

文章编号: 1000-7032(2022)04-0463-15

基于变色效应的无机稀土发光材料荧光可逆调控及应用

白雪, 徐赞, 字映竹, 肖代文, 付丽香, 何彦妮, 赵和平, 杨钊烁, 宋友艳, HAIDER Asif Ali, 向斐斐, 宋志国, 寸阳珂*, 邱建备*, 杨正文*

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 无机稀土发光材料在照明、显示、激光和生物医学等领域有着极其广泛的应用。对荧光性能的调控有利于拓展其在温度传感、防伪识别、光开关、光存储等领域的应用。传统的荧光调控方式包括设计核壳结构、改变材料成分控制晶体场、改变稀土离子的掺杂类型或浓度从而控制能量传递等。然而, 这些调控方式难以实现荧光性能的可逆调控, 限制了其实际应用。对比传统的调控方式, 材料在电场、热场或光场等外场刺激下可产生变色效应, 通过变色效应可以实现对其荧光性能的可逆调控从而扩展其应用。本文主要综述了在电场、热场和光场刺激下, 无机稀土发光材料的变色效应对其荧光性能的可逆调控及应用。

关键词: 无机稀土发光材料; 荧光调控; 电致变色; 热致变色; 光致变色

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210326

Reversible Fluorescence Modulation and Applications Based on Chromic Effect in Inorganic Rare-earth Luminescent Materials

BAI Xue, XU Zan, ZI Ying-zhu, XIAO Dai-wen, FU Li-xiang, HE Yan-ni, ZHAO He-ping, YANG Zhao-shuo, SONG You-yan, HAIDER Asif Ali, XIANG Fei-fei, SONG Zhi-guo, CUN Yang-ke*, QIU Jian-bei*, YANG Zheng-wen*

(College of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

* Corresponding Authors, E-mail: yangzw@kust.edu.cn; qiu@kust.edu.cn; cunyangke@kust.edu.cn

Abstract: Inorganic rare-earth luminescent materials are widely used in lighting, display, laser and biomedicine. The fluorescence modulation is beneficial to expand the applications in temperature sensing, anti-counterfeiting, optical switch, optical storage, *et al.* However, the traditional fluorescence modulation methods such as designing the core and shell structure, changing the material composition to control the crystal field, and changing the doping type or concentration of rare earth ions to control the energy transfer are difficult to achieve reversible modulation of fluorescence properties, limiting their practical applications. Compared with these traditional methods, the color of materials can change under external stimulation, such as electric field, thermal field and light field. The reversible fluorescence modulation based on the chromic effect could expand the applications. In this paper, the reversible modulation based on chromic effect under electric field, thermal field or light field stimulation in inorganic rare-earth luminescent materials and their applications were mainly reviewed.

收稿日期: 2021-10-14; 修订日期: 2021-10-30

基金项目: 国家自然科学基金(51762029); 云南省应用基础研究重点项目(2018FA026); 国家自然科学基金-云南省联合基金重点项目(U2102215)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(51762029); Applied Basic Research Key Program of Yunnan Province(2018FA026); Key Project of National Natural Science Foundation of China-Yunnan Joint Fund(U2102215)

Key words: inorganic rare-earth luminescent materials; fluorescence modulation; electrochromic; thermochromic; photochromic

1 引 言

无机稀土发光材料通常用于照明、显示、激光和生物医学等领域^[1-4]。随着应用领域的迅速发展,涌现出许多新型无机稀土发光材料,调控其荧光性能在扩展应用领域中有着重要的理论价值和实践意义。现阶段研究中常见的发光调控方式,例如,通过构造核壳结构控制发光纳米颗粒内部的能量传递,使发光增强或者获得多色发光,应用于防伪、生物成像等领域^[5-6];通过共掺杂离子改变材料成分来控制纳米晶体的晶体场,从而增强发光^[7];通过改变稀土离子的掺杂类型和浓度控制能量传递,获得不同的发光强度和颜色,用于多色发光防伪识别、白光照明^[8-9]。此外,借助光子晶体中光子带隙的特殊结构对发光选择性增强,以及利用表面等离子体与光子晶体效应的耦合使稀土掺杂纳米颗粒发光增强,也能够实现对发光性能的调控^[10-11]。然而,这些方法虽然能够调控荧光性能,但是却难以实现调控过程的可逆性和实时性。

对比以上发光调控方式,研究发现材料在电场、热场、光场等外场刺激下能够发生荧光性能的改变。例如,La₂MoO₆:Yb³⁺,Er³⁺荧光粉在热场刺激下的交叉弛豫导致上转换发光强度和颜色发生变化,为光学测温提供了新的策略^[12];(K_{0.5}Na_{0.5})-NbO₃:Er³⁺铁电陶瓷在电场极化的作用下发光增强^[13];掺Sm³⁺的发光玻璃在飞秒激光辐照下,Sm³⁺可被光还原为Sm²⁺产生新的光致发光特征峰^[14]。

在荧光调控过程中,可逆性和可重复性在实际应用中有着极其重要的作用,一些特殊材料在外场刺激下能够产生可逆的变色效应,并伴随着光学性能的变化。无机材料在外场的刺激下热稳定性好、化学性质稳定、抗疲劳性强,结合稀土离子丰富的发光能级,在无机材料中掺杂稀土离子能够获得优异的荧光性能,有利于实现基于变色效应的可逆荧光调控^[15-16]。在变色过程中,无机稀土发光材料的基质或发光中心发生变化,从而对荧光性能进行可逆调控,具有安全性、可操作性、实时性、可逆性等优势。外场刺激下基于变色

效应的荧光调控逐渐成为了研究热点,其优异的可逆性、可重复性进一步扩展了无机光致发光材料在光开关、防伪识别、光存储等领域的应用^[17-19]。本文分别介绍了在电场、热场和光场的刺激下,无机稀土发光材料的电致变色、热致变色和光致变色效应对荧光性能的可逆调控,并讨论了其应用研究进展。

2 变色效应

一些物质基于外场的刺激能够表现出光学性质的变化,其中最常见的是由电场、热场及光场刺激产生的电致变色、热致变色和光致变色效应^[20]。在有机和无机材料中均可以实现变色效应,而无机材料在外场刺激下具有更优异的热稳定性、化学稳定性和抗疲劳性,由此逐渐获得了更多关注^[21-23]。

电致变色效应:材料的光学性能包括反射率、透过率、吸收率等,在外加电场的作用下发生变化,在外观上表现为颜色及透明度的变化^[24-25]。自1969年Deb^[26]成功制备WO₃电致变色器件至今,对于电致变色材料的研究逐渐增多,例如WO₃、MoO₃和NiO等过渡金属氧化物^[25,27]。

热致变色效应:材料的光学性质随温度变化而发生的变色现象,可发生在一个温度范围内或者特定的转变温度下,当材料加热到某一温度范围或特定温度时发生变色,回到初始温度后颜色恢复,该现象即为可逆热致变色^[20]。自从1871年Houston在CuI中观察到了热致变色现象以来,出现了大量关于热致变色材料的研究,其中无机热致变色材料主要有过渡金属氧化物VO₂、WO₃和MoO₃等^[28-29]。

光致变色效应:材料在特定波长光的刺激下表现出光学性能的变化,从而发生颜色的改变,并可以通过另一波长光刺激或热刺激恢复原始状态,两种不同状态之间的可逆转变即为可逆光致变色^[30]。光致变色现象最早可追溯到19世纪,随后,20世纪60年代,美国康宁工作室Amistead和Stooky首次发现了卤化银玻璃的可逆光致变色并将其成功应用于商业领域,此后出现了大量关于光致变色机理及应用的系统研究^[31]。无机

光致变色材料相对于有机材料具有更好的热稳定性、耐化学性和宏观易成型性,常见的无机光致变色材料包括过渡金属氧化物、金属卤化物、多金属氧酸盐等^[32]。

由于材料和外场刺激的种类不同,无机材料的变色机理多且复杂,目前接受度高的变色机理模型主要有:(1)色心模型:由 Deb 提出,认为色心的形成可产生对可见光的吸收,从而发生颜色变化^[26]。例如, BaMgSiO_4 ^[33]、 Sr_2SnO_4 ^[34]、 $\text{Na}_{0.5}\text{-Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 铁电陶瓷^[35]和 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 压电陶瓷^[36]等半导体化合物在外场的刺激下,由于基质中存在氧空位缺陷,基质价带的电子在向导带跃迁的过程中被缺陷所捕获,形成色心发生变色。(2)电子-离子双注入模型:由 Faughnan 提出,通常用于解释 WO_3 和 MoO_3 等过渡金属氧化物的变色机理^[37]。以 WO_3 为例,在外场刺激下,价带电子被激发到导带,产生电子-空穴对,电子被 W^{6+} 捕获生成 W^{5+} ,同时 WO_3 表面吸附的 H_2O 被空穴分解形成 H^+ , H^+ 与被还原的氧化物结合生成钨青铜 H_xWO_3 , W^{5+} 与 W^{6+} 间发生电荷转移, WO_3 表现出变色现象。

3 基于变色效应的荧光可逆调控

基于外场刺激下的变色效应,通过无机材料

基质的吸收带与稀土离子发光中心的发射带重叠,能够使基质的吸收抑制发光或者产生从发光中心向色心的能量传递,发生吸收和发光特性的变化,从而使荧光强度猝灭,获得基于变色效应的荧光强度的调控。其中,由变色效应引起的荧光强度的猝灭程度,即调控率,可用 ΔR_m 表示,采用如下公式计算:

$$\Delta R_m = (R_0 - R_n) / R_0 \times 100\%, \quad (1)$$

其中 R_0 表示材料的原始荧光强度, R_n 表示在变色效应下的荧光强度。

以 Ren 等^[38]报道的 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 陶瓷为例,经 254 nm 紫外光照射后, $\text{BaMgSiO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 陶瓷在 980 nm 激发下的上转换发光强度明显降低,随着 254 nm 辐照时间的增加,上转换发光猝灭程度增加,如图 1(a)所示。经过 254 nm 光照后, BaMgSiO_4 基质中形成了如图 1(b)所示的色心,产生位于 450~600 nm 的新的吸收带。在该过程中,由于上转换发射带与吸收带重叠,发光中心可以将能量传递到色心相关能级,从而使荧光强度猝灭,如图 1(c)所示。其中,能量传递可通过荧光寿命测试进行分析, $\text{BaMgSiO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 陶瓷经 254 nm 辐照, Tb^{3+} 的荧光寿命逐渐降低,证明了从发光中心到色心的共振能量传递,如图 1(d)~(e)所示。

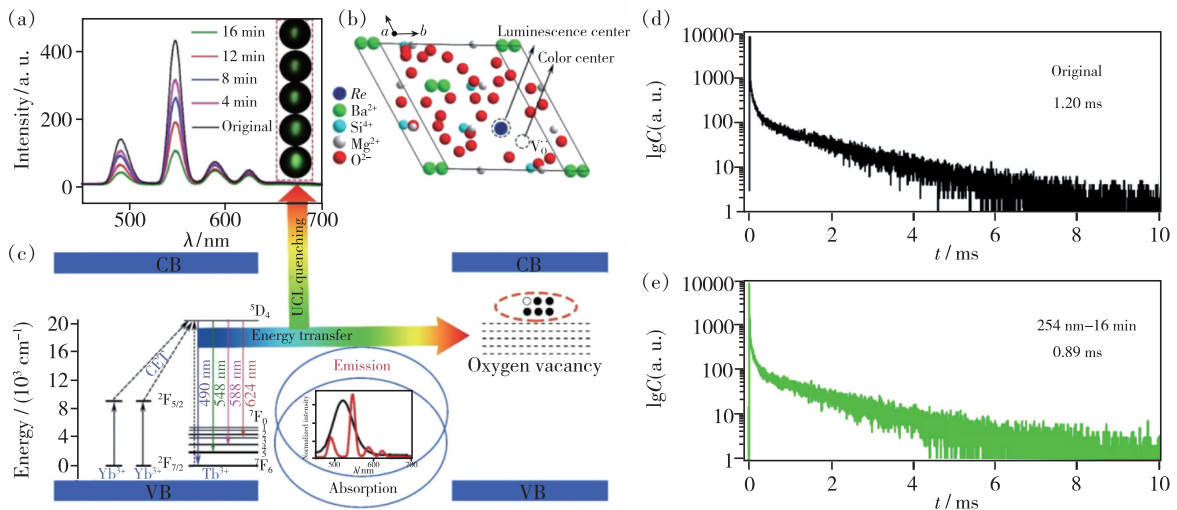


图 1 (a) $\text{BaMgSiO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 陶瓷在 980 nm 激发下的上转换发光光谱随着 254 nm 紫外光辐照时间的变化;(b) 色心和发光中心的形成;(c) 上转换发光调控机理; $\text{BaMgSiO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 陶瓷在 254 nm 光照前 (d) 和光照 16 min 后 (e) 的荧光寿命^[38]。

Fig. 1 (a) Upconversion luminescence spectra of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ ceramic upon the 980 nm excitation as a function of 254 nm UV light irradiation time. (b) The formation of color centers and luminescent centers. (c) Upconversion luminescence modulation mechanism. The fluorescence lifetime of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ ceramic without 254 nm light irradiation (d) and irradiated by 254 nm light for 16 min (e)^[38].

3.1 基于电致变色效应的荧光可逆调控及应用

早期工作中,电致变色效应多用于改变材料的光学吸收特性,从而广泛应用于节能智能窗、显示器等领域^[39-41]。随着近几年的研究发展,电致变色效应开始被应用于发光材料中,基于电场刺激下的电致变色效应能够有效调控材料的荧光强度。

例如,Shen 等^[42]首次将稀土离子 Tb^{3+} 作为发光中心掺杂到 WO_3 薄膜中,获得了电致变色和绿色光致发光性能。所报道的绿色发光 $WO_3:Tb^{3+}$ 薄膜在负电压下表现出明显的变色现象,透过率可降低 66.71%,对电场刺激响应速度小于 10 s,并且变色过程中位于 545 nm 处的绿色发

光特征峰消失;施加正电压漂白后,发光特征峰再次出现,产生荧光强度的可逆调控,该工作进一步拓宽了电致变色 WO_3 的应用范围,为发光智能窗和发光二极管的应用提供了可选材料。基于 WO_3 优异的电致变色性能,Zhan 等^[43]报道的 $WO_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ 反蛋白石在负偏置电压刺激下颜色由微黄色变为黑色,在正偏置电压刺激下恢复颜色,首次观察到 $WO_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ 反蛋白石的电致变色诱导的可逆上转换发光强度调控,调控率可高达 100%。 $WO_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ 反蛋白石在负偏置电压和正偏置电压的交替刺激下,其可逆上转换发光强度的调控具有良好的重复性和稳定性,如图 2(a)~(e)所示。此外,Zhan 等^[43]利用透明

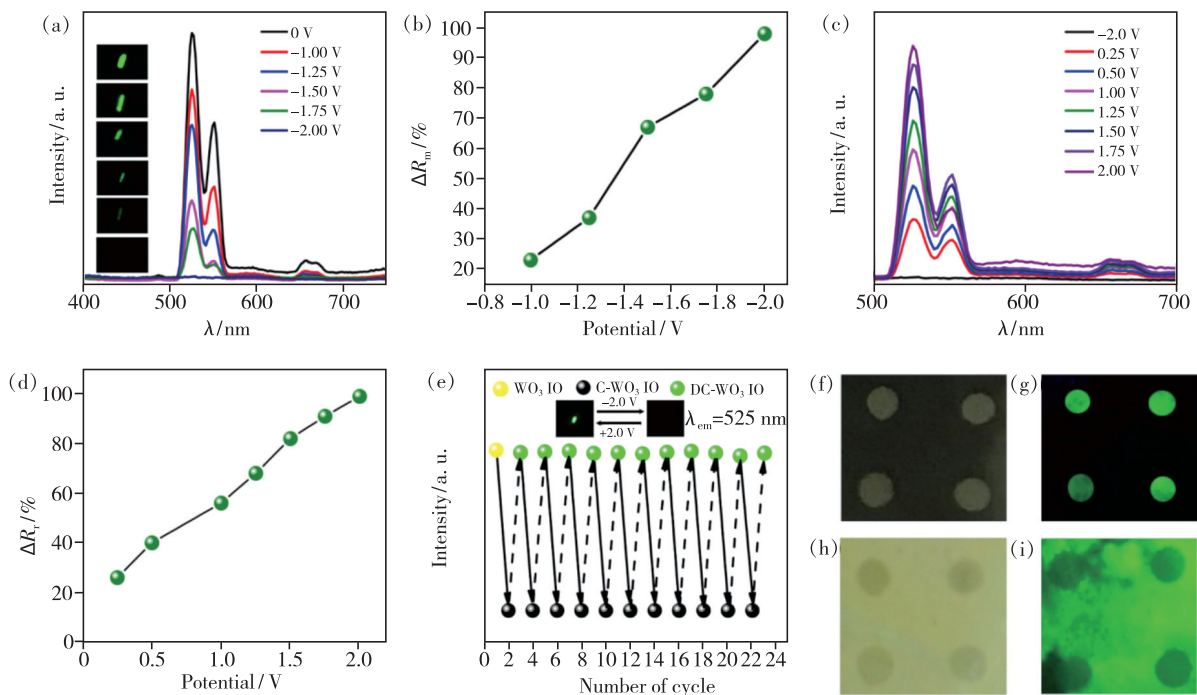


图 2 (a) WO_3 在负偏置电压刺激下的上转换发射光谱;(b) 荧光强度调控率 (ΔR_m) 与施加负偏置电压的关系;(c) 变色 WO_3 在不同正偏置电压刺激下漂白的上转换发射光谱;(d) 上转换发光的恢复程度与施加的正偏置电压的关系;(e) WO_3 在负、正偏置电压交替循环刺激下的上转换发射强度;(f) 负偏置电压刺激下,利用商业光刻胶在原始 WO_3 表面制作的点阵;(h) 在正偏置电压刺激下,利用商业光刻胶在着色 WO_3 表面制作的点阵;(g)、(i) 点阵在 980 nm 激发下相应的上转换发光照片^[43]。

Fig. 2 (a) The upconversion emission spectra of WO_3 upon the various negative bias voltage stimulation. (b) The fluorescence intensity modulation degree (ΔR_m) as a function of applied negative bias voltage. (c) The upconversion emission spectra of colored- WO_3 bleached at the various positive bias voltage stimulation. (d) The recovery degree of upconversion luminescence as a function of applied positive bias voltage. (e) The upconversion luminescence intensity of WO_3 by alternating stimulation between negative and positive bias voltage stimulation as a function of the cycle numbers. (f) The designed arrays masked by transparent commercial photoresist at the surface of the raw WO_3 upon the stimulation of negative bias voltage stimulation. (h) The designed arrays masked by transparent commercial photoresist at the surface of the black colored- WO_3 upon the stimulation of positive bias voltage stimulation. (g), (i) The upconversion luminescence photos of designed arrays excited at the 980 nm^[43].

光刻胶在 $\text{WO}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 反蛋白石表面设计形成点阵, 在 -2 V 偏置电压刺激下, 被透明光刻胶保护的区域不能产生电致变色现象, 而其他区域可发生电致变色现象。在 980 nm 激发下, 电致变色区域没有上转换发光, 被透明光刻胶保护的区域显示出更强烈的绿色上转换发光。原始和电致变色区域在 980 nm 激发下分别显示出强和弱的上转换发光, 可用于光学信息的写入和存储, 如图 2(f) ~ (i) 所示。该研究实现了 $\text{WO}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 反蛋白石的电致变色效应诱导的可逆上转换发光强度调控, 经过多次重复, 仍具有良好的稳定性, 显示了其在光存储器件中的应用潜力。

3.2 基于热致变色效应的荧光可逆调控及应用

近年来的研究表明, 通过稀土离子的掺杂, 具有可逆热致变色效应的无机稀土发光材料在热场刺激下可以获得荧光可逆调控, 扩展了除传统热致变色智能窗以外的光开关、防伪识别等应用。

2018—2019 年, 昆明理工大学 Yang 课题组

Li 和 Ruan 等针对无机热致变色材料 MoO_3 和 WO_3 , 利用稀土离子发光中心掺杂, 分别报道了基于热致变色效应的荧光强度可逆调控及应用。Li 等^[44]报道的 $\text{MoO}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉在还原气氛中烧结时, 颜色由淡黄色变为蓝色, 在空气中烧结后颜色又恢复原状; 在空气中制备的 $\text{MoO}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉表现出明显的上转换发光, 而经过还原气氛烧结变色的 $\text{MoO}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉, 由于吸收带和发射带重叠产生了从发光中心向色心的能量传递, 使上转换发光猝灭, 由此实现了基于热致变色效应的可逆光开关应用, 如图 3(a) 所示。通过改变烧结条件获得的可逆热致变色和上转换发光强度调控, 经过几个周期循环后显示出良好的可重复性, 使得基于热致变色效应的可逆荧光强度调控在光开关等器件中具有潜在的应用价值, 如图 3(b) ~ (d) 所示。

由 Ruan 等^[45]在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结温度下制备的不同颜色的 $\text{WO}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉(分

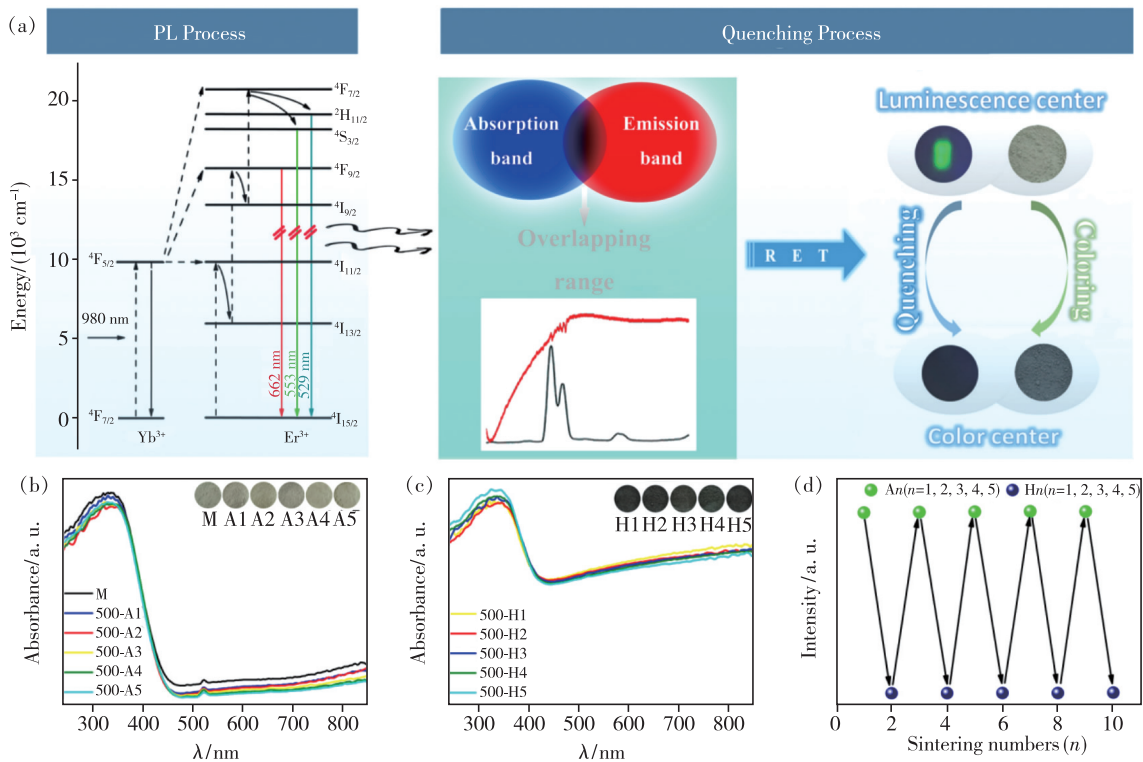


图 3 (a) 基于热致变色效应的 $\text{MoO}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换发光调控机理; $\text{MoO}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 在空气(b)或还原气氛(c)中循环 5 次后的吸收光谱和颜色变化, 分别表示为 M-500- $An(n=1 \sim 5)$ 和 M-500- $Hn(n=1 \sim 5)$; (d) M-500- $An(n=1 \sim 5)$ 和 M-500- $Hn(n=1 \sim 5)$ 的上转换发光强度与烧结周期数的函数关系^[44]。

Fig. 3 (a) Mechanism of upconversion luminescence modulation of $\text{MoO}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ based on the thermochromic reaction. Absorbance spectra and color change of $\text{MoO}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ in air(b) or reducing atmosphere(c) after 5 cycles were denoted as M-500- $An(n=1 \sim 5)$ and M-500- $Hn(n=1 \sim 5)$, respectively. (d) Upconversion luminescence intensity of M-500- $An(n=1 \sim 5)$ and M-500- $Hn(n=1 \sim 5)$ as a function of sintering cycle numbers^[44].

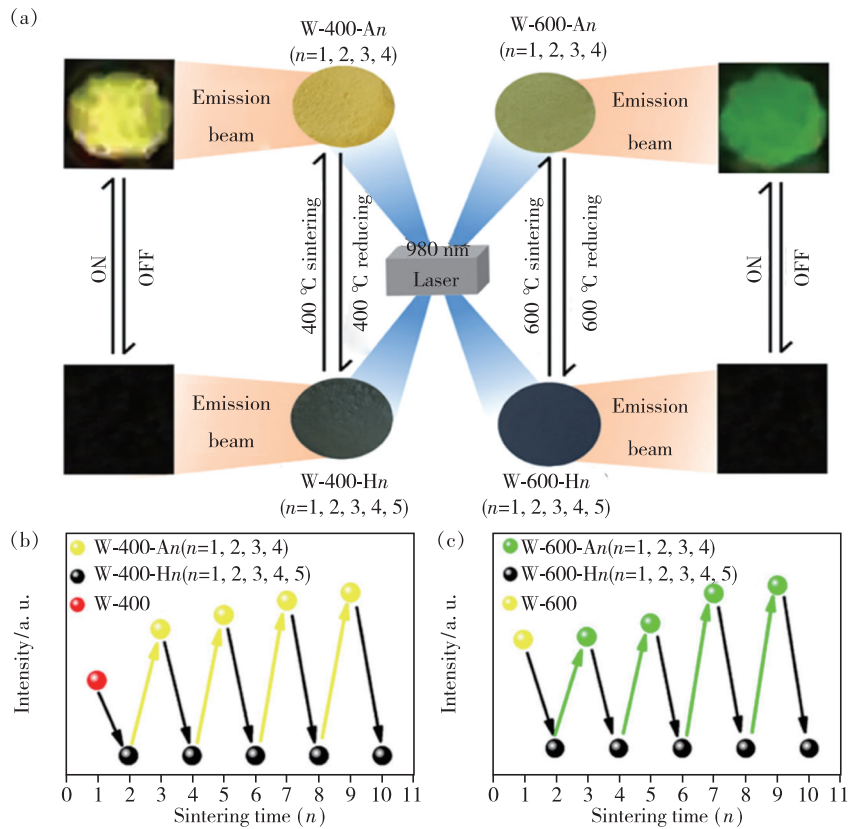


图 4 (a) W-400-An 和 W-600-An 的照片和开关示意图; W-400-An (b) 和 W-600-An (c) 的上转换发光强度多次循环调控^[45]。

Fig. 4 (a) Photographs and the switch diagram of W-400-An and W-600-An. Upconversion luminescence intensity of W-400-An (b) and W-600-An (c) as a function of the cycle sintering times^[45].

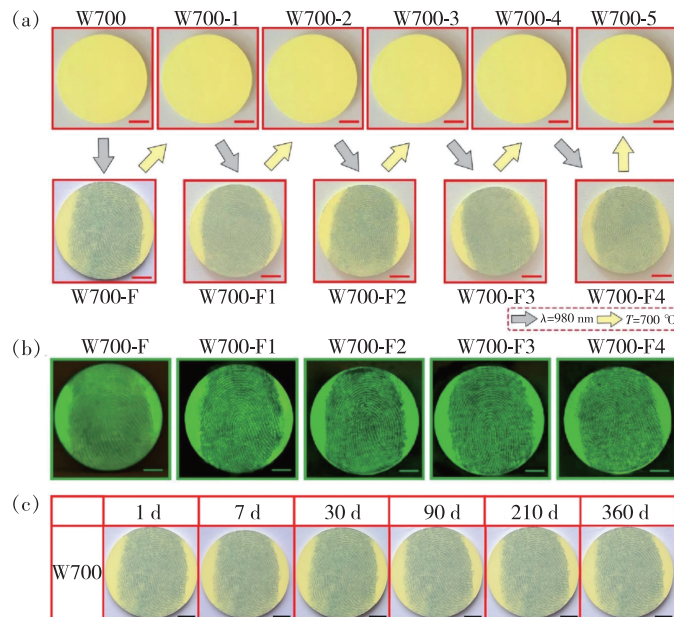


图 5 (a) 980 nm 照射和热刺激交替作用下 W700 指纹图案的可逆书写和擦除; (b) 基于 W700-F 的上转换发光调控的指纹采集; (c) W700 指纹图谱的变化与保存时间的关系^[48]。

Fig. 5 (a) Reversible writing and erasing of fingerprint pattern of W700 by alternating 980 nm irradiation and thermal stimulus. (b) The fingerprint acquisition based on the upconversion luminescence modification of W700-F as a function of cycle number. (c) The change of fingerprint patterns for W700 as a function of the preservation time^[48].

别记为 W-400-An、W-600-An),在还原气氛或空气中热处理后表现出可逆的热致变色特性,从而产生对上转换发光强度的可逆调控,如图4(a)所示。经过几个周期循环后上转换发光强度没有发生衰减,仍然具有可逆的调控性能以及良好的稳定性,在光开关和光存储领域表现出潜在的应用前景,如图4(b)~(c)所示。

此外,由于光的吸收产生热,激光的辐照也可以诱导热致变色效应的产生^[46-47]。Ruan等^[48]采用700℃烧结的 $\text{WO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ (W700)陶瓷,将激光诱导的热致变色效应及其对上转换发光强度的调控相结合,获得了双模式指纹采集。当指纹留在陶瓷表面时,可以通过980nm激光辐照扫描来获得指纹采集,并通过热刺激擦除指纹。与传统的指纹采集技术相比,该研究实现了指纹采集的双模式快速擦除和重写,指纹可保存长达一年之久,具有良好的精确度、稳定性、可逆性和重现性,显示出了热致变色材料在指纹采集识别领域的应用价值,如图5所示。

3.3 基于光致变色效应的荧光可逆调控及应用

由于光场刺激具有易操作、安全性和实时性的优势,吸引了研究人员的广泛关注。在发光材料中,基于光致变色效应能够实现实时、高效、稳定、可逆可重复的荧光强度调控,可应用于光开关、光学信息存储、光学防伪识别等新型领域。20世纪90年代末,Fernández-Acebes和Lehn报道了有机材料中基于光致变色效应的荧光调控研究,自此之后出现了大量研究报道,然而多数集中在有机材料中^[49-50]。随后,虽然一些研究表明在无机稀土发光材料中获得了光致变色效应,例如 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ^[51]和 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ^[52],但是仍没有实现对荧光强度的调控。

直到2015年,内蒙古科技大学Zhang课题组^[53]首次报道了 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ 无机铁电发光陶瓷基于光致变色效应的可逆荧光强度调控研究。 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ 在可见光或阳光照射5s后即可变色,并在200℃加热10min后恢复颜色,该光致变色过程可逆可重复,响应时间快,不会引起结构变化。基于可逆的光致变色效应,实现了调控率为52.77%的荧光强度调控。该突破性成果为后续的研究发展提供了参考,使越来越多的科研工作者开始关注基于光致变色效应的荧光可逆调控研究。

此外,在光致变色调控荧光强度的研究中,近年来一些报道突破了单一的调控模式和范围,多重模式的荧光强度调控能够拓宽光学性能的“开”、“关”途径,从而丰富其在光学防伪识别和光存储等领域的应用。例如,Sun等^[54]报道的 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Pr}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 陶瓷通过控制激发波长和掺杂浓度,可以连续调节红/绿发射比,获得从红色、橙色、黄色到绿色范围的颜色可调发光。 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Pr}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 陶瓷在407nm可见光照射下具有光致变色效应,光调控率与激发和发射波长有很强的依赖性:随着激发波长的红移逐渐升高,随着发射波长的红移逐渐降低。该研究基于光致变色效应,通过控制激发和发射波长能够有效实现荧光可逆调控,为设计具有针对性的光学器件提供了参考。Zhang等^[55]报道的 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 分别在490nm和980nm刺激下获得下转移发光和上转换双模式发光性能,并且在407nm或太阳光光照下发生基于光致变色效应的双模式荧光强度猝灭,在200℃加热下荧光强度恢复。Wang等^[56]报道的 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ 透明陶瓷,在582nm和980nm激发下具有近红外区的下转移发光和可见光区的上转换发光,利用透明陶瓷的半透明度、光致变色效应和双模式发光性能,实现了透射率、上转换发光和下转移发光的多模式可逆调控。

利用可逆的光致变色和漂白效应对荧光强度进行调控,其中变色和漂白过程分别对应荧光强度的猝灭和恢复,能够使荧光的“开”、“关”性能在新型防伪识别、光存储等领域显示出广阔的应用前景。

3.3.1 防伪应用

现如今,假冒产品在各行各业越来越普遍,给个人、企业和国家带来了重大的损失和严重的安全威胁,防伪安全已经为重要的问题。防伪技术已广泛应用于身份证、货币、商品智能包装、标签和重要文件等。而传统的防伪技术容易受到侵犯,因此需要开发难以复制、识别度高和成本低的先进防伪技术。在稀土离子发光材料中,基于光致变色效应调控荧光强度的防伪应用可以满足以上需求,其中光学信息的识别和读出是关键。

例如,Zhang等^[57]报道的 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3:\text{Er}^{3+},\text{Pr}^{3+}$ 陶瓷、Cao等^[58-59]报道的 $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}:\text{Sm}^{3+}$ 陶瓷和Wei等^[60]报道的 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Yb}^{3+}$,

Ho^{3+} , Mo^{6+} 陶瓷等, 利用掩模版在陶瓷表面制作光致变色图案, 陶瓷的未变色区域和变色图案可以分别表现出强和弱的发光, 陶瓷颜色的变化和荧光强度调控这两种防伪模式进一步提高了防伪识别的安全性。

此外, 由于块状材料限制了防伪领域的实际应用, 因此开发具有光致变色效应的荧光粉及柔性材料成为了发展趋势。例如, Tang 等^[61] 报道的 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 材料, 将 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粉末和 PDMS 制备成带有图案的复合柔性膜, 柔度测试表明该复合膜具有很好的弯曲性能, 并且仍具有良好的可逆光致变色特性和荧光强度调控性能, 可用于柔性光学器件, 改善了该材料在现代光学和电子技术中的应用。近日, Bai 等^[62] 报道的基于光致变色效应的 Bi^{3+} 共掺杂 $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

荧光粉具有上转换和下转移的双模式发光性能。该荧光粉在 254 nm 紫外光照射下变色, 在 473 nm 或 532 nm 激光刺激下可恢复到原始状态, 呈现出多光诱导的可逆光致变色, 基于其光致变色特性实现了上转换和下转移发光的双模式可逆调控。在防伪应用研究中, 通过丝网印刷技术将 $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 印刷在柔性薄膜, 薄膜上的图案在 980 nm 激发下呈现出上转换发光, 在紫外光激发下呈现出下转移发光, 而当图案用 980 nm 和紫外光同时激发时, 表现出另外不同的发光颜色, 而对于光致变色图案, 发光性能也呈现出较弱的亮度, 如图 6 所示。上转换和下转移双模发光调控获得了多重防伪, 提高了防伪的安全性和保密性, 显示出 $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 荧光粉及柔性薄膜作为防伪识别介质的潜在应用和参考价值。

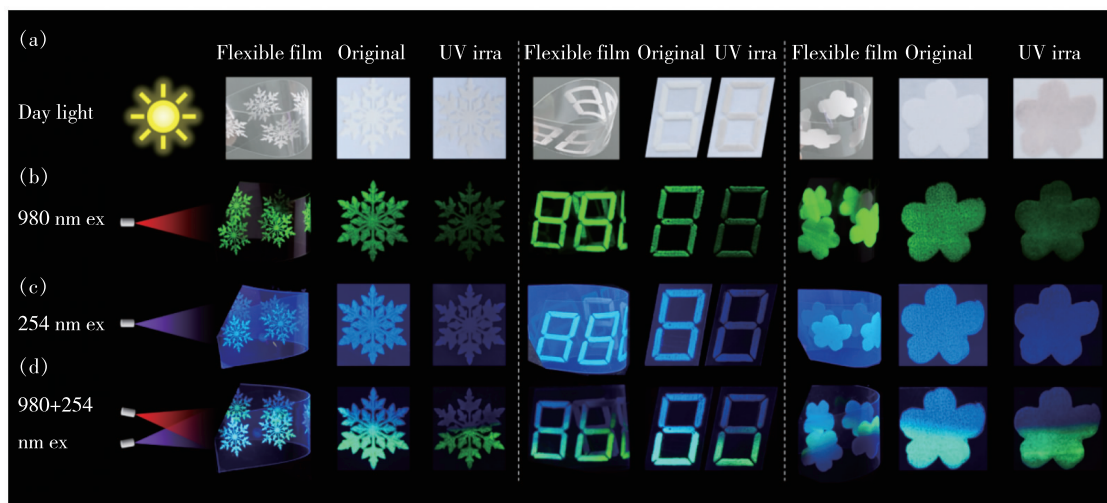


图 6 (a) 原始和光致变色的柔性 $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 图案在日光下的照片; 分别在 980 nm (b)、254 nm (c) 和双光 (d) 激发下的上转换和下转移发光照片^[62]。

Fig. 6 (a) The photos of original and photochromic flexible $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ patterns in day light. The upconversion luminescence and downshift luminescence photos under 980 nm (b), 254 nm (c) and dual-light (d) excitation, respectively^[62].

3.3.2 光存储应用

随着现代互联网和智能设备的飞速发展, 数据存储容量的需求越来越大, 因此, 对数据存储介质提出了更高的要求。光存储技术与传统的固态存储和磁存储技术相比, 具有成本和能耗低、存储寿命长、非接触式读写、可重写等优点^[63-64]。光存储设备要求在数据的“读写”过程中响应速度快、存储密度高、耐疲劳, 并且需要考虑光学信息的无损读取。表 1 列举了现阶段光致变色调控荧光强度的光存储应用研究。

为了获得新型高性能光存储器件从而扩展更

多应用, 研究表明可以通过以下策略来实现:

(1) 选择合适的激发波长

激发波长和吸收带之间的重叠会导致二次吸收^[65-66, 71, 75], 在光致变色效应调控荧光强度的光存储应用中, 会对记录的信息造成严重的干扰和破坏, 因此需要选择合适的激发波长, 从而独立控制荧光强度的“开”、“关”以及读出过程。

上转换发光过程由于两个或多个能量较低的光子通过多次能量传递产生一个能量较高的光子, 可成为一种理想的数据无损读取方法。例如, Zhang 等^[67] 报道的 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 、

表 1 光致变色调控发光的光存储应用

Tab. 1 Research for optical storage applications of luminescence modulation based on photochromic effect

年份	基质	掺杂离子	写入/nm	擦除	光调控率/%	参考文献
2016	Na _{0.5} Bi _{4.5} Ti ₄ O ₁₅	Sm ³⁺ , Pr ³⁺ , Er ³⁺	407	200 °C	70.14	[65]
2017	Na _{0.5} Bi _{2.5} Nb ₂ O ₉	Ho ³⁺	407	200 °C	94	[66]
2017	Na _{0.5} Bi _{2.5} Nb ₂ O ₉	Yb ³⁺ , Er ³⁺	407	200 °C	86	[67]
2018	(K, Na)NbO ₃	Yb ³⁺ , Ho ³⁺	407	230 °C	78	[68]
2020	PbWO ₄	Yb ³⁺ , Er ³⁺	532	808 nm	80	[69]
2020	Na _{0.5} Bi _{2.5} Nb ₂ O ₉	Er ³⁺	405	250 °C	75	[70]
2020	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	405	250 °C	76	[71]
2021	BaMgSiO ₄	Eu ²⁺	405	532 nm	54.47	[72]
2021	BaMgSiO ₄	Ce ³⁺ , Mn ³⁺ , Nd ³⁺	310	590 nm	96.3	[73]
2021	Ca ₂ SnO ₄	Eu ³⁺	280	585 nm	40.5	[74]
2021	Sr ₂ SnO ₄	Sm ³⁺	290	300 °C	72.2	[75]
2021	Tungsten phosphate glass	Eu ³⁺ , Dy ³⁺	473	300 °C	68	[76]
2021	RNbO ₄	Yb ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺ , Ho ³⁺	365	405 nm	99.2	[77]

Sun 等^[68]报道的 (K, Na)NbO₃: Yb³⁺, Ho³⁺ 和 Bai 等^[69]报道的 PbWO₄: Yb³⁺, Er³⁺, 采用远远偏离可见光吸收带的 980 nm 近红外光源作为激发波长, 避免了二次吸收, 并且上转换发光强度在 980 nm 的长时间激发下仅有轻微的损耗, 有利于实现光学数据的无损读出。在 Bai 等^[69]报道的 PbWO₄: Yb³⁺, Er³⁺ 陶瓷基于光致变色调控荧光强度的研究中, PbWO₄: Yb³⁺, Er³⁺ 陶瓷经过 532 nm 光照 40 s 后达到 80% 的调控率, 在 808 nm 光照 140

s 后荧光强度恢复, 该过程经过多次循环后荧光强度未发生明显的衰减, 实现了双光刺激下的光致变色效应诱导的荧光强度调控。当采用 532 nm 或 808 nm 激光作为写入光源, 改变光照时间和功率时, 可以获得不同程度的荧光强度调控性能, 由此获得光学信息的多级存储。此外, 将 532 nm 和 808 nm 激光均可以作为信息写入和擦除光源, 可在 980 nm 激光的激发下读取无损光学信息, 并且以上过程具有可逆性, 能够实现可逆双模

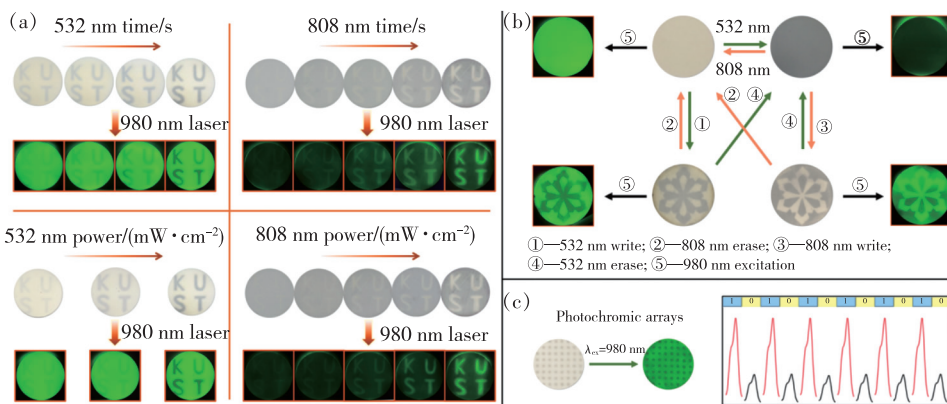


图 7 (a) 532 nm 或 808 nm 激光在不同时间和功率密度下书写在 PbWO₄: Yb³⁺, Er³⁺ 陶瓷上的“KUST”字母和相应的上转换发照片; (b) 532 nm 和 808 nm 交替照射下的信息可逆书写和擦除; (c) PbWO₄: Yb³⁺, Er³⁺ 陶瓷的光致变色点阵、相应的上转换发光点阵和上转换发光光谱^[69]。

Fig. 7 (a) The “KUST” letters and corresponding UCL photos on the PbWO₄: Yb³⁺, Er³⁺ ceramic written by 532 nm or 808 nm laser in various time and power densities. (b) Reversible writing and erasing of information by alternating 532 nm irradiation and 808 nm irradiation. (c) Photochromic arrays, the corresponding UCL arrays and UC spectra of PbWO₄: Yb³⁺, Er³⁺ ceramic^[69].

式光学信息的写入和擦除;通过在陶瓷表面制作光致变色点阵,点阵在 980 nm 激发下的上转换发光点阵,其发光的强和弱可对应于“0”、“1”二进制码,用于光学信息的逐位读写。以上研究如图 7 所示,为提高光存储的容量和密度提供了有效参考,使 $\text{PbWO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 在光学数据存储领域具有潜在的应用前景。

此外,选择短波深紫外光源 ($< 250\text{ nm}$) 作为激发波长,也能够实现光学信息的无损读出。例如 Yang 等^[74] 报道的光致变色 $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$, 通过研究发现陶瓷在 250 ~ 360 nm 和 585 ~ 810 nm 范围内分别可以变色和漂白,而 240 nm 范围内的光对变色和漂白均无影响。因此,分别选择 280 nm 和 585 nm 作为光学信息的写入和擦除光源,240 nm 深紫外光源作为激发波长,实现光学信息的无损读出。在 280 nm 和 585 nm 交替光照下, $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 陶瓷发生了可逆的颜色变化,并且在 240 nm 激发下,实现了 40.5% 的荧光强度调控率和荧光强度的无损读出。该结果表明,选择深紫外光源作为激发波长同样是实现无损发光读出的有效策略,为荧光强度调控以及高性能光存储器件的设计提供了指导。

(2) 构建发光中心与色心之间的有效能量传递

Zhu 等^[72] 针对 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 光致变色材料,提出了一种通过位点选择占据工程将荧光强度调控率显著提高 300% 以上的有效策略,通过建立发光中心与色心之间有效的能量传递,为高性能光存储系统的设计提供了新的思路。Yang

等^[73] 利用光致变色吸收峰与光致发光发射/激发峰重叠,设计了高性能光致变色 $\text{BaMgSiO}_4:M$ ($M = \text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+},\text{Nd}^{3+}$) 陶瓷,通过光致变色吸收峰与 Mn^{2+} 发射峰的重叠,获得了高达 96.3% 的荧光强度调控率。近日,Zhang 等^[77] 报道的具有自激活上转换发光的 RNbO_4 ($R = \text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Ho}^{3+}$) 在 365 nm 和 405 nm 的交替光刺激下表现出可逆的光致变色和漂白过程,利用上转换发光发射带与吸收带的重叠产生高效能量传递,具有高达 99.2% 的荧光强度调控率,可以实现非破坏性上转换发光读出,为高性能无机稀土发光材料及其在高密度光存储领域的发展提供了新的思路。

(3) 制备新型基质材料

在光存储应用研究中,柔性光存储介质有利于实现新型可穿戴电子产品。例如,Chen 等^[67] 报道的 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Er}^{3+}$ 表现出优异的光致变色和上转换荧光强度调控性能,与柔性基体结合仍然保持良好的热稳定性和光稳定性,可进行多个周期重复写入-读取-擦除。该工作解决了陶瓷、粉末状态的无机光致变色材料的应用障碍,为开发更灵活、更紧凑的光存储器提供了参考。此外,透明玻璃是三维信息存储和多级加密的重要介质,近日,Hu 等^[76] 利用 473 nm 半导体蓝色激光代替高成本飞秒激光,在掺 Sb^{3+} 的透明发光钨磷酸盐玻璃中实现了可逆光致变色及荧光强度调控。为了显示钨磷酸盐玻璃的光存储应用,采用聚焦 473 nm 激光在钨磷酸盐玻璃中写入包含信息的图案或二维码,基于光致变色效应对荧光强

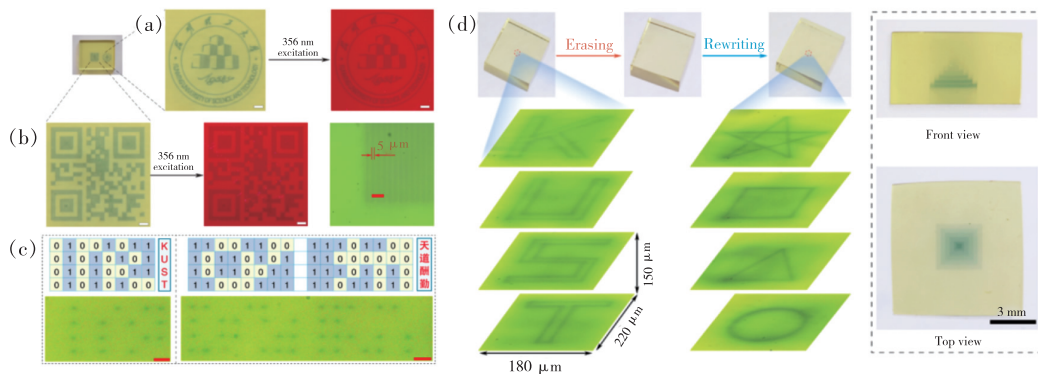


图 8 将标识图案(a)、二维码图案(b)、二进制格式信息(c)写入透明玻璃内;(d)在透明玻璃各层上书写的 3D 光学信息^[76]。

Fig. 8 The logo patterns (a), two-dimensional code pattern (b) and binary format information (c) written into the transparent glass. (d) The 3D optical information written in various layers of the transparent glass^[76].

度的调控,写入的信息可通过 365 nm 紫外灯显示,并且可逆的光致变色和荧光强度调控性能保证了该介质的可重复使用,如图 8(a)~(c)所示。由于无机光致变色玻璃优异的透明性,可以实现三维光学数据存储,利用 473 nm 激光将三维光学信息写入玻璃的各个层中进行分级识别,并且写入的 3D 光学数据可以通过热刺激擦除,如图 8(a)~(d)所示。以上研究为信息加密开辟了新的途径,也为新型光存储介质提供了潜在的应用和参考。

4 结论与展望

利用外场刺激下的变色效应,在无机稀土发光材料中实现可逆荧光调控,具有良好的可逆性和实时性。本文针对无机稀土发光材料,分别介绍了在电场、热场及光场刺激下,基于电致变色、热致变色和光致变色效应的可逆荧光调控及其应用研究进展。

在电场刺激下的电致变色效应,其变色和漂白状态具有稳定性,并且响应速度快,可用于制备能耗低、稳定性好的电致变色器件。然而,现阶段多数报道仍然集中在利用电致变色效应改变材料的光学吸收特性,目前迫切需要在无机稀土发光材料中实现基于电致变色效应的可逆荧光调控,

从而拓展其在发光智能窗、发光二极管等新型领域的应用。

在热场刺激下的热致变色效应,由于外加热场的变化具有连续性,在基于热致变色效应的可逆荧光调控研究中,难以实现调控的稳定性和精确性,在实际应用中仍具有局限性,还需要进一步的研究发展。

光场刺激由于更具有易操作性、实时性、安全性等优势,成为了现阶段的主要研究目标,特别是在光开关、防伪识别、光存储等新型领域开展了大量研究。然而目前基于光致变色效应的可逆荧光调控研究还存在一些问题,例如调控率、响应速度仍需要进一步提高,从而提高光学信号的识别度、实时性、精确性等。此外还需开发可用于多种复杂环境的新型基质材料,例如柔性薄膜、透明玻璃等,从而进一步扩展无机稀土发光材料的应用领域。

综上所述,在今后的研究中,基于变色效应的荧光可逆调控研究及应用可从以上几个方面出发,从而获得进一步的发展,实现更多的实际应用。

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.20210326>.

参 考 文 献:

- [1] JOOS J J, VAN DER HEGGEN D, MARTIN L I D J, *et al.* Broadband infrared LEDs based on europium-to-terbium charge transfer luminescence [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1):3647-1-11.
- [2] NYK M, KUMAR R, OHULCHANSKY T Y, *et al.* High contrast *in vitro* and *in vivo* photoluminescence bioimaging using near infrared to near infrared up-conversion in Tm^{3+} and Yb^{3+} doped fluoride nanophosphors [J]. *Nano Lett.*, 2008, 8(11):3834-3838.
- [3] CHEN X, JIN L M, KONG W, *et al.* Confining energy migration in upconversion nanoparticles towards deep ultraviolet lasing [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7:10304-1-6.
- [4] YUAN M H, FAN H H, LI H, *et al.* Controlling the two-photon-induced photon cascade emission in a Gd^{3+}/Tb^{3+} -codoped glass for multicolor display [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6(1):21091-1-8.
- [5] HAN Y D, LI H Y, WANG Y B, *et al.* Upconversion modulation through pulsed laser excitation for anti-counterfeiting [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1):1320-1-8.
- [6] CAO C, LI G S, XIE Y, *et al.* Er^{3+} doped core-shell nanoparticles with large enhanced near-infrared luminescence for *in vivo* imaging [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2021, 126:108468.
- [7] SONG P J, QIAO B, SONG D D, *et al.* Modifying the crystal field of $CsPbCl_3: Mn^{2+}$ nanocrystals by co-doping to enhance its red emission by a hundredfold [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(27):30711-30719.
- [8] SUO H, GUO C F, LI T. Broad-scope thermometry based on dual-color modulation up-conversion phosphor $Ba_5Gd_8Zn_4O_{21}: Er^{3+}/Yb^{3+}$ [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(5):2914-2924.

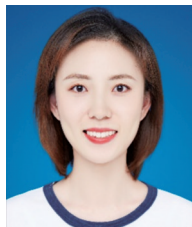
- [9] KAMAL C S, RAO T K V, SAMUEL T, *et al.* Blue to magenta tunable luminescence from $\text{LaGaO}_3: \text{Bi}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ doped phosphors for field emission display applications [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(71):44915-44922.
- [10] SHAO B, YANG Z W, WANG Y D, *et al.* Coupling of Ag nanoparticle with inverse opal photonic crystals as a novel strategy for upconversion emission enhancement of $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(45): 25211-25218.
- [11] YANG Z W, ZHU K, SONG Z G, *et al.* Photonic band gap and upconversion emission properties of Yb, Er co-doped lead lanthanum titanate inverse opal photonic crystals [J]. *Appl. Phys. A*, 2011, 103(4):995-999.
- [12] HUANG F, YANG T, WANG S X, *et al.* Temperature sensitive cross relaxation between Er^{3+} ions in laminated hosts: a novel mechanism for thermochromic upconversion and high performance thermometry [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(45):12364-12370.
- [13] LIN J F, LU Q L, WU X, *et al.* *In situ* boost and reversible modulation of dual-mode photoluminescence under an electric field in a tape-casting-based Er-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ laminar ceramic [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(26): 7885-7892.
- [14] QIU J R, MIURA K, SUZUKI T, *et al.* Permanent photoreduction of Sm^{3+} to Sm^{2+} inside a sodium aluminoborate glass by an infrared femtosecond pulsed laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(1):10-12.
- [15] 洪广言. 稀土发光材料的研究进展 [J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(10):2641-2651.
HONG G Y. Research progress of rare earth luminescent materials [J]. *J. Synthetic Cryst.*, 2015, 44(10):2641-2651. (in Chinese)
- [16] 张中太, 张俊英. 无机光致发光材料及应用 [M]. 第2版. 化学工业出版社, 2011.
ZHANG Z T, ZHANG J Y. *Inorganic Photoluminescent Materials and Applications* [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2011. (in Chinese)
- [17] BI J Q, WEI T, SHEN L H, *et al.* Tunable upconversion luminescence in new $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ photochromic ceramics for switching application [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, 104(4):1785-1796.
- [18] LV Y, JIN Y H, LI Z Z, *et al.* Reversible photoluminescence switching in photochromic material $\text{Sr}_6\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6\text{F}_2: \text{Eu}^{2+}$ and the modified performance by trap engineering *via* Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) co-doping for erasable optical data storage [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(19):6403-6412.
- [19] ZHANG R T, JIN Y H, YUAN L F, *et al.* Photochromism of Sm^{3+} -doped perovskite oxide: ultrahigh-contrast optical switching and erasable optical recording [J]. *J. Lumin.*, 2021, 233:117922.
- [20] WARWICK M E A, BINIONS R. Advances in thermochromic vanadium dioxide films [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2(10):3275-3292.
- [21] SABEA H A, NOREL L, GALANGAU O, *et al.* Efficient photomodulation of visible $\text{Eu}(\text{III})$ and invisible $\text{Yb}(\text{III})$ luminescences using DTE photochromic ligands for optical encryption [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(30):2002943-1-8.
- [22] SU X J, LI H Q, LAI X J, *et al.* Bioinspired superhydrophobic thermochromic films with robust healability [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(12):14578-14587.
- [23] YANG Z T, DU J R, MARTIN L I D J, *et al.* Reversible yellow-gray photochromism in potassium-sodium niobate-based transparent ceramics [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2021, 41(3):1925-1933.
- [24] ROSSEINSKY D R, MORTIMER R J. Electrochromic systems and the prospects for devices [J]. *Adv. Mater.*, 2001, 13(11):783-793.
- [25] NIKLASSON G A, GRANQVIST C G. Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these [J]. *J. Mater. Chem.*, 2007, 17(2):127-156.
- [26] DEB S K. A novel electrophotographic system [J]. *Appl. Opt.*, 1969, 8(S1):192-195.
- [27] YAO D D, RANI R A, O' MULLANE A P, *et al.* Enhanced coloration efficiency for electrochromic devices based on anodized Nb_2O_5 /electrodeposited MoO_3 binary systems [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(20):10867-10873.
- [28] VU T D, CHEN Z, ZENG X T, *et al.* Physical vapour deposition of vanadium dioxide for thermochromic smart window applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(8):2121-2145.
- [29] ZHOU J D, GAO Y F, ZHANG Z T, *et al.* VO_2 thermochromic smart window for energy savings and generation [J]. *Sci. Rep.*, 2013, 3:3029-1-5.

- [30] WANG S F, FAN W R, LIU Z C, *et al.* Advances on tungsten oxide based photochromic materials; strategies to improve their photochromic properties [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(2):191-212.
- [31] TAKATOHI U E, BITTENCOURT D R S, WATANABE S. Small-angle X-ray scattering study on growth of AgCl crystallites in photochromic glasses [J]. *J. Appl. Cryst.*, 1997, 30(5):628-632.
- [32] HE T, YAO J N. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2006, 51(6):810-879.
- [33] REN Y T, YANG Z W, WANG Y H, *et al.* Reversible multiplexing for optical information recording, erasing, and reading-out in photochromic BaMgSiO₄:Bi³⁺ luminescence ceramics [J]. *Sci. China Mater.*, 2020, 63(4):582-592.
- [34] ZHANG Y Y, LUO L H, LI K X, *et al.* Reversible up-conversion luminescence modulation based on UV-VIS light-controlled photochromism in Er³⁺ doped Sr₂SnO₄ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(48):13148-13156.
- [35] ZHANG Q W, ZHANG Y, SUN H Q, *et al.* Photoluminescence, photochromism, and reversible luminescence modulation behavior of Sm-doped Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb₂O₉ ferroelectrics [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, 37(3):955-966.
- [36] ZHANG Y, LIU J, SUN H Q, *et al.* Reversible luminescence modulation of Ho-doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ piezoelectrics with high luminescence contrast [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, 101(6):2305-2312.
- [37] WANG J Q, BELL J M, SKRYABIN I L. The kinetic behaviour of ion transport in WO₃ based films produced by sputter and sol-gel deposition; Part I. The simulation model [J]. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, 1999, 59(3):167-183.
- [38] REN Y T, YANG Z W, LI M J, *et al.* Reversible upconversion luminescence modification based on photochromism in BaMgSiO₄:Yb³⁺, Tb³⁺ ceramics for anti-counterfeiting applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(15):1900213-1-12.
- [39] BREZESINSKI T, ROHLFING D F, SALLARD S, *et al.* Highly crystalline WO₃ thin films with ordered 3D mesoporosity and improved electrochromic performance [J]. *Small*, 2006, 2(10):1203-1211.
- [40] GRANQVIST C G. Electrochromism and smart window design [J]. *Solid State Ionics*, 1992, 53-56:479-489.
- [41] BANGE K, GAMBKE T. Electrochromic materials for optical switching devices [J]. *Adv. Mater.*, 1990, 2(1):10-16.
- [42] SHEN L Y, ZHENG J M, XU C Y. Enhanced electrochromic switches and tunable green fluorescence based on terbium ion doped WO₃ films [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(47):23049-23057.
- [43] ZHAN Y H, YANG Z W, XU Z, *et al.* Electrochromism induced reversible upconversion luminescence modulation of WO₃:Yb³⁺, Er³⁺ inverse opals for optical storage application [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 394:124967-1-9.
- [44] LI M J, YANG Z W, REN Y T, *et al.* Reversible modulated upconversion luminescence of MoO₃:Yb³⁺, Er³⁺ thermochromic phosphor for switching devices [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(10):6950-6958.
- [45] RUAN J F, YANG Z W, HUANG A J, *et al.* Thermochromic reaction-induced reversible upconversion emission modulation for switching devices and tunable upconversion emission based on defect engineering of WO₃:Yb³⁺, Er³⁺ phosphor [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(17):14941-14947.
- [46] NISHIO S, KAKIHANA M, EBA H, *et al.* "Doughnut-shaped" coloration of V₂O₅ upon laser irradiation; another evidence of visible light photochromism of V₂O₅ [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, 42(9R):5670-5671.
- [47] NISHIO S, KAKIHANA M. Evidence for visible light photochromism of V₂O₅ [J]. *Chem. Mater.*, 2002, 14(9):3730-3733.
- [48] RUAN J F, YANG Z W, WEN Y G, *et al.* Laser induced thermochromism and reversible upconversion emission modulation of a novel WO₃:Yb³⁺, Er³⁺ ceramic; dual-modal fingerprint acquisition application [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 383:123180-1-8.
- [49] FERNÁNDEZ-ACEBES A, LEHN J M. Optical switching and fluorescence modulation in photochromic metal complexes [J]. *Adv. Mater.*, 1998, 10(18):1519-1522.
- [50] FERNÁNDEZ-ACEBES A, LEHN J M. Optical switching and fluorescence modulation properties of photochromic metal complexes derived from dithienylethene ligands [J]. *Chem. Eur. J.*, 1999, 5(11):3285-3292.
- [51] AKIYAMA M. Blue-green light photochromism in europium doped BaMgSiO₄ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97(18):181905-1-3.
- [52] KAMIMURA S, YAMADA H, XU C N. Purple photochromism in Sr₂SnO₄:Eu³⁺ with layered perovskite-related structure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(3):031110-1-4.
- [53] ZHANG Q W, SUN H Q, LI H, *et al.* Reversible photoresponsive switching in Bi_{2.5}Na_{0.5}Nb₂O₉-based luminescent ferro-

- lectrics [J]. *Chem. Commun.*, 2015,51(91):16316-16319.
- [54] SUN H Q, LI X F, ZHU Y, *et al.* Achieving multicolor emission readout and tunable photoswitching *via* multiplexing of dual lanthanides in ferroelectric oxides [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(19):5782-5791.
- [55] ZHANG Q W, ZHENG X W, SUN H Q, *et al.* Dual-mode luminescence modulation upon visible-light-driven photochromism with high contrast for inorganic luminescence ferroelectrics [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016,8(7):4789-4794.
- [56] WANG H J, LIN J F, DENG B Y, *et al.* Reversible multi-mode modulations of optical behavior in photochromic-translucent Nd-doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramic [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020,8(7):2343-2352.
- [57] ZHANG Q, TANG J, DU P, *et al.* Reversible and color controllable emissions in Er^{3+}/Pr^{3+} -codoped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics with splendid photochromic properties for anti-counterfeiting applications [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2021,41(3):1904-1916.
- [58] CAO S Y, ZHU J T, CHEN Q, *et al.* Exploration about superior anti-counterfeiting ability of Sm^{3+} doped $KSr_2Nb_5O_{15}$ photochromic ceramics: origin and atomic-scale mechanism [J]. *J. Materiomics*, 2022,8(1):38-46.
- [59] CAO S Y, CHEN Q, LI Y P, *et al.* Novel strategy for the enhancement of anti-counterfeiting ability of photochromic ceramics: Sm^{3+} doped $KSr_2Nb_5O_{15}$ textured ceramics with anisotropic luminescence modulation behavior [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2021,41(9):4924-4933.
- [60] WEI T, JIA B, SHEN L H, *et al.* Reversible upconversion modulation in new photochromic $SrBi_2Nb_2O_9$ based ceramics for optical storage and anti-counterfeiting applications [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020,40(12):4153-4163.
- [61] TANG J, MU Y X, DU P, *et al.* Luminescence modulation of the Eu^{3+} doped $Sr_{n+1}Sn_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 5, \infty$) ceramics based on photochromism and its application in anti-counterfeiting technology [J]. *Ceram. Inter.*, 2020,46(8):11962-11969.
- [62] BAI X, CUN Y K, XU Z, *et al.* Multiple Anti-Counterfeiting and optical storage of reversible dual-mode luminescence modification in photochromic $CaWO_4:Yb^{3+}, Er^{3+}, Bi^{3+}$ phosphor [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022,429:132333-1-9.
- [63] PARTENOPOULOS D A, RENTZEPIS P M. Three-dimensional optical storage memory [J]. *Science*, 1989,245(4920):843-845.
- [64] ZHANG J Y, GECEVIČUS M, BERESNA M, *et al.* Seemingly unlimited lifetime data storage in nanostructured glass [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2014,112(3):033901-1-5.
- [65] ZHANG Q W, ZHANG Y, SUN H Q, *et al.* Tunable luminescence contrast of $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}:Re$ ($Re = Sm, Pr, Er$) photochromics by controlling the excitation energy of luminescent centers [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016,8(50):34581-34589.
- [66] ZHANG Q Q, LIU J, SUN H Q, *et al.* Luminescence photoswitching of Ho-doped $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ ferroelectrics: the luminescence readout process [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017,5(4):807-816.
- [67] ZHANG Q W, YUE S S, SUN H Q, *et al.* Nondestructive up-conversion readout in Er/Yb co-doped $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ -based optical storage materials for optical data storage device applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017,5(15):3838-3847.
- [68] SUN H Q, ZHANG Y, LIU J, *et al.* Reversible upconversion switching for Ho/Yb codoped (K, Na) NbO_3 ceramics with excellent luminescence readout capability [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018,101(12):5659-5674.
- [69] BAI X, YANG Z W, ZHAN Y H, *et al.* Novel strategy for designing photochromic ceramic: reversible upconversion luminescence modification and optical information storage application in the $PbWO_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$ photochromic ceramic [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020,12(19):21936-21943.
- [70] CHEN H S, DONG Z G, CHEN W W, *et al.* Flexible and rewritable non-volatile photomemory based on inorganic lanthanide-doped photochromic thin films [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020,8(16):1902125-1-7.
- [71] WEI T, YANG F M, JIA B, *et al.* Reversible photoluminescence modulation in praseodymium-doped bismuth titanate ceramics for information storage based on photochromic reaction [J]. *Ceram. Int.*, 2020,46(11):18507-18517.
- [72] ZHU Y, SUN H Q, JIA Q N, *et al.* Site-selective occupancy of Eu^{2+} toward high luminescence switching contrast in $BaMgSiO_4$ -based photochromic materials [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021,9(6):2001626-1-10.
- [73] YANG Z T, DU J R, MARTIN L I D J, *et al.* Designing photochromic materials with large luminescence modulation and strong photochromic efficiency for dual-mode rewritable optical storage [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021,9(20):2100669.
- [74] YANG Z T, HU J Q, MARTIN L I D J, *et al.* Realizing nondestructive luminescence readout in photochromic ceramics *via*

deep ultraviolet excitation for optical information storage [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(39):14012-14020.

- [75] TANG J, DU P, LI W P, *et al.* The integration of diverse fluorescence performances of $\text{Sr}_{2-x}\text{SnO}_4:x\text{Sm}^{3+}$ ceramics with an infinite luminescence modulation ratio [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 410:128287.
- [76] HU Z, HUANG X J, YANG Z W, *et al.* Reversible 3D optical data storage and information encryption in photo-modulated transparent glass medium [J]. *Light:Sci. Appl.*, 2021, 10:140-1-9.
- [77] ZHANG Z, GUO L J, SUN H Q, *et al.* Rare earth orthoniobate photochromics with self-activated upconversion emissions for high-performance optical storage applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(39):13841-13850.



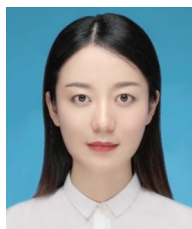
白雪(1993-),女,宁夏银川人,博士研究生,2021年于昆明理工大学获得硕士学位,主要从事无机发光材料可逆发光调控的研究。

E-mail: bx5660515@163.com



邱建备(1970-),男,浙江宁波人,博士,教授,博士生导师,2000年于日本神户大学获得博士学位,主要从事稀土光电功能材料的研究。

E-mail: qiu@kust.edu.cn



寸阳珂(1993-),女,云南腾冲人,博士,2020年于华南理工大学获得博士学位,主要从事光电材料与器件的研究。

E-mail: cunyangke@kust.edu.cn



杨正文(1979-),男,云南昭通人,博士,教授,博士生导师,2009年于清华大学获得博士学位,主要从事半导体及稀土发光材料、光子晶体调控光电材料的研究。

E-mail: yangzw@kust.edu.cn