

УДК 538.9

**ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЙ ПО ЦВЕТУ (Ba,Ca)ScO₂F: Eu²⁺, Bi³⁺, K⁺ ПЕРОВСКИТНЫЙ
ЛЮМИНОФОР ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ПОДДЕЛОК**М.Ш. Цай

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Д.Т. Валиев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: rubinf@tpu.ru**COLOR TUNABLE (Ba,Ca)ScO₂F: Eu²⁺, Bi³⁺, K⁺ PEROVSKITE PHOSPHOR FOR
ANTI-COUNTERFEITING APPLICATIONS**M.S. Cai

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr., D.T. Valiev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: rubinf@tpu.ru

Abstract. *Fluorescent materials are widely used for anti-counterfeiting of information security and commodities. However, the increasing requirements for fluorescent anti-counterfeiting technology urgently require the development of novel fluorescent materials with multicolor fluorescence, single component, and excellent stability. Herein, a new color tunable Ba_{0.94}Ca_{0.06}ScO₂F: Eu²⁺, Bi³⁺, K⁺ perovskite phosphor with dependence of excitation wavelength for high-level anti-counterfeiting is reported. The fluorescence spectra of Ba_{0.94}Ca_{0.06}ScO₂F: Eu²⁺, Bi³⁺, K⁺ perovskite show the tunable emission band with the peak between 479 and 509 nm. It is worth noting that the peak intensity ratio at 479 and 509 nm changes with the dependence of the excitation wavelength.*

Введение. Борьба с контрафакцией стала серьезной глобальной проблемой не только в коммерческой области, но и в повседневной жизни. Поддельные защитные документы, такие как денежные банкноты, паспорта, дипломы, сертификаты и этикетки продуктов встречаются достаточно часто [1]. Пресечение контрафакции вызвали быстрое развитие технологии борьбы с контрафакцией, которые расширились от оригинальных водяных знаков до голограмм, гильош, изменяющих цвет чернил, люминесцентных материалов и др. [2] Эти подходы широко используются для обеспечения безопасности различной продукции. Особый интерес представляют люминесцентные порошковые материалы в связи с возможностью направленного «дизайна» светоизлучающих сред [3]. Кроме того, люминесценция в видимом диапазоне не только обладает ярким цветом для визуального считывания, но также обладает характерным спектром, интенсивностью и временем затухания, что позволяет осуществлять способы расширенной защиты, обеспечивая высокий уровень безопасности.

В данной работе синтезирован перовскитный люминофор состава (Ba,Ca)ScO₂F: Eu²⁺, Bi³⁺, K⁺ с перестраиваемым по длинам волн излучением. Исследованы структурные, морфологические и люминесцентные свойства демонстрирующие перспективность применения (Ba,Ca)ScO₂F: Eu²⁺, Bi³⁺, K⁺ перовскитного люминофора в качестве светоизлучающего материала для защиты от подделок.

Экспериментальная часть. $\text{Ba}_{0.94-x-2y}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: x\text{Eu}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, y\text{K}^+$ ($x = 0.01 - 0.03$; $y = 0 - 0.002$) перовскитные люминофоры были синтезированы методом высокотемпературной твердофазной реакции. Кристаллическая структура порошков люминофора была оценена с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD, TD-3500, Dandong, China). Морфология и элементный состав образцов были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM, FeHelios NanoLab 600i) и энергодисперсионного анализа (EDS, Oxford Instruments). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и спектры возбуждения ФЛ были измерены с помощью флуоресцентного спектрофлуориметра (F-7000, Hitachi, Japan).

Результаты. На рис. 1 а – б показаны рентгенограммы исследуемых люминофоров состава $\text{Ba}_{0.92-2y}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, y\text{K}^+$ ($y = 0, 0.0002, 0.0006, 0.001$ и 0.002). Из результатов видно, что все дифракционные пики хорошо согласуются с фазой BaScO_2F (ICSD #150171). Дополнительных фаз в исследуемом люминофоре не обнаружено. На рисунке 1в представлена кристаллическая структура $\text{Ba}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: \text{Eu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{K}^+$, которая показывает, что элементарная ячейка состоит из угловых соединений $[\text{Sc}(\text{O}/\text{F})_6]$ с катионом $\text{Ba}/\text{Ca}/\text{Eu}/\text{Bi}/\text{K}$, находящимся в октаэдрической полости с координацией кубооктаэдра $[\text{Ba}/\text{Ca}/\text{Eu}/\text{Bi}/\text{K}(\text{O}/\text{F})_{12}]$.

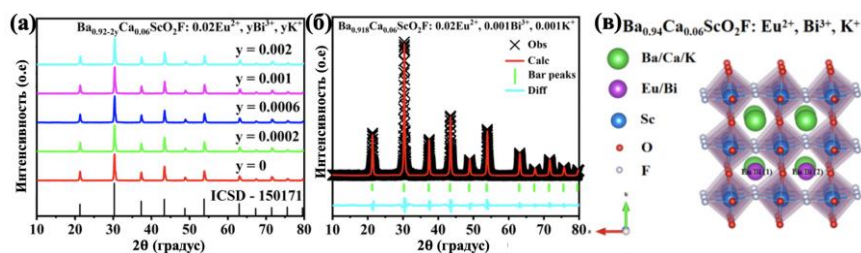


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы $\text{Ba}_{0.92-2y}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, y\text{K}^+$ ($y = 0, 0.0002, 0.0006, 0.001$ и 0.002) люминофора (а), (б). Кристаллическая структура $\text{Ba}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: \text{Eu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{K}^+$, полученная уточнением Ритвельда (в)

Были измерены спектры возбуждения и ФЛ образцов $\text{Ba}_{0.92-2y}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, y\text{K}^+$ ($y = 0, 0.0002, 0.0006, 0.001$ и 0.002), как показано на рис. 2 а – б.

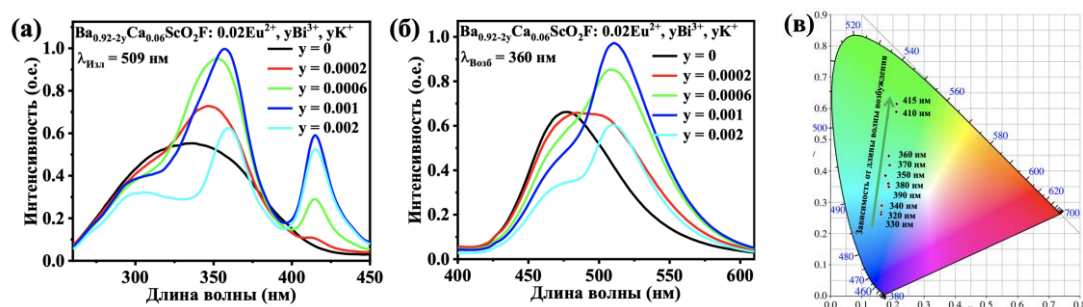


Рис. 2. (а) Спектры возбуждения и (б) спектры ФЛ образцов $\text{Ba}_{0.92-2y}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, y\text{K}^+$ ($y = 0, 0.0002, 0.0006, 0.001$ и 0.002). Цветовой график МКО люминофоров $\text{Ba}_{0.918}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}, 0.001\text{Bi}^{3+}, 0.001\text{K}^+$ при различных длинах волн возбуждения (в)

Из рисунка 2а видно, что спектры возбуждения имеют три полосы в спектральном диапазоне от 260 до 450 нм с максимумами около 345, 360 и 415 нм. Слабая широкая полоса с пиком при 345 нм,

обусловленна переходами $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ ионов Eu^{2+} , две высокоинтенсивные широкие полосы возбуждения с максимумами при 360 и 415 нм, принадлежащие спин-разрешенному переходу $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ ионов Bi (1) и Bi (2). Спектр ФЛ при возбуждении 360 нм демонстрирует яркое «голубовато-зеленое» излучение с максимумами при 479 и 509 нм, что возможно относится к разрешенному по спину $4f^65d \rightarrow 4f^7$ переходу в ионе Eu^{2+} и разрешенному по энергии $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ переходу в ионе Bi^{3+} (рис. 26).

В качестве демонстрации применимости синтезированных перовскитных люминофоров нами были изготовлены 3D-печатные канавки в виде снежинок заполненные перовскитным люминофором состава $\text{Ba}_{0.918}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}, 0.001\text{Bi}^{3+}, 0.001\text{K}^+$. При облучении дневным светом цвет снижинок с люминофором остается серым. Однако при облучении излучением с длиной волны 320 нм наблюдается голубое свечение люминофора, при 360 нм - голубовато-зеленое, при 415 нм полученный люминофор излучает зеленый цвет. Результат изменения цветовых характеристик люминофора показан на рисунке 3.

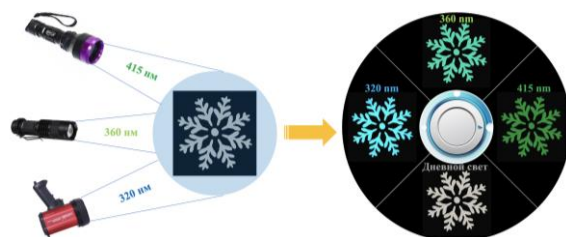


Рис. 3. Фотографии изменения цветовых характеристик люминофора состава $\text{Ba}_{0.918}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}, 0.001\text{Bi}^{3+}, 0.001\text{K}^+$, при облучении солнечном светом, при возбуждении 320, 360 и 415 нм, соответственно

Закключение. В данной работе высокотемпературным твердофазным методом была успешно синтезирована серия перовскитных люминофоров состава $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}: \text{Eu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{K}^+$. Установлено, что относительная интенсивность двойного излучения, достигающего максимума при 479 и 509 нм, может регулироваться путем изменения концентрации активаторов ионов Bi^{3+} и Eu^{2+} . Более того, зависимость от длины волны возбуждения дает важную характеристику для защиты от подделок. Результаты показывают, что $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}: \text{Eu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{K}^+$ перовскитный люминофор является перспективным люминесцентным материалом, который может быть использован для защиты от подделок.

Авторы выражают благодарность проф. Тао Хан за участие в работе и плодотворную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rival, J.V., Mymoona, P., Vinoth, R., Mohan, A.M.V., Shibu, E.S. Light-emitting atomically precise nanocluster-based flexible QR codes for anticounterfeiting // ACS Applied Materials & Interfaces – 2021 – No. 13. – P. 10583-10593.
2. Han, S., Bae, H.J., Kim, J., Shin, S., Choi, S.E., Lee, S.H., Kwon, S., Park, W. Lithographically encoded polymer microtaggant using high-capacity and error-correctable QR code for anticounterfeiting of drugs // Advanced Materials – 2012 – No. 24, – P. 5924-5929.
3. Li, X., Xu, S. H., Liu, F., Qu, J.F., Shao, H.B., Wang, Z.Y., Cui, Y.P., Ban, D.Y., Wang, C.L. (2021). Bi and Sb codoped $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{InCl}_6$ double perovskite with excitation-wavelength-dependent dual-emission for anticounterfeiting application // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – no. 13, – P. 31031-31037.