

镧系离子掺杂 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ 荧光粉的多色多模荧光调控及防伪应用*

贾朝阳¹⁾ 高当丽^{1)†} 于佳¹⁾ 胡媛媛¹⁾ 柴瑞鹏¹⁾ 庞庆¹⁾ 张翔宇²⁾

1) (西安建筑科技大学理学院, 西安 710055)

2) (长安大学理学院, 西安 710064)

(2023年4月3日收到; 2023年7月11日收到修改稿)

多色多模荧光材料在信息安全加密领域具有重要的应用价值, 然而目前多色多模荧光材料的设计合成仍然是一个挑战. 本文采用高温固相法制备了一系列 $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 单掺及双掺荧光粉. 通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、荧光光谱仪以及自搭建的加热装置, 对其结构、形貌、光谱学特性以及热释光性能进行表征. 研究了 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ 基质中 Pr^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} 单掺及共掺调控的多色多模荧光特性与上/下转换、余辉和光激励荧光机理. 基于优异的光谱特性, 将三基色荧光粉设计成蝴蝶图案, 采用不同波长光选择激发, 展现了图案和色彩的动态变化, 具有高阶多色多模防伪能力.

关键词: 镧系离子掺杂, 碱金属离子掺杂, 上转换, 多色多模发光, 防伪

PACS: 42.70.-a, 78.55.-m, 71.55.-i, 33.50.Dq

DOI: 10.7498/aps.72.20230517

1 引言

铈酸盐材料因声子能量低、化学稳定性好和自激活特性受到广泛关注^[1-6]. 众所周知, 单镧系离子 (Ln^{3+}) 作为激活剂很难实现高亮度多色发射. 而 Ln^{3+} 共掺是一种实现多峰发射的有效策略^[7], 耦合选择激发实现多峰多色发射, 在防伪领域具有潜在的应用价值. 为了增强荧光强度和多色调控, 通常采用在基质中掺杂适量的碱金属离子 (Li^+ , K^+ , Na^+ 等元素) 来调控基质晶体场对称性和缺陷分布等来提高 Ln^{3+} 发光效率^[8-15].

铈酸盐是一种低声子能量、高容量 Ln^{3+} 离子掺杂的优良基质材料. Ln^{3+} - Ln^{3+} 离子对 (例如 Er^{3+} - Yb^{3+} , Pr^{3+} - Yb^{3+} , Tm^{3+} - Yb^{3+} , Er^{3+} - Tm^{3+} - Yb^{3+}) 共掺铈酸盐材料展示了优良的多色上转换 Ln^{3+}

离子的特征发射^[16-19], Ln^{3+} 掺杂的铈酸锂上转换荧光粉在防伪方面也展示了极大的应用潜力. 然而, 在 Ln^{3+} 掺杂的铈酸盐基质材料中, 实现上/下转换多色多模荧光调控鲜有报道^[20,21]. 如何在紫外及可见光区域有效实现多峰发射调控及应用研究, 仍是稀土发光材料面临的一项具有挑战性的工作.

长余辉发光材料是基于陷阱对载流子捕捉和释放进行能量储存的一种光致发光材料, 主要由基质、发光中心和缺陷中心构成. 其中, 基质主要为发光中心提供配位环境和晶体场环境. 非对称性晶体场环境有利于稀土发光中心的宇称解禁而增强发光; 而陷阱的密度和深度影响着载流子释放的速率, 进而影响荧光材料的余辉性能^[22-24]. 目前, Pr^{3+} 作为典型的红色长余辉发光中心已被广泛报道, 如 $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Pr}^{3+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{11}:\text{Pr}^{3+}$, $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Pr}^{3+}$ ^[2,25-28]. 上述 Pr^{3+} 激

* 国家自然科学基金 (批准号: 11604253, 51672208) 和陕西省重点科技创新团队项目 (批准号: 2022TD-34) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gaodangli@163.com

活的荧光粉在约 620 nm 处表现出优良的红色长余辉现象, 这归属于 Pr^{3+} 离子的 ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 跃迁. 研究发现 $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$ 等碱金属离子取代基质阳离子时, 掺杂引进的缺陷有效调控了陷阱密度, 进而改善了长余辉性能^[29-31]. 因此, 瞄准高阶防伪应用, 在 Ln^{3+} 激活的铌酸盐基质中辅助共掺杂 K^+ 离子, 期望同时调控晶体场环境和缺陷特征, 实现多色多模荧光发射.

本文采用高温固相法制备了一系列铌酸盐荧光材料, 详细研究了 K^+ 辅助共掺杂情况下, Pr^{3+} 激活的 LiNbO_3 余辉材料的陷阱分布和红色长余辉特性, 揭示了余辉增强的机理. 基于 K^+ 诱导的荧光增强效应, 研究了 $\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 掺杂 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ 基质中的多色 (红、蓝和绿) 和多模 (上/下转换荧光、余辉荧光和光激励荧光) 荧光现象, 并进一步研究了这些性能独特的荧光粉在高阶防伪领域中的应用.

2 实验

2.1 样品制备

采用传统高温固态反应法制备了系列铌酸盐荧光材料, 包括 $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3:0.5\% \text{Pr}^{3+}$ ($x = 0-0.5$); $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:y\% \text{Pr}^{3+}$ ($y = 0.1-1.5$); $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 荧光粉. 所用原材料为 K_2CO_3 (99%), LiCO_3 (99.99%), Nb_2O_5 (99.9%), Pr_6O_{11} (99.9%), Er_2O_3 (99.9%) 及 Tm_2O_3 (99.99%). 首先, 将原材料严格按照化学计量比称取并混合均匀; 将混合均匀的粉末在玛瑙研钵中研磨 1 h, 然后将研磨好的粉末放置在箱式电阻炉中 1000 °C 下煅烧 8 h; 待自然冷却后研磨煅烧后的粉末, 以待后续表征.

2.2 性能表征

采用 D/Max 2400 X 射线衍射仪 (XRD) 对合成样品的晶体结构进行表征. 扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS Gemini 500) 用来表征合成样品的形貌、尺寸、能量色散的 X 射线光谱 (EDX) 及元素谱. 采用 Horiba PTI 荧光光谱仪 (配有 75 W 氙灯和 R928P 光电倍增管) 测量光致发光发射 (PL) 谱和激发 (PLE) 谱、余辉衰减曲线、余辉发射谱以及热释 (TL) 光谱. 通过实验室自搭建的加热装置 (温度范围 25—300 °C; 升温速率 1 °C/s) 耦合

光谱仪记录 TL 光谱. 除了氙灯光源外, 还采用功率可调的 980 nm (0—5 W) 和 808 nm (0—2 W) 近红外激光二极管对充电后的荧光样品进行光激励 (PSL) 性能表征. 多模多色防伪照片采用 Canon EOS 60D 相机拍摄.

3 实验结果与分析

3.1 物相分析

图 1(a) 为 Ln^{3+} 掺杂的系列 $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ 荧光粉的 XRD 图谱. 可以看出, 主衍射峰位置与 LiNbO_3 六方相 (PDF#85-2456) 标准卡相匹配, 且该空间群为 R3 c(161), 表明成功合成了 LiNbO_3 荧光材料. 当 K^+ 离子浓度增至 0.1 时, 衍射峰的主峰向小角度发生了明显的偏移, 这是由于半径较大的 K^+ ($r = 133 \text{ pm}$) 取代半径较小的 Li^+ ($r = 60 \text{ pm}$) 引起晶格膨胀所致, 同时产生了微量 $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (PDF# 31-1059) 的杂相 (图中*标注). 此外, 微量 Ln^{3+} (Pr^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}) 离子掺杂 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ 基质中时没有引起其他杂相产生, 表明 Ln^{3+} 成功掺杂到基质晶格中. 正如图 1(b) 所示, 在 LiNbO_3 的晶体结构中, 每个 Nb^{5+} 和 Li^+ 离子被 6 个 O^{2-} 离子包围, 形成扭曲的氧八面体, 这些 $[\text{NbO}_6]$ 和 $[\text{LiO}_6]$ 八面体通过共享共同的氧原子连接形成空间结构.

为了明确 K^+ 引入对晶格变化的影响, 对 K^+ 未掺杂和掺杂的样品包括 $\text{LiNbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ 进行了 Rietveld 精修, 并将其结果展示于图 1(c) 和图 1(d) 中. 其中, 未掺杂 K^+ 的 Rietveld 精修的可靠性参数为 $R_{\text{wp}} = 9.42\%$, $R_p = 6.98\%$, $\chi^2 = 2.733$; 微量 K^+ 掺杂的 Rietveld 精修的可靠性参数为 $R_{\text{wp}} = 9.74\%$, $R_p = 7.06\%$, $\chi^2 = 2.66$. 这表明微量的 K^+ 掺杂对 R3 c- LiNbO_3 的晶体结构未产生明显影响.

图 2 展示了 K^+ 掺杂对 LiNbO_3 形貌的影响. 从图 2(a) 可看出, $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 颗粒为不规则的球状结构. 当 5% 的 K^+ 取代 Li^+ 时, 其生成物由不规则的球状结构变为有孔的不规则块状结构 (图 2(b)). 值得注意的是, 具有孔的大颗粒表面附着少量规则立方状结构. 进一步增加 K^+ 的掺杂量为 10% 时, 多孔的块状结构变为规则且光滑的多面体结构 (图 2(c)). 发生这种形貌的变化可能源于 K^+ 引入使得晶格结构发生微弱变化. 当 Pr^{3+} , Er^{3+} 共掺杂

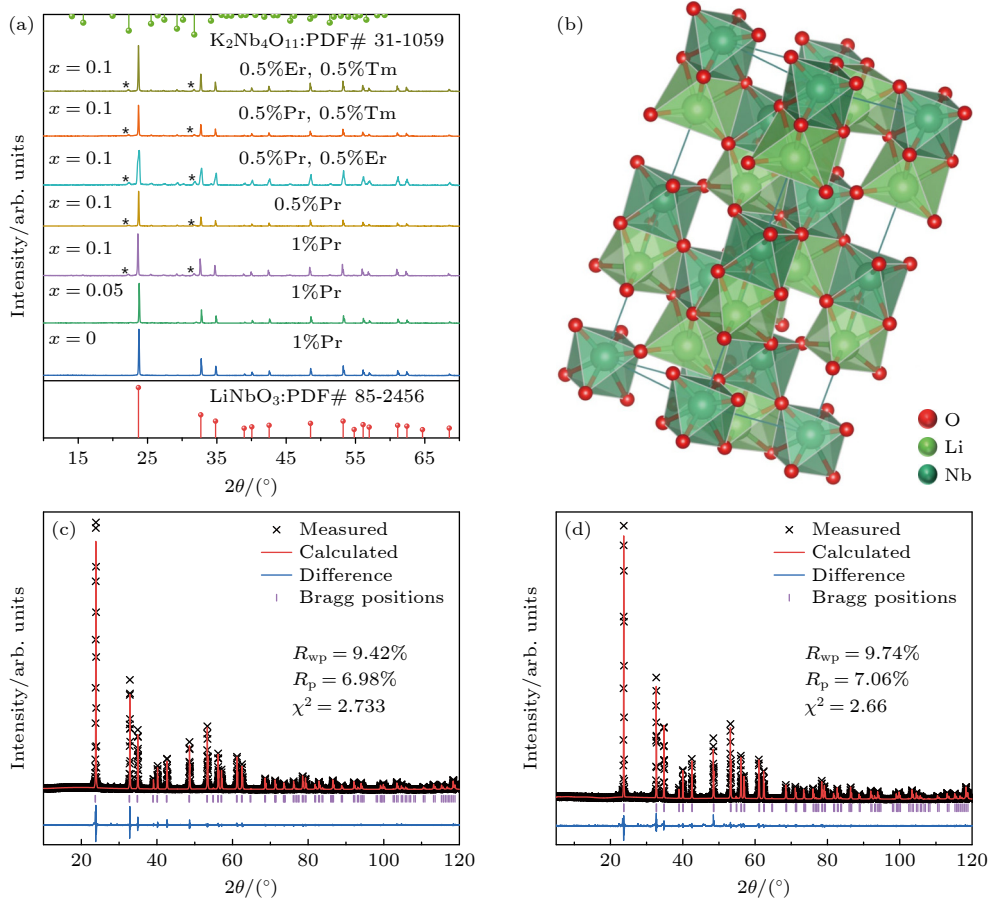


图 1 (a) 一系列 $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ 样品的 XRD 图谱; (b) LiNbO_3 晶体的结构图; (c), (d) $\text{LiNbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ 的 XRD 精修图谱

Fig. 1. (a) XRD patterns of a series of $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ samples; (b) crystal structure of LiNbO_3 ; (c), (d) refined XRD spectra of $\text{LiNbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ and $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$.

$\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ 基质晶格时, 晶体形貌呈现出规则的六面体结构 (图 2(d)). $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ 的能谱图 (图 2(e)) 证实了 Li, K, Nb, O 和 Pr 等元素的存在. 其 EDX 元素图谱 (图 2(f)) 显示出各元素分布图谱与图 2(f) 中第 1 幅 SEM 图片中物质的分布情况匹配. 相比于 Nb 和 O 元素图谱清晰分布的明暗衬度, K 的元素图谱衬度较暗, 这是由于 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 结构式中, K 的含量远远低于 Nb 和 O (衬度相关于原子相对质量和物质含量). 即使 XRD 显示有微量 $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (PDF# 31-1059) 杂相产生, 由于两相物质的均匀混合和重叠, 不能观察到明显的 K^+ 元素聚集区域.

3.2 K^+ 掺杂浓度对 $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 荧光的调控

通过紫外光激发, 对比研究了一系列 $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ ($x = 0-0.5$) 荧光粉的 PLE 和 PL 谱, 如图 3(a) 所示. 在不同含量 K^+ 离子调控下的样品均表现出来自 Pr^{3+} 离子的强红光发射, 其归

属于 Pr^{3+} 的 ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 能级跃迁; 随着 K^+ 的掺杂, 监控 620 nm 处的 PLE 谱, 其来自于基质的吸收峰 (200—310 nm) 和 Pr^{3+} 离子 $4f \rightarrow 5d$ 的本征跃迁 (310—430 nm) 吸收峰强度比率发生明显变化, 表现出双峰特征, 暗示 K^+ 取代 Li^+ 时发生了晶格畸变. 当 K^+ 离子浓度为 50% 时, 来自于基质的吸收峰消失, 根据 XRD 图谱 (图 1) 可知, 当 K^+ 掺杂浓度为 10% 时, 已出现了少量杂相. 可以推测, 当 K^+ 掺杂浓度为 50% 时, 六方相 LiNbO_3 已不是主控基质晶格, 物质成为混合物, 荧光强度显著减小^[29].

除光致发光特性外, 经过紫外光源辐照后, 可以观察到 $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ ($x = 0-0.5$) 荧光粉具有肉眼可识别的余辉发光. 监控 $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ ($x = 0-0.5$) 荧光粉在 620 nm 处的余辉衰减曲线展示于图 3(b) 中. 显然, 适量 K^+ 掺杂可以改善余辉性能. $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的余辉强度比未掺杂 K^+ 荧光粉提高了近 10 倍, 但随着 K^+ 含量的进一步增大, 余辉强度逐渐降低. 图 3(b) 内

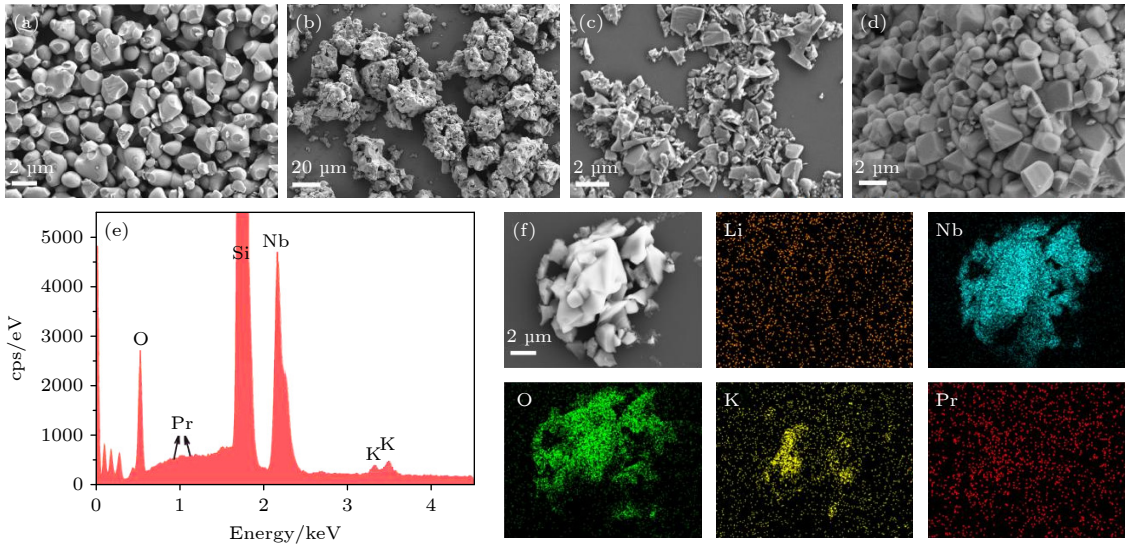


图 2 Ln^{3+} 掺杂系列 $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ 样品的 SEM 图片和 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 的 EDX 能谱图以及元素谱图 (a) $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$; (b) $\text{Li}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$; (c) $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$; (d) $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$; (e) $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的 EDX 能谱图 (纵轴表示能谱计数频率); (f) $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的 EDX 元素谱

Fig. 2. SEM images of a series of lanthanide ions doped $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ phosphors and EDX spectra and element mappings of $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$: (a) $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$; (b) $\text{Li}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$; (c) $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$; (d) $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$; (e) EDX spectrum of $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ phosphors (The vertical axis shows the counting frequency of energy spectrum); (f) EDX elemental mappings of $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ phosphors.

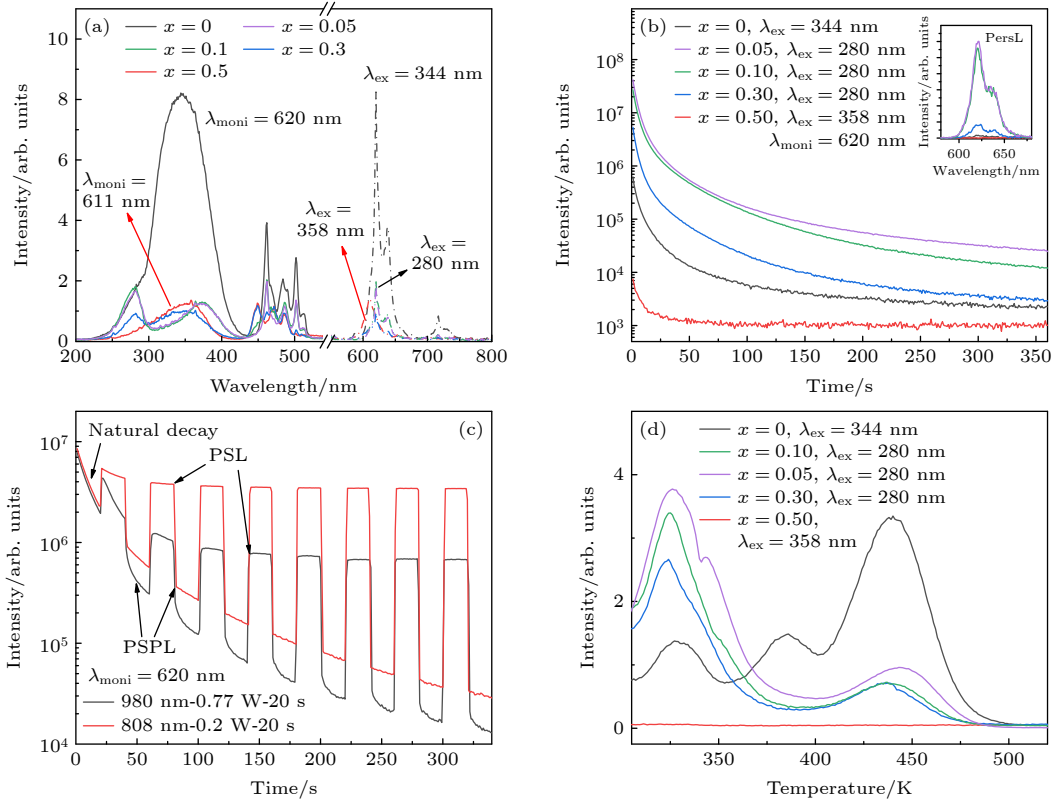


图 3 $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ ($x = 0-0.5$) 的荧光性能 (a) 激发和发射谱; (b) 紫外预辐照样品的余辉衰减曲线, 内插图为其余辉发射谱; (c) $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:0.5\% \text{Pr}^{3+}$ 样品在 280 nm 辐照 6 min 后, 重复间断地在 980/808 nm 激发下的光激励荧光和光激励余辉衰减曲线; (d) TL 谱

Fig. 3. Luminescence properties of $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ ($x = 0-0.5$) samples: (a) Excitation and emission spectra; (b) afterglow decay curves of UV preirradiated samples, the inset is their afterglow emission spectra; (c) repeated PSL and PSPL decay curve of $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:0.5\% \text{Pr}^{3+}$ sample under 980/808 nm excitation, after irradiation at 280 nm for 6 min; (d) TL spectra.

插图显示余辉发射谱与其光致发光发射谱峰型相似,表明余辉荧光源自于 Pr^{3+} 激活中心的 ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 跃迁.

铈酸锂荧光粉不仅表现出优异的 PL 和余辉荧光特性,同时还表现出优异的光激励荧光 (PSL) 特性. 如图 3(c) 所示, $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:0.5\% \text{Pr}^{3+}$ 样品经过 280 nm 紫外光预辐照后,可以被近红外 (NIR) 激光多次重复激励,且具有较高的重复激活特性. 当停止 808/980 nm NIR 激光激励时,发现光激励余辉荧光 (PSPL) 的强度急剧下降到一定值后缓慢衰减;值得注意的是,在 808 nm 激光激励下的 PSL 信号比 980 nm 激光激励下更强 (图 3(c)),这是因为在较短波长 NIR 激光激励下可以激发深层陷阱中电子的释放,从而导致更强的余辉发射 [32].

为了揭示余辉荧光机理,图 3(d) 展示了紫外光预辐照后的 $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3:1\% \text{Pr}^{3+}$ ($x = 0-0.5$) 荧光粉的 TL 谱. 测试结果表明,未掺杂 K^+ 样品在 328, 385 和 440 K 处有 3 个明显的 TL 峰. 整个陷阱分布被深陷阱 (440 K) 主控,而这个深陷阱很难通过室温热扰释放载流子. 较低的浅陷阱填充密度导致了弱的余辉和短的余辉持续时间 (图 3(b)). 对比未掺杂 K^+ 样品,在 K^+ (≤ 0.3) 掺杂的样品中,所有样品展示了相似的浅陷阱主控的两个 TL 峰,其中最大峰在 328 K 和次大峰值在 440 K. 仔细观察 328 K 峰,其呈现出一个非对称峰,在右肩膀处还有一个小峰约在 350 K. 随着 K^+ 掺杂浓度从 0.05 增大到 0.30,由于陷阱分布的展宽,小峰逐渐不可识别. 这些实验结果暗示, K^+ 掺杂,增强浅陷阱的有效填充,调整了陷阱分布,增大了余辉强

度. 注意,当 K^+ 掺杂量高达 0.5 时,没有观察到 TL 信号. 因此,适量 K^+ 掺杂 (≤ 0.3) 导致余辉强度改善可归因于在 LiNbO_3 基质中掺杂 K^+ 后导致浅陷阱密度增加,深陷阱密度减小. 而 Pr^{3+} 的 PL 强度降低暗示 K^+ 掺杂导致缺陷增加,无辐射弛豫增强所致.

陷阱深度 H 可采用 Urbach 方法 [33] 进行近似估算: $H = T_m/500$ 为陷阱深度估算公式,其中 T_m 为 TL 达到峰值时对应的温度. 结合图 3(d) 的 TL 曲线对应的陷阱深度和余辉谱分析可知,陷阱深度分布在 0.61—0.72 eV 范围容易在室温释放载流子产生余辉,而陷阱深度分布在 0.72—1.0 eV 范围需要外场 (热场或光场) 激励实现载流子的快速释放而产生激励荧光. 由此可以看出,通过适当的 K^+ 掺杂调控,可以获得长余辉或光/热激励荧光,以实现在防伪或光信息存储方面的应用.

3.3 Ln^{3+} - Ln^{3+} 离子对共掺杂 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ 基质获得多色多模荧光粉

通常,发光离子掺杂浓度也是调控发光效率和余辉强度的有效策略之一 [34,35]. 从图 4(a) 可以看出,随着 Pr^{3+} 浓度的增大,其荧光强度先增强后减弱,在 $y = 0.5$ 时达到最大值. 在掺杂不同浓度的 Pr^{3+} 时,其余辉特性也表现出与发光特性相似的趋势 (图 4(b)),掺杂 Pr^{3+} 浓度为 0.5% 的荧光粉,在 280 nm 辐照 6 min 后显示出了最优的余辉强度. 后面以 Pr^{3+} 浓度为 0.5% 展开研究.

为了进一步调控铈酸锂荧光粉的多色多模发射,图 5 对比了 Ln^{3+} (Pr^{3+} , Er^{3+} 和 Tm^{3+}) 的单掺

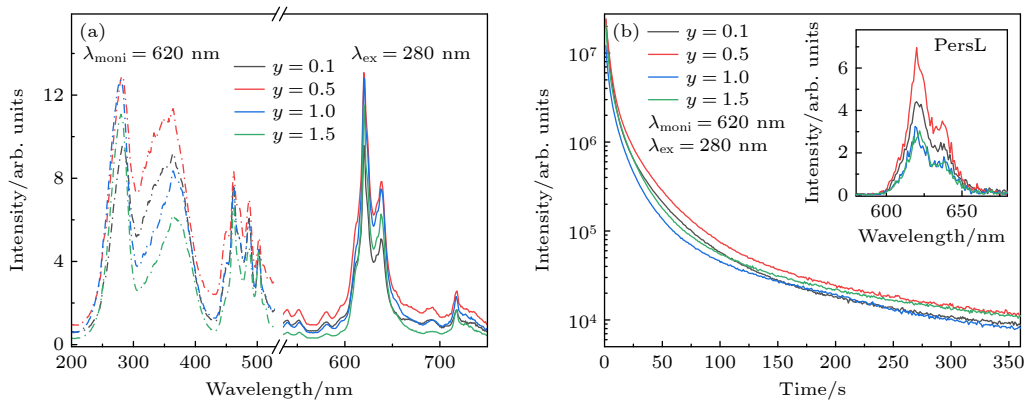


图 4 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:y\% \text{Pr}^{3+}$ ($y = 0.1-1.5$) 样品的激发、发射谱和余辉衰减曲线 (a) 激发和发射谱; (b) 280 nm 紫外灯辐照后的余辉衰减曲线,内插图之余辉发射谱

Fig. 4. Excitation, emission spectra and the afterglow decay curve of $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:y\% \text{Pr}^{3+}$ ($y = 0.1-1.5$) samples: (a) Excitation and emission spectra; (b) afterglow decay curve after 280 nm UV light irradiation and the inset is the afterglow emission spectra.

和共掺系统的光谱 (左面板 PLE 谱和右面板 PL 谱). 在 280 nm 波长激发下, Pr^{3+} 单掺荧光粉在 550—650 nm 内呈现出 Pr^{3+} 的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 特征峰发射 (图 5(a)). 在监控 Pr^{3+} 特征峰测得的 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 的激发谱在 200—450 nm 内显示出一个强的宽 PLE 带, 在 450—550 nm 内呈现锐线谱. 前者的宽带谱可以看成由于基质的吸收及 Pr^{3+} 离子 $4f \rightarrow 5d$ 的跃迁吸收所致, 而后的锐线峰归属于 Pr^{3+} 的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_J$ ($J = 0, 1, 2$) 跃迁 (图 5(a)). 对于 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$ 荧光粉, 在 380 nm 激发下表现出 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的特征跃迁. 而 PLE 光谱除基质吸收外, 还有一系列尖锐的谱线, 这归因于 Er^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f$ 禁戒跃迁 (图 5(b)). 同样, 对于 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ 样品, 在 361 nm 激发下表现出 Tm^{3+} 的 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 特征发射 (图 5(c)). 因此, 在 Pr^{3+} , Er^{3+} 或 Tm^{3+} 单掺的 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ 基质中, 获得了源自于 Pr^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} 的红绿蓝三色荧光发射. 进而, 通过离子对 $\text{Pr}^{3+}-\text{Er}^{3+}$, $\text{Pr}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Er}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ 共掺, 渴望实现双激活中心的多色可调发射. 正如预期, 通过 280 nm 和 380 nm 的选择激发, 在 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Er^{3+} 荧光粉中获得了源自于 Pr^{3+} 的红色发射和 Er^{3+} 的绿色发射 (图 5(d)). 如图 5(e) 所示, 在 Pr^{3+} 和 Tm^{3+} 共掺系统, 实现了红光与蓝光多色发射. 注意, 在 474 nm 激发下, 可以观察到 Pr^{3+} $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 能级跃迁在 620 nm 处产生的红色发射与 Tm^{3+} $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 和 $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 能级跃迁在 654 nm 处产生的亮红色发射. 在 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 共掺杂系统, 依赖不同的激发波长呈现出了蓝色 Tm^{3+} 以及绿色 Er^{3+} 的特征跃迁 (图 5(f)). 值得注意的是, 在双掺系统中, 考虑到 Tm^{3+} 离子的发射谱和 Pr^{3+} 离子的激发谱重叠, 有可能选择激发 Tm^{3+} 时, Tm^{3+} 和 Pr^{3+} 之间发生能量传递. 除了 Tm^{3+} 和 Pr^{3+} 之间可能发生能量传递, 由图 5(a)—(c) 知, 其他选择激发由于不满足能量传递的必要条件-敏化剂的发射谱和激活剂的激发谱重叠, 基本不可能发生能量传递. 仔细对比 Tm^{3+} 和 Pr^{3+} 单掺系统 (图 5(a), (c)), 用 361 nm 选择激发 Tm^{3+} 时, 同时也激发了 Pr^{3+} (图 5(e) 中 Pr^{3+} 的激发谱). 因此, 在 Tm^{3+} 和 Pr^{3+} 共掺系统同时获得了 Tm^{3+} 和 Pr^{3+} 的发射. 但共掺系统中源自于 Tm^{3+} 和 Pr^{3+} 的发射与单掺样品相比, 都有一定程度的减小, 暗示了两者之间有交叉弛豫导致的浓

度淬灭. 另外, 监控源自于 Pr^{3+} 红色发射的激发谱, 没有观察到明显的源自于 Tm^{3+} 的激发峰, 暗示两个发光中心之间由于低的掺杂浓度基本没有发生能量传递. 这些结果表明在单一基质中掺杂不同的 Ln^{3+} 激活剂离子, 可以通过选择激发实现多色发射, 在多维信息加密和防伪领域方面具有巨大的应用价值.

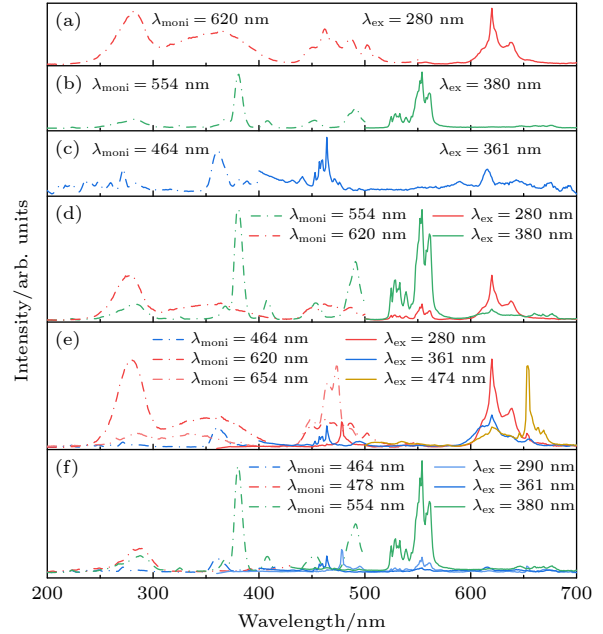


图 5 Ln^{3+} 掺杂的 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ 激发和发射谱 (a) Pr^{3+} ; (b) Er^{3+} ; (c) Tm^{3+} ; (d) Pr^{3+} , Er^{3+} ; (e) Pr^{3+} , Tm^{3+} ; (f) Er^{3+} , Tm^{3+} .
Fig. 5. Excitation and emission spectra of $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Ln}^{3+}$, therein, Ln^{3+} : (a) Pr^{3+} ; (b) Er^{3+} ; (c) Tm^{3+} ; (d) Pr^{3+} , Er^{3+} ; (e) Pr^{3+} , Tm^{3+} ; (f) Er^{3+} , Tm^{3+} .

图 6 展示了共掺系统中 (包括 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Er^{3+} 和 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$, Tm^{3+} 荧光粉) 源自于 Er^{3+} 的上转换发射谱. 在 980 nm 激光激发下, 可观察到分别源于 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (528 nm), $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (554 nm) 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (674 nm) 能级跃迁的绿色荧光发射和红色荧光发射. 相似地, Er^{3+} 的绿色发射以及微弱的红色发射在 808 nm 激光激发下也被获得, 由于弱的红绿比率, 整体发射呈绿色.

图 7(a) 展示了 Ln^{3+} (Er^{3+} 和 Tm^{3+}) 共掺 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 样品对余辉衰减特性的调控. 所有样品源自于 Pr^{3+} 离子 620 nm 处的红色长余辉持续时间均超过 350 s. Er^{3+} 和 Tm^{3+} 共掺使 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 初始红色余辉荧光强度减小, 但余辉衰减时间延长. 图 7(a) 内插图余辉发射谱, 证实了

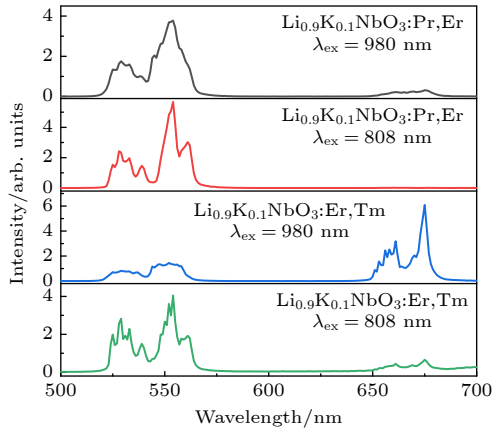


图 6 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Er^{3+} 和 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$, Tm^{3+} 样品在 980/808 nm 激发下的发射谱
Fig. 6. Emission spectra of $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Er^{3+} and $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}$, Tm^{3+} samples under 980/808 nm excitation.

余辉发射源自于 Pr^{3+} 离子发射. 图 7(b) 中热释谱表明: 当 Pr^{3+} 与 Er^{3+} 或 Tm^{3+} 共掺杂时, TL 曲线的轮廓和形状与 Pr^{3+} 单掺杂时相似, 但共掺导致陷阱密度增大, 谱带重心略向高温方向移动. 这一结果说明 Er^{3+} 或 Tm^{3+} 离子的引入增大了陷阱密度, 从而使更多载流子被捕获, 余辉时间更长. 而共掺样品的初始余辉强度减小, 可能是由于离子的共掺使得陷阱释放能量势垒稍微增加, 初始释放速率减慢所致, 这与图 7(b) 共掺样品的热释曲线稍微右移一致.

$\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 单掺或共掺 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ 荧光粉的上/下转换多色多模荧光的可能机理展示于图 7(c), 简述如下: 通过选择激发, 电子可以有效

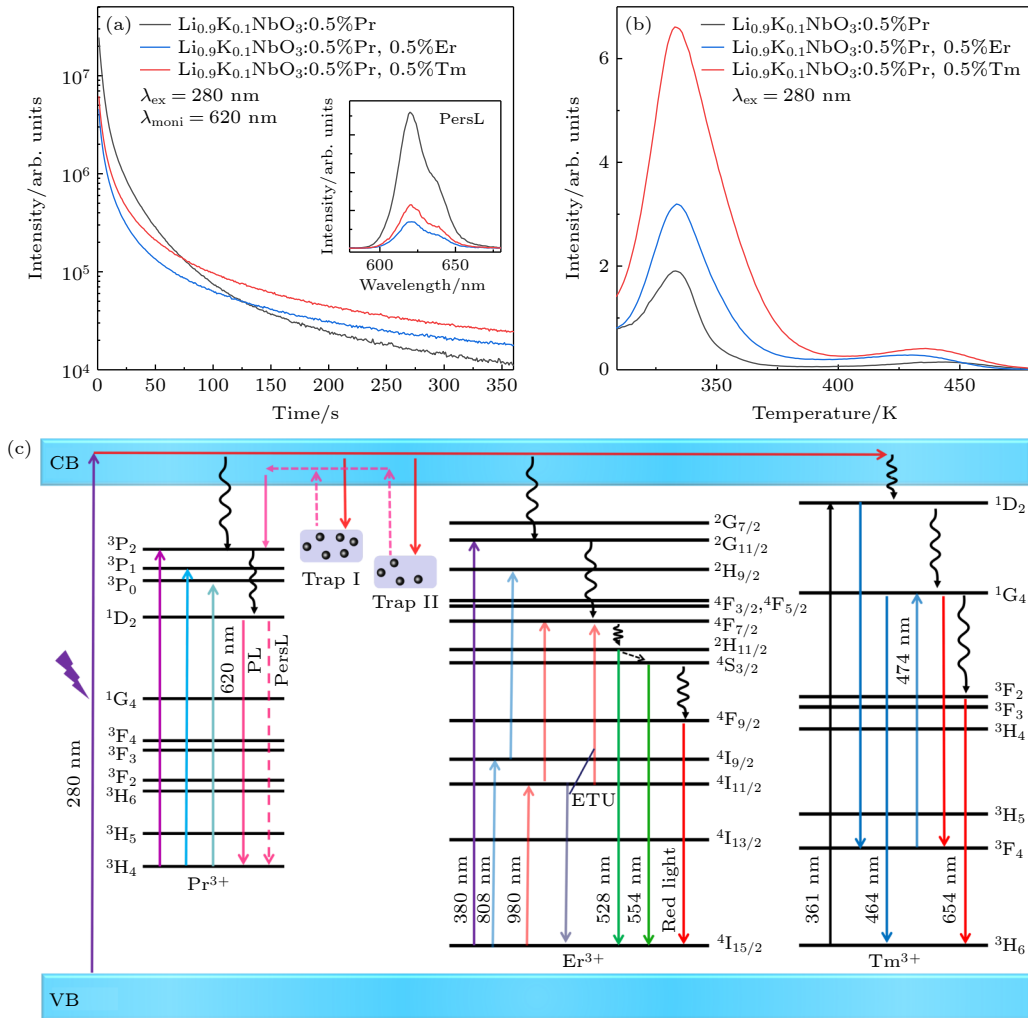


图 7 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Er^{3+} (或 Tm^{3+}) 样品的余辉衰减曲线、余辉发射谱、TL 谱及余辉机理图 (a) 在 280 nm 辐照 6 min 后监控 620 nm 的余辉衰减曲线, 内插图余辉发射谱; (b) TL 图谱; (c) 多色荧光调控以及红色长余辉的机理图

Fig. 7. Afterglow decay curves, afterglow emission spectra, TL spectra and luminescence mechanism diagram of $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Er^{3+} (or Tm^{3+}) sample: (a) Afterglow decay curve of 620 nm measured after the sample is irradiated at 280 nm for 6 min, the inset is afterglow emission spectra; (b) TL spectra; (c) mechanism diagram of multicolor luminescence regulation and red long afterglow luminescence.

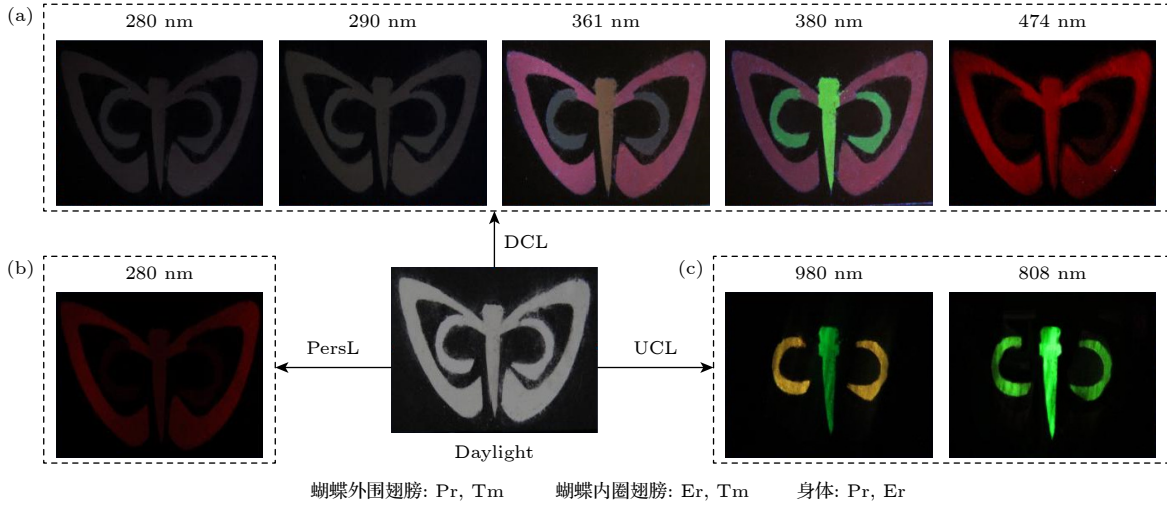


图 8 利用 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 三色荧光粉丝网印刷的蝴蝶多色多模防伪图案
 Fig. 8. Multicolor and multimode anti-counterfeiting pattern printed with $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ and $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ three-primary-color phosphors.

地被激发至 Pr^{3+} , Er^{3+} 及 Tm^{3+} 的激发态能级, 然后在声子能辅助下无辐射弛豫至临近能级, 从而呈现出 $\text{Pr}^{3+} \ ^1\text{D}_2 \rightarrow \ ^3\text{H}_4$ 能级的本征跃迁, $\text{Er}^{3+} \ ^2\text{H}_{11/2} \rightarrow \ ^4\text{I}_{15/2}$, $\ ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow \ ^4\text{I}_{15/2}$ 以及 $\ ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow \ ^4\text{I}_{15/2}$ 能级的本征跃迁, 以及 $\text{Tm}^{3+} \ ^1\text{D}_2 \rightarrow \ ^3\text{F}_4$, $\ ^1\text{G}_4 \rightarrow \ (^3\text{H}_6, \ ^3\text{F}_4)$ 和 $\ ^3\text{F}_3 \rightarrow \ ^3\text{H}_6$ 能级的本征跃迁. 因此, 在不同激发波长下可以实现多色可调的荧光发射. Pr^{3+} 的长余辉特性可以认为在 280 nm 的 UV 激发下电子从价带 (VB) 激发到导带 (CB), 一部分电子经由导带无辐射弛豫至激发态能级, 再经由 $\text{Pr}^{3+} \ ^1\text{D}_2 \rightarrow \ ^3\text{H}_4$ 跃迁产生荧光发射, 另一部分电子被陷阱捕获, 而捕获的电子被分配至浅陷阱 Trap I 和深陷阱 Trap II 中. 在关闭光源后, 浅陷阱 Trap I 中的电子在热扰动下释放至导带, 在无辐射弛豫的作用下跃迁至 $\ ^1\text{D}_2$ 能级产生红色的长余辉, 而深陷阱 Trap II 中的电子需要通过光激励的形式加速释放从而产生更强的余辉发射.

在近红外光 980/808 nm 光源激发下, Er^{3+} 基态吸收一个光子从 $\ ^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁至 $\ ^4\text{I}_{11/2}/\ ^4\text{I}_{9/2}$ 能级, 之后再吸收一个光子激发至亚稳态能级 $\ ^4\text{F}_{7/2}/\ ^2\text{H}_{9/2}$; 此外, 在 980 nm 激发下 Er^{3+} 也可发生能量传递上转换 (ETU), 即通过能量共振的形式将能量传递给另一个 Er^{3+} , 从而跃迁至更高能级 $\ ^4\text{F}_{7/2}$ ^[36,37]. 由于亚稳态能级的不稳定性, 部分电子通过无辐射弛豫的方式跃迁至 $\ ^2\text{H}_{11/2}$, $\ ^4\text{S}_{3/2}$ 以及 $\ ^4\text{F}_{9/2}$ 能级, 最后通过电子的特征跃迁至 $\ ^4\text{I}_{15/2}$ 能级, 产生 Er^{3+} 的上转换发光.

3.4 多色多模荧光粉的防伪应用

基于 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 红蓝绿三色荧光粉, 设计了多色多模防伪图案展示于图 8. 在日光灯下, 蝴蝶图案不发光; 在不同紫外到可见光范围内选择激发下, 实现了镧系离子的下转换发光 (DCL), 蝴蝶呈现图案和色彩的动态变化 (图 8(a)). 基于 Pr^{3+} 长余辉发射, 在 280 nm 辐照后, 关闭光源可观察到蝴蝶外圈翅膀和蝴蝶身体的红色长余辉 (PersL) (图 8(b)). 在 980/808 nm 激发下 Er^{3+} 可实现上转换发光 (UCL) (图 8(c)), 故在 980/808 nm 激光辐照下蝴蝶身体内部呈现出不同的发光颜色. 结合上述 3 种模式下图案的动态发光, 表明 Ln^{3+} 掺杂的 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ 荧光粉具有多色多模荧光防伪能力.

4 结论

本文通过传统高温固相法合成了一系列 $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) 荧光粉, 首先研究了 K^+ 掺杂对 $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 样品的陷阱分布的影响, 导致红色长余辉增强. 其次在 Ln^{3+} ($\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) 掺杂的 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ 荧光粉中实现了多色多模荧光发射 (下转换、上转换、光激励、热释发光、长余辉), 并进一步研究了其多级防伪应用, 为防伪及其信息加密提供了材料基础.

参考文献

- [1] Liu X M, Chen C, Li S L, Dai Y H, Guo H Q, Tang X H, Xie Y, Yan L S 2016 *Inorg. Chem.* **55** 10383
- [2] Tu D, Xu C N, Yoshida A, Fujihala M, Hirotsu J, Zheng X G 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606914
- [3] Park J, Kim Y J 2017 *J. Korean. Ceram. Soc.* **54** 70
- [4] Xue J, Guo Y, Moon B K, Park S H, Jeong J H, Kim J H, Wang L L 2017 *Opt. Mater.* **66** 220
- [5] Baran M, Belikov K N, Kissabekova A, Krasnikov A, Lushchik A, Mihokova E, Tsiunra V, Vasylechko L, Zazubovich S, Zhydachevskyy Y 2021 *J. Alloy Compd.* **859** 157800
- [6] Weis R S, Gaylord T K 1985 *Appl. Phys. A* **37** 191
- [7] Gao D L, Zhang X Y, Zheng H R, Shi P, Li L, Ling Y W 2013 *Dalton Trans.* **42** 1834
- [8] Wang Y J, Feng P, Ding S S, Tian S L, Wang Y H 2021 *Inorg. Chem. Front.* **8** 3748
- [9] Li M T, Wang X J, Zhu Q, Li J G, Kim B N 2021 *J. Mater. Res. Technol.* **12** 117
- [10] Chen Y, Zou J, Shi M M, Yang B B 2020 *RSC Adv.* **10** 13076
- [11] Yantake R, Kaiheriman M, Yusufu T, Sidike A 2021 *Sci. Rep.* **11** 5123
- [12] Sun H C, Zhu Q, Li J G 2022 *Ceram. Int.* **48** 9640
- [13] Gao D L, Ma K W, Wang P, Zhang X Y, Pang Q, Xin H, Zhang Z H, Jiao H 2022 *Dalton Trans.* **51** 553
- [14] Maurya A, Bahadur A, Dwivedi A, Choudhary A K, Yadav T P, Vishwakarma P K, Rai S B 2018 *J. Phys. Chem. Solids* **119** 228
- [15] Zhang X Y, Wang M Q, Ding J J, Gao D L, Shi Y H, Song X H 2012 *CrystEngComm* **14** 8357
- [16] Du P, Sun X, Zhu Q, Li J G 2020 *Scripta Mater.* **185** 140
- [17] Sang J K, Zhou J Y, Zhang J C, Zhou H, Li H H, Ci Z P, Peng S L, Wang Z F 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 20150
- [18] Luo F, Xing J H, Qin Y Y, Gao Z X, Shang F, Chen G H 2022 *Ceram. Int.* **48** 34483
- [19] do Carmo F F, do Nascimento J P, Facanha M X, Sales T O, Santos, W Q, Gouveia-Neto A S, Jacinto C, Sombra A S 2018 *J. Lumin.* **204** 676
- [20] Zhang J C, Pan C, Zhu Y F, Zhao L Z, He H W, Liu X F, Qiu J R 2018 *Adv. Mater.* **30** 1804644
- [21] Sun L L, Wang B, Xing G C, Liang C, Ma W, Yang S C 2023 *Chem. Eng. J.* **455** 140752
- [22] Li Y, Gecevicius M, Qiu J R 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 2090
- [23] Liang L L, Chen J Y, Shao K, Qin X, Pan Z F, Liu X G 2023 *Nat. Mater.* **22** 289
- [24] Li C L, Zhao X Y, Guo T, Liu F, Wang X J, Liao C, Zhang J H 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 077801 (in Chinese) [李辰琳, 赵习宇, 郭彤, 刘峰, 王笑军, 廖川, 张家骅 2022 物理学报 **71** 077801]
- [25] Xiong P X, Peng M Y, Qin K X, Xu F F, Xu X Y 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1901107
- [26] Feng L, Wang Z B, Cao C, Zhang T, Zhang J C, Ci Z P, Zhao Z Y, Wang Y H 2017 *J. Rare Earth* **35** 47
- [27] Chen Y F, Spinelli S, Gu Z J, Pan Z W 2022 *Chem. Eng. J.* **446** 137473
- [28] Zhang P F, Li N, Wei Z T, Wang Z Q, Gou M W, Zhao L, Chen W B, Qiang Q P 2021 *New J. Chem.* **45** 66
- [29] Li L Y, Castaing V, Rytz D, Sontakke A D, Katayama Y, Tanabe S, Peng M Y, Viana B 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 2629
- [30] Jia Q N, Zhang Q W, Sun H Q, Li Y, Hao X H 2021 *J. Alloys Compd.* **873** 159852
- [31] Liang A H, Wang X S, Li G R, Zheng L Y, Jiang X P, Hu R 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 167801 (in Chinese) [梁爱华, 王旭升, 李国荣, 郑嘹赢, 江向平, 胡锐 2022 物理学报 **71** 167801]
- [32] Gao D L, Gao J, Gao F, Kuang Q Q, Pan Y, Chen Y F, Pan Z W 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 16634
- [33] Guo H J, Wang Y H, Chen W B, Zeng W, Han S C, Li G, Li Y Y 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 11212
- [34] Wang C L, Jin Y H, Lü Y, Ju G F, Liu D, Chen L, Li Z Z, Hu Y H 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 6058
- [35] Fan X T, Xu X H, Yu X, Chen W B, Zhou D C, Qiu J B 2018 *Mater. Res. Bull.* **99** 398
- [36] Wang Z B, Pei P X, Bai D J, Zhao S S, Ma X Y, Liu W S 2020 *Inorg. Chem. Front.* **7** 2506
- [37] Pei P X, Wei R P, Wang B B, Su J X, Zhang Z C, Liu W S 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2102479

Multicolor and multimode luminescence regulation and anti-counterfeiting application of lanthanide ions doped $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ phosphors*

Jia Chao-Yang¹⁾ Gao Dang-Li^{1)†} Yu Jia¹⁾ Hu Yuan-Yuan¹⁾
Chai Rui-Peng¹⁾ Pang Qing¹⁾ Zhang Xiang-Yu²⁾

1) (*College of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China*)

2) (*College of Science, Chang'an University, Xi'an 710064, China*)

(Received 3 April 2023; revised manuscript received 11 July 2023)

Abstract

Multicolor and multimode luminescence materials have important applications in the field of information security encryption. However, the design and synthesis of multicolor multimode luminescent materials is still a challenge, and only several materials have been reported. In this paper, a series of single doped and double doped $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ phosphors are prepared by high temperature solid state method. The structure, morphology, optical properties and thermoluminescence (TL) spectra are characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), luminescence spectrometer and self-made heating device. Firstly, the effects of different values of K^+ content on the luminescence and trap distribution of LiNbO_3 materials are studied. The results show that the ionic lattice is distorted when a small quantity of K^+ ions replace Li^+ . With the addition of K^+ , the photoluminescence excitation (PLE) spectra monitored emission of 620 nm shows that the ratios of the absorption peaks from matrix (200–310 nm) to absorption peaks from the intrinsic transition of Pr^{3+} ions $4f \rightarrow 5d$ (310–430 nm) change significantly, showing a double-peak characteristic. When the concentration of K^+ ions is 0.5, the absorption peak from the matrix disappears, which may be due to the phase transition of the matrix lattice caused by excessive K^+ ions or the introduction of a large number of defect energy levels into the matrix lattice. Moreover, K^+ ion doping can regulate the density and distribution of traps. TL curves show that a small quantity of K^+ doping increases the trap density of shallow traps. When a large quantity of K^+ is doped, the phase changes of matrix lattice and the defect density decrease. Secondly, the doping of $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ matrix by different luminescent centers ($\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) is studied. The results show that the multicolor luminescence emission in red, blue and green bands and the tunable multimode luminescence (up/down conversion luminescence, afterglow luminescence and photo-stimulated luminescence) are realized by the selective excitation. According to the multicolor and multimode characteristics of the phosphors, a butterfly-shaped anti-counterfeiting pattern is designed. Owing to the different energy level positions of the luminescence centers, dynamic multicolor photoluminescence is realized by selective excitation at different wavelengths. Based on the upconversion luminescence characteristics of Er^{3+} and the excellent afterglow characteristics of Pr^{3+} in $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ material, the designed anti-counterfeiting pattern shows the dynamic color change and multicolor, multimode high-order anti-counterfeiting application.

Keywords: lanthanide ions doped, alkali metal ions doped, upconversion, multimode and multicolor luminescence, anti-counterfeiting

PACS: 42.70.-a, 78.55.-m, 71.55.-i, 33.50.Dq

DOI: 10.7498/aps.72.20230517

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11604253, 51672208) and the Key Science and Technology Innovation Team of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022TD-34).

† Corresponding author. E-mail: gaodangli@163.com

镧系离子掺杂 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ 荧光粉的多色多模荧光调控及防伪应用

贾朝阳 高当丽 于佳 胡媛媛 柴瑞鹏 庞庆 张翔宇

Multicolor and multimode luminescence regulation and anti-counterfeiting application of lanthanide ions doped $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ phosphors

Jia Chao-Yang Gao Dang-Li Yu Jia Hu Yuan-Yuan Chai Rui-Peng Pang Qing Zhang Xiang-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 224210 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230517

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230517>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Yb浓度对功率依赖的上转换荧光色彩的敏感度调控

Regulation of sensitivity of Yb concentration to power-dependent upconversion luminescence colors

物理学报. 2018, 67(22): 223201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181167>

Ho^{3+} 离子掺杂单颗粒氟化物微米核壳结构的上转换发光特性

Upconversion luminescence characteristics of Ho^{3+} ion doped single-particle fluoride micron core-shell structure

物理学报. 2022, 71(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211719>

改变激发环境调控 Ho^{3+} 离子的上转换发光特性

Tuning upconversion emissions of Ho^{3+} through changing excitation conditions

物理学报. 2020, 69(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191333>

Sm^{3+} 掺杂 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ 单一基质白光荧光粉制备及发光性能

Synthesis and properties of Sm^{3+} doped $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ single matrix white phosphors

物理学报. 2021, 70(17): 177801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210493>

基于等离激元纳腔的单颗粒稀土掺杂纳米晶上转换发光光谱调控

Modulation of upconversion luminescence spectrum of single rare-earth-doped upconversion nanocrystal based on plasmonic nanocavity

物理学报. 2022, 71(2): 027801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211438>

单颗粒稀土微/纳晶体上转换荧光行为的光谱学探究

Spectroscopic exploration of upconversion luminescence behavior of rare earth-doped single-particle micro/nanocrystals

物理学报. 2018, 67(18): 183301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172191>