

NaYF₄: Yb³⁺/Eu³⁺ 上转换发光微纳粒子在防伪识别中的应用研究

王 翀¹, 磨建业^{1,2}, 李冬冬¹, 余江波², 刘 震²

1. 西安邮电大学电子工程学院, 陕西 西安 710121

2. 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 陕西 西安 710119

摘 要 稀土掺杂上转换发光微纳粒子在防伪识别方面有着巨大的应用前景。首先采用水热合成法制备了 NaYF₄: Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子, 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及透射电子显微镜(TEM)对 NaYF₄: Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子的尺寸、形貌和结晶度等方面进行了研究, 同时使用 980 nm 的泵浦源对 NaYF₄: Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子的发光性能进行了分析; 其次将 NaYF₄: Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子与酒精按一定比例混合制成丝网印刷剂, 结合网络定制的丝网模版在纸上印制了不同字样的防伪图案, 风干后将字样暴露在 980 nm 的激光辐照下, 并使用相机对其进行成像研究; 最后将印制的字样分成两部分, 一部分保存在室内 25 °C 恒温环境下, 另外一部分保存在冬季一月份室外自然环境下, 保存地点均为西安市, 一周后对不同环境下的字样再次使用完全相同的实验仪器进行成像测试。实验及测试结果显示, NaYF₄: Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子与 NaYF₄ 标准卡的衍射峰完全一致, 没有其他杂质产生; 实验合成的微纳粒子外形均为六方体, 且平均长度和横截宽度分别为 209 和 175 nm, 微纳晶体表面光滑、无缺陷、未弯曲、结晶度较高、分散性较好, 电子衍射环与 NaYF₄: Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子的 312, 300 和 302 晶面相对应; NaYF₄: Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子受掺杂离子的影响, 在不同的能级跃迁下分别产生蓝、绿、黄、红四种可见光, 通过对 NaYF₄: Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子荧光光谱分析, Eu³⁺ 非对称性比率约为 1, 表明磁偶极子跃迁与电偶极子跃迁相当; NaYF₄: Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子制成的丝网印刷剂在不同环境下成像结果良好均清晰可见、容易辨识, 但受存放环境影响, 室内成像结果与最初的成像结果相比变化不大, 室外所有成像字符受到自然环境下水汽的影响, 亮度均略有下降, 但仍能识别。成像结果表明, 所制备的 NaYF₄: Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子在防伪识别方面具有稳定性、可靠性等特点, 但仍受到影响程度可控的自然环境因素影响。综合来看, 其在防伪识别方面有着很大的应用前景。

关键词 上转换发光; 水热合成法; 防伪识别; 丝网印刷; 微纳粒子

中图分类号: TQ422

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)05-1525-05

引 言

近年来, 部分假冒伪劣产品对产品生产者及所有者的合法权益造成了损害^[1]。随着防伪识别技术的不断发展, 人们生活、生产的安全性得到了提高^[2]。生活中常用的防伪识别技术有射频识别标签、激光全息图、发光油墨等^[3]。由于发光油墨独特的物理及化学性质, 逐渐被应用于各行各业^[4]。发光油墨一般可分为光致变色化合物和上转换发光油墨^[5]。光致变色化合物制备的发光油墨具有可逆性、较高的量子产率及较好的发光稳定性等特点, 但是此类发光油墨具有较高

的毒性, 不宜在食用性产品上进行标记^[6]。与光致变色化合物相比, 上转换颗粒制备的发光油墨不仅无毒而且具有较窄的发射带、较高的抗干扰能力、较宽的发光范围等特点, 因而上转换发光油墨被看作是最有潜力的防伪识别材料^[7]。在生活及产品生产中, 防伪图案经常采用打印机进行印制, 但在印制过程中存在如下不足, 首先, 防伪图案在印制过程中会使打印机产生瞬间高温, 导致上转换颗粒晶体表面产生大量的损伤, 影响上转换发光性能^[8]。其次, 高分辨率的喷墨式打印机价格昂贵, 会造成实验成本增加。然而丝网印刷具有印刷油墨制备简单、模版容易获取、刻制图案灵活等优点, 经常被应用在实验及生产过程中^[9]。

收稿日期: 2020-04-16, 修订日期: 2020-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(61805199), 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2019JQ-863), 陕西省自然科学基金(2020JM-578), 陕西省教育厅专项科研计划项目(18JK0707)资助

作者简介: 王 翀, 1972 年生, 西安邮电大学电子工程学院教授 e-mail: cw72@xupt.edu.cn

为探究上转换微纳粒子在防伪识别中的应用,学者们也做了大量的研究。武汉大学的姚维京等成功制备了 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 大规模微纳粒子,并将微纳颗粒应用于丝网印刷,成像结果清晰可见^[10]。美国的 Som 等使用 Li^+ 掺杂的 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微纳粒子制备了防伪识别剂,并成功印制了指纹图案,在 980 nm 的激光辐照下,指纹形状、宽度、纹脊等均可辨识^[11]。Liu 等将猪血、鸡血与 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 微纳粒子混合制成丝网印刷剂并应用于指纹识别,成像结果清晰可见且不易用水冲洗^[12]。由于 Eu^{3+} 具有红色荧光辐射强、辐射寿命长和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁对环境超敏感等特点^[13],所以本文采用 Eu^{3+} 作为激活离子。 NaYF_4 作为微纳晶体的基质材料,采用水热合成法制备了 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子。将 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子与酒精按一定比例混合制成丝网印刷剂,并结合丝网模版在纸上印制了不同字样的防伪图案,然后将保存在不同环境下的防伪图案暴露在 980 nm 的激光下进行成像分析与研究。实验结果清晰可见、容易辨识,此类上转换材料在防伪识别方面有很大的应用前景。

1 实验部分

1.1 样品

六水硝酸钇 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%), 硝酸镱 ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, 99.99%), 硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, 99.99%), 天津市恒兴试剂制造有限公司生产的氟化铵 (NH_4F , AR), 氯化钠 (NaCl , AR), 柠檬酸钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AR), 油酸 ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$, AR) 从天津市天力化学试剂有限公司购得; 通过天津科密欧化学试剂有限公司获得乙二醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, AR)。

1.2 微纳粒子制备过程

$\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子采用水热合成法制备而成,首先,称取 10 mmol (2.940 1 g) 的柠檬酸钠溶于 10 mL 的蒸馏水中,置于 100 mL 的烧杯中,室温下搅拌均匀。其次在烧杯中加入 4 mmol 的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.9 mmol ($0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液 3 mL) $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, 0.1 mmol ($10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液 10 mL) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, 室温下磁搅拌 10 min, 形成乳状液。再依次加入 14.4 mmol NaCl , 油酸 10 mL, 乙二醇 25 mL, 30 mmol NH_4F (1.111 1 g), 搅拌 30 min 后,将混合物转移到高压釜中,在 180 °C 的环境下密封保存 6 h。最后将产物分别用去水离子和乙醇离心洗涤 3 次。干燥并研磨得到上转换微纳颗粒。

1.3 表征

粉末 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD): 使用 XRD 对微纳粒子晶体结构进行测试。实验所用的 XRD 是德国布鲁克 D2PHASER 型 XRD, 基本参数为: 室温下采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$, λ 为 0.154 6 nm, 2θ 范围是 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。

扫描电子显微镜: 使用德国卡尔蔡司公司生产的场发射扫描电子显微镜 SIGMA 500 对 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子的晶体形貌及尺寸进行测试。

透射电子显微镜: 采用美国 FEI 公司生产的 Tecnai G2

型透射电子显微镜对 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子的晶体形貌及结构等信息进行测试。

光致发光光谱: 荧光光谱采用日立 F-4500 型荧光光谱仪进行测试, 泵浦光源采用 980 nm 的激光器进行激发。

丝网印刷: 丝网印刷模板通过网络定制。激光器使用 2 W 且功率可调的 980 nm 激光器; 拍照设备是英国安道尔公司生产的高性能相机。室温下无光或弱光下进行实验。

2 结果与讨论

2.1 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子晶体结构研究

通过扫描电子显微镜对 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子的晶体形貌及尺寸进行分析。如图 1(a) 是 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 照片, 图 1(b) 是图 1(a) 局部放大图, 如图所示样品外貌为大小均匀的六方体, 表面光滑、无缺陷、未弯曲, 微纳粒子结晶度较高。图 1(c) 是 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子的透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 图片, 平均长度和横截宽度分别为 209 和 175 nm, 微纳粒子外貌为大小均匀的六方体, 且分散性较好结晶度较高。图 1(d) 是 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子的选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 图谱, $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子为单晶体, 衍射环对应微纳粒子 312, 300 和 302 晶面。 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子大小尺寸及结晶度可以满足微纳粒子在丝网印刷中的应用。

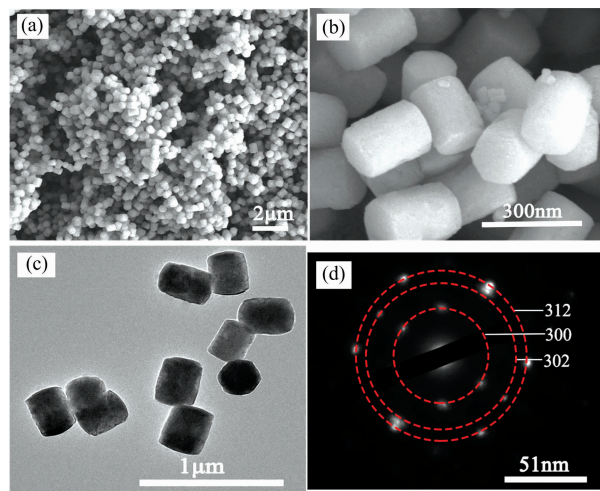


图 1 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子 SEM (a), SEM 局部放大图 (b), TEM (c), SAED (d)

Fig. 1 SEM (a), SEM local enlargement (b), TEM (c), SAED (d) of $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ micro-nano particles

图 2 是 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子 XRD 衍射图谱。如图所示, 所有衍射峰与标准 NaYF_4 (PDF: 28-1192) 衍射峰一致, 没有其他杂峰, 晶格参数为 $a = b = 5.6$, $c = 3.3$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 群空间为 $P6_3/m$, 实验合成了纯的 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子。

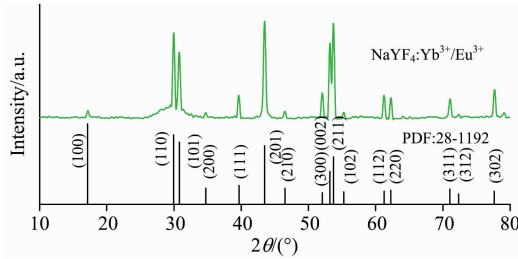


图 2 NaYF₄:Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子 XRD 图谱
 Fig. 2 XRD pattern of NaYF₄:Yb³⁺/Eu³⁺ micro-nano particles

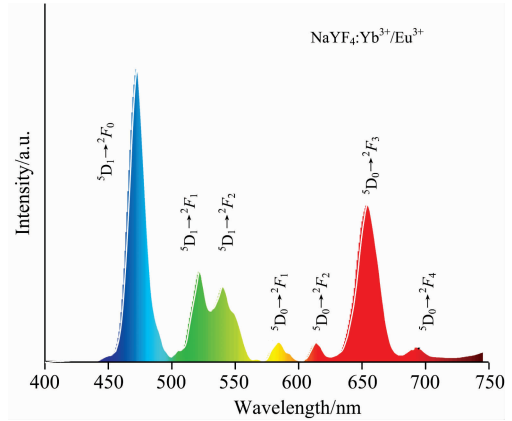


图 4 NaYF₄:Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子荧光光谱
 Fig. 4 Fluorescence spectrum of NaYF₄:Yb³⁺/Eu³⁺ micro-nano particles

2.2 NaYF₄:Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子发光性能研究

NaYF₄:Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子的发光性能会直接影响防伪字符的成像结果。图 3 是 NaYF₄:Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳颗粒的能级跃迁示意图，在 980 nm 的光源下，Yb³⁺ 发生双光子吸收，先从 ²F_{7/2} 能级跃迁到 ²F_{5/2} 能级，然后激发态电子再次跃迁，与 Eu³⁺ 发生了交叉弛豫和能量传递，随后处于 ⁵D_J 能级的电子发生辐射跃迁到低能级，发出 475, 526, 540, 586, 612, 655 和 693 nm 的可见光。

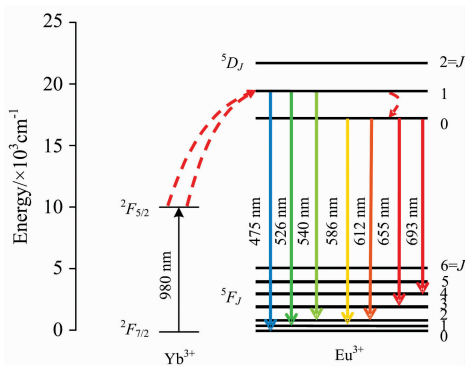


图 3 NaYF₄:Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子能级跃迁示意图
 Fig. 3 Schematic illustration of the energy level transition about NaYF₄:Yb³⁺ and Eu³⁺ micro-nano particles

由于裸露的 5d 电子层导致晶格结构受环境影响较大^[13-14]，跃迁能量随晶场环境的改变而发生变化，不同的基质与敏化剂均会对 Eu³⁺ 激活效果产生影响^[15]。如图 4 所示 NaYF₄:Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子暴露在 980 nm 的激光下，受掺杂离子的影响，产生了 ⁵D₁→⁷F₀，⁵D₁→⁷F₁，⁵D₁→⁷F₂，⁵D₀→⁷F₁，⁵D₀→⁷F₂，⁵D₀→⁷F₃，⁵D₀→⁷F₄ 的跃迁辐射，并发出蓝、绿、黄、红四种颜色的可见光。在 Eu³⁺ 能级跃迁过程中 ⁵D₀→⁷F₂ 发射峰属于电偶极子跃迁，⁵D₀→⁷F₁ 发射峰属于磁偶极子跃迁，当 Eu³⁺ 在晶格位中占据对称中心格位时主要以磁偶极子跃迁为主，相反当 Eu³⁺ 在晶格位中不占据对称中心格位时主要以电偶极子跃迁为主^[16]。⁵D₀→⁷F₂/⁵D₀→⁷F₁ 为 Eu³⁺ 非对称性比率 α，该比率越大主要以非对称中心格位为主。通过 NaYF₄:Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子荧光光谱分析，⁵D₀→⁷F₂ 及 ⁵D₀→⁷F₁ 对应的峰值比为 1.06:1.01，Eu³⁺ 非对称性比率约为 1，表明电偶极子跃迁与磁偶极子跃迁相当。

2.3 NaYF₄:Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子在防伪识别中的应用

丝网印刷是防伪图样制作的最后一道工序，图 5 是丝网印刷过程。如图 5 所示，首先将 NaYF₄:Yb³⁺/Eu³⁺ 微纳粒子和乙醇混合制成丝网印刷剂，然后将已经制备好的丝网印刷剂倒在丝网印刷模版上。图 5(a)是印有特殊字符的丝网印刷模版，图 5(b)是丝网印刷过程，使用涂刷器左右刷制，使丝网印刷剂均匀的涂抹在丝网字符上。所印制字符如图 5(c)所示，在白色的 A4 纸上使用白色的印刷剂几乎看不到印刷字符。图 5(d)是印刷字符的成像过程，最后将印有字符的模版暴露在 980 nm 的激光下，就可以看到明亮、发光的字符。

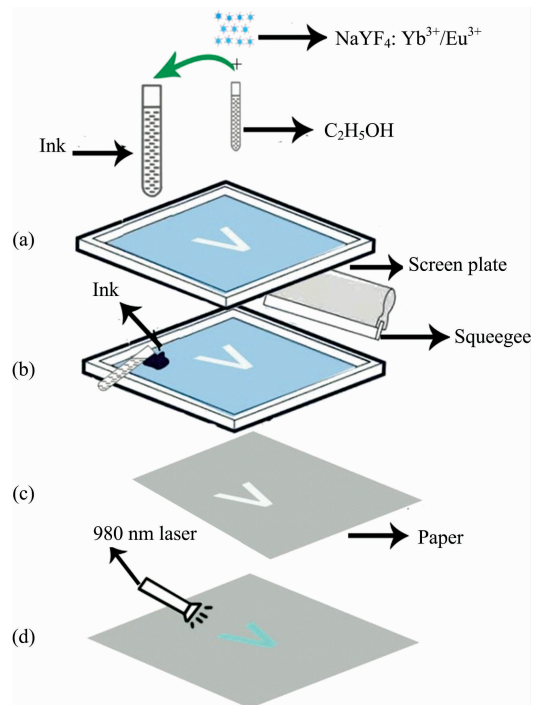


图 5 丝网印刷过程
 Fig. 5 Process of screen printing

丝网印刷的成像结果如图 6 所示。其中图 6(a)是所要印

制的原始字符(T, N, V, D), 图 6(b)是将模版字样印刷在白色的 A4 纸上, 白色的印刷剂在白色的背景下基本看不到字符显示。在黑暗环境下使用 980 nm 的激光器对印制字符进行照射后得到如图 6(c)所示的成像结果, 印制字符明亮可见, 容易辨识, 适用于防伪识别。

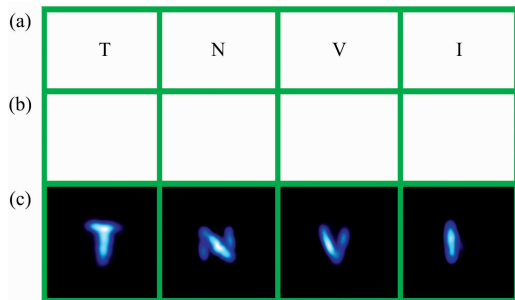


图 6 丝网印刷的成像结果

Fig. 6 Imaging results of screen printing

为考察不同环境下丝网印刷的成像结果, 将相同条件下制备的丝网印刷图案分成两部分分别放置在不同环境下保存, 一部分保存在室内 25 °C 恒温环境下, 另外一部分保存在冬季一月份室外自然环境下, 保存的地点均为西安市, 一周后对不同环境下的字样再次使用完全相同的实验仪器及条件进行测试。实验结果如图 7 所示, 图 7(a)是丝网印刷模版刻制的原始字样, 图 7(b)是印制字样风干以后初次成像结果, 图 7(c)和图 7(d)分别是保存在室内和室外一周以后印刷字样的成像结果。图 7(c)与图 7(b)相比, 成像结果变化不大, 图案明亮可见, 容易辨识。图 7(d)与图 7(b)相比, 成像字符的亮度略有下降外, 各个字符基本能识别。稀土离子发光主要是 $4f$ 电子跃迁, 本身发光受外界影响较小, 引起成像字符亮度略有下降的原因是自然环境下, 环境中的水分子进入到材料中, 会造成稀土离子的非辐射跃迁增多, 影响发光强度和效果。由于本实验为原理性实验, 未对印刷界面采取后续保护性处理措施, 后期如果实际应用, 需对材料表面涂有机薄膜或混合有机粘合剂等进行保护处理, 以降低外界环境的影响。

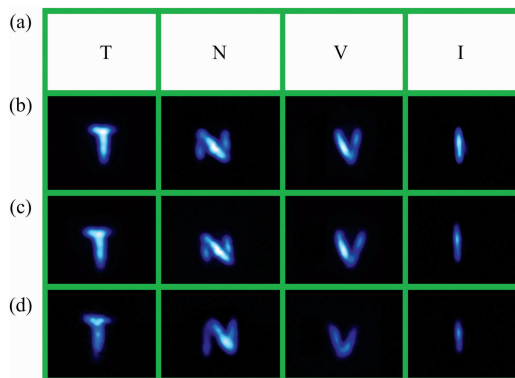


图 7 不同环境下丝网印刷成像结果

Fig. 7 Results of screen printing imaging in different environments

3 结 论

采用水热合成法成功制备了长度为 209 nm、横截宽度为 175 nm 的 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子。首先通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜及透射电子显微镜对 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子的结构及形貌进行了测试, 结果显示微纳粒子不仅结晶度高, 而且晶体表面光滑、无缺陷、未弯曲, 外形呈六方体。 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子在 980 nm 的激光器激发下, 同时发出 475 nm 处的蓝光、525 和 540 nm 处的绿光、586 和 615 nm 处的黄光及 655 和 693 nm 处的红光。将 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子用于制备丝网印刷剂, 并成功印制了不同字样的防伪图案。最后将丝网印刷字样分别存储在室内和室外环境下, 一周以后将保存在不同环境下的样品再次暴露在 980 nm 的激光下进行成像实验。实验结果表明, 保存在室内的字样受环境影响较小, 图案成像均明亮可见, 容易辨识, 室外保存的字样由于受自然环境因素水汽的影响, 成像字符的亮度略有下降外, 各个字符基本能识别。所制备的 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 微纳粒子制成的丝网印刷剂在防伪识别方面有着很大的应用前景。

References

- [1] Li L, Green K, Hallen H, et al. *Nanotechnology*, 2015, 26(2): 025101.
- [2] Shao B, Yang Z W, Wang Y D, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(45): 25211.
- [3] Andres J, Hersch R, Moser J, et al. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(32): 5029.
- [4] Zeng S J, Yi Z, Lu W, et al. *Advanced Funct. Mater.*, 2014, 24: 4051.
- [5] Zhao C Z, Kong X G, Liu X M, et al. *Nanoscale*, 2013, 5(17): 8084.
- [6] ZHOU Zhuo-rui, ZHAO Xiu-jian(周卓锐, 赵修建). *Acta Photonica Sinica(光子学报)*, 2019, 48(2): 0216001.
- [7] Chen H, Lang Y, Zhao D, et al. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2015, 174: 70.
- [8] Luo Q, Deng X H, Chen W S, et al. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2018, 18(7): 5063.
- [9] Pellegrino A L, Catalano M R, Cortelletti P, et al. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 2018, 17(9): 1239.
- [10] Yao W J, Tian Q Y, Liu J, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(26): 6327.
- [11] Som S, Yang C Y, Das S, et al. *Ceramics International*, 2019, 45(5): 5703.
- [12] Liu C M, Zhang L Y, Lu L, et al. *Dyes and Pigments*, 2018, 149: 822.
- [13] Kozhevnikova N, Batueva S Y. *Inorganic Materials*, 2019, 55(1): 59.

- [14] Wang J D, Zhen Q, Mirabbos, et al. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36(4): 353.
- [15] LI Yang-yang, LI Xin, ZHOU Hao, et al(李洋洋, 李鑫, 周昊). *Chinese Journal of Luminescence(发光学报)*, 2020, 41(2): 153.
- [16] Hansnath T, Salla A N. *Chemistry Select*, 2019, 4(8): 2347.

Application and Research of $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ Upconverting Luminescent Micro-Nano Particles in Anti-Counterfeiting Identification

WANG Chong¹, MO Jian-ye^{1,2}, LI Dong-dong¹, SHE Jiang-bo², LIU Zhen²

1. School of Electronic Engineering, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710121, China
2. State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China

Abstract Rare earth doped upconversion luminescent micro-nano particles have great application prospects in anti-counterfeit identification. First of all, in the article $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ micro-nano particles prepared by hydrothermal synthesis method, The size, morphology and crystallinity of $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ micro-nano particles were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope, and the luminescence properties of $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ micro-nano particles were analyzed using a 980 nm pump source; Secondly, $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ micro-nano particles and alcohol were mixed in a certain proportion to make a screen printing agent and combined with a network-customized screen template, different anti-counterfeit patterns were printed on the paper. After air drying, the words were exposed to a 980 nm laser and camera were used to study it. Finally, the printed words were divided into two parts, one was stored indoors at a constant temperature of 25 °C, and the other was stored in the outdoor natural environment in January in winter. The storage locations are all Xi'an. After one week, in different environments the words were again tested with the same experimental instruments for imaging. The experiment and test results show that the diffraction peak of $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ micro-nano particles is a completely consistent standard card of NaYF_4 , and no other impurities are generated. In this experiment, The synthesized micro-nano particles are all hexagonal in shape, and the average length and cross-sectional width are 209 and 175 nm respectively. The surface of the nanocrystal is smooth, defect-free, unbent, with high crystallinity and good dispersion. The electron diffraction ring corresponds to the 312, 300, and 302 crystal planes of $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ micro-nano particles. $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ micro-nano particles are affected by doped ions, it produces four visible lights of blue, green, yellow and red by different energy level transitions. Through fluorescence spectrum analysis of $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ micro-nano particles. The asymmetry ratio of Eu^{3+} ion is about 1. This result shows that the magnetic dipole transition is equivalent to the electric dipole transition. Screen printing agent of $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ micro-nano particles are good in different environments, the results are clear and easy to identify. However, affected by the storage environment, The results of indoor imaging have not changed much from the original imaging results. All characters of outdoor imaging are affected by moisture in the natural environment, the brightness is slightly reduced, but they can still be recognized. The imaging results show that the prepared $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ micro-nano particles have the characteristics of stability and reliability in anti-counterfeiting identification, but they are still affected by natural environmental factors with a controllable degree. On the whole, it has great application prospects in anti-counterfeiting identification.

Keywords Upconversion luminescence; Hydrothermal synthesis; Anti-counterfeiting identification; Screen printing; Micro-nano particles

(Received Apr. 16, 2020; accepted Aug. 20, 2020)