

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 606**

51 Int. Cl.:

G01N 21/64 (2006.01)

G07D 7/06 (2006.01)

C09K 11/80 (2006.01)

B41M 3/14 (2006.01)

B42D 25/29 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2012 PCT/US2012/046381**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2013 WO13012656**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2012 E 12814804 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2732271**

54 Título: **Compuestos de fósforo luminiscentes, artículos que incluyen tales compuestos, y métodos para su producción y uso**

30 Prioridad:

15.07.2011 US 201161508295 P

29.06.2012 US 201213538745

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.10.2017

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)

**115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**LAU, CARSTEN;
KANE, JAMES y
RAPOPORT, WILLIAM ROSS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 635 606 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Compuestos de fósforo luminiscentes, artículos que incluyen tales compuestos, y métodos para su producción y uso

5 **Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud no provisional estadounidense con n.º de serie 13/538.745, presentada el 29 de junio 2012; y reivindica el beneficio de la solicitud provisional estadounidense con n.º de serie 61/508295, presentada el 15 de julio 2011.

10

Campo técnico

La presente invención se refiere en general a compuestos que emiten radiación, a artículos que incluyen tales compuestos, y a métodos para su producción y uso y, más particularmente se refiere a compuestos de fósforo luminiscentes, a artículos que incluyen tales compuestos como características de autenticación, y a métodos para su producción y uso.

15

Antecedentes

Un compuesto de fósforo luminiscente es un compuesto que es capaz de emitir cantidades detectables de radiación en los espectros infrarrojo, visible y/o ultravioleta tras la excitación del compuesto mediante una fuente de energía externa. Un compuesto de fósforo luminiscente típico incluye al menos una red cristalina receptora, un ion emisor (por ejemplo, de un metal de tierras raras) y, en algunos casos, un ion "sensibilizante" (por ejemplo, de un metal de transición o de un metal de tierras raras diferente que puede absorber y transferir la energía al ión de metal de tierras raras emisor). La producción de radiación mediante un compuesto de fósforo se lleva a cabo mediante la absorción de radiación incidente por el/los ion(es) emisor(es) o por uno cualquiera o ambos de la red cristalina receptora y el/los ion(es) sensibilizante(s), la transferencia de energía desde la red cristalina receptora/el/los ion(es) sensibilizante(s) al/a los ion(es) emisor(es) y la radiación de la energía transferida mediante el/los ion(es) emisor(es).

25

Los componentes seleccionados de un compuesto de fósforo hacen que el compuesto tenga propiedades particulares, incluyendo longitudes de onda específicas para su energía de excitación ("radiación de excitación"), y una(s) posición/posiciones espectral(es) específica(s) para pico(s) en la energía emitida por los iones emisores del compuesto de fósforo ("radiación emitida"). No todos los iones tendrán emisión en todas las redes cristalinas receptoras. Hay muchos ejemplos en los que radiación que tiene potencial para emisión se extingue o la transferencia de energía desde los iones absorbentes o la red cristalina receptora a los iones emisores es tan escasa que los efectos de la radiación apenas pueden observarse. En otras redes cristalinas receptoras, los efectos de la radiación pueden ser muy grandes y con eficiencia cuántica próxima a la unidad.

30

35

Para un compuesto de fósforo específico que sí produce una radiación emitida observable, la(s) posición/posiciones espectral(es) del/de los pico(s) en su radiación emitida (es decir, su "firma espectral") puede(n) usarse para identificar unívocamente el compuesto de fósforo frente a compuestos diferentes. Principalmente, la firma espectral se debe al/a los ion(es) de tierras raras. Sin embargo, puede haber alteraciones espectrales debido a la influencia de la red cristalina receptora sobre los diversos iones, normalmente a través de la intensidad y el desdoblamiento del campo cristalino. Esto también resulta cierto para el comportamiento temporal de la radiación emitida.

40

45

Las propiedades espectrales únicas de algunos compuestos de fósforo los convierten en muy adecuados para su uso en la autenticación o identificación de artículos de valor o importancia particular (por ejemplo, billetes de banco, pasaportes, muestras biológicas, etcétera). Por consiguiente, se han incorporado compuestos de fósforo luminiscentes con firmas espectrales conocidas en diversos tipos de artículos para potenciar la capacidad para detectar falsificaciones o copias falsas de tales artículos, o para hacer un seguimiento de e identificar los artículos. Por ejemplo, se han incorporado compuestos de fósforo luminiscentes en diversos tipos de artículos en forma de aditivos, recubrimientos y características de autenticación impresas o aplicadas de otro modo.

50

Por ejemplo, el documento US-A-2009/0007815 da a conocer composiciones de fósforo luminiscentes que presentan una primera respuesta a una primera radiación electromagnética y, tras una exposición intermedia a una segunda radiación electromagnética, una segunda respuesta a la primera radiación electromagnética, que es diferente de la primera respuesta. Tales composiciones se dan a conocer como que se usan para formar medios fluidos incluyendo tintas, y recubrimientos, y pueden incorporarse en varios dispositivos, incluyéndolos como características de seguridad. El documento US-A-2004/0031931 da a conocer un método, un dispositivo y un sistema de seguridad para autenticar un marcaje luminiscente de sonda, que se basan en una comparación de las funciones de emisión de luminiscencia que dependen del tiempo de un material de sonda con aquel de un material de referencia.

55

60

El documento WO-A-2011/002960 da a conocer una composición de fósforo que puede usarse como característica de seguridad, que comprende una red receptora, un dopante y un componente que modifica la disminución lumínica, que es diferente del dopante y de la red, y que altera la tasa de la radiación emitida por la composición de fósforo.

65

Un artículo que incluye un compuesto de fósforo luminiscente puede autenticarse usando un equipo de autenticación diseñado especialmente. Más particularmente, un fabricante puede incorporar un compuesto de fósforo conocido en sus artículos "auténticos". Un compuesto de fósforo de este tipo puede denominarse compuesto de fósforo "de autenticación" (es decir, un compuesto de fósforo que tiene propiedades espectrales conocidas y temporales posiblemente conocidas, así como condiciones de excitación particulares, que se usa para propósitos de identificación y/o autenticación). El equipo de autenticación configurado para detectar la autenticidad de tales artículos tendrá conocimiento (por ejemplo, información almacenada) de las longitudes de onda de la radiación de excitación absorbible y las propiedades espectrales de la radiación emitida asociadas con el compuesto de fósforo de autenticación. Cuando se le proporciona un artículo de muestra para su autenticación, el equipo de autenticación expone el artículo a radiación de excitación que tiene longitudes de onda que se corresponden con las longitudes de onda conocidas de características de absorción del fósforo luminiscente que conducen directa o indirectamente a la radiación emitida deseada. El equipo de autenticación detecta y caracteriza los parámetros espectrales para cualquier radiación emitida que puede producirse por parte del artículo. Cuando la firma espectral de la radiación emitida detectada está dentro del rango de parámetros de autenticación del aparato de detección que se corresponde con el compuesto de fósforo de autenticación (denominado "espacio de parámetros de detección"), el artículo puede considerarse auténtico. A la inversa, cuando el equipo de autenticación no detecta las señales esperadas dentro del espacio de parámetros de detección, puede considerarse que el artículo no es auténtico (por ejemplo, un artículo falsificado o falso).

Las técnicas descritas anteriormente son altamente eficaces en la detección y la frustración de actividades de falsificación y copias falsas relativamente poco sofisticadas. Sin embargo, los individuos con los recursos y el equipo apropiados pueden hacer ingeniería inversa de un sistema de autenticación y/o emplear técnicas de espectrometría con el fin de determinar los componentes de algunos compuestos de fósforo. Los compuestos de fósforo pueden entonces reproducirse y aplicarse a artículos no auténticos, comprometiendo por tanto los beneficios de autenticación que de lo contrario pueden proporcionarse mediante un compuesto de fósforo particular. Por consiguiente, aunque se han desarrollado varios compuestos de fósforo para facilitar la autenticación de artículos de la manera descrita anteriormente, es deseable desarrollar compuestos y técnicas adicionales para autenticar artículos, que puedan hacer que las actividades de falsificación y de creación de copias falsas sean más difíciles, y/o que puedan resultar beneficiosos para la identificación y el seguimiento de artículos de interés particular. Además, otras características deseables y características de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención y las reivindicaciones adjuntas, tomadas junto con los dibujos adjuntos y estos antecedentes de la invención.

Breve resumen

La presente invención se refiere a un método para producir un compuesto de fósforo luminiscente que incluye la etapa de obtener un compuesto de fósforo inicial que incluye un material de red cristalina receptora de fósforo, uno o más iones emisores y una cantidad de impurezas de tierras raras, en el que el compuesto de fósforo inicial se caracteriza por una o más primeras constantes de tiempo de disminución lumínica. El método incluye además sintetizar un compuesto de fósforo alterado que incluye el material de red cristalina receptora de fósforo, el uno o más iones emisores, la cantidad de impurezas de tierras raras y una cantidad de uno o más iones perturbadores. Se miden una o más segundas constantes de tiempo de disminución lumínica del compuesto de fósforo alterado. Se determina si la una o más segundas constantes de tiempo de disminución lumínica son sustancialmente iguales a una o más constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas objetivo que son mayores de cero y menores que las correspondientes de la una o más primeras constantes de tiempo de disminución lumínica. Cuando al menos una de la una o más segundas constantes de tiempo de disminución lumínica no es sustancialmente igual a la una o más constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas objetivo, las etapas de sintetizar, medir y determinar se repiten para un compuesto de fósforo alterado candidato adicional que tiene una cantidad ajustada del uno o más iones perturbadores que es diferente de la cantidad inicial.

Según la invención, el material de red cristalina receptora se selecciona de un grupo que consiste en un óxido, un fluoruro, un oxisulfuro, un halogenuro, un borato, un silicato, un galato, un fosfato, un vanadato, un oxihalogenuro, un aluminato, un molibdato, un tungstato, un granate y un niobato. Además, el uno o más iones emisores incluyen uno o más iones de uno o más elementos seleccionados de un grupo que consiste en cromo, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio e iterbio. Además, el uno o más iones perturbadores incluyen uno o más iones de uno o más elementos seleccionados de un grupo que consiste en cromo, manganeso, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, hierro, cobalto y níquel.

En una realización preferida de la invención, repetir la etapa de sintetizar comprende aumentar la cantidad del uno o más iones perturbadores cuando la una o más segundas constantes de tiempo de disminución lumínica son mayores que la una o más constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas objetivo, y reducir la cantidad del uno o más iones perturbadores cuando la una o más segundas constantes de tiempo de disminución lumínica son menores que la una o más constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas objetivo.

Breve descripción de los dibujos

A continuación en el presente documento se describirán realizaciones de la presente invención en relación con las figuras siguientes, en las que los números de referencia similares indican elementos similares, y en las que:

- 5 la Fig. 1 representa componentes potenciales de un compuesto de fósforo, preparado según diversas realizaciones de ejemplo;
- la Fig. 2 es un gráfico que ilustra la constante de tiempo de disminución lumínica en función de la concentración de iones perturbadores para una composición de fósforo de ejemplo, preparada según una realización de ejemplo;
- 10 la Fig. 3 es un diagrama de flujo de un método para producir un compuesto de fósforo, según una realización de ejemplo;
- la Fig. 4 es un sistema para autenticar un artículo, que comprende una composición de fósforo preparada según una realización de ejemplo;
- 15 la Fig. 5 es un diagrama de flujo de un método para realizar una autenticación de un artículo que puede incluir un compuesto de fósforo, preparado según una realización de ejemplo; y
- 20 la Fig. 6 representa una vista en sección transversal de un artículo con características de autenticación incrustadas e impresas que contienen fósforo, composición de fósforo que se ha preparado según una realización de ejemplo.

Descripción detallada

- 25 La siguiente descripción detallada de diversas realizaciones de la invención es de naturaleza meramente a modo de ejemplo y no pretende limitar el contenido de la invención o la aplicación y los usos del contenido de la invención. Además, no se pretende estar restringidos a ninguna teoría presentada en los antecedentes anteriores o la siguiente descripción detallada.
- 30 En el presente documento se describen compuestos de fósforo luminiscentes preparados mediante el proceso de la invención, artículos que incorporan tales compuestos y métodos para su fabricación y uso. Los compuestos de fósforo descritos a continuación pueden usarse para una variedad de aplicaciones que incluyen, pero no se limitan a, incorporar tales compuestos de fósforo en artículos para potenciar los esfuerzos de autenticación de artículos. Las realizaciones de compuestos de fósforo, descritas a continuación, incluyen cada una uno o más “iones emisores”, uno o más “iones perturbadores” y opcionalmente uno o más iones sensibilizantes. Cuando uno de estos compuestos de fósforo se expone a radiación de excitación, la radiación de excitación puede absorberse directamente mediante uno o más de los iones emisores, y/u opcionalmente mediante uno o más iones sensibilizantes y/o mediante la red cristalina receptora con una transferencia posterior de la energía a uno o más de los iones emisores. De cualquier manera en la que se absorba la radiación de excitación, el/los ion(es) emisor(es) del compuesto de fósforo produce(n) radiación emitida que tiene una firma espectral única y una constante de tiempo de disminución lumínica que puede medirse. Sin el/los ion(es) perturbador(es), la radiación emitida producida por el compuesto de fósforo tiene una primera constante de tiempo de disminución lumínica. Sin embargo, con el/los ion(es) perturbador(es), la radiación emitida producida por el compuesto de fósforo tiene una segunda constante de tiempo de disminución lumínica, distinta de cero, que es diferente de la primera constante de tiempo de disminución lumínica (por ejemplo, más corta que la primera constante de tiempo de disminución lumínica). La magnitud de la reducción en el valor de la constante de tiempo de disminución lumínica es en función del/de los tipo(s) de ion(es) perturbador(es), la(s) naturaleza(s) del/de los ion(es) perturbador(es) y la(s) cantidad(es) del/de los ion(es) perturbador(es) sustituido(s) en la red cristalina.
- 40
- 45
- 50 La cantidad (o cantidades) de ion(es) perturbador(es) sustituido(s) en un lote adquirido de una red cristalina receptora se determina empíricamente basándose en una evaluación de la reserva de lote de partida (también denominada en el presente documento “materiales de partida de fósforo”, “fósforo de producción normal” o “compuesto de fósforo inicial”), que consiste en la red cristalina receptora, el/los ion(es) emisor(es), (opcionalmente) el/los ion(es) sensibilizante(s) y una cantidad de impurezas de tierras raras. La cantidad (o cantidades) de ion(es) perturbador(es) sustituido(s) en la red cristalina receptora se determina basándose en la evaluación de los materiales de partida de fósforo con el fin de conseguir una constante de tiempo de disminución lumínica objetivo predefinida para un compuesto de fósforo que está sintetizándose (denominado a continuación “constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo”).
- 55
- 60 Tal como se conoce, los niveles de impureza pueden variar muy ampliamente en los materiales de partida de fósforo que pueden usarse en la preparación de un compuesto de fósforo (por ejemplo, materiales de partida obtenidos por un productor de fósforos de producción normal). Se especifica que los materiales de partida de fósforo disponibles son normalmente puros al 99%, al 99,9%, al 99,95%, al 99,99% o al 99,999%. Este número indica el porcentaje (en peso) de un elemento de tierras raras deseado (por ejemplo, los iones emisores y sensibilizantes deseados) en un total de todos los elementos de tierras raras, todos expresados como óxidos, que se abrevian normalmente y se
- 65

denominan "TREO" (Total Rare Earth Oxides, óxidos de tierras raras totales) en los certificados de análisis. En el caso de un material puro al 99,9%, por ejemplo, el resto es del 0,1% o de 1000 ppm (partes por millón).

5 El resto de los elementos de tierras raras está constituido por una mezcla de otras impurezas de elementos de
tierras raras (es decir, elementos de tierras raras distintos de los iones emisores y sensibilizantes deseados). Más
particularmente, el resto incluye varios de, normalmente todos, los iones de tierras raras. Las concentraciones
relativas de los iones de tierras raras dependen del material de partida de tierras raras deseado. Puede esperarse
que cuanto más próximos estén los elementos en sus propiedades, más difícil será separarlos del elemento de
10 tierras raras deseado. En general, los elementos de tierras raras que están próximos entre sí en la tabla periódica
son más difíciles de separar, aunque éste no es siempre el caso. Además, el patrón de impurezas puede cambiar
dependiendo de la composición de la mena usada para generar los materiales de partida de fósforo. Es decir, el
patrón de distribución de tierras raras de la mena puede influir en el patrón de impurezas en el material de partida de
tierras raras que pasa a la síntesis de los materiales de partida de fósforo. Por consiguiente, es muy improbable, a lo
largo del tiempo, recibir materiales de partida de fósforo que tengan el mismo patrón inicial y las mismas cantidades
15 de impurezas.

Haciendo referencia de nuevo al caso de un material puro al 99,9%, la cantidad de impurezas es sustancial en
comparación con las cantidades de iones emisores (y opcionalmente iones sensibilizantes) que se dopan
deliberadamente en un material de red receptora. Tal como se indicará más detalladamente a continuación, una
20 cantidad de este tipo es incluso más sustancial en comparación con cantidades de uno o más iones perturbadores
que se sustituyen en la red cristalina receptora, según una realización. Sin embargo, el coste de materiales de
partida de fósforo aumenta significativamente a medida que aumenta el nivel de pureza. Por ejemplo, el coste de un
material ultrapuro (por ejemplo, puro al 99,999%) es extremadamente caro, mientras que el coste de un material
razonablemente puro (por ejemplo, puro al 99,9%) es sustancialmente menos caro. Por tanto, un fabricante de
25 compuestos de fósforo puede desear usar un material menos puro con el que pueda producir en la práctica un
compuesto de fósforo que tenga las características deseadas. Sin embargo, la cantidad y la naturaleza (es decir, el
tipo) de los iones de tierras raras de impurezas pueden ser entonces diferentes de un lote de material de partida a
otro lote de material de partida, y también en muchos casos no estar completamente analizado.

30 No todos los iones de impurezas tienen la misma concentración que el/los ion(es) perturbador(es) que se
sustituye(n) en una red cristalina receptora, según una realización. Además, no todos los iones de impurezas afectan
a cada ion emisor, y pueden no tener la misma influencia en cada red cristalina receptora. Según una realización, se
emplean métodos de síntesis de compuestos de fósforo para garantizar una calidad sustancialmente constante de
un compuesto de fósforo sintetizado. Más particularmente, las realizaciones incluyen métodos para producir un
35 compuesto de fósforo caracterizado por una constante de tiempo de disminución lumínica que puede distinguirse de
una constante de tiempo de disminución lumínica de un fósforo preparado de los materiales de partida de fósforo
correspondientes, mientras que es sustancialmente igual a una constante de tiempo de disminución lumínica
objetivo predefinida.

40 Además, las realizaciones incluyen la síntesis de compuestos de fósforo que se caracterizan por una constante de
tiempo de disminución lumínica objetivo a pesar de la presencia de una cantidad variable de iones de impurezas en
diferentes lotes de materiales de partida de fósforo. En algunos casos, un lote de material de fósforo puede ser de
pureza muy baja y/o puede tener un porcentaje tan grande de iones de tierras raras que se producen de manera
natural (distintos de los iones emisores deseados) que la constante de tiempo de disminución lumínica de los
45 materiales de fósforo está en realidad por debajo de la constante de tiempo de disminución lumínica alterada
objetivo. Debido a que la constante de tiempo de disminución lumínica disminuye a medida que la cantidad de iones
perturbadores aumenta (tal como se comentará junto con la Fig. 2), tales materiales de partida de fósforo no serán
convenientes para su uso en la síntesis de un compuesto de fósforo alterado con la constante de tiempo de
disminución lumínica objetivo, a menos que se realicen etapas de procesamiento adicionales para purificar
50 adicionalmente los materiales de partida de fósforo. La selección de materiales de partida de fósforo con una pureza
suficientemente alta y un coste razonable es un equilibrio de coste/rendimiento que puede ajustarse activamente
para crear un compuesto de fósforo con propiedades deseadas (por ejemplo, una constante de tiempo de
disminución lumínica objetivo predefinida deseada) de manera económica. Según una realización, se seleccionan
materiales de partida de fósforo que tienen una constante de tiempo de disminución lumínica que es mayor que la
55 constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo, y se añaden iones perturbadores para reducir la
constante de tiempo de disminución lumínica del compuesto de fósforo sintetizado hasta la constante de tiempo de
disminución lumínica alterada objetivo.

60 Los compuestos de fósforo preparados mediante las realizaciones de la presente invención tal como se describen a
continuación aumentan la diversidad de materiales disponibles que pueden usarse para la autenticación. Las
constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas que caracterizan los compuestos de fósforo comentados en
el presente documento pueden usarse, además de como posición espectral, como cantidad medible con el propósito
de una autenticación.

65 La Fig. 1 representa componentes potenciales de un compuesto de fósforo 100, preparado según diversas
realizaciones de ejemplo. El compuesto de fósforo 100 incluye un material de red cristalina receptora 130, uno o más

iones emisores 110, y uno o más iones perturbadores 120. El compuesto de fósforo 110 también puede incluir otros materiales (por ejemplo, uno o más iones sensibilizantes), aunque tales otros materiales no se comentan específicamente en el presente documento.

5 Tal como se mencionó anteriormente, hay al menos tres mecanismos para un ion emisor 110 para recibir energía para una radiación posterior. Por ejemplo, el/los ion(es) emisor(es) 110 puede(n) ser capaz(es) de absorber directamente radiación de excitación, y el ion emisor 110 puede irradiar después al menos parte de la energía absorbida (normalmente a una longitud de onda diferente con respecto a la radiación de excitación).
 10 Alternativamente, el material de red cristalina receptora 130 o un ion del mismo (por ejemplo, un ion vanadato) puede ser capaz de absorber radiación de excitación directamente, y transferir energía al/a los ion(es) emisor(es) 110. En una alternativa adicional, el material de red cristalina receptora 130 puede contener uno o más "iones de red" que puede sustituirse por uno o más iones emisores 110 e iones perturbadores 120, y opcionalmente uno o más iones sensibilizantes que pueden absorber radiación de excitación y transferir la energía resultante al/a los ion(es) emisor(es) 110. La absorción de red cristalina receptora puede ser útil, en algunos casos, aunque la absorción de red cristalina receptora no es particularmente útil en la mayoría de los casos. Más normalmente se usa un ion de metal de transición (por ejemplo, cromo) o un ion de metal de tierras raras (por ejemplo, erbio) como ion sensibilizante. Estos elementos también pueden actuar como iones emisores o también pueden transferir la energía a otros iones (por ejemplo, ion(es) emisor(s) 110), que irradian entonces la energía transferida. Prácticamente todos los materiales de red cristalina receptora pueden actuar como absorbedores en el rango ultravioleta, porque la energía fotónica de excitación es muy alta en este rango. Sin embargo, este fenómeno puede no producir ninguna emisión en absoluto a partir de los iones deseados incorporados.

Los iones de red que pueden remplazarse son iones dentro del material de red cristalina receptora 130 que pueden sustituirse por uno o más iones sensibilizantes, si se incluyen, uno o más iones emisores 110 y uno o más iones perturbadores 120, hasta e incluyendo el 100% de sustitución. El 100% de sustitución es poco frecuente, dado que la mayoría de los iones emisores se extinguen a una concentración muy por debajo de un nivel de sustitución del 100%. Sin embargo, hay unas pocas excepciones notables en las que iones particulares permiten sustituciones mayores, dado que pueden separarse más fácilmente en la red cristalina receptora tal como se describe a continuación. Los iones emisores y perturbadores 110, 120 pueden sustituirse a porcentajes de sustitución muy bajos (por ejemplo, dopados a menos del 1%), porcentajes de sustitución intermedios (por ejemplo, desde el 1% hasta el 20%) o porcentajes de sustitución altos (por ejemplo, desde el 20% hasta el 100%). Por ejemplo, pero no a modo de limitación, el neodimio (Nd) puede sustituirse a porcentajes relativamente bajos de hasta el 1,5%, el holmio (Ho) y el iterbio (Yb) pueden sustituirse a porcentajes intermedios de hasta el 20%, y el erbio (Er) puede sustituirse a porcentajes relativamente altos de hasta el 60%, aunque estos y otros iones pueden sustituirse también a porcentajes diferentes. Tal como se usa en el presente documento, el término "sustituido" significa sustituido a cualquier porcentaje, incluyendo porcentajes de sustitución bajos, intermedios y altos. La cantidad de cada ion sustituido en un material de red receptora se describe generalmente en términos de porcentaje atómico, siendo el número de iones del material de red receptora que pueden remplazarse mediante iones sensibilizantes, emisores y/o perturbadores igual al 100%. Un ion de un material receptor que permite el remplazo con iones sensibilizantes, emisores y/o perturbadores puede tener normalmente un tamaño similar, una carga similar y una preferencia de coordinación similar a la de los iones con los que se remplazará. Como pueden producirse diversas posiciones dentro de la red cristalina receptora, los iones en cada una de estas posiciones se considerarán para el porcentaje atómico de 100.

45 El material de red cristalina receptora 130 comprende un material en el que se incorporan (por ejemplo, se sustituyen) iones emisores 110 e iones perturbadores 120 y opcionalmente agentes sensibilizantes. Más particularmente, el material de red cristalina receptora 130 puede estar en forma de una red cristalina en la que diferentes constituyentes químicos pueden sustituir diversas posiciones dentro de la red. El material de red cristalina receptora 130 incluye un material seleccionado de un grupo que consiste en un óxido, un fluoruro, un oxisulfuro, un halogenuro, un borato, un silicato, un galato, un fosfato, un vanadato, un oxihalogenuro, un aluminato, un molibdato, un tungstato, un granate y un niobato. Por ejemplo, pero no a modo de limitación, la red cristalina receptora 130 puede incluir un granate de itrio (Y) y aluminio (YAG o $Y_3Al_5O_{12}$), oxisulfuro de itrio (YOS o Y_2O_2S), un granate de gadolinio (Gd) y galio (GGG, $Gd_3Ga_5O_{12}$) u otros materiales.

55 En diversas realizaciones, la concentración total de ion(es) emisor(es) 110 sustituido(s) en el material de red cristalina receptora 130 es suficiente para hacer que el compuesto de fósforo produzca una emisión detectable tras someterse de manera apropiada a radiación de excitación. Por ejemplo, la concentración total de ion(es) emisor(es) 110 sustituido(s) en el material de red cristalina receptora puede estar en un rango de desde aproximadamente el 0,095 de porcentaje atómico hasta aproximadamente el 99,995 de porcentaje atómico. Sin embargo, la concentración de ion(es) emisor(es) 110 que puede(n) sustituirse al tiempo que todavía producen la funcionalidad del compuesto de fósforo (por ejemplo, la funcionalidad de producir una emisión tras la exposición a radiación de excitación) depende del tipo de ion que esté sustituyéndose. En otras palabras, algunos iones pueden sustituirse a porcentajes relativamente altos al tiempo que todavía mantienen la funcionalidad del compuesto de fósforo, pero la funcionalidad puede verse inhibida si se sustituyen otros iones a los mismos porcentajes relativamente altos.

65

El/los ion(es) emisor(es) 110 incluye(n) uno o más iones de uno o más elementos seleccionados de un grupo que consiste en cromo (Cr), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), samario (Sm), europio (Eu), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm) e iterbio (Yb). Por ejemplo, uno o más del/de los ion(es) emisor(es) 110 puede(n) tener +3 valencias, en una realización, aunque uno o más del/de los ion(es) emisor(es) 110 puede(n) tener diferentes valencias (por ejemplo, +2 y/o +4), en otras realizaciones.

En un compuesto de fósforo según cualquiera de varias realizaciones, el/los ion(es) perturbador(es) 120 dentro del compuesto de fósforo 100 es/son diferente(s) del/de los ion(es) emisor(es) 110. La concentración total de ion(es) perturbador(es) 120 sustituido(s) en el material de red cristalina receptora 130 puede estar en un rango de desde aproximadamente el 0,0003 de porcentaje atómico hasta aproximadamente el 0,5 de porcentaje atómico, y está preferiblemente entre aproximadamente el 0,001 y el 0,2 de porcentaje atómico o más, en diversas realizaciones, aunque el/los ion(es) perturbador(es) 120 también puede(n) estar incluido(s) en porcentajes atómicos menores o mayores. La concentración de ion(es) perturbador(es) 120 sustituido(s) en el material de red cristalina receptora 130 puede ser mayor que cualquier nivel de impurezas de fondo para los materiales de partida, al tiempo que están a una concentración suficiente para conseguir una constante de tiempo de disminución lumínica deseada. Tal como se explicará más detalladamente a continuación, la concentración de ion(es) perturbador(es) 120 es directamente proporcional a la reducción en la constante de tiempo de disminución lumínica para el compuesto de fósforo. Un beneficio de añadir el/los ion(es) perturbador(es) 120 en concentraciones menores es que el/los ion(es) perturbador(es) 120 puede(n) ser muy difícil(es) de detectar sin acceso a equipos y técnicas sofisticados (por ejemplo, espectrometría de masas de descarga luminiscente (GDMS, Glow Discharge Mass Spectroscopy)). Por consiguiente, puede ser difícil hacer ingeniería inversa en la composición elemental de un compuesto de fósforo, según una realización. Por ejemplo, los sistemas de microanálisis por dispersión de energía de rayos X, de difracción de electrones por retrodispersión o de microfluorescencia de rayos X típicos pueden no ser capaces de cuantificar elementos que tienen concentraciones bajas (por ejemplo, del 1% o menos) en un compuesto de fósforo.

El/los ion(es) perturbador(es) 120 incluyen uno o más iones de uno o más elementos seleccionados de un grupo que consiste en cromo (Cr), manganeso (Mn), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), samario (Sm), europio (Eu), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb), hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni). Por ejemplo, uno o más del/de los ion(es) perturbador(es) 120 puede(n) tener +3 valencias, en una realización, aunque uno o más del/de los ion(es) perturbador(es) 120 puede(n) tener diferentes valencias (por ejemplo, +2 y/o +4), en otras realizaciones.

Tras la exposición a radiación de excitación, el/los ion(es) emisor(es) 110 dentro del compuesto de fósforo emite(n) fotones, y puede observarse la intensidad de la emisión a lo largo del tiempo. Tras la retirada de la radiación de excitación, la intensidad de la emisión disminuye a lo largo del tiempo, y la tasa de disminución lumínica para cada ion emisor 110 puede caracterizarse mediante una constante de tiempo de disminución lumínica. Por ejemplo, para una disminución lumínica exponencial simple en la intensidad de emisión, la constante de tiempo de disminución lumínica puede representarse mediante la constante τ en la ecuación:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (\text{Ecuación 1})$$

en la que t indica el tiempo, I indica la intensidad de emisión en el tiempo t , e I_0 indica la intensidad de emisión a $t=0$ (por ejemplo, $t=0$ puede corresponder al instante en el que se interrumpe la provisión de radiación de excitación). Aunque la intensidad de emisión para algunos compuestos de fósforo puede disminuir lumínicamente según la fórmula exponencial simple anterior, la intensidad de emisión para otros compuestos de fósforo puede verse afectada por múltiples disminuciones lumínicas exponenciales (por ejemplo, cuando están presentes múltiples mecanismos que afectan a la disminución lumínica). Según una realización, cada ion emisor 110 estará caracterizado por una primera constante de tiempo de disminución lumínica si el ion emisor está "inalterado" dentro del compuesto de fósforo (por ejemplo, como en un fósforo de producción normal). El término "inalterado", cuando se aplica a un ion emisor, se refiere a que el ion emisor está incluido en un compuesto de fósforo que carece de un ión perturbador correspondiente que de lo contrario puede tener un efecto significativo sobre las emisiones del ion emisor, significando un "efecto significativo" un efecto que es mayor de manera medible que los efectos que pueden producirse de lo contrario debido a impurezas de tierras raras (por ejemplo, impurezas presentes en cantidades pequeñas, tales como unas pocas ppm) presentes en el fósforo de producción normal. Esta constante de tiempo de disminución lumínica asociada con un ion emisor inalterado se denomina en el presente documento "constante de tiempo de disminución lumínica inalterada", que caracteriza un compuesto de fósforo (por ejemplo, un fósforo de producción normal) que no incluye ningún ion perturbador 120 más allá del nivel de impurezas de tierras raras que puede estar asociado con los materiales de partida. Tal como se comentó previamente, el nivel de impurezas de tierras raras en un compuesto de fósforo "inalterado" depende del nivel de pureza de los materiales de partida de fósforo. Aunque un nivel de impurezas relativamente bajo puede producir sólo cambios menores en las propiedades temporales de radiación emitida del compuesto de fósforo, niveles superiores de impurezas pueden producir cambios más pronunciados en las propiedades temporales del compuesto de fósforo.

Las realizaciones incluyen métodos para producir compuestos de fósforo alterados caracterizados por propiedades temporales de radiación emitida (por ejemplo, una constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo)

que son significativamente diferentes de las propiedades temporales de radiación emitida del fósforo de producción normal correspondiente. En una realización, la adición de uno o más ion(es) perturbador(es) produce un cambio significativo en las propiedades temporales de radiación emitida del fósforo de producción normal correspondiente. Tal como se usa en el presente documento, y según una realización, un “cambio significativo” en una propiedad temporal de radiación emitida puede definirse como una reducción en una constante de tiempo de disminución lumínica de un compuesto de fósforo del 20% o más. Según otra realización, un “cambio significativo” en una propiedad temporal de radiación emitida puede definirse como una reducción en una constante de tiempo de disminución lumínica de un compuesto de fósforo de sólo el 10% o más. Tal como se usa en el presente documento, el término “constante de tiempo de disminución lumínica inalterada” significa una constante de tiempo de disminución lumínica asociada con una emisión producida por un ion emisor (por ejemplo, uno de iones emisores 110) que está presente en un compuesto de fósforo que no incluye un ion perturbador (por ejemplo, uno de iones perturbadores 120) más allá del nivel de impurezas de tierras raras que puede estar asociado con los materiales de partida de fósforo (o un fósforo de producción normal).

Según diversas realizaciones, un compuesto de fósforo (por ejemplo, compuesto de fósforo 100) sí incluye, sin embargo, uno o más iones perturbadores 120, y cada ion perturbador 120 provoca un “cambio significativo” en la constante de tiempo de disminución lumínica inalterada para al menos uno del/de los ion(es) emisor(es) 110. Según una realización, para una red cristalina receptora y un ion emisor 110 particulares, se elige un ion perturbador 120 que producirá un cambio significativo deseado en la constante de tiempo de disminución lumínica para el compuesto de fósforo. Algún/Algunos ion(es) perturbador(es) 120 puede(n) provocar un cambio significativo en la constante de tiempo de disminución lumínica cuando se incluye(n) en una red cristalina receptora particular con un ion emisor particular 110, y otro(s) ion(es) perturbador(es) 120 puede(n) no provocar un cambio significativo en la constante de tiempo de disminución lumínica (aunque ese/esos otro(s) ion(es) perturbador(es) 120 pueden provocar cambios significativos cuando se incluye(n) en una red cristalina receptora diferente o con un ion emisor diferente 110). Una constante de tiempo de disminución lumínica que está alterada por un ion perturbador 120 se denomina en el presente documento “constante de tiempo de disminución lumínica alterada”. Una “constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo” es una constante de tiempo de disminución lumínica alterada que tiene un valor predefinido. Según una realización particular, una cantidad de un ion perturbador 120 (o múltiples iones perturbadores) se sustituye en el material de red cristalina receptora 130 para hacer que un ion emisor 110 (o múltiples iones emisores) tengan una constante de tiempo de disminución lumínica alterada (o más específicamente, una constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo) que es mayor de cero y menor que la constante de tiempo de disminución lumínica inalterada para el ion emisor 110. En otras palabras, el/los ion(es) perturbador(es) 120 tiene(n) el efecto de reducir la(s) constante(s) de tiempo de disminución lumínica del/de los ion(es) emisor(es) 110, sin extinguir completamente las emisiones. La cantidad de ion(es) perturbador(es) 120 sustituido(s) en la red cristalina receptora 130 con el fin de conseguir una constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo para el compuesto de fósforo 100 depende del nivel de impurezas en los materiales de partida de fósforo correspondientes, y esta cantidad se determina empíricamente, tal como se comentará más detalladamente a continuación. En diversas realizaciones, la disminución en la constante de tiempo de disminución lumínica puede producirse casi en un modo lineal tras añadir una cierta cantidad de ion(es) perturbador(es) 120. La correlación también puede seguir una ecuación no lineal, tal como, pero sin limitarse a, una función cuadrática. Puede predecirse una relación entre la cantidad de un ion perturbador y la constante de tiempo de disminución lumínica. Por consiguiente, un desarrollador de compuestos de fósforo puede seleccionar previamente un valor deseado para la constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo, y puede producir un compuesto de fósforo sintetizado que consigue ese valor seleccionando de varios posibles iones perturbadores y prediciendo las cantidades a las que se incluyen en el compuesto.

Como se comentará también más detalladamente a continuación, un sistema de autenticación (por ejemplo, el sistema 400, Fig. 4) es capaz de medir constantes de tiempo de disminución lumínica para compuestos de fósforo (por ejemplo, el compuesto de fósforo 100). Cuando una constante de tiempo de disminución lumínica medida para un ion emisor particular 110 corresponde a una constante de tiempo de disminución lumínica alterada, el compuesto de fósforo puede diferenciarse de un fósforo de producción normal (es decir, el mismo compuesto que carece del/de los ion(es) perturbador(es) 120, que tendría una constante de tiempo de disminución lumínica inalterada). Más específicamente, cuando la constante de tiempo de disminución lumínica medida es sustancialmente igual a una constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo, puede considerarse que el compuesto de fósforo es un compuesto de fósforo de autenticación. Según una realización, “sustancialmente igual” en este contexto significa que la constante de tiempo de disminución lumínica medida está dentro de un rango relativamente estrecho de constantes de tiempo de disminución lumínica que corresponden a la constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo. Con el fin de conseguir un alto nivel de seguridad, puede ser deseable que el rango de constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas objetivo sea relativamente estrecho (por ejemplo, un límite superior del rango está dentro del 5%, del 10% o algún otro porcentaje del límite inferior del rango). En al menos algunas realizaciones, la firma espectral del compuesto de fósforo con ion(es) perturbador(es) 120 preparado mediante el proceso de la invención puede ser sustancialmente la misma (en longitud de onda) que la firma espectral de un fósforo de producción normal correspondiente, a pesar de las constantes de tiempo de disminución lumínica diferentes, aunque este puede no ser siempre el caso. Independientemente, la cantidad de ion(es) perturbador(es) 120 incluido(s) en el compuesto de fósforo 100 de manera deseable es suficiente para permitir que una constante de tiempo de disminución lumínica alterada se diferencie de una constante de tiempo de disminución lumínica

inalterada correspondiente. Además, la diferencia entre las constantes de tiempo de disminución lumínica alterada e inalterada debe ser suficiente para considerar las variaciones de pureza de producción y los errores de medición potenciales. Por consiguiente, las diversas realizaciones incluyen compuestos de fósforo 100 con constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas (y más específicamente constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas objetivo) que son diferentes de manera detectable con respecto a las constantes de tiempo de disminución lumínica inalteradas de fósforos de producción normal correspondientes, proporcionando por tanto compuestos de fósforo adicionales que pueden usarse para autenticación y otros propósitos.

El término “compuesto de fósforo alterado” significa un compuesto de fósforo que incluye uno o más iones perturbadores que se han añadido intencionadamente al compuesto de fósforo, según una realización, mientras que un “compuesto de fósforo inalterado” se refiere al mismo compuesto de fósforo sin los iones perturbadores (más allá del nivel de impurezas que puede asociarse con los materiales de partida). En algunos casos, un ion emisor (por ejemplo, uno de los iones emisores 110, Fig. 1) se excita por medio de un proceso de absorción directa, que incluye proporcionar radiación de excitación dentro de la banda de absorción para el ion emisor. Alternativamente, la red cristalina receptora o un ion sensibilizante puede funcionar como trayectoria para excitar el ion emisor, tal como se describió previamente. En el primer caso, la emisión del ion emisor disminuye lumínicamente de manera rápida desde el nivel de resonancia de absorción hasta un nivel de almacenamiento. Generalmente, la banda de absorción está por encima del nivel de almacenamiento, aunque éste no es siempre el caso, y el tiempo de disminución lumínica desde el nivel de resonancia de absorción es muy rápido en comparación con el tiempo de disminución lumínica desde el nivel de almacenamiento. Desde el nivel de almacenamiento y en ausencia de un ion perturbador apropiado, puede producirse una emisión espontánea de fotones en una banda de longitud de onda determinada por el nivel de almacenamiento y un nivel de energía inferior.

Un ion perturbador apropiado para un ion emisor particular puede tener una resonancia con el nivel de almacenamiento en la transición desde el nivel de almacenamiento al nivel de energía inferior, lo que puede permitir una transferencia de energía preferencial al ion perturbador en vez de a través de la trayectoria de emisión normal (por ejemplo, emisión de fotones). Para el ion perturbador, la energía transferida desde el ion emisor al ion perturbador (por ejemplo, la energía “absorbida” por el ion perturbador) puede descargarse durante una disminución lumínica no radiactiva muy rápida hasta un estado básico. Esto lleva al ion perturbador de vuelta al estado no excitado para repetir el proceso. En diversas realizaciones, pueden seleccionarse iones perturbadores que tienden a tener valores muy altos de niveles de energía (por ejemplo, Dy), aunque esto no es un requisito. Esto permite que el ion perturbador esté en o próximo a la resonancia para un número relativamente grande de iones emisores (por ejemplo, iones radiactivos “buenos”), permitiendo por tanto que la energía del estado excitado para los iones emisores se desvíe rápidamente mediante el ion perturbador sin tanta producción radiactiva como se hubiese producido si el ion perturbador no estuviese presente en el material de red cristalina receptora. Tal como se explicará más detalladamente a continuación, la(s) constante(s) de tiempo de disminución lumínica de la radiación electromagnética emitida desde uno o más de los iones emisores 110 puede(n) usarse para determinar si el compuesto de fósforo 100 corresponde o no a un compuesto de fósforo de autenticación.

La Fig. 2 es un gráfico 200 que ilustra la constante de tiempo de disminución lumínica (τ) en función de la concentración de iones perturbadores para una composición de fósforo de ejemplo, preparada según una realización de ejemplo. Más particularmente, el gráfico 200 representa el efecto sobre la constante de tiempo de disminución lumínica, en milisegundos (ms), de granate de itrio y aluminio (YAG) puro al 99,99% con aproximadamente el 4% de erbio (Er) sustituido como ion emisor, y diversas cantidades de disprosio (Dy) sustituido como ion perturbador.

El punto 201 corresponde a un compuesto de fósforo YAG:Er que no incluye nada de disprosio sustituido intencionadamente, aunque las impurezas de tierras raras en los materiales de partida YAG:Er contienen casi con toda certeza alguna cantidad de disprosio, junto con otras impurezas de tierras raras (y distintas de tierras raras). Tal como se describirá más detalladamente a continuación, el punto 201 puede cuantificar un resultado experimental obtenido (por ejemplo, en el bloque 304, Fig. 3) midiendo una constante de tiempo de disminución lumínica inalterada para un compuesto de fósforo inicial. Por el contrario, los puntos 202-206 corresponden a compuestos de fósforo YAG:Er que incluyen cantidades de disprosio (como ion perturbador) a aproximadamente 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 400 ppm y 800 ppm, respectivamente. Tal como se describirá también más detalladamente a continuación, puede considerarse que las diversas cantidades de disprosio son “cantidades experimentales” de un ion perturbador (por ejemplo, tal como se define en el bloque 306, Fig. 3), y los puntos 202-206 pueden cuantificar resultados experimentales obtenidos (por ejemplo, en el bloque 310, Fig. 3) midiendo las constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas para los compuestos de fósforo alterados correspondientes.

Haciendo referencia de nuevo a la Fig. 2, entre cero y 800 ppm de disprosio sustituido intencionadamente, la constante de tiempo de disminución lumínica cae desde aproximadamente 5,00 ms hasta aproximadamente 2,50 ms, lo que representa una reducción del 50% en la constante de tiempo de disminución lumínica. Tal como se indica, la reducción de constante de tiempo de disminución lumínica con una concentración de iones perturbadores creciente es casi lineal a lo largo del rango de sustitución. Sin embargo, puede no observarse una reducción lineal para muchas combinaciones de red cristalina receptora, ion emisor e ion perturbador. Además de las reducciones en la constante de tiempo de disminución lumínica, también puede observarse una reducción de señal significativa con

una concentración de iones perturbadores creciente. La reducción de señal también puede ser (o puede no ser) casi lineal a lo largo de un rango de sustitución restringido.

Tal como se mencionó previamente, las realizaciones incluyen sintetizar un compuesto de fósforo alterado con una constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo predefinida, pudiendo estar la constante de tiempo de disminución lumínica dentro de un rango relativamente estrecho de constantes de tiempo de disminución lumínica. Por ejemplo, para el compuesto de fósforo YAG:Er de la Fig. 2, puede desearse producir un compuesto de fósforo YAG:Er alterado sustituyendo una cantidad de disprosio que da como resultado una constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo de aproximadamente 4,00 ms. Más particularmente, puede desearse producir un compuesto de fósforo YAG:Er alterado con una constante de tiempo de disminución lumínica alterada en un rango 210 que abarca la constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo de 4,00 ms. Por ejemplo, la constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo puede ser cualquier constante de tiempo de disminución lumínica dentro de un rango de aproximadamente 3,50 ms a aproximadamente 4,50 ms, tal como se indica mediante los límites de rango inferior y superior 212, 214. Este rango 210 corresponde a la constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo de 4,00 ms +/- el 12,5% (por ejemplo, un rango de precisión de +/- el 12,5%). Tal como se indica en la Fig. 2, los puntos 204 y 205 se encuentran dentro del rango 210, y estos puntos 204, 205 corresponden a la adición de disprosio a 200 ppm y 400 ppm, respectivamente. Por consiguiente, para los materiales de partida YAG:Er dados, con el fin de producir un compuesto de fósforo alterado caracterizado por una constante de tiempo de disminución lumínica alterada dentro del rango 210, el disprosio puede añadirse en cantidades de aproximadamente 200 ppm, 400 ppm o alguna cantidad intermedia.

Dado que el YAG:Er que constituye los materiales de partida de fósforo ya contenía una cierta cantidad de impurezas de tierras raras antes de la sustitución intencionada de disprosio como ion perturbador, la constante de tiempo de disminución lumínica que corresponde al punto 201 probablemente es significativamente menor que lo que sería la constante de tiempo de disminución lumínica para un compuesto de fósforo YAG:Er ultrapuro (por ejemplo, puro al 99,999%). Sin embargo, tal como se comentó previamente, el coste del material ultrapuro es sustancialmente mayor que el coste de material razonablemente puro, y las realizaciones comentadas a continuación facilitan la producción de compuestos de fósforo alterados que tienen constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas predefinidas deseadas usando materiales de partida de fósforo de precio económico. Sin embargo, en algunos casos puede ser deseable usar materiales de partida de fósforo que tengan una pureza superior, porque el rendimiento de fósforo usando materiales de alta pureza puede ser mayor que los rendimientos que pueden obtenerse usando materiales de menor pureza. Por consiguiente, al seleccionar los materiales de partida de fósforo para su uso con las diversas realizaciones pueden tenerse en cuenta consideraciones de coste/rendimiento.

La Fig. 3 es un diagrama de flujo de un método para producir un compuesto de fósforo (por ejemplo, el compuesto de fósforo 100, Fig. 1), según una realización de ejemplo. Generalmente, puede crearse un compuesto de fósforo según una realización usando cualquiera de varios procesos convencionales que conocen los expertos en la técnica, excepto porque, según una realización, se añade una proporción relativamente pequeña de uno o más iones perturbadores (por ejemplo, los iones perturbadores 120, Fig. 1) al compuesto usando una(s) molécula(s) fuente compatible(s) que contiene(n) el/los ion(es) perturbador(es), durante la creación del compuesto. La cantidad (o cantidades) del/de los ion(es) perturbador(es) puede determinarse basándose en un análisis de los materiales de partida de fósforo (es decir, la red cristalina receptora, ion(es) emisor(es), ion(es) sensibilizante(s) (opcional(es)) y las impurezas de tierras raras incluidas) y un análisis posterior de uno o más compuestos de fósforo candidatos que incluyen diversas cantidades y/o tipos de ion(es) perturbador(es). Esencialmente se emplean técnicas empíricas para producir un compuesto de fósforo que se caracteriza por una constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo, consiguiéndose la constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo sustituyendo una cantidad de ion(es) perturbador(es) en la red cristalina receptora, y la cantidad depende de la pureza de la reserva de lote de partida, entre otras cosas. Aunque la descripción a continuación del método describe analizar sólo una constante de tiempo de disminución lumínica alterada (incluyendo comparaciones con sólo una constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo), debe entenderse que el método también puede usarse para analizar múltiples constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas asociadas con múltiples iones emisores (incluyendo comparaciones con múltiples constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas objetivo).

Antes de determinar empíricamente una cantidad (o cantidades) de ion(es) perturbador(es) a incluir en el compuesto de fósforo alterado, puede realizarse un análisis químico en un compuesto de fósforo inicial (por ejemplo, un compuesto de fósforo generado usando un lote particular de materiales de partida de fósforo) y/o sus materiales de partida constituyentes. Tal como se comentó anteriormente, los materiales de partida de fósforo incluyen alguna cantidad de impurezas, que puede consistir en diversas concentraciones de diferentes impurezas de tierras raras. El análisis químico puede incluir, por ejemplo, determinar cuáles de las impurezas afectan al comportamiento temporal del compuesto de fósforo inicial, y cuáles no. Las impurezas de elementos raros que están muy próximas en la tabla periódica a los ion(es) emisor(es) pueden tener el mayor efecto. Además, aunque algunas impurezas pueden estar incluidas a concentraciones muy bajas (por ejemplo, cantidades traza), todavía pueden tener un efecto pronunciado sobre el comportamiento temporal del compuesto de fósforo inicial. Según una realización, el comportamiento temporal del compuesto de fósforo inicial y el conocimiento adquirido en el contexto del análisis químico pueden usarse para determinar un ion perturbador adecuado (o combinación de iones perturbadores) que

produce el comportamiento temporal deseado (por ejemplo, una constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo).

5 El método puede empezar, en el bloque 302, obteniendo (por ejemplo, como materiales de partida de fósforo) o sintetizando un compuesto de fósforo inicial que comprende un material de red receptora, uno o más iones emisores, (opcionalmente) uno o más iones sensibilizantes y alguna cantidad de impurezas de tierras raras. Tal como se comentó previamente, la cantidad de impurezas de tierras raras define la pureza del compuesto de fósforo inicial. Las realizaciones pueden usarse con compuestos de fósforo iniciales que tienen diversas cantidades de impurezas de tierras raras, incluyendo cantidades significativas de impurezas de tierras raras. Por ejemplo, las realizaciones pueden usarse con compuestos de fósforo iniciales que tienen cualquier nivel de pureza incluyendo compuestos de fósforo iniciales caracterizados por ser puros al 99%, al 99,9%, al 99,95%, al 99,99% o al 99,999%.

15 La síntesis del compuesto de fósforo inicial incluye preparar una combinación de un material de red cristalina receptora de fósforo (por ejemplo, el material de red cristalina receptora 130, Fig. 1), uno o más iones emisores (por ejemplo, uno o más de iones emisores 110, Fig. 1), y (opcionalmente) uno o más iones sensibilizantes para formar un compuesto de fósforo preliminar. En algunos casos, esto puede conseguirse usando química del estado sólido. Por ejemplo, pero no a modo de limitación, cuando el compuesto de fósforo es un óxido de fósforo, esto puede incluir combinar proporciones correctas de diversos óxidos con óxidos del ion emisor y del ion sensibilizante. Estos óxidos se mezclan y se cuecen durante un tiempo prescrito. En otros casos pueden usarse técnicas de química de disolución, en las que los diversos materiales se disuelven, posteriormente se precipitan y posteriormente se cuecen. Tal como se comentó previamente, cuando se incorpora en la red receptora material, cada ion emisor seleccionado para el compuesto tiene una primera constante de tiempo de disminución lumínica, que puede verse afectada por la presencia de las impurezas en el compuesto de fósforo inicial.

25 Dependiendo del proceso particular usado para crear el compuesto, pueden incluirse otros materiales en la combinación del material de red cristalina receptora, ion(es) emisor(es) e ion(es) sensibilizante(s) en la formación del compuesto de fósforo inicial. Por ejemplo, pero no a modo de limitación, pueden incluirse diversos agentes fluidificantes y otros precursores dentro del compuesto de fósforo inicial. Tras combinar los materiales de partida de fósforo, el compuesto de fósforo inicial se procesa posteriormente. Por ejemplo, pero no a modo de limitación, el procesamiento posterior puede incluir realizar uno cualquiera o más de los siguientes procesos en el compuesto de fósforo inicial: cocido; recocado; suspensión; eliminación de los precursores (por ejemplo, para eliminar los agentes fluidificantes); molienda; sedimentación; y sonicación.

35 En el bloque 304, el tiempo de disminución lumínica del compuesto de fósforo inicial se mide a una longitud de onda/banda de emisión seleccionada previamente para determinar una constante de tiempo de disminución lumínica inicial (o una constante de tiempo de disminución lumínica inalterada). La constante de tiempo de disminución lumínica inicial puede usarse, por ejemplo, para garantizar que la constante de tiempo de disminución lumínica alterada de un compuesto de fósforo alterado es suficientemente diferente de la constante de tiempo de disminución lumínica que caracteriza el compuesto de fósforo inalterado. Métodos y aparatos para medir los tiempos de disminución lumínica se comentan más detalladamente en relación con las Figs. 4 y 5, más adelante, y tales métodos y aparatos no se comentan aquí por motivos de brevedad.

45 Una vez que se determina la constante de tiempo de disminución lumínica inicial, entonces se realiza un proceso iterativo de sintetizar y analizar compuestos de fósforo candidatos, con el fin de determinar una cantidad (o cantidades) de ion(es) perturbador(es) que deben sustituirse en la red cristalina receptora para conseguir una constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo. En el bloque 306, se define una cantidad experimental inicial para cada uno del uno o más iones perturbadores. Por ejemplo, la cantidad experimental inicial para cada ion perturbador puede ser inicialmente una cantidad relativamente baja, y el proceso iterativo puede aumentar gradualmente la cantidad (por ejemplo, en el bloque 318) hasta que se consigue la constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo. A la inversa, la cantidad experimental inicial para cada ion perturbador puede ser inicialmente una cantidad relativamente alta, y el proceso iterativo puede reducir gradualmente la cantidad (por ejemplo, en el bloque 314) hasta que se consigue la constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo. El flujo de proceso descrito a continuación contempla cualquier método.

55 En el bloque 308, se sintetiza un compuesto de fósforo alterado candidato que comprende los materiales de partida de fósforo en el compuesto de fósforo inicial (es decir, el material de red receptora, el uno o más iones emisores, (opcionalmente) uno o más iones sensibilizantes y las impurezas de tierras raras) y la cantidad experimental inicial de cada uno del uno o más iones perturbadores. La síntesis del compuesto de fósforo alterado se realiza de manera deseable usando sustancialmente los mismos procesos que se usaron para sintetizar el compuesto de fósforo inicial (por ejemplo, etapa 302), aunque también pueden usarse procesos diferentes.

65 En el bloque 310, el tiempo de disminución lumínica del compuesto de fósforo alterado candidato se mide a la longitud de onda/banda de emisión seleccionada previamente para determinar una constante de tiempo de disminución lumínica alterada para el compuesto de fósforo alterado candidato. Entonces se determina si la constante de tiempo de disminución lumínica alterada es igual a la constante de tiempo de disminución lumínica objetivo, dentro de un grado de precisión aceptable (por ejemplo, dentro de desde el 1% hasta el 5% o algún otro

grado de precisión). Por ejemplo, puede determinarse inicialmente, en el bloque 312, si la constante de tiempo de disminución lumínica alterada medida en el bloque 310 es menor que la constante de tiempo de disminución lumínica objetivo.

5 Cuando la constante de tiempo de disminución lumínica alterada es menor que la constante de tiempo de disminución lumínica objetivo, puede asumirse que la cantidad experimental de uno o más de los iones perturbadores en el compuesto de fósforo alterado candidato es demasiado alta (por ejemplo, los iones perturbadores extinguen demasiado de las emisiones del/de los ion(es) emisor(es)). En tal caso, se reduce la cantidad experimental de al menos uno del uno o más iones perturbadores, en el bloque 314. El método entonces se repite tal como se muestra, sintetizándose (en el bloque 308) y analizándose (en los bloques 310, 312) un nuevo compuesto de fósforo alterado candidato.

15 Haciendo referencia de nuevo al bloque 312, cuando la constante de tiempo de disminución lumínica alterada no es menor que la constante de tiempo de disminución lumínica objetivo, puede determinarse adicionalmente, en el bloque 316, si la constante de tiempo de disminución lumínica alterada es mayor que el tiempo de disminución lumínica objetivo. Cuando la constante de tiempo de disminución lumínica alterada es mayor que la constante de tiempo de disminución lumínica objetivo, puede asumirse que la cantidad experimental de uno o más de los iones perturbadores en el compuesto de fósforo alterado candidato es demasiado baja (por ejemplo, los iones perturbadores no extinguen suficientemente las emisiones del/de los ion(es) emisor(es)). En tal caso, se aumenta la cantidad experimental de al menos uno del uno o más iones perturbadores, en el bloque 318. El método entonces se repite tal como se muestra, sintetizándose (en el bloque 308) y analizándose (en los bloques 310, 312 y 316) un nuevo compuesto de fósforo alterado candidato. Debe entenderse que los bloques 312 y 314 pueden realizarse en orden inverso, en una realización alternativa.

25 Durante el proceso de determinar la cantidad de ion(es) perturbador(es) a incluir en el compuesto de fósforo alterado, y una vez que se ha recopilado una cantidad suficiente de datos, puede establecerse una relación (por ejemplo, una curva de correlación) entre la diferencia en el tiempo de disminución lumínica (es decir, la diferencia entre una constante de tiempo de disminución lumínica alterada para un compuesto de fósforo alterado candidato particular y la constante de tiempo de disminución lumínica objetivo) y la cantidad de un ion perturbador (o combinación de iones perturbadores) que debe incluirse en el compuesto de fósforo para conseguir la constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo.

35 Cuando se determina que la constante de tiempo de disminución lumínica alterada es igual a la constante de tiempo de disminución lumínica objetivo dentro de un nivel de precisión aceptable (es decir, ambas etapas 312 y 316 producen un resultado negativo), puede asumirse que se ha descubierto una cantidad de cada ion perturbador, que producen un compuesto de fósforo alterado que se caracteriza por la constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo. Por consiguiente, en el bloque 320, se considera que se ha establecido la cantidad de cada ion perturbador para el lote particular de materiales de partida de fósforo usados en el proceso.

40 Una vez que se ha determinado la cantidad de cada ion perturbador (por ejemplo, usando el método de la Fig. 3), entonces pueden sintetizarse cantidades a granel del compuesto de fósforo alterado usando la cantidad de cada ion perturbador determinada usando el método. El compuesto de fósforo alterado resultante puede incorporarse entonces en cualquiera de una variedad de artículos, de modo que pueden implementarse los beneficios de sus diversas características. Por ejemplo, pero no a modo de limitación, el compuesto de fósforo alterado puede incorporarse en un artículo para proporcionar una manera de autenticar el artículo.

La Fig. 4 es un sistema 400 para autenticar un artículo 450, que comprende una composición de fósforo preparada según una realización de ejemplo. El sistema 400 incluye un sistema de procesamiento 402, un generador de radiación de excitación 404, un detector de radiación emitida 406, un almacenamiento de datos 408 y una interfaz de usuario 410. El sistema de procesamiento 402 puede incluir uno o más procesadores y un conjunto de circuitos asociado, que está configurado para implementar procesos de control y de análisis (por ejemplo, en forma de algoritmos de software ejecutable) asociados con la autenticación de un artículo (por ejemplo, el artículo 450). El sistema de procesamiento 402 está configurado para proporcionar señales de control al generador de radiación de excitación 404, que hacen que el generador de radiación de excitación 404 dirija radiación de excitación 420 hacia el artículo 450. En las señales de control, el sistema de procesamiento 402 puede especificar la sincronización (por ejemplo, el tiempo de inicio, el tiempo de parada y/o la duración) de la provisión de radiación de excitación y/u otros parámetros asociados con la radiación de excitación particular que va a generarse (por ejemplo, intensidades y/u otros parámetros). Normalmente, el ancho de banda de la radiación de excitación se determina previamente basándose en la fuente de excitación que se incluye como parte del generador de radiación de excitación 404 (por ejemplo, el ancho de banda de excitación producido por un diodo láser o diodo emisor de luz seleccionado). Los diversos parámetros de generación de radiación y/o sincronización pueden recuperarse del almacenamiento de datos 408, por ejemplo. El generador de radiación de excitación 404 puede incluir, por ejemplo pero no a modo de limitación, uno o más láseres, diodos láser, diodos emisores de luz (LED), filamentos incandescentes, lámparas u otras fuentes de excitación.

65

Además de controlar el generador de radiación de excitación 404, el sistema de procesamiento 402 está configurado para proporcionar entradas de control al detector de radiación emitida 406, que hacen que el detector de radiación emitida 406 intente detectar la radiación emitida 422 producida por el artículo 450 en respuesta a haber absorbido (ya sea directa o indirectamente) al menos algo de la radiación de excitación 420. El detector de radiación emitida 406 puede incluir, por ejemplo pero no a modo de limitación, un filtro espectral, uno o más sensores electroópticos, tubos fotomultiplicadores, fotodiodos de avalancha, fotodiodos, dispositivos de carga acoplada, dispositivos de inyección de carga, películas fotográficas u otros dispositivos de detección. Por ejemplo, el detector de radiación emitida 406 incluye un filtro espectral situado entre el artículo 450 y un fotodetector. El filtro espectral deja pasar luz sólo dentro de una banda espectral de interés, y rechaza toda la demás luz. El fotodetector tiene sensibilidad dentro de la banda espectral de interés, y por consiguiente puede detectar la luz que pasa a través del filtro espectral que está dentro de esa banda espectral. El detector de radiación emitida 406 puede digitalizar valores de intensidad en uno o más intervalos seleccionados previamente (por ejemplo, empezando a $t=0$, y entonces después cada 0,1 milisegundos, durante varios intervalos). El detector de radiación emitida 406 proporciona información al sistema de procesamiento 402 (por ejemplo, los valores de intensidad digitalizados), lo que permite caracterizar las propiedades temporales de cualquier radiación detectada 422.

El sistema de procesamiento 402 está configurado para analizar tal información, tras su recepción, con el fin de determinar si las propiedades temporales de cualquier radiación detectada (por ejemplo, la constante de tiempo de disminución lumínica) corresponden o no a las propiedades temporales de un compuesto de fósforo de autenticación. Además, el sistema de procesamiento 402 puede determinar si la magnitud de la radiación detectada está dentro de un rango determinado previamente. Por ejemplo, la información que caracteriza las propiedades temporales y el rango de las magnitudes de emisión de uno o más compuestos de fósforo de autenticación pueden recuperarse del almacenamiento de datos 408. El sistema 400 puede usarse para detectar las propiedades temporales de emisiones dentro de una única banda de frecuencia relativamente estrecha (por ejemplo, para detectar emisiones de un único ion emisor), o el sistema 400 puede usarse para detectar las propiedades temporales de emisiones dentro de múltiples bandas de frecuencia (por ejemplo, para detectar emisiones de múltiples iones emisores). Más específicamente, el sistema 400 puede detectar las constantes de tiempo de disminución lumínica de emisiones dentro de una o más bandas de frecuencia.

El sistema 400 puede entonces determinar si las propiedades temporales (y/o la magnitud de emisión) de radiación detectada corresponden a las propiedades temporales (y/o el rango de magnitudes de emisión) de un compuesto de fósforo de autenticación. Por ejemplo, el sistema 400 puede determinar si la(s) constante(s) de tiempo de disminución lumínica medida(s) son iguales a la(s) constante(s) de tiempo de disminución lumínica alterada(s) objetivo asociada(s) con un compuesto de fósforo de autenticación. Cuando las propiedades temporales de la radiación detectada corresponden a las propiedades temporales de un compuesto de fósforo de autenticación, el sistema de procesamiento 402 puede tomar alguna acción asociada con la identificación del artículo 450 como un artículo auténtico. Por ejemplo, el sistema de procesamiento 402 puede enviar una señal a la interfaz de usuario 410, que hace que la interfaz de usuario 410 produzca una indicación de autenticidad perceptible para el usuario (por ejemplo, un indicio presentado visualmente, una luz, un sonido, etcétera), y/o el sistema de procesamiento 402 puede hacer que un componente de encaminamiento del sistema 400 (no ilustrado) encamine el artículo 450 hacia una ruta o recipiente asignado para artículos auténticos. Alternativamente, cuando se detecta una radiación insuficiente o las propiedades temporales de radiación detectada no corresponden a los parámetros de autenticación determinados previamente esperados de un compuesto de fósforo de autenticación (por ejemplo, la constante de tiempo de disminución lumínica no es igual a la constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo), el sistema de procesamiento 402 puede tomar alguna acción asociada con la identificación del artículo 450 como un artículo no auténtico. Por ejemplo, el sistema de procesamiento 402 puede enviar una señal a la interfaz de usuario 410, que hace que la interfaz de usuario 410 produzca una indicación de no autenticidad perceptible para el usuario (por ejemplo, un indicio presentado visualmente, una luz, un sonido, etcétera), y/o el sistema de procesamiento 402 puede hacer que un componente de encaminamiento del sistema 400 (no ilustrado) encamine el artículo 450 hacia una ruta o un recipiente asignado para artículos no auténticos.

La interfaz de usuario 410 puede incluir cualquiera de varios componentes que pueden manipularse por parte de un usuario para proporcionar entradas al sistema 400 (por ejemplo, teclados, botones, pantallas táctiles, etcétera), o que pueden controlarse mediante el sistema de procesamiento 402 para producir indicios perceptibles para el usuario (por ejemplo, pantallas de presentación visual, luces, altavoces, etcétera). El proceso descrito anteriormente puede iniciarse en respuesta a entradas de usuario proporcionadas a través de la interacción del usuario con la interfaz de usuario 410, por ejemplo. Alternativamente, el proceso descrito anteriormente puede iniciarse automáticamente mediante el sistema 400, tal como cuando el artículo 450 se ha situado en una ubicación en la que pueden realizarse los procesos de excitación y detección.

La Fig. 5 es un diagrama de flujo de un método para realizar la autenticación de un artículo que puede incluir un compuesto de fósforo, preparado según una realización de ejemplo. Por ejemplo, el método representado en la Fig. 5 puede realizarse mediante un sistema de autenticación (por ejemplo, el sistema de autenticación 400, Fig. 4). El método puede empezar, en el bloque 502, cuando el sistema de autenticación recibe un artículo que debe autenticarse (por ejemplo, el artículo 450, Fig. 4). Por ejemplo, el artículo puede colocarse manualmente dentro de

un receptáculo apropiado del sistema de autenticación, o el artículo puede encaminarse automáticamente al receptáculo (por ejemplo, mediante un sistema de clasificación o de transporte).

En el bloque 504, el artículo se expone a radiación de excitación. Por ejemplo, el artículo puede moverse a una posición de excitación (por ejemplo, bajo una ventana de excitación), y el sistema de procesamiento (por ejemplo, el sistema de procesamiento 402, Fig. 4) puede enviar una señal de control a un generador de radiación de excitación (por ejemplo, el generador de radiación de excitación 404, Fig. 4) que hace que el generador de radiación de excitación dirija radiación de excitación hacia el artículo. Alternativamente, el generador de radiación de excitación puede proporcionar de manera continua la radiación de excitación o la radiación de excitación puede modularse.

En el bloque 506, se interrumpe la provisión de la radiación de excitación al artículo. Esto puede llevarse a cabo o bien apagando la radiación de excitación (por ejemplo, en un sistema en el que el artículo puede permanecer estacionario y la radiación de excitación es pulsada), o bien alejando el artículo de la zona a la que está dirigiéndose la radiación de excitación y a una posición de detección (por ejemplo, bajo una ventana de detección). El sistema de autenticación puede entonces detectar la radiación emitida (por ejemplo, dentro de una o más bandas) desde el artículo (por ejemplo, mediante el detector de radiación emitida 406, Fig. 4) en uno o más intervalos de detección, que se miden desde el momento en el que se interrumpió el direccionamiento de la radiación de excitación hacia el artículo. Por ejemplo, el sistema puede estar configurado para detectar la radiación emitida en un rango de entre aproximadamente 700 nanómetros y aproximadamente 2200 nanómetros, aunque el sistema también puede estar configurado para detectar radiación emitida que tiene longitudes de onda menores o mayores.

Entonces se analiza la información que caracteriza el comportamiento temporal y, en algunos casos, la intensidad de la radiación emitida detectada. Se determina el tiempo de disminución lumínica de radiación emitida dentro de una o más bandas se determina, y, en el bloque 510, se determina si el/los tiempo(s) de disminución lumínica está(n) dentro de rangos especificados para el compuesto de fósforo particular que indican que el/los tiempo(s) de disminución lumínica es/son iguales a una(s) constante(s) de tiempo de disminución lumínica alterada(s) objetivo. Por ejemplo, los rangos especificados pueden indicar niveles de precisión en los que el tiempo de disminución lumínica medido debe correlacionarse con las constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas objetivo correspondientes. El/los tiempo(s) de disminución lumínica puede(n) determinarse basándose en las intensidades detectadas de la radiación emitida en múltiples momentos (por ejemplo, $t=0$, $t=0,1$ milisegundos, etcétera). Aunque las determinaciones del tiempo de disminución lumínica dentro de una única banda pueden usarse como base para autenticar un artículo, las determinaciones pueden hacerse alternativamente analizando intensidades relativas de radiación emitida en múltiples bandas (por ejemplo, análisis de las razones de las intensidades de radiación emitida en múltiples bandas). El análisis usando las intensidades relativas puede ser más deseable que una evaluación de la intensidad absoluta, porque diversos factores, que pueden no considerarse fácilmente, pueden afectar a la precisión de una lectura de intensidad absoluta. Por ejemplo, la intensidad de radiación emitida puede verse afectada por la suciedad y/o el desgaste del artículo o la característica de autenticación, variaciones en la impresión de características de autenticación, la geometría óptica, la reflectividad del sustrato, la dispersión de luz dentro del sustrato, el tamaño y la forma del artículo, el grosor del sustrato frente a la profundidad de penetración de la radiación de excitación, y el nivel de potencia del láser, por nombrar unos pocos factores.

Cuando las características temporales (por ejemplo, la constante de tiempo de disminución lumínica) de la radiación emitida están dentro de los rangos especificados para el tiempo de detección específico (tal como se determina en el bloque 510), el sistema puede identificar el artículo como "auténtico", y puede tomar una acción correspondiente, en el bloque 512. Por ejemplo, el sistema puede producir una indicación de autenticidad perceptible para el usuario, y/o puede hacer que un componente de encaminamiento del sistema encamine el artículo hacia una ruta o un recipiente asignado para artículos auténticos. Alternativamente, cuando las características temporales de la radiación emitida no están dentro de los rangos especificados (tal como se determina en el bloque 510), el sistema puede identificar el artículo como "no auténtico", y puede tomar una acción correspondiente, en el bloque 514. Por ejemplo, el sistema puede producir una indicación de no autenticidad perceptible para el usuario, y/o puede provocar que un componente de encaminamiento del sistema encamine el artículo hacia una ruta o un recipiente asignado para artículos no auténticos.

La Fig. 6 representa una vista en sección transversal de un artículo 600 que incluye un material que contiene fósforo alterado, preparado según una realización de ejemplo. Por ejemplo, el artículo 600 puede incluir características de autenticación incrustadas y/o aplicadas en superficie 610, 620, y/o el artículo 600 puede incluir partículas de fósforo 630 que están dispersadas de manera uniforme o no uniforme dentro de uno o más componentes del artículo 600 (por ejemplo, dentro del sustrato 602 y/o una o más capas u otros componentes del artículo). Las diversas dimensiones relativas de las características de autenticación 610, 620 y las partículas 630 pueden no estar a escala en la Fig. 6. Aunque el artículo 600 se ilustra incluyendo tanto características de autenticación incrustadas y aplicadas en superficie 610, 620 como partículas 630, otro artículo puede incluir una o una combinación de características de autenticación incrustadas, características de autenticación aplicadas en superficie y partículas de fósforo dispersadas. Finalmente, aunque en la Fig. 6 sólo se muestra una de cada característica de autenticación incrustada 610, 620, un artículo puede incluir más de una de cualquier tipo de característica de autenticación 610, 620.

El artículo 600 incluye un sustrato 602, que puede ser rígido o flexible, y que puede estar formado por una o más capas o componentes. La variedad de configuraciones de sustrato 602 son demasiado numerosas como para mencionadas, ya que los compuestos de fósforo preparados según la presente invención pueden usarse junto con una amplia gama de diferentes tipos de artículos. Por tanto, aunque en la Fig. 6 se ilustra un sustrato unitario sencillo 602, debe entenderse que el sustrato 602 puede tener cualquiera de una variedad de diferentes configuraciones. Además, aunque en el presente documento se comentan artículos sólidos inanimados, debe entenderse que un "artículo" también puede incluir un ser humano, un animal, una muestra biológica, una muestra líquida y prácticamente cualquier otro objeto o material en el que o sobre el que pueda incluirse un compuesto de fósforo.

La característica de autenticación incrustada 610 comprende uno o más materiales rígidos o flexibles en los que o sobre los que se incluye un compuesto de fósforo alterado preparado según una realización. Por ejemplo, pero no a modo de limitación, la característica de autenticación incrustada 610 puede estar configurada en forma de un sustrato diferenciado, rígido o flexible, un hilo de seguridad u otro tipo de estructura. La característica de autenticación incrustada 610 puede tener un grosor 612 en un rango de aproximadamente una micra hasta el grosor 604 del sustrato 602, y la característica de autenticación incrustada 610 puede tener una anchura y una longitud que son menores que o iguales a la anchura y la longitud del sustrato 602.

La característica de autenticación aplicada en superficie 620 puede ser, por ejemplo pero no a modo de limitación, una característica de autenticación impresa o una característica de autenticación que incluye uno o más materiales rígidos o flexibles en los que o sobre los que se incluye un compuesto de fósforo preparado según una realización. Por ejemplo, pero no a modo de limitación, la característica de autenticación aplicada en superficie 620 puede comprender una tinta, un pigmento, un recubrimiento o una pintura que incluye un compuesto de fósforo. Alternativamente, la característica de autenticación aplicada en superficie 620 puede comprender uno o más materiales rígidos o flexibles en los que o sobre los que se incluye un compuesto de fósforo preparado según una realización, adhiriéndose entonces el sustrato o fijándose de otro modo a una superficie del sustrato del artículo 602. La característica de autenticación aplicada en superficie 620 puede tener un grosor 622 de aproximadamente una micra o más, y la característica de autenticación aplicada en superficie 620 puede tener una anchura y una longitud que son menores que o igual a la anchura y la longitud del sustrato 602.

Las partículas de fósforo 630 puede estar dispersadas de manera uniforme o no uniforme dentro del sustrato 602, tal como se muestra en la Fig. 6, o dentro de uno o más de otros componentes del artículo 600 (por ejemplo, dentro de una o más capas u otros componentes del artículo). Las partículas de fósforo 630 pueden estar dispersadas dentro del sustrato 602 u otro componente, por ejemplo pero no a modo de limitación, mezclando partículas 630 en un material de base (por ejemplo, pasta de papel, resina de base de plástico, etcétera) para el sustrato 602 u otro componente, y/o impregnando el sustrato 602 u otro componente con una dispersión coloidal de las partículas 630. La impregnación puede realizarse, por ejemplo, mediante un proceso de impresión, goteo o pulverización. Las partículas de fósforo 630 pueden tener tamaños de partícula en un rango de desde 1 micra hasta 20 micras, en una realización, aunque las partículas de fósforo 630 también pueden ser menores o menores que el rango facilitado anteriormente.

El artículo 600 puede ser cualquier tipo de artículo seleccionado de un grupo que incluye, pero no se limita a, una tarjeta de identificación, un carnet de conducir, un pasaporte, documentos de identidad, un billete de banco, un cheque, un documento, un papel, un título de acción, un componente de envasado, una tarjeta de crédito, una tarjeta bancaria, una etiqueta, un sello, un sello postal, un líquido, un ser humano, un animal y una muestra biológica. El sustrato 602 puede ser cualquiera de diversos tipos de sustratos, e incluye uno o más materiales seleccionados de un grupo que incluye, pero no se limita a, papel, un polímero, vidrio, un metal, un material textil y una fibra.

Aunque se ha presentado al menos una realización a modo de ejemplo en la descripción detallada anterior, debe apreciarse que existen un amplio número de variaciones. También debe apreciarse que la realización a modo de ejemplo o las realizaciones a modo de ejemplo son sólo ejemplos, y no pretenden limitar el alcance, la aplicabilidad o la configuración del contenido de la invención de ninguna manera. Más bien, la descripción detallada anterior proporcionará a los expertos en la técnica una hoja de ruta conveniente para implementar una realización a modo de ejemplo de la invención, entendiéndose que pueden hacerse diversos cambios en la función y la disposición de los elementos descritos en una realización a modo de ejemplo sin apartarse del alcance de la invención tal como se expone en las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes legales.

REIVINDICACIONES

1.- Un método para producir un compuesto de fósforo luminiscente que comprende las etapas de:

- 5 (a) obtener un compuesto de fósforo inicial que incluye un material de red cristalina receptora de fósforo, uno o más iones emisores y una cantidad de impurezas de tierras raras, en el que el compuesto de fósforo inicial se caracteriza por una o más primeras constantes de tiempo de disminución lumínica;
- 10 (b) sintetizar un compuesto de fósforo alterado que incluye el material de red cristalina receptora de fósforo, el uno o más iones emisores, la cantidad de impurezas de tierras raras y una cantidad de uno o más iones perturbadores;
- (c) medir una o más segundas constantes de tiempo de disminución lumínica del compuesto de fósforo alterado;
- 15 (d) determinar si la una o más segundas constantes de tiempo de disminución lumínica son sustancialmente iguales a una o más constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas objetivo que son mayores de cero y menores que la una o más primeras constantes de tiempo de disminución lumínica; y
- (e) cuando al menos una de la una o más segundas constantes de tiempo de disminución lumínica no es sustancialmente igual a la una o más constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas objetivo, repetir las etapas de sintetizar, medir y determinar para un compuesto de fósforo alterado candidato adicional que tiene una cantidad ajustada del uno o más iones perturbadores que es diferente de la cantidad inicial;
- 20 en el que el material de red cristalina receptora se selecciona del grupo que consiste en un óxido, un fluoruro, un oxisulfuro, un halogenuro, un borato, un silicato, un galato, un fosfato, un vanadato, un oxihalogenuro, un aluminato, un molibdato, un tungstato, un granate y un niobato;
- 25 en el que el uno o más iones emisores incluyen uno o más iones de uno o más elementos seleccionados de un grupo que consiste en cromo, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio e iterbio; y
- 30 en el que el uno o más iones perturbadores incluyen uno o más iones de uno o más elementos seleccionados de un grupo que consiste en cromo, manganeso, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, hierro, cobalto y níquel.

35 2.- El método según la reivindicación 1, en el que repetir la etapa de sintetizar comprende:

- aumentar la cantidad del uno o más iones perturbadores cuando la una o más segundas constantes de tiempo de disminución lumínica son mayores que la una o más constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas objetivo; y
- 40 reducir la cantidad del uno o más iones perturbadores cuando la una o más segundas constantes de tiempo de disminución lumínica son menores que la una o más constantes de tiempo de disminución lumínica alteradas objetivo.

45 3.- El método según la reivindicación 1, en el que la etapa (d) implica determinar si las constantes de tiempo de disminución lumínica medidas están dentro de un rango de constantes de tiempo de disminución lumínica que corresponden a la constante de tiempo de disminución lumínica alterada objetivo, en el que el límite superior del rango está dentro del 10% del límite inferior del rango.

50 4.- El método según la reivindicación 3, en el que el límite superior del rango está dentro del 5% del límite inferior del rango.

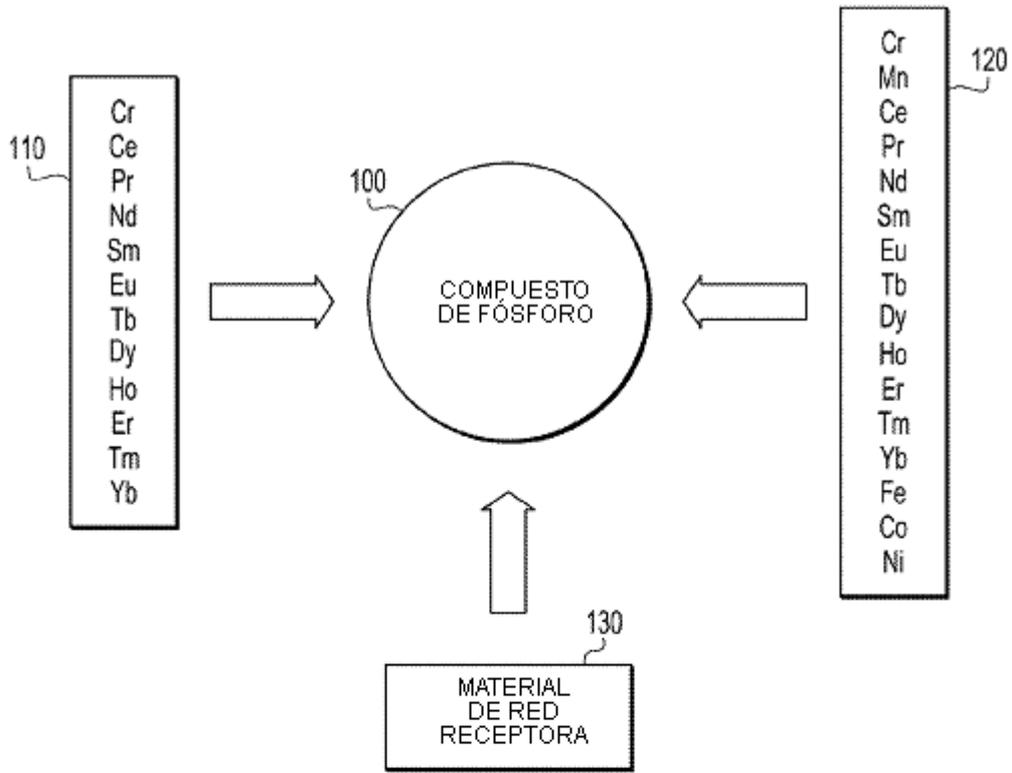


FIG. 1

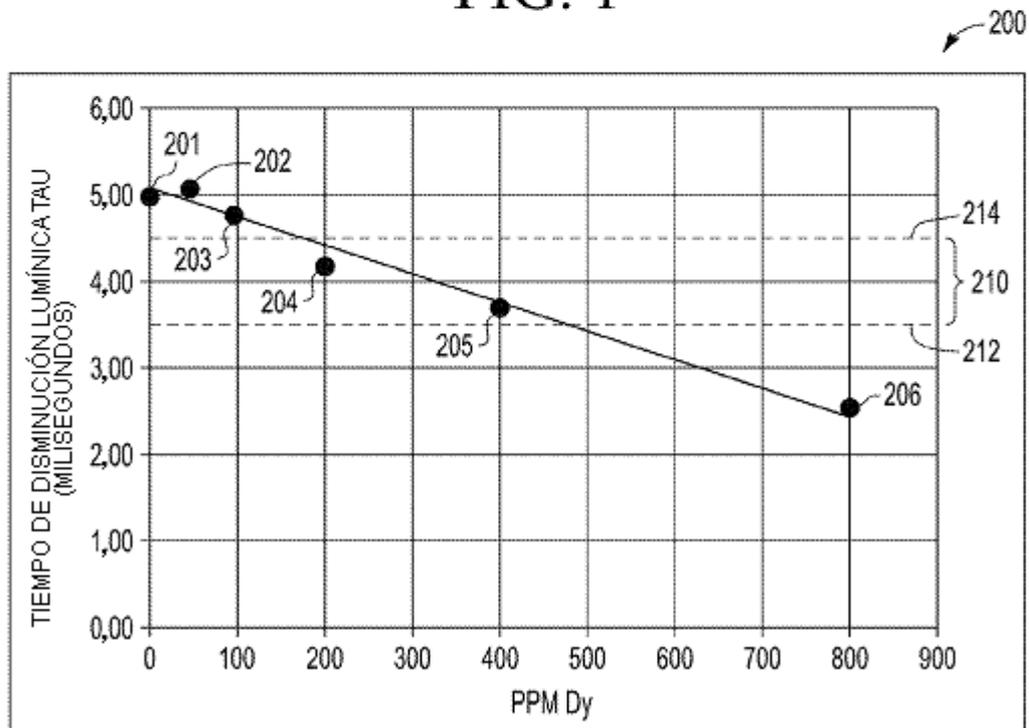


FIG. 2

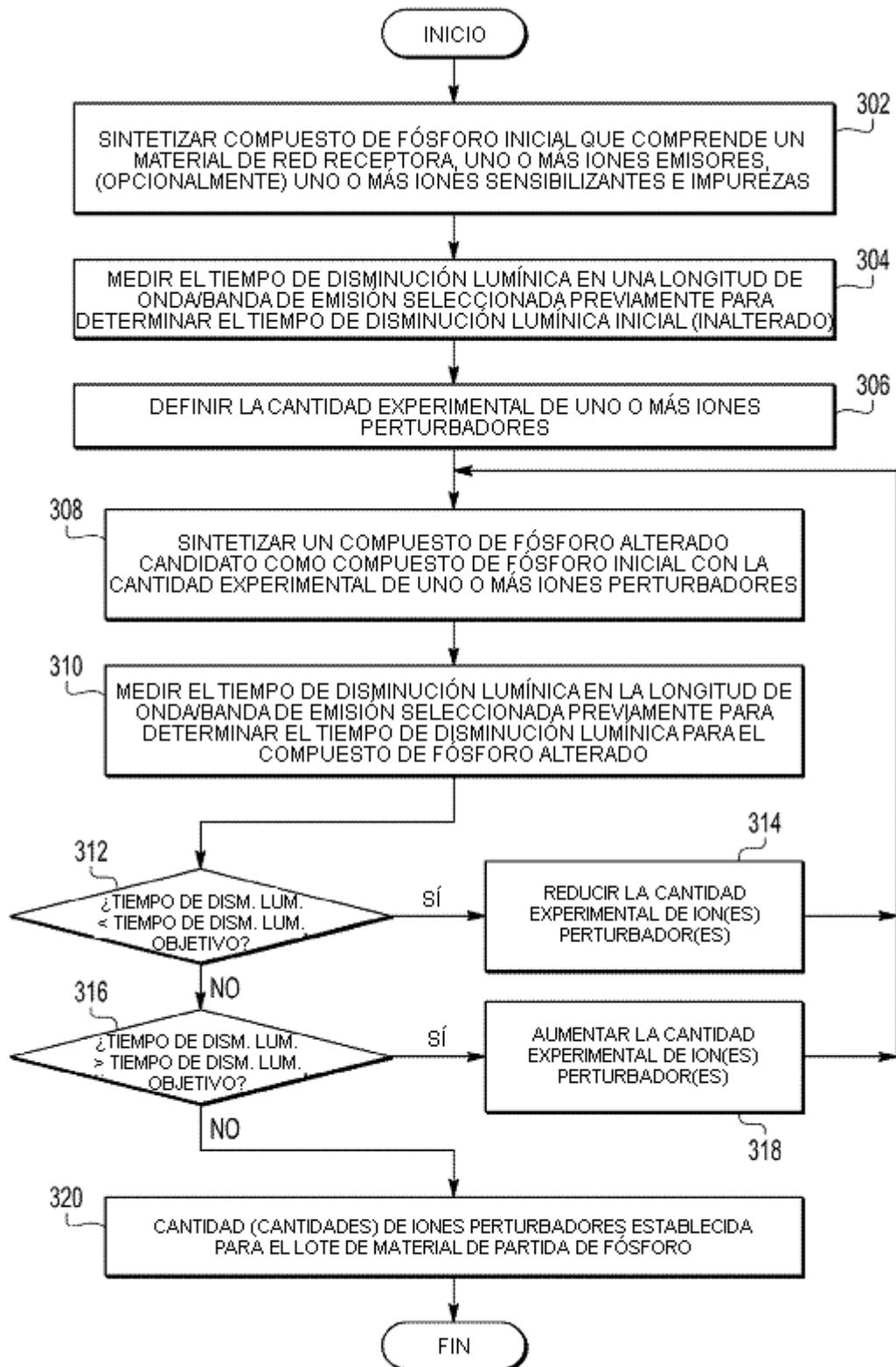


FIG. 3

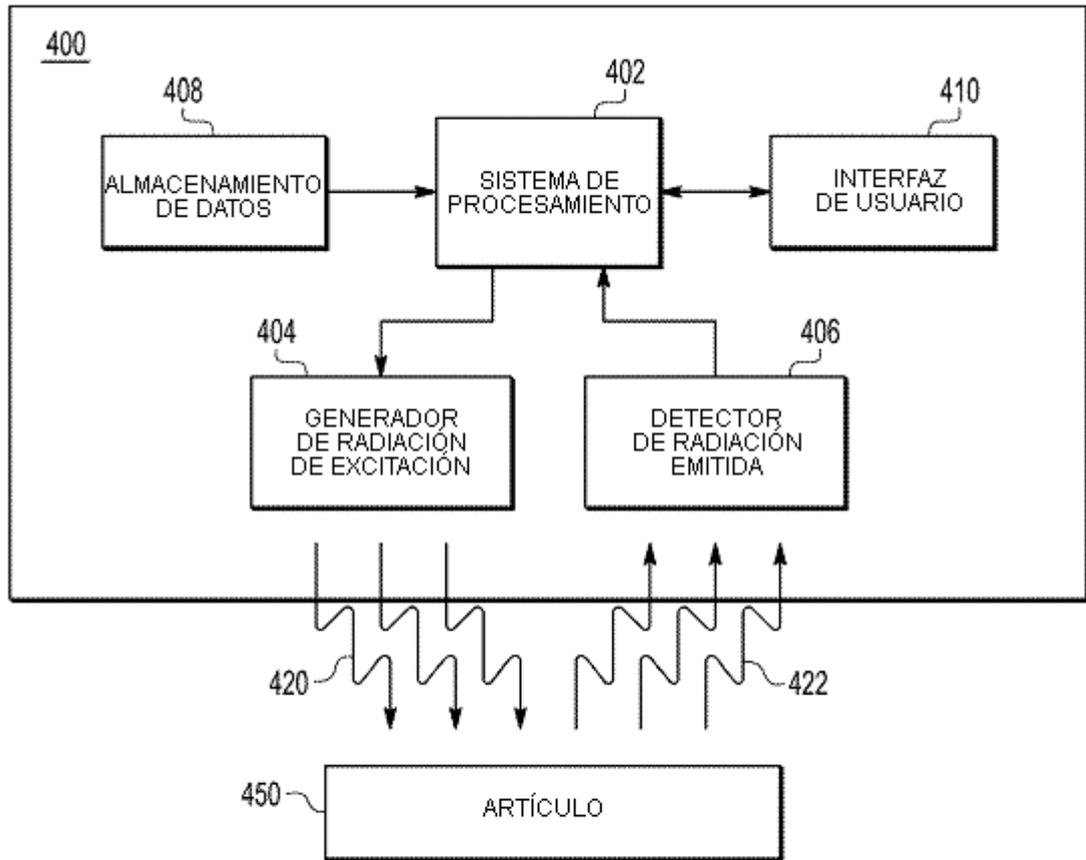


FIG. 4

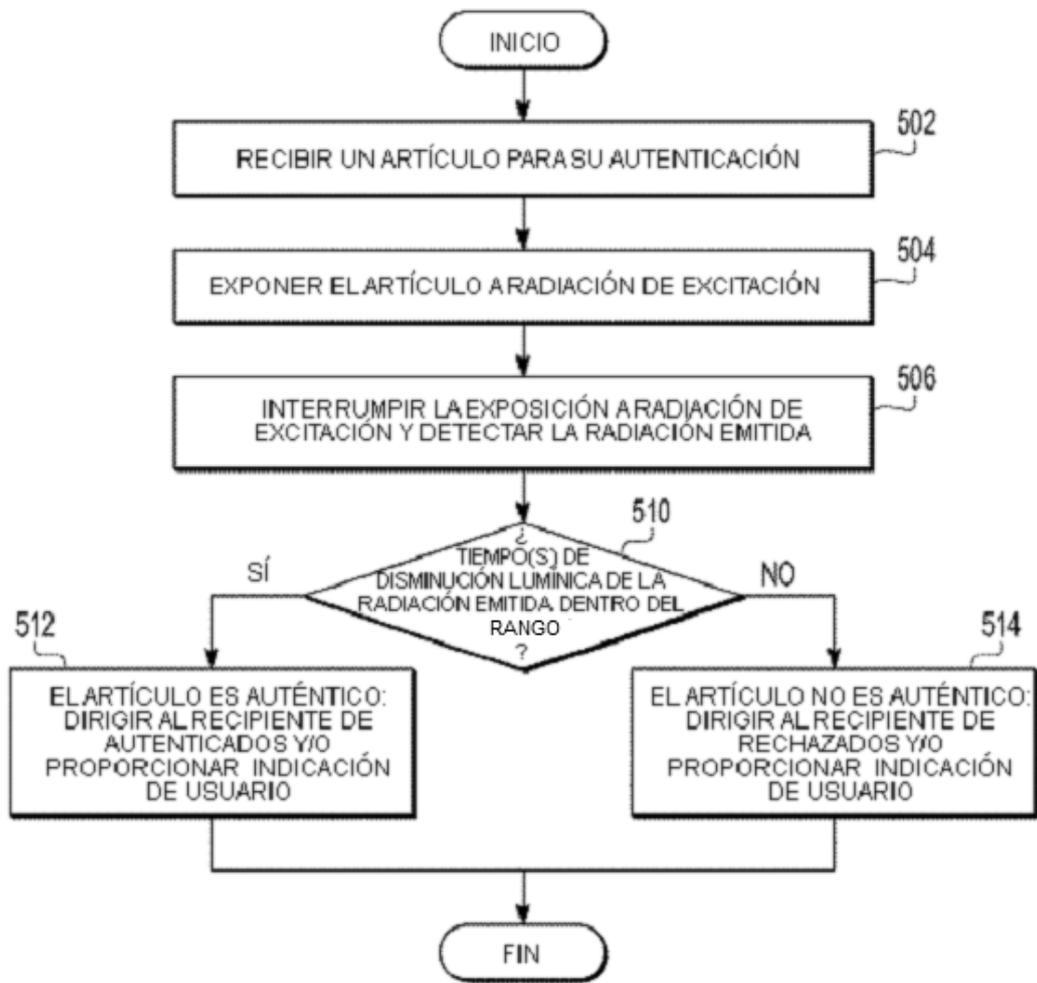


FIG. 5

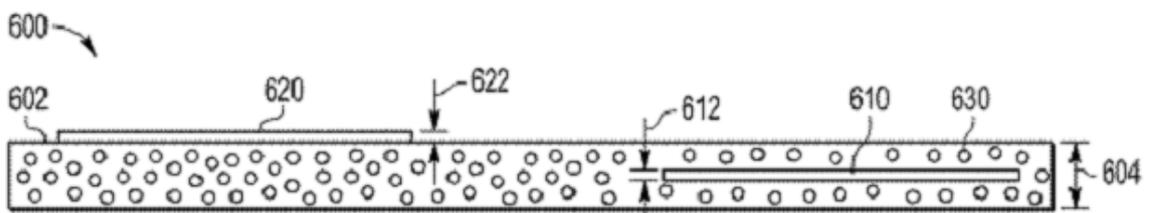


FIG. 6