



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103649728 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201280034895.X

(22)申请日 2012.07.12

(30)优先权数据

61/508295 2011.07.15 US

13/538745 2012.06.29 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.01.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/046381 2012.07.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/012656 EN 2013.01.24

(73)专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 C.劳 J.凯恩 W.R.拉波波尔特

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 赵苏林 杨思捷

(51)Int.Cl.

G01N 21/64(2006.01)

G07D 7/06(2006.01)

C09K 11/00(2006.01)

(56)对比文件

WO 2011/002960 A1,2011.01.06,

US 3639932 A,1972.02.08,

US 3673102 A,1972.06.27,

US 5949539 A,1999.09.07,

US 5424006 A,1995.06.13,

CN 1323439 A,2001.11.21,

CN 101014683 A,2007.08.08,

审查员 卞庆娜

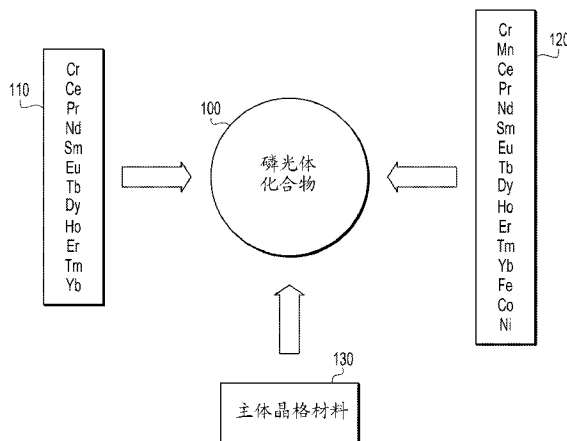
权利要求书2页 说明书15页 附图5页

(54)发明名称

发光磷光体化合物、包括这种化合物的制品及其制备方法和用途

(57)摘要

实施方案包括发光磷光体化合物及其制备方法,所述发光磷光体化合物包含一种或多种发射离子和一种或多种干扰离子。当一种发射离子未受干扰时,所述化合物中的该发射离子可以由第一衰减时间常数表征。但是,所述化合物中与所述发射离子不同的一种相应干扰离子导致所述发射离子具有预定的目标受干扰衰减时间常数,该衰减时间常数大于零且小于所述第一衰减时间常数。配置鉴别系统的实施方案以测量应用于制品的磷光体化合物的衰减时间常数,和测定该衰减时间常数是否对应于包含特殊干扰离子的磷光体化合物(例如,为了测定制品是否是真正的)。



1. 用于安全应用的发光磷光体化合物,其中所述发光磷光体化合物由不同批的基线磷光体化合物获得并且其中每种发光磷光体化合物包含:

一种或多种发射离子、一种或多种干扰离子、任选一种或多种敏化离子和一定量的除了所述一种或多种发射离子和所述一种或多种敏化离子之外的稀土杂质,其中合成所述各种发光磷光体化合物的基线磷光体化合物具有变化的杂质水平;

其中当所述一种或多种发射离子未受干扰时,所述一种或多种发射离子具有一个或多个第一衰减时间常数,所述一种或多种干扰离子与所述一种或多种发射离子不同,并且所述一种或多种干扰离子以如下量包含在所述磷光体化合物中,该量将导致所述一种或多种发射离子中的至少一种具有预定的目标受干扰衰减时间常数,该目标受干扰衰减时间常数大于零且小于相应的所述一个或多个第一衰减时间常数之一;

其中所述第一衰减时间常数和所述目标受干扰衰减时间常数可以通过鉴别装置进行区分,和其中所述发光磷光体化合物都具有对于相应的一个或多个第一衰减时间常数基本上相同的目标受干扰衰减时间常数。

2. 如权利要求1所述的发光磷光体化合物,其中所述一种或多种发射离子包括选自铈、铈、镨、钆、钐、铽、镱、铟和镱的一种或多种元素的一种或多种离子。

3. 如权利要求1所述的发光磷光体化合物,其中所述一种或多种干扰离子包括选自铈、铈、镨、钆、钐、铽、镱、铟、铟、铟、铟、铁、钴和镍的一种或多种元素的一种或多种离子。

4. 如权利要求1所述的发光磷光体化合物,其中所述一种或多种干扰离子包括选自铈、钐、铽和铟的一种或多种元素的一种或多种离子。

5. 如权利要求1所述的发光磷光体化合物,其中通过吸收由所述一种或多种发射离子中的至少一种在从储能级跃迁到较低能级时放出的能量和通过非辐射性地放出该能量,所述一种或多种干扰离子导致所述一种或多种发射离子中的至少一种具有所述目标受干扰衰减时间常数。

6. 如权利要求1所述的发光磷光体化合物,其进一步包含选自下列的磷主体晶格材料:氧化物、氟化物、氧硫化物、卤化物、硼酸盐、硅酸盐、没食子酸盐、磷酸盐、钒酸盐、卤氧化物、铝酸盐、钼酸盐、钨酸盐、石榴石和铈酸盐。

7. 制备发光磷光体化合物的方法,其包括如下步骤:

获得基线磷光体化合物,其包含磷光体主体晶格材料、一种或多种发射离子和一定量的稀土杂质,其中所述基线磷光体化合物由一个或多个第一衰减时间常数表征;

合成受干扰磷光体化合物,其包含所述磷光体主体晶格材料、所述一种或多种发射离子、所述一定量的稀土杂质和一定量的一种或多种干扰离子;

测量所述受干扰磷光体化合物的一个或多个第二衰减时间常数;

测定所述一个或多个第二衰减时间常数是否基本上等于一个或多个目标受干扰衰减时间常数,所述目标受干扰衰减时间常数大于零且小于相应的所述一个或多个第一衰减时间常数之一,其中所述目标受干扰衰减时间常数是具有预定值并且由一定量的一种或多种干扰离子引起的受干扰衰减时间常数;和

当所述一个或多个第二衰减时间常数中的至少一个基本上不等于所述一个或多个目标受干扰衰减时间常数时,重复所述合成、测量和测定步骤以得到另外的备选受干扰磷光

体化合物,该另外的备选受干扰磷光体化合物具有经调整量的所述一种或多种干扰离子,该经调整的量与初始量不同。

8.如权利要求7所述的方法,其中重复所述合成步骤包括:

当所述一个或多个第二衰减时间常数大于所述一个或多个目标受干扰衰减时间常数时,增加所述一种或多种干扰离子的量;和

当所述一个或多个第二衰减时间常数小于所述一个或多个目标受干扰衰减时间常数时,减少所述一种或多种干扰离子的量。

9.如权利要求7所述的方法,其中所述一种或多种发射离子包括选自下列的元素的一种或多种离子:铬、铈、镨、钆、钇、铈、镉、钽、铟、铊和铋。

10.如权利要求7所述的方法,其中所述一种或多种干扰离子包括选自下列的元素的一种或多种离子:铬、锰、铈、镨、钆、钇、铈、镉、钽、铟、铊、铋、镱、铁、钴和镍。

11.包含如下物质的制品:

衬底;和

在所述衬底表面上或集成在所述衬底内的鉴别部件,其中不同制品的鉴别部件包含由不同批的基线磷光体化合物获得的发光磷光体化合物并且其中每种发光磷光体化合物包含:

一种或多种发射离子、一种或多种干扰离子、任选一种或多种敏化离子和一定量的除了所述一种或多种发射离子和所述一种或多种敏化离子之外的稀土杂质,其中合成所述各种发光磷光体化合物的基线磷光体化合物具有变化的杂质水平;

其中当所述一种或多种发射离子未受干扰时,所述一种或多种发射离子具有一个或多个第一衰减时间常数,所述一种或多种干扰离子与所述一种或多种发射离子不同,且所述一种或多种干扰离子以如下量包含在所述磷光体化合物中,该量将导致所述一种或多种发射离子中的至少一种具有预定目标受干扰衰减时间常数,该预定目标受干扰衰减时间常数大于零且小于相应的所述一个或多个第一衰减时间常数之一;

其中所述第一衰减时间常数和所述目标受干扰衰减时间常数可以通过鉴别装置进行区分,和其中所述发光磷光体化合物都具有对于相应的一个或多个第一衰减时间常数基本上相同的目标受干扰衰减时间常数。

12.如权利要求11所述的制品,其中所述制品选自身份证、驾驶证、护照、身份证明文件、钞票、支票、公文、纸张、股票、包装组件、信用卡、银行卡、标签、封印、邮票、液体和生物样品。

13.如权利要求11所述的制品,其中所述衬底包括选自下列的一种或多种材料:纸张、聚合物、玻璃、金属、织物和纤维。

14.如权利要求11所述的制品,其中所述一种或多种发射离子包括选自下列的元素的一种或多种离子:铬、铈、镨、钆、钇、铈、镉、钽、铟、铊、铋、镱、铁、钴和镍。

15.如权利要求11所述的制品,其中所述一种或多种干扰离子包括选自下列的元素的一种或多种离子:铬、锰、铈、镨、钆、钇、铈、镉、钽、铟、铊、铋、镱、铁、钴和镍。

## 发光磷光体化合物、包括这种化合物的制品及其制备方法和用途

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求2012年6月29日递交的U.S.非临时申请序列号13/538,745的权益；并且要求2011年7月15日递交的U.S.临时申请序列号61/508295的权益。

### 技术领域

[0003] 本发明总的来说涉及辐射发射化合物、包括这种化合物的制品及其制备方法和用途，并且更特别涉及发光磷光体化合物、包括作为鉴别部件的这种化合物的制品及其制备方法和用途。

### 背景技术

[0004] 发光磷光体化合物是在红外、可见和/或紫外光谱中在化合物通过外部能量源受到激发时能够发出可检测量的辐射的化合物。典型的发光磷光体化合物至少包括主体晶格、发射离子(例如稀土金属离子)和在有些情况下，“敏化”离子(例如，过渡金属离子或可以将能量吸收或传递到发射稀土金属离子的不同的稀土金属离子)。通过如下方式完成由磷光体化合物产生辐射：通过发射离子或者主体晶格和敏化离子二者或者主体晶格和敏化离子之一吸收入射辐射，能量从主体晶格/敏化离子传递到发射离子，传递的能量通过发射离子进行辐射。

[0005] 所选择的磷光体化合物组分导致该化合物具有特定的性能，包括对于其激发能特定的波长(“激发辐射”)和对于通过磷光体化合物的发射离子发射(“发射辐射”)的能量峰特定的光谱位置。不是每一种离子在所有的主体晶格中都具有发射。有许多实例，其中具有发射潜能的辐射被淬灭或者从吸收离子或主体晶格到发射离子的能量传递非常差，使得辐射效应几乎观察不到。在其它主体晶格中，辐射效应可以非常大且量子效率接近一致。

[0006] 对于产生可观察到的发射辐射的特定的磷光体化合物，可以用其发射辐射峰的光谱位置(即，其“光谱特征”(spectral signature))从不同的化合物中独特地识别出磷光体化合物。光谱特征主要是由于稀土离子。然而，由于主体晶格对各种离子的影响，典型地通过晶体场强度和分裂而可能存在光谱干扰。这对于发射辐射的时间特性也是正确的。

[0007] 一些磷光体化合物独特的光谱性能使得它们很好地适用于鉴别或识别具有特别价值或重要性的制品(例如，钞票、护照、生物样品等)。相应地，具有已知的光谱特征的发光磷光体化合物已被引入到各种类型的制品中以提高检测该类制品的伪造或假冒的复制品的能力，或者跟踪或识别该制品的能力。例如，发光磷光体化合物已经以添加剂、涂料和印刷的或其它施加的鉴别部件的形式被引入到各种类型的制品中。

[0008] 可以使用特殊设计的鉴别设备鉴别包括发光磷光体化合物的制品。更特别地，制造商可以将已知的磷光体化合物引入到其“真正的”制品中。该类磷光体化合物可称作“鉴别”磷光体化合物(即：具有已知的光谱和可能已知的时间特性以及特定的激发条件的磷光体化合物，其用于识别和/或鉴别目的)。配置用以检测该类制品的真实性的鉴别设备具有

可吸收激发辐射的波长和与鉴别磷光体化合物关联的发射辐射的光谱性能的知识(例如,存贮的信息)。当提供用于鉴别的样品制品时,鉴别设备将该制品暴露于激发辐射,所述激发辐射具有与直接或间接导致所需发射辐射的发光磷光体的已知的吸收特征波长相当的波长。鉴别设备感应和表征用于可由制品产生的任何发射辐射的光谱参数。当检测到的发射辐射的光谱信号在与鉴别磷光体化合物对应的检测装置的鉴别参数范围(称之为“检测参数空间”)内时,可以认为该制品是真的。相反地,当鉴别设备没有感应到在检测参数空间内预期的信号时,可以认为该制品不是真的(例如,伪造的或假冒的制品)。

[0009] 上述技术在检测和阻遏相对简单的伪造和假冒活动上是非常有效的。然而,具有适当来源和设备的个体能够反向设计鉴别系统和/或使用光谱技术以便测定一些磷光体化合物的组分。然后该磷光体化合物可以被复制和应用于非真制品,这样危害了否则可以通过特定的磷光体化合物提供的鉴别利益。相应地,尽管已经开发了许多磷光体化合物以便于以上述方式进行制品鉴别,但是所希望的是开发用于鉴别制品的另外的化合物和技术,所述化合物和技术使得伪造和假冒活动更加困难,和/或可以证明有利于识别和跟踪特定利益的制品。而且,由后面的本发明的详细描述和所附的权利要求、结合附图和本发明的背景,本发明的其它所希望的特征和特性将变得显而易见。

[0010] 发明简述

[0011] 发光磷光体化合物的一个实施方案包括发射离子和与发射离子不同的干扰离子和任选地敏化离子。当该发射离子未受干扰时,该发射离子具有第一衰减时间常数。该干扰离子使发射离子具有预定的受干扰衰减时间常数,该常数大于零且小于第一衰减时间常数。

[0012] 另一个实施方案包括用于安全应用的发光磷光体化合物,其包括一种或多种发射离子和一种或多种干扰离子。当所述一种或多种发射离子未受干扰时,所述一种或多种发射离子具有一个或多个第一衰减时间常数。所述一种或多种干扰离子与所述一种或多种发射离子不同,并且所述一种或多种干扰离子以如下量包含在所述磷光体化合物中,该量将导致所述一种或多种发射离子中的至少一种具有预定的目标受干扰衰减时间常数,该目标受干扰衰减时间常数大于零且小于相应的所述一个或多个第一衰减时间常数之一。所述第一衰减时间常数和所述目标受干扰衰减时间常数可以通过鉴别装置进行区分。

[0013] 另一个实施方案包括一种用于制备发光磷光体化合物的方法,该方法包括获得基线磷光体化合物的步骤,所述基线磷光体化合物包括磷光体主体晶格材料、一种或多种发射离子和一定量的稀土杂质,其中所述基线磷光体化合物由一个或多个第一衰减时间常数表征。该方法进一步包括合成受干扰磷光体化合物,其包括所述磷光体主体晶格材料、所述一种或多种发射离子、所述一定量的稀土杂质和一定量的一种或多种干扰离子。测量所述受干扰磷光体化合物的一个或多个第二衰减时间常数。测定所述一个或多个第二衰减时间常数是否基本上等于一个或多个目标受干扰衰减时间常数,所述目标受干扰衰减时间常数大于零且小于相应的所述一个或多个第一衰减时间常数之一。当所述一个或多个第二衰减时间常数中的至少一个基本上不等于所述一个或多个目标受干扰衰减时间常数时,重复对于另外的备选受干扰磷光体化合物的合成、测量和测定步骤,所述另外的备选受干扰磷光体化合物具有与初始量不同的调整量的所述一种或多种干扰离子。

[0014] 制品的实施方案包括衬底和衬底表面上或集成在衬底内的鉴别部件。所述鉴别部

件包括发光磷光体化合物,所述发光磷光体化合物包含一种或多种发射离子和一种或多种干扰离子以及任选地一种或多种敏化离子。当该一种或多种发射离子未受干扰时,该一种或多种发射离子具有一个或多个第一衰减时间常数。该一种或多种干扰离子与该一种或多种发射离子不同,并且该一种或多种干扰离子包括在磷光体化合物中,其量将导致该一种或多种发射离子中的至少一种具有预定的目标受干扰衰减时间常数,该常数大于零且小于相应的该一个或多个第一衰减时间常数之一。

[0015] 用于进行制品鉴别的方法的实施方案包括如下步骤:将制品暴露于激发辐射、中断提供激发辐射和以一个或多个检测间隔检测来自制品的发射辐射。该方法进一步包括如下步骤:对表征发射辐射的信息进行分析和基于该分析测定一个或多个预定的目标受干扰衰减时间是否在包括一种或多种发射离子和一种或多种干扰离子的磷光体组合物的特定范围内。当该一个或多个衰减时间在所述特定范围内时,该制品被鉴定为是真的。当该一种或多种衰减时间不在所述特定范围内时,该制品被鉴定为不是真的。

[0016] 附图简述

[0017] 下文中将结合下面的附图描述本发明的实施方案,其中同样的数字表示同样的元件,且其中:

[0018] 图1描述了根据各个实施例的实施方案的磷光体化合物的潜在组分;

[0019] 图2是说明根据一个实施例的实施方案,对于实施例的磷光体组合物而言衰减时间常数作为干扰离子浓度的函数的示意图;

[0020] 图3是根据一个实施例的实施方案用于制备磷光体化合物的方法的流程图;

[0021] 图4是根据一个实施例的实施方案用于鉴别制品的系统;

[0022] 图5是根据一个实施例的实施方案用于进行可能包括磷光体化合物的制品鉴别的方法的流程图;和

[0023] 图6描述了根据一个实施例的实施方案,具有含磷光体、包埋和印刷的鉴别部件的制品的剖视图。

[0024] 详细描述

[0025] 下面本发明的各个实施方案的详细描述本质上仅仅是举例性的,并非意在限制本发明的主题或本发明的主题的应用和用途。另外,并不打算受前面背景技术中所述的或下面详细描述的任何理论的束缚。

[0026] 在本文中描述了发光磷光体化合物、引入这种化合物的制品及其制造方法和用途。下面描述的磷光体化合物可以用于各种应用,包括但不限于将这种磷光体化合物引入制品中以提高制品鉴别效果(effort)。下面描述的磷光体化合物的实施方案,各自包括一种或多种“发射离子”、一种或多种“干扰离子”和任选地一种或多种敏化离子。当这些磷光体化合物之一暴露于激发辐射时,该激发辐射可以直接被一种或多种发射离子吸收,和/或任选地被一种或多种敏化离子和/或被主体晶格吸收,接着能量传递到该一种或多种发射离子。激发辐射无论以哪一种方式吸收,磷光体化合物的发射离子都产生具有独特光谱特征和可测量的衰减时间常数的发射辐射。在没有干扰离子的情况下,由磷光体化合物产生的发射辐射具有第一衰减时间常数。然而,在带有干扰离子的情况下,由磷光体化合物产生的发射辐射具有第二非零的衰减时间常数,该常数与第一衰减时间常数不同(例如,比第一衰减时间常数短)。衰减时间常数值减小的量级是干扰离子类型、干扰离子性质和替代进入

晶格中的干扰离子的量的函数。

[0027] 根据一个实施方案,替代进入获得的一批主体晶格的干扰离子的量(或多种干扰离子的量)基于该批原料的评价经验性测定(在本文中也称为“磷光体原料”、“常规制备的磷光体”或“基线磷光体化合物”),所述原料包括主体晶格、发射离子、(任选地)敏化离子和一定量的稀土杂质。替代进入主体晶格的干扰离子的量(或多种干扰离子的量)基于磷光体原料的评价进行测定以便达到对于待合成的磷光体化合物的预定的目标衰减时间常数(下面称为“目标受干扰衰减时间常数”)。

[0028] 如已知,在磷光体化合物制备中可以使用的磷光体原料中的杂质水平可以非常广泛地变化(例如,通过常规生产磷光体的生产商得到的原料)。可用的磷光体原料一般规定为99 %、99.9 %、99.95 %、99.99 %或99.999%的纯度。此数值给出了所需稀土元素(例如,所需的发射离子和敏化离子)在所有的稀土元素的总量中的(重量)百分比,所有稀土元素均以氧化物表示,在分析证书中一般缩写称作“TREO”(总的稀土氧化物)。例如,在99.9%纯度的材料的情况下,剩余部分为0.1%或1000ppm(百万分率)。

[0029] 稀土元素的剩余部分由其它稀土元素杂质(即:除了所需的发射离子和敏化离子之外的稀土元素)的混合物构成。更特别地,所述剩余部分包括若干种、一般是所有的稀土离子。稀土离子的相对浓度取决于所需的稀土原料。人们可以预期各元素在其性能上越接近,就越难以将它们从所需的稀土元素中分离出来。一般而言,在元素周期表中彼此接近的稀土元素更难以分离,尽管并非总是如此。另外,取决于用于产生磷光体原料的矿石的组成,杂质型式可以变化。就是说,矿石的稀土分布型式可能影响参与磷光体原料合成的稀土原料中的杂质型式。因此,随着时间的过去,非常不可能收到具有相同起始型式和杂质量的磷光体原料。

[0030] 再次谈及99.9%纯度的材料的情况,当与有意掺杂进主体晶格材料中的发射离子(和任选地敏化离子)的量比较时,杂质的量是重要的。根据一个实施方案,如下面将要更详细地说明的那样,当与替代进入主体晶格的一种或多种干扰离子的量比较时,该量甚至更加重要。然而,磷光体原料的成本随着纯度水平增加显著增加。例如,超纯材料(例如,99.999%纯度)的成本极其昂贵,然而合理纯度的材料(例如,99.9%纯度)的成本明显较便宜。因此,磷光体化合物制造商可能希望使用最小纯度的材料,由此它们实际上可以生产出具有所需特性的磷光体化合物。然而,杂质稀土离子的量和特征(即:类型)在原料批次之间则可以不同,并且在许多情况下也并非进行完全分析。

[0031] 根据一个实施方案,并非所有杂质离子都具有与替代进入主体晶格的干扰离子相同的强度。另外,并非所有的杂质离子都影响每一发射离子,并且它们在每一主体晶格中不可能具有相同的影响。根据一个实施方案,使用磷光体化合物合成方法以确保合成的磷光体化合物品质基本恒定。更特别地,实施方案包括用于制备以衰减时间常数为特征的磷光体化合物的方法,所述衰减时间常数可以与由相应的磷光体原料制成的磷光体的衰减时间常数不同,但基本上等于预定的目标衰减时间常数。

[0032] 另外,实施方案包括以目标衰减时间常数为特征的合成的磷光体化合物,不考虑不同批的磷光体原料中存在不同量的杂质。在有些情况下,磷光体材料批料可以具有非常低的纯度和/或可以具有如此大的天然存在的稀土离子(除了所需的发射离子之外)百分比使得磷光体材料的衰减时间常数事实上低于目标受干扰衰减时间常数。因为衰减时间常数

随着干扰离子的量增加而降低(如将结合图2所讨论),所以这种磷光体原料将不方便用于合成具有目标衰减时间常数的受干扰磷光体化合物,除非进行另外的加工处理步骤以进一步纯化该磷光体原料。具有足够高的纯度和合理的成本的磷光体原料的选择是成本/性能平衡,这可以有效地进行调整以便以经济的方式产生具有所需性能(例如,所需的预定的目标衰减时间常数)的磷光体化合物。根据一个实施方案,选择具有高于目标受干扰衰减时间常数的衰减时间常数的磷光体原料,并加入干扰离子以便将合成的磷光体化合物的衰减时间常数降低到目标受干扰衰减时间常数。

[0033] 下面描述的磷光体化合物的实施方案增加了可用于鉴别的可用材料的多样性。除了光谱位置之外,还可以使用在本文中讨论的表征磷光体化合物实施方案的变化的衰减时间常数作为用于鉴别目的的可测量的量。

[0034] 图1描述了根据各个实施例的实施方案的磷光体化合物100的潜在组分。根据各个实施方案,磷光体化合物100包括主体晶格材料130、一种或多种发射离子110和一种或多种干扰离子120。磷光体化合物110还可包括其它材料(例如,一种或多种敏化离子),尽管所述其它材料在本文中并没有具体进行讨论。

[0035] 如上所述,对于发射离子110接收用于随后辐射的能量至少存在三种机理。例如,在一个实施方案中,发射离子110能够直接吸收激发辐射,并且之后发射离子110可以至少辐射一些吸收的能量(一般以与激发辐射不同的波长辐射)。在其它实施方案中,主体晶格材料130或其离子(例如,钷酸根离子)能够直接吸收激发辐射,并将能量传递到发射离子110。在另一实施方案中,主体晶格材料130可以含有一种或多种被一种或多种发射离子110和干扰离子120以及可以吸收激发辐射且将所获得的能量传递到发射离子110的任选地一种或多种敏化离子替代的“晶格离子”。在有些情况下主体晶格吸收可能是有用的,尽管主体晶格吸收在大多数情况下不是特别有用。更典型地,使用过渡金属离子(例如铬)或稀土金属离子(例如铒)作为敏化离子。这些元素也可以充当发射离子,或者它们也可以将能量传递到其它离子(例如发射离子110),然后所述其它离子将所传递的能量辐射。事实上所有主体晶格材料在紫外范围内都可以充当吸收体,因为激发光子能量在此范围内非常高。然而,这一现象根本不能由引入的所需离子产生任何发射。

[0036] 可以被替代的晶格离子是在可以被一种或多种敏化离子(如果包括的话)、一种或多种发射离子110和一种或多种干扰离子120替代至最高达到且包括100%替代的主体晶格材料130内的离子。100%替代较罕见,因为大多数发射离子就在100%替代水平以下被很好地集中淬灭(concentration quenched)。然而,存在少数值得注意的例外,其中特定的离子允许更大的替代度,因为如下面所描述它们在主体晶格中可以更容易地被分离。发射离子和干扰离子110、120可以以非常低的替代百分比(例如,以小于1%掺杂)、中等替代百分比(例如,1%-20%)或高的替代百分比(例如,20%-100%)被替代。例如但不限制地,钕(Nd)可以以最高1.5%的相对低的百分比被替代,铥(Ho)和镱(Yb)可以以最高20%的中等百分比被替代,铒(Er)可以以最高60%的相对高的百分比被替代,尽管这些离子和其它离子同样可以以不同的百分比被替代。如在本文中所示,术语“替代”是指以任意百分比被替代的,包括低的、中等的和高的替代百分比。替代进入主体晶格材料的每种离子的量通常以原子百分比描述,其中可以被敏化离子、发射离子和/或干扰离子代替的主体晶格材料的离子数值等于100%。允许用敏化离子、发射离子和/或干扰离子代替的主体材料的离子一般可以具有与它



将要被代替的离子相似的尺寸、相似的加载量和相似的配位优选。由于主体晶格内可以存在各种位置,在这些位置的每一个上的离子将占100原子百分比。

[0037] 主体晶格材料130包含其中引入(例如,替代)了发射离子110和干扰离子120以及任选地敏化剂的材料。更特别地,主体晶格材料130可以为其中不同的化学组成可以替代晶格内的各不同位置的晶格形式。在各个实施方案中,主体晶格材料130包括选自如下的材料:氧化物、氟化物、氧硫化物、卤化物、硼酸盐、硅酸盐、没食子酸盐、磷酸盐、钒酸盐、卤氧化物、铝酸盐、钼酸盐、钨酸盐、石榴石和铈酸盐,尽管也可以使用其它主体晶格材料。例如,但并非限制地,主体晶格130可以包括钇(Y)铝石榴石(YAG,或 $Y_3Al_5O_{12}$ )、氧硫化钇(YOS,或 $Y_2O_2S$ )、钆(Gd) 镱石榴石(GGG, $Gd_3Ga_5O_{12}$ )或其它材料。

[0038] 在各个的实施方案中,替代进入主体晶格材料130的发射离子110总浓度足以导致磷光体化合物在适当地经受激发辐射后产生可检测的发射。例如,主体晶格材料中替代的发射离子110的总浓度可以为大约0.095原子百分比至大约99.995原子百分比。然而,可以被替代而依然产生磷光体化合物功能(例如,暴露于激发辐射时产生发射的功能)的发射离子110的浓度取决于被替代的离子类型。换言之,有些离子可以以相对高的百分比被替代而依然保持磷光体化合物的功能,但是如果其它离子以相同的、相对高的百分比替代,该功能可能失效。

[0039] 根据各个不同的实施方案,发射离子110包括选自如下的元素的离子中的一种或多种:铬(Cr)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、铽(Tb)、镝(Dy)、铥(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)和镱(Yb)。例如,在一个实施方案中,发射离子110中的一种或多种可以具有+3价,尽管在其它实施方案中发射离子110中的一种或多种可以具有不同的化合价(例如+2和/或+4)。

[0040] 在根据多个实施方案中任一个的磷光体化合物中,磷光体化合物100内的干扰离子120与发射离子110不同。在各个不同的实施方案中,替代进入主体晶格材料130的干扰离子120的总浓度可以为大约0.0003原子百分比至大约0.5原子百分比,并优选为大约0.001至0.2原子百分比或更高,尽管干扰离子120也可以以更低或更高的原子百分比被包括。替代进入主体晶格材料130的干扰离子120的浓度可以大于原料的任何背景杂质水平,同时为足以达到所需的衰减时间常数的浓度。如下面将要更详细地解释,对于磷光体化合物来说干扰离子120的浓度正比于衰减时间常数的减小。以较低浓度添加干扰离子120的益处在于:在没有机会使用复杂的设备和技术(例如,辉光放电质谱法(GDMS))的情况下干扰离子120可能非常难以检测。相应地,根据一个实施方案,磷光体化合物的元素组成可能非常难以反向设计。例如,典型的能量色散X射线微量分析、电子背散射衍射或微量X射线荧光系统可能不能定量磷光体化合物中浓度低(例如,1%或更低)的元素。

[0041] 根据各个的实施方案,干扰离子120包括选自如下的元素中的一种或多种离子:铬(Cr)、锰(Mn)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、铽(Tb)、镝(Dy)、铥(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、铁(Fe)、钴(Co)和镍(Ni)。例如,在一个实施方案中,干扰离子120中的一种或多种可以具有+3价,尽管在其它实施方案中干扰离子120中的一种或多种可以具有不同的化合价(例如+2和/或+4)。

[0042] 暴露于激发辐射之后,磷光体化合物内的发射离子110发射光子,发射强度随着时间可以观察到。移除激发辐射时,发射强度随着时间衰减,每一发射离子110的衰减速率可以用衰减时间常数表征。例如,对于样品发射强度的指数式衰减,衰减时间常数可以通过方

程式中的常数 $\tau$ 表示:

$$[0043] \quad I(t) = I_0 e^{-t/\tau}, (\text{方程式1})$$

[0044] 其中 $\tau$ 表示时间,  $I$ 表示时间 $t$ 时的发射强度,  $I_0$ 表示 $t=0$ 时的发射强度(例如,  $t=0$ 对应于激发辐射的提供中断时的瞬间)。尽管对于有些磷光体化合物来说发射强度可能根据上述简单的方程式衰减, 但是对于其它磷光体化合物来说发射强度可能受多重指数式衰减的影响(例如, 当存在影响衰减的多重机理时)。根据一个实施方案, 如果该发射离子在磷光体化合物内是“未受干扰的”(例如, 作为常规制备的磷光体), 每一发射离子110将通过第一衰减时间常数表征。当应用于发射离子时, 术语“未受干扰的”是指该发射离子包括在无相应的干扰离子的磷光体化合物中, 所述相应的干扰离子否则对发射离子发射可以具有显著的影响, 其中“显著的影响”是指, 该影响可测量地大于否则由于常规制备磷光体中存在的稀土杂质(例如, 少量存在的杂质, 如几ppm)而可能产生的效应。与未受干扰的发射离子相关的此衰减时间常数在本文中称作“未受干扰的衰减时间常数”, 它表征了不包括超出可能与原料关联的稀土杂质水平的任何干扰离子120的磷光体化合物(例如, 常规制备的磷光体)。如前面所讨论, “未受干扰的”磷光体化合物中稀土杂质的水平取决于磷光体原料的纯度水平。尽管相对低的杂质水平可能使磷光体化合物的发射辐射时间性能仅仅产生较小的变化, 但是较高的杂质水平可能在磷光体化合物的时间性能中产生更显著的变化。

[0045] 实施方案包括用于制备以发射辐射时间性能(例如目标受干扰衰减时间常数)为特征的受干扰磷光体化合物的方法, 所述时间性能显著不同于相应的常规制备磷光体的发射辐射时间性能。在一个实施方案中, 添加一种或多种干扰离子在相应的常规制备磷光体的发射辐射时间性能中产生显著的变化。如本文所用并根据一个实施方案, 发射辐射时间性能的“显著变化”可以定义为磷光体化合物的衰减时间常数减小20%或更多。根据另一个实施方案, 发射辐射时间性能的“显著变化”可以定义为磷光体化合物的衰减时间常数减小仅10%或更多。如本文所用, 术语“未受干扰的衰减时间常数”是指与由发射离子(例如, 发射离子110之一)产生的发射关联的衰减时间常数, 所述发射离子存在于不包括超出可能与磷光体原料(或常规制备磷光体)关联的稀土杂质水平的干扰离子(例如, 干扰离子120之一)的磷光体化合物中。

[0046] 然而, 根据各个的实施方案, 磷光体化合物(例如, 磷光体化合物100)包括一种或多种干扰离子120, 并且每一干扰离子120对于发射离子110中的至少一种来说均导致未受干扰的衰减时间常数“显著的变化”。根据一个实施方案, 对于特定的主体晶格和发射离子110来说, 选择干扰离子120使得对于磷光体化合物来说在衰减时间常数上将产生需要的显著变化。当包括在具有特定的发射离子110的特定的主体晶格中时, 有些干扰离子120可以导致衰减时间常数显著变化, 而其它干扰离子120不可能导致衰减时间常数显著变化(尽管当包括在不同的主体晶格中或具有不同的发射离子110时那些其它干扰离子120可能导致显著变化)。被干扰离子120改变的衰减时间常数在本文中称为“受干扰衰减时间常数”。“目标受干扰衰减时间常数”是具有预定值的受干扰衰减时间常数。根据一个特定的实施方案, 一定量的干扰离子120(或多种干扰离子)被替代进入主体晶格材料130中, 导致发射离子110(或多种发射离子)具有受干扰衰减时间常数(或更具体地, 目标受干扰衰减时间常数), 所述受干扰衰减时间常数大于零且小于发射离子110的未受干扰的衰减时间常数。换言之, 干扰离子120具有降低发射离子110的衰减时间常数的效果, 而没有完全淬灭发射。替代进

入主体晶格130以便达到磷光体化合物100的目标受干扰衰减时间常数的干扰离子120的量取决于相应的磷光体原料中杂质的水平,并且此量经验地测定,如下面将要更详细讨论。在各个不同的实施方案中,在添加一定量的干扰离子120之后,衰减时间常数的降低可呈几乎线性的形式发生。该相互关系也可遵循非线性方程,例如但不限制地二次函数。可以预言在干扰离子的量与衰减时间常数之间有关系。相应地,磷光体化合物开发者可以预选对于目标受干扰衰减时间常数来说所需的值,并且可以制备通过由许多可能的干扰离子进行选择 and 预测它们在化合物中包括的量实现了该值的合成磷光体化合物。

[0047] 如下面也将要更详细地讨论,鉴别系统(例如系统400,图4)能够测量磷光体化合物(例如,磷光体化合物100)的衰减时间常数。当测量的对于特定发射离子110的衰减时间常数相当于受干扰衰减时间常数时,该磷光体化合物可与常规制备磷光体(例如,没有干扰离子120的相同的化合物,该化合物具有不受干扰的衰减时间常数)不同。更特别地,当测量的衰减时间常数基本上与目标受干扰衰减时间常数相等时,可以认为该磷光体化合物是鉴别磷光体化合物。根据一个实施方案,在本上下文中“基本上相等”意思是测量的衰减时间常数在相应于目标受干扰衰减时间常数的相对窄的衰减时间常数范围内。为了实现高的安全水平,所希望的是目标受干扰衰减时间常数相对较窄的范围(例如,范围上限为5%,10%或一些其它百分比的范围下限)。在至少有些实施方案中,尽管衰减时间常数不同,但具有干扰离子120的磷光体化合物的光谱特征可以(在波长上)与相应的常规制备磷光体的光谱特征基本上相同,不过不可能总是如此。无论如何,磷光体化合物100中包括的干扰离子120的量希望是足够使受干扰衰减时间常数与相应的未受干扰衰减时间常数不同。另外,受干扰和未受干扰的衰减时间常数之差应当足以解释制备纯度变化和潜在的测量误差。相应地,各实施方案包括具有受干扰衰减时间常数(和更特别是目标受干扰衰减时间常数)的磷光体化合物100,所述衰减时间常数可检测地与相应的常规制备磷光体的未受干扰衰减时间常数不同,由此提供可以用于鉴别和其它目的的另外的磷光体化合物。

[0048] 根据一个实施方案,术语“受干扰的磷光体化合物”意思是包括已特意加入到该磷光体化合物中的一种或多种干扰离子的磷光体化合物,而“未受干扰的磷光体化合物”是指不含(超出可能与原料有关的杂质水平的)干扰离子的相同的磷光体化合物。在有些情况下,发射离子(例如,图1中发射离子110之一)经由直接的吸收过程受激发,此过程包括提供在发射离子吸收谱带内的激发辐射。或者,如前所述,主体晶格或敏化离子可以用作激发发射离子的途径。在前一情况下,来自发射离子的发射迅速地由吸收共振能级衰减到储能级(storage level)。通常,吸收谱带在储能级之上,并且与来自储能级的衰减时间相比来自吸收共振能级的衰减时间非常迅速,尽管并非总是如此。由储能级且在没有适当的干扰离子的情况下,在由储能级和较低的能级确定的波长谱带,可能会发生自发的光子发射。

[0049] 对于特定的发射离子的适当的干扰离子在由储能级至较低能级的跃迁中可以与储能级有共振,这可以允许能量优先向干扰离子传递而不是经由常规的发射途径(例如,光子发射)。对于干扰离子,可以在非常迅速的非辐射性衰减到基态的过程中释放出由发射离子传递到干扰离子的能量(例如,由干扰离子“吸收的”能量)。这使得干扰离子返回非激发态,重复上述过程。在各个实施方案中,可以选择倾向于具有非常多的能级(例如,Dy)的干扰离子,尽管并不要求如此。这使得干扰离子对于相对大量的发射离子都会有共振或者接近共振(例如,“好的”辐射离子),因此,如果在主体晶格材料中不存在干扰离子,发射离

子的激发态能量就会被干扰离子快速虹吸走,而没有与应当发生的一样多的辐射输出。正如将在下面更详细地解释,可以使用从发射离子110中的一种或多种发射的电磁辐射的衰减时间常数测定磷光体化合物100是否相应于鉴别磷光体化合物。

[0050] 图2是根据一个实施例的实施方案说明对于实施例的磷光体组合物而言衰减时间常数( $\tau$ )作为干扰离子浓度的函数的曲线图200。更特别地,曲线图200说明了对于其中带有大约4%的铒(Er)替代作为发射离子和不同量的镝(Dy)替代作为干扰离子的99.99%纯度的钇铝石榴石(YAG)的衰减时间常数(以毫秒计ms)的影响。

[0051] 点201对应于不包括任何特意替代的镝的YAG:Er磷光体化合物,尽管在YAG:Er原料中稀土杂质几乎必定含有一定量的镝,连同其它稀土(和非稀土)杂质。如将在下面更详细地描述,点201可以通过测量基线磷光体化合物的未受干扰衰减时间常数,量化得到的实验结果(例如,方框304中,图3)。相比之下,点202-206分别对应于包括大约50 ppm、100 ppm、200 ppm、400 ppm和800 ppm量的镝(作为干扰离子)的YAG:Er磷光体化合物。如还将在下面更详细地描述,各量的镝可以认为是“实验量”的干扰离子(例如,如方框306中所定义,图3),点202-206可以通过测量相应的受干扰磷光体化合物的干扰衰减时间常数量化得到的实验结果(例如,方框310中,图3)。

[0052] 再参考图2,零至800ppm特意替代的镝,衰减时间常数由大约5.00ms降至大约2.50ms,这表示衰减时间常数减小50%。如图所示,衰减时间常数随着干扰离子浓度增加而减小在替代范围内接近线性。然而,对于许多主体晶格、发射离子和干扰离子组合来说,可能观察不到线性减小。除了衰减时间常数减小之外,随着干扰离子浓度增加还可观察到显著的信号降低。信号降低在限制的替代范围内也可能是(或可能不是)接近线性的。

[0053] 如前所述,各实施方案包括合成具有预定的目标受干扰衰减时间常数的受干扰磷光体化合物,其中衰减时间常数可以在相对窄的衰减时间常数范围内。例如,对于图2的YAG:Er磷光体化合物,希望通过替代一定量的镝制备能产生约4.00ms的目标受干扰衰减时间常数的受干扰的YAG:Er磷光体化合物。更特别地,希望制备具有范围210内的干扰衰减时间常数的受干扰YAG:Er磷光体化合物,该范围包括4.00ms的目标受干扰衰减时间常数。例如,目标受干扰衰减时间常数可以是大约3.50ms至大约4.50ms范围内的任何衰减时间常数,如范围下限和范围上限212、214所示。此范围210对应于  $4.00 \text{ ms} \pm 12.5\%$  的目标受干扰衰减时间常数(例如, $\pm 12.5\%$ 的精确度范围)。如图2中所示,点204和205落在范围210内,并且这些点204、205分别对应于200 ppm和400 ppm的镝添加。相应地,对于所给的YAG:Er原料,为了制备以在范围210内的干扰衰减时间常数为特征的受干扰磷光体化合物,可以以约200 ppm、400 ppm或介于其间的某些量加入镝。

[0054] 因为组成磷光体原料的YAG:Er在作为干扰离子的镝进行特意替代之前已经含有一定量的稀土杂质,所以对应于点201的衰减时间常数同样显著地低于超纯(例如,99.999%纯度)的YAG:Er磷光体化合物的衰减时间常数。但是,如前面所讨论,超纯材料的成本大大高于合理纯度材料的成本,并且下面讨论的实施方案便于使用价格经济的磷光体原料制备具有所需的预定受干扰衰减时间常数的受干扰磷光体化合物。然而,在有些情况下,希望使用具有较高纯度的磷光体原料,因为使用较高纯度的材料的磷光体产率可高于使用较低纯度的材料可获得的产率。因此,在选择用于不同实施方案的磷光体原料时,可以考虑成本/产率。

[0055] 图3是根据一个实施例的实施方案用于制备磷光体化合物(例如,磷光体化合物100,图1)的方法的流程图。通常,可以使用任何的本领域技术人员已知的许多常规方法制造根据一个实施方案的磷光体化合物,除了根据一个实施方案在化合物制造过程中,使用含有一种或多种干扰离子的相容的源分子向化合物中添加相对小比例的一种或多种干扰离子(例如,干扰离子120,图1)。可以基于对磷光体原料(即:主体晶格、发射离子、(任选的)敏化离子和包括的稀土杂质)的分析,和随后对包括不同量和/或类型的干扰离子的一种或多种备选磷光体化合物的分析测定干扰离子的量(或多种干扰离子的量)。基本上,使用经验技术制备以目标受干扰衰减时间常数为特征的磷光体化合物,其中通过替代一定量的干扰离子进入主体晶格实现该目标受干扰衰减时间常数,所述量尤其是取决于原料批料的纯度。尽管该方法的下述说明描述了仅仅一个干扰衰减时间常数(包括仅与一个目标受干扰衰减时间常数的比较)的分析,但是要理解的是该方法也可以用于分析与多种发射离子关联的多个干扰衰减时间常数(包括与多个目标受干扰衰减时间常数的比较)。

[0056] 在经验测定要包括在受干扰磷光体化合物中的干扰离子的量(或多种干扰离子的量)之前,可对基线磷光体化合物(例如,用特定批次的磷光体原料产生的磷光体化合物)和/或其构成原料进行化学分析。如上面所讨论,磷光体原料包括一些量的杂质,其可由各种浓度的不同稀土杂质组成。化学分析可包括,例如,测定哪些杂质影响基线磷光体化合物的时间特性以及哪些不影响。元素周期表中非常接近发射离子的稀有元素杂质可能具有最大的影响。另外,尽管有些包括在内的杂质的浓度非常低(例如痕量),但是它们依然会对基线磷光体化合物的时间特性具有显著的影响。根据一个实施方案,基线磷光体化合物的时间特性和在化学分析的情况下获得的知识可以用于确定产生所需的时间特性(例如,目标受干扰衰减时间常数)的适合的干扰离子(或干扰离子组合)。

[0057] 在方框302中,可以通过获得(例如,作为磷光体原料)或合成基线磷光体化合物开始该方法,所述磷光体化合物包含主体晶格材料、一种或多种发射离子、(任选地)一种或多种敏化离子和一些数量的稀土杂质。如前面所讨论,稀土杂质的量限定了基线磷光体化合物的纯度。实施方案可以使用具有不同量的稀土杂质(包括显著量的稀土杂质)的基线磷光体化合物。例如,实施方案可以使用具有任何纯度水平的基线磷光体化合物,包括表征为99%、99.9%、99.95%、99.99%或99.999%的纯度的基线磷光体化合物。

[0058] 基线磷光体化合物的合成包括制备磷光体主体晶格材料(例如,主体晶格材料130,图1)、一种或多种发射离子(例如,一种或多种发射离子110,图1)和(任选地)一种或多种敏化离子的组合,以形成初级磷光体化合物。在有些情况下,这可用固态化学完成。例如但不限制地,当磷光体化合物是氧化物磷光体时,这可包括将正确比例的各种氧化物与发射离子和敏化离子的氧化物结合起来。混合这些氧化物并燃烧规定的时间。在其它情况下,可以使用溶液化学技术,其中将各种材料溶解,随后沉淀,并接着燃烧。如前面所讨论,当引入到主体晶格材料内时,所选择的用于该化合物的每种发射离子都有第一衰减时间常数,该第一衰减时间常数可受基线磷光体化合物中存在的杂质的影响。

[0059] 取决于产生该化合物所用的特定过程,在形成基线磷光体化合物的主体晶格材料、发射离子和敏化离子的组合中可以包括其它材料。例如但不限制地,基线磷光体化合物中可以包括各种助熔剂和其它前体。将磷光体原料合并之后,对基线磷光体化合物后加工。例如但不限制地,后加工可以包括对基线磷光体化合物进行下面加工工艺中的任何一种或

多种:燃烧;退火;悬浮;前体去除(例如,除去助熔剂);磨碎;沉降;和超声处理。

[0060] 在方框304中,在预选的发射谱带/波长测量基线磷光体化合物的衰减时间,以测定基线衰减时间常数(或未受干扰衰减时间常数)。例如,可以使用基线衰减时间常数来确保受干扰磷光体化合物的受干扰衰减时间常数与表征未受干扰的磷光体化合物的衰减时间常数显著不同。后面结合图4和5更详细地讨论用于测量衰减时间的方法和装置,为简明起见,在此不讨论所述方法和装置。

[0061] 基线衰减时间常数一旦测定,则反复进行合成和分析备选磷光体化合物的过程,以便测定应当替代进入主体晶格以实现目标受干扰衰减时间常数的干扰离子的量(或多种干扰离子的量)。在方框306中,规定了对于一种或多种干扰离子中的每一种的初始实验量。例如,每一种干扰离子的初始实验量开始时可以为相对低的量,并且反复过程可以逐渐增加所述量(例如,在方框318中)直到达到目标受干扰衰减时间常数。相反地,每一种干扰离子的初始实验量开始时可以为相对高的量,并且反复过程可以逐渐降低所述量(例如,在方框314中)直到达到目标受干扰衰减时间常数。下面描述的工艺流程考虑了这两种方法。

[0062] 在方框308中,合成了一种备选受干扰磷光体化合物,其包含基线磷光体化合物中的磷光体原料(即,主体晶格材料、一种或多种发射离子、(任选地)一种或多种敏化离子和稀土杂质)和初始实验量的一种或多种干扰离子中的每一种。尽管也可以使用不同的工艺,但希望使用基本上与用于合成基线磷光体化合物相同的工艺进行受干扰磷光体化合物的合成(例如,步骤302)。

[0063] 在方框310中,在预选的发射谱带/波长测量备选受干扰磷光体化合物的衰减时间,以测定备选受干扰磷光体化合物的受干扰衰减时间常数。然后测定干扰衰减时间常数是否等于可接受的精确度范围内(例如,在1%—5%或其它精确度内)的目标衰减时间常数。例如,在方框312中首先测定方框310中测量的干扰衰减时间常数是否小于目标衰减时间常数。

[0064] 当受干扰衰减时间常数小于目标衰减时间常数时,可推测备选受干扰磷光体化合物中的一种或多种干扰离子的实验量太高(例如,干扰离子淬灭太多来自发射离子的发射)。在该情况下,在方框314中,降低该一种或多种干扰离子中的至少一种的实验量。然后如所示反复进行该方法,其中对新的备选受干扰磷光体化合物进行合成(在方框308中)和分析(在方框310、312中)。

[0065] 再次参考方框312,当受干扰衰减时间常数不小于目标衰减时间常数时,在方框316中进一步测定干扰衰减时间常数是否大于目标衰减时间。当受干扰衰减时间常数大于目标衰减时间常数时,可推测备选受干扰磷光体化合物中的一种或多种干扰离子的实验量太低(例如,干扰离子没有淬灭足够的来自发射离子的发射)。在该情况下,在方框318中增加该一种或多种干扰离子中的至少一种的实验量。然后如所示反复进行该方法,其中对新的备选受干扰磷光体化合物进行合成(在方框308中)和分析(在方框310、312和316中)。应当理解的是在另外的实施方案中方框312和314可以反向顺序进行。

[0066] 在测定受干扰磷光体化合物中包括的干扰离子的量的过程中,一旦已经收集了足够量的数据,就可以确立衰减时间差(即:特定的备选受干扰磷光体化合物的干扰衰减时间常数与目标衰减时间常数之间的差值)与磷光体化合物中应当包括以达到目标受干扰衰减时间常数的干扰离子(或干扰离子的组合)的量之间的关系(例如,相关曲线)。

[0067] 当测定受干扰衰减时间常数等于可接受的精确度水平内的目标衰减时间常数时(即:步骤312和316均产生负的结果),可推测已经发现了每种干扰离子的量,其生成以目标受干扰衰减时间常数为特征的受干扰磷光体化合物。相应地,在方框320中,考虑对该方法中使用的特定批次的磷光体原料确定每种干扰离子的量。

[0068] 一旦测定了每种干扰离子的量(例如,使用图3的方法),则可以采用使用该方法测定的每种干扰离子的量合成大量的受干扰磷光体化合物。然后可以将所得的受干扰磷光体化合物引入到任何的各种制品中,从而可以实现其各种特性的益处。例如但不限制地,可以将该受干扰磷光体化合物引入到制品中以提供鉴别制品的途径。

[0069] 图4是根据实施例的实施方案用于鉴定制品450的系统400。根据一个实施方案,系统400包括处理系统402、激发辐射发生器404、发射辐射检测器406、数据存贮408和用户界面410。处理系统402可包括一个或多个处理器和关联的电路,配置该系统以实施与鉴别制品(例如,制品450)关联的控制和分析处理(例如,以可执行的软件算法的形式)。根据一个实施方案,配置处理系统402以向激发辐射发生器404提供控制信号,这使得激发辐射发生器404引导激发辐射420指向制品450。在控制信号中,处理系统402可以规定提供激发辐射的计时(例如,开始时间、停止时间和/或持续时间),和/或其它与要发生的特定激发辐射关联的其它参数(例如,强度和/或其它参数)。典型地,激发辐射的带宽是基于作为激发辐射发生器404的一部分被包括的激发源预定的(例如,通过选择的发光二极管或激光器二极管产生的激发带宽)。各种计时和/或辐射发生参数可以例如由数据存贮408重新得到。例如但不限制地,激发辐射发生器404可以包括一种或多种激光器、激光器二极管、发光二极管(LED)、白炽灯丝、灯或其它激发源。

[0070] 除了控制激发辐射发生器404之外,还配置处理系统402以向发射辐射检测器406提供控制输入,这导致发射辐射检测器406尝试检测由制品450对已(直接或间接地)吸收至少一些激发辐射420响应时产生的发射辐射422。例如但不限制地,发射辐射检测器406可以包括滤光器、一个或多个光电传感器、光电倍增管、雪崩光电二极管、光电二极管、电荷耦合器件、电荷注入器件、胶片或其它检测器件。在特定的实施方案中,发射辐射检测器406包括位于制品450和光电检测器之间的滤光器。滤光器仅使有关的光谱带内的光穿过,不接受所有其它的光。光电检测器在有关的光谱带内具有敏感性,并因此可以检测在那个光谱带内穿过滤光器的光。发射辐射检测器406可以在一个或多个预选择的间隔(例如,在 $t=0$ 开始,接着之后每0.1ms,进行几个间隔)处将强度值数字化。发射辐射检测器406提供信息给处理系统402(例如,数字化的强度值),这使任何检测的辐射422的时间性能得以表征。

[0071] 配置处理系统402,用于在其接收时分析这样的信息,以便测定任何检测的辐射的时间性能(例如,衰减时间常数)是否对应于鉴别磷光体化合物的时间性能。另外,在一个实施方案中,处理系统402可以测定检测的辐射的量级是否在预定的范围内。例如,表征一种或多种鉴别磷光体化合物的时间性能和发射量级范围的信息可以由数据存贮408重新获得。根据各种实施方案,可以用系统400在单一的相对窄的频带内检测发射的时间性能(例如,检测来自单发射离子的发射),或者可以用系统400在多频带内检测发射的时间性能(例如,检测来自多发射离子的发射)。更特别地,系统400可以在一个或多个频带内检测发射的衰减时间常数。

[0072] 然后,系统400可以测定检测的辐射的时间性能(和/或发射量级)是否的确对应于

鉴别磷光体化合物的时间性能(和/或发射量级范围)。例如,系统400可以测定测量的衰减时间常数是否等于与鉴别磷光体化合物关联的目标受干扰衰减时间常数。当检测的辐射的时间性能的确对应于鉴别磷光体化合物的时间性能时,处理系统402可以采取与识别制品450是真制品相关的一些行动。例如,处理系统402可以发送信号给用户界面410,这导致用户界面410产生用户可感知的为真实的指示(例如,显示的标记、光、声等),和/或处理系统402可以导致系统400的路由组件(未示意出)将制品450发送至归为真制品的路线或接收器(bin)。或者,当检测到辐射不足或检测的辐射的时间性能不对应于鉴别磷光体化合物的预期的预定鉴别参数(例如,衰减时间常数不等于目标受干扰衰减时间常数)时,处理系统402可以采取与识别制品450为非真制品相关的一些行动。例如,处理系统402可以发送信号给用户界面410,这导致用户界面410产生为非真的用户感知指示(例如,显示的标记、光、声等),和/或处理系统402可以导致系统400的路由组件(未示意出)将制品450发送至归为非真制品的路线或接收器。

[0073] 用户界面410可以包括许多可由用户操作以向系统400提供输入的组件中的任一种(例如,键盘、按钮、触摸屏等),或所述组件可以由处理系统402控制以产生用户可感知的指示(例如,显示屏、灯、扬声器等)。上述过程可以以对通过例如用户与用户界面410相互作用提供的用户输入的响应开始。或者,上述过程可以通过系统400自动开始,如当制品450已经定位在可以进行激发和检测过程的位置时。

[0074] 图5是根据一个实施例的实施方案用于进行可包括磷光体化合物的制品鉴别的方法的流程图。例如,可以通过鉴别系统(例如,鉴别系统400,图4)进行图5中描述的方法的实施方案。在方框502中,当待鉴别的制品(例如,制品450,图4)被鉴别系统接收时,该方法可以开始。例如,将制品手动放置在鉴别系统的适当的接受器内,或者将制品自动传送入接受器中(例如,通过分拣和运送系统)。

[0075] 在方框504中,将制品暴露于激发辐射。例如,制品可以移动到激发位置(例如,在激发窗口下),并且处理系统(例如,处理系统402,图4)可以发送控制信号给激发辐射发生器(例如,激发辐射发生器404,图4),这导致激发辐射发生器引导激发辐射指向所述制品。或者,激发辐射发生器可以连续地提供激发辐射或可以调制激发辐射。

[0076] 在方框506中,向制品提供激发辐射是不连续的。这可通过关闭激发辐射完成(例如,在其中制品可保持静止且激发辐射为脉冲的系统中),或通过移动制品远离激发辐射指向的区域并移动到检测位置(例如,在检测窗口下)来完成。鉴别系统接着可以在一个或多个检测间隔检测(例如,通过发射辐射检测器406,图4)来自制品的发射辐射(例如,在一个或多个谱带内),所述检测间隔从朝向制品的激发辐射的指向中断的时间开始测量。根据一个实施方案,配置该系统以检测大约700nm-大约2200nm范围内的发射辐射,尽管也可以配置该系统来检测具有更低或更高波长的发射辐射。

[0077] 接下来分析表征时间特性和在有些情况下,检测到的发射辐射强度的信息。根据一个实施方案,测定在一个或多个谱带内的发射辐射的衰减时间,并且在方框510中,测定对于特定的磷光体化合物衰减时间是否在规定的范围内,其表明衰减时间等于目标受干扰衰减时间常数。例如,规定的范围可以表明测量的衰减时间应当与相应的目标受干扰衰减时间常数相关的精确度水平。在一个实施方案中,可以基于在多个时刻(例如, $t=0$ , $t=0.1ms$ 等)检测的发射辐射强度测定衰减时间。在一个实施方案中,尽管在单一谱带内测定的衰减



时间可以用作鉴别制品的基础,但是在其它实施方案中,也可以通过分析多个谱带中发射辐射的相对强度进行测定(例如,分析多个谱带中发射辐射强度之比)。用相对强度的分析比绝对强度评价更理想,因为不容易解释的各种因素都可能影响绝对强度读数的精确度。例如,仅举几种因素,发射辐射的强度可受到制品或鉴别部件上的污物和/或磨损,在鉴别部件印刷、光学几何、衬底的反射率、衬底内的光散射、制品的尺寸和形状、衬底厚度相对激发辐射的穿透厚度和激光的功率水平方面的变化的影响。

[0078] 当发射辐射的时间特性(例如,衰减时间常数)对于特定的检测时间(如在方框510中测定)在规定的范围内时,该系统可识别制品为“真的,”并且在方框512中可以采取相应的行动。例如,系统可以产生用户可感知的为真的指示,和/或可以导致系统的路由组件将制品450发送至归为真制品的路线或接收器。或者,当发射辐射的时间特性不在规定的范围内(如在方框510中测定)时,系统可以识别制品为“非真,”并且在方框514中采取相应的行动。例如,系统可以产生用户可感知的为非真的指示,和/或可以使系统的路由组件将制品450发送至归为非真制品的路线或接收器。

[0079] 图6描述了根据一个实施例的实施方案包括含受干扰磷光体材料的制品600的剖视图。例如,制品600的一种实施方案可以包括包埋和/或表面施加的鉴别部件610、620,和/或制品600可以包括在制品600的一个或多个组件内(例如,在衬底602内和/或制品的一个或多个层或其它组件内)均匀或不均匀分散的磷光体颗粒630。鉴别部件610、620和颗粒630的各种相对尺寸在图6中并不成比例。尽管示例了制品600包括包埋的和表面施加的鉴别部件610、620和颗粒630,但另一种制品可能包括包埋的鉴别部件、表面施加的鉴别部件和分散的磷光体颗粒中的一种或组合。最后,尽管图6中只示意了包埋的鉴别部件610、620中的各一种,但是制品可以包括多于任何一种的任何一种类型的鉴别部件610、620。

[0080] 在各种实施方案中,制品600包括衬底602,该衬底可以是刚性的或柔性的,并且可以由一个或多个层或组件形成。衬底602的构型变化太多而不胜枚举,因为各种实施方案的磷光体化合物可以与繁多的不同类型的制品结合使用。因此,尽管图6中仅示例了一种简单的整体衬底602,但是应当理解衬底602可以具有许多不同构型中的任一种。此外,尽管在本文中讨论了无生命的固体制品,但是应当理解“制品”也可以包括人类、动物、生物样品、液体样品和事实上其中或其上可包括一个实施方案的磷光体化合物的任何其它物体或材料。

[0081] 包埋的鉴别部件610包含一种或多种其中或其上包括一个实施方案的受干扰磷光体化合物的刚性或柔性的材料。例如但不限制地,包埋的鉴别部件610可以配置为离散的刚性或柔性衬底、安全线或其它类型的结构形式。根据各种实施方案,包埋的鉴别部件610可以具有大约1微米到最高达衬底602的厚度604范围内的厚度612,并且包埋的鉴别部件610可以具有小于或等于衬底602的宽度和长度的宽度和长度。

[0082] 例如但不限制地,表面施加的鉴别部件620可以是印刷的鉴别部件或包括一种或多种刚性或柔性材料的鉴别部件,所述材料中或其上包括一个实施方案的磷光体化合物。例如但不限制地,表面施加的鉴别部件620可以包含包括一个实施方案的磷光体化合物的油墨、颜料、涂料或油漆。或者,表面施加的鉴别部件620可以包含其中或其上包括一个实施方案的磷光体化合物的一种或多种刚性或柔性的材料,其中接着将该衬底粘附或否则连接到制品衬底602的表面。根据不同的实施方案,表面施加的鉴别部件620可以具有大约1微米或更高的厚度622,并且表面施加的鉴别部件620可以具有小于或等于衬底602的宽度和长

度的宽度和长度。

[0083] 磷光体颗粒630可以均匀或不均匀地分散在衬底602内,如图6所示,或在其它实施方案中,分散在制品600的一个或多个其它组件内(例如,制品的一个或多个层或其它组件内)。磷光体颗粒630可以分散在衬底602或其它组件内,例如但不限制地,通过将颗粒630混合进用于衬底602或其它组件的基础材料(例如,纸浆、塑料基础树脂等)中,和/或通过用颗粒630的胶体分散体浸渍衬底602或其它组件。例如可以通过印刷、滴注或喷雾工艺进行浸渍。在一个实施方案中,磷光体颗粒630可以具有1微米-20微米范围内的粒径,尽管磷光体颗粒630也可小于或大于上面给出的范围。

[0084] 在各种实施方案中,制品600可以是选自下组的任何类型的制品:该组包括但不限于身份证、驾驶证、护照、身份证明文件、钞票、支票、公文、纸张、股票、包装组件、信用卡、银行卡、标签、封印、邮票、液体、人类、动物和生物样品。衬底602可以是各种类型的衬底中的任一种,且包括选自下组的一种或多种材料:该组包括但不限于纸张、聚合物、玻璃、金属、织物和纤维。

[0085] 虽然在前面的详细描述中至少提出了一个示例性的实施方案,但是应当理解存在大量变型。还应当理解该一个或多个示例性的实施方案仅仅只是例子,并不是意图以任何方式限制本发明的主题的范围、适用性或构型。反之,前面的详细描述将给本领域的技术人员提供完成本发明的示例性的实施方案方便的路线图,应当理解的是在示例性的实施方案中描述的元件的功能和排列方面可以进行各种变化,但并不脱离如所附的权利要求书和它们的法律等效物阐述的本发明的范围。

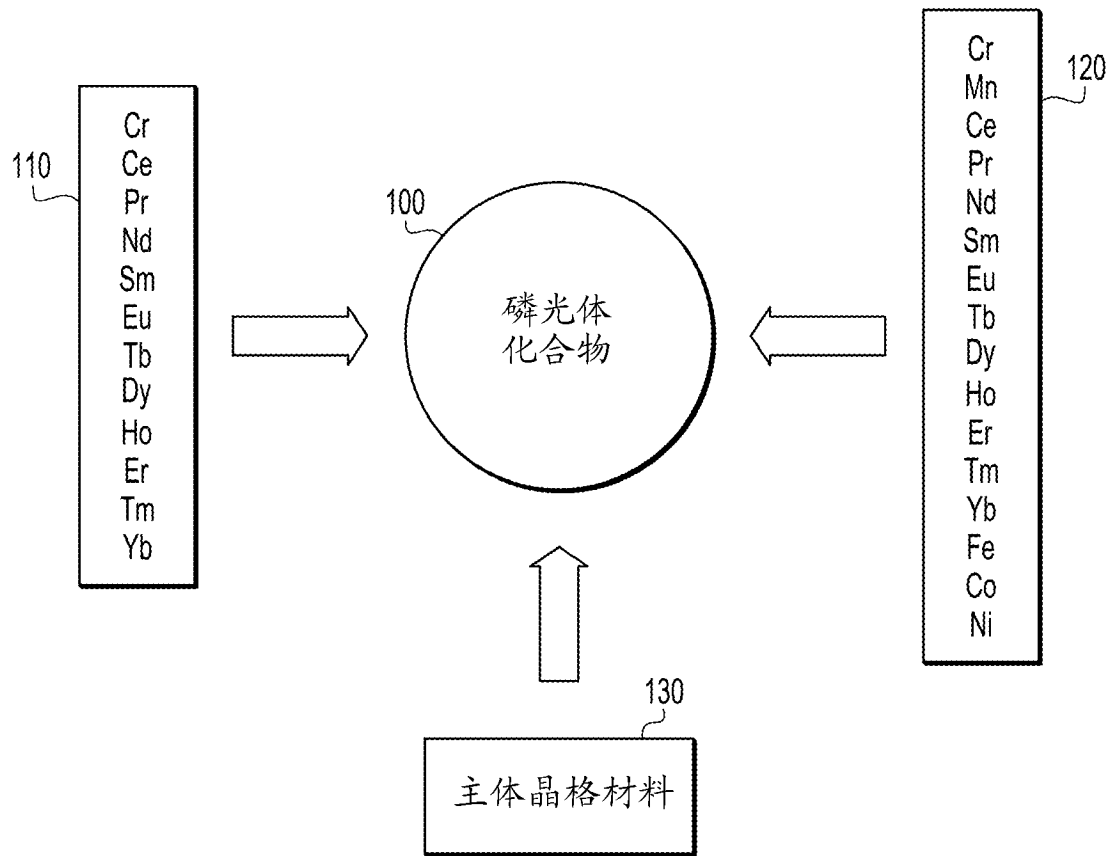


图 1

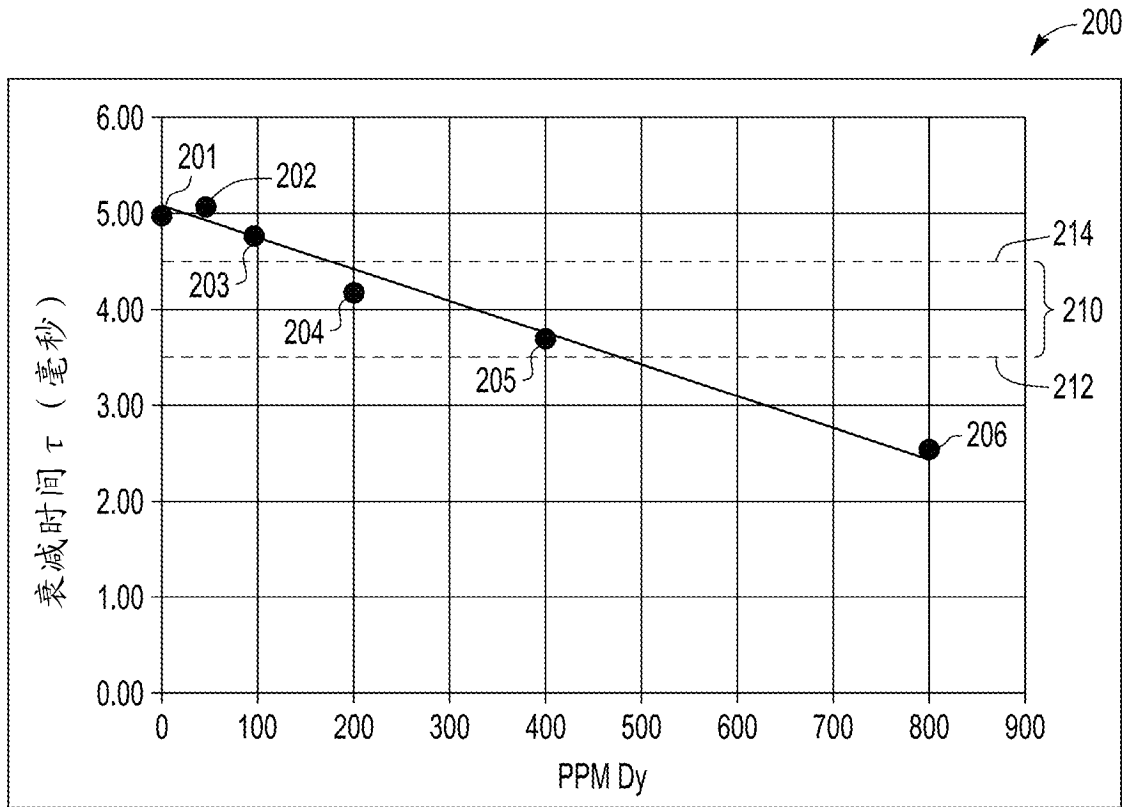


图 2

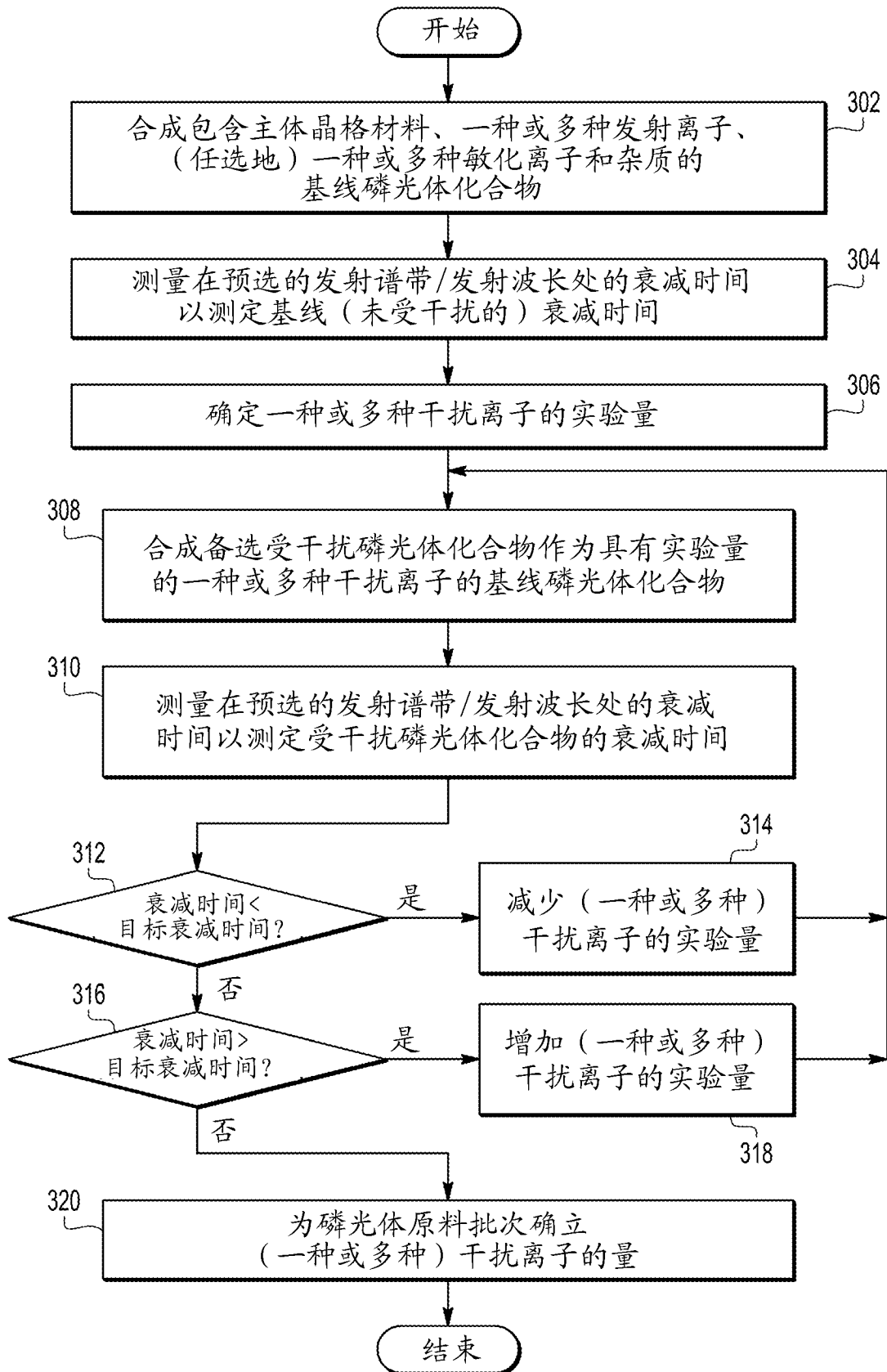


图 3

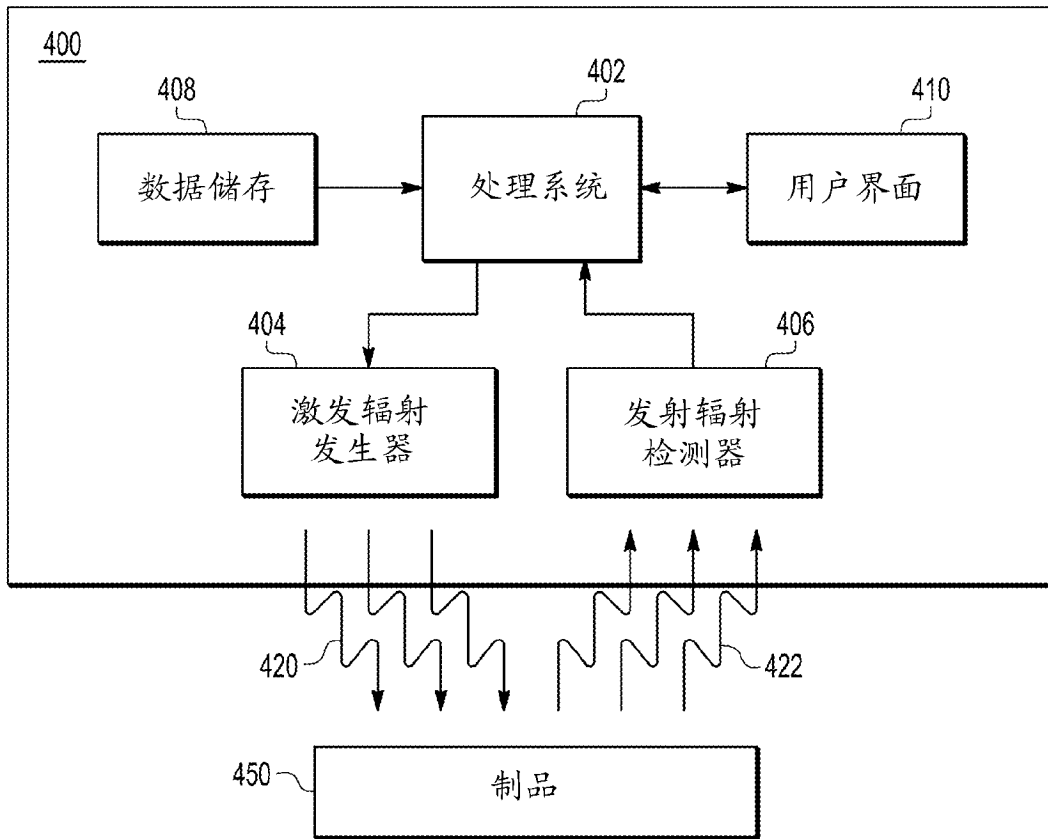


图 4

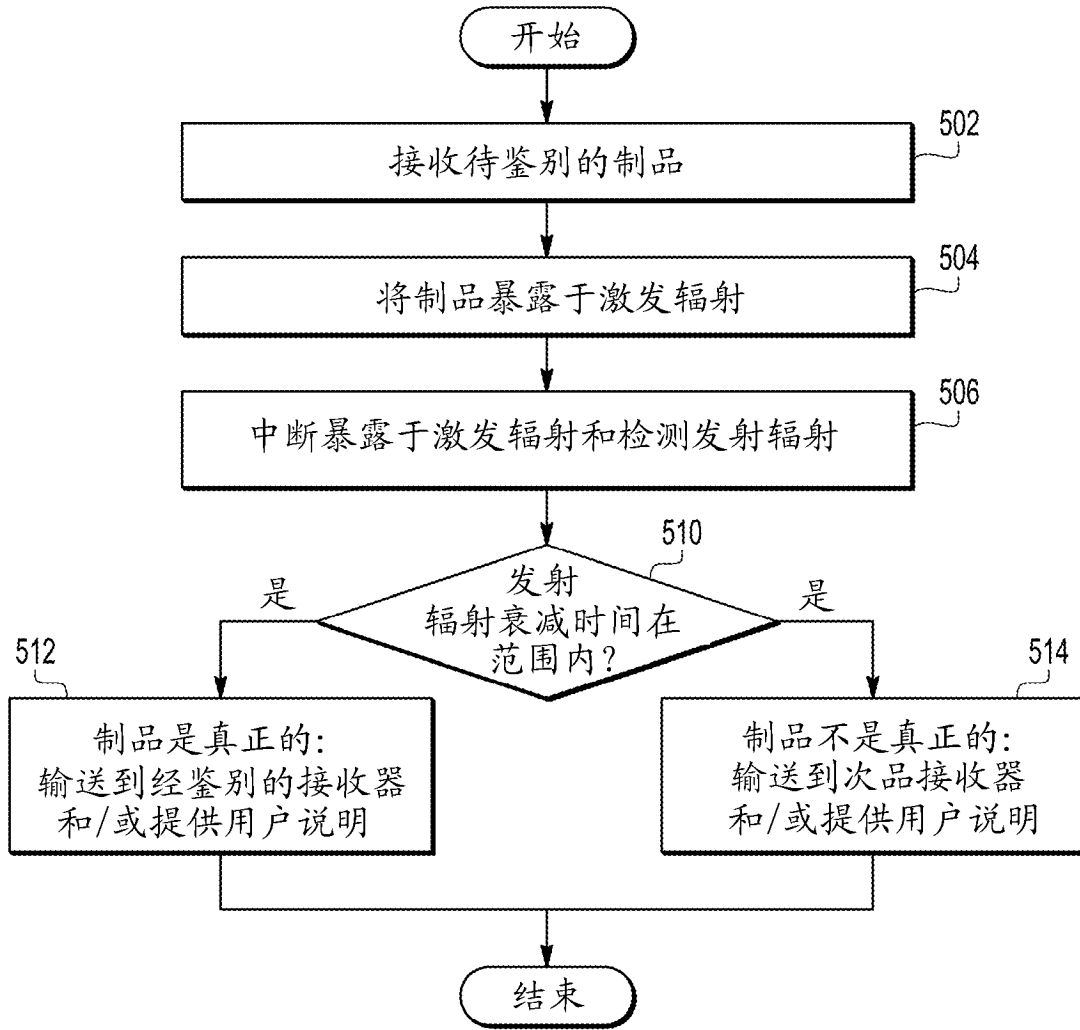


图 5

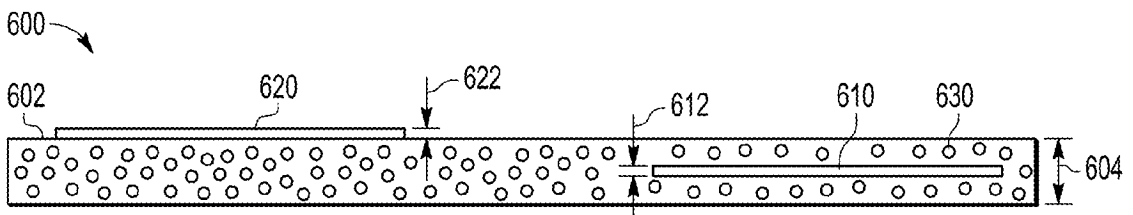


图 6