-16012.
- [64] CHENG X W, TU D T, ZHENG W, *et al.* Energy transfer designing in lanthanide-doped upconversion nanoparticles [J]. *Chem. Commun.*, 2020, 56(96): 15118-15132.
- [65] PAN G C, BAI X, YANG D W, *et al.* Doping lanthanide into perovskite nanocrystals: highly improved and expanded optical properties [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(12): 8005-8011.

- [66] LEI L, XIA H, LIM C K, *et al.* Modulation of surface energy transfer cascade for reversible photoluminescence pH sensing [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(19): 8121-8128.
- [67] RABOUW F T, DEN HARTOG S A, SENDEN T, *et al.* Photonic effects on the Förster resonance energy transfer efficiency [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 3610-1-6.
- [68] RABOUW F T, PRINS P T, VILLANUEVA-DELGADO P, *et al.* Quenching pathways in NaYF₄:Er³⁺, Yb³⁺ upconversion nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4812-4823.
- [69] MANGNUS M J J, ZOM J, WELLING T A J, *et al.* Finite-size effects on energy transfer between dopants in nanocrystals [J]. *ACS Nanosci. Au*, 2022, 2(2): 111-118.
- [70] SARKAR S, MEESARAGANDLA B, HAZRA C, *et al.* Sub-5 nm Ln³⁺-doped BaLuF₅ nanocrystals: a platform to realize upconversion *via* interparticle energy transfer(IPET) [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(6): 856-860.
- [71] VAN DE HAAR M A, BERENDS A C, KRAMES M R, *et al.* Eu³⁺ sensitization *via* nonradiative interparticle energy transfer using inorganic nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(3): 689-695.
- [72] XU H, HAN S Y, DENG R R, *et al.* Anomalous upconversion amplification induced by surface reconstruction in lanthanide sublattices [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(10): 732-737.
- [73] WANG F, DENG R R, WANG J, *et al.* Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles [J]. *Nat. Mater.*, 2011, 10(12): 968-973.
- [74] CHEN X, PENG D F, JU Q, *et al.* Photon upconversion in core-shell nanoparticles [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(6): 1318-1330.
- [75] ZUO J, SUN D P, TU L P, *et al.* Precisely tailoring upconversion dynamics *via* energy migration in core-shell nanostructures [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(12): 3054-3058.
- [76] XUE B, WANG D, TU L P, *et al.* Ultrastrong absorption meets ultraweak absorption: unraveling the energy-dissipative routes for dye-sensitized upconversion luminescence [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9(16): 4625-4631.
- [77] FENG Y S, LI Z, LI Q Q, *et al.* Internal OH⁻ induced cascade quenching of upconversion luminescence in NaYF₄:Yb/Er nanocrystals [J]. *Light Sci. Appl.*, 2021, 10(1): 105-1-10.
- [78] DENG R R, WANG J, CHEN R F, *et al.* Enabling Förster resonance energy transfer from large nanocrystals through energy migration [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(49): 15972-15979.



禹庭(1988-),男,湖南邵东人,博士,讲师,2019年于华南理工大学获得博士学位,主要从事稀土/过渡金属发光材料与器件的基础研究。
E-mail: yuting1009@163.com



禹德朝(1984-),男,河南驻马店人,博士,特聘教授,2014年于华南理工大学获得博士学位,主要从事新型无机光学功能材料的开发、功能复合化与器件化应用的基础研究。
E-mail: d.yu@usst.edu.cn