

激光与光电子学进展

稀土离子掺杂的微晶体上转换发光特性研究

吴佳玲*

西安建筑科技大学理学院, 陕西 西安 710055

摘要 为提高稀土离子掺杂的微/纳米材料的上转换荧光强度,利用油酸乙醇辅助的水热法合成了一系列 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 微晶体。对水热产品进行了低温退火处理,同时,通过控制 Yb^{3+} 的掺杂量对微晶体进行形貌微调以实现光谱调控。光谱研究的结果表明,相比于母晶,经过低温退火处理的样品的荧光强度显著增强。利用柠檬酸钠作为表面活性剂,采用水热法合成了一系列的 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 微晶体,进一步提高了其荧光强度,并且荧光强度随 Yb^{3+} 的浓度增加而增强。随后将 Ho^{3+} 引入 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 系统,通过调节 $\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ 的掺杂量达到调控荧光颜色和发光强度的目的,采用激光光谱学方法研究了不同掺杂量下的荧光强度和色彩的变化。考虑到 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 优良的荧光特性,将其制成安全墨水应用于防伪,展现了其在防伪领域的应用潜力。

关键词 材料; 稀土发光; 荧光强度; 水热法; 防伪

中图分类号 O433 文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202259.0716001

Study on Up-Conversion Luminescence Properties of Rare Earth Ion Doped Microcrystals

Wu Jialing*

College of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi 710055, China

Abstract In order to improve the up-conversion fluorescence intensity of rare earth ions doped micro/nano materials, a series of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ and $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ microcrystals are synthesized by oleic acid and ethanol assisted hydrothermal method. The hydrothermal products are annealed at low temperature. At the same time, the morphology of the microcrystals is fine-tuned by controlling the doping amount of Yb^{3+} to achieve spectral regulation. The results of spectral studies show that the fluorescence intensity of the samples annealed at low temperature is significantly enhanced compared with that of the parent crystals. A series of $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ microcrystals are synthesized by hydrothermal method using sodium citrate as surfactant, and the fluorescence intensity is further improved, and the fluorescence intensity increased with the increase of Yb^{3+} concentration. Subsequently, Ho^{3+} is introduced into the $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ system to regulate the fluorescence color and luminous intensity by adjusting the doping amount of Tm^{3+} and Ho^{3+} . The changes of fluorescence intensity and color under different doping amounts are studied by laser spectroscopy. Taking into account the excellent fluorescence properties of $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$, which is made for safety ink and applied to anti-counterfeiting, showing its potential application in the anti-counterfeiting field.

Key words materials; rare earth luminescence; fluorescence intensity; hydrothermal method; anti-counterfeiting

收稿日期: 2021-06-07; 修回日期: 2021-06-22; 录用日期: 2021-06-29

通信作者: *18329379743@163.com

1 引言

上转换发光,即反斯托克斯发光^[1],指材料受到低能量的光激发,发射出高能量的光,即长波长、低频率的光子激发材料发射出短波长、高频率的光子。本文研究的是稀土上转换发光,通过 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 的掺杂探究其上转换发光效率的影响因素。为了实现高效的上转换发光效率,基质材料的选择十分重要。 NaYF_4 是目前公认的发光效率最高的上转换发光的基质材料之一^[2-5]。作为一种重要的氟化物, NaLuF_4 也有类似的结构^[6-7],但 NaLuF_4 却很少有人研究。并且在稀土发光领域中由于 Tm^{3+} 的吸收截面较窄,导致 Tm^{3+} 的上转换发光性能达不到应用的需求^[8],本文对不同的基质材料、不同的合成方法和稀土离子浓度时 Tm^{3+} 的 ${}^3\text{F}^2$ 能级向基态跃迁发射出的较强紫外荧光、可见光和近红外荧光的过程进行了探究。

本文以 NaYF_4 、 NaLuF_4 为基质,再分别以油酸乙醇和柠檬酸钠辅助的水热法合成了一系列的 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 共掺杂的 NaYF_4 和 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 共掺杂的 NaLuF_4 ,通过对比发现用柠檬酸钠辅助合成的 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 、 Tm^{3+} 微晶体具有更强的荧光强度,并且 Tm^{3+} 的摩尔分数为 0.5% 时,荧光强度最大,并将其应用于防伪^[9-10]。同时,将 Ho^{3+} 掺入 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 、 Tm^{3+} 系统对荧光色彩进行调控。

2 实验

2.1 实验原料

原材料包括 Y_2O_3 (纯度为 99.99%,下同)、 Lu_2O_3 (99.9%)、 Ho_2O_3 (99.99%)、 Tm_2O_3 (99.99%) 和 Yb_2O_3 (99.99%) 的镧系元素氧化物,无水乙醇(分析纯)、油酸(分析纯)、 NH_4F (96.0%)、柠檬酸钠(99.5%)、氨水(GR, 25.0%~28.0%) 和 NaOH 等其他化学药品。试剂均购于国药集团化学试剂有限公司。实验中所用水为去离子水。

2.2 准备

将 Y_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ho_2O_3 和 Tm_2O_3 分别溶解在适量稀硝酸溶液中,加热、搅拌至溶液变成透明的胶状物时,加入定量的去离子水,继续搅拌,直至胶状物质变澄清,配成 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ 以及 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 硝酸盐溶液备用。

2.3 样品的制备

油酸乙醇辅助水热法制备 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 、 Tm^{3+} (掺杂摩尔分数分别为 $X\%$ 和 0.5%,下同)微晶体样品的基本过程:在烧杯中加入 0.6 g NaOH 、6.0 mL 的去离子水和 10.0 mL 乙醇,再加上 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$,充分搅拌后,再缓慢加入 3 mL 的 NH_4F ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液,充分搅拌后得到白色乳状混浊液,将反应液缓慢地倒入反应釜内,拧紧釜盖,放入电热鼓风干燥箱内 ($220 \text{ }^\circ\text{C}/18 \text{ h}$)。冷却至室温后取出反应产物,离心洗涤,所得产物在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h 即得到白色 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 、 Tm^{3+} 微晶体。

柠檬酸钠辅助水热法制备 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 、 Tm^{3+} ($X\%/0.5\%$) 微米棒样品的基本过程:将 10 mL 的去离子水、1.5 mmol 柠檬酸钠 ($0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 加入到 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 的混合溶液中,然后,将溶液充分搅拌以形成 Cit^{3-} 与 Ln^{3+} 摩尔比为 1:1 的螯合络合物 (CitLn)。接下来,在充分搅拌的情况下将 6 mmol NH_4F ($1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 水溶液滴入 CitLn 螯合络合物中。然后,使用氨水将混合溶液的 pH 值调节至约 8.5。随后,将混合的乳状胶体溶液转移至体积为 50.0 mL 的聚四氟乙烯内衬中,再将其放入高压釜中,并在 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 18 h,得到的溶液经过离心后,接着用乙醇和去离子水交替洗涤数次。再将获得的微晶产物在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h,获得最终产物。

柠檬酸钠辅助水热法制备 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 、 Tm^{3+} ($X\%/0.5\%$) 光滑微米管样品的基本过程与柠檬酸钠辅助水热法制备 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 微米棒的过程一致,加入柠檬酸钠的量为 3 mmol,加入 NH_4F 的量为 12 mmol。

柠檬酸钠辅助水热法制备 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 、 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} ($40\%/1\%/X\%$) 粗糙微米管样品的基本过程与柠檬酸钠辅助水热法制备 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 、 Tm^{3+} ($X\%/0.5\%$) 微米棒的过程一致,在此基础上加入 Ho^{3+} 。

2.4 样品的表征方法

粒子的形貌和尺寸通过日本日立公司的 S-4800 Hitachi 型扫描电子显微镜 (SEM) 和型号为 88-55008 的 BRESSER 生物显微镜进行观察。利用波长为 980 nm 的连续激光器作为共聚焦激发光源对上转换荧光材料进行光谱学表征。荧光信号通过光学显微镜聚焦系统 ($NA=1.40, 1000\times$, 油浸)

输送到 CCD 摄谱系统 (CCD, ACTON, SP2750i, 0.008 nm) 以及 0.75 m 单光栅单色仪和光电倍增管 PD471 (PMT, ACTON), 最后输送到计算机分析完成。同步荧光图案通过共聚焦显微镜捆绑 Canon 75 600D 相机俘获。所有的光学测量均在室温下进行。

3 实验结果与讨论

图 1 是以 NaYF_4 和 NaLuF_4 为基质的微晶体的 SEM 照片。图 1(a) 展示了在油酸乙醇辅助下, 利用水热法合成的 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 掺杂的 NaYF_4 微晶体的 SEM 照片; 图 1(b) 展示了 pH=8.5 时在柠檬酸钠辅助下, 水热法合成的 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 掺杂的 NaYF_4 微

晶体的 SEM 照片; 图 1(c) 展示了 pH=8.5 时在柠檬酸钠辅助下, 水热法合成的 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 掺杂的 NaLuF_4 微晶体的 SEM 照片; 图 1(d) 展示了 pH=8.5 时在柠檬酸钠辅助下, 水热法合成的 Yb^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 掺杂的 NaLuF_4 微晶体的 SEM 照片。由图 1 可看出, 基质是 NaYF_4 时, 在油酸乙醇辅助下合成的微晶体呈短小的米粒形状; 在柠檬酸钠辅助下合成的微晶体呈光滑的微棒形状。基质是 NaLuF_4 时, 在柠檬酸钠辅助下合成的微晶体是短小的空心微管形状, 在其基础上掺杂一定量的 Ho^{3+} , 由图 1(d) 可以看出, 微晶体表面上附着许多细小颗粒, 空心微管变为粗糙实心微管, 形貌、尺寸一致, 分布均匀。

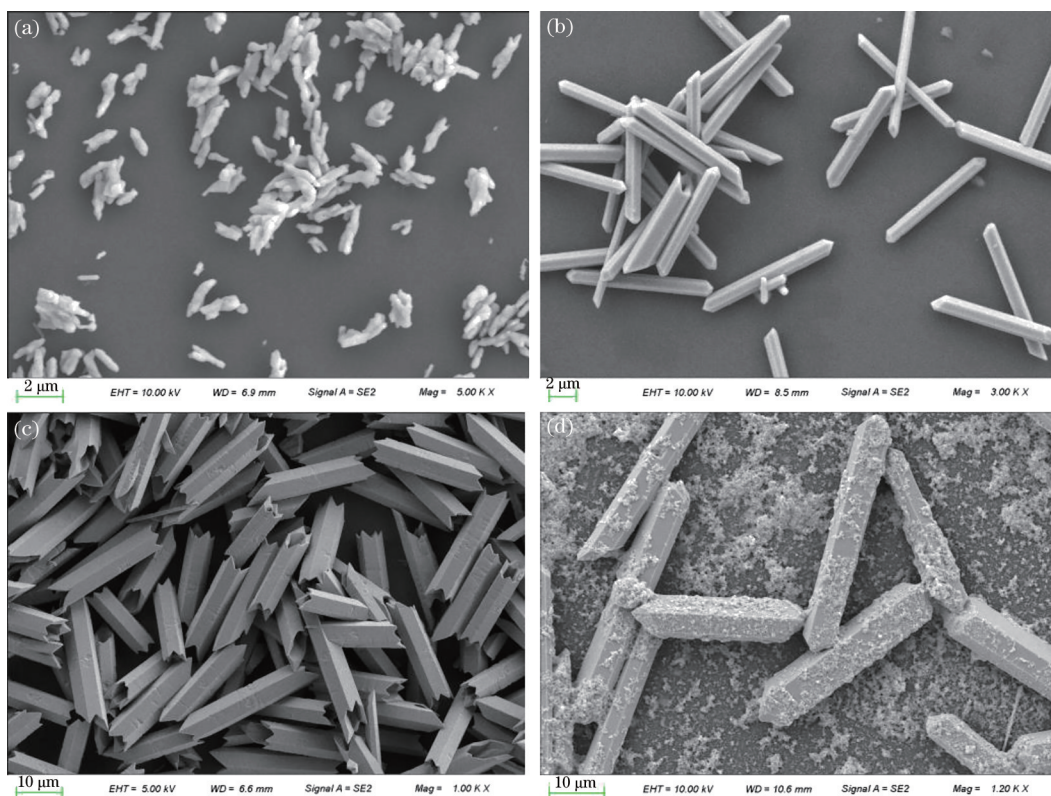


图 1 水热法合成氟化物微晶体的 SEM 照片。(a) 油酸乙醇辅助下合成的 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 共掺的 NaYF_4 微晶体; 柠檬酸钠辅助下合成的 (b) Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 共掺的 NaYF_4 微晶体、(c) Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 共掺的 NaLuF_4 微晶体、(d) Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 共掺的 NaLuF_4 微晶体

Fig. 1 SEM photos of fluoride microcrystals synthesized by hydrothermal method. (a) NaYF_4 microcrystals co-doped with Yb^{3+} and Tm^{3+} were synthesized by oleic acid alcohol; (b) NaYF_4 microcrystals co-doped with Yb^{3+} and Tm^{3+} , (c) NaLuF_4 microcrystals co-doped with Yb^{3+} and Tm^{3+} , and (d) Yb^{3+} , Tm^{3+} , and Ho^{3+} co-doped with NaLuF_4 microcrystals

为了探究油酸乙醇和柠檬酸钠辅助下水热合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 、 Tm^{3+} 的不同, 对其进行了光谱测试, 图 2 是采用激光共聚焦显微模式将红外 980 nm 激光会聚成半径约 $1 \mu\text{m}$ 的光斑, 局域激发单颗粒样品, 获得的不同微晶体的上转换发射光谱

图。图 2 中的 a 曲线 Yb^{3+} 摩尔分数为 80%, 是用油酸乙醇法辅助制备的; b 曲线 Yb^{3+} 摩尔分数为 99%, 是用油酸乙醇法辅助制备的; c 曲线 Yb^{3+} 摩尔分数为 80%, 是用柠檬酸钠法辅助制备的; d 曲线 Yb^{3+} 摩尔分数为 90%, 是用柠檬酸钠法辅助制备的。它们

均在 220 °C 的高温下反应了 18 h。由图 2 可知,柠檬酸钠法辅助制备的 NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ 上转换发光强度大于油酸乙醇法辅助制备的 NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ 上转换发光强度,且发光强度随着 Yb³⁺ 浓度的增大而增大。并且在其他条件相同的情况下,尺寸越大的微晶体其荧光强度相对越大。图 1(a)、(b) 分别表示油酸乙醇辅助下合成的 NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ 微晶体和柠檬酸钠辅助下合成的 NaYF₄:Yb³⁺,

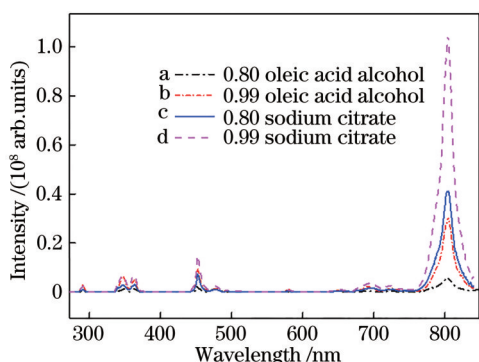


图 2 980 nm 激发下 NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ 的上转换发射光谱
Fig. 2 Up-conversion emission spectra of NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ under 980 nm excitation

Tm³⁺ 微晶体的 SEM 照片,显然,油酸乙醇合成的 NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ 微晶体尺寸远小于柠檬酸钠辅助下合成的 NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ 微晶体。综上所述可知,柠檬酸钠法优于油酸乙醇法。

为了提升油酸乙醇法辅助制备的 NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ 的荧光性能,将制备好的 NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ 取样放入坩埚中,然后在高温反应炉中退火 2 h,退火温度分别为 500 °C、600 °C、700 °C。如图 3 所示,可以看出随着退火温度的升高,上转换荧光强度反而越来越弱,没有达到预期目标,但同时发现退火温度越低的微晶体上转换发光强度反而越高,所以对其进行低温退火,退火温度分别为 200 °C、300 °C、400 °C。图 3(a) 是不同退火温度下样品荧光发射谱,图 3(b) 是各荧光强度峰的积分图,图 3(c) 是用 980 nm 的激光激发下的不同退火温度下的荧光照片,肉眼观测可知,上转换发光强度先弱后强然后再变弱,因此可以得出最佳退火温度为 300 °C。低温退火处理的样品最显著的结果是发光强度显著增大,退火后的样品比母晶发光更加稳定,增加了上转换发光强度和热稳定性。

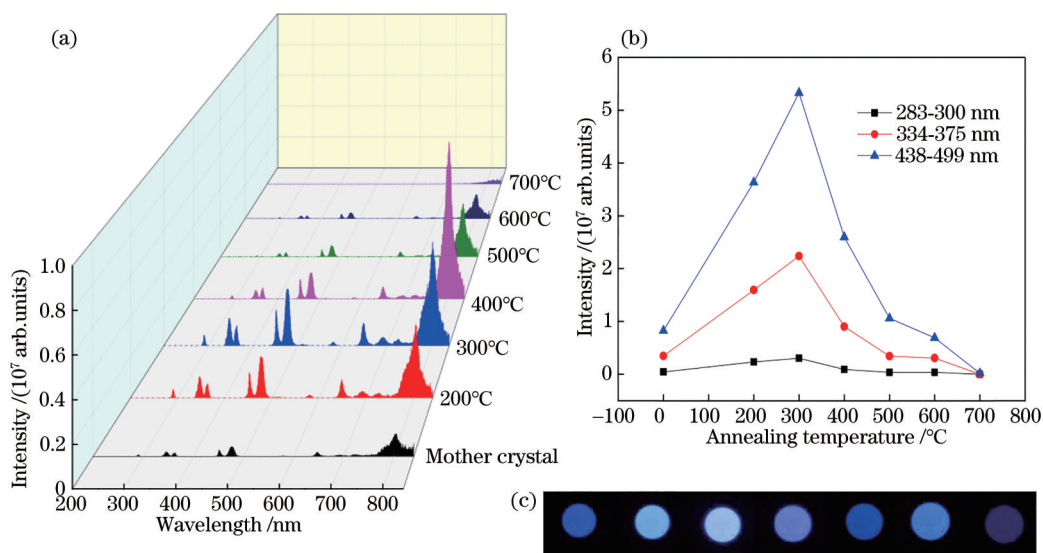


图 3 在 980 nm 激发下不同退火温度下 NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ 微晶体的荧光性质。(a) 上转换荧光发射谱;(b) 荧光强度峰的积分图;(c) 荧光照片
Fig. 3 Comparison of the fluorescence properties of NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ microcrystals at different annealing temperatures under 980 nm excitation. (a) Up-conversion fluorescence emission spectra; (b) integral diagram of fluorescence intensity peak; (c) fluorescence photograph

根据以上研究得出柠檬酸钠辅助法优于油酸乙醇辅助法的结论,所以实验继续采用柠檬酸钠辅助法制备 NaLuF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ 微管,图 4 是 Yb³⁺ 摩尔分数分别为 10%、20%、40%、60% 和 80% 的 SEM

图(目镜 20×,物镜 40×,放大倍数 800×)。可以看出 NaLuF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ 的样品呈微管状,且随着 Yb³⁺ 摩尔分数的增加,微管逐渐变短,后又变长,样品分布均匀,大小均一。图 5(a) 是 NaLuF₄:Yb³⁺,

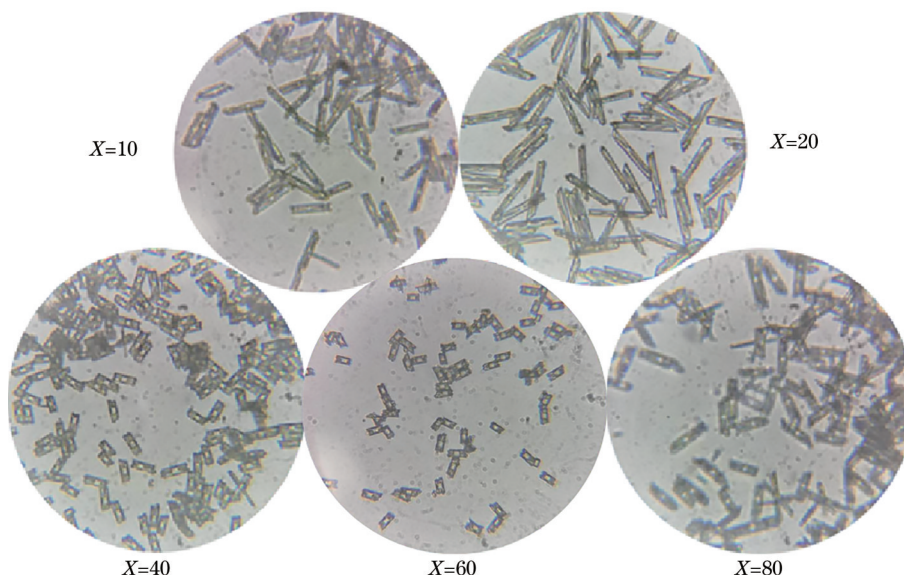


图 4 柠檬酸钠辅助法制备的 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}(X\%/0.5\%)$ 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}(X\%/0.5\%)$ prepared by sodium citrate assisted method

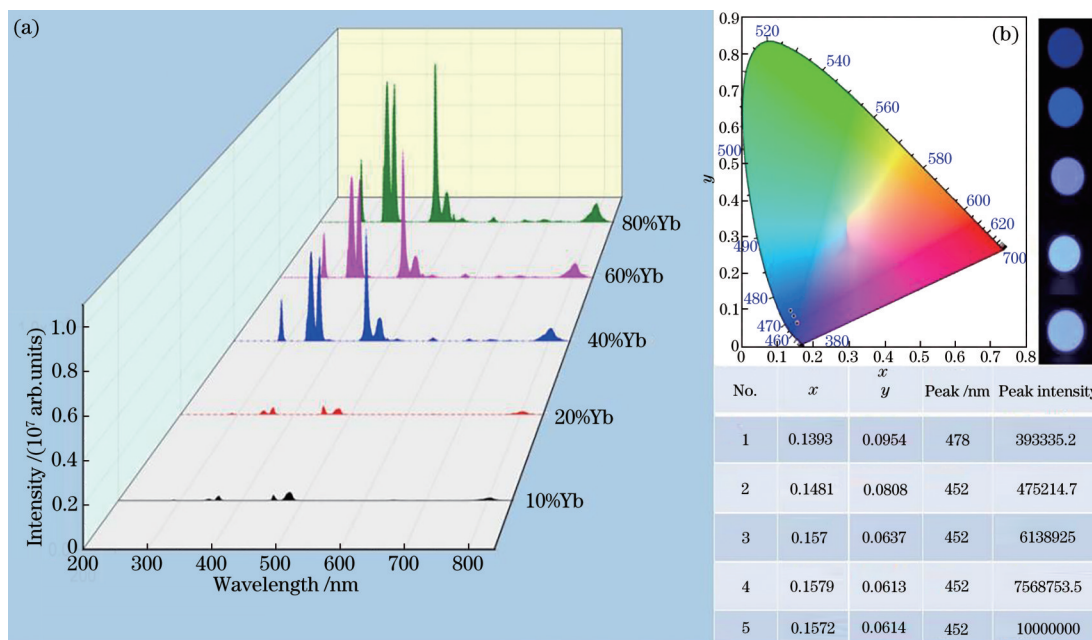


图 5 光谱图。(a)柠檬酸钠法制备 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}(X\%/0.5\%)$ 上转换荧光发射谱；(b)色坐标图和 980 nm 激发下的样品照片

Fig. 5 Spectrograms. (a) $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}(X\%/0.5\%)$ up-conversion fluorescence emission spectra prepared by sodium citrate method; (b) color coordinate diagram and photo of samples under 980 nm light

Tm^{3+} 的上转换荧光发射谱, 图 5(b) 是色坐标图和 980 nm 光源激发下的样品照片。从上转换荧光发射谱、色坐标图和照相机拍摄的荧光照片可以看出, 随着 Yb^{3+} 的摩尔分数逐渐增加, 发光强度逐渐增强, 因为 Tm^{3+} 的存在, 发蓝光, 并且蓝光由暗到亮。

实验结果表明, 在柠檬酸钠辅助水热法下, 基

质是 NaLuF_4 时样品的发光性能最好, 所以在此基础上加入 Ho^{3+} , 制备 $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 共掺的 NaLuF_4 。图 6(a) 和 (b) 是 Ho^{3+} 摩尔分数为 1%, Yb^{3+} 摩尔分数为 40% 和 80% 条件下, 随 Tm^{3+} 掺杂量变化的上转换荧光发射谱图、色坐标图和照相机拍摄的荧光照片。可以看出, 无论 Yb^{3+} 摩尔分数是 40% 还是 80%, Tm^{3+} 摩尔分数为 0.5% 时发光

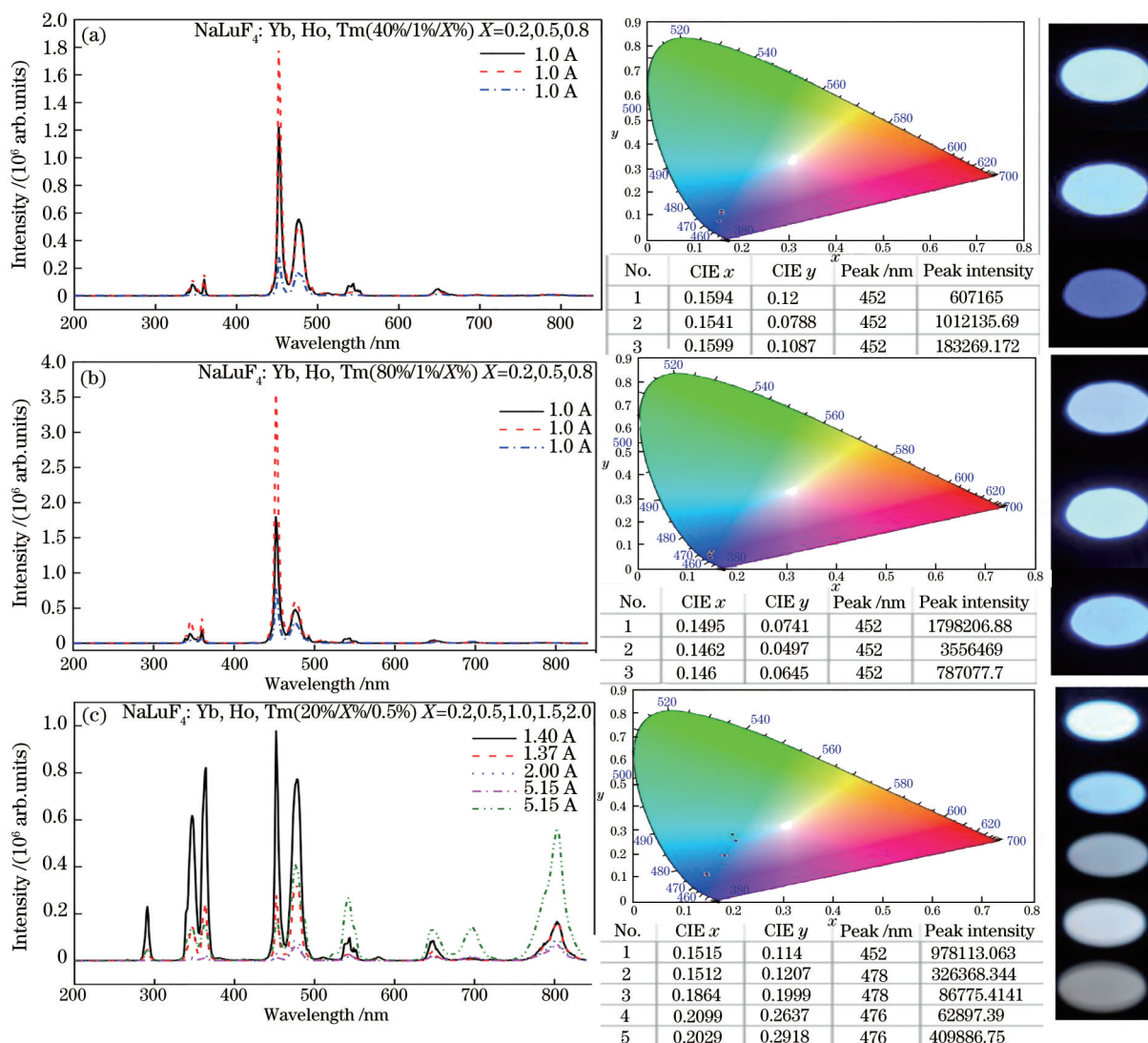


图6 光谱图。(a)(b)随 Tm^{3+} 掺杂量变化和(c)随 Ho^{3+} 掺杂量变化的上转换荧光发射谱图、色坐标图和 980 nm 激发下的照片
 Fig. 6 Spectrograms. Up-conversion fluorescence emission spectra, color coordinates, and photos of samples under 980 nm excitation with the change of (a) (b) Tm^{3+} doping amount and (c) Ho^{3+} doping amount

最好,因此在之后实验中 Tm^{3+} 摩尔分数都为 0.5%。之后加入 Ho^{3+} ,样品颜色由蓝发白。图 6(c)是 Tm^{3+} 摩尔分数为 0.5%, Yb^{3+} 摩尔分数为 20% 条件下,随 Ho^{3+} 掺杂量变化的上转换荧光发射谱图、色坐标图和照相机拍摄的荧光照片。可以看出,当波长小于 500 nm, Ho^{3+} 摩尔分数为 0.2% 时发光最强,当波长大于 500 nm, Ho^{3+} 摩尔分数为 2% 时发光最强。由于探究的是 Tm^{3+} 短波长发光,紫外光下的照片验证了上述结果:当 Ho^{3+} 摩尔分数为 0.2% 时,荧光最亮,发光最强,发出耀眼的白光,继续增大 Ho^{3+} 摩尔分数,上转换荧光的颜色逐渐发灰。

此外,探究了不同激光功率激发下的微晶体上转换发光。选择的激发样品是柠檬酸钠法制备的

$NaLuF_4: Yb^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+} (40\%/1\%/0.5\%)$ 微米棒,图 7 是用 980 nm 的激发光激发得到的发射光谱图,可以看出随着激发功率的不断增大,样品的上转换发光强度逐渐增强,并且由色坐标图和波长为 980 nm 照射下的照片可以看出荧光发光颜色由纯蓝色逐渐变为紫色,最后变为亮白色。

为了验证 Tm^{3+} 掺杂的上转换发光材料应用在防伪领域的可行性,选用发光强度最好的 $NaLuF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}$ 微米管来制作安全墨水,将其分散到去离子水、甘油和无水乙醇的混合溶剂中(最佳质量比为 2:1),然后将上述混合物先强力搅拌 20 min,后超声处理 10 min,最终得到的安全墨水如图 8 所示。可以得出,用 980 nm 的激光器激发,激发功率越强,颜色越亮,荧光上转换发光强度越强。

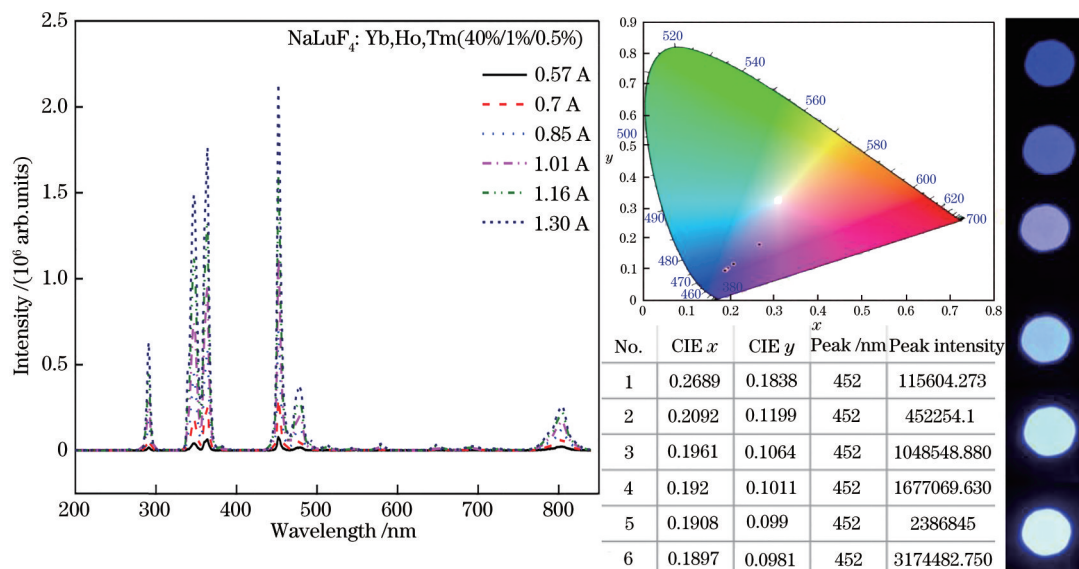


图 7 NaLuF₄:Yb³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺ (40%/1%/0.5%) 微米棒的上转换荧光发射谱图、色坐标图和 980 nm 光下的样品照片
 Fig. 7 Up-conversion fluorescence emission spectra, color coordinates, and photo of samples under 980 nm excitation of NaLuF₄:Yb³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺ (40%/1%/0.5%) microrods

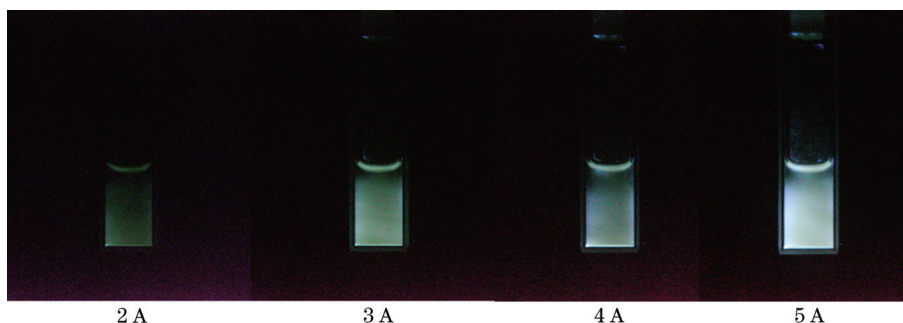


图 8 NaLuF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ 微米管制成的安全墨水照片
 Fig. 8 Photo of safety ink made of NaLuF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ microtubes

安全油墨的印刷是在佳能 PIXMA ip2780 的喷墨打印机上进行的,将制作好的安全墨水放入打印机的墨盒中,反复多次打印(让安全墨水充分覆盖),打印出的图案在正常条件下是隐藏的,人们无法发现。当用 980 nm 的激光照射时,隐藏图案就会

显现出来,图 9 就是用安全墨水制作的花朵防伪图案。

此外,这些发光安全油墨还可以用于 A4 纸上的指纹识别,具有三级指纹安全特征,在提高非法仿制难度的同时,提高了防伪水平。本文不仅为制

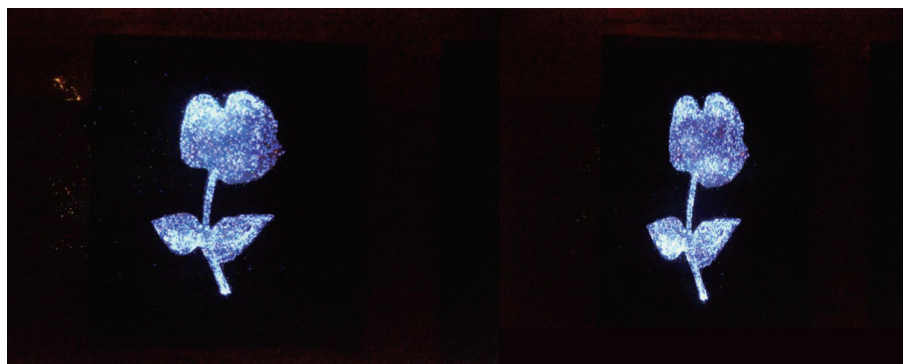


图 9 NaLuF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ 微米管安全墨水打印的花朵防伪照片
 Fig. 9 Anti-counterfeiting photo of flowers printed with NaLuF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ microtubes security ink

备高效、热稳定的上转换材料提供了一种有效的方法,而且表明了这些镧系掺杂的微晶体在指纹成像、防伪、荧光标记等上转换领域具有巨大的应用潜力。

4 结 论

本文采用油酸乙醇辅助的水热法制备了一系列的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ($X\%/0.5\%$) 微晶体,柠檬酸钠辅助的水热法制备了一系列的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ($X\%/0.5\%$) 微米棒、 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ($X\%/0.5\%$) 微米管和 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ($40\%/1\%/X\%$) 粗糙微米棒。研究得出微晶体上转换发光强度与退火、制备方法、基质的选择、掺杂离子浓度和激光的功率密度有关:低温退火后油酸乙醇辅助的水热法所制备的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 荧光强度显著提高;柠檬酸钠的制备方法优于油酸乙醇法;基质 NaLuF_4 优于 NaYF_4 ; Tm^{3+} 摩尔分数为 0.5% 时发光最强;激发功率越强,荧光强度越强。 Tm^{3+} 掺杂的微晶体发蓝光,当加入适量 Ho^{3+} 后,蓝光逐渐变为白光。本文通过调控微晶体上转换发光的影响因素探究了上转换荧光的发光强度,不但为稀土材料在光子器件领域的应用提供了实验数据,而且验证了其应用于防伪领域的可行性,优化了防伪技术。

参 考 文 献

- [1] Tolles W M, Nibler J W, McDonald J R, et al. A review of the theory and application of coherent anti-stokes Raman spectroscopy (CARS) [J]. *Applied Spectroscopy*, 1977, 31(4): 253-271.
- [2] Wang D, Gao D L, Dai H L, et al. Transport property of upconversion luminescence in Er/Yb doped one-dimensional NaYF_4 microcrystals[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(4): 1040-1043.
王丹, 高当丽, 戴会利, 等. 一维 $\text{NaYF}_4:\text{Er}/\text{Yb}$ 微米棒中上转换荧光的输运特性[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(4): 1040-1043.
- [3] Krämer K W, Biner D, Frei G, et al. Hexagonal sodium yttrium fluoride based green and blue emitting upconversion phosphors[J]. *Chemistry of Materials*,

2004, 16(7): 1244-1251.

- [4] Ding M Y, Lu C H, Cao L H, et al. Facile synthesis of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}/\text{Er}, \text{Yb}/\text{Tm}$) microcrystals with down- and up-conversion luminescence[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(14): 4989-4998.
- [5] Xie Y L, Shen B, Zhou B S, et al. Progress in research on rare-earth upconversion luminescent nanomaterials and bio-sensing[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(2): 0207017.
谢荧玲, 沈博, 周兵帅, 等. 稀土上转换发光纳米材料及生物传感研究进展[J]. *中国激光*, 2020, 47(2): 0207017.
- [6] Niu N, Yang P P, He F, et al. Tunable multicolor and bright white emission of one-dimensional $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Ho}, \text{Er}/\text{Tm}, \text{Tm}/\text{Ho}$) microstructures[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(21): 10889-10899.
- [7] Zhou A H, Song F, Han Y D, et al. Simultaneous size adjustment and upconversion luminescence enhancement of $\beta\text{-NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ microcrystals by introducing Ca^{2+} for temperature sensing[J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(14): 2029-2035.
- [8] Han W L, Jia Y T, Song Y L. Characters of luminescence from $\text{Tm}^{3+}\text{-Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ tri-doped oxyfluoride glass ceramics[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(2): 0216001.
韩万磊, 贾玉涛, 宋瑛林. $\text{Tm}^{3+}\text{-Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 共掺的氟氧化物玻璃陶瓷的发光特性[J]. *光学学报*, 2011, 31(2): 0216001.
- [9] Kumar P, Dwivedi J, Gupta B K. Highly luminescent dual mode rare-earth nanorod assisted multi-stage excitable security ink for anti-counterfeiting applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(48): 10468-10475.
- [10] Wu X, Zhang J J, Zhang Y H. Design method of optical phase anti-counterfeiting mask based on two-dimensional barcodes[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(21): 210604.
乌旭, 张瑾瑾, 张燕恒. 基于二维条码的光学相位防伪掩模设计方法[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(21): 210604.