

文章编号: 1000-7032(2026)04-0692-12

基于 Eu/Tb 双模发光特性及光学信息加密与识别

刘璐雪[†], 陈禹欣[†], 高 佳, 张峻嘉, 葛浩杰, 褚 楚, 张智喻^{*}

(西安邮电大学 电子工程学院, 陕西 西安 710000)

摘要: 全球市场经济蓬勃发展、科技不断革新, 构建高效防伪技术体系以应对愈发猖獗的假冒伪劣现象, 已成为材料科学与信息安全领域的核心研究方向。传统单模光学加密因仅能在单一激发方式下产生单色发光, 防伪功能存在易被复制的局限性。光学信息加密是实现高阶防伪的一种核心技术路径, 多模光学加密凭借多波段光发射特性, 为实现高安全性、隐蔽性与可靠性的防伪应用提供了创新路径。本文使用高温固相法成功制备了 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 晶体, 运用 PL、XRD 和 SEM 等表征技术系统研究其光学与结构特性。XRD 表征证实了材料的成功合成。此外, 通过光谱表征探究了材料的发光性能。最后, 将该材料利用二进制编码应用于防伪领域。结果表明, 所设计的荧光粉体在 377 nm 和 395 nm 激发下分别表现出强烈的橙黄色和朱红色发射, 满足多模光学加密的性能要求。此外, 采用发光二极管设计了激发波长为 377 nm 和 395 nm 的新型双模激发识别设备, 实现了高效的双模光学防伪功能, 为防伪技术的发展提供了新的技术方案与理论依据。

关键词: 稀土发光; 能量传递; 双模光学防伪; 信息加密

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250247

CSTR: 32170.14.CJL.20250247

Dual-mode Luminescent Properties of Eu/Tb and Optical Information Encryption and Identification

LIU Luxue[†], CHEN Yuxin[†], GAO Jia, ZHANG Junjia, GE Haojie, CHU Chu, ZHANG Zhiyu^{*}

(School of Electronic Engineering, Xi'an University of Posts & Telecommunications, Xi'an 710000, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhangzhiyu@xupt.edu.cn

Abstract: With the booming global market economy and continuous advancement of science and technology, establishing an efficient anti-counterfeiting technology system to tackle the increasingly rampant counterfeiting and shoddy goods has become a key research focus in materials science and information security. Traditional single-mode optical encryption, which typically produces monochromatic luminescence under a single excitation mode, suffers from limitations such as susceptibility to replication. In contrast, optical information encryption represents a critical technological pathway for achieving advanced anti-counterfeiting capabilities, multi-mode optical encryption, leveraging multi-band light emission characteristics, offers an innovative pathway for anti-counterfeiting applications with high security, concealment, and reliability. In this work, $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ crystals were successfully synthesized *via* a high-temperature solid-state method. Their optical and structural properties were systematically investigated using characterization techniques such as photoluminescence (PL) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). XRD analysis confirmed the successful synthesis of the material. Furthermore, the luminescent properties were explored through spectral characterization. Finally, the material was applied in the field of anti-counterfeiting utilizing binary encoding. The results indicate that the designed phosphors exhibit strong orange-yellow and vermilion emission under 377 nm and 395 nm excitation, respectively, meeting the performance requirements for multi-mode optical encryption. Additionally, a novel dual-mode excitation scanning device, employing light-emitting

收稿日期: 2025-11-20; 修订日期: 2025-12-04

基金项目: 国家自然科学基金(12104367); 西安市科协青年人才托举计划(959202413085)

Supported by National Natural Science Foundation of China(12104367); Xi'an Association for Science and Technology Young Talents Support(959202413085)

[†]: 共同贡献作者

diodes with excitation wavelengths of 377 nm and 395 nm, was designed. This device enables efficient dual-mode optical anti-counterfeiting functionality, providing a new technical solution and theoretical foundation for the advancement of anti-counterfeiting technologies.

Keywords: rare earth luminescence; energy transfer; dual-mode optical anti-counterfeiting; information encryption

1 引言

近几年,全球范围内因假冒和盗版造成的损失平均每年达到万亿美元以上,假冒伪劣产品的威胁时刻存在。假冒伪劣产品一直是市场上的毒瘤,多年来,政府部门从法律及防伪技术层面加大了对假冒伪劣产品的打击力度。然而,由于技术的进步,部分产品所使用的防伪技术不足以应对假冒伪劣产品屡禁不止的问题。这一现状反映了研发新型安全防伪材料的紧迫性,只有通过技术创新实现防伪技术的质的飞跃,才能从根本上遏制假冒伪劣产品的泛滥^[1]。

传统光学防伪技术(如全息图、光变油墨、激光全息标签等)是广泛应用于货币^[2-4]、证件、奢侈品、药品包装等领域的防伪手段。它们主要依赖光与特殊材料/结构的相互作用产生独特的视觉效果。在众多光学防伪材料中,基于稀土掺杂的光学加密材料因其较高的稳定性、较低的毒性、具备窄荧光发射峰和光漂白恢复速度快、可同时被紫外光或近红外光激发、色纯度高、波长覆盖范围广等优点^[5-7],使得稀土发光材料在防伪技术领域有着广泛的研究前景。

传统的稀土发光防伪材料^[8]通常是指在特定激发条件下,主要发射单一波长(或极窄波长范围)光的稀土掺杂材料。这种特性源于稀土离子(尤其是三价离子)独特的4f电子跃迁,这些跃迁受到外层5s和5p电子的屏蔽,使得发射谱线尖锐(半高宽窄),从而实现高效的单色光发射。其中,典型的稀土离子为镧系元素对应的 $Ln^{3+}:Eu^{3+}$ (613 nm 红光), Tb^{3+} (545 nm 绿光), Er^{3+} (555 nm 绿光), Yb^{3+} (980 nm 近红外), Pr^{3+} (605 nm 红光/490 nm 蓝绿光), Sm^{3+} (645 nm 橙红光)^[9-15]。它们在特定的激发波长、基质、浓度下可以实现主发射峰的绝对优势。

现有防伪加密技术多基于光致发光原理,其利用365 nm紫外光激发荧光粉产生单一模态发光。这种静态、单一的安全特征不仅易于复制,也存在被伪造的风险^[16]。因此,技术安全性的突破有赖于两大关键演进:其一,是从单模态迈向多模态发光,使材料在不同激发条件下能展示迥异的

发光特征;其二,是实现从静态显示到动态变化的飞跃,让发光图案能够按需改变^[17]。基于此,开发兼具多模态与动态发光特性的新材料,已成为构建高阶防伪体系的核心需求。

现有稀土离子发光的激发方式包括上转换激发模式、下转换激发模式^[18-24],上转换激发模式要求激光光斑大、非线性过程需要高强度泵浦,所以由上转换激发模式显现出的防伪图案清晰度不够,不能更好地实现高效的荧光防伪。然而,相比较上转换的激发模式,下转换激发由单光子线性吸收,低强度光便可激发,所以通过下转换激发的防伪手段可以有效地解决上述缺陷。本文采用双模下转换激发手段,通过高温固相法制备出 $BaSi_2O_5:Eu, Tb$ 纳米晶,并对其光学性能进行分析研究,在此基础上讨论了其在光学防伪领域的可发展性。

2 实验

2.1 实验试剂

实验所用所有稀土氧化物(Eu_2O_3 、 Tb_4O_7)为分析试剂等级(A. R. $\geq 99.0\%$),由上海阿拉丁生化科技公司提供;其他化学试剂包括碳酸钡($BaCO_3$)、二氧化硅(SiO_2)、无水乙醇都由上海易恩化学技术有限公司提供。以上试剂均在实验过程中直接使用,未经进一步纯化。

2.2 制备过程

本实验使用高温固相法制备了 $BaSi_2O_5:Eu^{3+}, Tb^{3+}$,首先根据化学计量比称取原料,在玛瑙研钵中混合均匀研磨30 min并置入氧化铝坩埚中,在管式炉温度为1300 °C下反应6 h,待其自然冷却后取出晶体,使用研钵研磨15 min可得荧光粉样品。

2.3 表征方法

在日本理学公司Rigaku Dmax 3C型粉末衍射仪上使用Cu-K α 靶($\lambda=0.154\ 056\ nm$)辐射对所有样品的结构进行了X射线衍射(XRD)鉴定,并通过Rietveld精修得到晶体细化参数。通过英国爱丁堡公司FLS920型稳态/瞬态荧光光谱仪测试材料的Up-conversion(UC)、Down-conversion(DC)发射光谱以及激发光谱。实验中样品的形貌通过日本日立

公司的SU-8010型扫描电子显微镜进行表征。样品的微观形貌与元素分析采用扫描电子显微镜(SEM, 德国 ZEISS Sigma300)及其配备的 X 射线能谱仪(EDS)进行表征。观测前,样品表面需要进行喷金处理以提高其导电性。形貌观察在 3.00 kV 的加速电压下进行。为分析元素的分布情况,利用 EDS 面扫描(Mapping)模式对选定区域进行扫描。其中, 377 nm 以及 395 nm 的紫外 LED 灯来自 Lumex 公司推出的通过改进封装技术制造的可定制紫外 LED。最后,利用日本佳能公司的 DS126591 型数码单反相机对不同光源激发的防伪图案进行拍摄。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构与形貌

通过高温固相法制备出 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 系列晶体。自然界中 BaSi_2O_5 主要存在于硅钡石矿物中,其晶体形态下的结构为层状的 Si—O 链^[25]。为了确定样品的形貌和结构,对 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+}$ 以及 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 样品的 XRD 图进

行了分析,如图 1(a)所示。检查样品的 XRD 模式,以了解它们的合成。由图中可知, BaSi_2O_5 (PDF# 72-0171)的典型衍射峰与样品的 XRD 峰位一致。从样品的 XRD 实验结果可知,将稀土离子 Eu^{3+} 与 Tb^{3+} 掺杂于 BaSi_2O_5 中,其衍射峰并没有发生较大的改变,说明稀土离子 Eu^{3+} 与 Tb^{3+} 的掺杂并没有明显改变 BaSi_2O_5 样品的晶体结构,引起较大的晶格畸变。其中, Ba^{2+} 半径为 0.135 nm, Si^{4+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 半径分别为 0.026 nm、0.104 nm、0.107 nm,且因 Tb^{3+} 与 Eu^{3+} 离子半径小于 Ba^{2+} ,两种三价离子共同取代 Ba^{2+} 时会引起晶格收缩,但由于三价离子对二价离子的取代引入了正电荷过剩,必须通过产生缺陷(如 O^{2-} 空位)来补偿,这些缺陷的产生会引起晶格膨胀的倾向。因此,体系中同时存在由离子的收缩力和由电荷补偿导致的膨胀力,这两种相反的应变可达到近乎平衡的状态,在 XRD 图谱中放大其 $20^\circ\sim 30^\circ$ 角度范围,可观察到峰位普遍几乎没有变化,但在 22° 时,峰位轻微向左偏移,证明离子的掺杂对样品存在一定微弱的影响。对

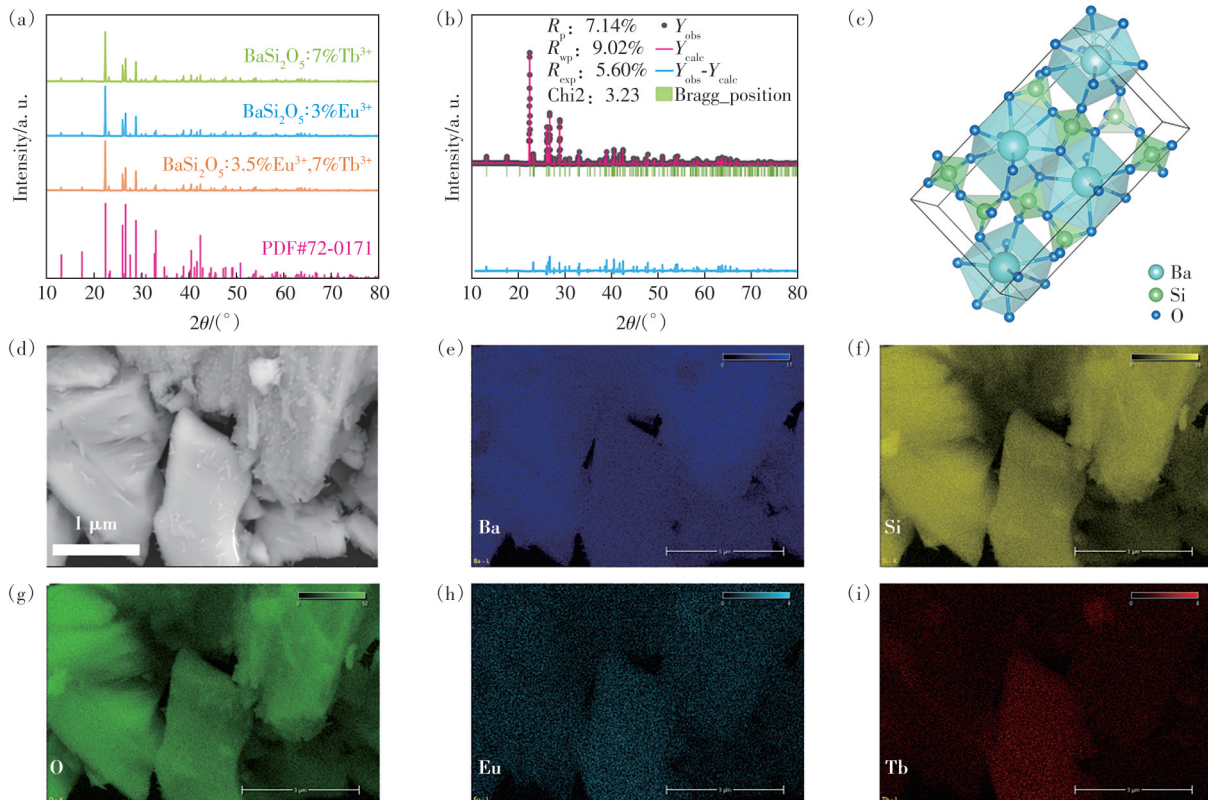


图 1 BaSi_2O_5 形貌表征。(a) $\text{BaSi}_2\text{O}_5:7\%\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:3\%\text{Eu}^{3+}$ 以及 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:3.5\%\text{Eu}^{3+}, 7\%\text{Tb}^{3+}$ 晶体的 XRD 图;(b) $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的 XRD 精修结果;(c) BaSi_2O_5 的晶体结构图;(d) $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 在 $1\ \mu\text{m}$ 标尺下的 SEM 图;(e)~(i) 元素分布图

Fig.1 Morphology characterization of BaSi_2O_5 . (a) XRD patterns of $\text{BaSi}_2\text{O}_5:7\%\text{Tb}^{3+}$, $\text{BaSi}_2\text{O}_5:3\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{BaSi}_2\text{O}_5:3.5\%\text{Eu}^{3+}, 7\%\text{Tb}^{3+}$ crystals. (b) Rietveld refinement results of the $\text{BaSi}_2\text{O}_5:3\%\text{Eu}^{3+}, 7\%\text{Tb}^{3+}$ XRD pattern. (c) Crystal structure diagram of BaSi_2O_5 . (d) SEM image of $\text{BaSi}_2\text{O}_5:3\%\text{Eu}^{3+}, 7\%\text{Tb}^{3+}$ at a scale bar of $1\ \mu\text{m}$. (e)~(i) Elemental distribution maps

BaSi₂O₅:Eu³⁺, Tb³⁺的XRD数据进行Rietveld精修,如图1(b)所示,得到其可信因子 $R_{wp}=9.02\%$, $R_p=7.14\%$,均小于15%,说明精修结果有较高的可信度。精修结果表明, Tb³⁺与Eu³⁺掺杂到BaSi₂O₅晶格中且没有杂相存在,通过精修优化后得到的BaSi₂O₅晶胞参数 a 、 b 、 c 分别是0.463 4 nm、0.769 nm、1.351 2 nm,晶胞体积 $V=0.481 51 \text{ nm}^3$ 。

利用VESTA绘制的BaSi₂O₅的晶体结构如图1(c)所示。从图中可以看出一个晶胞内包含有4个BaSi₂O₅分子,在许多硅酸盐晶体中,受不同离子键与键之间不均衡的影响,配位多面体的几何形状不像理想和规律的氧多面体组成,如氧正四面体和氧正八面体等。所以在BaSi₂O₅晶体中由Si—O键形成的层状链, Ba²⁺离子处于氧多面体空隙中, Ba²⁺离子与O²⁻离子形成七配位,其中形成的7个键中含有一个键长较长的键。Si⁴⁺离子存在于氧四面体空隙中, Si⁴⁺离子与4个O²⁻离子形成配位,其形成的4个键的键长比较均匀但仍有一些不同。

图1(d)为BaSi₂O₅:Eu³⁺, Tb³⁺在1 μm标尺下的SEM图以及各个元素分布图。从图1中可以清晰地看出,样品由大量多边形颗粒组成。这些颗粒尺寸分布较为均匀,此外可以观察到颗粒之间存在明显的烧结现象,且表面较为粗糙。相应的元素面分布如图1(e)~(i)所示,分别对应元素Ba、Si、O、Tb、Eu的信号。结果表明,这些元素在整个扫描区域内分布均匀,未见明显的元素偏聚现象。

3.2 光学性能

激发光谱与发射光谱为下转换发光的特征光谱,为探究BaSi₂O₅:Eu³⁺, Tb³⁺系列晶体的发光性能,在固定Tb³⁺浓度的条件下,制备了Eu³⁺浓度呈梯度增加的样品,并对共掺杂于BaSi₂O₅基质中的Tb³⁺与Eu³⁺离子之间的能量传递过程进行了深入分析。为了准确分析能量传递过程,同步制备了Tb³⁺单掺的BaSi₂O₅: $y\%$ Tb³⁺($y=5, 7, 9$)样品及Eu³⁺单掺的BaSi₂O₅: $x\%$ Eu³⁺($x=3, 4, 5$)样品作为对照,并对以上样品进行了激发光谱和发射光谱测试,如图2所示。

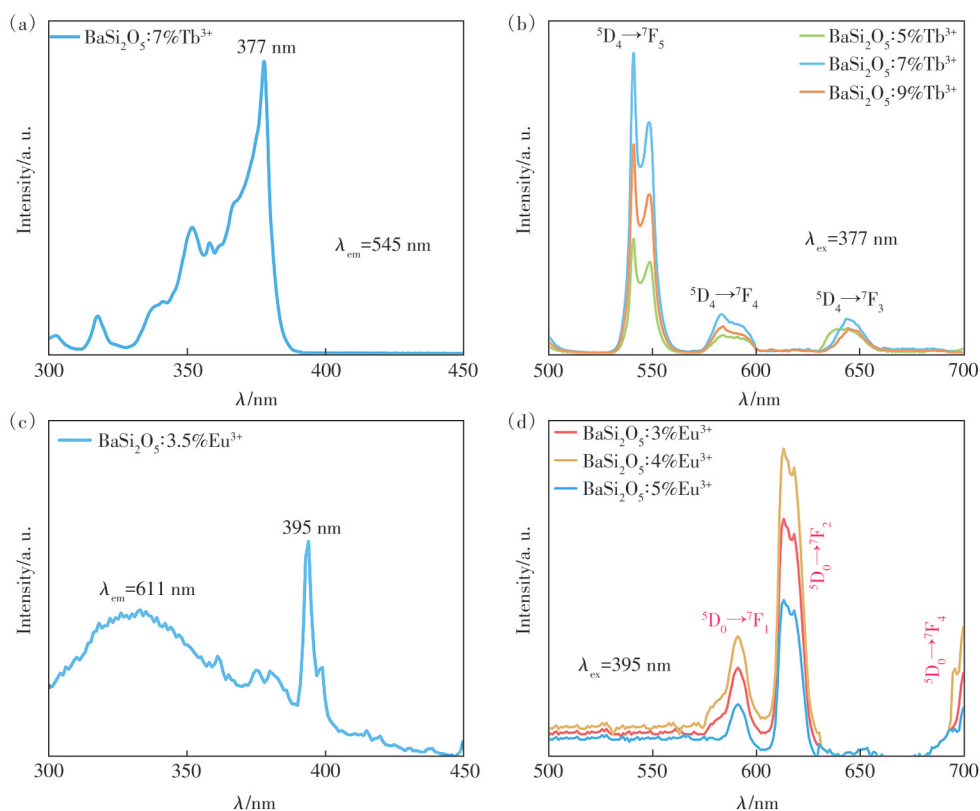


图2 单掺杂Tb³⁺、Eu³⁺的BaSi₂O₅光致发光光谱。(a)BaSi₂O₅:7%Tb³⁺在发射波长为545 nm监测下的激发光谱;(b)BaSi₂O₅: $y\%$ Tb³⁺($y=5, 7, 9$)在激发波长为377 nm监测下的发射光谱;(c)BaSi₂O₅:3.5%Eu³⁺在发射波长为611 nm监测下的激发光谱;(d)BaSi₂O₅: $x\%$ Eu³⁺($x=3, 4, 5$)在激发波长为395 nm监测下的发射光谱

Fig.2 Photoluminescence spectra of BaSi₂O₅ singly doped with Tb³⁺ and Eu³⁺. (a)Excitation spectrum of BaSi₂O₅:7%Tb³⁺ monitored at an emission wavelength of 545 nm. (b)Emission spectra of BaSi₂O₅: $y\%$ Tb³⁺($y=5, 7, 9$) measured under an excitation wavelength of 377 nm. (c) Excitation spectrum of BaSi₂O₅:3.5%Eu³⁺ monitored at an emission wavelength of 611 nm. (d)Emission spectra of BaSi₂O₅: $x\%$ Eu³⁺($x=3, 4, 5$) measured under an excitation wavelength of 395 nm

图2(a)为BaSi₂O₅:7%Tb³⁺在发射波长为545 nm监测下的激发光谱,其在377 nm呈现出显著的激发峰。图2(b)为BaSi₂O₅:y%Tb³⁺(y=5,7,9)在377 nm激发下的发射光谱,发射峰的峰位主要位于545 nm (⁵D₄→⁷F₅)、575 nm (⁵D₄→⁷F₄)、643 nm (⁵D₄→⁷F₃),其中545 nm处的发射峰最强,且在掺杂7%Tb³⁺时更为明显。图2(c)为BaSi₂O₅:3.5%Eu³⁺在发射波长为611 nm监测下的激发光谱,其特征峰主要位于395 nm,在300~370 nm之间有段宽带激发,其主要归因于O²⁻→Eu³⁺的电荷迁移带(CTB)。单掺杂样品的激发光谱证实,377 nm光可有效激发Tb³⁺,但难以激发Eu³⁺,因为Eu³⁺在377 nm呈现出弱吸收,而395 nm光则可选择性地高效激发Eu³⁺。这为在共掺杂体系中,利用不同激发波长分别研究Tb³⁺→Eu³⁺能量传递和Eu³⁺本征发光提供了关键依据。图2(d)为BaSi₂O₅:x%Eu³⁺(x=3,4,5)在

395 nm激发下的发射光谱,发射峰的峰位主要位于595 nm (⁵D₀→⁷F₁)、611 nm (⁵D₀→⁷F₂)。利用波长为545 nm的光源作为发射光源,在该波长监测下得到了Tb³⁺与Eu³⁺共掺样品的激发光谱,如图3(a)所示。图3(a)为BaSi₂O₅:7%Tb³⁺,x%Eu³⁺(x=0.5,2,3.5,4)的激发光谱,由图3(a)可知BaSi₂O₅:3.5%Eu³⁺,7%Tb³⁺激发光谱显现出在300~380 nm的宽带激发,在单掺杂Tb³⁺样品中,由于较强的4f-4f跃迁占主导以及基质环境限制,O²⁻→Tb³⁺的电荷迁移带(CTB)可能较弱或被掩盖。共掺杂Eu³⁺后,CTB的显著增强主要源于晶格局部结构的畸变与共价性增强,Eu³⁺的引入(离子半径与Tb³⁺不同)会导致Tb/O多面体局部晶格发生畸变,并可能引发电荷补偿缺陷。这种畸变会增强Tb—O键的共价性,使得O²⁻ 2p轨道与Tb³⁺ 4f轨道的重叠积分增大。根据电荷迁移理论,这直接导致O²⁻→Tb³⁺ CTB的

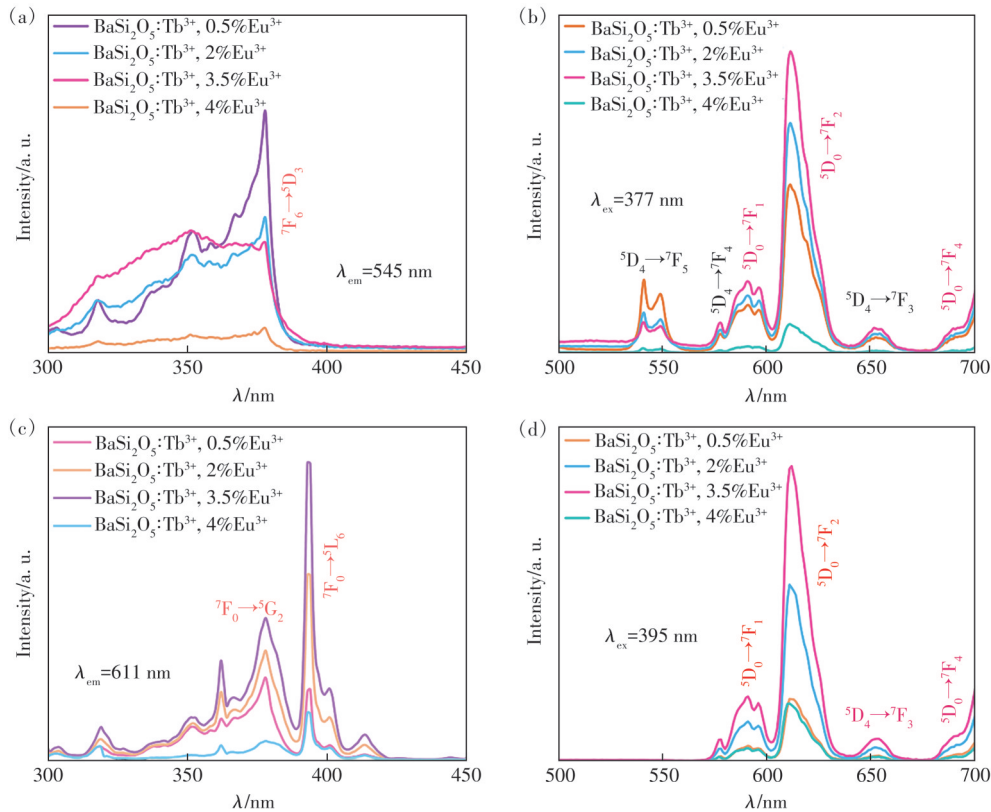


图3 双掺杂Tb³⁺、Eu³⁺的BaSi₂O₅光致发光图谱。(a)BaSi₂O₅:7%Tb³⁺,x%Eu³⁺(x=0.5,2,3.5,4)在发射波长为545 nm监测下的激发光谱;(b)在激发波长为377 nm监测下的发射光谱;(c)BaSi₂O₅:7%Tb³⁺,x%Eu³⁺(x=0.5,2,3.5,4)在发射波长为611 nm监测下的激发光谱;(d)BaSi₂O₅:7%Tb³⁺,x%Eu³⁺(x=0.5,2,3.5,4)在激发波长为395 nm监测下的发射光谱

Fig.3 Photoluminescence spectra of BaSi₂O₅ co-doped with Tb³⁺ and Eu³⁺. (a)Excitation spectra of BaSi₂O₅:7%Tb³⁺,x%Eu³⁺(x=0.5,2,3.5,4) monitored at an emission wavelength of 545 nm. (b)Emission spectra measured under an excitation wavelength of 377 nm. (c)Excitation spectra of BaSi₂O₅:7%Tb³⁺,x%Eu³⁺ monitored at an emission wavelength of 611 nm. (d) Emission spectra measured under an excitation wavelength of 395 nm

激发能降低(红移),使其从深紫外区移动至300~380 nm的近紫外区,从而变得可观测。同时,晶格畸变也可能使原本禁戒或较弱的 $O^{2-} \rightarrow Si^{4+}$ 基质CTB被激活。样品在377 nm处表现出较为明显的能量吸收峰,而 Eu^{3+} 在377 nm处吸收峰能量很弱,不能被有效地激发,因此使用377 nm的近紫外光作为激发光源来探究能量传递过程。图3(b)为 $BaSi_2O_5:7\%Tb^{3+}, x\%Eu^{3+}(x=0.5, 2, 3.5, 4)$ 在377 nm激发下的发射光谱,在377 nm激发下,其发射峰的峰位主要位于545 nm、575 nm、595 nm、611 nm及653 nm,其中,545 nm、575 nm及653 nm是由于 Tb^{3+} 从基态 7F_6 被激发至更高能级(如 ${}^5G, {}^5L$ 等),被激发的 Tb^{3+} 离子非常不稳定,会迅速通过声子辅助的无弛豫辐射过程,将部分能量以热的形式传递给晶格,并弛豫到较低的激发态 5D_4 能级。这是由于 5D_4 能级是能量传递的“枢纽”,离子在该能级拥有较长的寿命,为其能量传递提供了时间窗口^[26-27]。 Tb^{3+} 离子从 5D_4 跃迁到 ${}^7F_5, {}^7F_4$ 以及 7F_3 ,从而发射出545 nm、575 nm的黄绿色光以及653 nm的红色光。595 nm及611 nm则是由于 Tb^{3+} 与 Eu^{3+} 之间发生了能量传递,能量传递过程主要通过 Tb^{3+} (给体, Donor)与 Eu^{3+} (受体, Acceptor)之间的共振能量转移机制实现^[28-29]。具体而言, Tb^{3+} 从 5D_4 能级至 7F_0 能级的退激能量,与 Eu^{3+} 从 7F_0 基态至 5D_0 能级的激发能量高度匹配,满足了共振传递的能量守恒条件。并且在377 nm波长激发下,系统监测了其发光光谱的动态变化。实验结果表明, Tb^{3+} 与 Eu^{3+} 双掺样品相较于 Tb^{3+} 单掺样品在377 nm激发下出现了 Eu^{3+} 的特征发射峰,说明该双掺体系中存在 Tb^{3+} 向 Eu^{3+} 的能量传递过程。随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加, Tb^{3+} 位于545 nm(${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$)以及575 nm(${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$)的特征绿光发射强度呈现规律性递减^[30];与此同时, Eu^{3+} 位于595 nm(${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)以及611 nm(${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)的特征红光发射强度则显著增强。值得注意的是,当 Eu^{3+} 的掺杂浓度达到3.5%时,其红光发射强度达到最大值。然而,当 Eu^{3+} 浓度超过该临界值后,其红光发射强度转而下降,这通常归因于 Eu^{3+} 自身的浓度猝灭效应开始占据主导,即过高的 Eu^{3+} 浓度导致离子间距离过近,引发了交叉弛豫等非辐射能量损耗过程^[31-32]。

在611 nm为发射波长的监测下得出了 $BaSi_2O_5:7\%Tb^{3+}, x\%Eu^{3+}(x=0.5, 2, 3.5, 4)$ 的激发光谱如图3(c)所示,观察到其最强吸收峰在395 nm。取

395 nm作为激发波长所监测到的发射图谱如图3(d)所示,可知在395 nm波长激发下,样品的发射光谱中观察到 Eu^{3+} 的特征发射峰,和575 nm与650 nm附近存在一个极其微弱的“峰”,这可能是极少部分通过基质间接吸收能量或交叉弛豫产生的 Tb^{3+} 发射。这一现象主要源于激发能量的选择性吸收与离子间能量传递的单向性特征。首先,395 nm的激发能量与 Eu^{3+} 从基态 7F_0 至激发态 5L_6 能级的跃迁能级高度匹配,使得 Eu^{3+} 能够直接且高效地吸收该波长的激发能量,成为体系中的主要吸光中心。相比之下, Tb^{3+} 的能级结构在395 nm附近缺乏有效的特征吸收通道,其吸收截面极小,因而难以被直接激发。其次,即使存在少量通过其他途径被激发的 Tb^{3+} ,体系中可能存在的能量传递也表现出严格的单向性: Tb^{3+} 向 Eu^{3+} 的传递过程因能级共振而得以进行,而反向的 Eu^{3+} 至 Tb^{3+} 的能量传递则因受体的吸收能级与给体的发射能级间存在显著失配,无法满足共振条件,导致其发生概率极低^[33-35]。因此,在395 nm激发下,体系的发光行为完全由 Eu^{3+} 的本征发光所主导,表现为纯粹的红光发射特征。这一结果不仅证实了 Eu^{3+} 在特定波段内的独立激发特性,也为多离子共掺体系中通过激发波长选择实现发光调控提供了实验依据。

为了深入探究 Tb^{3+} 到 Eu^{3+} 的能量传递过程与机理,测试了 $BaSi_2O_5:7\%Tb^{3+}, x\%Eu^{3+}(x=0.5, 2, 3.5, 4)$ 样品在377 nm激发下的 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的荧光寿命。图4(a)为单掺杂 Tb^{3+} 在545 nm发射处的荧光寿命衰减曲线,图4(b)为共掺杂 Tb^{3+} 在545 nm发射处的荧光寿命衰减曲线,图4(c)为共掺杂 Eu^{3+} 在611 nm发射处的荧光寿命衰减曲线。

对其采用指数函数进行拟合:

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right), \quad (1)$$

其中 $I(t)$ 和 I_0 分别为 t 时刻与初始时刻的发光强度, τ 为荧光寿命。通过拟合结果对荧光寿命进行计算,得出在 $BaSi_2O_5:7\%Tb^{3+}, x\%Eu^{3+}(x=0.5, 2, 3.5, 4)$ 中 Tb^{3+} 的荧光寿命分别为0.87, 0.29, 0.27, 0.01 ms,随着 Eu^{3+} 浓度的增加, Tb^{3+} 的荧光寿命逐渐减小。样品中 Eu^{3+} 的荧光寿命分别为2.60, 2.53, 1.90, 1.68 ms,随着 Eu^{3+} 浓度的增加,其荧光寿命也呈逐渐减小趋势。但 Eu^{3+} 的荧光寿命比 Tb^{3+} 的荧光寿命明显变长,且 Tb^{3+} 的荧光衰减速度明显更快,这是由于敏化剂(Tb^{3+})与激活剂(Eu^{3+})存在时,敏化剂在激发态的弛豫通道增多,

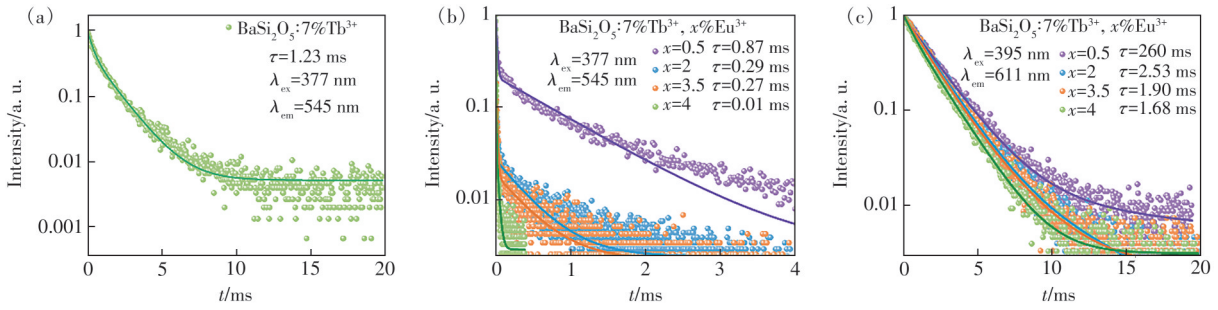


图 4 BaSi₂O₅在不同掺杂条件下的荧光寿命衰减曲线。(a)单掺杂 Tb³⁺在 545 nm 发射处的荧光寿命衰减曲线;(b)共掺杂 Tb³⁺在 545 nm 发射处的荧光寿命衰减曲线;(c)共掺杂 Eu³⁺在 611 nm 发射处的荧光寿命衰减曲线

Fig.4 Fluorescence lifetime decay curves of BaSi₂O₅ under different doping conditions. (a)Fluorescence lifetime decay curve for singly doped Tb³⁺ at an emission wavelength of 545 nm. (b)Fluorescence lifetime decay curve for co-doped Tb³⁺ at an emission wavelength of 545 nm. (c)Fluorescence lifetime decay curve for co-doped Eu³⁺ at an emission wavelength of 611 nm

弛豫过程会加快,荧光寿命也会随之变短。该现象很好地说明了 Tb³⁺与 Eu³⁺之间发生了能量传递,二者之间的能量传递对荧光寿命产生了明显影响。根据其荧光寿命对能量传递效率进行了定量计算,利用公式 $\eta = 1 - \frac{\tau}{\tau_0}$ (其中 τ 代表双掺杂样品中 Tb³⁺的寿命, τ_0 代表单掺杂样品中 Tb³⁺的寿命) 计算,结果显示,当 Eu³⁺掺杂浓度为 4% 时, Tb³⁺→Eu³⁺能量传递效率最高。

为了分析该能量转移的作用类型,根据 Blasse 提出的浓度猝灭理论,可以由公式(2)估算 Tb³⁺与 Eu³⁺的临界距离(R_c)^[36]:

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c Z} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

其中, V 为单个晶胞的体积, X_c 为 Eu³⁺的最佳掺杂浓度, Z 为单个晶胞中阳离子数目。由 XRD 数据可知,其中 $V=0.48151 \text{ nm}^3$, $X_c=0.035$, $Z=4$ 。通过公式(1)计算可得 $R_c=1.18 \text{ nm}$ 。当 $R_c < 0.5 \text{ nm}$ 时能量

传递以交换相互作用为主;而本样品 $R_c > 0.5 \text{ nm}$, 说明该转移过程通过电多极-多极相互作用进行,其转移效率强烈依赖于 Tb³⁺与 Eu³⁺之间的空间距离与相对浓度。

为了更直观地观察粉体的发光性能,选择 CIE (CIE chromaticity dia-gram) 色度图 (X, Y) 坐标进行表征。样品在 377 nm 和 395 nm 激发下发射光的 CIE 色坐标可通过发射光谱计算获得,并且利用 CIE 色坐标可以获得纳米粉体发出荧光的色温 (Color temperature, CT) 与色纯度 (Color purity, CP) 参数,以提高荧光粉体的防伪加密性能。如图 5 所示,通过 CIE 图可知,在 377 nm 和 395 nm 激发下其坐标分别为橙黄色 (0.566 8, 0.428 3)、朱红色 (0.633 9, 0.347 0)。由于这两种颜色有着直观的区别,因此,更好地说明了 Ba-Si₂O₅: Eu³⁺, Tb³⁺可以在光学防伪领域发挥重要作用。图 5 还展示了 Tb³⁺与 Eu³⁺的能级跃迁及其发光机理。

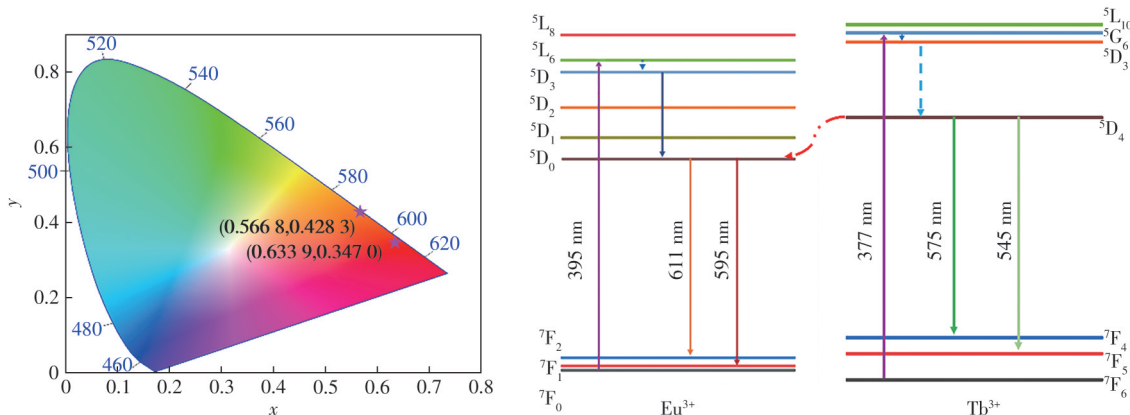


图 5 BaSi₂O₅: 3.5% Eu³⁺, 7% Tb³⁺分别在 377 nm 与 395 nm 激发下的 CIE 色度图以及 Eu³⁺与 Tb³⁺的能级跃迁图

Fig.5 CIE chromaticity diagrams of BaSi₂O₅: 3.5% Eu³⁺, 7% Tb³⁺ under excitation at 377 nm and 395 nm, along with the energy level transition diagrams of Eu³⁺ and Tb³⁺

3.3 信息加密与双模识别设备

传统的扫描设备只能激发一种特定波长的光,并且单模式的激发模式在光学防伪领域存在缺陷,容易使得信息被篡改以及窃取,所以,这里我们设计并制备了具有双模激发的扫描设备,如图 6 所示。使用设计的新型双模发光扫码器分别利用 377 nm 以及 395 nm 发光模块作为激发光源对其进行识别检测,可得到两种不同颜色二维码的效果显示。样品在日光灯下呈现出白色粉末

状,将扫描枪切换到 377 nm 的工作状态时,样品呈现出橙黄色改变,与图 5 中 CIE 坐标区域对应;而在 395 nm 的工作状态时,粉体呈现出紫色,这与理论依据不相符,这是由于 377 nm 激发光波长低于肉眼可见光范围(390~780 nm),因此观测与表征一致,但 395 nm 激发光属于可见光而产生了光致变色,实际观察 BaSi₂O₅: Eu³⁺, Tb³⁺粉体时,其所发出的光会与 395 nm 激发光融合而产生色彩的变化^[37]。

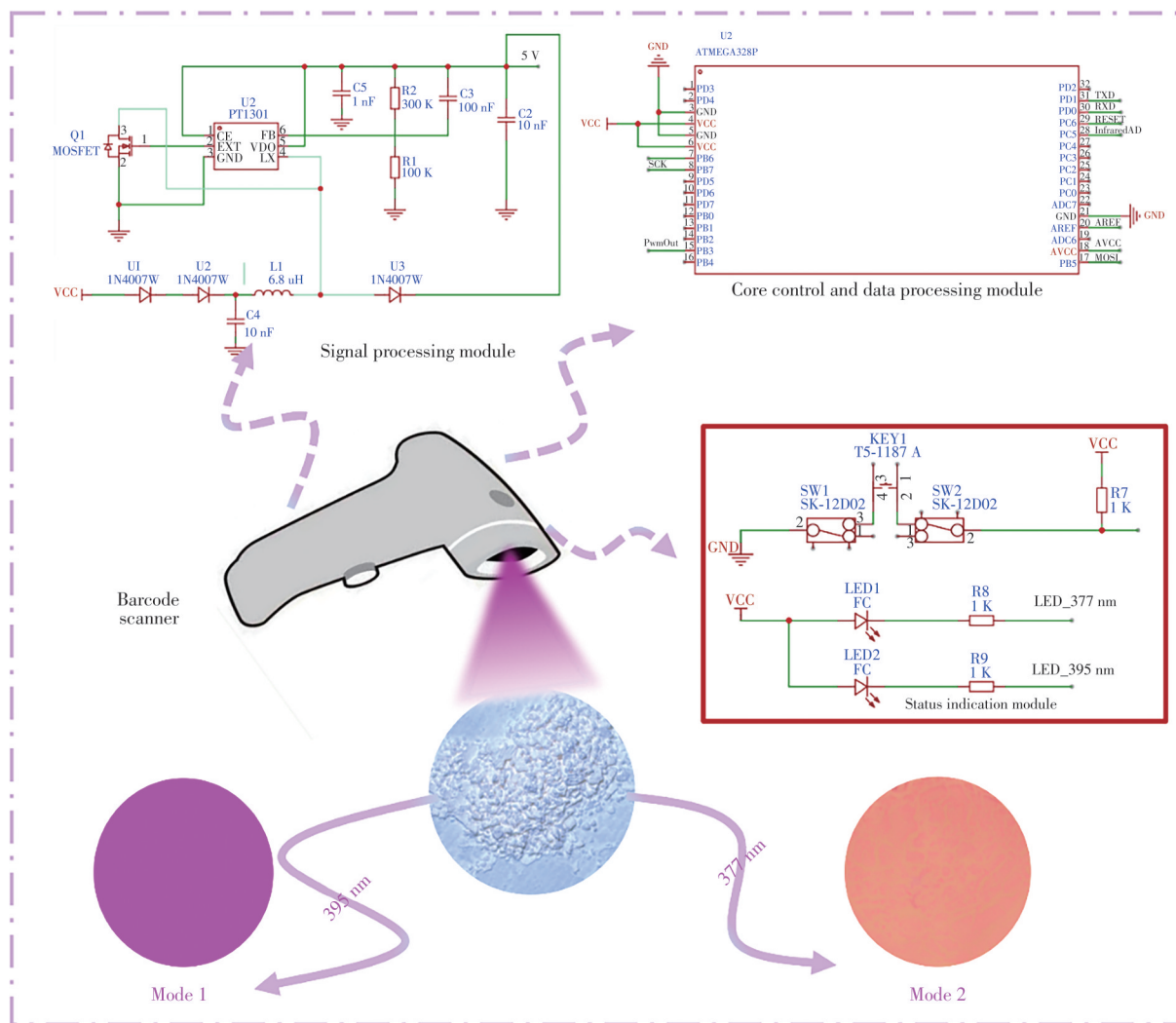


图 6 识别器件的电路组成图以及样品在日光、377 nm 和 395 nm 照射下的实物图

Fig.6 Circuit composition diagram of the recognition device and photographs of the sample under daylight, 377 nm, and 395 nm irradiation

本实验将传统的扫码器进行改造成为双模式扫码设备,其内部结构示意图如图 6 所示。Signal processing module(信号处理模块)通过核心芯片 PT1301^[38]进行电压转换、高效供电和稳压调节。同时,通过多个电容进行滤波,减少噪声干扰。Core control and data processing module(核心控制

与数据处理模块)对扫描枪采集的二维码数据进行解码、分析和处理,转化为可识别的信息。通过 ATMEGA328P^[39]中的各个引脚控制扫描枪的扫描频率、灯光亮度等,通过 SPI 和 UART^[40]接口与存储、蓝牙等模块通信。Status indication module(状态指示模块)SW1 和 SW2 两个按键用于用户操作,

按下按键时改变电路状态,产生触发信号,用于切换功能。两个发光二极管分别通过 R5 和 R6 限流电阻连接电源,用于显示扫描枪不同工作状态。

利用 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 可在 377 nm 与 395 nm 激发下呈现出两种颜色的特点,将其应用在光学防伪与信息加密领域。如图 7 所示,令 377 nm 所激发出的橙黄色样品作为二进制码中的“0”指示,395 nm 激发所呈现出的紫色样品作为二进制码中的“1”指示,可将其进行二进制编码,其中“010 110 00”通过 ASCII 码^[41]编译出的结果为“X”,“010 101 01”编译出的结果为“U”,“010 100 00”编译出的结果为“P”,“010 101 00”编译出的结果为“T”。即其利用新型扫码器可对 377 nm 以及 395 nm 工作状态切换这一特点破解出的译文为“XUPT”。

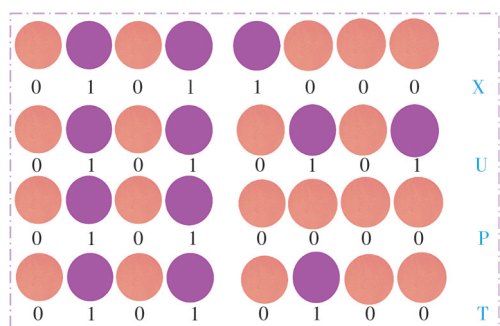


图 7 利用 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 进行二进制编码应用于信息加密

Fig.7 Application of $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ in binary coding for information encryption

4 结 论

本研究采用高温固相法成功合成了 Eu^{3+} 与

Tb^{3+} 共掺杂的 BaSi_2O_5 荧光材料,系统研究了其晶体结构、发光性能及其在双模光学防伪中的应用潜力。XRD 与结构分析表明,所制备的样品为纯相 BaSi_2O_5 结构,稀土离子的掺杂未引起明显的晶格畸变。光谱分析进一步揭示,在 377 nm 激发下, Tb^{3+} 与 Eu^{3+} 之间存在高效的能量传递,随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加, Tb^{3+} 的绿光发射逐渐减弱,而 Eu^{3+} 的红光发射先增强后减弱,在 Eu^{3+} 浓度为 3.5% 时达到最优。在 395 nm 激发下,材料仅显示 Eu^{3+} 的特征红光发射,证实了激发波长对发光行为的有效调控。通过对荧光寿命衰减曲线的分析进一步证明了 Tb^{3+} 与 Eu^{3+} 存在能量传递过程。基于上述发光特性,本研究开发了具有 377 nm 与 395 nm 双激发模式的扫描识别设备,实现了对材料在不同激发条件下发光颜色的可控切换。将该材料应用于二维码加密,可在不同紫外光激发下呈现显著差异的发光颜色,进而构建基于颜色编码的二进制信息加密系统,有效提升了防伪的复杂性与安全性。

综上所述, $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 材料具备优异的双模发光特性与良好的应用兼容性,在高端防伪与信息加密领域展现出广阔的应用前景。本研究不仅为多模式光学防伪材料的设计提供了新思路,也为实现动态、高安全性防伪技术提供了可行的技术方案与理论支撑。

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.20250247>

参 考 文 献:

- [1] 罗娟,陈世碧,姚植彩,等. 稀土离子掺杂荧光材料在防伪技术领域的研究进展 [J]. 武汉工程大学学报, 2023, 45(5): 482-489.
 LUO J, CHEN S B, YAO Z C, *et al.* Progress in rare earth ion-doped fluorescent materials in anti-counterfeiting technology [J]. *J. Wuhan Inst. Technol.*, 2023, 45(5): 482-489. (in Chinese)
- [2] KALYTCHUK S, WANG Y, POLÁKOVÁ K, *et al.* Carbon dot fluorescence-lifetime-encoded anti-counterfeiting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(35): 29902-29908.
- [3] KUMAR P, SINGH S, GUPTA B K. Future prospects of luminescent nanomaterial based security inks: from synthesis to anti-counterfeiting applications [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(30): 14297-14340.
- [4] XU J, ZHANG B B, JIA L, *et al.* Dual-mode, color-tunable, lanthanide-doped core-shell nanoarchitectures for anti-counterfeiting inks and latent fingerprint recognition [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(38): 35294-35304.
- [5] SUN Z Y, YANG J X, HUAI L W, *et al.* Spy must be spotted: a multistimuli-responsive luminescent material for dynamic multimodal anticounterfeiting and encryption [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(25): 21451-21457.
- [6] WU J, LIU Q X, GAO P, *et al.* Eu^{2+} -activated $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ phosphors for screen printing and anti-counterfeiting flexible

- film [J]. *Coatings*, 2023, 13(7): 1247.
- [7] 全瑞, 吴婷, 廖丽雯, 等. Eu^{3+} 单掺和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 的发光性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2018, 46(5): 87-90.
- TONG R, WU T, LIAO L W, *et al.* Spectroscopic property of Eu^{3+} doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ [J]. *New Chem. Mater.*, 2018, 46(5): 87-90. (in Chinese)
- [8] ZHANG C Y, YIN Q X, GE S K, *et al.* Optical anti-counterfeiting and information storage based on rare-earth-doped luminescent materials [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2024, 176: 112801.
- [9] 高祥, 赵凤杰, 张子龙, 等. 近紫外光激发下 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ 的下转换发光及温度传感特性 [J]. *发光学报*, 2022, 43(10): 1564-1573.
- GAO X, ZHAO F J, ZHANG Z L, *et al.* Down-conversion luminescence and temperature sensing characters of $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ under NUV excitation [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(10): 1564-1573. (in Chinese)
- [10] 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]. *J. Mater. Sci.*, 2013, 48(14): 4989-4998.
- [11] LI C X, QUAN Z W, YANG J, *et al.* Highly uniform and monodisperse $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}/\text{Er}$, and Yb/Tm) hexagonal micropillar crystals: hydrothermal synthesis and luminescent properties [J]. *Inorg. Chem.*, 2007, 46(16): 6329-6337.
- [12] LIU Y, LIU Y X, LIU G X, *et al.* Up/down conversion, tunable photoluminescence and energy transfer properties of $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(119): 97995-98003.
- [13] RENERO-LECUNA C, MARTÍN-RODRÍGUEZ R, VALIENTE R, *et al.* Origin of the high upconversion green luminescence efficiency in $\beta\text{-NaYF}_4:2\%\text{Er}^{3+}, 20\%\text{Yb}^{3+}$ [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(15): 3442-3448.
- [14] LI M M, XIONG F B, YANG W B, *et al.* Novel red-emitting phosphor $\text{Na}_3\text{LaW}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$: synthesis, luminescent properties, anti-thermal quenching and LED packaging [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2025, 36(15): 874.
- [15] LIU X, LIN Z X, SHI Y B, *et al.* Dynamic manipulation of multimodal emission in Er^{3+} -activated non-core-shell structure for optical thermometry and information security [J]. *Rare Met.*, 2024, 43(4): 1702-1712.
- [16] 高存津, 任杰, 王纪刚, 等. 稀土发光材料的制备及其在印刷包装防伪中的应用 [J]. *包装工程*, 2022, 43(3): 32-41.
- GAO C J, REN J, WANG J G, *et al.* Synthesis of rare-earth luminescent materials and its application in anti-counterfeiting of printing and packaging [J]. *Packag. Eng.*, 2022, 43(3): 32-41. (in Chinese)
- [17] 李锡正, 龙章文, 杨勇, 等. 基于稀土离子掺杂的动态防伪与加密荧光材料的研究进展 [J]. *中国稀土学报*, 2023, 41(4): 641-654.
- LI X Z, LONG Z W, YANG Y, *et al.* Research progress of dynamic anti-counterfeiting and encryption fluorescent materials based on rare earth ion doping [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2023, 41(4): 641-654. (in Chinese)
- [18] DONG B, YUAN Y J, DING M Y, *et al.* Efficient dual-mode luminescence from lanthanide-doped core-shell nanoarchitecture for anti-counterfeiting applications [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(36): 365705.
- [19] LIU Y L, AI K L, LU L H. Designing lanthanide-doped nanocrystals with both up- and down-conversion luminescence for anti-counterfeiting [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(11): 4804-4810.
- [20] SANDHYARANI A, KOKILA M K, DARSHAN G P, *et al.* Versatile core-shell $\text{SiO}_2@\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ nanopowders as fluorescent label for the visualization of latent fingerprints and anti-counterfeiting applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2017, 327: 1135-1150.
- [21] DING M Y, CUI S S, FANG L, *et al.* NIR- I -responsive single-band upconversion emission through energy migration in core-shell-shell nanostructures [J]. *Angew. Chem.*, 2022, 134(29): e202203631.
- [22] LOIKO P A, KHAIDUKOV N M, MÉNDEZ-RAMOS J, *et al.* Up- and down-conversion emissions from Er^{3+} doped K_2YF_5 and K_2YbF_5 crystals [J]. *J. Lumin.*, 2016, 170: 1-7.
- [23] XIE S W, GONG G, SONG Y, *et al.* Design of novel lanthanide-doped core-shell nanocrystals with dual up-conversion and down-conversion luminescence for anti-counterfeiting printing [J]. *Dalton Trans.*, 2019, 48(20): 6971-6983.
- [24] SU X J, LIU X, LAI J R, *et al.* Spatiotemporal control of upconversion luminescence through vacancy-induced local structure engineering [J]. *J. Lumin.*, 2025, 286: 121376.
- [25] DOUGLASS R M. The crystal structure of sanbornite, BaSi_2O_5 [J]. *Am. Mineral.*, 1958, 43(5-6): 517-536.

- [26] LIU X, YANG Q H, LI G H, *et al.* Synthesis and properties of undoped and Tb³⁺-doped CsPbF₃ QDs-in-glasses for ultraviolet emitter and optical thermometry [J]. *J. Rare Earths*, 2025, 43(7): 1337-1344.
- [27] 周海静, 孙景卫, 曹玉霞, 等. Ba₃Y_{1-x}(BO₃)₃:xTb³⁺荧光粉的制备及发光性能 [J]. *硅酸盐通报*, 2025, 44(5): 1911-1917.
ZHOU H J, SUN J W, CAO Y X, *et al.* Synthesis and luminescent properties of Ba₃Y_{1-x}(BO₃)₃:xTb³⁺ phosphors [J]. *Bull. Chin. Ceram. Soc.*, 2025, 44(5): 1911-1917. (in Chinese)
- [28] ZHAO F, ZHOU W, WANG Y S, *et al.* Single-phase Ca₃Sc₂Ge₃O₁₂: Tb³⁺, Eu³⁺ phosphors with tunable photoluminescence and temperature sensing properties [J]. *J. Rare Earths*, 2025, 43(9): 1796-1804.
- [29] 徐珩, 吴中立, 何雯静, 等. Eu³⁺/Tb³⁺共掺杂聚乙烯醇/海藻酸钠/2,6-吡啶二羧酸复合材料的制备及发光性能 [J]. *精细化工*, 2025, DOI: 10.13550/j.jxhg.20250368.
XU H, WU Z L, HE W J, *et al.* Preparation and luminescence properties of Eu³⁺/Tb³⁺ co-doped polyvinyl alcohol/sodium alginate/2,6-pyridinedicarboxylic acid composites [J]. *Fine Chem.*, 2025, DOI: 10.13550/j.jxhg.20250368. (in Chinese)
- [30] 王谨, 赵淑娟, 唐沛, 等. Ca₃Ga₄O₉: Tb³⁺, Eu³⁺荧光粉的制备与光色调控 [J]. *发光学报*, 2025, 46(8): 1442-1451.
WANG J, ZHAO S J, TANG P, *et al.* Preparation and color tune in Ca₃Ga₄O₉: Tb³⁺, Eu³⁺ phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(8): 1442-1451. (in Chinese)
- [31] 苏小娜, 万英, 周芷萱, 等. Na₂CaSiO₄: Sm³⁺, Eu³⁺荧光粉的发光特性和能量传递 [J]. *物理学报*, 2017, 66(23): 230701.
SU X N, WAN Y, ZHOU Z X, *et al.* Luminescence properties and energy transfer of Na₂CaSiO₄: Sm³⁺, Eu³⁺ phosphor [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2017, 66(23): 230701. (in Chinese)
- [32] 冯琳, 项磊磊, 张加驰. BaGa₂Si₂O₈: Eu²⁺, Eu³⁺, Pr³⁺的发光性质及其防伪加密应用 [J]. *发光学报*, 2020, 41(5): 510-518.
FENG L, XIANG L L, ZHANG J C. Luminescence properties of BaGa₂Si₂O₈: Eu²⁺, Eu³⁺, Pr³⁺ for anticounterfeiting and encryption [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(5): 510-518. (in Chinese)
- [33] 陈丽丛, 许江涛, 郭洪杨, 等. 近紫外LED用NaMg(PO₃)₃: Tb³⁺/Eu³⁺荧光粉的制备和发光性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2025, 53(11): 116-119, 125.
CHEN L C, XU J T, GUO H Y, *et al.* Preparation and luminescence properties of NaMg(PO₃)₃: Tb³⁺, Eu³⁺ phosphor for near-UV LEDs [J]. *New Chem. Mater.*, 2025, 53(11): 116-119, 125. (in Chinese)
- [34] 鲁雅, 张敏芝, 梁刚锋, 等. LiSrBO₃: Bi³⁺/RE³⁺ (RE=Sm, Eu, Tb)荧光粉的合成与发光性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(7): 1879-1890.
LU Y, ZHANG M Z, LIANG G F, *et al.* Synthesis and luminescent property of LiSr_{1-x-y}BO₃: yBi³⁺/xRE³⁺ (RE=Sm, Eu, Tb) phosphors [J]. *Chin. J. Nonferrous Met.*, 2021, 31(7): 1879-1890. (in Chinese)
- [35] PODHORODECKI A, BANSKI M, MISIEWICZ J, *et al.* Multicolor light emitters based on energy exchange between Tb and Eu ions co-doped into ultrasmall β-NaYF₄ nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(12): 5356-5361.
- [36] 王佳琦, 杜海红, 高静怡, 等. Eu³⁺、Sm³⁺共掺杂双钙钛矿 Gd₂ZnTiO₆荧光粉的发光性能及其热稳定性 [J]. *发光学报*, 2024, 45(12): 1966-1974.
WANG J Q, DU H H, GAO J Y, *et al.* Luminescence properties and thermal stability of Sm³⁺, Eu³⁺ co-doped double perovskite Gd₂ZnTiO₆ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(12): 1966-1974. (in Chinese)
- [37] 李翔, 史忠祥, 王晶, 等. Er³⁺、Eu³⁺双掺杂LaOF荧光粉的光学性能研究及防伪应用 [J]. *光电子·激光*, 2024, 35(6): 631-640.
LI X, SHI Z X, WANG J, *et al.* Optical properties study and anti-counterfeiting application of Er³⁺, Eu³⁺ co-doped LaOF phosphors [J]. *J. Optoelectron. Laser*, 2024, 35(6): 631-640. (in Chinese)
- [38] JALAJAKSHI M, SPANDANA B, NARESH S, *et al.* Android based fire fighting robot [J]. *Int. J. Inf. Technol. Comput. Eng.*, 2024, 12(2): 677-681.
- [39] CHARIAG D, SBITA L. Implementation of different randomized PWM schemes using Atmega328p microcontroller for EMI reduction in boost converter [J]. *Electr. Eng.*, 2020, 102(2): 1063-1071.
- [40] CHEN J R, HUANG S Q. Analysis and comparison of UART, SPI and I2C [C]. *Proceedings of 2023 IEEE 2nd International Conference on Electrical Engineering, Big Data and Algorithms (EEBDA)*, Changchun, China, 2023: 272-276.

[41] 肖江. 将BASIC二进制码文件转换为ASCII码文件[J]. 铁路计算机应用, 1994, 3(3): 38-39.

XIAO J. Conversion of BASIC binary code files to ASCII code files [J]. *Railway Comput. Appl.*, 1994, 3(3): 38-39. (in Chinese)



刘璐雪(2000-),女,陕西西安人,硕士研究生,2023年于西安邮电大学获得学士学位,主要从事光学防伪领域的研究。

E-mail: 1217844017@qq.com



张智喻(1992-),男,陕西宝鸡人,博士,副教授,2020年于西北大学获得博士学位,主要从事稀土发光材料及光电器件的研究。

E-mail: zhangzhiyu@xupt.edu.cn



陈禹欣(2005-),女,陕西安康人,在读本科生,主要从事光电器件的研究。

E-mail: 949587613@qq.com