

The Application of Tb³⁺/Eu³⁺ Codoped CaMoO₄ Phosphors in the Field of Anti-Counterfeiting Technology

Jianhui Xiong

Key Laboratory of Photonic and Electronic Bandgap Material Ministry of Education, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Email: 18745032219@163.com

Received: Dec. 8th, 2015; accepted: Dec. 26th, 2015; published: Dec. 29th, 2015

Copyright © 2015 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Series of CaMoO₄: Tb³⁺, Eu³⁺ phosphors were prepared by the method of precipitation. The structure and morphology of the phosphors were characterized by the X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FE-SEM). The photoluminescence properties of the prepared products were researched, find the energy can transfer from Tb³⁺ to Eu³⁺. Calculated the color coordinates of the phosphors under the excitation of 274 nm, 394.5 nm and 486 nm, by calculating and comparing the standard deviation of the color coordinates, when the concentration is 5% Tb³⁺, 0.5% Eu³⁺, the standard deviation of the color coordinates is the maximum. Illustrating the doping concentrations of phosphor color change with excitation wavelength is the most obvious. It is indicated that the fluorescent powder may be used in the field of anti-counterfeiting technology.

Keywords

Tb³⁺, Eu³⁺, Anti-Counterfeiting Technology, Energy Transfer

Tb³⁺/Eu³⁺ 共掺杂的CaMoO₄荧光粉在防伪技术领域的應用

熊健会

哈尔滨师范大学, 光电带隙材料省部共建教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

文章引用: 熊健会. Tb³⁺/Eu³⁺共掺杂的CaMoO₄荧光粉在防伪技术领域的应用[J]. 应用物理, 2015, 5(12): 181-187.

<http://dx.doi.org/10.12677/app.2015.512025>

Email: 18745032219@163.com

收稿日期: 2015年12月8日; 录用日期: 2015年12月26日; 发布日期: 2015年12月29日

摘要

本文采用化学共沉淀的方法合成了 Tb^{3+}/Eu^{3+} 共掺杂的 $CaMoO_4$ 荧光粉。通过X射线衍射仪(XRD)和场发射扫描电镜(FE-SEM)对样品的晶体结构和形貌进行了表征, 测量了各样品的发射光谱和激发光谱, 通过光谱发现 Tb^{3+} 到 Eu^{3+} 存在着能量传递, 计算了各样品分别在274 nm、394.5 nm和486 nm激发下的色坐标, 通过计算和比较色坐标的标准差, 发现当 Tb^{3+} 掺杂浓度为5%, Eu^{3+} 掺杂浓度为0.5%时样品色坐标的标准差最大, 说明此掺杂浓度下的荧光粉的颜色随激发波长变化最明显, 表明此掺杂浓度下的荧光粉可能应用于防伪技术领域。

关键词

Tb^{3+} , Eu^{3+} , 防伪技术, 能量传递

1. 引言

在近几年, 稀土离子在固体中的发光引起了人们的广泛关注。由于稀土离子拥有特殊的电子结构, 其4f轨道具有丰富的能级结构, 因此稀土离子拥有丰富的发射光谱[1]-[4]。近年来, 稀土多色发光材料在显示、照明、激光和光电设备领域引起广泛的关注[5] [6]。钼酸盐材料具有良好的光学、电磁性能和化学稳定性, 在显示、照明、光学通讯和化学催化等领域都有广泛的应用, 因此, 以钼酸盐为基质制备荧光粉成为很多研究者的研究重点。由于钼酸根的极化作用, 在 Eu^{3+} 掺杂的 $CaMoO_4$ 荧光粉中, 在近紫外区和蓝光区有较强的 $Eu^{3+}4f-4f$ 跃迁吸收[7] [8], Eu^{3+} 掺杂的 $CaMoO_4$ 荧光粉通常被认为是优良的红色荧光粉。 Tb^{3+} 是一种可以被有效激发并且发出绿光的稀土离子。防伪材料的应用引起了广泛的关注, 防伪纸张及其防伪技术在各种证件、票据、外观包装以及军事、公安、国防等相关行业有广泛的用途[9], 由于LED激光器和CCD器件的集成化和小型化, 小型光谱仪应用于防伪技术领域将大大增强防伪技术的可靠性。通过改变 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 在 $CaMoO_4$ 中的掺杂比例, 可以实现 Eu^{3+}/Tb^{3+} 共掺杂的 $CaMoO_4$ 荧光粉发光颜色从绿色到红色的转变, 可以通过荧光粉在不同的激发波长下发光颜色的不同来辨别材料的真伪, 也可以分批把不同掺杂浓度的 Eu^{3+}/Tb^{3+} 共掺杂的 $CaMoO_4$ 荧光粉加入防伪材料中, 观测样品发光的色坐标并与标准色坐标进行比对, 从而达到防伪的目的。因此 Eu^{3+}/Tb^{3+} 共掺杂的 $CaMoO_4$ 荧光粉有潜力应用于防伪技术领域[10]。

本文采用化学共沉淀的方法制备了 Tb^{3+}/Eu^{3+} 共掺杂的 $CaMoO_4$ 荧光粉, 对样品的晶体结构和形貌分别用X射线衍射仪以及场发射扫描电镜进行了表征。测量了样品的发射光谱和激发光谱, 计算了色坐标, 通过对不同激发波长下色坐标值的标准差进行比较, 找出适用于防伪技术领域的 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的掺杂浓度。

2. 实验

共沉淀法具有操作简单、经济、沉淀产物粒径小、形貌规则、掺杂均匀等优点, 被广泛应用于金属氧化物粉末和陶瓷材料的制备。具体实验流程如下: 首先, 将 $Tb(NO_3)_3$ 、 $Eu(NO_3)_3$ 和 $Ca(NO_3)_3$ 按所需要的比例(阳离子总量为0.005 mol)溶于20 ml去离子水中, 用浓硝酸调节PH值到2左右。将一定量的 Na_2MoO_4 溶于50 ml去离子水, 并用氨水调节溶液PH值至10左右。将掺有稀土离子的溶液缓慢的滴入

Na_2MoO_4 溶液中,同时用电磁搅拌器进行搅拌,此时会产生白色沉淀。待所有含有稀土离子的溶液全部滴入到 Na_2MoO_4 溶液中后,继续搅拌 30 min,直至反应完全。然后将溶液进行离心洗涤,把沉淀物放入干燥箱,在 80°C 下干燥 3 h。最后将沉淀物在 800°C 下烧结 1 h 即可获得 $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺杂的 CaMoO_4 荧光粉。掺杂浓度为 5% Tb^{3+} , x% Eu^{3+} (x = 0.5, 1, 5, 10)。

实验所用的化学试剂均为分析纯。实验中的 XRD (X 射线衍射)谱是由日本理学公司 D/max-2600/pc 型 X 射线衍射仪测得。扫描电镜照片是由日本日立公司 S-4800 扫描电子显微镜(FE-SEM)拍摄。激发光谱和发射光谱是由英国爱丁堡公司的 LFS920 荧光光谱仪测得。

3. 结果与讨论

3.1. 样品的晶体结构和形貌特征

图 1 为 $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺杂的 CaMoO_4 荧光粉的 XRD 谱,掺杂浓度分别为 5% Tb^{3+} , x% Eu^{3+} (x = 0.5, 1, 5, 10)。从图中可以看出我们制备的荧光粉的晶格为体心四方相的白钨矿结构,与 JCPDS card #85-1267 相一致,未发现任何杂峰,表明我们制备的样品是纯相的。图 2(a)和(b)为 Tb^{3+} 掺杂浓度为 5%, Eu^{3+} 掺杂浓度为 0.5% 的 CaMoO_4 荧光粉不同放大倍率的扫描电镜照片,可以看出粒子分布均匀,粒径约为 $1\ \mu\text{m}$ 。

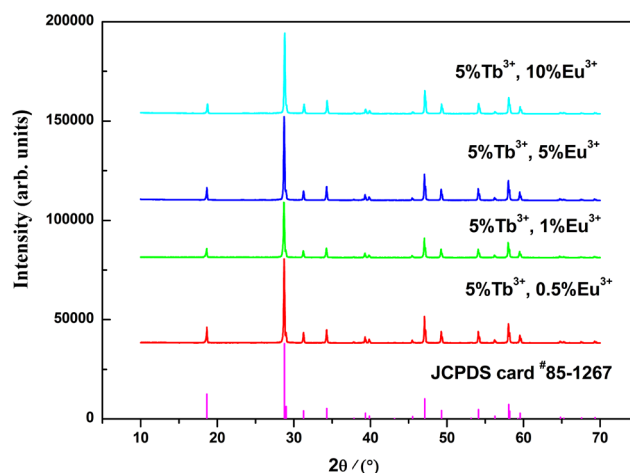


Figure 1. XRD patterns of the prepared products for CaMoO_4 : 5% Tb^{3+} , x% Eu^{3+} (x = 0.5, 1, 5, 10)
图 1. 掺杂浓度为 5% Tb^{3+} , x% Eu^{3+} (x = 0.5, 1, 5, 10) 的 CaMoO_4 荧光粉的 XRD 图

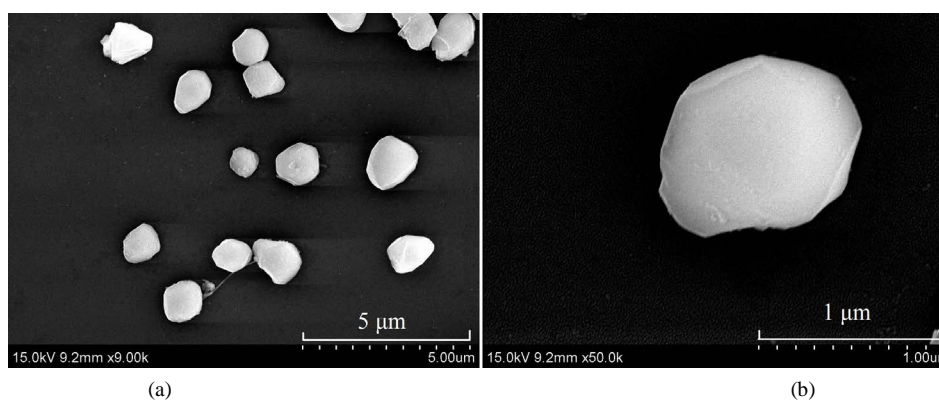


Figure 2. Shows the different magnification SEM images of the CaMoO_4 phosphors with the concentration is 5% Tb^{3+} , 0.5% Eu^{3+}
图 2. (a)和(b)为 Tb^{3+} 掺杂浓度为 5%, Eu^{3+} 掺杂浓度为 0.5% 的 CaMoO_4 荧光粉不同放大倍率的扫描电镜照片

3.2. 样品的光致发光性质

图 3 为 Tb^{3+} 掺杂浓度为 5%， Eu^{3+} 掺杂浓度为 0.5% 的 CaMoO_4 荧光粉样品的激发光谱。曲线(a)所对应的监测波长为 545.5 nm，200~340 nm 的宽带部分源于电荷迁移带 $\text{O}^{2-}-\text{Mo}^{6+}$ 和 $\text{Tb}^{3+}4f-5d$ 跃迁叠加而成的。在 486 nm 处有一个较强吸收对应的是 $\text{Tb}^{3+}: ^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 的跃迁。曲线(c)对应样品掺杂浓度为 5% Tb^{3+} ，0.5% Eu^{3+} ，监测波长为 616 nm。 $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{O}^{2-}-\text{Mo}^{6+}$ 电荷迁移带的叠加组成了 200~340 nm 的宽带部分。谱线各位置所对应的跃迁分别为：362 nm ($\text{Eu}^{3+} ^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$)，381 nm ($\text{Eu}^{3+} ^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$)，395 nm ($\text{Eu}^{3+} ^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$)，416 nm ($\text{Eu}^{3+} ^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$)，465 nm ($\text{Eu}^{3+} ^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$)，和 486 nm ($\text{Tb}^{3+} ^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$)。比较曲线(b)与曲线(a)，当我们监测 616 nm Eu^{3+} 的发光时，既有 Eu^{3+} 的吸收，也有 Tb^{3+} 的吸收；而当我们监测 545.5 nm Tb^{3+} 的发光时，只有 Tb^{3+} 的吸收，表明 Tb^{3+} 向 Eu^{3+} 能量传递有效， Eu^{3+} 向 Tb^{3+} 能量传递无效。

图 4 为掺杂浓度为 5% Tb^{3+} ，x% Eu^{3+} (x = 0.5, 1, 5, 10) 的 CaMoO_4 荧光粉的发射光谱，激发波长为 274 nm。随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加，在 545.5 nm 处 $\text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5)$ 的发光逐渐减弱，而在 616 nm 处 $\text{Eu}^{3+} (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ 的发光在显著增强，进一步说明 Tb^{3+} 到 Eu^{3+} 存在着能量传递。从图 3 中可以发现 274 nm 位于 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的宽带吸收，所以 274 nm 可以直接激发 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} ， Eu^{3+} 的发光来自于 274 nm 的激发和 Tb^{3+} 的能量传递，所以其发光强度会随 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加而显著增强。

图 5 是掺杂浓度为 5% Tb^{3+} ，x% Eu^{3+} (x = 0.5, 1, 5, 10) 的 CaMoO_4 荧光粉的发射光谱，激发波长为 394.5 nm。394.5 nm 是 Eu^{3+} 的特征激发波长，从图中可以明显看出在 616 nm 处 $\text{Eu}^{3+} (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ 的发光，随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加其发光强度也在增强，而未发现 $\text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5)$ 在 545.5 nm 处的发光，说明 Eu^{3+} 到 Tb^{3+} 的反向能量传递不明显。

图 6 是掺杂浓度为 5% Tb^{3+} ，x% Eu^{3+} (x = 0.5, 1, 5, 10) 的 CaMoO_4 荧光粉的发射光谱，激发波长为 486 nm。486 nm 是 Tb^{3+} 的特征激发，从图中可以明显看出随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加，在 545.5 nm 处 $\text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5)$ 的发光在减弱，在 616 nm 处 $\text{Eu}^{3+} (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ 的发光在增强，这是由于随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加，在样品中会存在更多的受体，所以供体 Tb^{3+} 的发光在减弱，受体 Eu^{3+} 的发光在增强。

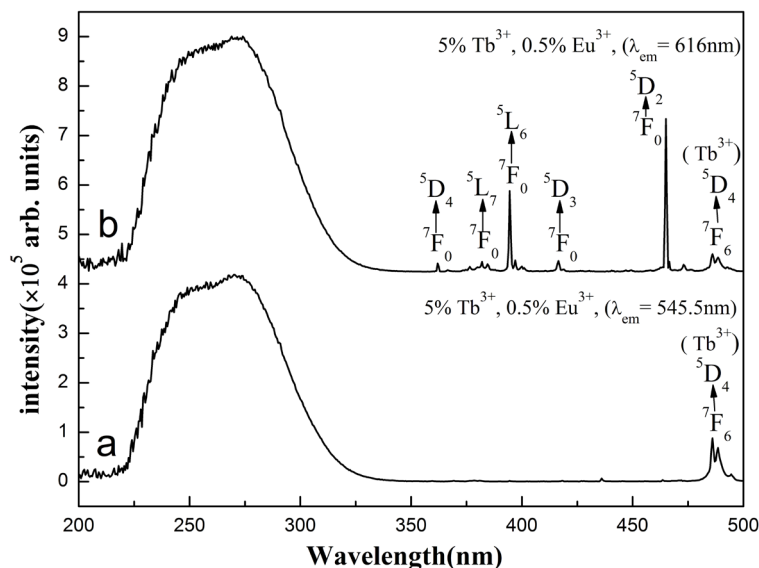


Figure 3. The excitation spectra of (a) $\text{CaMoO}_4: 5\% \text{Tb}^{3+}, 0.5\% \text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 545.5 \text{ nm}$) and (b) $\text{CaMoO}_4: 5\% \text{Tb}^{3+}, 0.5\% \text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$)

图 3. 曲线(a)是掺杂浓度为 5% Tb^{3+} ，0.5% Eu^{3+} 的 CaMoO_4 荧光粉($\lambda_{\text{em}} = 545.5 \text{ nm}$)；曲线(b)是掺杂浓度为 5% Tb^{3+} ，0.5% Eu^{3+} 的 CaMoO_4 荧光粉($\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$)

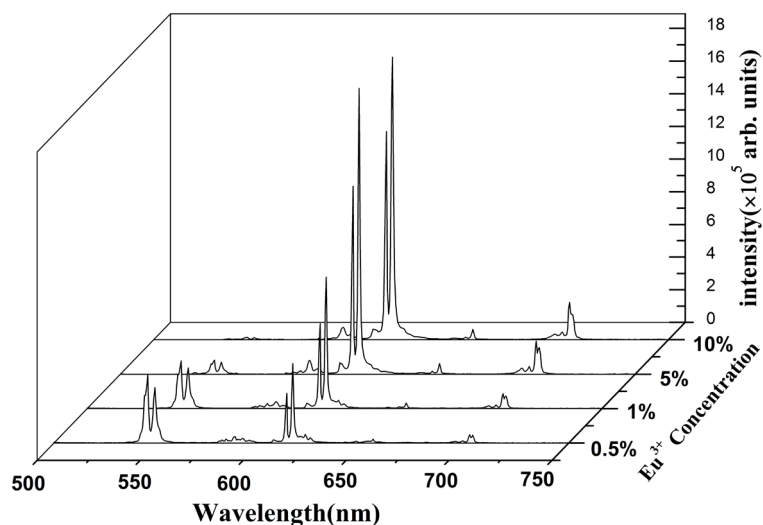


Figure 4. The emission spectra of CaMoO₄: 5% Tb³⁺, x% Eu³⁺ phosphors (x = 0.5, 1, 5, 10) under 274 nm excitation

图4. 掺杂浓度为5% Tb³⁺, x% Eu³⁺ (x = 0.5, 1, 5, 10)的CaMoO₄荧光粉的发射光谱, 激发波长为274 nm

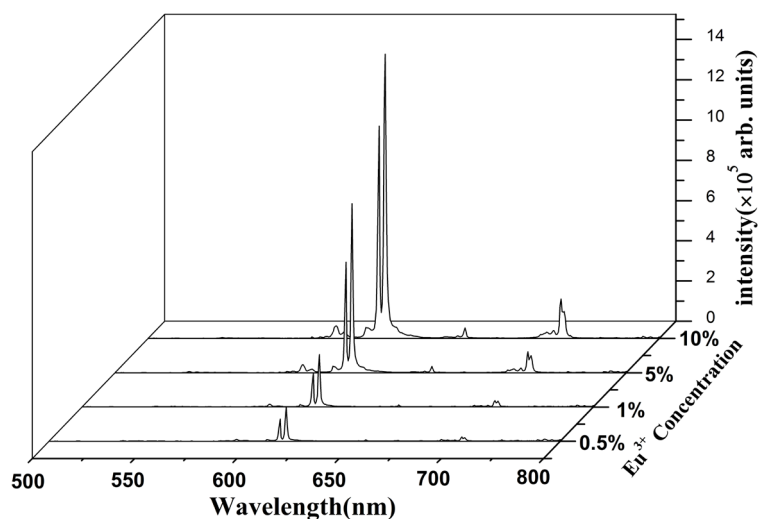


Figure 5. The emission spectra of CaMoO₄: 5% Tb³⁺, x% Eu³⁺ phosphors (x = 0.5, 1, 5, 10) under 394.5 nm excitation

图5. 掺杂浓度为5% Tb³⁺, x% Eu³⁺ (x = 0.5, 1, 5, 10)的CaMoO₄荧光粉的发射光谱, 激发波长为394.5 nm

3.3. 样品的色坐标

利用图4~6的发射光谱, 计算了CaMoO₄荧光粉的色坐标。表1列出了掺杂浓度分别为5% Tb³⁺, x% Eu³⁺ (x = 0.5, 1, 5, 10)的CaMoO₄荧光粉分别在274 nm, 394.5 nm和486 nm激发下的色坐标, 并计算了对应色坐标x值和y值的标准差, 比较发现当掺杂浓度为5% Tb³⁺, 0.5% Eu³⁺时, 色坐标的标准差最大, 其发光颜色随着激发波长变化明显, 所以掺杂此浓度的荧光粉最适用于防伪技术领域。

图7为掺杂浓度为5% Tb³⁺, 0.5% Eu³⁺的CaMoO₄荧光粉分别在274 nm, 394.5 nm和486 nm激发下色坐标图, 274 nm激发下的CaMoO₄荧光粉发黄色光, 394.5 nm激发下的CaMoO₄荧光粉发红色光, 486 nm激发下的CaMoO₄荧光粉发黄绿色的光, 从图中可以明显区分不同激发波长下样品的发光颜色, 从而

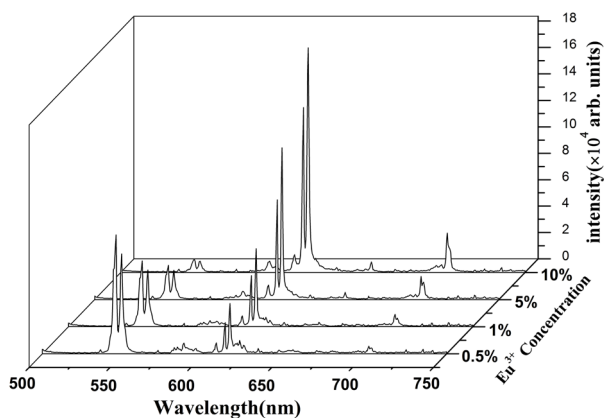


Figure 6. The emission spectra of $\text{CaMoO}_4: 5\% \text{Tb}^{3+}, x\% \text{Eu}^{3+}$ phosphors ($x = 0.5, 1, 5, 10$) under 486 nm excitation

图 6. 掺杂浓度为 5% Tb^{3+} , $x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.5, 1, 5, 10$) 的 CaMoO_4 荧光粉的发射光谱, 激发波长为 486 nm

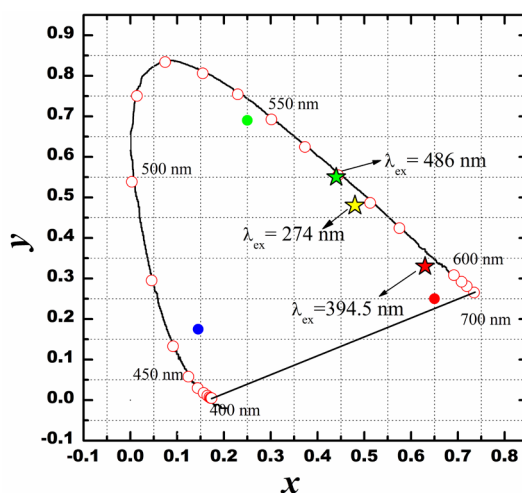


Figure 7. CIE chromaticity coordinates of $\text{CaMoO}_4: 5\% \text{Tb}^{3+}, 0.5\% \text{Eu}^{3+}$ phosphors, the excitation wavelength is 274 nm, 394.5 nm and 486 nm

图 7. 掺杂浓度为 5% Tb^{3+} , 0.5% Eu^{3+} 的 CaMoO_4 荧光粉分别在 274 nm, 394.5 nm 和 486 nm 激发下色坐标图

Table 1. CIE chromaticity coordinates of $\text{CaMoO}_4: 5\% \text{Tb}^{3+}, x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.5, 1, 5, 10$) phosphors, the excitation wavelength is 274 nm, 394.5 nm and 486 nm.

表 1. 掺杂浓度为 5% Tb^{3+} , $x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.5, 1, 5, 10$) 的 CaMoO_4 荧光粉分别在 274 nm, 394.5 nm 和 486 nm 激发下的色坐标

浓度	色坐标	274 nm	394.5 nm	486 nm	标准差
5% Tb^{3+} , 0.5% Eu^{3+}	x	0.48	0.63	0.44	0.082
	y	0.48	0.33	0.55	0.092
5% Tb^{3+} , 1% Eu^{3+}	x	0.51	0.63	0.47	0.068
	y	0.46	0.33	0.52	0.079
5% Tb^{3+} , 5% Eu^{3+}	x	0.63	0.65	0.56	0.039
	y	0.36	0.33	0.43	0.042
5% Tb^{3+} , 10% Eu^{3+}	x	0.67	0.66	0.62	0.022
	y	0.33	0.33	0.38	0.024

很容易达到鉴别防伪材料的目的。另外，由于不同掺杂浓度样品的发光色坐标有所不同，也可以在不同时间段内使用不同掺杂浓度的 $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 的荧光粉防伪材料，实现产品防伪特征的更新，这样一方面可以实现生产日期的防伪标定；另一方面可以大大提高防伪的可靠性，增加防伪技术的破解难度。

4. 结论

本文用化学共沉淀的方法合成了 $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺杂的 CaMoO_4 荧光粉，通过 X 射线衍射仪(XRD)和场发射扫描电镜(FE-SEM)对样品的晶体结构和形貌进行了表征，测量了各样品的发射光谱和激发光谱，通过光谱的分析证明 Tb^{3+} 到 Eu^{3+} 存在能量传递。发现荧光粉在不同激发波长下发光颜色有明显的不同，274 nm 激发下的 CaMoO_4 荧光粉发黄绿色光，394.5 nm 激发下的 CaMoO_4 荧光粉发红色光，486 nm 激发下的 CaMoO_4 荧光粉发黄绿色的光。一方面可以通过不同激发波长激发下荧光粉发光颜色明显不同达到防伪的目的，另一方面可以在不同的时间段生产的产品加入不同掺杂浓度的 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} ，实现防伪的特征更新，大大提高防伪材料的可靠性。计算了各样品分别在 274 nm、394.5 nm 和 486 nm 激发下的色坐标，通过计算比较色坐标的标准差，发现当 Tb^{3+} 掺杂浓度为 5%， Eu^{3+} 掺杂浓度为 0.5% 时样品色坐标的标准差最大，说明此掺杂浓度下的荧光粉的颜色随激发波长变化最明显，表明此掺杂浓度下的荧光粉可能应用于防伪技术领域。

参考文献 (References)

- [1] Piskula, Z., Czajka, J., Staninski, K. and Lis, S. (2014) Luminescence Properties of Calcium Tungstate Activated by Lanthanide (III) Ions. *Journal of Rare Earths*, **32**, 221-225. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60056-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60056-9)
- [2] Liu, S.X., Hui, Y., Zhu, L., Fan, X.Z., Zou, B.L. and Cao, X.Q. (2014) Synthesis and Luminescence Properties of $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ Nanodisks via Ultrasound Assisted Ionic Liquid Method. *Journal of Rare Earths*, **32**, 508-513. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60100-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60100-9)
- [3] Zhang, Y. and Hao, J.H. (2013) Metal-Ion Doped Luminescent Thin Films for Optoelectronic Applications. *Journal of Materials Chemistry C*, **1**, 5607-5618. <http://dx.doi.org/10.1039/c3tc31024h>
- [4] Goncalves, R.F., Cavalante, L.S., Nogueira, I.C., Longo, E., Godinho, M.J., Sczancoski, J.C., Mastelaro, V.R., Pinatti, I.M., Rosa, I.L.V. and Marques, A.P.A. (2015) Rietveld Refinement, Cluster Modelling, Growth Mechanism and Photoluminescence Properties of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Microcrystals. *CrystEngComm*, **17**, 1654-1666. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CE02279C>
- [5] Pereira, P.F.S., Nogueira, I.C., Longo, E., Nassar, E.J., Rosa, I.L.V. and Cavalcante, L.S. (2015) Rietveld Refinement and Optical Properties of $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Powders Prepared by the Non-Hydrolytic Sol-Gel Method. *Journal of Rare Earths*, **33**, 113-126. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60391-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60391-4)
- [6] Sharma, K.G. and Singh, N.R. (2012) Synthesis of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor Powders via Ethylene Glycol Route and Its Optical Properties. *Journal of Rare Earths*, **30**, 310-314. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60043-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60043-X)
- [7] Parchur, A.K., Ningthoujam, R.S., Rai, S.B., Okram, G.S., Singh, R.A., Tyagi, M., Gadkari, S.C., Tewari, R. and Vatsa, R.K. (2011) Luminescence Properties of Eu^{3+} Doped CaMoO_4 Nanoparticles. *Dalton Transactions*, **40**, 7595-7601. <http://dx.doi.org/10.1039/c1dt10878f>
- [8] Parchur, A.K. and Ningthoujam, R.S. (2011) Preparation and Structure Refinement of Eu^{3+} Doped CaMoO_4 Nanoparticles. *Dalton Transactions*, **40**, 7590-7594. <http://dx.doi.org/10.1039/c1dt10327j>
- [9] 陈港, 谢国辉, 武书彬. 防伪纸张及其防伪技术[J]. 中国造纸, 2011(4): 52-55.
- [10] Chen, Q.J., Dong, Y.W., Kang, M. and Zhang, P. (2014) Preparation and Tunable Luminescence of $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ Phosphors. *Journal of Luminescence*, **156**, 91-96. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.07.019>