

文章编号: 1000-7032(2023)11-1931-09

## SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup>荧光材料的光激励诱导长余辉特性及其防伪应用

安 欣<sup>1</sup>, 岳 杨<sup>1</sup>, 朱楠楠<sup>1</sup>, 段伯松<sup>1</sup>, 何青山<sup>1</sup>, 徐旭辉<sup>2</sup>,  
谢俊奎<sup>3</sup>, 仇广宇<sup>3</sup>, 王 婷<sup>4\*</sup>, 余 雪<sup>1\*</sup>

(1. 成都大学 机械工程学院, 四川 成都 610106;

2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南省新材料制备与加工重点实验室, 云南 昆明 650093;

3. 交通运输部南海航海保障中心 北海航标处, 广西北海 536000;

4. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

**摘要:** 防伪技术的提升关乎国家安全和社会稳定, 对于当今社会信息安全领域十分重要。光存储荧光材料由于其成本低、分辨率高和响应速度快等特点在防伪领域展现出巨大优势。然而, 荧光材料防伪模式单一以及对激发波长要求较高等一系列问题, 一定程度上限制了其实际应用。SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>(SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>)作为最成功的长余辉发光材料, 在弱光照明、发光涂料和道路指示标牌等领域具有广泛的应用。其长余辉现象归因于载流子在室温下受热扰动释放的过程, 且依赖于有效陷阱的数量和浓度。因此, 在该材料中构建陷阱将有效拓展其光存储的相关性能, 一直受到关注。本文通过在光存储荧光材料SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>中引入Tm<sup>3+</sup>离子可以调控陷阱密度及结构, 在减少浅陷阱密度的同时增加了深陷阱浓度, 进而有效调控载流子在陷阱中的存储与释放过程。通过980 nm近红外激光诱导深陷阱释放载流子可再次被浅陷阱捕获, 表现出明显的光激励长余辉发射。基于此, 本工作探索了一种温度和时间维度的多模式防伪技术, 实现二进制编码的读写。因此, 本工作通过对SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>的陷阱调控实现动态防伪和光学信息存储, 可拓展该荧光材料在信息安全领域的应用。

**关键词:** 光激励发光; 长余辉; 光学存储; 光激励诱导长余辉

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230206

## Photo-stimulated Long Afterglow of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> and Its Anti-counterfeit Applications

AN Xin<sup>1</sup>, YUE Yang<sup>1</sup>, ZHU Nannan<sup>1</sup>, DUAN Bosong<sup>1</sup>, HE Qingshan<sup>1</sup>,

XU Xuhui<sup>2</sup>, XIE Junkui<sup>3</sup>, QIU Guangyu<sup>3</sup>, WANG Ting<sup>4\*</sup>, YU Xue<sup>1\*</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China;

2. Faculty of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. Beihai Beacon Office, South China Sea Navigation Security Center, Ministry of Transportation and Communications,

Beihai 536000, China;

4. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: wangtkm@foxmail.com; yuyu6593@126.com

**Abstract:** The advancement of anti-counterfeiting technology is closely linked to national security and social stability,

收稿日期: 2023-09-09; 修订日期: 2023-09-23

基金项目: 国家自然科学基金(U2241236, 61965012, 1220041913); 四川省自然科学基金(2022YFH0108, 2022JDJQ0030); 云南省自然科学基金(202101AT070126)

Supported by National Natural Science Foundation of China (U2241236, 61965012, 1220041913); Sichuan Natural Science Foundation (2022YFH0108, 2022JDJQ0030); Project of Yunnan Provincial Natural Science Foundation (202101AT070126)

making it significantly important in today's society, particularly in the realm of information security. Optical storage fluorescent materials offer significant advantages in the field of anti-counterfeiting with the characteristics of low cost, high resolution and fast response speed. Unfortunately, the practical application of these materials is limited by the single anti-counterfeiting mode of the corresponding phosphor and the requirement for specific excitation wavelengths. Among various long afterglow phosphors,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  ( $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ) stands out as the most successful one in low-light situations, luminous paint, road signs, and other applications. The long afterglow effect of  $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  is attributed to the release of the captured carriers by thermal disturbance at room temperature, and this phenomenon depends on the number and concentration of effective traps. It implies that constructing the trap structure of the corresponding phosphor could effectively regulate the relevant optical storage performance. In this study, the introduction of  $\text{Tm}^{3+}$  ions into the  $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  optical storage fluorescent material is employed to regulate the trap density and structure. This adjustment can simultaneously reduce the trap density and form a rich deep defect structure, thereby significantly impacting the storage and release of the captured carriers. By employing near-infrared laser diode excitation, the carriers released from deep traps can be captured by the shallow traps, performing photo-stimulated properties, and the subsequently long afterglow luminescence after the removal of the excitation. Consequently, a temperature-dependent multi-mode anti-counterfeiting approach is explored to realize binary coding. This work demonstrates the application of dynamic anti-counterfeiting and optical information storage, expanding the practical application of  $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphor in the field of information security.

**Key words:** photo-stimulated luminescence; long afterglow; optical storage; photo-stimulated long afterglow

## 1 引 言

信息存储和加密无论对于国家安全还是个人隐私保护都具有重要意义,长期以来一直是科研工作者研究的热点问题<sup>[1]</sup>。依赖光信号作为识别和读取的防伪方式具有可见性好、颜色种类多、成本低和效率高的优势,通常采用光致发光、长余辉发光、光激励发光、上转换发光和力致发光中的一种或多种发光模式来实现<sup>[2]</sup>。光存储防伪是应用最广泛的防伪技术,可应用于数字水印技术和商品标识码技术(如二维码、条形码等)<sup>[3]</sup>。动态防伪大多数是利用材料在光或热刺激下,在时间维度或温度维度下有明显的颜色变化或发光强度变化。动态防伪可以极大地提升信息加密的安全性,突破了传统静态防伪材料的低适用性、低附加值、低性能瓶颈,为防伪技术开辟了全新途径;同时更拓展了荧光材料的应用范围,为研发新型防伪材料提供了理论基础。例如,张加驰教授团队研究了  $\text{Na}_2\text{CaGe}_2\text{O}_6:\text{Tb}^{3+}$  多色长余辉发光性能。不同浓度的  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂的荧光粉可制成图案的各部分,从而实现长余辉发光的动态防伪<sup>[4]</sup>。韩刚教授团队研究了  $\text{Zn}_{1.7}\text{Li}_{0.3}\text{GeO}_4:\text{Mn}$  在 254~480 nm 激发下样品表现出从绿色到红色的变化特性,并当其长余辉发光消失后,采用 980

nm 或 808 nm 激光器激发可产生显著的光激励发光现象,实现兼具长余辉发光以及光激励发光的多模式防伪<sup>[5]</sup>。但光存储过程通常通过固定波长激发下使陷阱中填充载流子,再通过热扰动诱导载流子的释放,导致信息存储与读取的模式单一。因此,多模的防伪开发成为研究者们关注的内容。邱建荣教授团队在  $\text{NaNbO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  中发现该材料进行填充后会有超过 3 min 的余辉,在降温一段时间后余辉消失,之后可通过热刺激、压力刺激或近红外光刺激实现光学信息的读出,这种长余辉材料为动态防伪提供了可能<sup>[6-7]</sup>。此外,将一系列  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂  $(\text{Na/Li})_2(\text{Zn/Mg})(\text{Si/Ge})\text{O}_4$  材料制成防伪图案,借助于荧光材料的多色发射以及不同的长余辉时间,亦可实现动态防伪应用。为了确保防伪的高度安全性和可靠性,优化防伪模式并开发多样化的防伪技术仍然非常重要。

稀土离子掺杂的荧光材料  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  ( $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ) 以其出色的长余辉性能和化学稳定性而被广泛商业化开发<sup>[8]</sup>。 $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  有较宽的激发光谱,可在日光下被激发,作为防伪材料不会受到激发光源的限制<sup>[9]</sup>。在受到紫外或日光辐照后,  $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  表现出明亮的绿光,光致发光光谱发射峰在 523 nm, 归属于  $\text{Eu}^{2+}$  离子的

$4f5d^1 \rightarrow 4f$  能级跃迁<sup>[10]</sup>; 并且其余辉时间能达到 20 h 以上, 在道路指示标牌、弱光照明、发光涂料等领域有实际应用<sup>[11-12]</sup>。近年来,  $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的力致发光<sup>[13]</sup>、光激励发光<sup>[14]</sup>等性能也逐渐被开发, 其作为优异的光存储材料, 表现出极大的应用前景。对该材料结构的调控和陷阱的设计也意味着其可实现光性能的进一步调控, 有望成为多重防伪理想的应用材料<sup>[15]</sup>。

因此, 本工作通过在  $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  中引入  $\text{Tm}^{3+}$  离子, 对其结构和发光性能进行了系统分析。结果表明,  $\text{Tm}^{3+}$  离子的掺入可有效调控  $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  材料中陷阱的分布。陷阱的变化不仅可改变其长余辉发光性能, 还能够有效诱导光激励长余辉的现象。此外, 我们探究了该材料在紫外持续激发下, 从低温到高温的光激励长余辉发光变化。实验结果显示, 在改变温度的条件下, 材料的发光强度有明显的变化。此外, 其长余辉发光强度与光激励长余辉发光强度在时间维度也有明显的强度变化。基于此, 我们设计了一种防伪阵列, 借助其光学性能在时间维度和温度维度的动态变化, 可实现不同的二进制编码信息的读出。该工作表明,  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂的  $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  可应用于动态多模式防伪以及光学信息存储, 将提高信息的安全性并扩展信息的存储量。

## 2 实 验

### 2.1 材料制备

本文采用高温固相法制备  $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  绿色长余辉荧光材料, 样品所需原料分别为  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (99.99%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{H}_2\text{BO}_3$  (99.99%)。按一定的量比计算样品所需原料相应的质量, 将称量后的原料放入玛瑙研钵中, 倒入酒精进行充分研磨, 直至研磨为粉状, 以保证各种原料充分混合。将研磨好的原料转移到刚玉坩埚中, 放入管式马弗炉中, 通入还原性气氛 ( $5\% \text{H}_2 + 95\% \text{N}_2$ ), 在  $1300^\circ\text{C}$  的温度下烧结 3 h, 然后样品温度随炉逐渐降为室温。烧结完成后, 将样品从管式马弗炉中取出, 在研钵中将块状磨成粉末状, 最终得到  $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  荧光材料。

### 2.2 样品表征

样品的物相表征采用德国布鲁克 D8 X 射线衍射仪, 它的辐射源为  $\text{Cu K}\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ), 步进角度为  $0.02^\circ$ , 步进时长为 0.2 s, 范围

为  $10^\circ \sim 80^\circ$ 。SEM 图像和元素的 mapping 图像是采用日本 JIB-4700F 双束扫描电镜以及能量色谱仪 (EDS) 对样品的形貌及元素进行分析。光致发光光谱采用英国爱丁堡 FS5 SC-05 荧光光谱仪测得, 灯光源为氙灯。用 SL08 释光测量仪测得热释光谱, 在黑暗处使用 ZF-1 三用紫外分析仪 (30 W) 进行紫外光辐照。光激励发光激发源使用的是型号分别为 LR-ISP-980 和 LR-ISP-808 的 980 nm 和 808 nm 激光器, 输出功率为 200 mW。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, x\text{Tm}^{3+}$ ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ ) 的结构与形貌表征

图 1(a) 为 SAO 的晶体结构图, SAO 的晶体结构属于单斜晶系,  $P2_1$  空间群。在 SAO 中,  $\text{Sr}^{2+}$  有两种不同位点, 分别是与 6 个  $\text{O}^{2-}$  配位形成的  $[\text{SrO}_6]$  八面体结构和与 9 个  $\text{O}^{2-}$  配位形成的  $[\text{SrO}_9]$  十四面体结构。此外, Al 与 4 个  $\text{O}^{2-}$  配位形成  $[\text{AlO}_4]$  正四面体结构。根据之前的报道可知<sup>[16]</sup>,  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  离子都占据  $\text{Sr}^{2+}$  的位点<sup>[16]</sup>。图 1(b) 为  $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, x\text{Tm}^{3+}$  ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ ) 的 X 射线衍射 (XRD) 图谱, 与标准衍射卡片 (PDF#34-0379) 对比, 观察到合成样品的衍射峰与标准卡片的峰相吻合, 证实了我们合成的样品为单相。右图给出了  $2\theta$  为  $28.1^\circ \sim 30.5^\circ$  的详细 X 射线衍射峰, 随着  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂浓度的升高, 衍射峰逐渐向高角度移动, 说明随着  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂浓度增加,  $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, x\text{Tm}^{3+}$  的晶胞产生畸变, 晶胞体积逐渐收缩。图 1(c) 为晶格参数 ( $a, b, c$ ) 和晶胞体积 ( $V$ ) 的变化, 随着掺入  $\text{Tm}^{3+}$  浓度从 0 增加到 0.05,  $a, b, c$  和  $V$  都逐渐减小。根据离子相近原则<sup>[17]</sup>, 离子半径较小的  $\text{Tm}^{3+}$  ( $r = 0.088 \text{ nm}$ ) 更倾向于占据  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r = 0.118 \text{ nm}$ ) 位点<sup>[18]</sup>。图 1(d) 为  $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$  样品的 XRD 精修结果, 得到的精修参数为  $R_{\text{wp}} = 8.75\%$ ,  $R_p = 6.60\%$ , 进一步表明  $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$  荧光材料已成功制备。图 1(e) 给出了所制备的  $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$  样品的 SEM 和元素分布图像, 可观察到荧光粉颗粒表面光滑, 尺寸均匀, 且 Sr、Al、O、Eu、Dy、Tm 元素在  $\text{SAO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$  荧光粉中均匀分布, 表明  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  成功掺入  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  基质中。

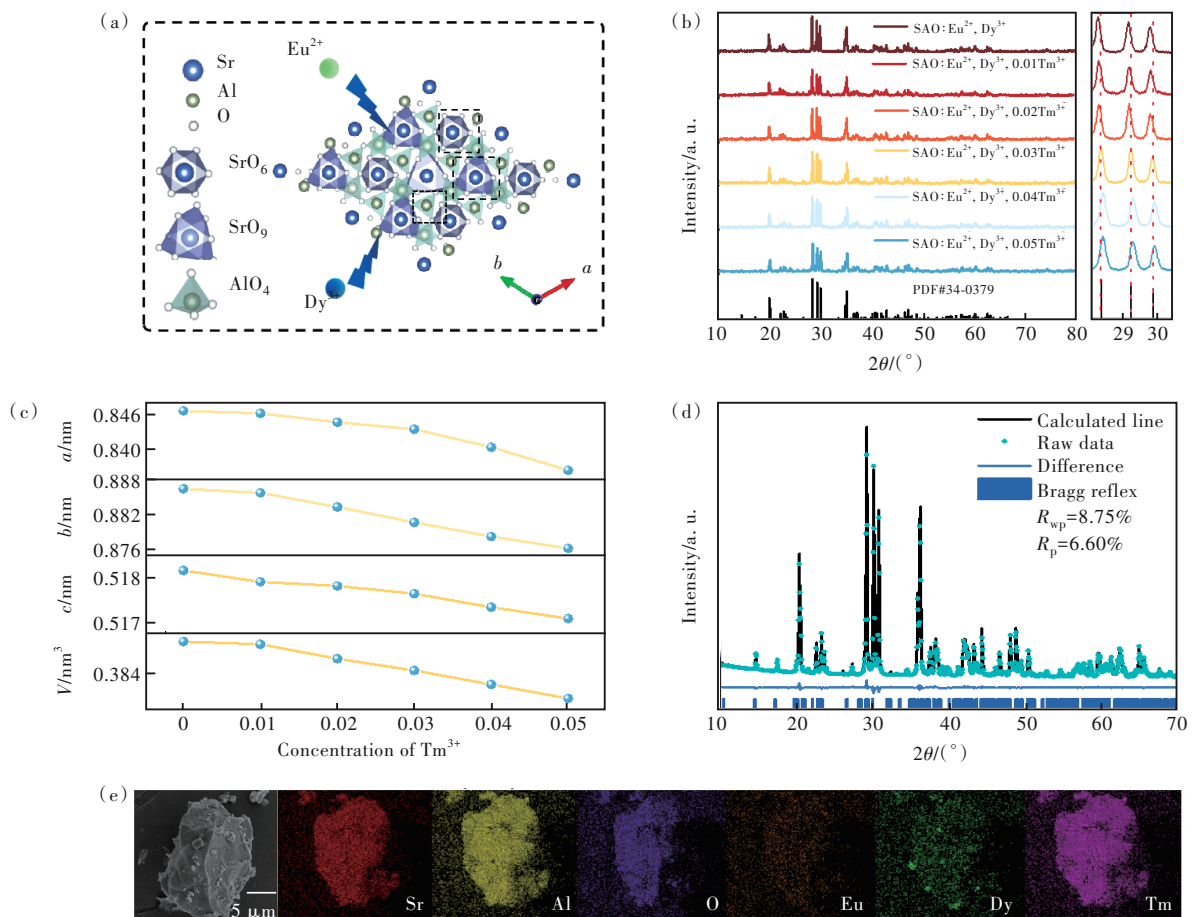


图1 (a)SAO的晶体结构和配位环境示意图;(b)SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, xTm<sup>3+</sup>(x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05)的XRD图谱;(c)晶格参数随着Tm<sup>3+</sup>掺杂浓度增加的变化;(d)SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup>的XRD精修结果;(e)SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup>样品的SEM图像和元素mapping图像。

Fig.1 (a) Crystal structure and the coordination environment of SAO. (b) XRD patterns of SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, xTm<sup>3+</sup>(x =0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05). (c) Lattice parameters and cell volume  $V$  dependence of the Tm<sup>3+</sup> ions doping concentration. (d) Rietveld refinement result of SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup> phosphors. (e) SEM image and elemental mapping images of SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup>.

### 3.2 发光性能表征

图2(a)对比了SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>与SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup>荧光粉在355 nm激发下的光致发光光谱引入Tm<sup>3+</sup>离子后,我们观察到SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>样品的发光峰位置没有移动,都是位于523 nm处的宽发射带,这与之前的报道相符合,说明其发光中心没有变化,归属于Eu<sup>2+</sup>离子的4f5d<sup>1</sup>→4f能级跃迁<sup>[19]</sup>,同时也说明Tm<sup>3+</sup>离子掺入并没有作为发光中心。图2(b)为SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, xTm<sup>3+</sup>(x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05)的长余辉发光光谱(使用355 nm紫外光激发1 min,撤掉光源2 min后测得),可以观察到系列样品发射峰的位置是一致的,都是Eu<sup>2+</sup>离子作为发光中心,并且随着Tm<sup>3+</sup>离子浓度逐渐升高,SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>的长余辉发光强度会逐渐减弱。图2(c)

为SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>与SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup>的光激励发光光谱(分别使用365 nm紫外光填充1 min,将其在黑暗中放置直至其余辉消失后,使用980 nm激光器激发记录),由图中可知,掺入Tm<sup>3+</sup>离子后,发射峰的位置没有变化,但是光激励发光强度却有明显的增强。通常认为,长余辉发光性能以及光激励发光性能的改变跟陷阱有关,图2(d)是SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>与SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup>的热释光曲线。通过高斯拟合,热释光曲线被拟合为多个峰,SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>有两个热释光峰(Trap1 = 355 K, Trap2 = 390 K), SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup>有3个热释光峰(Trap1 = 355 K, Trap2 = 390 K, Trap3 = 470 K)。图2(d)表明,掺入Tm<sup>3+</sup>离子后,样品产生更多深陷阱,从而更易于捕获和存储载流子。当受到能量较高的



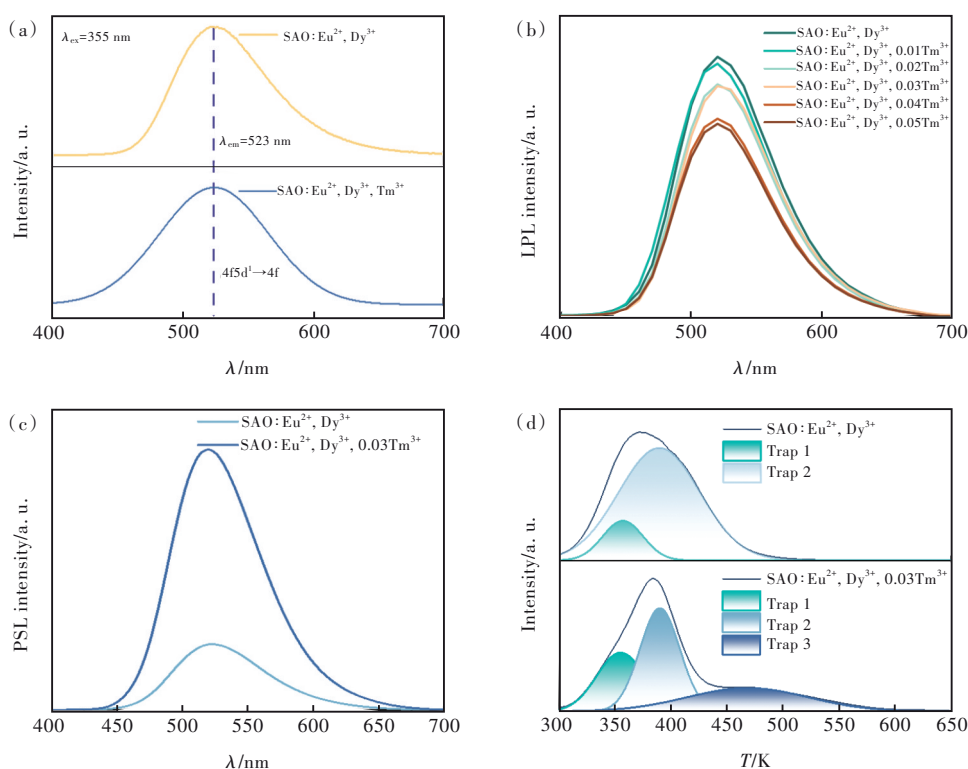


图 2 (a)SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>与 SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup>的光致发光光谱( $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$ );(b)SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>,  $x\text{Tm}^{3+}$ ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ )的长余辉发光光谱;SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>与 SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup>的光激励发光光谱(c)和热释光曲线(d)。

Fig.2 (a) PL( $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$ ) spectra of SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>/SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup> phosphors. (b) LPL spectra of SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>,  $x\text{Tm}^{3+}$  ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ ). PSL spectra(c) and TL curves(d) of SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>/SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup> phosphors.

980 nm 激光诱导时, 深陷阱释放出更多的载流子<sup>[20]</sup>, 所以有更强的光激励发光现象。同时 390 K 处的热释光积分强度降低, 表明浅陷阱密度减小, 导致长余辉发光强度减弱, 这与图 2(b)、(c) 的结果是一致的。

### 3.3 光激励诱导长余辉特性

为了进一步分析 Tm<sup>3+</sup> 离子掺杂对光存储性能的影响, 我们选择 SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 与 SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup> 两个样品分别用 365 nm 的激发源填充 1 min, 在黑暗处放置直至余辉消失, 再使用 980 nm 和 808 nm 激光器分别对两种材料激发, 记录其发光行为。上述两组样品都观察到强烈的光激励发光现象, 而 SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup> 样品光激励发光强度更强, 并且关闭激光后, SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup> 样品有明显的光激励长余辉发光的现象。图 3(a) 记录了 980 nm 和 808 nm 激发后在 10, 20, 30, 40 s 的长余辉发光照照片, 808 nm 激光激发下, 其光激励发光更明显。图 3(b) 为 SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 在光激励后的长余

辉发光光谱, 观察到 SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 的光激励长余辉发射强度极低。图 3(c)、(d) 分别为 SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup> 样品在 980 nm 和 808 nm 激光激发后 0, 10, 20, 30, 40 s 的光激励长余辉发光光谱, 插图都为光激励长余辉发光强度点线图。从图中可以明显看出, SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup> 样品的光激励长余辉发光强度逐渐减弱, 并且 808 nm 比 980 nm 激光激发的光激励长余辉衰减更快, 光激励发光强度更强(如图 3(a) 所示), 这说明 808 nm 激光能够更加有效地诱导深陷阱中的载流子释放。图 3(e) 为 SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup> 样品光激励长余辉发光机理图, 在 980 nm 或 808 nm 激发下, 深陷阱的载流子一部分释放到导带, 再从 Eu<sup>2+</sup> 的 4f5d<sup>1</sup> 能级跃迁到 4f 能级, 产生光激励发光现象<sup>[21]</sup>。释放的另一部分载流子会被浅陷阱再捕获<sup>[22]</sup>, 在室温或在受到其他刺激下会使浅陷阱捕获的载流子释放出来, 表现出光激励长余辉发光现象。

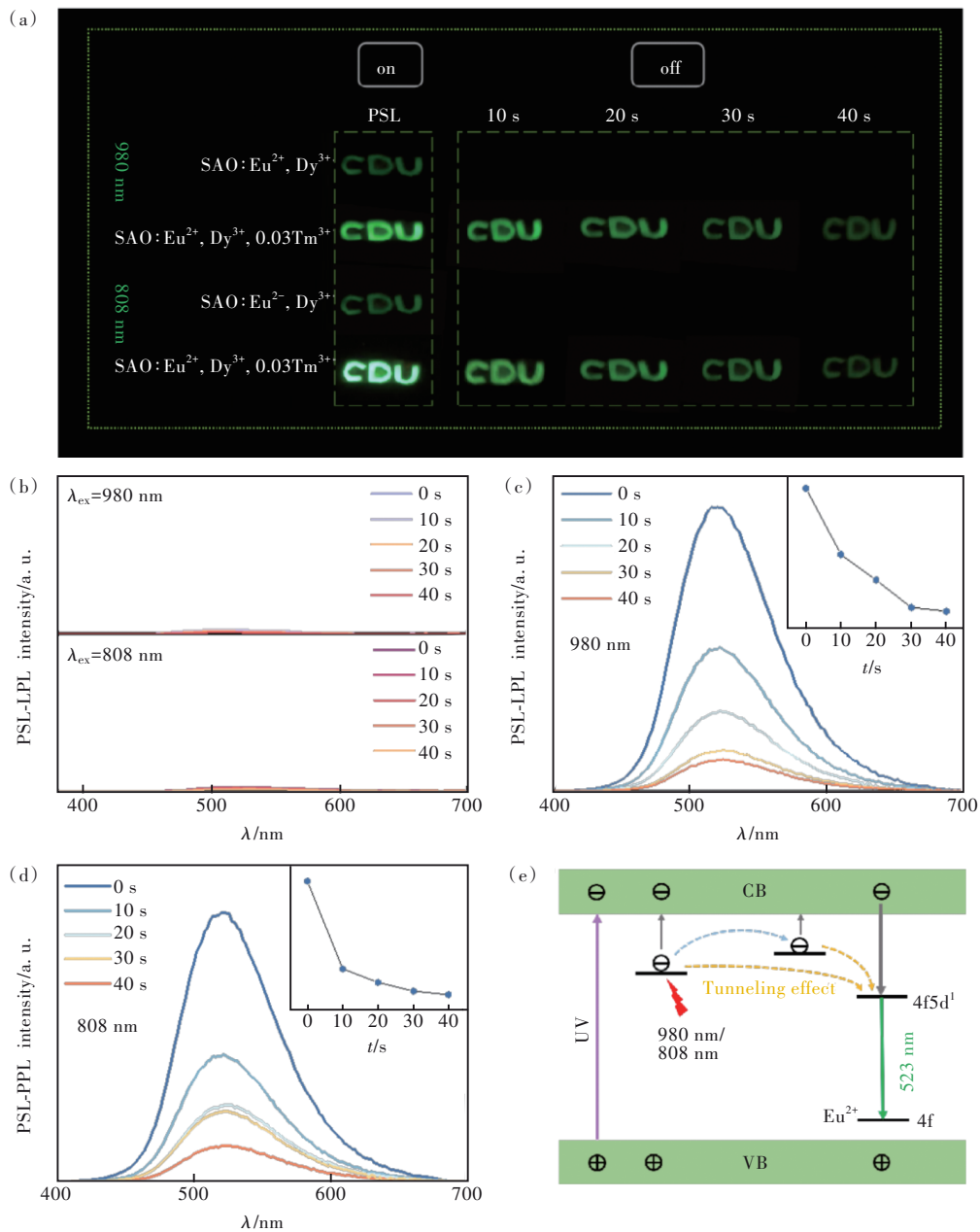


图3 (a)SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>与SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup>分别在980 nm和808 nm激光激发下的照片,以及激发后(0, 10, 20, 30, 40 s)的光激励长余辉发光照片;SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>(b)和SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup>(c)在980 nm停止辐照不同时间(0, 10, 20, 30, 40 s)后的长余辉发光光谱;(d)SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup>在808 nm停止激光辐照不同时间(0, 10, 20, 30, 40 s)后的长余辉发光光谱(插图为长余辉积分强度);(e)光激励长余辉发光机理图。

Fig.3 (a) The PSL images of SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> and SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup> respectively stimulated by 980 nm and 808 nm lasers, as well as the PSL-LPL images captured after removing the pumped source( $t = 0, 10, 20, 30, 40$  s). LPL spectra of SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>(b) and SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup>(c) after removing the pumped source for different time( $t = 0, 10, 20, 30, 40$  s), inset shows the integrated intensity of LPL. (d) LPL spectra of SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, 0.03Tm<sup>3+</sup> after removing the pumped source for different time( $t = 0, 10, 20, 30, 40$  s), inset shows the integrated intensity of LPL. (e) Schematic illustration of the PSL-LPL mechanism.

### 3.4 动态防伪与光存储应用

基于这种现象,我们设计了基于二进制的点阵列发光系统来进行动态防伪和光学信息存储的应用。在图4(a)所示的示意图中,将SAO:Eu<sup>2+</sup>,

Dy<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>与SAO:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>两组样品分别与PDMS(聚二甲基硅氧烷)按一定比例混合,静置15 min后放入烘箱,在70 °C下保温2 h,制成复合柔性薄膜。并且分别将两组薄膜样品裁剪为方块状,并

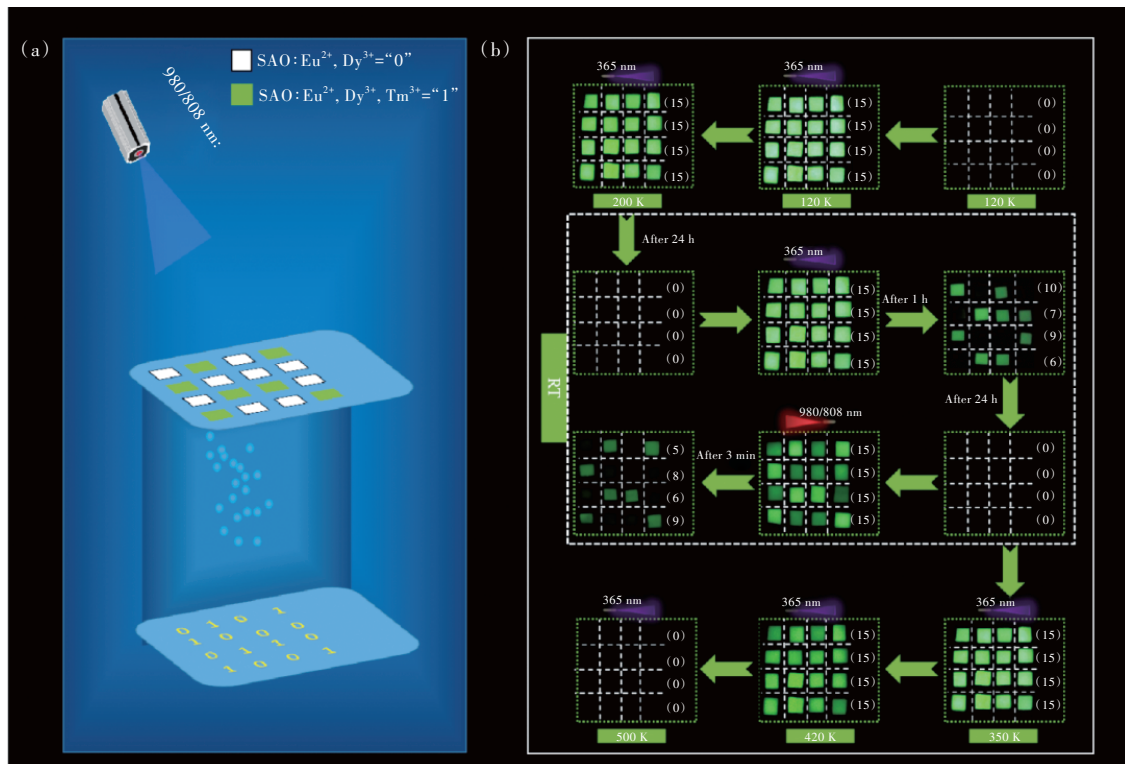


图 4 (a)光学信息存储示意图;(b)基于二进制编码的多模式发光系统的编码方案。

Fig.4 (a)Optical information storage schematic diagram. (b)The coding scheme of multimode light emitting system based on binary coding.

按所设计的顺序进行排列,形成一组  $4 \times 4$  阵列。其中发光和不发光定义为二进制编码的“1”和“0”,在紫外光或 980 nm 激光激发下,两种样品组成的阵列有不同模式的发光,并且在时间维度和温度维度会有发光强度的变化,因此阵列会在相应的时间读出不同的光学信息。如图 4(b)所示,将设计好的阵列置于黑暗中,在 120 K 用 365 nm 紫外光激发下,两种样品都会发出明亮的绿光,因此所有点对应的二进制编码都为“1”,即从上到下每一行读出的二进制光学信息为“1111”、“1111”、“1111”、“1111”,转化为十进制分别为“15”、“15”、“15”、“15”。随着温度的升高,SAO:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>与 SAO:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>:Tm<sup>3+</sup>的发光强度逐渐减弱,所以升温到 200 K 时,其发光强度有所减弱,读出的信息仍是“15”、“15”、“15”、“15”。升温到室温后,在黑暗中放置 24 h,待其余辉消失后,此时读出信息为“0”、“0”、“0”、“0”。在室温下,继续使用 365 nm 紫外光激发,此时读出的信息仍为“15”、“15”、“15”、“15”。在关闭激发源后,由于在引入 Tm<sup>3+</sup>后,SAO:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup>的长余辉发光时间与 SAO:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>相比会大大缩短,所以在黑暗中放置 1 h 后,SAO:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>样品仍然可以保持一定亮度的

绿光,而 SAO:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup>亮度则完全消失。所以此时读出的二进制光学信息分别为“10”、“7”、“9”、“6”。再在黑暗中放置 24 h 后,SAO:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>的长余辉也完全消失,此时读出的光学信息为“0”、“0”、“0”、“0”。当在黑暗中观察不到阵列发光时,使用 980 nm 或 808 nm 近红外激光器进行逐点激发,两种样品都有光激励发光的现象,所以此时阵列为全亮状态,对应的二进制光学信息为“15”、“15”、“15”、“15”。SAO:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup>具有光激励长余辉的现象,因此在近红外激光器激发 3 min 后,仍能保持一定程度的亮度。而 SAO:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>没有光激励长余辉的现象,在用近红外激光器激发后绿光立即消失,此时读出的二进制光学信息为“5”、“8”、“6”、“9”。除了可以用近红外激光器,还可以通过升温来读取信息。我们从室温逐渐升到 350 K 和 420 K,可以激发出其深陷阱中的载流子,其发射强度先变强后变弱,因此在 350 K 和 420 K 读取的信息都为“15”、“15”、“15”、“15”。随着温度继续升高,到 500 K 时达到热猝灭,亮度消失,信息变为“0”、“0”、“0”、“0”。

我们通过设计这组阵列,采用 365 nm 紫外光照射激发载流子,同时使陷阱捕获载流子,在热扰

动或近红外激光激发下释放载流子,可以认为是编码和解码的过程,适用于光学信息存储<sup>[23]</sup>。低温到高温的现象可丰富防伪模式的多样化,提高了信息的安全性,并且也可以实现逐点读出的功能,扩展了信息的存储量<sup>[24]</sup>。

## 4 结 论

本文采用高温固相法制备了 SAO:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> 荧光材料,并对其光学性能进行了分析。研究结果发现,Tm<sup>3+</sup> 掺入并不作为发光中心,而是作为缺陷中心存在。Tm<sup>3+</sup> 的掺入有效降低了浅陷阱浓度,并引入较深的陷阱。实验比较了不同 Tm<sup>3+</sup> 掺杂浓度下的光激励长余辉发光强度,结果显示,

在 Tm<sup>3+</sup> 掺杂浓度为  $x=0.03$  时,材料表现出最佳的发光性能。通过分析 SAO:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup> 与 SAO:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> 的拟合热释光曲线表明,掺入 Tm<sup>3+</sup> 离子引入更深的陷阱是其光激励发光强度增强的主要原因,同时产生了光激励长余辉现象。基于以上结果,我们设计了一组信息编码阵列,能够在时间维度和温度维度上实现多模式防伪,并在不同的刺激下读取不同的加密信息。因此,该设计在动态防伪和光学信息存储领域具有较大的应用前景。

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.20230206>.

## 参 考 文 献:

- [1] 芦博慧, 史慕杨, 逢增媛, 等. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>/Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>/光转换剂红光发光材料的制备与表征 [J]. 中国稀土学报, 2022, 40(4): 591-601.  
LU B H, SHI M Y, PANG Z Y, *et al.* Preparation and characterization of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>/Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>/light conversion agent red-light emitting material [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2022, 40(4): 591-601. (in Chinese)
- [2] LI Z, HAO S S, JI W W, *et al.* Mechanism of long afterglow in SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(23): 32947-32953.
- [3] BIERWAGEN J, DELGADO T, AFSHANI J, *et al.* Observation of multiple sites for trivalent europium ions in SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. *J. Lumin.*, 2021, 239: 118348.
- [4] WANG J, MA J, ZHANG J C, *et al.* Advanced dynamic photoluminescent material for dynamic anticounterfeiting and encryption [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(39): 35871-35878.
- [5] HUANG K, DOU X J, ZHANG Y F, *et al.* Enhancing light and X-ray charging in persistent luminescence nanocrystals for orthogonal afterglow anti-counterfeiting [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(22): 2009920.
- [6] ZHANG J C, PAN C, ZHU Y F, *et al.* Achieving thermo-mechano-opto-responsive bitemporal colorful luminescence via multiplexing of dual lanthanides in piezoelectric particles and its multidimensional anticounterfeiting [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(49): 1804644.
- [7] YANG X X, ZHAO L, CHEN W B, *et al.* Low-temperature red long-persistent luminescence of Pr<sup>3+</sup> doped NaNbO<sub>3</sub> with a perovskite structure [J]. *J. Lumin.*, 2019, 208: 290-295.
- [8] ASHWINI K R, PREMKUMAR H B, DARSHAN G P, *et al.* Dysprosium doped strontium aluminate dusting powder: sweat pores visualization and white LED component [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2021, 134: 109028.
- [9] NANCE J, SPARKS T D. Comparison of coatings for SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> powder in waterborne road striping paint under wet conditions [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2020, 144: 105637.
- [10] JAMALIAH B C, JAYASIMHADRI M. Tunable luminescence properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors for LED applications [J]. *J. Mol. Struct.*, 2019, 1178: 394-400.
- [11] ASHWINI K R, PREMKUMAR H B, DARUKA PRASAD B, *et al.* Green emitting SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> nano-powders for forensic, anti-counterfeiting and optoelectronic devices [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2021, 130: 108665.
- [12] XU C N, WATANABE T, AKIYAMA M, *et al.* Direct view of stress distribution in solid by mechanoluminescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(17): 2414-2416.
- [13] JIANG Y J, WANG F, ZHOU H, *et al.* Optimization of strontium aluminate-based mechanoluminescence materials for occlusal examination of artificial tooth [J]. *Mater. Sci. Eng. C*, 2018, 92: 374-380.
- [14] LIN S S, LIN H, HUANG Q M, *et al.* A photostimulated BaSi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup> phosphor-in-glass for erasable-rewritable



- optical storage medium [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2019, 13(4): 1900006.
- [ 15 ] MURAYAMA Y, WATANABE S, AKASE M, *et al.* Effects of composition and reduction conditions on persistent luminescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$  prepared *via* a solid-state reaction [J]. *J. Lumin.*, 2022, 251: 119248.
- [ 16 ] CANAZA-MAMANI E A, CANO N F, MOSQUEIRA-YAURI J, *et al.* TL and EPR characteristics of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  phosphor prepared by solid-state reaction method [J]. *J. Lumin.*, 2022, 245: 118585.
- [ 17 ] CHERNOV V, SALAS-CASTILLO P, DÍAZ-TORRES L A, *et al.* Thermoluminescence and infrared stimulated luminescence in long persistent monoclinic  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  and  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$  phosphors [J]. *Opt. Mater.*, 2019, 92: 46-52.
- [ 18 ] LI P P, TIAN Y, HUANG F F, *et al.* Highly efficient photostimulated luminescence of  $\text{Pb}^{2+}$  doped  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  borate glass for long-term stable optical information storage [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2022, 42(12): 5065-5073.
- [ 19 ] GNIDAKOUONG J R N, YUN C J. Dislocation density level induced divergence between stress-free afterglow and mechanoluminescence in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  [J]. *Ceram. Int.*, 2019, 45(2): 1794-1802.
- [ 20 ] VITOLA V, MILLERS D, BITE I, *et al.* Recent progress in understanding the persistent luminescence in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$  [J]. *Mater. Sci. Technol.*, 2019, 35(14): 1661-1677.
- [ 21 ] HUANG Z F, CHEN B, REN B Y, *et al.* Smart mechanoluminescent phosphors: a review of strontium-aluminate-based materials, properties, and their advanced application technologies [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(3): 2204925.
- [ 22 ] MENG M, CAI P B, FU X Y., *et al.* Sensitive mechanoluminescence from  $\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$  co-doped  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2022, 248: 118983.
- [ 23 ] SIKANDAR M A, AHMAD W, KHAN M H, *et al.* Effect of water resistant  $\text{SiO}_2$  coated  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  persistent luminescence phosphor on the properties of Portland cement pastes [J]. *Constr. Build. Mater.*, 2019, 228: 116823.
- [ 24 ] VITOLA V, MILLERS D, SMITS K, *et al.* The search for defects in undoped  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  material [J]. *Opt. Mater.*, 2019, 87: 48-52.



安欣(1998-),男,山东潍坊人,硕士研究生,2021年于济宁学院获得学士学位,主要从事长余辉材料的研究。  
E-mail: axax98320@163.com



余雪(1981-),女,河南信阳人,博士,教授,博士生导师,2010年于兰州大学获得博士学位,主要从事稀土掺杂发光材料的多波段光行为的设计与调控和高热稳定性光电器件的探索与性能研究。  
E-mail: yuyu6593@126.com



王婷(1991-),女,四川成都人,博士,研究员,2019年于中国香港理工大学获得博士学位,主要从事长余辉材料缺陷构建及调控光行为以及光存储功能材料相关的研究。  
E-mail: wangtkm@foxmail.com