

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G06K 7/12

G06K 19/14



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00818292.2

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1205586C

[22] 申请日 2000.12.21 [21] 申请号 00818292.2

[30] 优先权

[32] 2000.1.10 [33] EP [31] 00810018.2

[86] 国际申请 PCT/EP2000/013062 2000.12.21

[87] 国际公布 WO2001/052175 英 2001.7.19

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.9

[71] 专利权人 西柏控股有限公司

地址 瑞士普里利

[72] 发明人 P·埃格尔 E·米勒

审查员 李 倩

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

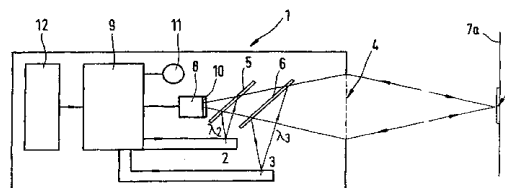
代理人 栾本生 梁 永

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称 物品的认证

[57] 摘要

本发明涉及一种先进的产品安全系统，包括至少一种作为安全标记的上变换材料和至少一种认证设备，特别是一个阅读器。认证设备包括至少一种第一预选波长的至少一个第一电磁辐射源，和至少一种第二预选波长的至少一个第二源，它们是相互不同的。第一和第二波长的辐射被这样选取，使得上变换材料根据利用所述的第一和第二波长的组合辐射释放发射谱。所述的上变换材料的电磁发射谱包括至少一种这样的波长的辐射，它对于至少一个电子从一个能级返回到该电子被至少所述的第一和所述的第二波长的组合辐射所提升到的能级是特有的。



1. 一种产品安全系统，包括：

至少一种上变换材料，包括至少一个具有离散能级的活化剂离子作为安全标记的至少一部分；和

5 一种认证设备，

其特征在于，所述认证设备包括至少一种第一预选波长的至少一个电磁辐射源和至少一种第二预选波长的至少一个第二电磁辐射源，所述的第一和第二波长是相互不同的，并且所述的第一和第二波长是这样被选取的，以使得上变换材料释放具有至少所述的第一和第二波长的组合辐射上的电磁辐射，而且所述的被释放的电磁辐射包含由于至少一个电子从所述活化剂离子的一个能级的返回而引起的至少一种其他的第三波长的辐射，其中至少所述电子被至少所述的第一和至少所述的第二波长的组合辐射激励到所述能级。

2. 依据权利要求1的产品安全系统，其特征在于，所述的第一和第二电磁辐射源包括一个激光器。

3. 依据权利要求2的产品安全系统，其特征在于，所述的激光器可操作在脉冲模式中。

4. 依据权利要求1的产品安全系统，其特征在于，所述的认证设备包括至少一种光电检测设备。

5. 依据权利要求1的产品安全系统，其特征在于，所述的认证设备还包括用于将激光束定向和/或聚焦到上变换材料上的光学元件。

6. 依据权利要求1的产品安全系统，其特征在于，所述的其他的第三波长在 150 nm 到 3000 nm 之间的范围内。

7. 依据权利要求6的产品安全系统，其特征在于，所述的其他的第三波长在 400 nm 到 700 nm 之间的范围内。

8. 依据权利要求6的产品安全系统，其特征在于，所述的其他的第三波长在 180 nm 到 400 nm 之间的范围内。

9. 依据权利要求6的产品安全系统，其特征在于，所述的其他的第三波长在 700 nm 到 2700 nm 之间的范围内。

10. 依据权利要求1的产品安全系统，其特征在于，上变换材料是机器可读的。

11. 依据权利要求1的产品安全系统，其特征在于，上变换材料

包括从由纯的或混合的碱和碱土镧化物卤化物；纯的或混合的钇、镧和钕的卤氧化物；以及钇、镧和钕的氧硫化物作为主基体组成的组中选取的至少一种晶格成分。

5 12. 依据权利要求 1 的产品安全系统，其特征在于，所述的上变换材料包括玻璃陶瓷微粒。

13. 依据权利要求 1 的产品安全系统，其特征在于，上变换材料是一种具有微粒尺寸在 $0.1\ \mu\text{m}$ 到 $50\ \mu\text{m}$ 之间的范围内的颜料。

14. 依据权利要求 12 的产品安全系统，其特征在于，所述的玻璃陶瓷合成材料的所述的晶格成分具有不超过 $580\ \text{cm}^{-1}$ 的声子能量。

10 15. 依据权利要求 12 的产品安全系统，其特征在于，玻璃陶瓷合成材料对于 400 到 $750\ \text{nm}$ 之间的范围内的电磁辐射是透明的。

16. 依据权利要求 12 的产品安全系统，其特征在于，所述的玻璃陶瓷材料的晶格成分具有等于或小于 $50\ \text{nm}$ 的平均尺寸。

15 17. 依据权利要求 12 的产品安全系统，其特征在于，所述的玻璃陶瓷合成材料的所述的晶格成分包括至少一个活性离子，用于提供长波到短波光变换特性。

18. 依据权利要求 12 的产品安全系统，其特征在于，所述的活性离子是稀土离子。

20 19. 依据权利要求 12 的产品安全系统，其特征在于，玻璃陶瓷是一种氟氧化物玻璃陶瓷。

20. 依据权利要求 19 的产品安全系统，其特征在于，玻璃陶瓷合成材料的晶格成分包括 LaF_3 。

21. 依据权利要求 19 的产品安全系统，其特征在于，所述的玻璃陶瓷合成材料的玻璃基体由 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 组成。

25 22. 依据权利要求 6 的产品安全系统，其特征在于，所述的其他的第三波长在 $1100\ \text{nm}$ 到 $2500\ \text{nm}$ 之间的范围内。

23. 依据权利要求 1 的产品安全系统，其特征在于，采用稀土离子作为活化剂。

30 24. 依据权利要求 1 的产品安全系统，其特征在于，采用稀土离子作为感光剂。

25. 依据权利要求 1 的产品安全系统，其特征在于，上变换材料是一种具有微粒尺寸在 $1\ \mu\text{m}$ 到 $20\ \mu\text{m}$ 之间的范围内的颜料。

26. 依据权利要求 1 的产品安全系统, 其特征在于, 上变换材料是一种具有微粒尺寸在 $3\ \mu\text{m}$ 到 $10\ \mu\text{m}$ 之间的范围内的颜料。

27. 依据权利要求 12 的产品安全系统, 其特征在于, 所述的玻璃陶瓷合成材料的所述的晶格成分具有不超过 $400\ \text{cm}^{-1}$ 的声子能量。

5 28. 依据权利要求 12 的产品安全系统, 其特征在于, 所述的玻璃陶瓷合成材料的所述的晶格成分具有不超过 $350\ \text{nm}$ 的声子能量。

29. 依据权利要求 12 的产品安全系统, 其特征在于, 所述的玻璃陶瓷材料的晶格成分具有等于或小于 $40\ \text{nm}$ 的平均尺寸。

10 30. 依据权利要求 12 的产品安全系统, 其特征在于, 所述的感光剂是稀土离子。

31. 依据权利要求 12 的产品安全系统, 其特征在于, 所述的活性离子是从由 Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 组成的组中选取的稀土离子。

15 32. 依据权利要求 12 的产品安全系统, 其特征在于, 所述的感光剂是从由 Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 组成的组中选取的稀土离子。

33. 一种用于利用依据权利要求 1-32 之一的产品安全系统来认证安全物品的方法, 所述的方法包括以下步骤:

a) 选择至少一种具有包括离散能级的电子结构的上变换材料;

20 b) 选择用于发射至少一种第一预选波长和至少一种第二预选波长以及可选其他波长的电磁辐射的装置, 其中至少所述的第一和所述的第二波长是相互不同的;

25 c) 将所述的在步骤 a) 中选取的上变换材料曝光于在步骤 b) 中所规定的至少所述的第一和所述的第二预选波长的辐射, 而第一波长将至少一个电子从第一能级提升到在能量上高于所述第一能级的至少一个第二能级, 并且所述的第二波长将所述的电子从第二能级提升到至少一个第三能级, 所述的第三能级在能量上高于所述的第二能级;

d) 可选地将所述的上变换材料曝光于将电子提升到在能量上高于所述第三能级的能级上的至少一种其他的波长的附加辐射;

30 e) 记录由于所述的上变换材料的所述的受激状态衰变而产生的发射谱;

f) 对于至少一个电子从至少所述的第三或更高能级的衰变是特有

的至少一种波长的存在分析所述发射谱。

34. 一种安全标记，包含上变换材料，其中所述上变换材料在被至少两种不同波长的电磁辐射激励时可以提供一定波长的电磁发射作为认证特征。

5 35. 一种物品，包括根据权利要求 34 的安全标记。

物品的认证

5 本发明涉及一种先进的产品安全系统和一种依据独立的权利要求的前序的认证安全性物品的先进方法。

包含上变换材料的涂合剂，特别是作为颜料加入涂合剂的变换材料是众所周知的，并已对于在文件安全性中的应用描述在几个出版物中，例如 GB 2 258 659, GB 2 258 660, M. Martindill in Paint Polymers Calor Journal, 8, 1996。

10 发光材料可以吸收作用在它上面的某些类型的能量，并随后将这被吸收的能量作为电磁辐射发射。下变换发光材料以较高的频率（较短的波长）吸收电磁辐射，并以较低的频率（较长的波长）再将它发射。上变换发光材料以较低的频率吸收电磁辐射并以较高的频率再将它的一部分发射。将发光材料用于对大批生产的货物，高值标记的物
15 品和保密文件进行编码和作记号。在某些情况下，上变换发光材料被作为一个隐藏的“标签”添加到透明的或有颜色的涂合剂或油墨中，以条形码，公司标志，标签，等的形式应用到有商标的货物上。随后，在与假冒者和产品盗版作斗争中能够辨别真正的物品。

发光材料的光发射是由原子或分子中的激发状态引起的。激发状态
20 的辐射衰变有一个特征衰变时间，它取决于材料，可以从短于 10^{-9} S 到几小时的寿命。这意味着在激发和光发射之间有一定的时间跨度。大多数的发光材料或上变换物，特别是上变换材料，适合于产生机器可读的代码。对于将上变换物应用在大批生产的货物中，机器可读性是先决条件，因为它被广泛地应用在自动化，自动分类处
25 理，生产批量控制，货物的鉴定，质量和包装的控制中。当然机器可读性也被用于安全保护的应用，用以检测伪造品和假货，即所谓的“机器验证”。

上变换材料是无机性质的，主要由晶格组成，其中稀土离子作为活化剂和感光剂提供。上变换材料的激发和发射特性是所采用的稀土
30 物质的固有特性。它们的相应的光吸收和发射过程是由于在稀土离子的不完全充满的 4f 壳层内电子跃迁引起的。这个电子壳层被有力地保护着免受原子的化学环境的影响，如晶格中的变化，热振动等只对它

有有限的影响。因此，稀土离子具有窄带的光吸收和发射谱，这在很大程度上与晶格的性质无关。陡峭的，离散的频带和与晶格低的交互作用通常导致发光颜色的高饱和和高的发光量子产额。

5 稀土离子发光活化剂具有相当长寿命的激活状态和一种特定的电子结构。这就允许两个或多个光子的能量接连地发送到一个单独的发光中心并堆积在那里。这样，电子被提升到比与输入的光子能量对应的要高的能级上。当这个电子从它的较高能级返回到基态时，具有大约被积累的活化光子能量的总和的光子被发射。用这种方法可以将例如 IR 辐射转换为可见光。碱和碱土金属卤化物，和卤化物，含氧卤化物
10 物和钇，镧，钐的氧硫化物原则上被用作基质材料，而例如 Er^{3+} ， Ho^{3+} 和 Tm^{3+} 起活化剂的作用。另外，镱 (3^+) 和/或其他离子可以作为感光剂提供于晶格中以增加量子产额。

对于引入载体媒介足够稳定的上变换材料已被广泛地描述在关于基质晶格的质和量，制造过程，稀土活化剂，激活和检测模式的文献
15 中。因此假冒者可以具有接触上变换材料和所公布的技术的门路，并最终可以仿造安全标记，以致不再能提供产品的安全性。

如 GB 2 258 659 和 GB 2 258 660 中所描述的产品安全系统包括基于上变换材料的安全标记，该材料与相同波长的两个或多个光子的吸收有关。这需要活性离子具有几乎均匀间隔的能级，也就是，至少在
20 稀土离子的基态和第一激活态之间的距离基本上等于第一和第二激活态之间的能距。这种要求只在 Er^{3+} ， Ho^{3+} 和 Tm^{3+} 中近似得到满足，因此对可用的上变换物产品品种的范围提出较多的限制。

本发明的目的是克服现有技术的缺陷。

25 特别是，本发明的一个目的是为产品安全系统提供新的先进的特征。

本发明的另一个目的是改进基于上变换材料的产品安全标记。

在本发明的再一个目的中，将提供新的不平常的上变换材料的组成和制造方法。

30 在本发明的又一个目的中，将给出一种用于认证安全物品的先进方法。

通过独立的权利要求表征的特征解决了这些目的。

特别是，它们通过一种先进的产品安全系统得到解决，该系统包

括至少一种上变换材料，该材料包括至少一种具有离散能级的活化剂离子作为安全标记的最小部分，和至少一个认证设备。该设备包括至少一种预选的波长的至少一个电磁辐射源，和至少一种第二预选的波长的至少一个第二电磁辐射源。所述的第一和所述的第二波长是相互不同的，并被这样选取，使得上变换材料根据与至少所述的第一和第二波长组合的辐射释放电磁辐射。所述的被释放的电磁辐射包括至少一种另外的第三波长的辐射，这是至少一个电子从所述的活化剂离子上的能级返回所特有的，该电子被至少所述的第一和所述的第二波长的组合辐射所激活。

10 该另外的第三波长与所述的第一和所述的第二波长不同。

术语“产品安全系统”代表一种含有固有特性的合剂和一种相应的认证设备或阅读/检测设备的组合，该设备能够通过光的，电子的和/或机械的设备测量和/或分析和/或定量所述的固有特性。

15 术语安全物品被理解为包括所述的上变换材料作为安全标记的物品，该材料带有至少一个具有离散的能级的活化剂离子，在被至少两种相互不同的波长的辐射组合激活时释放辐射。

安全标记可被引入涂合剂中，特别是用油墨的形式。用作安全物品的一种涂层。在另一种实施方案中，安全标记被引入组成安全物品的材料中，例如在做成纸币的纸中。安全标记也可以施加到或/和并入其他的安全标记中，如全息图。

20 本发明的先进系统扩大了产品安全的能力。应用上变换材料用于安全标记不再限于那些具有几乎均匀等间隔能级的材料，而是依据本发明使任何任意的稀土活化剂能够被使用，只要它具有足够长寿命的中间激活态和对应用的环境稳定的基体。因此，作为活化剂的稀土离子组被大大地扩展了。

30 认证设备包括两个或多个电磁辐射源，其中第一源发射第一预选波长的辐射，第二源发射第二预选波长的辐射。更多的源可以发射更多波长的辐射。这些源可被组合在相同的物理设备中。最好电磁辐射的源/若干源是激光器/若干激光器或包括激光器。在一种发光材料中，活化剂离子的基态和第一激活态之间的第一能隙与所述的第一和第二激活态之间的第二能隙不同，按照普朗克定律 $\Delta E = h\nu$ ，与所述的第一能隙对应的所述的第一波长的辐射将只在所述的第一激活态中产生活化

剂离子族。与所述的第二能隙对应的，利用所述的第二波长源的同时辐射可以将所述的第一激活态中的离子族进一步上升到所述的更高的激活态，在所述的第二激活态中所得到的离子总数大体上与两者，所述的第一和所述的第二光源的辐射强度的乘积成比例。电子被第一预选波长的辐射从基态推进到第一激活态，并进一步被第二预选波长的辐射从第一激活态推进到第二激活态。电子被可选地通过将上变换物进一步对适当的波长的辐射曝光推进到更高的激活态。至少第一和第二波长的辐射能量必须能够提升电子是必不可少的。当电子从第二或任何更高的能态返回任何较低能态时，包括特有的第三预先确定的波长的电磁辐射被发射。

在另一种实施方案中，电子被第一预选波长的辐射从基态提升到第一激活态，随后它回落到能量小于第一激活态但与基态并不相同的“中间”态，在此以后被第二预选波长的辐射从“中间”态提升到第二激活态。因此对第二或更高激活态的激活可被认为是来自至少两个在频谱上被限定的光源的合作激活。

在本发明的范围中认证设备是便携式的或固定的。激光器或若干激光器可用连续模式发射预选波长的辐射。在一种优选实施方案中，激光器用具有对感应所述的上变换材料的可检测到的发射足够的峰值功率以脉冲模式发射辐射。最好激光器具有等于或大于 1 W 的峰值功率，大约 10 W 更好，尤其在设备是便携式的条件下，脉冲重复频率和激光器脉冲的宽度被这样选择，使激光器的平均功率足够的小，以致不产生眼睛的伤害。最好激光器平均功率等于或小于 5 mW，等于或小于 1 mW 更好，等于或小于 0.5 mW 尤其好。为了遵守平均功率的限制以便不冒眼睛危险的风险，激光器脉冲的脉冲持续时间等于或小于 10 μ S，最好等于或小于 1 μ S，等于或小于 100 nS 尤其好。出于相同的理由，脉冲重复频率等于或小于 10 kHz，最好等于或小于 1 kHz，等于或小于 100 Hz 尤其好。在认证设备包含多于一个激光器的情况下，特别是当认证设备是便携式时，所有的激光器被以脉冲模式进行处理并遵守以前给出的限制。最好所有的激光器是可兼容的激光器等级 1。

该认证设备还包括光学元件，用于将激光束指向和/或聚焦在上变换材料上或用于产生平行光束。此外，它可包括光电检测设备。认证

设备可被连到评估和处理发射数据的计算机或微控制器芯片上。

利用至少第一和第二预选波长的辐射可以准确地发生在相同的时间上，或者在时间上相互延时。延时时间必须选择在相应的激活态的寿命范围内。

- 5 在本发明的范围中“电磁辐射”包含波长在 1 NM 到 1 mm 范围内的辐射（对于激活和发射）。然而，大多数的激活辐射和大多数的发射辐射是波长在 10 nm 和 10 μ m 范围内的辐射，因而包含不可见的 UV-和 IR-电磁辐射。

- 10 服务于检测的特定的预先确定的第三波长另外的发射的辐射在 150 nm 到 2500 nm 之间的范围内。在本发明的一种优选实施方案中，服务于检测的特定的预先确定的第三波长的另外的发射的辐射对于人的肉眼是可见的，在 400 nm 到 600 nm 之间的范围内。另一种方案是，预先确定的第三波长可被一种硅检测器检测到。

- 15 在本发明的另一种实施方案中，服务于检测的特定的第三波长对于人的肉眼是不可见的，最好在 180 nm 到 400 nm 之间的范围内。

在本发明的再一种实施方案中，服务于检测上变换材料的特定波长的发射辐射对于人的肉眼是不可见的，最好包括在 700 nm 到 2500 nm 之间的范围内，最好在 1100 nm 和 2500 nm 之间的范围内。

- 20 在本发明的另一种实施方案中，特定的第三波长的辐射是机器可检测和可读的。眼的灵敏度对于彩色接收器是大约 1 lm/m²，对于由光接收器是 0.01 lm/m²。在本文中可检测到意味着藉助于一种适当的光电检测设备可以检测到发射。光电检测一直到单光子计数的水平都是可能的，这意味着大约 10-14 lm/m²。在电子/光电检测的情况下，上变换材料需要不被所述的第一和所述的第二预选波长的连续射线激活。对
25 两个波长的单一激发脉冲可能已经检测到响应。这是可能的，因为共同可用的电子检测设备对于辨别具有特定的波长的辐射的发射是足够快的，即使它们是微秒时间尺度和以下的脉冲方式工作。人眼的“惯性”妨碍对比一秒的 1/10 快的事件的视觉检测。因而可以设计一种光电检测设备，以一种完全隐蔽的方式工作，即使利用本来具有良好的
30 可见响应的通常的上变换材料。隐蔽的检测增加了依据本发明的方法的安全潜能。

利用具有在基态和第一激活态之间近似均匀的能量间隔的稀土活

活化剂离子的上变换材料对于安全应用已经是众所周知的。除此之外，本发明强调使用在它们的不同状态之间具有不均匀的能量间隔的稀土活化剂离子，用于另一种类型的上变换荧光物质，它们对于安全应用是有用的。

- 5 上变换材料可以是一种从由纯的或混合的碱和碱土镧化物卤化物组成的组选出的晶格组分，和纯的或混合的含氧卤化物及钇，镧或钕的氧硫化物已经作为活化剂和可选地作为感光剂引入稀土离子的基质。

- 10 最好上变换材料是一种微粒尺寸在 $0.1\ \mu\text{m}$ 到 $50\ \mu\text{m}$ 之间的范围内的颜料，在 $1\ \mu\text{m}$ 到 $20\ \mu\text{m}$ 之间的范围内更好，在 $3\ \mu\text{m}$ 到 $10\ \mu\text{m}$ 之间尤其好。

在本发明的一种优选实施方案中，应用在产品安全系统中的颜料包括玻璃陶瓷微粒。

- 15 玻璃陶瓷是合成的固体，它是通过对玻璃的受控脱硫形成的。它们可以通过将一种适当的初级玻璃加热来制造，以便能够对部分的玻璃成分部分结晶化。因此玻璃陶瓷包括一定数量的被埋置的玻璃相中的结晶相。

- 20 最好玻璃陶瓷结晶相是一种发光材料。对于在平常的环境中是不稳定的发光材料来说，这是有特别兴趣和价值的，用这种方法可以防止氧，湿度等的有害影响。玻璃基体防止晶体在有害环境中溶解，允许并入涂合剂等。因此，新型的发光材料适合采用本方法的印刷用途。

- 25 许多光物理上感兴趣的发光基质材料一定或很大程度上是，例如，水溶性的，如镧元素的氟化物，氯化物或溴化物。可溶性是由于联系单一负阴离子的相当弱的静电晶格力引起的。由于相同的原因和/或存在重离子，相同的材料只示出它们的晶格的低频振动模式（声子模式）。不存在高频振动模式导致大大地增加激活态的寿命和发光量子的产额。这种现象的原因是如果对下一个位于较低电子级的能隙远大于晶格最高振动模式的能量（声子能量），则一个电子方式激活的活化剂离子的振动去激活概率是低的。在这些情况下传递到晶格的能量变得微不足道。因此，带有低声子能量的基质材料将是非常希望的，
30 特别是在上变换的荧光物质领域中，在其中为了达到高的量子产额需

要长寿命的激活态。不幸的是，镧化物卤化物和相关材料的水-可溶性和潮湿灵敏度至今一直妨碍相应的技术应用。

最好，玻璃陶瓷的晶格成分具有不超过 580 cm^{-1} 的声子能量，最好不超过 400 cm^{-1} ，不超过 350 cm^{-1} 尤其好。这些值代表相当低声子能量的固体，它尤其适合作为发光基质，因为它们允许从激活的能级发射，否则将被抑制在高声子能量的固体中，如氧化物等。

声子，如所提到的那样，是材料中的晶格振动。相关的声子能量被通过普朗克关系式 $E=h\gamma$ 与化合物的最高被测量到的 MIR 吸收频带的频率 γ 相联系。如果激活的稀土离子在两个感兴趣的，只相应于基质晶格声子能量几倍的能级之间有跃迁的可能性，能量将最好并快速地消耗到晶格，不发射电磁辐射（无辐射跃迁）。在一种带有较低声子能量的基质晶格中，相同的跃迁将最好辐射。在中间情况下，两种过程，辐射，和无辐射去活化，将互相竞争。

在 Pr^{3+} 离子中， Pr^{3+} 的 $^1\text{G}_4$ 级只是 $^3\text{F}_4$ 级上的 3000 cm^{-1} ，在一种氧化物基体中，如镨玻璃，为了桥接这个能隙只需几个 Si-O 振动声子（ 1100 cm^{-1} ）。因此，在 $^1\text{G}_4$ 级中的任何激活的电子将通过激活晶格声子迅速地回到 $^3\text{F}_4$ 级上，没有相应波长的电磁辐射产生。在涂上 LaF_3 基体的 Pr^{3+} 中，声子能量是 350 cm^{-1} ， Pr^{3+} 离子的 $^1\text{G}_4$ 到 $^3\text{F}_4$ 的跃迁以辐射方式进行。另外， $^1\text{G}_4$ 态的寿命大大地增加。

因为声子能量是受组成晶格的离子的结合力强度和质量控制的。弱结合的重元素将提供最低的声子能量材料。重金属氟化物玻璃，如 ZBLAN ($53\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$) 具有硅酸盐最大声子能量的一半，因此取两倍作为许多声子以便压制 Pr^{3+} 的 $^1\text{G}_4$ 级。ZBLAN 玻璃，一种对于激光器和光纤应用众所周知的基质晶格也可被用作依据本发明的玻璃陶瓷复合材料的玻璃成分。

最好，在 400 nm 到 750 nm 之间的范围内，也就是在电磁谱的可见范围内，玻璃陶瓷对于电磁辐射基本上是透明的。玻璃陶瓷的透明度由被埋置的晶体的平均尺寸和/或晶体与玻璃基体之间的折射指数的差来确定。

在一种优选实施方案中，晶体的平均尺寸不超过 40 nm 。

在另一种优选实施方案中，从一个晶体到另一个被埋置在玻璃基体中的晶体的距离不超过 50 nm ，最好不超过 40 nm 。除了透明度外，

与晶体的尺寸限制有关的另一方面是用玻璃基体保护晶体。那些对环境影响具有很差的稳定性和无论在物理上还是化学上都不能抵抗有机树脂，溶剂，湿度等的影响的基质晶体的上变换性质可被具有这样的化学上和物理上的抵抗能力的玻璃基体有效地保护。即使将玻璃陶瓷研磨到所希望的微粒尺寸也令人惊奇地不对玻璃陶瓷的上变换性质造成有害的影响。当晶体是足够小时，晶体仍然受到玻璃基体的充分保护。

在一种优选实施方案中，至少一个埋置在玻璃基体中的晶体包括一个活性的离子。

在本发明的范围内，出现在玻璃基体内至少一个晶体中的活性的和/或感光剂离子是具有适当的电子结构的稀土离子，特别适合的是由 Pr^{3+} ， Nd^{3+} ， Sm^{3+} ， Eu^{3+} ， Tb^{3+} ， Dy^{3+} ， Ho^{3+} ， Er^{3+} ， Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 组成的组中选出的稀土离子。

在本发明的一种优选实施方案中，玻璃陶瓷是一种氧氟化物玻璃陶瓷。氧氟化物具有氟化物基体的低声子能量和氧化物玻璃的耐用性和机械性质。氧化物玻璃将确定合成物的机械和物理性质，而活性离子的光学性质将受被埋置的氟化物晶格相的控制。

一种优选的氧氟化物玻璃基体主要由 NAS 玻璃 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 组成。NAS 作为基质玻璃表现出在熔化和成型方面有利的性质，良好的透明度和卓越的耐久性。 SiO_2 的含量最好在玻璃的克分子量的 30 克分子量%到 90 克分子量%之间，最好在 50 克分子量%和 80 克分子量%之间。 SiO_2 在玻璃中的含量越高，它们的粘性就越大，它们就越容易成型为大块。然而，氟化物的保持力比在具有 SiO_2 含量趋于较低限的玻璃中少。 SiO_2 可用例如 GeO_2 代替， Al_2O_3 可用 Ga_2O_3 代替。碱的含量 (Na_2O) 可完全或部分地用其他的碱，碱的混合物或碱土如 BaO 代替。许多其他的配料可以添加到 NAS 玻璃中，以便修改和剪裁玻璃基体的折射指数，延伸率，耐久性，密度和颜色。

最好在氧氟化物中的晶体相包括 LaF_3 。玻璃陶瓷可以通过对用 LaF_3 浸透的 Al_2O_3 含量高的 NAS 玻璃进行热处理淬火得到。 LaF_3 的可溶性由玻璃中的 Al_2O_3 确定。远低于可溶性限的 LaF_3 水平得到稳定的玻璃，在热处理时并不形成玻璃陶瓷。因此在玻璃中 LaF_3 的含量必须在 $\pm 15\%$ 内，最好在 LaF_3 的可溶性限的 10% 内。如果碱的含量用

碱土化合物代替, LaF_3 的可溶性提高。因此应该增加 LaF_3 的量。 LaF_3 玻璃陶瓷在许多方面表现出优于以前所用的玻璃陶瓷, 如 ZBLAN 玻璃陶瓷的抗化学能力。

5 LaF_3 晶相允许区分任何稀土。因此大量的多种多样的具有非常不平常的电子结构的上-和下-变换的发光材料可以通过用其他的稀土离子替换部分或全部的 La^{3+} 来提供, 对已确定的文件和产品安全的荧光物质中不通常使用的激活辐射作出响应。因此, 依据本发明的先进产品安全系统, 使用与两种或多种光子激活组合的玻璃陶瓷发光材料大大地扩展了能够用上变换模式发射的可用的发光的范围。

10 在一种优选实施方案中, 氧氟化物玻璃陶瓷是对人眼透明的和无色的。

通过控制正确的微结构, 氧氟化物玻璃陶瓷的透明度可以达到等效于最佳的光学玻璃。一般, LaF_3 玻璃陶瓷的微结构是热处理温度的函数。当在 750°C 热处理 4 小时时, 大量的较小 ($\text{Ca. } 7\text{nm}$) 的 LaF_3 晶体是可见的。温度越高, 晶格增长得越大。在 800°C 时, 平均晶体具有 20 nm 的尺寸 (最长的空间晶轴), 在 825°C 时观察到超过 30 nm 的平均晶格尺寸。因为对于透明度的一种影响因素是适当的晶格尺寸, 在 750°C 4 小时形成的玻璃陶瓷是所有中最透明的。即使随着热处理达 775°C 而增长晶格尺寸, 透明度仍然高于未处理的材料。透明度是作为消光的函数度量的, 消光是散射和吸收效应总损耗的和。在 850°C 以上氧氟化物玻璃陶瓷变成不透明的。

经过淬火的玻璃陶瓷可为颜料打底。对于大多数印刷用途的最佳微粒尺寸是在 3 到 10 μm 的数量级内。在将这些透明的氧氟化物玻璃陶瓷微粒加入一种透明的涂料或油墨溶剂中以后, 一种不可见的产品编码可被施加到基质上。因为氧氟化物玻璃陶瓷颜料可被设计成带有发射性质, 它并不响应通常所用的波长的激活辐射, 潜在的假冒者探测和识别标记或重新设计颜料变得非常困难。

本发明的另一部分是一种用于认证安全物品的先进方法, 所述的方法包括以下步骤:

- 30 a) 选择至少一种具有包括离散能级的电子结构的上变换材料;
- b) 选择用于发射至少一种第一预选波长和至少一种第二预选波长以及可选的其他波长的电磁辐射的装置, 其中至少所述的

第一和所述的第二波长是相互不同的；

- 5 c) 将在步骤 a)中选择的所述的上变换材料对在步骤 b)中所规定的至少所述的第一和所述的第二预选波长的辐射曝光，从而第一波长将至少一个电子从第一能级提升到至少一个在能量高于所述的第一级的第二能级，所述的第二波长将所述的电子从第二能级提升到至少一个第三能级，所述的第三能级在能量上高于所述的第二能级；
- 10 d) 可选地，将所述的上变换材料对至少一种其他波长的附加辐射曝光，这样将电子提升到在能量上高于所述的第三级的能级上；
- e) 记录由于所述的上变换材料的所述的激活态的衰变产生的发射谱；
- f) 分析所述的对于存在至少一种波长的发射谱，它对于至少一个电子从至少所述的第三或更高的能级衰变是特有的。

15 从而第一和第二预选波长必须这样选取，使得它们是相互不同的，而其他的波长可以是或者与第一和/或第二波长相同，或者可以是根本不同。

另一种用于认证安全物品的方法，所述的方法包括以下步骤：

- 20 a) 选择至少一种具有包括离散能级的电子结构的上变换材料；
- b) 选择至少一种电磁辐射源，发射在预选的频率范围上的波长的射束，包括：至少一种第一波长，能够将在步骤 a)中选取的上变换材料中的至少一个电子从第一能级提升到至少一个在能量上高于所述的第一级的第二能级，和至少一种第二波长，能够将所述的电子从第二能级提升到在能量上高于所述的第二能级的至少一个第三能级上，其中所述的第一和所述的第二波长是相互不同的；
- 25 c) 用所述的在步骤 b)中所规定的波长射束将在步骤 a)中选取的所述的上变换材料曝光；
- d) 测量所述的上变换材料的吸收谱；
- 30 e) 分析对于并不是第一波长的预选波长，特别是所述的第二波长的完全的和/或基本上吸收的所述的吸收谱。

在本方法中，辐射也是从上变换材料发出的。然而，检测模式依

靠的不是对所发射的辐射的测量，而是有赖于对吸收特性的测量。与从所在的激活态级到空闲的较高激活级的谱跃迁对应的波长上观察到吸收线。

5 还有另一种用于认证安全物品的方法，所述的方法包括以下步骤：

- a) 选择至少一种具有包括离散能级的电子结构的发光材料；
- b) 选择至少一种电磁辐射源，发射至少一种第一波长，具有能够将所述的材料的主要部分提升入第一或更高的激活态的强度，和至少一种基本上与所述的第一波长不同的第二波长，与所述的材料在所述的第一或更高的激活态的谱吸收对应；
- 10 c) 将在步骤 a)中选取的所述的材料对在步骤 b)中所规定的所述的电磁辐射源曝光；
- d) 记录在所述的第二波长上所述的材料的光吸收；
- e) 对于所述的材料存在与否，分析步骤 d)所记录到的光吸收。

15 在所有用于认证安全物品的方法中，在步骤 a 中的上变换材料，至少是被施加到和/或引入安全物品的安全标记的部分。

本发明还有一部分是一种提供电磁发射某种波长作为认证特征的安全标记，所述的电磁发射是作为所述的 anti-stokes 材料被至少两种不同的波长电磁辐射激活的结果，从一种 anti-stokes 材料发射产生的。

在另一种实施方案中安全标记是安全物品的部分。

现在将参考附图进一步解释本发明：

图 1 示出一种产品安全系统的简要表示，它包括一种上变换材料和一种包含两个电磁辐射源和一个检测设备的认证设备。

25 图 2 示出在上变换材料中能级和光的跃迁的简要表示，其中 a)表示一种具有等间隔能级的材料，适合于单一波长的激发（技术状态）和 b)表示一种具有不同距离的能级的材料，需要多种波长，至少两种波长的激发。

30 图 1 示出一种认证设备 1，它是本发明的产品安全系统的部分。能够发射具有两种不同波长 λ_2 和 λ_3 的辐射的两个激光二极管 2 和 3 被提供。它们的光被两个二色镜 5 和 6 引到一个光学系统 4，然后被聚焦在包含上变换材料的标记 7 上。标记 7 被施加到产品 7a 的表面。标记 7

的响应信号被相同的光学系统 4 聚焦, 通过二色镜 5 和 6。经过滤光镜 10 指向光检测器 8。这种带有两个激发源的实施方案能够有效地从 anti-stokes 材料获得上变换信号, 这种材料在它的电子结构中并不具有等间隔的能级。微控制器电路 9 被连到电源 12 并用适当的激发定时序列激活脉冲激光器 2 和 3。控制器电路 9 也接收来自光检测器 8 的输出以便估计上变换响应信号。滤光器 10 的功用是选择适当波长的响应信号。显示器 11 可被提供用于指明认证操作的结果。

图 2 简要地示出在稀土离子基的上变换材料中碰到的两种电子能级状态。

10 图 2a 示出一种具有近似等间隔能级的材料的能级图。这样的材料适合于单一波长的激活。在例如用 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}$, Yb 实施的给出的例子中, 钇 ($3+$) 起着感光剂离子的作用, 铒 ($3+$) 起着活化剂离子的作用。当遭受到 980 nm 波长的 IR 辐射时, 钇离子被从它的基态 ($^2\text{F}_{7/2}$) 提升到第一激活态 ($^2\text{F}_{5/2}$)。被激活的 Yb^{3+} 的能量随后被传递给 Er^{3+} 离子, 把它从它的基态 ($^4\text{I}_{15/2}$) 提升到第一激活态 ($^4\text{I}_{11/2}$)。通过用 980 nm 波长的 IR 辐射进一步辐射激活的 Er^{3+} 离子, 它可被提升到第二, 更高的激活态 ($^4\text{F}_{7/2}$)。这个第二激活态以一种非辐射的方式衰变到长寿命的 $^4\text{S}_{3/2}$ 态, 在 550 nm 波长的绿光的发射下, 依次, 衰变到 Er^{3+} 的基态 ($^4\text{I}_{15/2}$)。

20 图 2b 示出一种具有非相等间隔的能级的上变换材料的能级图, 这些材料被包含在图 1 的标记 7 中。这样的材料需要两种或多种波长的激发, 使用两个或几个激光器的组合。作为一个例子, 示出在氧氟化物玻璃陶瓷合成物中 Pr^{3+} 离子的能级图和两步的上变换机制。发光的基体是 $\text{LaF}_3:\text{Pr}$, 所谈到的玻璃陶瓷的晶格成分。用第一预选波长(1014 nm) 的 IR 辐射对材料辐射将部分 Pr^{3+} 离子从 $^3\text{H}_4$ 基态提升到 $^1\text{G}_4$ 激活态。从此往后, 利用 1014 nm 辐射不可能到达进一步的激活态。然而, 利用第二, 较短波长 (850 nm) 对材料的附加辐射, 将某些被激活的 Pr^{3+} 离子从 $^1\text{G}_4$ 态提升到更高的激活态 $^3\text{P}_2$ 。随后 $^3\text{P}_2$ 激活态以一种非辐射方式衰变到 $^3\text{P}_0$ 态, 在可见的 530 nm 辐射的发射下, 依次, 衰变到 $^3\text{H}_5$ 态。然后 $^3\text{H}_5$ 态以一种非辐射方式回复到 $^3\text{H}_4$ 基态。

当激光器以脉冲模式工作时, 上变换材料的脉冲方式激发必须在空间和时间上适当符合的方式进行, 以便保证在第一激活态存在的寿

- 命期间必须发生的第二激发的成功。当更高的激活态必须利用在其他波长上的辐射到达时，也要保持相同的条件。然而，在某些情况下，在不同波长的脉冲之间 $0.1 \mu\text{S}$ 到 $1000 \mu\text{S}$ 范围内的时间延迟可以证明是有用的，以便使材料能够经历确定的内部能量传递过程，这导致所
- 5 希望的激活态的存在。因为这样的内部能量传递过程对于每种材料是特有的，带有适当时间延迟的两种或多种波长的脉冲激发提供一种设计和识别更加特殊的可识别的发光材料的方法。

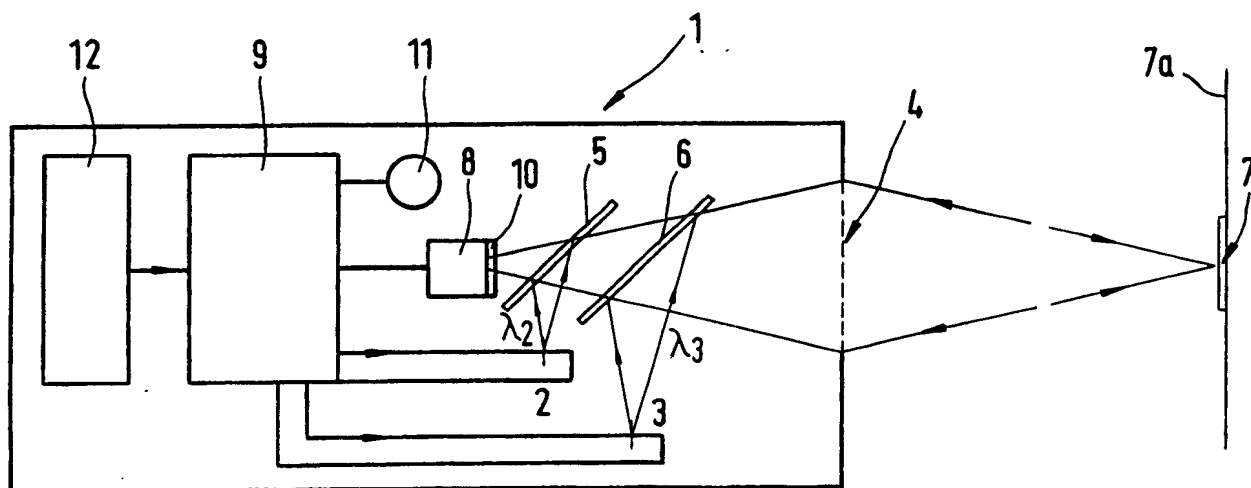


图 1

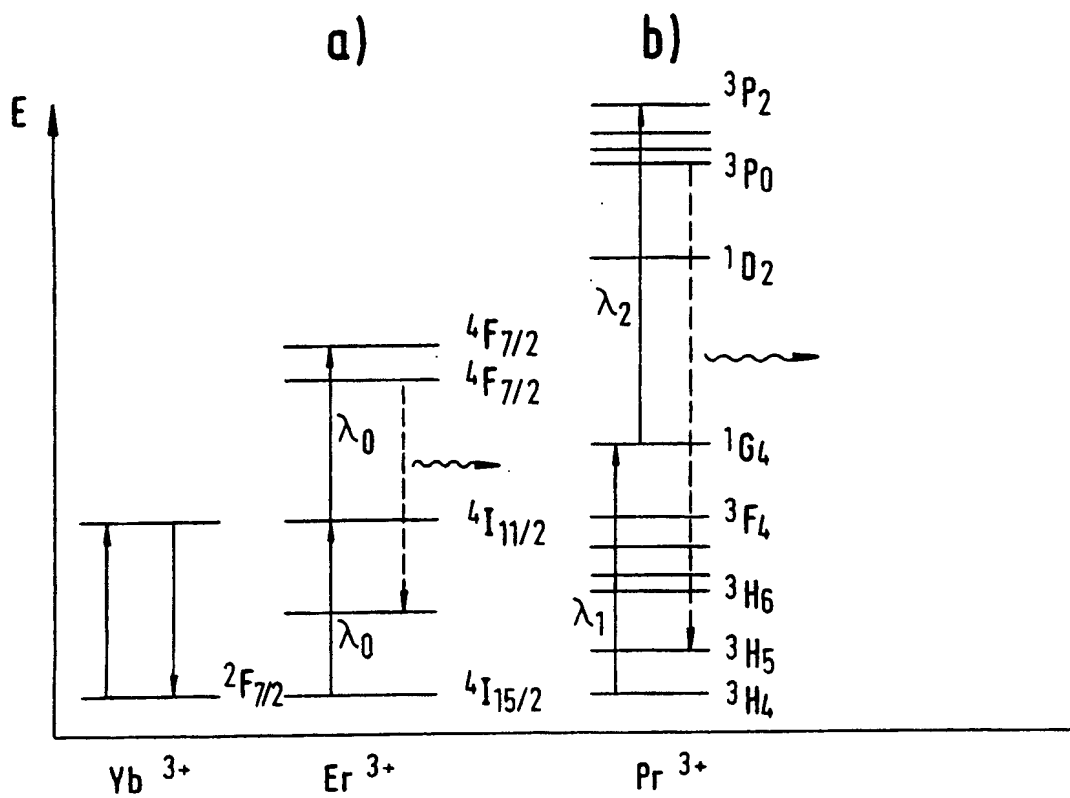


图 2