

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Januar 2008 (03.01.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2008/000461 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C09K 11/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/005688

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. Juni 2007 (27.06.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2006 029 505.6 27. Juni 2006 (27.06.2006) DE  
10 2006 031 563.4 7. Juli 2006 (07.07.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): SWISS AUTHENTICATION GmbH [DE/DE];  
Fasanenweg 1, 82538 Geretsried (DE).

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: DIETEL, Bernd [DE/DE]; Adelgundenstr. 2,  
80538 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EBERT, Dieter  
[DE/DE]; Almweg 16a, 82057 Icking (DE).

(74) Anwalt: WEICKMANN & WEICKMANN; Postfach  
860 820, 81635 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,  
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,  
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LUMINESCENT COMPOSITION

(54) Bezeichnung: LUMINESZENZSTOFF-ZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: The invention relates to a luminescent composition which is based on yttrium oxide sulfide and other oxide sulfides and to which at least one doping agent is added. The inventive composition has a characteristic emission spectrum and can optionally be used along with a reading system that is adjusted to the emission spectrum in order to mark substances or substance mixtures.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine lumineszierende Zusammensetzung auf Basis von Yttriumoxidsulfid und weiteren Oxidsulfiden, der mindestens ein Dotierstoff zugesetzt ist. Die Zusammensetzung weist ein charakteristisches Emissionsspektrum auf und kann gegebenenfalls zusammen mit einem an das Emissionsspektrum angepassten Auslesesystem zur Markierung von Stoffen oder Stoffgemischen eingesetzt werden.

WO 2008/000461 A2

## Lumineszenzstoff-Zusammensetzung

### Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft eine lumineszierende Zusammensetzung auf Basis von Yttriumoxidsulfid und weiteren Oxidsulfiden, der mindestens ein Dotierstoff zugesetzt ist. Die Zusammensetzung weist ein charakteristisches Emissionsspektrum auf und kann gegebenenfalls zusammen mit einem an das Emissionsspektrum angepassten Auslesesystem zur Markierung von Stoffen oder Stoffgemischen eingesetzt werden.

10

Verbindungen, die Lanthanoidionen in der Oxidationsstufe +3 enthalten, sind oftmals Lumineszenzstoffe, die bei Anregung mit Strahlung im Infrarotbereich kürzerwelliges Licht, z.B. im sichtbaren Bereich und/oder im UV-Bereich emittieren. Diese als „Upconversion“ oder „Antistokes Fluoreszenz“ bezeichnete Eigenschaft kann darauf zurückgeführt werden, dass Elektronen der 4f-Schale von Lanthanoidionen bei Bestrahlung durch sequentielle Mehrfachanregung in einen Energiezustand angehoben werden, der ein gegenüber der Absorption eines einzigen Photons erhöhtes Niveau aufweist. Aus diesem Energiezustand kann bei Relaxation ein energiereicheres Photon als das ursprünglich absorbierte Photon emittiert werden.

15

20

Die Verwendung von Lanthanoidoxidsulfiden als Antistokes-Lumineszenzstoffe ist beispielsweise in WO 00/60527 sowie in den US-Patenten 6 802 992 und 6 686 074 beschrieben. Weiterhin ist es bekannt, diese Lanthanoidoxidsulfide zur Markierung von Stoffen oder Stoffgemischen einzusetzen.

25

30

Gemäß vorliegender Erfindung werden neue lumineszierende Zusammensetzungen auf Basis der Oxidsulfide von Yttrium und mindestens drei anderen Elementen bereitgestellt, denen mindestens ein Dotierstoff,

- 2 -

vorzugsweise ausgewählt aus Oxiden und/oder Fluoriden von Haupt- oder Nebengruppenelementen zugesetzt ist.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine lumineszierende Zusammensetzung, enthaltend

- 5 (a) ein Oxidsulfid von Yttrium und Oxidsulfide von mindestens drei weiteren Elementen ausgewählt aus Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium und
- 10 (b) mindestens einen Dotierstoff, ausgewählt aus Oxiden und/oder Fluoriden von Haupt- oder Nebengruppenelementen.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist ein Lumineszenzstoff mit „Upconverter“- und/oder „Antistokes“-Eigenschaften. Sie liegt vorzugsweise in kristalliner Form vor. Weiterhin bevorzugt ist, dass die Zusammensetzung aus einer einzigen Phase, beispielsweise einer kristallinen Phase, besteht, wie durch röntgendiffraktometrische Methoden bestimmt werden kann. Die Zusammensetzung liegt üblicherweise in Form von Partikeln vor, wobei die mittlere Partikelgröße  $\geq 50\text{nm}$ , insbesondere  $\geq 1\text{nm}$  ist. Vorzugsweise liegt die Partikelgröße im Bereich von  $1\text{ nm}-100\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise von  $5\text{ nm}-50\text{ }\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von etwa  $100\text{ nm}-10\text{ }\mu\text{m}$ .

Komponente (a) der Zusammensetzung wird aus einem Oxidsulfid von Yttrium und Oxidsulfiden von mindestens drei weiteren Elementen, wie zuvor angegeben, gebildet. Yttrium und die weiteren Elemente liegen üblicherweise als dreiwertige Kationen vor, so dass Komponente (a) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorzugsweise wie folgt dargestellt werden kann:



wobei  $\text{M}^1$ ,  $\text{M}^2$  und  $\text{M}^3$  dreiwertige Kationen von mindestens drei der zuvor genannten Elemente darstellen und X eine Zahl im Bereich zwischen 0 und

- 3 -

0,5, vorzugsweise 0 bis 0,2 ist. Besonders bevorzugt ist X gleich 0.

In der gesamten Komponente (a) liegt das Yttriumoxidsulfid vorzugsweise in einem Anteil von  $\geq 90$  mol-%, besonders bevorzugt von  $\geq 92$  mol-%, noch  
5 mehr bevorzugt von  $\geq 94$  mol-% und am meisten bevorzugt von  $\geq 96$  mol-% vor. Die weiteren Oxidsulfide liegen vorzugsweise in einem Anteil von jeweils bis zu 2 mol-% bezogen auf die gesamte Komponente (a) vor. Vorzugsweise sind die weiteren Oxidsulfide ausgewählt aus Oxidsulfiden von Erbium, Ytterbium und von mindestens einem weiteren Element,  
10 insbesondere von Lutetium, Gadolinium, Holmium, Thulium, Dysprosium und/oder Europium. Die Oxidsulfide von Erbium und Ytterbium liegen vorzugsweise in einem Anteil von jeweils 0,5-2 mol-%, besonders bevorzugt von 1-2 mol-% bezogen auf die gesamte Komponente (a) vor. Die weiteren Oxidsulfide werden vorzugsweise in geringeren Anteilen von beispielsweise  
15 0,1-1 mol-%, besonders bevorzugt 0,1-0,5 mol-% bezogen auf die gesamte Komponente (a) verwendet.

Beispielsweise kann die Komponente (a) der Zusammensetzung neben dem Oxidsulfid von Yttrium Oxidsulfide von 3, 4, 5, 6, 7 oder noch mehr weiteren  
20 Elementen enthalten.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält zusätzlich als Komponente (b) mindestens einen Dotierstoff ausgewählt aus Oxiden und/oder Fluoriden von Haupt- oder Nebengruppenelementen. Die  
25 Dotierstoffe liegen vorzugsweise in einem Anteil jeweils bis zu 5 mol-%, besonders bevorzugt von jeweils bis zu 2 mol-%, noch mehr bevorzugt von jeweils bis zu 1 mol-%, noch mehr bevorzugt von 0,05-1 mol-% und am meisten bevorzugt von 0,1-0,2 mol-% bezogen auf die gesamten Komponenten (a) und (b) vor.

30

Ein bevorzugter Dotierstoff ist ein Fluorid, das beispielsweise als ein Erdalkalimetallfluorid oder als Alkalimetallfluorid, z.B. als Kaliumfluorid, eingesetzt werden kann. Das Fluorid liegt vorzugsweise in einem Anteil 0,1-

- 4 -

0,2 mol-% bezogen auf die gesamten Komponenten (a) und (b) vor.

Weitere bevorzugte Dotierstoffe sind Erdalkalimetalle und/oder Nebengruppenelemente, die als zweifach oder noch höher positiv geladene Kationen, vorzugsweise in Form von Oxiden und/oder Fluoriden vorliegen. Besonders bevorzugte Dotierstoffe sind Calcium, Zink und/oder Titan, beispielsweise in Form der Oxide Calciumoxid, Zinkoxid bzw. Titandioxid. Die kationischen Dotierstoffe liegen vorzugsweise in einem Anteil von jeweils 0,1-0,2 mol-% bezogen auf die gesamten Komponenten (a) und (b) vor.

Die die Komponenten (a) und (b) enthaltenden lumineszierenden Zusammensetzungen zeichnen sich einerseits durch eine hohe Lumineszenzintensität und andererseits durch Emissionslinien bzw. -peaks aus, die für das Vorhandensein und die Anteile der einzelnen Komponenten charakteristisch sind. So können durch spezifische Kombinationen von Oxidsulfiden und Dotierstoffen eine praktisch unbegrenzte Zahl verschiedener Emissionsspektren erzeugt werden, die mit einem spezifisch für das jeweilige Spektrum angepassten Auslesesystem nachgewiesen werden können.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können hergestellt werden, indem Yttriumoxid ( $Y_2O_3$ )-Pulver mit Oxiden der anderen Elemente, z.B. Ytterbiumoxid ( $Yb_2O_3$ ), Erbiumoxid ( $Er_2O_3$ ) und anderen Oxiden, wie etwa  $Ho_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$  und/oder  $Gd_2O_3$ , sowie den Dotierstoffen oder Vorstufen davon, wie etwa  $TiO_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $ZnO$  und/oder  $KF$ , durch Vermahlen homogenisiert und anschließend bei erhöhter Temperatur, z.B. 1200-1700 °C, in einem Ofen vorzugsweise an Luft gesintert werden, um eine homogene Verteilung der Kationen im Kristallgitter zu erreichen. Anschließend wird das Sinterprodukt vermahlen und mit  $H_2S$  bei Temperaturen zwischen 700 °C und 1000 °C, vorzugsweise für 2-12 h, umgesetzt, wobei eine einheitliche Phase auf Basis von  $Y_2O_2S$ , enthaltend weitere Oxidsulfide sowie die Dotierstoffe, erhalten wird. Der Zusatz von

- 5 -

Fluorid als Dotierstoff führt zu einer homogenen Verteilung der Lanthanoidionen im Wirtsgitter während des Sinterprozesses. Der Zusatz von Dotierstoffen, z.B. von mehrwertigen Kationen und/oder Fluorid bewirkt drastische Veränderungen der Lage und/oder Intensitäten einzelner Emissionswellenlängen. Ferner wird auch eine starke Erhöhung der Lumineszenz-Gesamtintensität gefunden. Es wird angenommen, dass zusätzlich zu der bei Anti-Stokes Materialien bekannten Zweiphotonenabsorption auch eine Dreiphotonenabsorption stattfindet.

Die erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffe können als Nachweis- und Markierungsstoffe, beispielsweise als Sicherheitsmarkierungen von Stoffen oder Stoffgemischen, verwendet werden. Auf diese Weise kann die Echtheit von Produkten oder Dokumenten bestimmt werden. Der Lumineszenzstoff kann, da er chemisch inert ist, in beliebige feste und/oder flüssige Stoffe oder Stoffgemische eingebracht oder darauf aufgebracht werden. Beispielsweise kann der Lumineszenzstoff Trägersubstanzen, wie etwa Lacke, Toner, Tinten, Farben etc., oder in Produkte, wie Kunststoffe, Metalle, Glas, Silikone, Papier, Gummi etc., aufgebracht bzw. eingebracht werden. Vorzugsweise wird das Lumineszenzstoff dem Produkt oder einem Teil des Produkts in einem Anteil von 10-50 ppm, vorzugsweise 50-200 ppm, zugesetzt. Auch zum Einsatz in biologischen Systemen, z.B. Zellkulturen, Proben aus Körperflüssigkeiten bzw. Gewebeschnitten oder als Kontrastmittel, ist der erfindungsgemäße Lumineszenzstoff geeignet. Dabei kann der Lumineszenzstoff in nano- oder mikropartikulärer Form an biologische Nachweisreagenzien gekoppelt werden. Weiterhin können die Oberflächen von Partikeln des Lumineszenzstoffes mit Deodetominen oder anderen Haftsubstanzen modifiziert werden, um die Suspendierungseigenschaften z.B. in organischen Flüssigkeiten, wie etwa Ölen, Benzinen, Flüssiggasen etc., in wässrigen Flüssigkeiten, wie etwa Körperflüssigkeiten, in wässrig-organischen Flüssigkeitssystemen und fließfähigen Pulvern, wie etwa Tonern, zu verbessern. Je kleiner die Partikel sind, desto geringer ist ihre Neigung zur Sedimentation. Durch intensives Mahlen kann z.B. die Partikelgröße soweit, z.B. auf  $\leq 100\text{pm}$  verringert

- 6 -

werden, dass auch ohne Zusatz von Haftsubstanzen eine stabile Suspension der Partikel in Flüssigkeiten erreicht wird.

5 Eine Fälschungssicherheit der Markierung ist dadurch gegeben, dass die für den jeweiligen Lumineszenzstoff charakteristischen Emissionslinien eine kryptografischen Schlüssel darstellen, die mit einem an den jeweiligen Stoff angepassten Detektor, d.h. dem Schloss, nachgewiesen werden können.

10 Der Nachweis des Vorhandenseins des Lumineszenzstoffes kann durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge im Infrarotbereich, insbesondere mit IR-monokohärentem Laserlicht oder mit einer IR-Leuchtdiode mit Wellenlängen zwischen etwa 850 und 1500 nm, vorzugsweise zwischen etwa 920 und 1000 nm, besonders bevorzugt zwischen etwa 950-1000 nm, am meisten bevorzugt zwischen 920 und 985 nm erfolgen, wobei der Lumineszenzstoff  
15 angeregt und die Emissionsstrahlung im Bereich von für den jeweiligen Lumineszenzstoff charakteristischen Wellenlängen, etwa im Bereich zwischen 300 und 1700 nm, nachgewiesen wird. Die Bestrahlung erfolgt vorzugsweise mit einer Leistung von 1-200 mW, insbesondere 10-80 mW. Die Bestrahlung des den Lumineszenzstoff enthaltenden Produkts kann  
20 direkt oder mit einem Lichtwellenleiter oder einem anderen optisch relevanten Transfermedium, z.B. einem optischen Feststoffkörper, einem Fluid, Gas etc., erfolgen. Die Detektion kann visuell oder mittels Detektoren erfolgen.

25 Es können beispielsweise Lichtwellenleiter verwendet werden, deren Köpfe als Sammellinse geschliffen sind, so dass eingestrahktes Licht (IR-Licht) und vom Lumineszenzstoff emittiertes Licht (spezifisches Emissionsspektrum) eine Einheit bilden und im gleichen Punkt fokussiert sein können. Ein Vorteil dabei ist, dass keine mechanische Dejustierung zwischen Empfänger und  
30 Sender erfolgen kann. Der Dämpfungsfaktor des Lichtwellenleiters, z.B. aus Glas oder Kunststoff, kann variieren, wobei der Übergang von den optischen Bauelementen (Strahlungsquelle bzw. Detektionselement) zum Lichtwellenleiter kovisionsarm angebracht ist. Die Länge des

- 7 -

Lichtwellenleiters kann variieren und liegt typischerweise zwischen 1cm und 50 cm.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Lumineszenzstoff mit einem charakteristischen Emissionsspektrum durch ein an dieses Emissionsspektrum angepasstes Auslesesystem nachgewiesen. Das Auslesesystem enthält eine Strahlenquelle, vorzugsweise eine Strahlenquelle im IR-Bereich, und ein oder mehrere optische Detektionselemente, die für den selektiven Nachweis von spezifischen Emissionslinien des Lumineszenzstoffs, z.B. hinsichtlich der Wellenlänge und/oder Intensität, vorgesehen sind. Die Detektionselemente können beispielsweise Dioden, Fotoelemente oder elektronische Detektoren sein. Vorzugsweise werden Detektormatrices mit mehreren, vorzugsweise unterschiedlich eingestellten Detektoren verwendet, z.B. Dioden-, Fotoelemente- oder CCD-Matrices. Die Detektoren bzw. einzelne Detektoren der Detektormatrix können mit optischen Filtern, z.B. Bandpassfiltern, kombiniert werden, die auch auf das Detektionselement aufgedampft sein können. Die Filter werden vorzugsweise so gewählt, dass sie nur den Durchtritt von Licht in einem bestimmten Wellenlängenbereich, z.B. einem Bereich von 5-15 nm, vorzugsweise etwa 10 nm, ermöglichen. Die Filter enthalten vorzugsweise hoch- und niederbrechende Schichten, wie TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub>. Dadurch ist gewährleistet, dass Bandpassfilter mit sehr geringen Rise-Fall Flanken pro optischem Element bereitgestellt werden. Der Durchtritt von Licht, das nicht der für den Lumineszenzstoff charakteristischen Wellenlänge entspricht, wird verhindert.

Durch Verwendung von Detektoren bzw. Detektormatrices, die mehrere Emissionslinien unterschiedlicher Wellenlänge, z.B. 2, 3, 4 oder mehr Emissionslinien, nachweisen, die für einen jeweiligen Lumineszenzstoff charakteristisch sind, kann ein Verifikationssystem mit hohem Sicherheitsgrad bereitgestellt werden. Gegebenenfalls kann das Auslesesystem auch Detektoren enthalten, die bei Wellenlängen arbeiten, bei denen keine Emissionslinie liegt, und somit als negative Kontrolle

dienen.

Das Auslesesystem kann außerdem gegebenenfalls eine programmierbare elektronische Einheit enthalten, die sich nach Bedarf auf jeweils andere Emissionslinien umprogrammieren läßt.

Ferner können mehrere unterschiedliche Lumineszenzstoffe auf ein Produkt oder einen Träger aufgebracht werden, die entweder visuell mit unterschiedlichen Farben und/oder durch Detektoren ausgewertet werden können. Dabei können diese unterschiedlichen Applikationen unter-, über- oder nebeneinander angeordnet sein, so dass ein komplexes und charakteristisches Muster ergeben. So werden beispielsweise bei Aufbringen zweier verschiedener Lumineszenzstoffe auf einem Produkt nebeneinander bei Bestrahlung mit einer geeigneten IR-Quelle zwei verschiedene Farben emittiert, wobei man einen Flip-Flop-Effekt erhält.

Das erfindungsgemäße Verifikationssystem kann auch mit anderen Verifikationssystemen, z.B. basierend auf Bakteriorhodopsin oder spezifischen DNA-Sequenzen kombiniert werden.

Weiterhin soll die vorliegende Erfindung durch das nachfolgende Beispiel erläutert werden.

### **Beispiel 1: Herstellung eines Lumineszenzstoffs**

Pulverförmiges Yttriumoxid wurde mit pulverförmigen Oxiden von Ytterbium und Erbium jeweils in Anteilen von 1-2 mol-% und anderen Lanthanoidoxiden, wie etwa Oxiden von Holmium, Lutetium und/oder Gadolinium, jeweils in Anteilen von 0,1-0,5 mol-% sowie Dotierstoffen  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  und/oder  $\text{KF}$  jeweils in Anteilen von 0,1-0,2 mol-% für 3 h in einer Kugelmühle vermahlen. Die resultierenden Mischungen wurden in einem Ofen bei 1500 °C für 24-72 h an Luft gesintert. Die Phasenreinheit der resultierenden Sinterprodukte wurde durch röntgendiffraktometrische

Analyse bestätigt. Anschließend wurden die Sinterprodukte gemahlen und die resultierenden Pulver mit  $H_2S$  bei Temperaturen zwischen  $800\text{ }^\circ\text{C}$  und  $900\text{ }^\circ\text{C}$  für 2-12 h umgesetzt. Es wurden phasenreine kristalline Verbindungen des  $Y_2O_2S$ -Typs erhalten, wie durch röntgendiffraktometrische  
5 Untersuchung bestätigt wurde.

**Abbildung 1** zeigt die Röntgenpulverbeugungsmessung an einer Probe der Zusammensetzung (Yb, Er, Lu, Y) $_2O_3$  im Verhältnis 1,0:1,0:0,5:97,5. Die Messung wurde mit einem Siemens D5000 Diffraktometer (Kupfer-K-alpha-  
10 Strahlung) durchgeführt. Zu sehen sind nur Gitterreflexe des Wirtsgitters  $Y_2O_2S$  (Bildung von Substitutionsmischkristallen). Es ist lediglich eine leichte Verschiebung der Reflexe durch die in das Wirtsgitter eingebauten anderen Ionen zu erkennen. Da keine weiteren Reflexe zu beobachten sind, handelt es sich um ein phasenreines kristallines Produkt, welches keine weiteren  
15 kristallinen Phasen (Nebenphasen) enthält.

### Ansprüche

1. Lumineszierende Zusammensetzung, enthaltend
  - (a) ein Oxidsulfid von Yttrium und Oxidsulfide von mindestens drei weiteren Elementen ausgewählt aus Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium und
  - (b) mindestens einen Dotierstoff, ausgewählt aus Oxiden und/oder Fluoriden von Haupt- oder Nebengruppenelementen.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Yttriumoxidsulfid in einem Anteil von  $\geq 90$  mol % bezogen auf die gesamte Komponente (a) vorliegt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Oxidsulfide in einem Anteil von jeweils bis zu 2 mol % bezogen auf die gesamte Komponente (a) vorliegen.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Oxidsulfide ausgewählt sind aus Oxidsulfiden von Erbium, Ytterbium und von mindestens einem weiteren Element, insbesondere von Lutetium, Gadolinium, Holmium, Thulium, Dysprosium und/oder Europium.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Fluorid als Dotierstoff enthält.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,  
dass sie ein Erdalkalimetall und/oder ein Nebengruppenelement als  
Dotierstoff enthält.

- 5 7. Zusammensetzung nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie Calcium, Zink und/oder Titan enthält.
- 10 8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Dotierstoffe in einem Anteil von jeweils bis zu 5 mol-% bezogen  
auf die gesamten Komponenten (a) und (b) vorliegen.
- 15 9. Zusammensetzung nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Dotierstoffe in einem Anteil von jeweils bis zu 1 mol-% bezogen  
auf die gesamten Komponenten (a) und (b) vorliegen.
- 20 10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie in kristalliner Form vorliegt.
- 25 11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie in einer einzigen Phase vorliegt.
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in Form von  
Partikeln.
- 30 13. Zusammensetzung nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die mittlere Partikelgröße im Bereich von 50pm-100 µm liegt.

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, eingebracht in oder aufgetragen auf einen Stoff oder ein Stoffgemisch.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 14,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
dass sie in einem Anteil von 10-500 ppm im Stoff oder Stoffgemisch enthalten ist.
16. Verwendung einer lumineszierenden Zusammensetzung nach einem der  
10 Ansprüche 1-13 zur Markierung von Stoffen oder Stoffgemischen.
17. Verwendung nach Anspruch 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass mehrere unterschiedliche Zusammensetzungen als Mischung oder  
15 als Muster in den Stoff oder das Stoffgemisch eingebracht oder darauf aufgebracht werden.
18. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 dass eine lumineszierende Zusammensetzung mit einem charakteristischen Emissionsspektrum durch ein daran angepasstes Auslesesystem nachgewiesen wird.
19. Verwendung nach einem der Ansprüche 16 bis 18,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Zusammensetzung durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von etwa 850-1500 nm, insbesondere von etwa 920-1000 nm, zur Lumineszenz angeregt und die Emissionsstrahlung in einem Bereich von 300-1700 nm nachgewiesen wird.
20. Auslesesystem zum Nachweis eines markierten Stoffs oder Stoffgemischs, enthaltend:

- 13 -

- (i) eine Strahlenquelle, vorzugsweise eine Strahlenquelle im IR-Bereich, und
- (ii) einen oder mehrere optische Detektoren, die für den selektiven Nachweis von spezifischen Emissionslinien eines Lumineszenzstoffes vorgesehen sind.

5

21. Auslesesystem nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere optische Detektoren für den selektiven Nachweis von jeweils unterschiedlichen Emissionslinien vorgesehen sind.

10

22. Auslesesystem nach Anspruch 20 oder 21 in Verbindung mit mindestens einer lumineszierenden Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-15.

23. Stoff oder Stoffgemisch, in das eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-13 eingebracht oder darauf aufgebracht ist.

Abbildung 1

